

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**ESTUDO DA CORROSÃO DE LIGAS FERROSAS EM
DIESEL E BIODIESEL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LARISSA APARECIDA CORRÊA MATOS

GUARAPUAVA-PR

2013

LARISSA APARECIDA CORRÊA MATOS

ESTUDO DA CORROSÃO DE LIGAS FERROSAS EM DIESEL E BIODIESEL

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

Co-Orientador

GUARAPUAVA-PR

2013

M433e

Matos, Larissa Aparecida Corrêa
Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel / Larissa
Aparecida Corrêa Matos. -- Guarapuava, 2013
xvi, 114 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em
Biocombustíveis, 2013

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Co-orientador: Everson do Prado Banczek
Banca examinadora: Cynthia Beatriz Furstemberger, Marilei de Fátima
Oliveira

Bibliografia

1. Aço carbono SAE 1010. 2. Aço inoxidável AISI 304. 3. Biocombustível.
4. *Escherichia coli*. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 665.5384

LARISSA APARECIDA CORRÊA MATOS

ESTUDO DA CORROSÃO DE LIGAS FERROSAS EM DIESEL E BIODIESEL

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 18 de dezembro de 2013.

Prof(a). Dr(a). Cynthia Beatriz Furstemberger – UNICENTRO

Prof(a). Dr(a). Marilei de Fátima Oliveira – UTFPR

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2013

Aos meus maiores exemplos, meus pais.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me concedeu paz de espírito, calma e paciência para alcançar mais esse objetivo. Por ter me apresentado nesses últimos dois anos com pessoas, situações e vivências que me proporcionaram muito aprendizado.

Aos meus pais, Valdemar e Ivete, que me educaram pelo exemplo de humildade, honestidade, amor e respeito. Obrigada pelo apoio incondicional na realização dos meus objetivos, amo vocês.

Ao Guilherme, por me ensinar o verdadeiro sentido da palavra companheirismo. Obrigada por ter me incentivado a continuar, pela paciência, pelas palavras que me fizeram sentir que tudo terminaria bem, amo você.

Ao professor Paulo, pela oportunidade de realização desse trabalho. Por acreditar no meu potencial. Obrigada mesmo! Seus incentivos renderam e ainda estão rendendo frutos.

Ao professor Everson por toda ajuda, paciência e verdadeiras aulas de Eletroquímica durante os últimos quatro anos. Por me “vender” a ideia que deu origem a esse trabalho e por me ajudar presencialmente em praticamente todas as etapas, obrigada!

Aos colegas do GPEL® pela acolhida e toda a ajuda nesses dois anos de convivência. Obrigada Aline, André, Guilherme Arielo, Larissa Berbel, Bianca, Nayara, Marcelo Grassi, Flávia, Douglas, Ana, Maria Eduarda por me salvarem com os equipamentos, pelas conversas, momentos de descontração e trabalho.

À Gláucia e ao Henrique, pela ajuda com a *E. coli*

INTEG/NOVATEC e Central de Análises por ceder o espaço físico para a realização de parte desse trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
Objetivo geral.....	3
Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Energia no Brasil	4
3.2. Biodiesel.....	6
3.2.2. Catalisadores.....	9
3.2.3. Outros processos para a produção de biodiesel	10
3.2.4. Purificação do biodiesel e controle de qualidade.....	11
3.2.5. Estabilidade oxidativa	13
3.3. Corrosão	17
3.3.1. Mecanismo da corrosão.....	18
3.3.2. Principais formas de corrosão.....	19
3.3.3. Corrosão microbiológica	23
3.3.4. Corrosão ocasionada por combustíveis e biocombustíveis	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. Preparação dos substratos metálicos.....	30
4.2. Obtenção das amostras de combustível	30
4.3. Ensaio gravimétrico	31
4.4. Ensaio de corrosão	32
4.4.1. Potencial de circuito aberto.....	33
4.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	34
4.4.3. Polarização potenciodinâmica anódica.....	35
4.5. Monitoramento da morfologia da superfície.....	35
4.6. Ensaio de corrosão microbiológica	35
4.6.1. Inoculação da bactéria E. coli	36

4.8. Ensaio de estabilidade oxidativa	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1. Ensaio de estabilidade oxidativa	40
5.1.1. Biodiesel B100.....	40
5.1.2. Biodiesel mixer	48
5.2. Ensaio gravimétrico	56
5.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	60
5.4. Ensaio de condutividade direta	63
5.5. Ensaio de corrosão – 10 dias	66
5.6. Ensaio de corrosão – 57 dias.....	70
5.6.1. Aço carbono SAE 1010	71
5.6.2. Aço inoxidável AISI 304.....	79
5.7. Ensaio de corrosão microbiológica	85
5.7.1. Aço carbono SAE 1010	85
5.7.2. Aço inoxidável austenítico AISI 304	96
6. CONCLUSÕES.....	106
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXO – Curriculum Vitae	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Participação de renováveis na matriz energética brasileira. Fonte: Adaptado de EPE (2013).	4
Figura 2. Representação esquemática da corrosão uniforme, galvânica, intergranular e por frestas. Fonte: Adaptado de JONES (1996).	20
Figura 3. Representação esquemática da corrosão por pites, por estresse e por fadiga. Fonte: Adaptado de JONES (1996).	21
Figura 4. Fluxograma dos ensaios de corrosão.	33
Figura 5. Representação da célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos. ...	34
Figura 6. Representação esquemática do equipamento utilizado para as medidas de condutividade direta.	37
Figura 7. Representação esquemática do funcionamento do Rancimat®. Adaptado de METROHM, 2011.	38
Figura 8. Curvas de condutividade vs. tempo para o biodiesel B100 (a) com aço carbono, 100°C; (b) com aço carbono, 110°C; (c) com aço inoxidável, 100°C e (d) com aço inoxidável, 110°C.	40
Figura 9. Extrapolação dos tempos de indução para as amostras de biodiesel B100 (a) puro; (b) com aço carbono e (c) com aço inoxidável.	43
Figura 10. Comportamento cinético para o biodiesel B100, a 130°C; modelos (a) de ordem zero; (b) de primeira ordem e (c) de segunda ordem.	44
Figura 11. Determinação da energia de ativação do biodiesel comercial B100.	45
Figura 12. Determinação da energia de ativação do biodiesel comercial B100 na presença de (a) aço carbono SAE 1010 e (b) aço inoxidável AISI 304.	46
Figura 13. Micrografias das superfícies metálicas estudadas no teste de oxidação acelerada (a) aço carbono antes do ensaio; (b) aço carbono após o ensaio; (c) aço inoxidável antes do ensaio e (d) aço inoxidável após o ensaio. Aumento 200x.	48
Figura 14. Curvas de condutividade vs. tempo para o biodiesel mixer (a) com aço carbono, 100°C; (b) com aço carbono, 110°C; (c) com aço inoxidável, 100°C e (d) com aço inoxidável, 110°C.	49
Figura 15. Estimativa dos tempos de estocagem de amostras de biodiesel mixer (a) puro; (b) em contato com aço carbono e (c) em contato com aço inoxidável.	51
Figura 16. Comportamento cinético do biodiesel mixer a 130°C; modelo (a) de ordem zero;	

(b) de primeira ordem e (c) de segunda ordem.....	52
Figura 17. Determinação da energia de ativação para o biodiesel mixer	53
Figura 18. Determinação da energia de ativação para o biodiesel mixer (a) na presença de aço carbono e (b) na presença de aço inoxidável.....	54
Figura 19. Micrografias óticas das amostras metálicas utilizadas nos ensaios de estabilidade oxidativa (a) aço carbono antes do ensaio; (b) aço carbono após o ensaio; (c) aço inoxidável antes do ensaio e (d) aço inoxidável após o ensaio. Aumento 200x.....	56
Figura 20. Micrografias óticas das amostras metálicas após a imersão por 57 dias à 30°C (a) aço carbono em B5; (b) aço carbono em B100; (c) aço carbono em mixer; (d) aço inoxidável em B5; (e) aço inoxidável em B100; (f) aço inoxidável em mixer. Aumento 200x.....	58
Figura 21. Microscopias eletrônicas de varredura das amostras de aço carbono antes (a) e após a imersão por 57 dias (b) em B5; (c) em B100 e (d) em biodiesel mixer. Aumento 1500x.	61
Figura 22. Micrografias da superfície do aço inoxidável AISI 304 antes (a) e após a imersão em (b) B5; (c) B100 e (d) biodiesel mixer. Aumento 1500x.	62
Figura 23. Condutividade vs. tempo para as amostras de combustíveis em contato com aço carbono.	64
Figura 24. Condutividade vs. tempo para os combustíveis estudados na presença de aço inoxidável.	65
Figura 25. Coloração do biodiesel (a) antes da imersão no aço carbono e (b) após a imersão do aço carbono por 10 dias em estufa.	67
Figura 26. Micrografias óticas da superfície do aço carbono SAE 1010 (a) não imerso em biodiesel B100 e (b) imerso 10 dias em biodiesel B100. Aumento 200x.	67
Figura 27. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) obtidos em NaCl 0,5 mol L ⁻¹ para o aço carbono SAE 1010 antes e após a imersão em biodiesel B100.....	68
Figura 28. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas em NaCl 0,5 mol L ⁻¹ para amostras de aço carbono SAE 1010 imersas e não imersas em biodiesel B100	69
Figura 29. Fotografias dos biocombustíveis antes da imersão do metal (a) B100 e (c) biodiesel mixer e após 57 dias de imersão (b) B100 e (d) biodiesel mixer.....	71
Figura 30. Diagramas de Nyquist para o aço carbono imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.....	73
Figura 31. Diagramas de ângulo de fase de Bode para o aço carbono após a imersão em (a)	

B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.	75
Figura 32. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.	77
Figura 33. Diagramas de Nyquist para o aço inoxidável imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.....	80
Figura 34. Diagramas de ângulo de fase de Bode para o aço inoxidável imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.	81
Figura 35. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.	83
Figura 36. Morfologia da superfície do aço carbono SAE 1010 (a) antes da imersão em B5; (b) após a imersão em B5; (c) após a imersão em B100; (d) após a imersão em biodiesel mixer. Imagens obtidas por microscópio óptico, aumento 100x.	86
Figura 37. Micrografias obtidas para o aço carbono SAE 1010 antes (a) e após a imersão nos combustíveis contaminados por <i>E. coli</i> (b) B5; (c) B100 e (d) biodiesel mixer. Aumento 1500x.....	87
Figura 38. Diagramas de Nyquist para os sistemas imersos em (a)B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.	90
Figura 39. Diagramas de Bode obtidos para o aço carbono SAE 1010 imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.	91
Figura 40. Curvas de PPA obtidas para o aço carbono SAE 1010 em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.....	93
Figura 41. Representação esquemática do mecanismo de quebra do biofilme sobre a superfície metálica.	94
Figura 42. Extrapolação de Tafel para o sistema aço carbono imerso em B5 na presença de <i>E. coli</i>	95
Figura 43. Micrografias obtidas para o aço inoxidável AISI 304 (a) antes da imersão em B5; (b) após a imersão em B5; (c) após a imersão em B100; (d) após a imersão em biodiesel mixer. Aumento 200x.	97
Figura 44. Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de aço inoxidável AISI 304 (a) sem imersão e imerso em (b) B5; (c) B100; (d) biodiesel mixer.	98
Figura 45. Diagramas de Nyquist do aço inoxidável AISI 304 imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.	101

Figura 46. Diagramas de Bode para o aço inoxidável AISI 304 imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer. 103

Figura 47. Curvas de PPA o aço inoxidável AISI 304 obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para os sistemas imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer. 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas. Fonte: Adaptado de CONAMA, 2009.....	6
Tabela 2. Especificações de biodiesel (ANP, 2012).....	12
Tabela 3. Principais microorganismos capazes de se desenvolver em combustíveis e emulsões de corte. Fonte: Adaptado de VIDELA (2003).	29
Tabela 4. Composição elementar dos aços estudados.....	30
Tabela 5. Áreas das amostras metálicas utilizadas nos ensaios de corrosão de acordo com o combustível avaliado.....	30
Tabela 6. Especificações do biodiesel mixer. Fonte: fornecido pela empresa BsBios.	31
Tabela 7. Área das amostras metálicas utilizadas nos ensaios de corrosão microbiológica. ...	36
Tabela 8. Tempos de indução obtidos para o biodiesel B100 pelo Rancimat®.	42
Tabela 9. Coeficientes de correlação para os modelos cinéticos do biodiesel B100.	45
Tabela 10. Constantes de velocidade para o biodiesel a diferentes temperaturas.	45
Tabela 11. Constantes de velocidade para o sistema biodiesel B100 + metal a diferentes temperaturas.	46
Tabela 12. Energias de ativação obtidas para os sistemas estudados.	46
Tabela 13. Tempos de indução obtidos para o biodiesel mixer pelo Rancimat®.	50
Tabela 14. Coeficientes de correlação para o biodiesel mixer a diferentes temperaturas.....	52
Tabela 15. Valores de constantes de velocidade para o biodiesel mixer a diferentes temperaturas utilizando o modelo de primeira ordem.	53
Tabela 16. Coeficientes de correlação para o biodiesel mixer na presença de metais, utilizando o modelo de primeira ordem.	54
Tabela 17. Energias de ativação para o biodiesel mixer.	54
Tabela 18. Massas das amostras metálicas obtidas por ensaio gravimétrico.	57
Tabela 19. Taxas de corrosão para as amostras de aço carbono.....	59
Tabela 20. Resultados de EDS para as amostras de aço carbono antes e após a imersão nos combustíveis.	62
Tabela 21. Resultados de EDS para as amostras de aço inoxidável antes e após a imersão nos combustíveis.	63
Tabela 22. Potenciais de circuito aberto para o aço carbono nos sistemas estudados.	72
Tabela 23. Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão dos sistemas estudados.	

.....	78
Tabela 24. Taxas de corrosão para o aço carbono obtidas pelo ensaio eletroquímico.	78
Tabela 25. Potenciais de circuito aberto para as amostras de aço inoxidável.	79
Tabela 26. E_{pites} e j_{pites} para o aço inoxidável em meio combustível.....	84
Tabela 27. Resultados experimentais para os ensaios gravimétricos segundo a norma ASTM G31.....	85
Tabela 28. Resultados de EDS para as amostras de aço carbono levadas aos ensaios de corrosão microbiológica.	87
Tabela 29. Potenciais de circuito aberto para o aço carbono durante o ensaio de corrosão microbiológica.	88
Tabela 30. Valores de potencial de corrosão e de densidade de corrente de corrosão para os diferentes sistemas estudados em presença de <i>E. coli</i>	95
Tabela 31. Taxa de corrosão microbiológica do aço carbono a partir de dados eletroquímicos.	96
Tabela 32. Resultados de EDS para as amostras de aço inoxidável levadas aos ensaios de corrosão microbiológica.	99
Tabela 33. Potenciais de circuito aberto para as amostras de aço inoxidável levadas aos ensaios de corrosão microbiológica.	99
Tabela 34. Valores de potencial de pites e de densidade de corrente de pites do aço inoxidável imerso em diferentes combustíveis na presença de <i>E. coli</i>	105

RESUMO

Larissa Aparecida Corrêa Matos. **Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel**. 2013. 114p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava – PR.

O biodiesel é um combustível renovável, capaz de auxiliar na redução das emissões de gases poluentes para a atmosfera. O biocombustível, no entanto é passível de contaminação por água, traços de metais, microorganismos e outras impurezas, que alteram as propriedades iniciais do combustível. A utilização de biodiesel deteriorado implica no contato deste com peças e estruturas metálicas dos sistemas automotivos e de armazenamento, que pode ocasionar a corrosão. A corrosão em combustíveis é de difícil determinação direta, devido as condutividades necessárias para aplicação do método eletroquímico convencional. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia indireta para o estudo da corrosão de metais expostos a combustíveis e biocombustíveis, por meio da imersão do metal por determinado período no combustível e posterior imersão em um eletrólito forte para obtenção dos parâmetros eletroquímicos. Amostras de aço carbono SAE 1010 e de aço inoxidável AISI 304 foram imersas em amostras de diesel e biodiesel na ausência e presença de *E. coli*, a 30°C. Ensaio eletroquímico foram realizados após a imersão por 10 dias no combustível. Os resultados indicam que tanto aço carbono quanto o aço inoxidável são atacados pelos combustíveis e que o microorganismo acelera o processo corrosivo. A presença de metal catalisa as reações de auto-oxidação do biodiesel. Para o aço inoxidável, o diesel foi mais corrosivo que as variedades de biodiesel estudadas, enquanto que para o aço carbono o biodiesel mixer mostrou-se mais corrosivo que diesel. Na presença do microorganismo, as variedades de biodiesel estudadas mostraram-se mais corrosivas que o diesel mineral.

Palavras-Chave: aço carbono SAE 1010, aço inoxidável AISI 304, *Escherichia coli*, biocombustível.

ABSTRACT

Larissa Aparecida Corrêa Matos. **Corrosion study of ferrous alloys in diesel and biodiesel.** 2013. 114p. Dissertation (Master's degree in Bioenergy). Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava – PR.

Biodiesel is a renewable fuel, that can help reduce emissions of greenhouse gases to atmosphere. The biofuel, however, is prone to contamination by water, metals, microorganisms and other impurities that can change the initial properties of the fuel. The contact of damaged fuel with automotive systems and storage tanks can cause corrosion. Determination of corrosion by fuels and biofuels direct is difficulted by the conductivity necessary to use the conventional electrochemical method. Therefore, it is proposed to study the corrosion of metals exposed to fuel and biofuel by indirect method, by immersing the metal on the fuel for a period and then immerse it on a strong electrolyte to obtain the electrochemical parameter. Samples of carbon steel SAE 1010 and stainless steel AISI 304 were immersed in biodiesel and diesel samples in presence and absence of *E. coli*, at 30°C. Electrochemical measures were realized after 10 days of immersion. The results indicate that both carbon steel and stainless steels are damaged by the fuels and that the microorganism accelerates the corrosive process. The metal's presence accelerates the auto-oxidation of biodiesel. For stainless steel, diesel was more corrosive than the varieties of biodiesel studied, while for carbon steel, biodiesel mixer was more corrosive than diesel. In microorganism presence, the varieties of biodiesel studied were more corrosive than mineral diesel.

Keywords: carbon steel SAE 1010, stainless steel AISI 304, *Escherichia coli*, biofuel.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível alternativo aos de origem fóssil, é renovável, biodegradável e ambientalmente correto, produzido por uma reação de transesterificação de uma gordura animal ou vegetal com um álcool de cadeia curta, via catálise homogênea ou heterogênea, ácida ou básica, gerando um éster e glicerina. Como biocombustível, pode suplementar combustíveis fósseis e auxiliar na mitigação de efeitos climáticos adversos (ALMEIDA *et al*, 2011; SAVITA KAUL *et al*, 2007).

O uso de biodiesel gera uma série de benefícios, tais como o aumento no número de empregos e melhora da economia, principalmente a rural; diminuição da dependência de importação de combustíveis, redução da poluição e praticamente ausência de contribuição ao aquecimento global. Entretanto, a utilização deste combustível implica no contato direto entre o combustível e os componentes metálicos utilizados em sistemas de transporte e armazenamento, o que pode ocasionar a corrosão (SAVITA KAUL *et al*, 2007; HASEEB *et al*, 2010).

A natureza corrosiva do biodiesel pode ser agravada caso haja resíduos de água ou ácidos graxos resultantes do processo de transesterificação. Os processos de auto-oxidação, ocorrentes devido a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel alteram as propriedades iniciais do combustível, aumentando a capacidade de corroer equipamentos e estruturas metálicas de sistemas veiculares (FAZAL *et al*, 2010).

Vários substratos metálicos são utilizados nos sistemas automotivos, tais como tanques e chapas de aço carbono revestidas ou não por zinco; ligas de zinco-ferro, zinco-alumínio ou até zinco-níquel, alumínio, chumbo e estanho. Materiais que possuem uma boa relação custo-benefício também são utilizados, como aço galvanizado e aço inoxidável no sistema de injeção do veículo (AMBROZIN, 2009; SUSUKI, 2007; HASEEB *et al*, 2011).

Estudos preliminares indicam que o aço carbono em contato com o biodiesel sofre alterações em sua morfologia, e que há perda de massa de acordo com o tempo de imersão no combustível. Por sua vez, o aço inoxidável é capaz de formar filmes finos, que protegem o metal de ataques pelo combustível. Os estudos realizados com amostras metálicas apontam que quanto maior a impureza do biodiesel, maiores os efeitos do processo corrosivo (MARU *et al*, 2009; NOCKERT *et al*, 2012).

Dentre as impurezas encontradas nos combustíveis, a presença de água residual ou absorvida pelo ar é fator determinante para a contaminação do combustível por

microorganismos, em sua maioria bactérias. A variedade de ambientes propícios para o crescimento de bactérias permite que um grande número de peças metálicas sofra esse processo, como tanques de armazenamento e sistemas de injeção de combustível (MACHADO, 2005).

Os microorganismos presentes em combustíveis e biocombustíveis podem atuar na superfície metálica produzindo substâncias corrosivas decorrentes do seu metabolismo, formando pilhas de aeração diferencial causando a formação de biofilmes ou até diretamente, pelo consumo de algum elemento da liga metálica que seja essencial ao seu metabolismo (MORAES, 2009).

O estudo da corrosão nesses sistemas geralmente se dá por meio de técnicas eletroquímicas que permitem a determinação de parâmetros como taxa de corrosão e potencial de corrosão. Entretanto, a utilização destes métodos está condicionada a condutividades significativas e os combustíveis, de uma forma geral, apresentam baixas condutividades devido a baixa dissociação iônica em compostos orgânicos (GALLINA, 2011).

As alternativas para o estudo da corrosão incluem ensaios não eletroquímicos, os ensaios gravimétricos. Os ensaios de “perda de massa” são os mais utilizados em sistemas que possuem altas resistividades. A variação de massa do material em estudo é o parâmetro para o cálculo da taxa de corrosão. A morfologia da superfície também pode ser utilizada para a elucidação dos processos corrosivos, por técnicas como microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. No entanto, essas técnicas avaliam o material em curto prazo e fornecem poucos dados sobre os mecanismos corrosivos (TAN, 2011).

A determinação dos parâmetros corrosivos é um fator determinante de desempenho no uso de metais em componentes automobilísticos. A resistência à corrosão também pode ser fator determinante na seleção do material ou processo (SUSUKI, 2007).

Sendo assim, este trabalho propõe a utilização de técnica eletroquímica para a determinação de parâmetros eletroquímicos de forma indireta, por meio da imersão do substrato metálico no combustível e posterior determinação dos parâmetros eletroquímicos convencionais pela imersão em um eletrólito forte, como cloreto de sódio. Assim, é possível comparar esses resultados com um substrato não imerso, determinando indiretamente a resistência à corrosão dos materiais metálicos (BR 10 2013 020126 0).

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver uma metodologia indireta para a determinação dos processos corrosivos em amostras metálicas pelo uso de combustíveis e biocombustíveis.

Objetivos específicos

- (1) Estudar o processo corrosivo dos aços carbono SAE 1010 e inoxidável AISI 304 decorrentes do uso de biodiesel e diesel;
- (2) Estudar o processo corrosivo dos aços carbono SAE 1010 e inoxidável AISI 304 imersos em combustíveis contendo *Escherichia coli*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Energia no Brasil

De acordo com dados do Balanço Energético Nacional – BEN, em 2012 a oferta interna de energia no Brasil atingiu 283,6 milhões de toneladas equivalentes de petróleo, o que representa um crescimento de 4,1% em relação a 2011. Houve a redução da oferta de biomassa e de energia hidrelétrica, devido a condições hídricas desfavoráveis, que possibilitou o maior uso de fontes não renováveis, como petróleo e gás natural (EPE, 2013).

Assim, em 2012, gás natural e petróleo representaram 97% do crescimento da oferta de energia brasileira. Mesmo assim, a participação de renováveis na matriz energética brasileira se manteve entre as mais elevadas do mundo (42,4%), mantendo-se acima da média mundial (8,0%) calculada pela Agência Internacional de Energia, conforme evidencia a figura 1 (EPE, 2013).

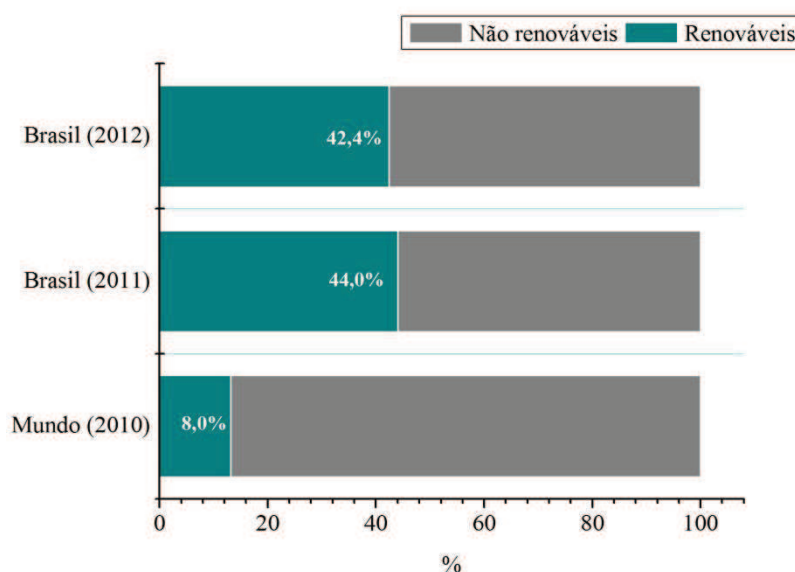


Figura 1. Participação de renováveis na matriz energética brasileira. Fonte: Adaptado de EPE (2013).

A produção de energia eólica produziu 5050 GWh no ano de 2012, o que representa um crescimento de 86% em relação ao ano anterior. Já o biodiesel atingiu aproximadamente 2,7 milhões de metros cúbicos produzidos, tendo o percentual de adição ao óleo diesel mantido em 5%. As principais matérias-primas para obtenção do biocombustível foram o óleo de soja e o sebo bovino (EPE, 2013).

Ainda entre as fontes renováveis de energia, a produção de etanol hidratado proveniente de cana de açúcar foi de aproximadamente 13,9 milhões de metros cúbicos devido ao aumento na produção de açúcar para exportação. Para o etanol anidro, entretanto, houve o registro de 9,5 milhões de metros cúbicos, o que representa um aumento de 9,7% quando comparado a 2011 (EPE, 2013).

A energia elétrica brasileira correspondeu a 552,5 TWh em 2012, sendo que em relação a energia elétrica produzida, 85% é de origem renovável, sendo a hidráulica responsável por 70% da eletricidade produzida no Brasil (EPE, 2013).

No ano de 2012, os maiores setores dependentes da energia foram as indústrias e os transportes, representando 35,1% e 31,3%, respectivamente, do total. Quando comparado ao ano de 2011, houve um crescimento de 7,2% da demanda de energia no setor de transportes de carga e de pessoas (EPE, 2013).

A utilização das diferentes fontes de energia na matriz energética mundial é responsável pela emissão de cerca de 60% dos gases liberados para a atmosfera, capazes de resultar em problemas ambientais como o efeito estufa e o aquecimento global. As mudanças climáticas e o impacto ambiental causado pela utilização de energia então se torna o principal problema enfrentado pelo setor energético (REIS, 2013).

A principal causa antropogênica para o aquecimento global se relaciona com a queima de combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo para a produção de energia, que libera os gases responsáveis pelo efeito estufa, resultando no aumento da temperatura terrestre (REIS, 2013). A queima de combustíveis – renováveis ou não-renováveis – para a produção de energia envolve o contato do combustível com superfícies que podem ser degradadas, como os metais utilizados em sistemas de armazenamento que são, em sua maioria, suscetíveis à corrosão (FAZAL, 2011).

Substratos metálicos que não possuem características ideais de resistência à corrosão podem contaminar os combustíveis com íons metálicos e produtos de corrosão. A utilização de combustíveis contaminados por metais pesados pode tornar o combustível prejudicial não só ao ambiente, pela contaminação de solos e efluentes, mas também aos sistemas veiculares, pela redução da eficiência energética (SUSUKI, 2007).

Nesse sentido, a Resolução nº420/09 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece valores orientadores de qualidade do solo e de água subterrânea quanto à presença de substâncias químicas. Neste documento, observam-se concentrações de

prevenção e investigação. Metais comuns em ligas metálicas utilizadas em motores e sistemas de armazenamento, como o ferro, cobre, alumínio, manganês, cromo e níquel tem seus limites estabelecidos em poucas miligramas por quilogramas de peso seco, conforme evidencia a tabela 1 (CONAMA, 2009).

Tabela 1. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas. Fonte: Adaptado de CONAMA, 2009.

<i>Substância</i>	<i>Solo (mg kg⁻¹ peso seco)</i>			<i>Água subterrânea (µg L⁻¹)</i>
	Industrial	Residencial	Agrícola	
Alumínio	-	-	-	3500
Chumbo	900	300	180	10
Cobre	600	400	200	2000
Cromo	400	300	150	50
Ferro	-	-	-	2450
Manganês	-	-	-	400
Níquel	130	100	70	20
Zinco	2000	1000	450	1050

A mesma resolução prevê os procedimentos para remediação dos solos e águas fora dos limites especificados, ou seja, além do prejuízo ambiental causado pela emissão de íons na atmosfera, os produtos de corrosão devem ser removidos do ambiente. Reverter os processos de contaminação pode demandar tempo e causar prejuízos sociais e econômicos (CONAMA, 2009).

3.2. Biodiesel

A produção de biocombustíveis tem sido estimulada com o objetivo de aumentar as fontes de abastecimento de combustíveis, diminuir as emissões gasosas responsáveis pelo aquecimento global, providenciar mais oportunidades nas comunidades rurais e desenvolver um plano para, em longo prazo, substituir as reservas fósseis finitas (ATADASHI, 2011).

A utilização do biodiesel possui diversas vantagens frente aos combustíveis derivados de óleo vegetal. Entre as principais, pode-se destacar:

- O combustível pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas. SALVI e PANWAR (2012) indicam que, por ano, mais de 350 plantas são identificadas como cultivares capazes de originar o óleo inicial. Além disso, a

produção do biodiesel pode utilizar resíduos de fritura e gordura animal, agregando valor a este tipo de resíduo.

- O biodiesel pode ser utilizado diretamente em sistemas a diesel. Os processos de produção do biocombustível diminuem a viscosidade cinemática do óleo vegetal, permitindo que este assuma propriedades semelhantes ao diesel de petróleo. Sendo assim, o combustível produzido principalmente por transesterificação pode ser misturado ao diesel de petróleo em qualquer proporção e cria uma blenda de biodiesel estável (ABBASZAADEH *et al*, 2012).
- Possui uma maior eficiência de combustão, maior número de cetano, é biodegradável e possui um baixo conteúdo de enxofre e aromáticos, o que indica que o combustível não emite gases tóxicos. A utilização do combustível permite a redução da emissão de monóxidos, hidrocarbonetos não queimados e materiais particulados (LEUNG *et al*, 2010).
- A produção de biodiesel estimula a geração de empregos no setor rural devido à sua cadeia produtiva, gerando benefícios sociais e econômicos. O governo brasileiro regulamenta a produção de combustível pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), visando garantir a produção de um combustível sustentável (VIOMAR, 2013).

Quimicamente, o biodiesel é um éster monoalquílico de cadeia longa derivado de lipídeos renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. Pode ser produzido por uso direto e blends com óleos, microemulsificações, craqueamento térmico e por transesterificação. Comercialmente, o método mais utilizado para a produção do biodiesel é a transesterificação dos óleos vegetais com álcool na presença de catalisadores (SALVI e PANWAR, 2012).

O uso direto do óleo vegetal foi utilizado em testes do motor a diesel, por Rudolph Diesel em meados de 1900, utilizados diretamente ou em misturas com diesel no motor. Na prática, a utilização dos óleos vegetais diretamente nos sistemas a diesel mostrou-se impraticável devido à alta viscosidade do óleo vegetal que tende a entupir o sistema de injeção de motores (LEUNG *et al*, 2010).

A microemulsificação de óleos vegetais foi então uma possível solução para a utilização direta de óleos vegetais em sistemas a diesel, pois diminui a viscosidade do óleo

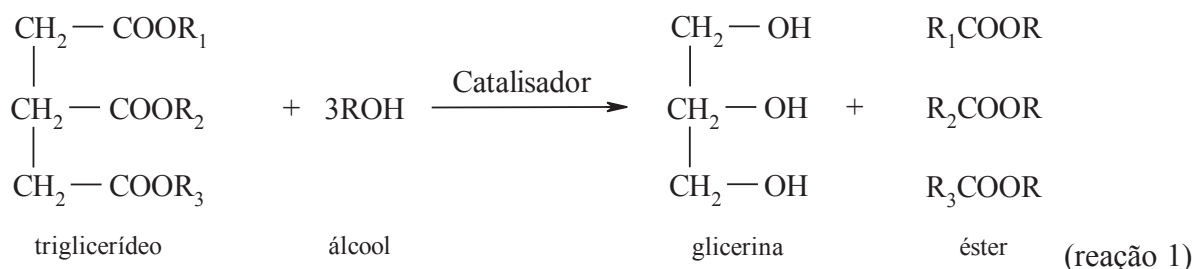
inicial. Por meio dessa técnica, três componentes são misturados: o óleo vegetal, uma fase aquosa e um surfactante, que permite a mistura entre os dois componentes. Entretanto, a utilização de microemulsões é limitada, uma vez que favorece a formação de depósitos de carbono, entupindo o sistema de injeção e causando combustão incompleta dos componentes (ABBASZAADEH *et al*, 2012).

O craqueamento térmico foi então proposto para a diminuição da viscosidade do óleo. O processo é semelhante ao refinamento de petróleo, mediante altas temperaturas (360-390°C) que clivam as ligações éster. Os mecanismos da decomposição térmica de triglicerídeos são complexos, uma vez que existem diferentes possibilidades para reações de triglicerídeos mistos. Os equipamentos utilizados possuem um alto custo e na maioria das vezes, se produz maior quantidade de gasolina do que de diesel combustível (SALVI e PANWAR, 2012; ABBASZAADEH *et al*, 2012).

Os três métodos citados (uso direto de óleos combustíveis, microemulsificações e craqueamento térmico ou pirólise dos óleos vegetais) são normalmente referidos como alternativas para a produção de biodiesel. Na realidade, os métodos se tratam de alternativas ao diesel combustível para a redução da viscosidade, ocasionando muitas vezes problemas operacionais. O método mais eficaz para a produção de biodiesel é a transesterificação (SALVI e PANWAR, 2012).

3.2.1. Transesterificação de óleos vegetais

A transesterificação de óleos vegetais ocorre pela reação dos triglicerídeos com álcool resultando em biodiesel e glicerol. Essa reação pode ocorrer via catálise, ácida ou básica, homogênea ou heterogênea, e em diferentes etapas. A reação global é apresentada na reação (1), no qual R₁, R₂ e R₃ representam longas cadeias de hidrocarbonetos (SALVI e PANWAR, 2012; ATADASHI *et al*, 2011; ABBASZAADEH, 2012; LEUNG *et al*, 2010).



Os óleos vegetais contêm, em sua composição, ácidos graxos livres (AGL), não

ligados, que conferem acidez ao óleo vegetal. Quando a reação se processa com um catalisador básico, as moléculas de AGL podem reagir com o catalisador, em uma reação de neutralização, formando sabão, conforme evidencia a reação (2), conhecida como saponificação (LEUNG *et al*, 2010).



A matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel deve ser avaliada quanto à quantidade de AGL, indicada pelo teor de acidez. Se a quantidade ácidos graxos exceder o limite de 2,5% em massa, é recomendado o pré-tratamento da amostra para que esse teor seja diminuído, evitando a formação de sabão quando se utiliza a catálise básica. Conhecer o teor de AGL em uma amostra de óleo também é útil para definir o catalisador adequado. (LEUNG *et al*, 2010).

3.2.2. Catalisadores

As reações de esterificação e transesterificação necessitam da presença de um catalisador para que ocorram em velocidades relevantes no processo industrial. Existem, basicamente, três tipos de catalisadores utilizados nessas reações: homogêneos, heterogêneos e enzimáticos (SALVI e PANWAR, 2012; ATADASHI *et al*, 2011; ABBASZAADEH, 2012; LEUNG *et al*, 2010).

Os catalisadores homogêneos são os mais utilizados, pois possuem um baixo custo e boa eficiência. São divididos em ácidos e básicos. Os catalisadores ácidos possuem a vantagem de não formar sabão durante o processo produtivo, mas são de difícil recuperação e a reação necessita de altas temperaturas, o que viabiliza a corrosão dos reatores. Por este motivo, embora a catálise básica forme emulsões no processo, ainda é a mais utilizada por necessitar de condições mais brandas de reação e possuir uma cinética de reação favorável (LEUNG *et al*, 2010).

A catálise heterogênea, ácida ou básica, foi introduzida na produção de biodiesel para evitar as diferentes etapas de neutralização do combustível e lavagem para a retirada de excesso de catalisador. O catalisador evita a formação de sabão e suporta condições extremas de reação. Os custos de operação para a recuperação de catalisadores heterogêneos ainda não possibilitaram que esse tipo de catálise supere a catálise homogênea (ABBASZAADEH *et al*,

2012).

Enzimas são catalisadores promissores, pois evitam a saponificação, permitem uma purificação simples do produto final e são isoladas de um grande número de bactérias e fungos, tais como a *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Candida rugosa* e *Candida antarctica*. Esses catalisadores não geram subprodutos, requerem condições moderadas de reação e são facilmente recicláveis. No entanto, a imobilização, purificação e estabilização de lipases aumentam os custos do processo (LEUNG *et al*, 2010; ABBASZAADEH *et al*, 2012).

3.2.3. Outros processos para a produção de biodiesel

Além da transesterificação, estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de biocombustíveis. Para a produção de biodiesel, as metodologias que mais se destacam são o Biox, produção de biodiesel por álcool supercrítico e a produção *in situ* (ABBASZAADEH *et al*, 2012; LEUNG *et al*, 2010).

O Biox foi desenvolvido e patenteado em 1996 por BOOCOOCK *et al*. O processo utiliza um co-solvente, que permite a mistura entre metanol e o óleo inicial. O co-solvente é inerte e permite a formação de uma única fase, rica em óleo. O resultado é uma reação extremamente rápida, sem resíduos de catalisador, com a separação clara entre os dois produtos de reação. O co-solvente mais empregado é o tetrahidrofurano (THF), que é recuperado facilmente no final do processo. Entretanto, a recuperação de metanol nesse processo é dificultada devido a semelhança entre os pontos de ebulição do co-solvente e do álcool (BOOCOOCK *et al*, 1996; ABBASZAADEH *et al*, 2012; LEUNG *et al*, 2010).

A produção de biodiesel por álcool supercrítico não utiliza catalisadores, uma vez que requer altas temperaturas e pressões. A reação converte entre 50 e 90% do óleo em éster, mas requer temperaturas entre 250 e 400°C. A principal desvantagem reside nas altas temperaturas e pressões necessárias para que a transesterificação ocorra, o que torna a produção de alto custo. ABBASZAADEH *et al* (2012) sugerem a utilização de matérias primas baratas para a inserção deste processo no mercado.

Outro método pouco utilizado, porém alternativo à transesterificação catalítica é a produção *in-situ*, apresentada por LEUNG *et al* (2010): nesse processo, as oleaginosas são prensadas diretamente com uma mistura de metanol e catalisador, permitindo que a reação

ocorra a temperatura ambiente.

3.2.4. Purificação do biodiesel e controle de qualidade

Uma vez que a reação de transesterificação se completa, há a formação de dois produtos: glicerol e biodiesel. A fase contendo o glicerol é mais densa, permitindo que os dois produtos sejam separados por gravidade. Embora a fase glicerol contenha a maior porcentagem de contaminantes, uma grande quantidade de impurezas ainda está presente no biodiesel (LEUNG *et al*, 2010).

Normalmente, o biodiesel é neutralizado e sofre a posterior lavagem para a purificação (LEUNG *et al*, 2010; ATADASHI *et al*, 2011; ABBASZADEH *et al*, 2012; SALVI e PANWAR, 2012). Diversos processos podem ser adotados para a purificação do biodiesel. Os mais comuns são os listados a seguir:

- Lavagem com água destilada: empregada devido à miscibilidade do glicerol e do álcool com água. Também é capaz de retirar sais que venham a ser formados devido à saponificação. Após esse processo, a água residual deve ser retirada pela passagem do combustível por sulfato de sódio a quente ou por sílica gel (LEUNG *et al*, 2012).
- Lavagem a seco: o biodiesel é passado por uma resina de troca iônica ou por pó de silicato de magnésio para a remoção de impurezas (LEUNG *et al*, 2012).
- Lavagem com ácidos: a lavagem com ácidos é utilizada quando se utiliza catalisador básico. A lavagem neutraliza a base e possibilita a remoção de sabão formado durante a reação (ATADASHI *et al*, 2011).
- Extração por membranas: os contaminantes podem ser retirados por meio de membranas de extração, como as de polisulfona ocas, que evitam a emulsificação do produto final e resultam em biodiesel com 90% de pureza. O processo é tão promissor que ATADASHI *et al* (2011) relataram que estudos vem sendo realizados para a produção de reatores de membrana cerâmica para a produção de biodiesel de alta pureza.

Para que o combustível seja utilizado de forma segura nos motores a diesel, vários aspectos devem ser considerados: a completa reação do óleo com álcool, a remoção do glicerol residual, a lavagem para a retirada de álcool e catalisador residuais e a ausência de

ácidos graxos livres, que podem promover a decomposição do biocombustível.

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) é a agência responsável pela produção, uso e controle de qualidade de biocombustíveis e estabelece portarias e resoluções a fim de monitorar o uso de combustíveis no país. A resolução nº 14, de 11/05/2012 estabelece normas e especificações para que o combustível possa ser utilizado de forma segura pelo consumidor final. Os parâmetros estabelecidos e seus limites apresentam-se na tabela 2.

Tabela 2. Especificações de biodiesel (ANP, 2012).

<i>Característica</i>	<i>Unidade</i>	<i>Limite</i>	<i>Método</i>		
			ABNT NBR	ASTM D	EN ISO
Aspecto	-	LII*	-	-	-
Massa específica (20°C)	kg/m ³	850-900	7148	1298	3675
Viscosidade cinemática (40°C)	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200	-	6304	12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas	% massa	0,020	6294	874	3987
Enxofre total	mg/kg	10	-	5453	20846
Sódio+potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	14108
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	2160
Número de cetano	-	Anotar	-	613	5165
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	14105
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	14105
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6	-	-	14112

*LII – Límpido e isento de impurezas

Uma vez estabelecidos os parâmetros apresentados na tabela 2, conforme as metodologias propostas, o biodiesel possui as propriedades ideais para uso em motores a diesel. Entretanto, as propriedades do biodiesel podem se alterar por algum destes fatores: (a) oxidação ou auto-oxidação pelo contato com o oxigênio presente no ar; (b) decomposição térmica devido ao superaquecimento; (c) hidrólise devido ao contato com água ou umidade em excesso ou (d) ação microbiológica (PULLEN e SAEED, 2012).

Várias medidas devem ser adotadas para garantir que a estocagem do combustível seja segura, incluindo a temperatura, compatibilidade dos materiais, estabilidade oxidativa e o controle da quantidade de água no combustível para evitar a contaminação microbiológica (LEUNG *et al*, 2010).

3.2.5. Estabilidade oxidativa

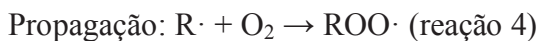
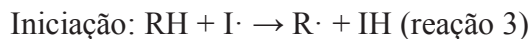
A estabilidade oxidativa se refere à tendência que um combustível tem de se oxidar. Os produtos desta reação alteram as propriedades do combustível, diminuindo a qualidade e o desempenho das máquinas que operam com este tipo de combustível. A estabilidade à oxidação se torna, então, um dos parâmetros cruciais principalmente quando se trata da estocagem por longos períodos (PULLEN e SAEED, 2012; JAIN e SHARMA, 2011).

Para a avaliação deste parâmetro, vários métodos podem ser utilizados como índice de peróxido, índice de acidez, termogravimetria e o mais utilizado atualmente, os testes de oxidação acelerada. Nesses ensaios, as amostras são submetidas a altas temperaturas na presença de oxigênio para a obtenção de resultados em um curto período. Os resultados são expressos geralmente em termos de tempo de indução, momento em que há o aumento da formação de produtos de oxidação (VELASCO *et al*, 2004; DIN EN 14112, 2004).

A estabilidade oxidativa do biodiesel não é determinada necessariamente pelo número de duplas ligações do biocombustível, mas pelo número de sítios ativos que é capaz de formar. Os sítios reagem com o oxigênio pela reação de auto-oxidação que ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação (McCORMICK *et al*, 2007).

A etapa de iniciação (reação 3) compreende a formação de radicais derivados de ácidos graxos livres ($R\cdot$) por meio de radicais iniciadores ($I\cdot$). Os radicais iniciadores podem

ser formados por três fatores: (i) dissociação térmica de impurezas; (ii) decomposição de hidroperóxidos catalisada pela presença de metais em contato com o biocombustível e (iii) ação da luz.



O radical derivado dos ácidos graxos inicia a fase de propagação, na qual reage rapidamente com oxigênio para a formação de radicais de peróxidos (reação 4), que é altamente instável e reage com o substrato original, formando um hidroperóxido (reação 5). Uma vez formados, os hidroperóxidos se decompõem e formam um grande número de produtos secundários de oxidação, que incluem aldeídos, alcoóis e ácidos carboxílicos de cadeia curta (PULLEN e SAEED, 2012; McCORMICK *et al*, 2007).

Em seguida, procede a etapa de terminação, na qual a reação em cadeia cessa pela reação de dois radicais livres que formam uma espécie não-reativa (reação 6). É importante ressaltar que essa etapa só ocorre quando a concentração de radicais é tão alta que é possível a colisão entre dois radicais (PULLEN e SAEED, 2012).

A degradação do biocombustível devido ao processo de auto-oxidação afeta propriedades do combustível tais como a viscosidade cinemática, número de cetano e índice de acidez. O efeito negativo da presença de metais em biocombustíveis é bem documentado. A adição de antioxidantes pode melhorar a baixa estabilidade à oxidação de biodiesel contaminado com metais para garantir os parâmetros estabelecidos pela norma. Entretanto, não é trivial calcular a concentração de metais no meio devido à processos corrosivos, nem mesmo determinar como as espécies metálicas se fazem presentes no biodiesel (FERNANDES *et al*, 2013).

ALMEIDA *et al* (2011) investigaram a influência do antioxidante TBHQ (terc-butil-hidroquinona) na estabilidade oxidativa do biodiesel, e o caráter corrosivo desse combustível ao cobre. Os ensaios realizados indicaram que a exposição ao cobre causou uma degradação do biodiesel e um forte processo corrosivo do metal. A liberação de cobre durante o processo corrosivo foi consideravelmente menor na presença de TBHQ e houve a observação que o antioxidante foi consumido durante o processo corrosivo.

Baseado nesses resultados, os autores propuseram que além de atuar como

antioxidante, o TBHQ é capaz de atuar como um inibidor de corrosão. Entretanto, como a degradação do combustível ocasiona o processo corrosivo e a presença de metal acelera o processo de auto-oxidação, a presença de TBHQ não impediu ambos os processos (ALMEIDA *et al*, 2011).

SHARMA *et al* (2011) avaliaram a influência de contaminantes metálicos no tempo de indução de biodiesel de *Jatropha curcas*. Os resultados indicaram que os metais (cobre, ferro, cobalto, manganês e níquel) têm efeito catalítico, reduzindo o tempo de indução das amostras de biodiesel. Dos metais estudados, cobre apresentou a maior capacidade catalítica enquanto o ferro, a menor.

AQUINO *et al* (2012) conduziram um estudo em que a estabilidade oxidativa do biodiesel B100 foi avaliada após teste de imersão com diferentes metais e condições experimentais. A caracterização do biodiesel sujeito aos testes mostrou que a presença de metais e altas temperaturas aceleram o processo de oxidação do biodiesel. Entretanto, o grau de degradação do biodiesel não está diretamente relacionado com a sua capacidade corrosiva em testes de curta duração, uma vez que as propriedades do combustível dependem das condições de estocagem.

As medidas de tempo de indução e de concentração de antioxidante adicionados ao biodiesel foram parâmetros propostos por XIN *et al* (2009) para o estudo da cinética de oxidação do biodiesel em diferentes concentrações de antioxidante. O tempo de indução obtido pelo Rancimat® está diretamente relacionado com a concentração de antioxidante. Assim, o estudo foi capaz de estabelecer que o biodiesel segue cinética de primeira ordem, e que os principais efeitos que agem na estabilidade oxidativa do biodiesel são a temperatura e a concentração de antioxidante. Baseado nessas observações, os autores propõem que as melhores condições de estocagem do biodiesel para aumentar a vida útil deste sem sofrer degradação são em baixas temperaturas.

GALLINA (2011) propôs o estudo da cinética de oxidação do biodiesel por meio de medidas indiretas de condutividade, obtidas pelo teste de oxidação acelerada. O conhecimento da cinética de oxidação de um combustível pode ser útil no estudo da corrosão de metais por ser capaz de avaliar os parâmetros que auxiliam na deterioração do combustível. Além disso, essas medidas são capazes de estabelecer a influência do metal nos parâmetros cinéticos.

Os parâmetros cinéticos constantemente avaliados são a ordem de reação, a constante de velocidade e a energia de ativação do sistema em estudo. Existem, basicamente, três

modelos matemáticos que podem ser aplicados para a determinação da ordem de reação:

a) Reações de ordem zero

São reações em que a velocidade é uma constante (k), independente da condutividade do combustível (Λ). Para uma reação de ordem zero, pode-se escrever:

$$-\frac{d\Lambda}{dt} = k$$

Integrando-se a equação de um tempo inicial, igual a zero, a um tempo final, t , e considerando-se conhecida a condutividade Λ_0 , no tempo $t=0$:

$$\int_{\Lambda_0}^{\Lambda} -d\Lambda = \int_0^t k dt$$

Têm-se:

$$\Lambda = \Lambda_0 - kt$$

Equação 1. Modelo de ordem zero

b) Reações de primeira ordem

Uma reação de primeira ordem é aquela na qual a velocidade é diretamente proporcional à condutividade inicial do sistema. Para uma reação irreversível de primeira ordem, ocorrendo a volume constante, tem-se:

$$-\frac{d\Lambda}{dt} = k\Lambda$$

Separando as variáveis, a equação pode ser integrada entre os mesmos limites descritos pelo modelo de ordem zero:

$$\begin{aligned} \int_{\Lambda_0}^{\Lambda} -\frac{d\Lambda}{\Lambda} &= \int_0^t k dt \\ -\ln\Lambda + \ln\Lambda_0 &= k(t - 0) \\ \ln\frac{\Lambda_0}{\Lambda} &= kt \end{aligned}$$

Equação 2. Modelo de primeira ordem

Nota-se que a partir da equação 2, o gráfico $\ln \Lambda$ em função do tempo fornecerá a constante de velocidade (k).

c) Reações de segunda ordem

Em reações de segunda ordem, há dependência da velocidade com o quadrado da condutividade. No caso de uma reação bimolecular, pode-se escrever:

$$-\frac{dA}{dt} = kA^2$$

Integrando nos mesmos limites estipulados anteriormente:

$$\int_{A_0}^A \frac{A}{A^2} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k(t - 0)$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + kt$$

Equação 3. Modelo de segunda ordem

Neste caso, no gráfico de $1/A$ em função do tempo, o coeficiente angular da reta obtida é igual a k .

Para a obtenção da energia de ativação para o processo de oxidação, é utilizada a equação de Arrhenius. Para retirar esta informação é necessário construir um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$. A inclinação da reta será igual a $(-E_a/R)$ (ATKINS e PAULA, 2006)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Equação 4. Equação de Arrhenius

Esses parâmetros podem estabelecer as melhores condições de estocagem e transporte que o combustível pode ser submetido sem que haja deterioração, evitando assim a formação de produtos de oxidação. O principal problema da formação de produtos de oxidação do combustível é que estes tendem a se depositar nos locais onde entram em contato com metais. Os produtos deste depósito podem causar corrosão, comprometendo o desempenho do motor, por exemplo, e causando prejuízos (JAIN e SHARMA, 2011; PULLEN e SAEED, 2012).

3.3. Corrosão

A corrosão é definida como “o ataque destrutivo de um metal por uma reação com seu meio”. Os prejuízos causados por processos corrosivos incluem não só a necessidade de substituição de peças metálicas em indústrias como danos ambientais no descarte inadequado dos resíduos provenientes desses processos (ROBERGE, 1999; MERÇON, 2011).

Os custos da corrosão comprometem entre 3 e 5% do produto interno bruto de um

país. As perdas econômicas podem ser divididas em dois segmentos: direto e indireto. Os custos diretos compreendem os custos de reposição de peças corroídas enquanto os custos indiretos compreendem perda de produto, perda de eficiência do processo e contaminação do produto final por subprodutos da corrosão (UHLIG e REVIE, 1985).

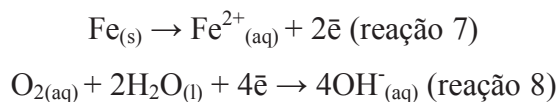
O primeiro levantamento realizado visando à avaliação de custos da corrosão foi realizado em 1975, e comprovou que 40% destes eram relacionados com a produção, uso e manutenção de motores automotivos que estavam diretamente em contato com combustíveis fósseis. Em 20 anos, a indústria automobilística investiu em pesquisa e melhorou a resistência à corrosão dos materiais (ROBERGE, 1999).

A melhora de processos e produtos se deve ao conhecimento do processo e do desenvolvimento de técnicas que permitiram avaliar e monitorar os parâmetros da reação que ocorre durante o processo corrosivo. Técnicas como a espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica/catódica são atualmente utilizadas para monitorar e desenvolver novos revestimentos que possibilitem retardar este processo que ocorre naturalmente em peças metálicas de motores e tanques de armazenamento (JONES, 1996).

3.3.1. Mecanismo da corrosão

Na década de 1920, Evans realizou um experimento com ferro que comprovou a natureza eletroquímica da corrosão. Nesse experimento, se verteu uma solução de cloreto de sódio 3,5% (m/m) em uma placa de ferro finamente lixada contendo os indicadores ferricianeto de potássio (que se torna azul na presença de íons $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$) e fenolftaleína (que assume coloração rosa na presença de íons $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$).

Imediatamente após a adição da gota na placa de ferro, ocorre a reação de oxidação do ferro e a consequente redução do oxigênio dissolvido na gota, conforme as reações (7) e (8):

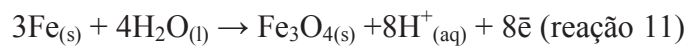
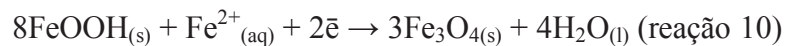
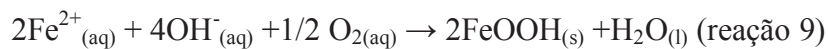


A reação evidenciada em (7) é uma reação anódica, que gera elétrons para que a reação catódica (8) possa acontecer. As duas reações ocorrem simultaneamente, devido à passagem de corrente elétrica entre as regiões onde ocorre a dissolução do metal para a região onde ocorre a dissolução de oxigênio. Essas reações são de natureza eletroquímica e

caracterizam o processo corrosivo que ocorre quando um metal entra em contato com uma solução aquosa (WOLYNEC, 2003)

A presença de oxigênio dissolvido na solução aquosa é de grande importância, e pode ser responsável pelo aparecimento de processos de dissolução e transporte de oxigênio em soluções aquosas, exercendo um papel fundamental no processo corrosivo (WOLYNEC, 2003).

Adicionalmente, após certo tempo de contato da solução aquosa com os componentes metálicos, há a formação de produtos de corrosão, conforme as reações apresentadas de (9), a (11):



Os produtos de corrosão do ferro, popularmente conhecidos como ferrugem, têm composição variada e são constituídos normalmente de camadas de óxidos de ferro em diferentes estados de oxidação. Eventualmente, a corrosão pode ocasionar ruptura do metal originando vazamentos de combustível para o solo e lençóis freáticos (ULHLIG e REVIE, 1985).

3.3.2. Principais formas de corrosão

As formas de corrosão podem ser apresentadas usando diferentes critérios, como a morfologia da superfície, as causas do processo corrosivo, os meios e mecanismos com que a corrosão ocorre. Para cada tipo de corrosão existe uma série de ensaios químicos que podem ser utilizados para a determinação de parâmetros que permitem monitorar a velocidade com que estes processos ocorrem (MIRANDA, 2009).

Existem diferentes classificações para os tipos de corrosão. As principais formas são descritas a seguir e representadas esquematicamente nas figuras 2 e 3 (GENTIL, 2003; JONES, 1996).

- Uniforme ou generalizada: caracteriza-se pelo ataque uniforme de toda a extensão da superfície metálica, não existem áreas preferenciais de ataque. Este tipo de corrosão ocorre preferencialmente quando o meio corrosivo tem acesso

indiscriminado à superfície metálica e a liga metálica é, em sua maioria, uniforme.

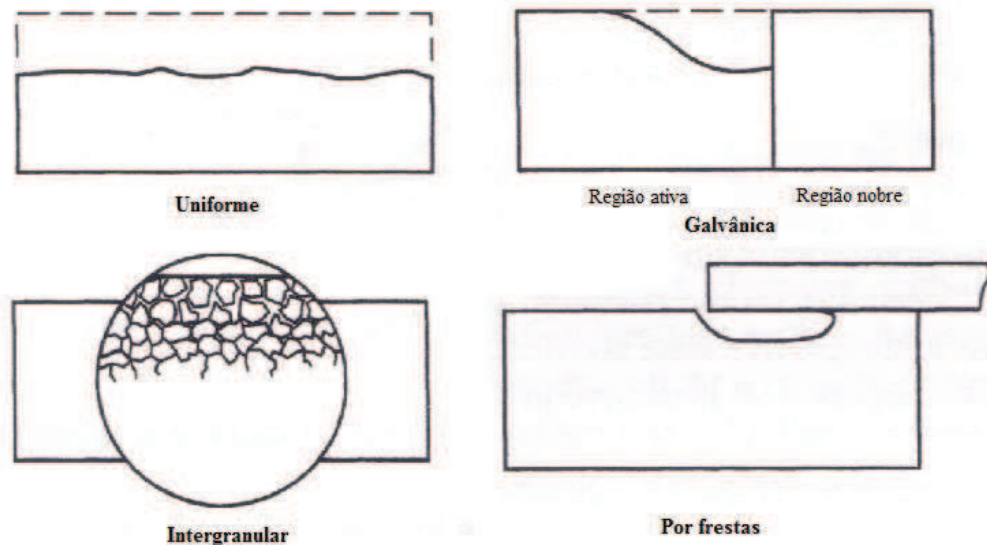


Figura 2. Representação esquemática da corrosão uniforme, galvânica, intergranular e por frestas. Fonte: Adaptado de JONES (1996).

- Galvânica: quando dois metais são submetidos ao contato com um meio corrosivo, um deles é preferencialmente corroído enquanto o outro é protegido. As duas ligas metálicas possuem diferentes valores de potencial de corrosão, e a liga que possui o potencial mais nobre está protegida contra os processos corrosivos. A corrosão decresce nos pontos distantes da junção entre os dois metais.
- Corrosão por frestas: é caracterizada pelo ataque em pequenas regiões em que o metal entra em contato com outro material. Pode ser causada em regiões que retêm água no metal, enquanto as demais regiões permanecem secas e protegidas, conforme evidencia a figura 2.
- Intergranular: a corrosão ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico. As impurezas reativas da liga e elementos passivadores, tais como cromo, se precipitam nos interstícios do grão. Como consequência, a região de contorno entre os grãos se torna menos resistente à corrosão ou é preferencialmente atacada. O metal que sofre esse tipo de corrosão perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar-se facilmente.

- Puntiforme ou por pites: a corrosão se processa em pequenas áreas da superfície metálica, produzindo pites. Os pites podem adquirir diferentes formas, estabelecidas pela norma ASTM G46/76(2013). Ligas de aço inoxidável e que contém níquel em sua composição são especialmente suscetíveis à formação de pites, devido à ruptura do filme passivo característico das ligas. O meio corrosivo quebra a barreira passiva em pontos localizados, ocasionando a corrosão profunda.

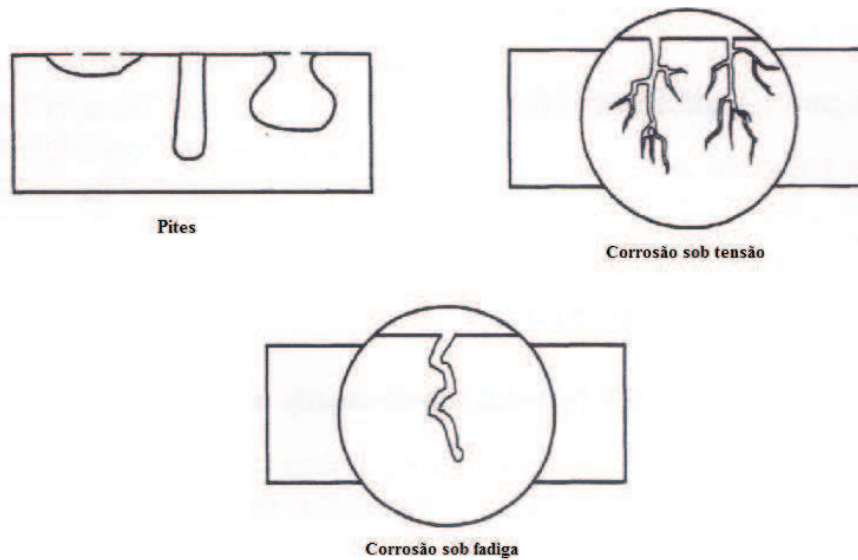


Figura 3. Representação esquemática da corrosão por pites, por estresse e por fadiga. Fonte: Adaptado de JONES (1996).

- Filiforme: filamentos de corrosão se propagam em diferentes regiões do material metálico. Os filamentos não se ultrapassam e não são profundos. Esse tipo de corrosão se processa, principalmente, em materiais revestidos com tintas.
- Corrosão sob tensão e sob fadiga: os dois tipos de corrosão ocorrem devido à solicitações mecânicas. O ambiente ao qual o metal está em contato proporciona condições para que haja a fratura do metal, que ocorre em condições cíclicas, ou seja, o metal sofre o ataque por muito tempo até a ruptura total ou parcial.

O meio corrosivo também é fator determinante para estabelecer o tipo de corrosão

sofrido pelo material em estudo. É indiscutível o papel da atmosfera nos processos corrosivos, devido ao grande número de estudos relacionando o período de exposição dos materiais com os efeitos da corrosão em diferentes metais. Fatores como a umidade relativa, presença de substâncias poluentes, temperatura e raios ultravioleta contribuem para agravar os processos corrosivos neste meio (GENTIL, 2003).

O solo como agente corrosivo deve ser considerado principalmente no uso de combustíveis devido à grande extensão de tubulações enterradas como oleodutos e gasodutos e à grande quantidade de tanques de armazenamento enterrados para a estocagem de combustíveis. A corrosão em tanques pode ocasionar perfurações que provocam vazamentos, contaminando o solo, lençóis freáticos e o próprio combustível (GENTIL, 2003).

O desempenho do biodiesel como meio corrosivo ainda é pouco conhecido. Normas como a ASTM D130 fornecem parâmetros visuais para avaliar se ocorre ou não processo corrosivo, ou seja, fornecem dados qualitativos. (GENTIL, 2003; ASTM D130; HU *et al.*, 2012).

A corrosão também pode ser devido ao contato com águas naturais e ao solo. Os materiais metálicos em contato com águas tendem a sofrer corrosão devido aos agentes contaminantes da água. Entre os contaminantes mais comuns da água, destacam-se os sais dissolvidos (cloretos de sódio, de ferro e magnésio, carbonatos e bicarbonatos, por exemplo), gases dissolvidos (oxigênio, óxidos de enxofre, amônia e cloro), sólidos suspensos e bactérias que possibilitem o crescimento biológico contribuem para tornar a água um potente agente corrosivo (GENTIL, 2003; VIDELA, 2003).

O crescimento biológico pode ocasionar inconvenientes, que variam desde o entupimento de tubulações devido a formação de produtos de corrosão em excesso, deterioração dos materiais sujeitos ao contato com os microorganismos até a formação de produtos tóxicos na corrosão de equipamentos utilizados em usinagem (GENTIL, 2003; VIDELA, 2003).

No caso de tanques de armazenamento de combustíveis, a corrosão microbiológica se processa devido a presença de água. Se os combustíveis estiverem completamente livres de água, não proporcionam condições favoráveis para o crescimento de microorganismos. A água pode se acumular em regiões de difícil drenagem, criando uma interface capaz de ocasionar os processos de corrosão microbiológica (GENTIL, 2003).

3.3.3. Corrosão microbiológica

Os microorganismos podem atuar de três formas no processo corrosivo, a saber: (MORAES, 2009; LITTLE, 1992)

- i) Pelos produtos de seu metabolismo, gerando substâncias agressivas ao metal em que está em contato;
- ii) Consumindo oxigênio de forma não-uniforme, gerando pilhas de areação diferencial;
- iii) Utilizando o metal como fonte de alimentação.

Mesmo na presença de microorganismos, a natureza eletroquímica da corrosão não se altera. A diferença entre os dois mecanismos é que os microorganismos mantêm um gradiente de concentração de oxigênio, por meio da respiração, enquanto que o processo inorgânico é controlado exclusivamente pela dissolução e transporte de oxigênio no meio (VIDELA, 2003).

Os microorganismos então crescem utilizando as extensas cadeias carbônicas como fonte de alimentação. Outro elemento essencial para o crescimento microbiano é o oxigênio. Nos hidrocarbonetos, esse elemento é escasso enquanto nos biocombustíveis há maior disponibilidade, garantindo condições ideais para o desenvolvimento dos microorganismos (VIDELA, 2003).

Nitrogênio e fósforo são elementos limitantes do crescimento microbiano. Eles são disponibilizados aos microorganismos unicamente na forma de nitratos e fosfatos, presentes na água de contaminação. A ausência de nitrogênio impossibilita principalmente o crescimento fúngico, mas acelera a produção de ácidos orgânicos extracelulares que ocasionam a corrosão localizada em metais (GENTIL, 2003).

O ferro é essencial para o transporte de oxigênio nas células vivas, mas as bactérias possuem pouca disponibilidade desse elemento. Bactérias como a *E. coli* necessitam de ferro para a síntese de DNA, transporte de elétrons e metabolismo de peróxidos. (BRITO *et al*, 2004). Em contato com superfícies metálicas que contêm ferro, as bactérias oxidam o metal para utilizá-lo em seu metabolismo.

Os microorganismos também podem formar biofilmes na superfície metálica, e ocasionar passivação ou oxidação do metal (ANUNZIATO, 2008). Biofilmes são constituídos, segundo VIDELA (2003) de “células imobilizadas sobre um substrato, incluídas em uma matriz orgânica de polímeros extracelulares produzidos pelos microorganismos”. O

acúmulo de biofilmes é denominado como *biofouling* (LITTLE, 1992).

A formação de biofilmes ocorre em diferentes etapas, descritas por GENTIL (2003):

- Iniciação: os compostos orgânicos se adsorvem na superfície metálica;
- Fixação: As bactérias da fase aquosa se depositam e então formam o biofilme pela elaboração de polímeros extracelulares. Os polímeros envolvem as células, protegendo-as contra condições adversas do meio;
- Crescimento: havendo nutrientes, após a fixação as bactérias se multiplicam e outros organismos, como fungos e algas podem aderir ao mesmo.

A composição dos biofilmes depende das condições do meio e tem a função de imobilizar nutrientes para o microorganismo, suportar a colônia e proteger as células (MORAES, 2009). Entretanto, na superfície metálica os biofilmes têm um efeito negativo, pois diminuem a eficiência e a vida útil destes (VIDELA, 2003).

3.3.4. *Corrosão ocasionada por combustíveis e biocombustíveis*

Nos motores com funcionamento a diesel, o combustível passa por basicamente três subsistemas: de alimentação, de combustão e de exaustão. Cada um desses sistemas necessita de condições favoráveis para que o motor funcione corretamente. Para isto, são usados diferentes materiais que sejam resistentes às constantes diferenças de pressão e temperatura que ocorrem no motor. São usadas basicamente ligas de ferro, fibras e chapas de alumínio e cobre (HASEEB *et al*, 2011).

O cobre é utilizado em sistemas de armazenamento e em pistões dos sistemas veiculares. É conhecido que o cobre possui uma menor resistência à corrosão do que materiais ferrosos em contato com o biodiesel. HASEEB *et al* (2010) verificaram que a exposição do cobre ao biodiesel causa forte degradação no combustível, e que o cobre é mais resistente à corrosão em diesel em relação ao combustível alternativo (biodiesel de palma).

O alumínio e suas ligas são amplamente utilizados nos sistemas veiculares, nos sistemas de injeção, cilindros, pistões, e nos sistemas de exaustão. Isso ocorre porque se trata de um metal leve, de fácil obtenção e que forma, naturalmente, uma camada passiva bastante resistente aos processos corrosivos. Entretanto, a maioria dos estudos de corrosão ocorre em meio aquoso e a reatividade com relação a combustíveis ainda é pouco conhecida (DIAZ-BALLOTE *et al*, 2009).

Dentre as ligas de ferro, destacam-se as ligas de aço-carbono e aço inoxidável. As ligas de aço carbono são utilizadas principalmente nos sistemas de armazenamento de combustível e, em alguns casos nos sistemas de exaustão. O aço inoxidável atualmente está substituindo as ligas de aço-carbono em sistemas veiculares e de armazenamento, pois se trata de um material mais resistente à corrosão de uma forma geral (MARU *et al*, 2009, NOCKERT *et al*, 2012; GALLINA, 2010).

A estabilidade a estocagem dos materiais para a produção do biodiesel e as suas propriedades corrosivas ao aço carbono foram estudadas por MELERO *et al* (2010). Os testes de corrosão se basearam em ensaios de perda de massa em amostras de aço carbono submetidas ao contato com alíquotas de óleo, oxidadas por 2h à 140°C. Para avaliação da extensão da corrosão, as amostras foram levadas ao ensaio de ICP (*Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*). Os resultados indicaram que as matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel não causam corrosão nas amostras de aço carbono, evidenciado pela perda de massa na ordem de 10^{-3} g, indicada no trabalho como erro experimental.

Os resultados de ICP também mostraram pequenas porcentagens de ferro lixiviado para o líquido, indicando ausência de processos corrosivos. Os resultados encontrados foram da ordem de 1,5 ppm, e os autores compreendem que esses resultados estão muito próximos do limite de detecção do aparelho, considerado como erro experimental (MELERO *et al*, 2010).

FAZAL *et al* (2012) realizaram testes de imersão em amostras de cobre, alumínio, latão e ferro imersas em B100 e B0 para o cálculo da taxa de corrosão. A morfologia da superfície metálica foi monitorada durante os ensaios por medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difratogramas de raios X. Os resultados indicam que as amostras expostas a diesel sofreram, comparativamente, menor ataque corrosivo que em biodiesel puro (FAZAL *et al*, 2012).

WANG *et al* (2012) estudaram a corrosão do aço carbono em misturas biodiesel-água do mar. Em navios, é comum o estoque de biodiesel ser repostado por água do mar, para garantir a estabilidade do navio após o combustível ser consumido, contaminando tanque. Para realizar esse estudo, foi construído um sistema de eletrodos para realizar a análise eletroquímica do metal no sistema. O estudo sugere que a formação de impurezas deve deteriorar não só o metal, por meio da corrosão eletroquímica, mas também a qualidade do biodiesel que entra em contato com o tanque.

MARU *et al* (2009) também relata experimentos em que o ensaio gravimétrico é utilizado para a determinação da taxa de corrosão do aço carbono. O estudo de perda de massa indica que o biodiesel de óleo de soja é mais compatível com o aço carbono que amostras de biodiesel de óleo de girassol e diesel.

Em outro estudo, FAZAL *et al* (2011a) avaliaram o efeito da temperatura em ensaios de imersão. Os resultados demonstraram que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da temperatura. As zonas atacadas do aço médio carbono foram descontínuas e presentes em toda a superfície, o que indica corrosão generalizada. Os autores também atribuem a corrosão do aço médio carbono com a disponibilidade de oxigênio no meio, presente na forma de compostos como carbonatos de ferro e óxidos de ferro. A degradação desses compostos e dissolução no meio combustível é capaz de degradar a superfície metálica.

HU *et al* realizaram testes de imersão em amostras de cobre, aço carbono, alumínio e aço inoxidável na presença de biodiesel. As taxas de corrosão de cobre e aço baixo carbono foram mais severas que para alumínio e aço inoxidável. Em contraste, os efeitos da corrosão no alumínio e no aço inoxidável foram menores, semelhantes ao diesel. Isso indica que os efeitos de corrosão foram causados pela oxidação dos componentes do biodiesel e oxigênio, que leva à criação de moléculas de óxidos metálicos. No mesmo estudo, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção atômica (EAA), que indicaram que a quantidade de íons metálicos no combustível aumenta depois de evidenciada a corrosão dos componentes metálicos.

A corrosão do cobre e de bronze foi estudada por HASEEB *et al* (2010), por meio de testes de imersão em diferentes temperaturas. As taxas de corrosão aumentaram com o aumento da concentração de biodiesel na blenda. Combustíveis contendo maiores quantidades de biodiesel são mais propensos a possuir maiores quantidades de produtos de oxidação, o que diminui a estabilidade oxidativa do combustível, acelerando o processo corrosivo.

SAVITA KAUL *et al* (2007) realizaram, paralelamente ao ensaio de perda de massa, a avaliação do índice de acidez do combustível em diversos estágios do teste gravimétrico. Foi observado um aumento no índice de acidez, indicando que há a oxidação do biodiesel devido ao contato com peças metálicas.

O efeito da adição de inibidores de corrosão também foi avaliado utilizando a técnica gravimétrica por FAZAL *et al* (2011b), em amostras de ferro fundido. A inibição da corrosão foi melhor atribuída a adsorção de moléculas de inibidor em sítios da superfície metálica,

havendo a formação de filmes aderentes de óxido.

Além dos estudos acima mencionados, outras técnicas podem ser utilizadas para a determinação da corrosão em meio combustível, como a avaliação por microscopia óptica (GALLINA, 2010), e técnicas eletroquímicas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica e a polarização potenciodinâmica (AMBROZIN, 2009).

A determinação eletroquímica da corrosão do alumínio exposto a biodiesel foi realizada por DIAZ-BALLOTE *et al* (2009). Amostras de biodiesel em diversos estágios de lavagem foram utilizados como eletrólitos em uma célula de três eletrodos convencional. Um potenciostato/galvanostato Gamry foi utilizado para a determinação de parâmetros eletroquímicos. As curvas de polarização obtidas nesse estudo foram fortemente afetadas pela queda ôhmica de potencial, o que inviabiliza a reprodução dos resultados experimentais.

Para a investigação da corrosão microbiológica, são utilizadas principalmente técnicas não eletroquímicas, como a microscopia eletrônica de varredura, na qual se realiza o estudo morfológico da superfície na presença e ausência da bactéria comum no combustível em estudo (MACHADO, 2005; MORAES, 2010). Estes estudos são importantes quando se considera que a maioria dos sistemas de armazenamento são propícios à proliferação dos microorganismos responsáveis pela corrosão, gerando a contaminação do combustível pelo metal exposto.

A degradação do óleo diesel e os efeitos na corrosão de metais foram estudados por MUTHUKUMAR *et al* (2003). Nesse estudo, amostras de aço médio carbono foram utilizadas para ensaios de imersão e a degradação do diesel foi monitorada por medidas de espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear. Os resultados mostram que as culturas de bactérias estudadas (*Gallionella sp.* e *Brucella sp.*) são capazes de degradar e utilizar o diesel como fonte de alimento, resultando em um aumento populacional. O metal estudado apresentou taxas de corrosão relevantes, principalmente quando se forneceu nutrientes inorgânicos.

RAJASEKAR *et al* (2005) estudou a degradação bacteriana de nafta coletada de filtros de tanques de estocagem e avaliou o potencial corrosivo dessa mistura. Dezesesseis gêneros de bactérias foram identificados nas amostras retiradas dos tanques e foram realizados ensaios de corrosão em amostras de aço carbono. Devido à presença de água, a condutividade facilita a formação de frestas em um período menor que 24h de imersão.

A estabilidade microbiológica de misturas biodiesel-diesel foi estudada por

SCHLEICHER *et al* (2009). O estudo mostra que as vias de degradação do biodiesel são reforçadas na presença de microorganismos que encontram condições ideais de crescimento na interface água residual/combustível. A população de microorganismos varia conforme a composição do combustível. Maiores proporções de biodiesel resultaram em uma maior quantidade de bactérias na composição.

MACHADO *et al* (2005) estudou os efeitos da corrosão microbiológica em amostras de petróleo. Às amostras de petróleo, foram adicionados nutrientes e as condições necessárias para o crescimento dos microorganismos presentes. Em seguida, amostras metálicas foram incubadas no combustível para a posterior determinação da corrosão por medidas de MEV. As micrografias mostradas no estudo indicam que há a presença de microorganismos do gênero *Staphylococcus* no petróleo brasileiro, e que o metal em contato com o combustível sofre processos corrosivos, devido à impregnação de substâncias na superfície do aço.

DA SILVA e PONTES FILHO (2008) estudaram os efeitos da *Salmonella sp.* na corrosão do aço carbono em meio sulfato. O estudo se baseou em ensaios de imersão e gravimétricos e na avaliação da morfologia da superfície por MEV. No estudo, é possível verificar que a bactéria aumenta a dissolução de ferro para o meio em estudo, aumentando os efeitos do processo corrosivo. Os autores sugerem que a bactéria altera o pH do meio, proporcionando condições que aumentam a capacidade corrosiva do meio em estudo.

MORAES *et al* (2010) estudou a corrosão microbiológica do aço inoxidável na presença de *E. coli* pelo método eletroquímico, em uma solução de sulfato de sódio. Medidas de polarização potenciodinâmica anódica e polarização potenciodinâmica cíclicas foram realizadas nos substratos na presença e ausência da bactéria. A morfologia da superfície foi monitorada por microscopia ótica, e verificou-se que há a formação de biofilme na superfície do aço e que a corrosão é localizada.

VIDELA (2003) apresenta as principais espécies fúngicas e bacterianas capazes de contaminar combustíveis, emulsões de corte e lubrificantes, apresentados na tabela 3. O autor esclarece que os efeitos da corrosão decorrente de contaminação por bactérias depende do pH e do tipo de microorganismo contaminante dos combustíveis. Por exemplo, a bactéria *Pseudomonas sp.* é capaz de atacar o metal, enquanto o gênero *Serratia marcescens* proporciona condições que passivam a superfície metálica.

Tabela 3. Principais microorganismos capazes de se desenvolver em combustíveis e emulsões de corte. Fonte: Adaptado de VIDELA (2003).

Fungos	Bactérias
<i>Alternaria alternata</i>	<i>Achromobacter spp.</i>
<i>Aspergillus clavatus</i>	<i>Alcaligenes sp.</i>
<i>Aspergillus Niger</i>	<i>Bacillus cereus</i>
<i>Aureobasidium pullulans</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Enterobacter cloacae</i>
<i>Hormocounius resinae</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
<i>Fusarium spp.</i>	<i>Micrococcus citreus</i>
<i>Humicola grisea</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Trichodema sp</i>	<i>Serratia liquefaciens</i>

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação dos substratos metálicos

Os substratos metálicos utilizados foram amostras de aço carbono SAE 1010 e de aço inoxidável austenítico AISI 304, cuja composição elementar está apresentada na tabela 4.

Tabela 4. Composição elementar dos aços estudados.

Elemento	Aço carbono SAE 1010	Aço inoxidável AISI 304
	Teor (m/m)%	Teor (m/m)%
Carbono	0,118	0,08
Silício	0,023	-
Manganês	0,310	2,0
Fósforo	0,020	-
Enxofre	0,016	-
Cromo	0,024	18,00-20,00
Níquel	0,028	8,00-10,50
Molibdênio	0,002	-

Os corpos metálicos foram finamente lixados com lixas de SiC #280, #400, #600, #1200 e polidas com pasta de diamante de 9 μ m, 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m e ¼ μ m. A área das amostras utilizadas nesse estudo está apresentada na tabela 5.

Tabela 5. Áreas das amostras metálicas utilizadas nos ensaios de corrosão de acordo com o combustível avaliado.

Metal	Combustível	Área (mm ²)			
Aço carbono	B5	342,9	632,5	393,8	627,4
	B100	607,4	622,1	409,5	311,5
	Biodiesel mixer	405,9	632,5	602,8	635,0
Aço inoxidável	B5	600,0	494,1	458,2	480,0
	B100	617,7	502,2	441,1	408,3
	Biodiesel mixer	498,8	498,8	631,3	597,0

4.2. Obtenção das amostras de combustível

Biodiesel B100: fornecido por uma usina de biodiesel do Rio Grande do Sul, cuja principal matéria prima é o óleo de soja. A rota de produção é desconhecida.

Biodiesel mixer: fornecido por uma usina de biodiesel do Paraná, cujas matérias primas são metanol, óleo de soja (50%), óleo de algodão (10%) e gordura animal (40%). As especificações do biodiesel são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6. Especificações do biodiesel mixer. Fonte: fornecido pela empresa BsBios.

<i>Característica</i>	<i>Unidade</i>	<i>Limite</i>	<i>Resultados</i>
Aspecto	-	LII*	LII
Massa específica (20°C)	kg/m ³	850-900	875,2
Viscosidade cinemática (40°C)	Mm ² /s	3,0-6,0	4,466
Teor de água, máx.	mg/kg	0,038	0,025
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	11,5
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	150,0
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	97,9
Resíduo de carbono	% massa	0,050	0,03
Cinzas sulfatadas	% massa	0,020	0,007
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	9,3
Sódio+potássio, máx.	mg/kg	5	0,6
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5	0,3
Fósforo, máx.	mg/kg	10	0,1
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	1b
Ponto de entupimento do filtro a frio, máx.	°C	5	3
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,39
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,006
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,163
Índice de iodo	g/100g	Anotar	95
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6	10,6

*LII – Límpido e isento de impurezas

Diesel S500 (B5): comprado em um posto de combustíveis local.

4.3. Ensaio gravimétricos

Os ensaios gravimétricos foram realizados conforme a norma ASTM G31/72. A área das amostras metálicas foi útil para o cálculo do volume mínimo de combustível utilizado, conforme a especificação da norma de 0,20mL/mm² de amostra. A massa das amostras metálicas foi registrada antes e após a imersão nos combustíveis. Por meio dessas duas medidas, foi possível estabelecer a diferença entre as massas inicial e final, também chamada de perda de massa. A perda de massa nessa norma é o principal parâmetro para a medida principal da corrosão.

A taxa de corrosão pode ser calculada por meio da equação 5:

$$taxa\ de\ corrosão = \frac{K \times W}{A \times t \times d}$$

Equação 5. Taxa de corrosão segundo a norma ASTM G31/72

Onde: K = constante tabelada pela ASTM G31 (3,45×10⁶ mpy)

W= perda de massa, em gramas, para ensaios de corrosão generalizada

A= área da amostra em cm²

t= tempo de exposição, em horas

d = densidade da amostra, em g/cm³.

As amostras foram cuidadosamente analisadas para a verificação da existência de produtos de corrosão não aderidos à superfície (que foram retirados por meio de lavagem) e pites. Na presença de pites, a taxa de corrosão é expressa em termos de profundidade de pites, por meio de um microscópio calibrado. A taxa de corrosão, nesses casos, não pode ser expressa em milímetros por ano, mpy, ou em qualquer outra unidade arbitrária porque raramente os pites se difundem de forma uniforme por toda a amostra (ASTM, 2004).

BANCZEK (2008) e ANUNZIATO (2008) ainda apresentam o cálculo da velocidade de corrosão a partir de dados gravimétricos, segundo a equação 6.

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{t \cdot A}$$

Equação 6. Velocidade de corrosão a partir de dados gravimétricos

Onde:

v_{corr} = velocidade de corrosão (g cm⁻² h⁻¹)

t = tempo de imersão da amostra metálica (h)

A = área da amostra (cm²)

Δm = variação de massa (g)

4.4. Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão seguiram o procedimento descrito no fluxograma ilustrado na figura 4.

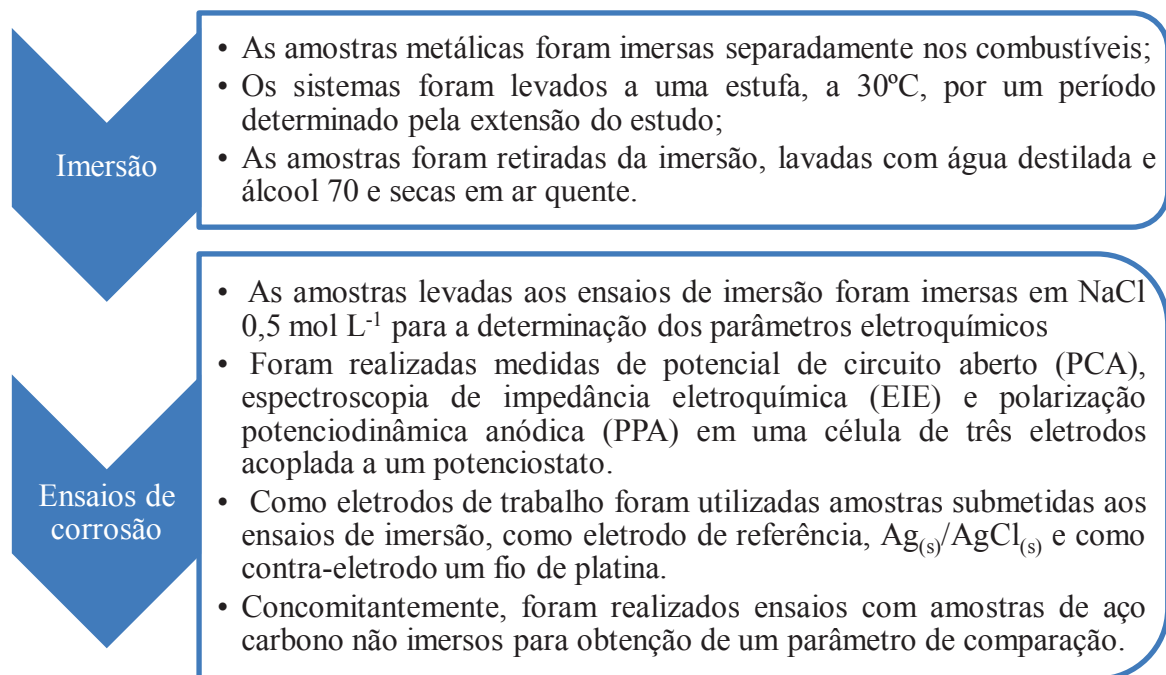


Figura 4. Fluxograma dos ensaios de corrosão.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata para avaliar a reprodutibilidade experimental dos sistemas em sala climatizada a temperatura de (22±2) °C. O processo para a determinação da corrosão realizado nesse estudo teve o registro de patente solicitado sob o número BR 10 2013 020126 0.

4.4.1. *Potencial de circuito aberto*

Um metal que sofre corrosão em uma solução assume um potencial característico, conhecido como potencial de circuito aberto. As extremidades do eletrodo de trabalho (ET), do eletrodo de referência (ER) e do contra-eletrodo (CE) foram conectadas a um multímetro convencional, permitindo a realização das medidas de PCA.

O acompanhamento da variação do PCA com o tempo é recomendado devido aos processos que ocorrem na superfície metálica, tais como a dissolução da película de óxido, a variação da área anodicamente ativa e, em casos específicos, a formação de películas de óxido por precipitação (WOLYNEC, 2003).

Após a determinação do potencial de corrosão, a célula de três eletrodos representada na figura 5 foi transferida para um potenciostato/galvanostato da marca GAMRY para o monitoramento dos últimos 600s de PCA e a realização dos ensaios de EIE e PPA.

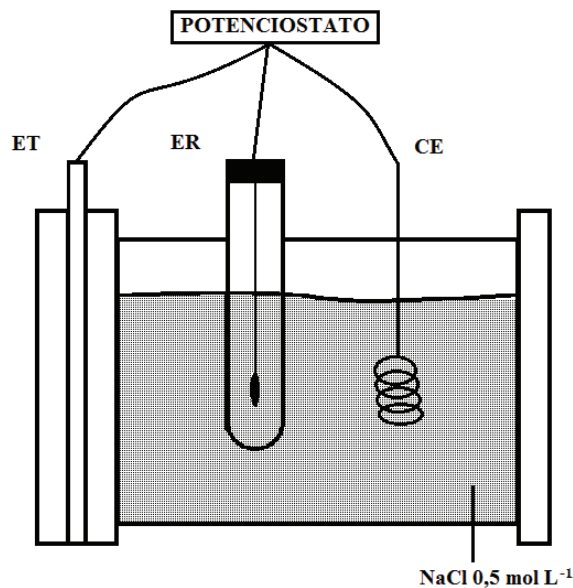


Figura 5. Representação da célula de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos.

4.4.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na técnica de EIE, o potenciostato/galvanostato é calibrado para fornecer um potencial de corrente alternada com diferentes frequências na amostra em estudo. A aplicação de um pequeno potencial em diferentes frequências possibilita estudar as reações de corrosão e estabelecer parâmetros sem que haja a polarização do eletrodo, possibilitando a realização de outras medidas, como as de PPA.

Essas medidas originam representações gráficas úteis para o estudo da corrosão como os diagramas de Nyquist e os diagramas de ângulo de fase de Bode. O diagrama de Nyquist fornece diretamente os valores de impedância imaginária (Z_i) *versus* a impedância real (Z_r) do metal em estudo. Os diagramas de ângulo de fase de Bode consistem na representação de $(-)$ ângulo de fase *versus* o logaritmo da frequência aplicada.

Os sistemas podem ser equivalentes a circuitos elétricos e estabelecer interpretações importantes sobre os processos corrosivos que ocorrem na superfície metálica. Os ensaios foram realizados no potencial de circuito aberto, com uma amplitude de perturbação de potencial de ± 10 mV, na faixa de frequências de 10000 Hz até 0,01Hz, com dez pontos por década.

4.4.3. Polarização potenciodinâmica anódica

Para o estudo da corrosão, é necessário conhecer o comportamento do metal em potenciais diferentes do potencial de corrosão. Para isso, o potenciostato aplica um potencial em relação ao eletrodo de referência, maior ou menor ao potencial de corrosão.

A realização da polarização anódica é realizada tornando o metal mais nobre, ou seja, aplicando potenciais superiores aos potenciais de corrosão (WOLYNEC, 2003).

Pela lei de Tafel, se as condições de reação forem suficientes para a manutenção do potencial de equilíbrio, os valores de potencial de eletrodo (E) e da densidade de corrente de reação (j) obedecem a equação 7 (POURBAIX, 1987):

$$E = a + b \log j$$

Equação 7. Equação de Tafel

Onde:

a = constante obtida experimentalmente

b = declive de Tafel (obtido experimentalmente)

Um diagrama de polarização na forma E *versus* log j é conveniente, pois apresenta a parte em que a equação de Tafel é válida na forma de uma reta, podendo indicar os valores de j_{corr} (densidade de corrente de corrosão) e de E_{corr} (potencial de corrosão) por extrapolação.

Para a realização do estudo da corrosão do aço carbono foi aplicada uma sobretensão de 0,5V a partir do potencial de circuito aberto das amostras estudadas, utilizando a velocidade de varredura de 1 mV/s. Para o aço inoxidável, foi aplicada uma sobretensão de 0,8V nas mesmas condições.

4.5. Monitoramento da morfologia da superfície

A morfologia da superfície foi monitorada por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os ensaios de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) são acoplados ao MEV, sendo possível analisar a composição elementar da liga metálica.

4.6. Ensaios de corrosão microbiológica

Para a realização dos ensaios de corrosão microbiológica anteriormente aos ensaios de

imersão foi realizada a inoculação da bactéria *E. coli* nos combustíveis em estudo. A *E. coli* foi escolhida por se tratar de uma bactéria comum, muito estudada como modelo geral para os mecanismos biológicos das bactérias e por possuírem relatos de contaminação de combustíveis pela sua espécie (VIDELA, 2003). O tempo de imersão foi diminuído para 10 dias em virtude da vida útil da bactéria.

4.6.1. Inoculação da bactéria *E. coli*

A cepa de *E. coli* utilizada foi a ATCC 25922 (150x10⁷ Unidades Formadoras de Colônia) obtida comercialmente. O microorganismo foi inoculado em meio líquido específico para o seu crescimento (meio EC), contendo peptona, lactose, bile bovina, cloreto de sódio, fosfato de potássio dibásico e fosfato de potássio monobásico. Posteriormente, a cepa foi incubada em estufa bacteriológica por 72 horas, a temperatura de 36°C, em pH neutro, para reprodução das mesmas.

Após a preparação do caldo concentrado, foi preparada uma diluição de 1% em B100. As amostras metálicas foram imersas separadamente em aproximadamente 100 mL de combustível contaminado com *E. coli* e mantidas em estufa a 30 ± 2°C pelo período de 10 dias (ensaio de imersão). As amostras foram então lavadas com álcool 70 e água destilada, secas em ar frio e levadas aos ensaios gravimétricos e de corrosão.

A área das amostras metálicas utilizadas na realização dos ensaios de corrosão microbiológica é apresentada na tabela 7.

Tabela 7. Área das amostras metálicas utilizadas nos ensaios de corrosão microbiológica.

<i>Metal</i>	<i>Combustível</i>	<i>Área (mm²)</i>			
Aço carbono	B5	520,73	499,95	496,92	523,74
	B100	531,00	544,81	580,06	547,82
	Biodiesel mixer	626,08	628,16	642,36	624,18
Aço inoxidável	B5	464,00	485,10	552,09	448,40
	B100	431,20	458,28	466,20	715,5
	Biodiesel mixer	496,47	390,08	480,70	436,65

4.7. Ensaios de condutividade direta

Partindo do pressuposto que quando um metal se oxida há a liberação de íons para o meio reacional, as alíquotas de 10 mL de combustível retiradas semanalmente dos ensaios de

imersão foram levadas a um condutivímetro. A maior presença de íons metálicos aumenta a condutividade do sistema, pois os combustíveis geralmente não se dissociam, apresentando baixas condutividades na ausência de íons metálicos.

Para a realização das medidas, foi feita uma adaptação da célula de condutividade devido ao volume limitado de amostra de combustível. O eletrodo foi imerso em um tubo de ensaio que, por sua vez, foi imerso em um eletrólito suporte, conforme representado na figura 6. Os terminais foram conectados a um condutivímetro capaz de realizar medidas em pS m^{-1} .

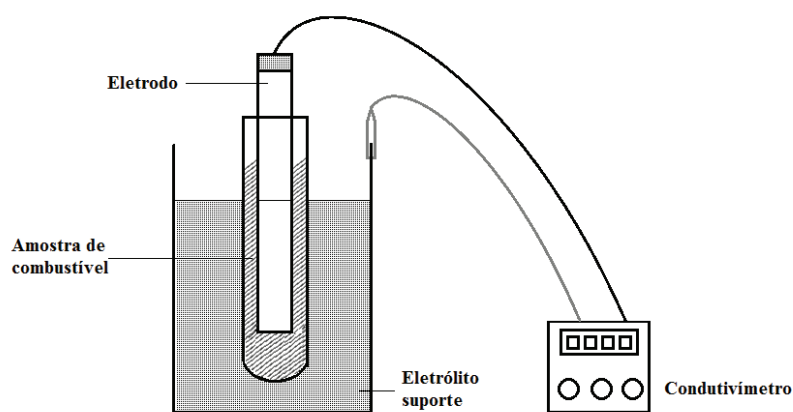


Figura 6. Representação esquemática do equipamento utilizado para as medidas de condutividade direta.

4.8. Ensaios de estabilidade oxidativa

O estudo cinético foi realizado por meio de medidas da condutividade das amostras de combustível em função do tempo, para obtenção de parâmetros cinéticos tais como a ordem de reação, constante de velocidade e energia de ativação, por meio de medidas de estabilidade oxidativa, segundo o proposto por GALLINA (2011) e a norma DIN EN 14112.

O teste acelerado utiliza o equipamento Rancimat®, que conduz o ensaio em temperaturas elevadas, no qual o combustível estudado é submetido a um fluxo de ar. O fluxo de oxigênio oxida a amostra, formando ácidos voláteis que são detectados em uma célula de condutividade, sendo possível a obtenção de uma curva condutividade *vs.* tempo em poucas horas. O esquema geral do aparelho é mostrado na figura 7.

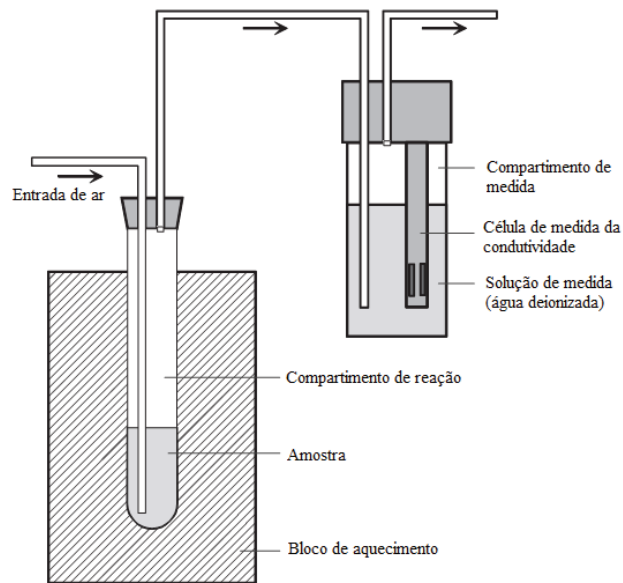


Figura 7. Representação esquemática do funcionamento do Rancimat®. Adaptado de METROHM, 2011.

A curva obtida pelo equipamento possui duas regiões distintas: (a) antes do período de indução, em que ocorre a oxidação da amostra de forma lenta, formando peróxidos e (b) após o período de indução, onde é possível observar um aumento brusco da condutividade, havendo a formação de ácidos carboxílicos voláteis.

Os estudos mostraram que o período de indução repetido em várias temperaturas, entre 50°C e 220°C não varia consideravelmente. Assim PULLEN e SAEED (2012) propõem que o logaritmo de um período de indução é uma função linear da temperatura de teste. Então, por meio de medidas do tempo de indução em várias temperaturas, o gráfico de $\log t$ vs. temperatura pode resultar em uma aproximação do tempo de estocagem do combustível.

As vidrarias foram lavadas com detergente e solução de limpeza, enxaguados com água destilada e mantidas em estufa a 100°C por 24 h antes da realização de cada ensaio. Foram utilizados 3,0g de combustível para cada ensaio, pesado em balança analítica. Cada ensaio foi realizado em triplicata para a obtenção dos tempos de indução.

Para realização do estudo sobre a influência do metal na cinética de oxidação do biodiesel, foram realizadas medidas na presença e ausência do metal em estudo, nas temperaturas de 100, 110, 120 e 130°C. As amostras metálicas foram lixadas e polidas com pasta de diamante, e a área aproximada dessas foi de 1 cm², devido ao tamanho do compartimento de reação do equipamento. A partir destas medidas, é possível avaliar parâmetros como a energia de ativação na presença e ausência dos metais em estudo e o

tempo de indução nas mesmas condições.

Há a possibilidade de se obter dados sobre a cinética do metal em estudo por meio da diminuição das curvas experimentais. Ou seja, pela comparação do sistema contendo metal com um sistema de biodiesel puro se obtém uma curva condutividade em função do tempo para um determinado metal. O estudo cinético então pode proceder no sentido de obter informações sobre a oxidação do metal em meio combustível.

O tratamento de dados foi realizado considerando que, a partir do tempo de indução as reações ocorrem com velocidade considerável para a realização do estudo cinético. Sendo assim, as condutividades foram relacionadas com a concentração dos reagentes, sendo testados os três modelos cinéticos (de ordem zero, primeira e segunda ordem).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Ensaios de estabilidade oxidativa

5.1.1. Biodiesel B100

As curvas de condutividade vs. tempo obtidas para o biodiesel B100 via Rancimat® são apresentadas na figura 8. Foram realizados experimentos para o *biodiesel* e para os sistemas *biodiesel + aço carbono* e *biodiesel + aço inoxidável*. Na tentativa de estabelecer parâmetros do metal em estudo, a diminuição das duas curvas experimentais fornece os dados sobre o comportamento do metal no combustível.

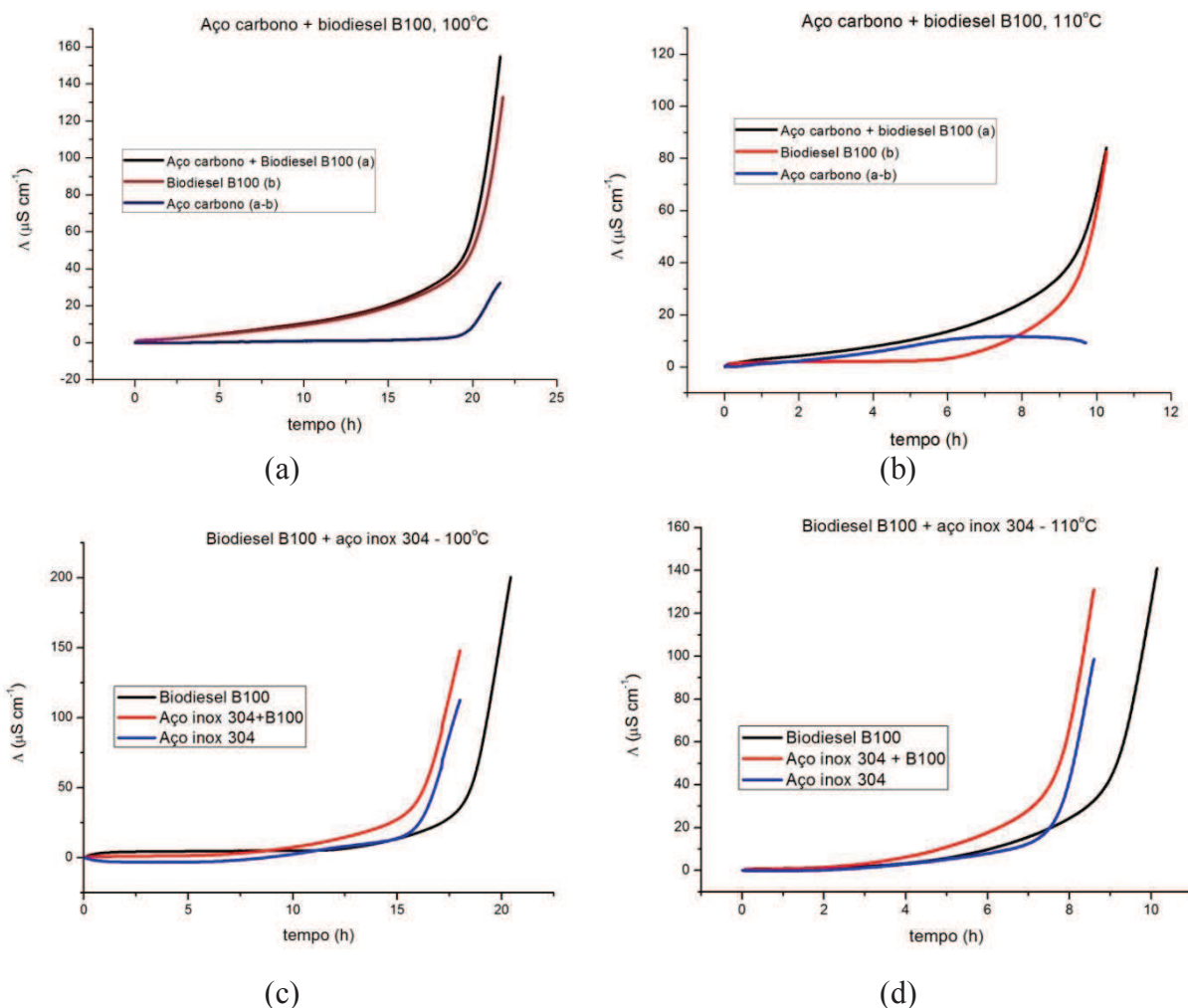


Figura 8. Curvas de condutividade vs. tempo para o biodiesel B100 (a) com aço carbono, 100°C; (b) com aço carbono, 110°C; (c) com aço inoxidável, 100°C e (d) com aço inoxidável, 110°C.

A análise da figura 8 mostra que a presença de aço carbono diminui as condutividades do sistema. No entanto, a presença de aço inoxidável mostrou efeito contrário, aumentando as condutividades do sistema de forma mais brusca, ou seja, a presença do aço inoxidável deve diminuir o tempo de indução do biocombustível, podendo se assumir que este metal possui maior efeito catalítico na oxidação do combustível. A diminuição das duas curvas para obtenção de parâmetros cinéticos sobre o metal, no entanto, não teve reprodutibilidade nas diferentes temperaturas.

Os resultados obtidos para os valores de condutividade do aço carbono podem ser explicados devido ao fato de que as medidas obtidas pelo Rancimat® não se processam no compartimento onde ocorrem as reações de auto-oxidação, somente a condutividade dos produtos voláteis é monitorada no eletrodo. Na presença do metal, as reações de decomposição do combustível são catalisadas, mas não é possível afirmar que a diferença entre as condutividades dos dois sistemas (*biodiesel* e *biodiesel + metal*) seja devido à presença do metal, uma vez que no compartimento de reação há a sobreposição de várias reações.

Sendo assim, não é possível obter dados cinéticos do metal utilizando a técnica de diminuição das curvas de condutividade. Os ensaios então procederam no sentido de estabelecer parâmetros sobre o biocombustível e a influência dos metais – aço carbono SAE 1010 e aço inoxidável AISI 304 – no tempo de estocagem e na cinética de oxidação das amostras de biodiesel testadas.

Os valores de tempo de indução para os sistemas em estudo estão apresentados na tabela 8. A análise desses valores mostra que as amostras contendo aço inoxidável proporcionaram uma maior diminuição do tempo de indução das amostras de biodiesel, reforçando a conclusão de que o aço inoxidável possui maior efeito catalítico na oxidação do combustível. Os resultados estão de acordo com os valores experimentais encontrados por RUSSO (2013) que realizou o estudo do efeito desses metais no perfil oxidativo de biodiesel de soja.

Na temperatura de 110°C, todas as amostras estudadas estabeleceram o limite de 6h previsto pela resolução da ANP. Como se tratam de amostras comerciais sabe-se que há a adição de antioxidantes que aumentam o período de indução do biocombustível. Os antioxidantes podem atuar de duas maneiras: quebrando as cadeias de hidrocarbonetos, impedindo a formação de radicais livres ou decompondo hidroperóxidos, convertendo-os a

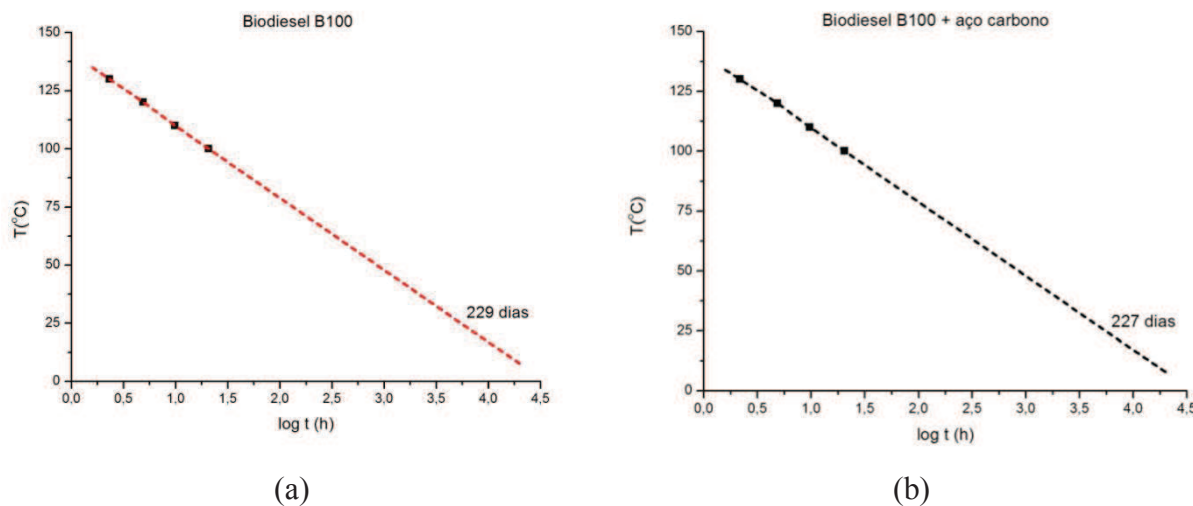
alcoóis. Nos dois casos os antioxidantes são consumidos para impedir os processos de auto-oxidação (PULLEN e SAEED, 2012).

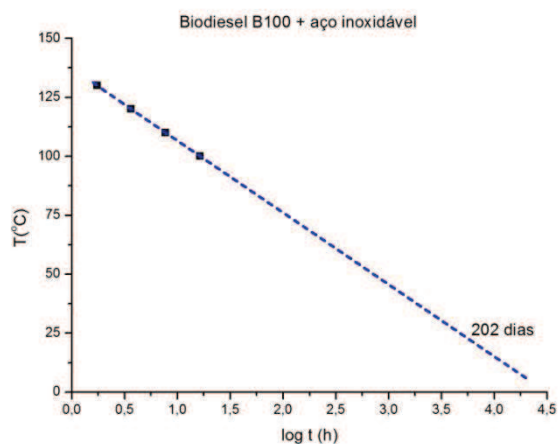
Tabela 8. Tempos de indução obtidos para o biodiesel B100 pelo Rancimat®.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>		
	Aço carbono + B100	Aço inox + B100	B100
130	(2,185±0,050)	(1,746±0,055)	(2,308±0,030)
120	(4,600±0,260)	(3,645±0,021)	(4,684±0,203)
110	(9,368±0,478)	(7,716±0,138)	(9,438±0,435)
100	(19,300±1,350)	(16,430±0,0530)	(19,842±1,176)

Neste caso, a adição de antioxidantes no biocombustível não impediu a redução do tempo de indução das amostras na presença dos metais, mas garantiu o cumprimento da resolução prevista em território brasileiro. Os limites foram mantidos mesmo quando o metal possui uma grande capacidade de acelerar as reações de auto-oxidação. As amostras contendo aço inoxidável apresentaram um tempo de indução significativo (7,71h).

Os dados da tabela 8 servem como base para a estimativa do tempo de estocagem do biocombustível à temperatura ambiente na presença dos diferentes materiais metálicos. O gráfico da temperatura (T) vs. log t servem como base para a extrapolação do tempo de indução do biocombustível à 25°C. Os resultados das extrapolações são apresentados na figura 9.





(c)

Figura 9. Extrapolação dos tempos de indução para as amostras de biodiesel B100 (a) puro; (b) com aço carbono e (c) com aço inoxidável.

Os resultados das extrapolações mostram que o biodiesel B100 suporta 229 dias, a 25°C, sem alteração de suas propriedades iniciais devido a processos de oxidação. Na presença de aço carbono, há uma pequena diminuição, para 227 dias enquanto essa diminuição é muito mais pronunciada na presença de aço inoxidável, cuja resistência do biodiesel é estimada em 202 dias. Isso indica que, embora os metais possam ser considerados compatíveis para o armazenamento do biocombustível, o aço carbono, quando comparado ao aço inoxidável, em um teste de oxidação acelerada possui uma menor capacidade de alterar as propriedades do biodiesel de soja.

É conhecido que o aço carbono sofre corrosão generalizada, formando produtos de corrosão em toda a extensão do metal rapidamente, enquanto que o aço inoxidável sofre corrosão localizada. Os produtos da corrosão do aço carbono têm maior capacidade de contaminar o biodiesel, diminuindo a compatibilidade metal/combustível (GENTIL, 2003).

A extrapolação considera um teste de oxidação acelerada para a estimativa de um tempo máximo de estocagem do biodiesel sem que este sofra alterações significativas em sua composição. Sendo assim, embora os dados sugiram que o aço carbono é mais compatível com o biodiesel B100, não é possível prever, nestes ensaios, os efeitos que os produtos da corrosão dos metais causariam no biocombustível.

5.1.1.1. Determinação dos parâmetros cinéticos

A partir dos tempos de indução, as medidas de condutividade vs. tempo foram úteis

para o cálculo dos parâmetros cinéticos do biocombustível e avaliação da influência dos metais. Foram testados os modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordens, representados nas equações 1, 2 e 3. Os resultados são apresentados na figura 7.

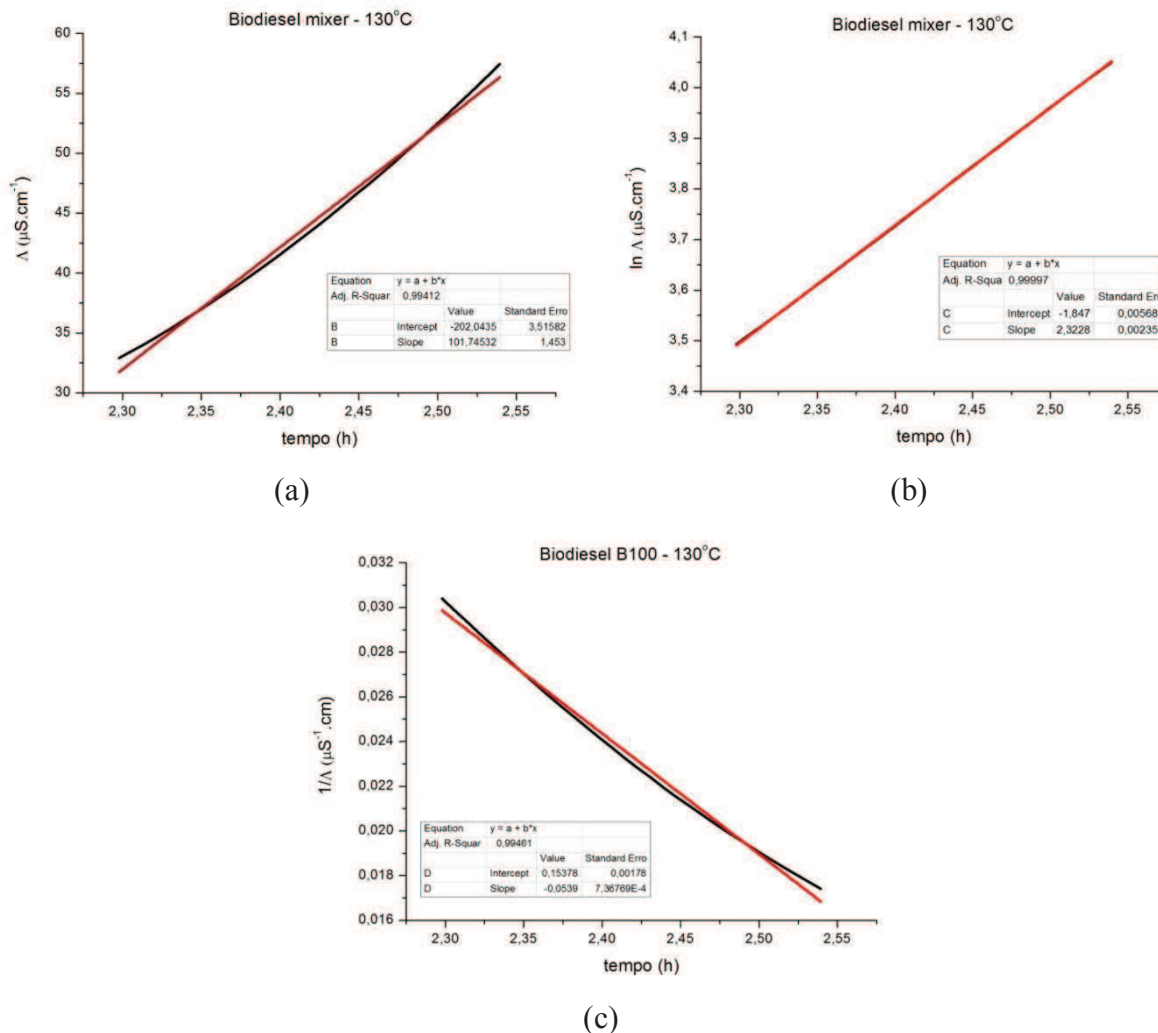


Figura 10. Comportamento cinético para o biodiesel B100, a 130°C; modelos (a) de ordem zero; (b) de primeira ordem e (c) de segunda ordem.

Conforme as figuras 10 (a), (b) e (c) observa-se que o biodiesel obteve o melhor coeficiente de correlação no modelo de primeira ordem ($R=0,99997$). Para que seja validado este comportamento, foi realizado o teste nas temperaturas de 120°C, 110°C e 100°C, obtendo os coeficientes de correlação apresentados na tabela 9.

Observa-se, pelos dados da tabela 9 que o biodiesel possui os melhores coeficientes de correlação no modelo de primeira ordem em todas as temperaturas estudadas. Sendo assim, é possível, a partir dos dados dos coeficientes angulares das retas do modelo de primeira ordem, conhecer as constantes de velocidade a cada temperatura.

Tabela 9. Coeficientes de correlação para os modelos cinéticos do biodiesel B100.

Temperatura (°C)	Ordem zero	Primeira ordem	Segunda ordem
130	0,9941	0,9999	0,9946
120	0,9987	0,9999	0,9975
110	0,9992	0,9999	0,9980
100	0,9998	0,9999	0,9997

Tabela 10. Constantes de velocidade para o biodiesel a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	k ($\mu\text{S.h}^{-1}$)	$1/T$ (K^{-1})
130	2,3228	0,00248
120	1,6322	0,00251
110	0,9688	0,00261
100	0,4881	0,00268

Com os dados apresentados na tabela 10, é possível construir o gráfico de $\ln k$ vs. $1/T$, apresentado na figura 11:

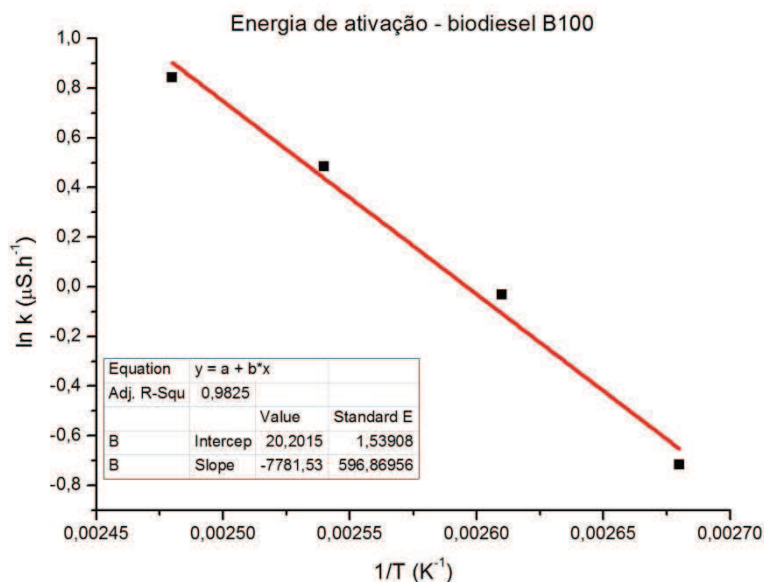


Figura 11. Determinação da energia de ativação do biodiesel comercial B100.

O modelo ajustado representa 98,25% dos casos. Multiplicando o coeficiente angular da reta pela constante dos gases ($R=8,314 \text{ kJ mol}^{-1}$) é possível obter o valor de $64,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a energia de ativação do biodiesel B100 (equação 4).

Os valores de energia de ativação reportados na literatura estão entre 30 e 110 kJ mol^{-1} , dependendo da matéria prima utilizada na produção do biodiesel e conforme a adição ou não de antioxidantes no biocombustível. Para o biodiesel de soja, BORSATO *et al* (2012) encontraram uma energia de ativação de $36,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ sem a adição de antioxidantes. Considerando que o biodiesel comercial é adicionado de antioxidantes, é possível estimar a

energia de ativação por esse método de estudo.

O mesmo tratamento de dados foi realizado para o sistema biodiesel+ aço carbono e biodiesel + aço inoxidável. Obtendo a cinética de reação de primeira ordem, têm-se os resultados apresentados na tabela 11:

Tabela 11. Constantes de velocidade para o sistema biodiesel B100 + metal a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$k_{B100+aço\ carbono} (\mu S.h^{-1})$	$k_{B100+aço\ inoxidável} (\mu S.h^{-1})$	$1/T (K^{-1})$
130	2,1434	2,3459	0,00248
120	1,9049	1,3882	0,00251
110	1,1486	1,1400	0,00261
100	0,6841	0,6739	0,00268

Os gráficos para o cálculo da energia de ativação são apresentados na figura 12:

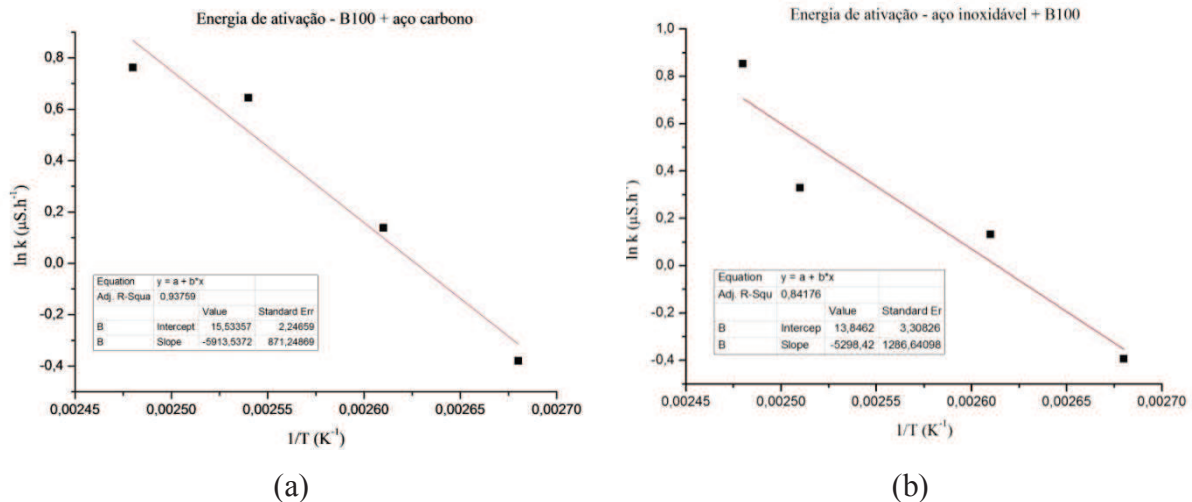


Figura 12. Determinação da energia de ativação do biodiesel comercial B100 na presença de (a) aço carbono SAE 1010 e (b) aço inoxidável AISI 304.

Utilizando os coeficientes angulares das retas, foram obtidos os valores de energia de ativação para os diferentes sistemas. Os resultados estão expressos de forma resumida na tabela 12.

Tabela 12. Energias de ativação obtidas para os sistemas estudados.

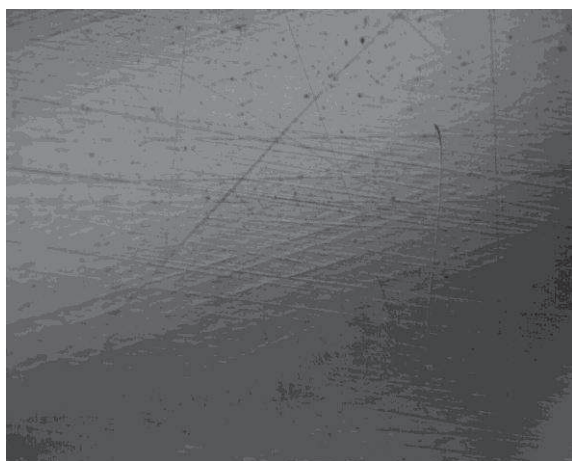
Sistema	Energia de ativação ($kJ mol^{-1}$)
Biodiesel B100	64,69
B100 + aço carbono	46,97
B100 + aço inoxidável	44,05

Comparando os resultados de energia de ativação dos sistemas, B100, B100 + aço carbono e B100+ aço inoxidável, pode-se verificar que a presença do metal no meio reacional permitiu a diminuição da energia de ativação nos dois casos. A diminuição, entretanto, foi mais pronunciada no aço inoxidável, sugerindo que a presença dessa liga acelera os processos de auto-oxidação.

De acordo com a tabela 12, entre as ligas metálicas estudadas, o aço inoxidável é capaz de diminuir a energia de ativação em aproximadamente 20 kJ mol^{-1} , enquanto o aço carbono possui essa capacidade de redução é menor, de 17 kJ mol^{-1} . Isso indica que, na presença de aço inoxidável é necessária uma menor energia para dar início as reações de auto-oxidação do metal. Esses resultados estão de acordo com os tempos de indução mostrados na tabela 8 e com a estimativa do tempo de estocagem do biodiesel.

As mudanças na morfologia da superfície dos metais expostos aos ensaios de estabilidade oxidativa foram monitoradas por MO. As micrografias das amostras de aço carbono SAE 1010 e aço inoxidável AISI 304 são apresentadas na figura 13.

A análise da morfologia das superfícies metálicas permite a verificação de que o contato da superfície metálica com o biodiesel durante os processos de auto-oxidação degrada a superfície metálica. O contato com o biocombustível, mesmo por poucas horas, foi capaz de causar pequenos pontos de corrosão ao metal.



(a)



(b)

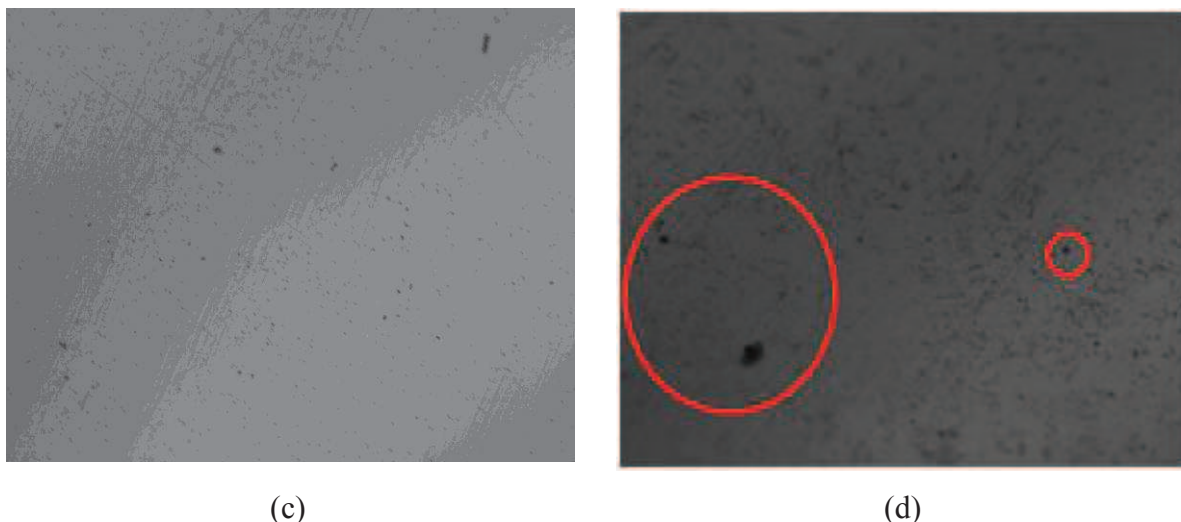


Figura 13. Micrografias das superfícies metálicas estudadas no teste de oxidação acelerada (a) aço carbono antes do ensaio; (b) aço carbono após o ensaio; (c) aço inoxidável antes do ensaio e (d) aço inoxidável após o ensaio. Aumento 200x.

É possível observar que o aço carbono (figura 13(a)) antes do ensaio possuía poucas irregularidades. O ensaio no equipamento Rancimat® possibilitou que o meio combustível atacasse a superfície, evidenciado pelos produtos de corrosão mostrados na figura 13(b). A extensão do ataque corrosivo não foi mais pronunciada devido ao baixo tempo de exposição do metal com o biodiesel degradado, uma vez que finalizado os ensaios, as amostras metálicas foram imediatamente retiradas do meio reacional.

Na superfície do aço inoxidável (figura 13(c)) é possível observar pequenos pontos residuais, não retirados pelo processo de preparação do substrato. O ensaio no Rancimat® permitiu que esses pontos aumentassem de tamanho, dando início aos processos de oxidação da liga metálica. Novamente, as amostras foram imediatamente retiradas do meio, impedindo o maior ataque corrosivo do metal.

Em um teste de oxidação acelerada não é possível obter os parâmetros sobre a extensão das reações de corrosão, visto que o contato entre metal e combustível é limitado a algumas horas. Para a realização de ensaios de corrosão de ligas metálicas, é necessária a realização de testes que prolonguem o contato metal/combustível.

5.1.2. Biodiesel mixer

A fim de verificar a diferença na estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de soja

com uma amostra contendo diferentes óleos como matéria-prima, os ensaios de oxidação acelerada foram realizados com as amostras de biodiesel mixer. As curvas de condutividade vs. tempo para os sistemas estudados são apresentadas na figura 14.

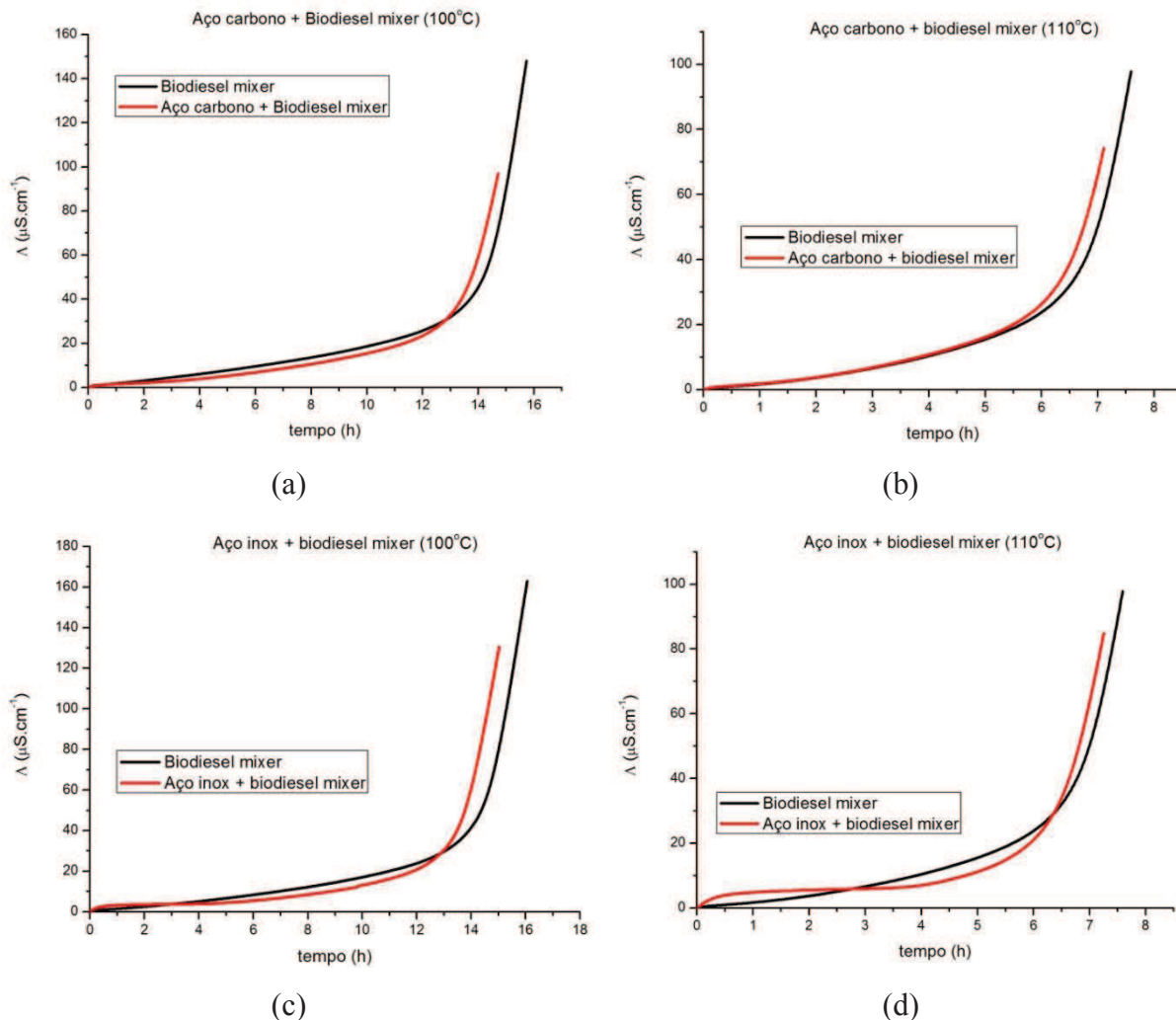


Figura 14. Curvas de condutividade vs. tempo para o biodiesel mixer (a) com aço carbono, 100°C; (b) com aço carbono, 110°C; (c) com aço inoxidável, 100°C e (d) com aço inoxidável, 110°C.

Os perfis das curvas apresentadas na figura 14 são semelhantes às curvas apresentadas na figura 8. É possível observar, pelas figuras 14 (a) e 14(b) que a presença de aço carbono no biodiesel mixer faz com que o biocombustível apresente comportamento semelhante à adição de aço inoxidável, apresentando maiores condutividades antes mesmo da amostra de biodiesel. Nesse caso, é possível sugerir que os dois substratos metálicos possuem efeitos catalíticos semelhantes na oxidação do biocombustível.

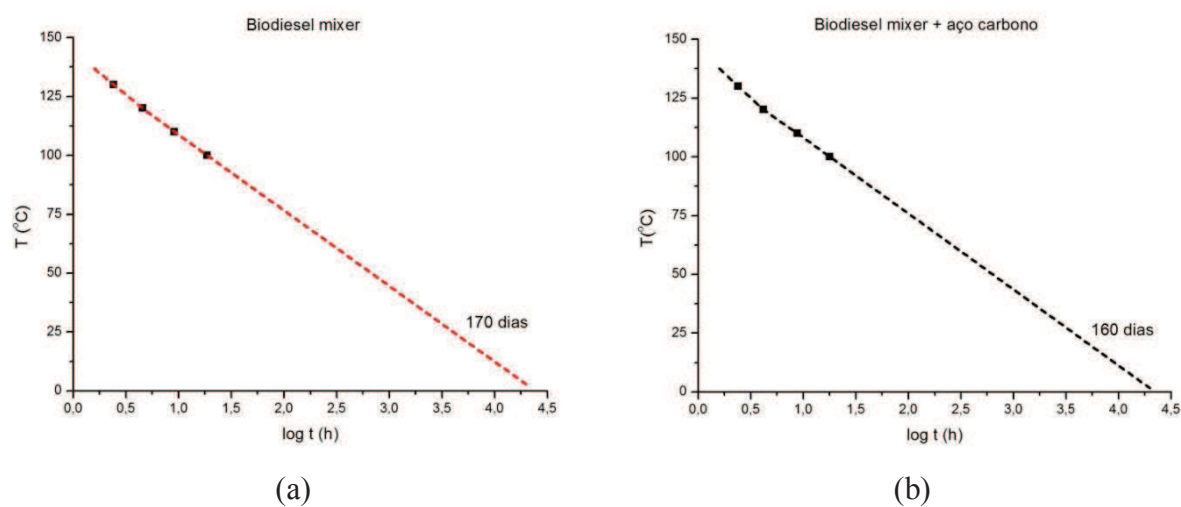
Os resultados obtidos de tempos de indução para o biocombustível na presença e

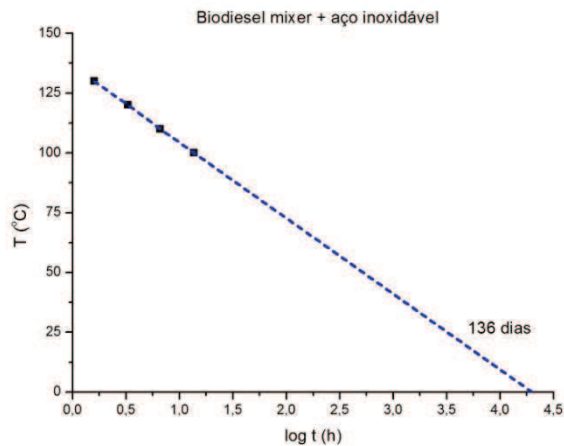
ausência das amostras metálicas estão apresentados na tabela 13. As amostras de aço inoxidável proporcionaram uma maior diminuição no tempo de indução do biodiesel, em todas as temperaturas estudadas. É possível sugerir, então, que o aço inoxidável possui um maior efeito catalítico na oxidação do biodiesel independentemente da matéria-prima inicial que se utiliza para a produção do biocombustível e que o aço carbono deve se assemelhar ao aço inoxidável na catálise das reações de auto-oxidação do biodiesel mixer.

Tabela 13. Tempos de indução obtidos para o biodiesel mixer pelo Rancimat®.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>		
	Aço carbono + mixer	Aço inox + mixer	Mixer
130	(1,663±0,0550)	(1,593±0,0550)	(1,706±0,0305)
120	(3,326±0,1474)	(3,033±0,0986)	(3,503±0,1006)
110	(6,690±0,1664)	(6,623±0,0960)	(7,010±0,0655)
100	(13,790±0,2982)	(13,706±0,1985)	(13,833±1,2411)

A estimativa do tempo de estocagem do biodiesel mixer à 25°C é apresentada na figura 15.





(c)

Figura 15. Estimativa dos tempos de estocagem de amostras de biodiesel mixer (a) puro; (b) em contato com aço carbono e (c) em contato com aço inoxidável.

Os resultados do biodiesel mixer diferem dos resultados obtidos para o biodiesel B100 devido à composição química dos óleos iniciais. As gorduras animais possuem em sua composição maior variedade de ácidos graxos. Enquanto o óleo de soja é composto principalmente por ácidos graxos cuja composição é C16:0; C18:1 e C18:2, o sebo bovino é composto por C16:0; C16:1; C18:0; C18:1; C18:2 e C18:3 (LEUNG *et al*, 2010). Isso indica que o biodiesel composto por gordura animal possui maior número de insaturações, tornando-se mais vulnerável aos processos de oxidação das cadeias carbônicas.

Com relação à diminuição do tempo de estocagem, novamente os metais estudados apresentaram efeito catalítico na degradação do biodiesel. Os resultados experimentais permitem estimar que o biodiesel mixer resiste a 170 dias sem que haja a alteração nas propriedades devido a processos de oxidação. A presença de aço carbono diminui este tempo para 160 dias, enquanto que a presença de aço inoxidável reduz o tempo de estocagem do biocombustível para 136 dias.

5.1.2.1. Determinação dos parâmetros cinéticos

Para o biodiesel mixer, o mesmo tratamento de dados realizado para o biodiesel B100 foi aplicado para a obtenção dos parâmetros cinéticos. Foram testados os modelos de ordem zero, primeira e segunda ordem. Os gráficos dos diferentes modelos cinéticos para o biodiesel mixer, a 130°C, encontram-se na figura 16.

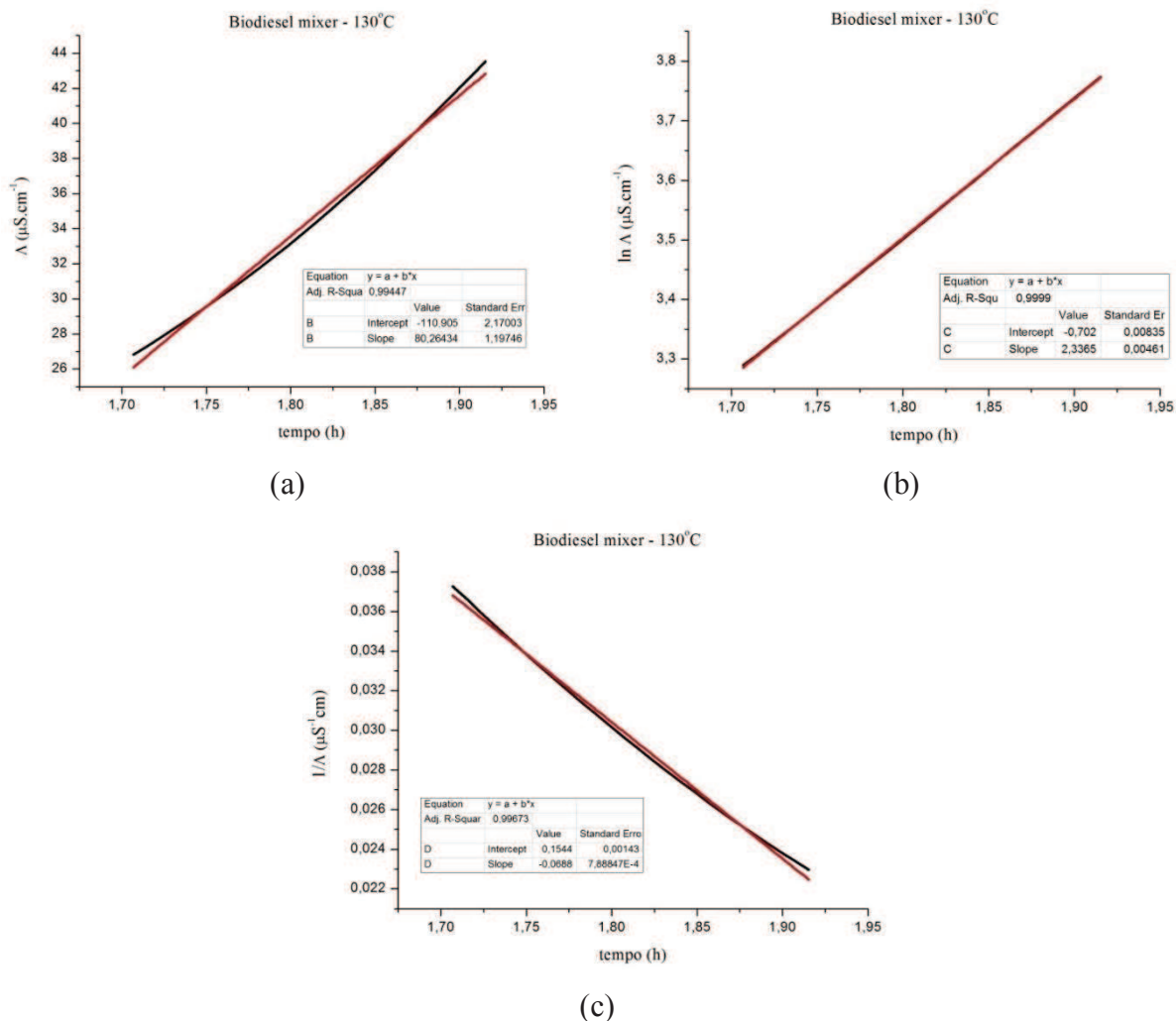


Figura 16. Comportamento cinético do biodiesel mixer a 130°C; modelo (a) de ordem zero; (b) de primeira ordem e (c) de segunda ordem.

A análise das figuras 16 (a, b e c) permite observar que o modelo cinético mais adequado para o biodiesel mixer é de primeira ordem, pois possui o maior coeficiente de correlação ($R^2=0,9999$). O comportamento cinético do biocombustível não é alterado devido à mudança de matéria-prima. Os valores de coeficiente de correlação foram semelhantes aos obtidos para o biodiesel B100, conforme evidencia a tabela 14.

Tabela 14. Coeficientes de correlação para o biodiesel mixer a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	R^2		
	Ordem zero	Primeira ordem	Segunda ordem
130	0,9944	0,9999	0,9967
120	0,9964	0,9997	0,9991
110	0,9957	0,9995	0,9891
100	0,9954	0,9981	0,9777

Considerando o modelo de primeira ordem para o comportamento cinético do biodiesel mixer e obtendo as constantes de velocidade pelos coeficientes angulares das retas obtidas (tabela 15) foi possível estimar a energia de ativação do biodiesel mixer a partir do gráfico representado na figura 17.

Tabela 15. Valores de constantes de velocidade para o biodiesel mixer a diferentes temperaturas utilizando o modelo de primeira ordem.

Temperatura (°C)	k ($\mu\text{S}\cdot\text{h}^{-1}$)	$1/T$ (K^{-1})
130	2,3365	0,00248
120	1,4067	0,00251
110	1,1432	0,00261
100	0,7259	0,00268

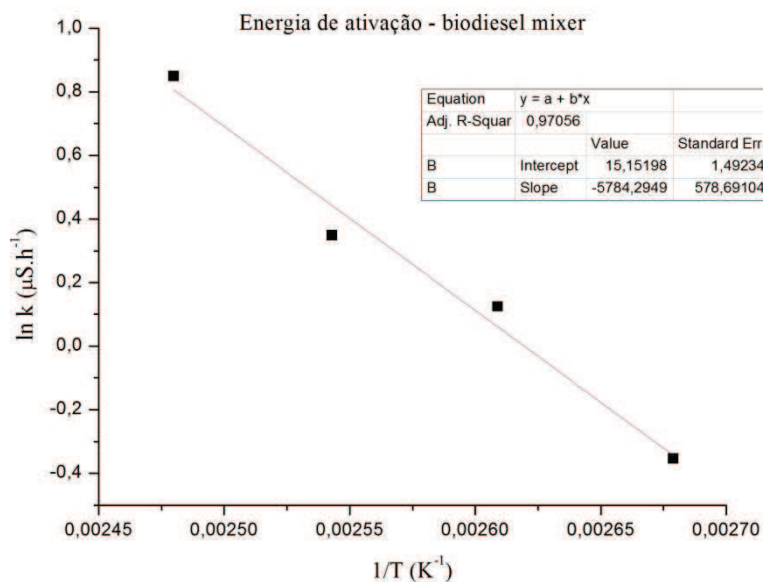


Figura 17. Determinação da energia de ativação para o biodiesel mixer

Multiplicando o coeficiente angular da reta obtida no gráfico representado na figura 17 pela constante dos gases ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1}$), tem-se que a energia de ativação do biodiesel mixer é de $48,09 \text{ kJ mol}^{-1}$.

O mesmo tratamento de dados foi realizado na presença de aço carbono SAE 1010 e aço inoxidável AISI 304 para avaliar a influência dos metais. Obtendo os melhores coeficientes de correlação aplicando o modelo de primeira ordem, as constantes de velocidade são apresentadas na tabela 16, a cada temperatura.

Tabela 16. Coeficientes de correlação para o biodiesel mixer na presença de metais, utilizando o modelo de primeira ordem.

Temperatura (°C)	$k_{\text{aço carbono} + \text{mixer}} (\mu\text{S}\cdot\text{h}^{-1})$	$k_{\text{aço inox} + \text{mixer}} (\mu\text{S}\cdot\text{h}^{-1})$	$1/T (\text{K}^{-1})$
130	2,0351	2,5980	0,00248
120	1,6638	1,7157	0,00254
110	1,0991	1,2640	0,00261
100	0,6815	0,7896	0,00268

Os gráficos obtidos na figura 18 permitem obter os valores de 46,09 kJ mol⁻¹ para o biodiesel mixer na presença de aço carbono e 48,06 kJ mol⁻¹ para o biodiesel mixer na presença de aço inoxidável. Os resultados de energia de ativação estão apresentados de forma resumida na tabela 17.

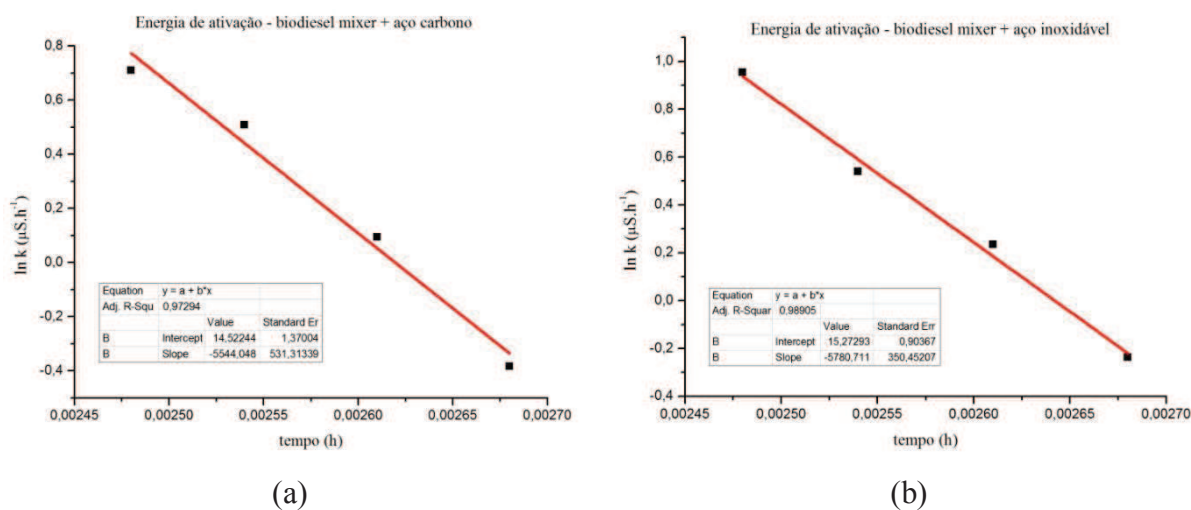


Figura 18. Determinação da energia de ativação para o biodiesel mixer (a) na presença de aço carbono e (b) na presença de aço inoxidável.

Tabela 17. Energias de ativação para o biodiesel mixer.

Sistema	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)
Biodiesel mixer	48,09
Biodiesel mixer + aço carbono	46,09
Biodiesel mixer + aço inoxidável	48,06

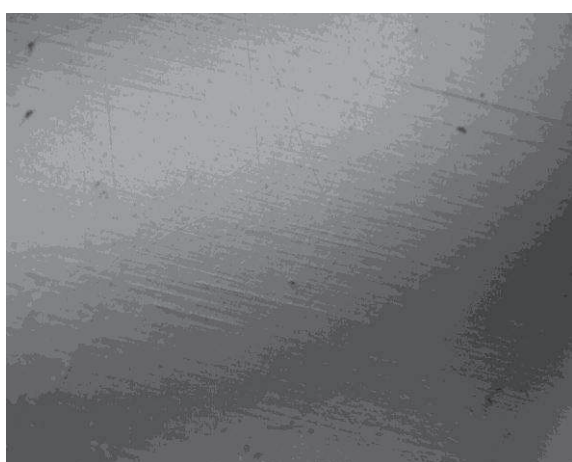
Os resultados obtidos estão de acordo com os tempos de indução observados. O biodiesel mixer possui uma maior capacidade de degradação, quando comparado ao biodiesel B100, tendo uma menor energia de ativação – ou seja, é necessário fornecer uma menor quantidade de energia para dar início aos processos de degradação do biodiesel. Isso pode ser atribuído à natureza química da matéria-prima, mais variada e com maior número de

insaturações. A catálise das reações de auto-oxidação na presença do metal foi mais branda, verificável pela baixa diminuição da energia de ativação nos dois sistemas quando comparado ao biocombustível.

Assim como nos ensaios com biodiesel B100, a morfologia das superfícies metálicas utilizadas nos ensaios com biodiesel mixer foi avaliada por MO, antes dos ensaios e imediatamente após o término dos experimentos. As micrografias óticas são apresentadas na figura 19.

As figuras 19 (b) e 19 (d) permitem a observação de pequenas regiões onde houve o ataque corrosivo do metal. Assim como nos ensaios com biodiesel B100, a imersão dos metais em estudo no biodiesel mixer é capaz de oxidar o metal. No entanto, as micrografias não fornecem dados importantes sobre o processo corrosivo, como o tipo de corrosão e parâmetros importantes para a determinação da necessidade de proteção, como a taxa de corrosão.

Para a avaliação da corrosão do metal os ensaios foram prolongados, para que o combustível permanecesse em contato com as amostras metálicas por tempo suficiente para que ocorressem os processos corrosivos. O ensaio gravimétrico, ou de “perda de massa” é comumente utilizado para a determinação da taxa de corrosão em meio combustível. Sendo assim, este ensaio foi realizado por um período de 57 dias, utilizando amostras metálicas de aço carbono SAE 1010 e aço inoxidável AISI 304 e amostras de combustíveis de biodiesel B100, biodiesel mixer e diesel comercial S500 (B5).



(a)



(b)

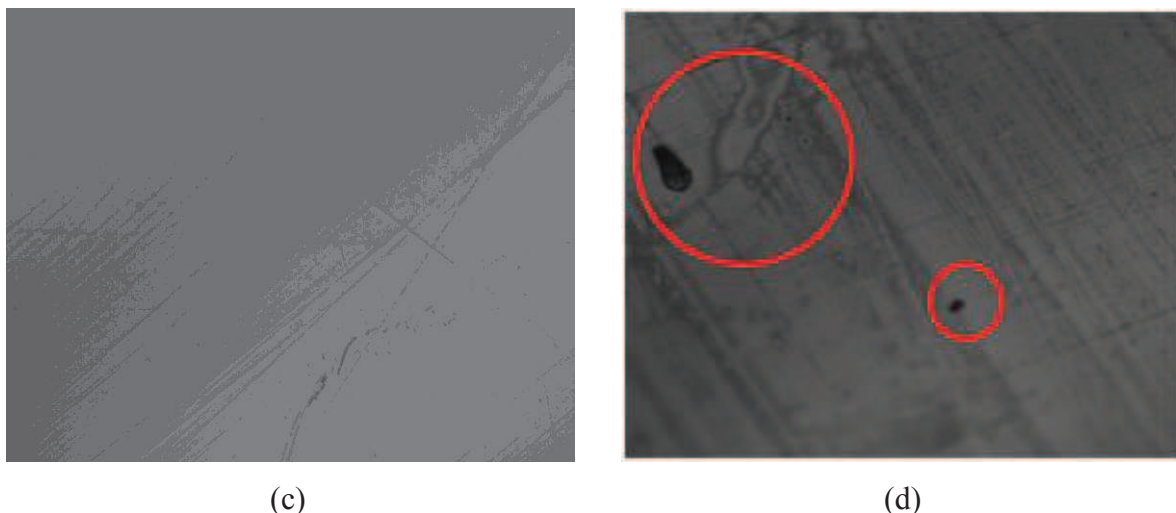


Figura 19. Micrografias óticas das amostras metálicas utilizadas nos ensaios de estabilidade oxidativa (a) aço carbono antes do ensaio; (b) aço carbono após o ensaio; (c) aço inoxidável antes do ensaio e (d) aço inoxidável após o ensaio. Aumento 200x.

5.2. Ensaio gravimétrico

Na tabela 18 são apresentados os valores das diferenças de massas obtidas pelo ensaio gravimétrico seguindo a norma ASTM G31/72 e a velocidade de corrosão, calculada conforme a equação 6.

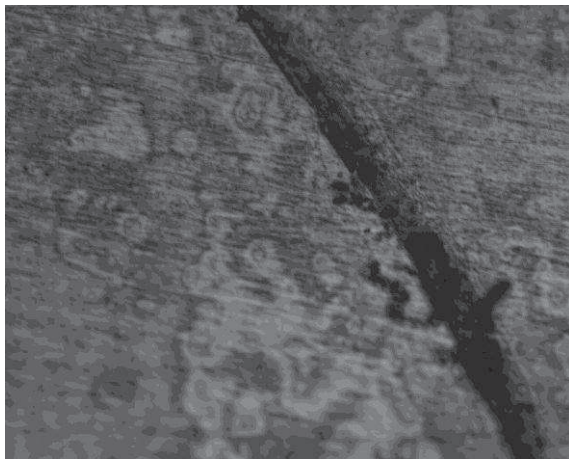
Seguiu-se o procedimento descrito na norma, anteriormente ao cálculo da taxa de corrosão das amostras metálicas foi realizada a cuidadosa inspeção da superfície metálica para a verificação da existência de pites. Na presença de pites, a taxa de corrosão não pode ser expressa nos termos das unidades mpy ou mm/ano, uma vez que este parâmetro só pode ser calculado nos casos em que a corrosão da liga metálica é uniforme.

As amostras de aço carbono possuíam regiões de ataque por toda a superfície metálica, não havendo evidências de ataque localizado. Já as amostras de aço inoxidável possuíam uma aparência mais homogênea, inclusive com pouca evidência de ataque corrosivo. A análise visual não permitiu a avaliação do tipo de corrosão sofrido pelo aço inoxidável.

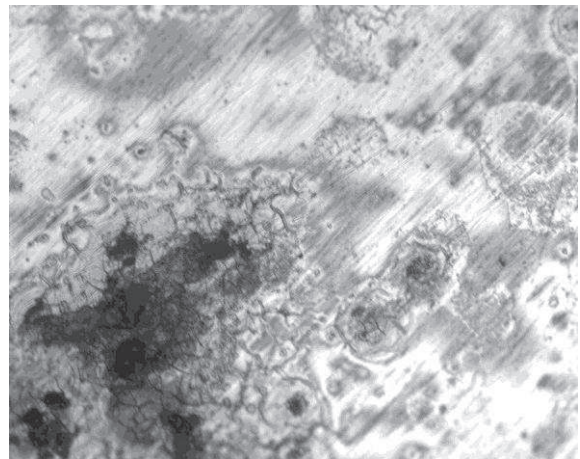
As amostras metálicas foram levadas ao microscópio ótico para avaliação da morfologia da superfície e avaliação do tipo de corrosão dos metais em estudo, conforme apresentado pela figura 20.

Tabela 18. Massas das amostras metálicas obtidas por ensaio gravimétrico.

<i>Substrato metálico</i>	<i>Combustível</i>	Δm (g)	v_{corr} ($g\ cm^{-2}\ h^{-1}$)	
Aço carbono	B5	$5,9 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-6}$	
		$3,9 \times 10^{-3}$	$4,51 \times 10^{-7}$	
		$1,4 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-7}$	
		$1,4 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-7}$	
				$(5,33 \times 10^{-7} \pm 4,99 \times 10^{-7})$
	B100	$5,9 \times 10^{-3}$	$7,07 \times 10^{-7}$	
		$2,8 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-7}$	
		$-4,1 \times 10^{-3}$	$-7,32 \times 10^{-7}$	
		$1,3 \times 10^{-3}$	$3,06 \times 10^{-7}$	
				$(1,52 \times 10^{-7} \pm 6,17 \times 10^{-7})$
	Biodiesel Mixer	$3,0 \times 10^{-4}$	$5,41 \times 10^{-8}$	
		$7,4 \times 10^{-3}$	$8,58 \times 10^{-7}$	
$6,9 \times 10^{-3}$		$8,37 \times 10^{-7}$		
$-0,0828$		$-9,53 \times 10^{-6}$		
			$(-1,94 \times 10^{-6} \pm 5,07 \times 10^{-7})$	
Aço inoxidável	B5	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,65 \times 10^{-8}$	
		$-0,7 \times 10^{-3}$	$-1,44 \times 10^{-6}$	
		$-9,0 \times 10^{-4}$	$-1,43 \times 10^{-7}$	
		$1,0 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-8}$	
				$(-3,82 \times 10^{-7} \pm 7,09 \times 10^{-7})$
	B100	$-1,5 \times 10^{-3}$	$-1,79 \times 10^{-7}$	
		$4,0 \times 10^{-3}$	$5,84 \times 10^{-7}$	
		$8,8 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-6}$	
		$5,4 \times 10^{-3}$	$9,67 \times 10^{-7}$	
				$(7,08 \times 10^{-7} \pm 6,91 \times 10^{-7})$
	Biodiesel Mixer	$5,4 \times 10^{-3}$	$8,05 \times 10^{-7}$	
		$3,5 \times 10^{-3}$	$5,22 \times 10^{-7}$	
$8,4 \times 10^{-3}$		$9,74 \times 10^{-7}$		
$0,0129$		$1,59 \times 10^{-6}$		
			$(6,15 \times 10^{-7} \pm 3,56 \times 10^{-7})$	



(a)



(b)

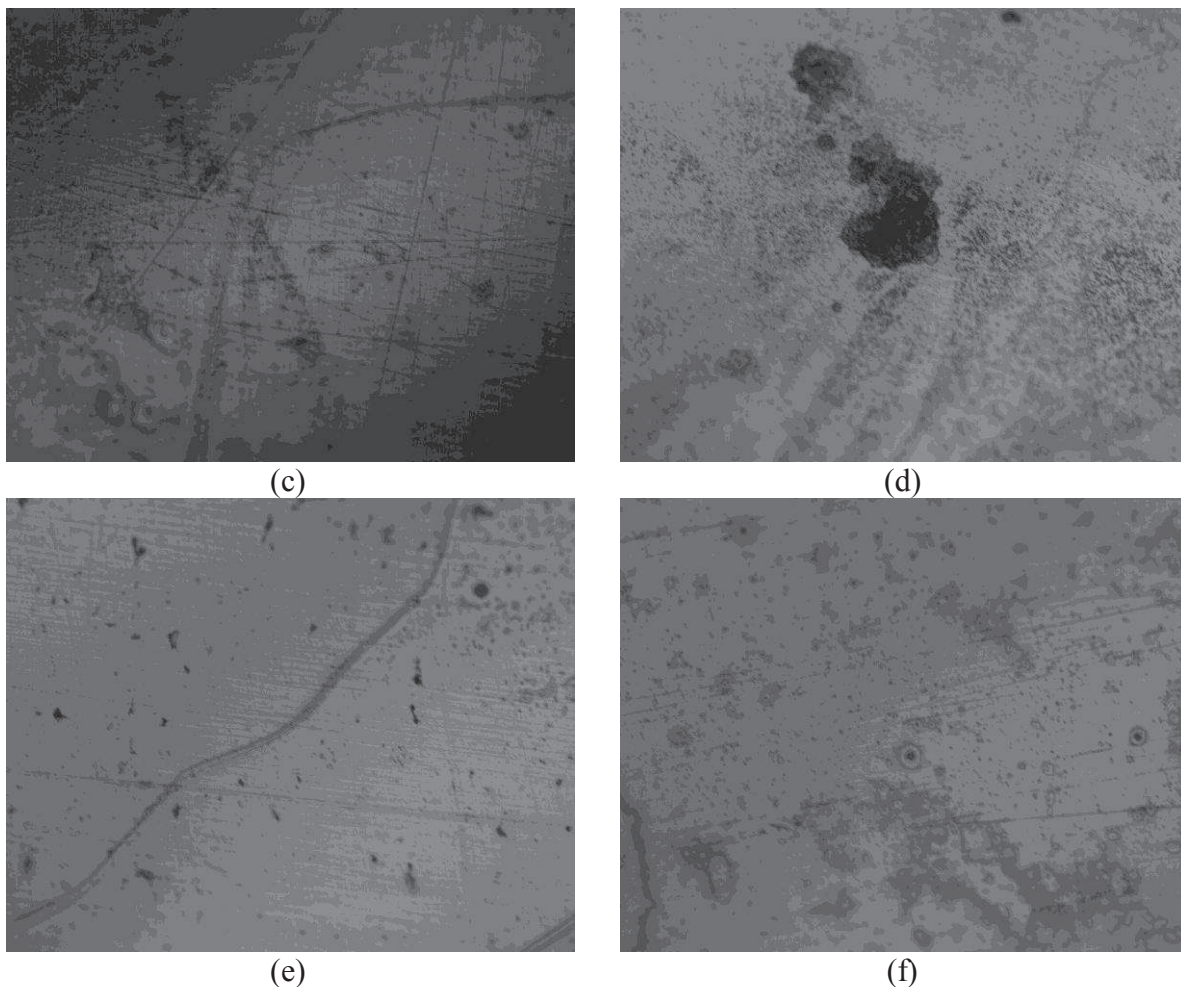


Figura 20. Micrografias óticas das amostras metálicas após a imersão por 57 dias à 30°C (a) aço carbono em B5; (b) aço carbono em B100; (c) aço carbono em mixer; (d) aço inoxidável em B5; (e) aço inoxidável em B100; (f) aço inoxidável em mixer. Aumento 200x.

A figura 20 mostra que a imersão alterou a morfologia das superfícies metálicas. As amostras de aço carbono (figuras 20 (a), (b) e (c)) apresentaram forte evidência de ataque generalizado por toda a superfície. A MO das amostras de aço inoxidável sugere a presença de pites na superfície devido ao contato com os combustíveis (figuras 20 (d), (e) e (f)). A análise cuidadosa da superfície metálica foi de grande importância, pois, nesse caso a taxa de corrosão das amostras de aço inoxidável não pode ser calculada pelos métodos previstos na norma ASTM G31/72.

Na ausência de um microscópio calibrado, não é possível determinar a profundidade dos pites em materiais que sejam suscetíveis aos processos de corrosão localizada. O cálculo da taxa de corrosão, em mm/ano, mpy ou em qualquer outra unidade de medida que possa fornecer dados sobre a perda ou ganho de espessura por ano não é aplicável a todos os

materiais metálicos. A taxa de corrosão expressa nesses termos é de grande utilidade principalmente na realização de estudos econômicos, que prevêem os custos ocasionados devido aos processos corrosivos em uma indústria, por exemplo. Esses resultados mostram uma grande limitação da norma, que restringe os resultados aos materiais que sofrem corrosão localizada.

Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados para as taxas de corrosão do aço carbono estão apresentados na tabela 19.

Tabela 19. Taxas de corrosão para as amostras de aço carbono.

<i>Sistema</i>	<i>Taxa (mpy)</i>
Imerso em B5	(0,1644±0,13295)
Imerso em B100	(0,02557±0,18707)
Imerso em mixer	(-0,72052±1,4445)

Os resultados dos ensaios gravimétricos mostraram que o combustível que apresentou a maior taxa de corrosão, em módulo, foi o biodiesel mixer. Em seguida, o biodiesel B5 seguido pelo biodiesel B100. Esses resultados estão em desacordo com os resultados obtidos por Fazal *et al* (2012) que encontraram que o biodiesel é mais corrosivo que o diesel mineral e atribuíram a maior taxa de corrosão do biodiesel correspondente à quantidade de oxigênio presente e à capacidade de absorção de água no combustível.

Embora seja possível obter taxas de corrosão advindas dos ensaios gravimétricos, observou-se a presença de taxas de corrosão positivas e negativas, além de um desvio padrão muito alto, por vezes acima da média (biodiesel mixer e biodiesel B100). Pela interpretação convencional, as amostras imersas em B5 e B100 ganharam massa ao entrar em contato com o combustível, o que indica que os processos corrosivos podem depositar substâncias sobre a superfície metálica. Entretanto, a norma ASTM G31 não contempla essa interpretação, considerando somente a “perda de massa”.

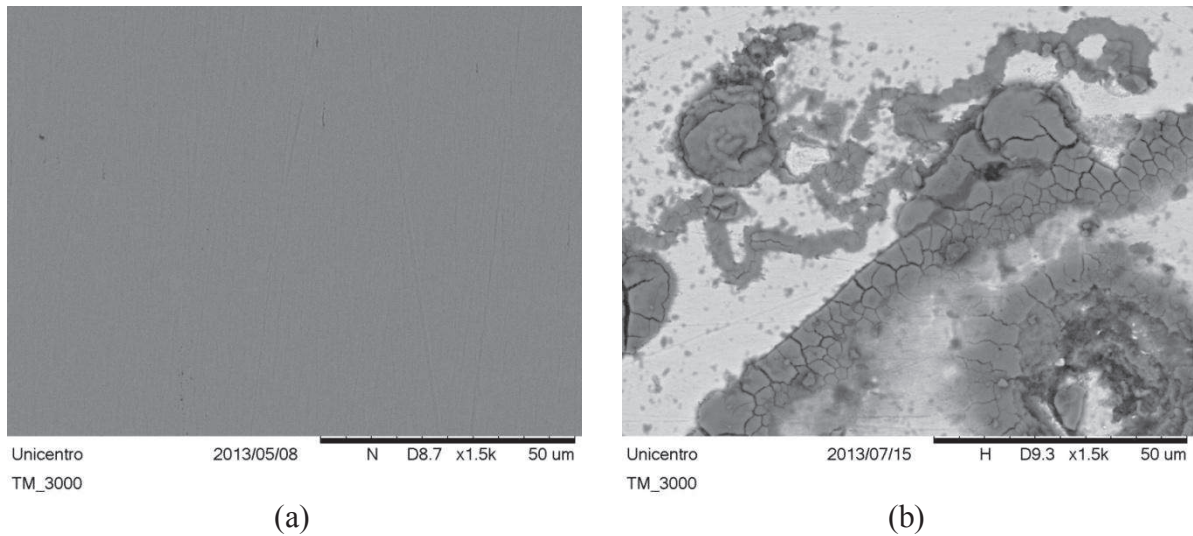
Os dados da tabela 13 mostram que a variação de massa é, na maioria dos casos, muito sutil. Fatores como os erros de método, erros operacionais e erros relacionados aos equipamentos (por exemplo, a calibragem da balança) causam variações nos resultados experimentais (BACCAN *et al*, 1979). Não é possível então afirmar que a diferença de massa entre os dois sistemas seja devida somente aos processos corrosivos que ocorreram no metal em estudo. Essas observações estão de acordo com a falta de reprodutibilidade dos ensaios experimentais.

Os testes de perda de massa são os mais utilizados para a determinação da taxa de corrosão. Entretanto, de acordo com TAN (2011) as principais limitações do método residem no fato que a taxa de corrosão só pode ser calculada após longos períodos de tempo. Os desvios em menores períodos de tempo não podem ser mensurados além de que o método não possibilita o estudo dos mecanismos de reação.

Para a realização de um estudo de corrosão, os métodos aplicados mostraram-se limitantes em uma série de fatores. Os ensaios de estabilidade oxidativa não fornecem dados sobre o metal em estudo e os ensaios gravimétricos não são reprodutíveis, além de limitar o estudo a poucas ligas metálicas. Outra técnica comumente aplicada no estudo da corrosão é a análise das mudanças na morfologia da superfície, por MEV, que oferece dados sobre a composição elementar da liga metálica quando a EDS está acoplada ao microscópio.

5.3. Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados de MEV para o aço carbono encontram-se na figura 21.



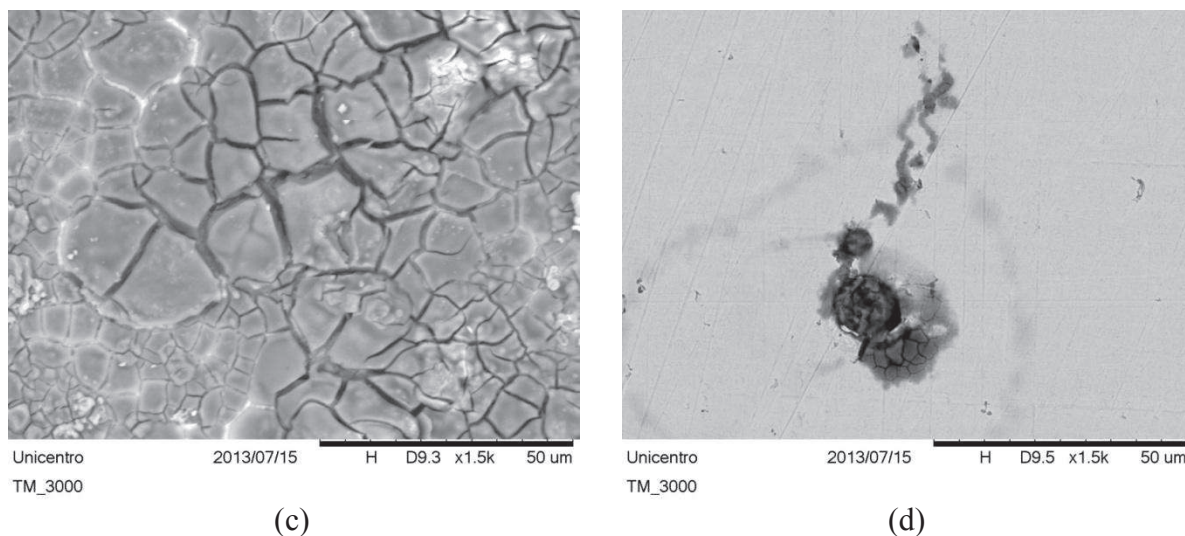


Figura 21. Microscopias eletrônicas de varredura das amostras de aço carbono antes (a) e após a imersão por 57 dias (b) em B5; (c) em B100 e (d) em biodiesel mixer. Aumento 1500x.

As imagens obtidas por MEV fornecem uma série de informações que não são observáveis por MO. As micrografias sugerem que as amostras de aço carbono submetidas ao contato com B5 e B100 sofreram maior ataque corrosivo que as amostras que permaneceram em contato com biodiesel mixer, ou seja, este deve possuir menor caráter corrosivo que os demais combustíveis.

As amostras de aço carbono imersas em B5 e B100 apresentam evidências de ataque generalizado por toda a superfície metálica, enquanto a amostra imersa em biodiesel mixer sugere um ataque localizado, de menor extensão. As imagens das amostras que entraram em contato com o biodiesel B100 parecem mais corroídas que as amostras submetidas aos demais combustíveis. As microscopias foram capazes de fornecer dados importantes sobre o tipo de corrosão sofrido pelo aço carbono.

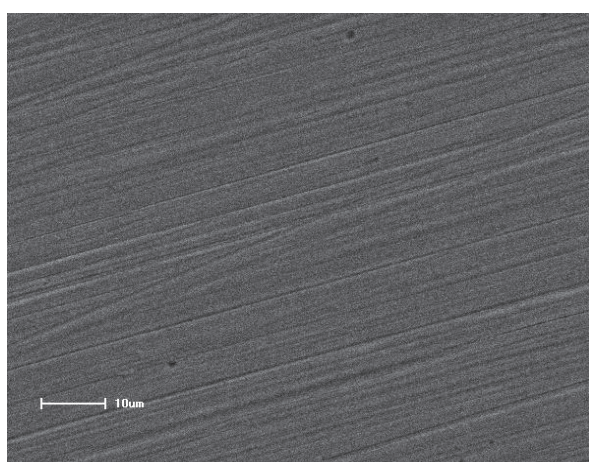
A técnica permite determinar a composição elementar da superfície, apresentada na tabela 20. Todas as amostras levadas ao ensaio de EDS possuem, em sua composição, grandes quantidades de carbono e ferro, os principais elementos estruturais da liga metálica. Nas amostras imersas, houve uma diminuição da quantidade de ferro e um aumento na quantidade de carbono disponível na amostra. A imersão em biodiesel B100 foi a mais agressiva ao aço carbono, tendo a maior diminuição da quantidade de ferro na superfície metálica.

Manganês e silício fazem parte da constituição minoritária da liga metálica, sendo possível notar uma diminuição sutil nas quantidades desses elementos quando houve a imersão. Da mesma maneira, as amostras de aço inoxidável submetidas aos ensaios de

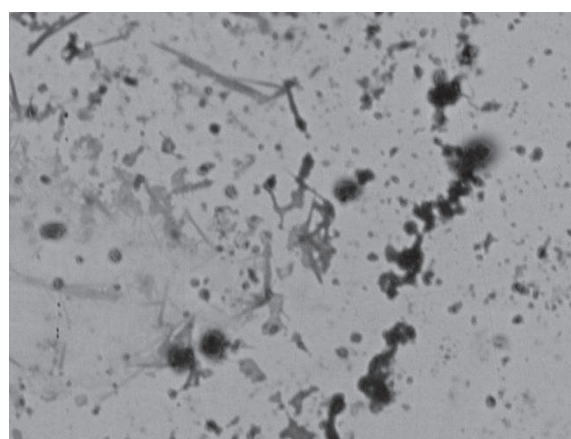
imersão foram analisadas por MEV, para avaliação da morfologia da superfície e composição elemental, conforme evidencia a figura 22.

Tabela 20. Resultados de EDS para as amostras de aço carbono antes e após a imersão nos combustíveis.

<i>Elemento</i>	<i>Peso (%)</i>			
	Aço carbono	Aço carbono imerso em B5	Aço carbono imerso em B100	Aço carbono imerso em mixer
Carbono	18,142	29,81	41,228	31,474
Silício	0,502	0,128	0,171	0,144
Manganês	0,365	0,179	0,039	0,068
Ferro	80,991	69,835	58,301	68,175

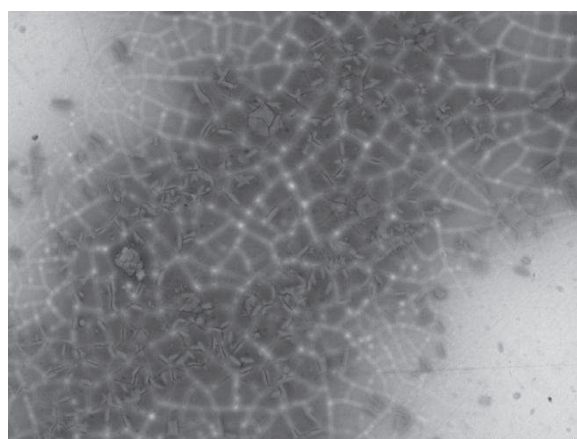


(a)



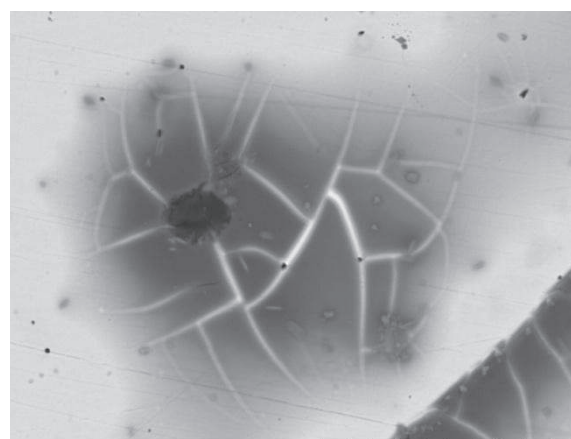
Unicentro 2013/07/16 HL D9.0 x1.5k 50 µm
TM_3000

(b)



Unicentro 2013/07/16 N D8.2 x1.5k 50 µm
TM_3000

(c)



Unicentro 2013/07/16 H D8.3 x1.5k 50 µm
TM_3000

(d)

Figura 22. Micrografias da superfície do aço inoxidável AISI 304 antes (a) e após a imersão em (b) B5; (c) B100 e (d) biodiesel mixer. Aumento 1500x.

Pelas imagens apresentadas na figura 22, é possível observar que o aço inoxidável sofre principalmente corrosão por pites na presença dos diferentes combustíveis. Nas amostras metálicas imersas nos diferentes tipos de biodiesel estudados, além da presença dos pites é possível notar a presença de um produto de corrosão na superfície metálica. A imersão nos combustíveis forma um filme irregular na superfície metálica, que favorece os processos corrosivos nas regiões onde este não se deposita.

Os resultados de espectroscopia de energia dispersiva para avaliação da composição elementar da superfície são apresentados na tabela 21.

Tabela 21. Resultados de EDS para as amostras de aço inoxidável antes e após a imersão nos combustíveis.

<i>Elemento</i>	<i>Peso (%)</i>			
	Aço inox	Aço inox imerso em B5	Aço inox imerso em B100	Aço inox imerso em mixer
Carbono	-	9,88	23,158	10,625
Silício	0,373	0,667	0,662	0,619
Cromo	19,593	16,092	14,187	17,112
Manganês	1,707	1,052	3,978	1,611
Ferro	73,684	63,372	50,125	61,871
Níquel	4,012	8,886	7,390	7,295

A tabela 21 mostra que, para todas as amostras estudadas, os substratos metálicos são compostos principalmente dos elementos que constituem a liga metálica, tais como cromo, níquel, ferro e manganês. Em nenhuma das amostras metálicas é observada a presença de oxigênio, não sendo possível afirmar que há a formação de produtos de corrosão do aço inoxidável após 57 dias de imersão nos combustíveis.

A avaliação por MEV/EDS oferece uma boa análise dos processos corrosivos ocorrentes na liga metálica no meio combustível. Entretanto, trata-se de uma análise semi-quantitativa, não sendo possível obter dados da extensão dos processos corrosivos ocorrentes devido ao contato com combustíveis e biocombustíveis.

5.4. Ensaio de condutividade direta

As medidas de condutividade dos sistemas estudados fornecem dados importantes sobre a alteração das propriedades do combustível. A medida direta da condutividade dos sistemas permite observar se há maior disponibilidade de espécies iônicas no combustível,

que podem indicar tanto os processos de auto-oxidação quanto processos corrosivos. Os resultados das medidas de condutividade para o aço carbono nos combustíveis estudados estão apresentados na figura 23.

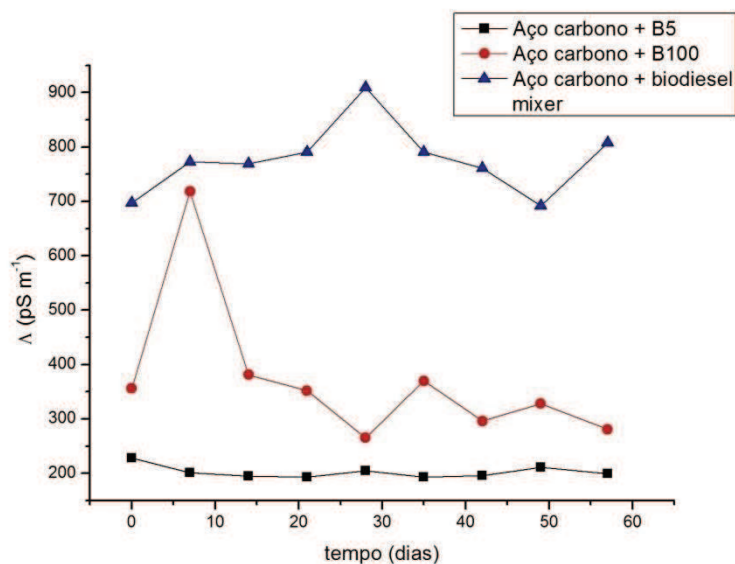


Figura 23. Condutividade vs. tempo para as amostras de combustíveis em contato com aço carbono.

As duas variedades de biodiesel estudadas apresentaram maiores condutividades. Na primeira semana de contato com o aço carbono, houve um aumento brusco da condutividade para o biodiesel B100, obtendo a maior condutividade do sistema no período de tempo estudado. O pico de condutividade pode ser atribuído a diferentes fatores: devido à maior disponibilidade de íons metálicos, indicando o início do processo corrosivo; devido à presença de metal, que catalisa as reações de auto-oxidação, caracterizando a etapa de iniciação (PULLEN e SAEED, 2012). Ainda há a possibilidade de sobreposição dos dois processos (corrosão e auto-oxidação).

Para o biodiesel mixer, os maiores valores de condutividade na presença de aço carbono são observados após 30 dias de imersão. No entanto, se trata do combustível que possui as maiores condutividades devido a presença de ácidos graxos insaturados, mais suscetíveis aos processos de oxidação do éster. A maior formação de produtos de oxidação torna o biodiesel mixer mais agressivo ao metal (FAZAL, 2012). Os resultados dos ensaios de condutividade para o aço inoxidável são apresentados na figura 24.

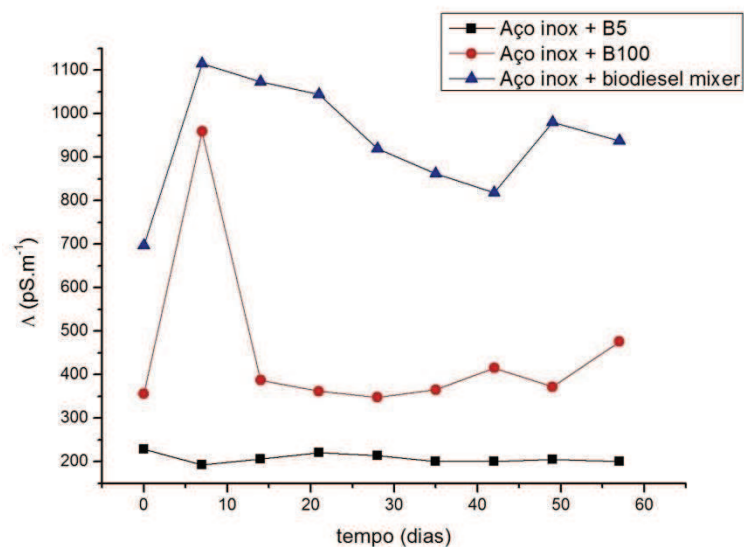


Figura 24. Condutividade vs. tempo para os combustíveis estudados na presença de aço inoxidável.

A figura 24 mostra que o diesel mineral possui o mesmo comportamento em contato com aço carbono e aço inoxidável: a condutividade não se altera devido a presença de metal. Comportamento semelhante ao aço carbono é observado para as amostras de biodiesel B100 e mixer na primeira semana: há o aumento brusco da condutividade na primeira semana, relacionado ao processo corrosivo do metal. A partir do 10º dia ocorre uma possível passivação do material, conforme sugerem as micrografias do material metálico (figura 22), diminuindo a condutividade do sistema.

A partir da formação do óxido, a variação de condutividade segue o processo de dissolução/repassivação dos produtos de corrosão na superfície metálica. Enquanto as amostras de biodiesel expostas ao aço carbono não parecem se relacionar conforme o tempo, as amostras de aço inoxidável parecem seguir o mesmo padrão, com um aumento na condutividade a partir do 40º dia de experimento, uma vez que neste caso, a corrosão é localizada. O biodiesel mixer mostrou-se mais agressivo, apresentando maiores valores de condutividade devido à natureza da corrosão, localizada, o que favorece o processo de dissolução/passivação.

Os resultados experimentais podem ser atribuídos a natureza da liga metálica. Enquanto o aço carbono sofre corrosão generalizada, o aço inoxidável é mais resistente devido a formação de uma camada passiva, que diminui a velocidade das reações. Os metais que possuem uma camada passiva são habitualmente suscetíveis aos processos de corrosão localizada. Após o ataque localizado, a presença de cromo favorece o processo de

repassivação, ou seja, há a reconstrução do filme de óxido nas regiões onde houve o ataque, diminuindo as condutividades do sistema (CARBÓ, 2008). Esse processo pode explicar o segundo pico de condutividade mostrado para as duas espécies de biodiesel estudadas em aço inoxidável (PADILHA e GUEDES, 1994).

As medidas de condutividade realizadas durante o ensaio prolongado não são capazes de estabelecer parâmetros específicos sobre os processos corrosivos do metal, uma vez que a presença de íons metálicos decorrentes dos processos corrosivos no combustível catalisa as reações de auto-oxidação, que também aumentam a condutividade do sistema como um todo.

5.5. Ensaio de corrosão – 10 dias

Para a avaliação da eficiência da técnica indireta, foi realizado um teste preliminar no qual amostras de aço carbono foram imersas em biodiesel B100 por um período de 10 dias, em estufa, a 60°C. Os resultados obtidos nesse ensaio preliminar são apresentados nessa sessão.

A figura 25 apresenta as fotografias das amostras de biodiesel antes e após o ensaio de imersão com amostras de aço carbono SAE 1010.

As imagens indicam que houve mudança de coloração do biodiesel após os 10 dias de imersão do aço carbono SAE 1010, sugerindo que houve a alteração das propriedades do combustível devido às reações ocorrentes entre o combustível e o metal ou devido a processos de auto-oxidação.



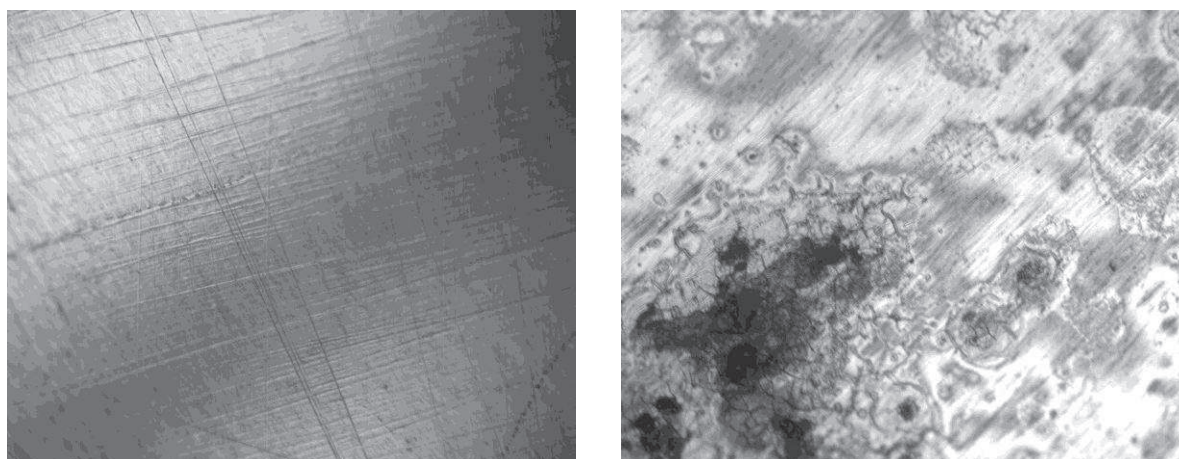
(a)



(b)

Figura 25. Coloração do biodiesel (a) antes da imersão no aço carbono e (b) após a imersão do aço carbono por 10 dias em estufa.

Na figura 26 são apresentadas as micrografias óticas da superfície das amostras de aço carbono SAE 1010 antes e após a imersão no biocombustível por 10 dias em estufa a 60°C.



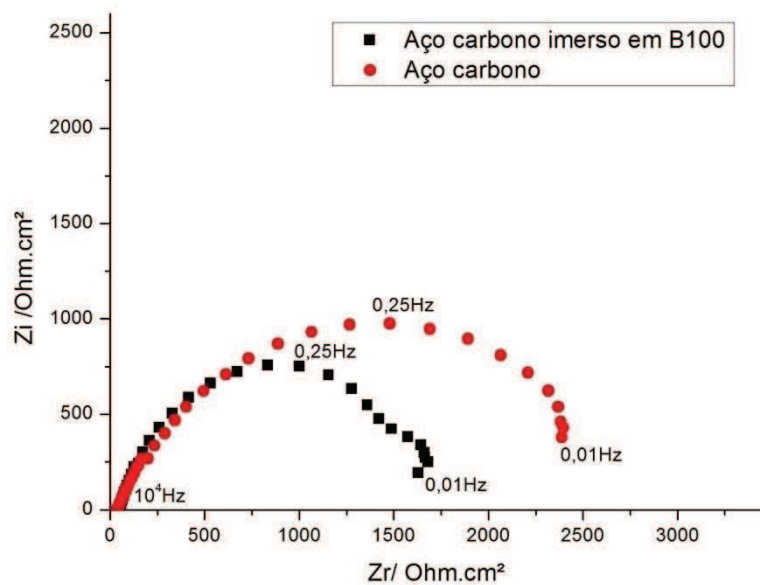
(a)

(b)

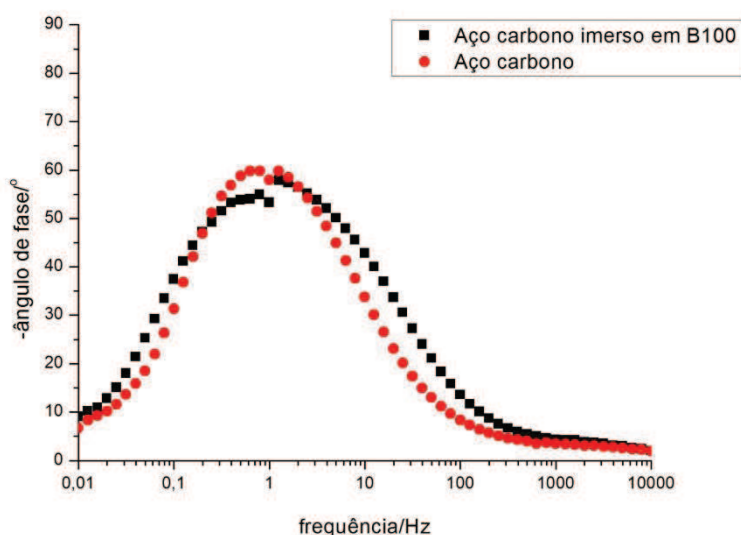
Figura 26. Micrografias óticas da superfície do aço carbono SAE 1010 (a) não imerso em biodiesel B100 e (b) imerso 10 dias em biodiesel B100. Aumento 200x.

A figura 26(a) mostra a morfologia da superfície do metal base sem imersão no biocombustível e sem polarização. Pode ser observado que a amostra apresenta-se sem ataque na superfície. Entretanto, para a amostra imersa (figura 26(b)) algumas áreas atacadas podem ser observadas, que sugerem uma suscetibilidade a corrosão do metal base quando na presença do biocombustível.

A resposta eletroquímica do sistema em condições estacionárias foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica e os resultados são apresentados na figura 27 na forma de diagramas de Nyquist e ângulo de fase de Bode.



(a)



(b)

Figura 27. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para o aço carbono SAE 1010 antes e após a imersão em biodiesel B100.

A partir dos diagramas de Nyquist (figura 27(a)) é possível observar a presença de um arco capacitivo para as duas amostras em estudo. Maiores valores de impedância real foram observados para a amostra não imersa em biodiesel B100, sugerindo que a imersão diminui a resistência à corrosão do metal base.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode apresentados na figura 27(b) mostram a presença de uma constante de tempo bem definida na região de 1 Hz, que pode ser atribuída

às reações de corrosão do substrato metálico. A constante de tempo para a amostra imersa em biodiesel B100 teve um ligeiro deslocamento no ângulo de fase para menores valores, indicando que a imersão alterou a resistência a corrosão do aço carbono, tornando-o mais suscetível aos processos corrosivos.

Como na literatura não existem muitos relatos da utilização da técnica eletroquímica para a determinação da corrosão por biocombustíveis, os resultados foram comparados principalmente com relatos encontrados do substrato metálico imerso em NaCl.

Os perfis dos diagramas de ângulo de fase de Bode e de Nyquist para o aço carbono sem imersão são semelhantes às curvas apresentadas por ANNIES *et al* (2010), SEGURA *et al* (2012) e BANCZEK (2008), nos quais o diagrama de Nyquist assume um único arco capacitivo e há a observação de uma constante de tempo bem definida na região de 1Hz, assumindo valores de ângulo de fase na região de 60°. Isso sugere que o estudo realizado pode ser reproduzível, podendo ser aplicado para a determinação da corrosão em meio combustível.

AQUINO (2012) realizou o estudo eletroquímico dos sistemas utilizando um arranjo na célula de três eletrodos convencional. O aço carbono imerso em biodiesel B100 por 72 horas apresentou o mesmo perfil de impedância observado nesse estudo, com valores de impedância na ordem de 10^9 Ohm cm^2 na frequência de 1Hz, utilizando o próprio biodiesel como eletrólito na célula de condutividade. Neste estudo, o aço carbono apresentou menores impedâncias, uma vez que se trata de um eletrólito mais agressivo ao metal.

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas são apresentadas na figura 28.

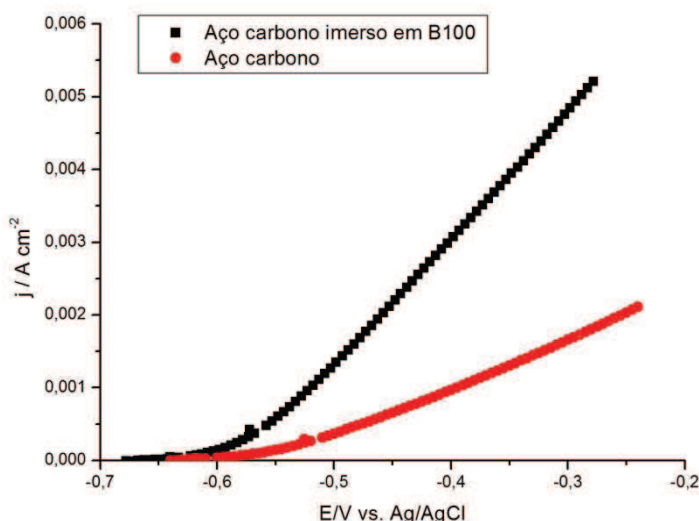


Figura 28. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica obtidas em NaCl $0,5\text{mol L}^{-1}$ para amostras de aço carbono SAE 1010 imersas e não imersas em biodiesel B100

Um deslocamento para valores mais negativos no potencial de corrosão foi observado para as amostras imersas em biodiesel, sugerindo que a imersão diminuiu a resistência à corrosão do metal base. A amostra de aço carbono teve um comportamento ativo, com elevação na densidade de corrente na ordem de $-0,5$ V. Já a amostra imersa em biodiesel apresentou elevação da densidade de corrente em valores próximos a $-0,6$ V, mostrando-se menos resistente a polarização. Maiores valores de densidade de corrente foram observados para a amostra que foi imersa em biodiesel, indicando que a imersão torna o substrato metálico mais suscetível a processos corrosivos.

Os resultados dos ensaios preliminares indicam que a técnica proposta é capaz de fornecer dados eletroquímicos importantes sobre o comportamento do metal no meio combustível. A partir desses resultados, é possível obter dados como o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão, úteis para a obtenção de taxas de corrosão expressas a partir de dados eletroquímicos, que possuem uma maior sensibilidade que a técnica gravimétrica.

Como a técnica indireta mostrou-se eficaz, as amostras anteriormente submetidas aos ensaios gravimétricos foram levadas aos ensaios eletroquímicos em NaCl $0,5$ mol L⁻¹. Tais amostras permaneceram por um período de 57 dias em estufa a $(30\pm 2)^\circ\text{C}$, para simular a condição real de estocagem. Essas amostras não foram deformadas devido ao ensaio de perda de massa, uma vez que a única precaução prevista pela norma ASTM G31/72 é a retirada dos produtos de corrosão não aderidos à superfície.

5.6. Ensaios de corrosão – 57 dias

As amostras metálicas foram mantidas em imersão por um período de 57 dias. Semanalmente, as amostras eram inspecionadas para avaliação da mudança de coloração dos biocombustíveis e verificação da condutividade dos sistemas. A figura 29 mostra a fotografia dos sistemas no primeiro e no último dia de experimento.

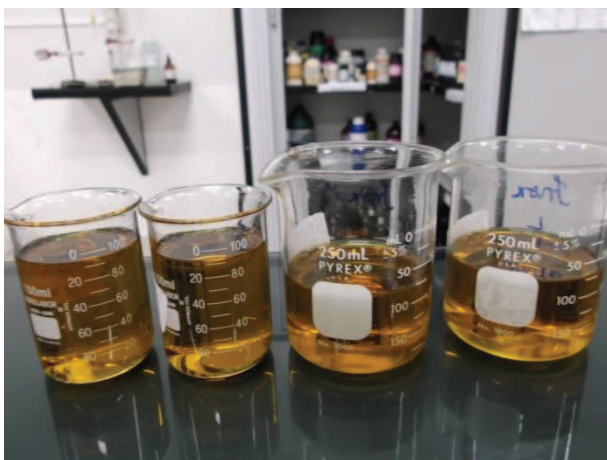
As imagens mostram que, diferentemente do ensaio em que os sistemas foram mantidos em estufa a 60°C por 10 dias, no ensaio prolongado não houve alteração significativa na coloração das amostras de biocombustíveis estudados, sugerindo que não houve alteração nas propriedades do biodiesel. É importante ressaltar que este experimento por tempo prolongado foi realizado a 30°C , para aproximação da condição real de estocagem.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 29. Fotografias dos biocombustíveis antes da imersão do metal (a) B100 e (c) biodiesel mixer e após 57 dias de imersão (b) B100 e (d) biodiesel mixer.

PULLEN e SAEED (2012) atribuem a degradação térmica do biocombustível como um dos fatores iniciadores do processo de auto-oxidação, que altera as propriedades iniciais do biocombustível. A temperatura em estudo no ensaio por 57 dias ainda não é suficiente para observar as mudanças devido aos processos de oxidação do combustível. Por este motivo não foi possível observar mudança da coloração das amostras de biodiesel mesmo em um ensaio prolongado.

5.6.1. Aço carbono SAE 1010

As medidas eletroquímicas foram obtidas em $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em um potenciostato convencional. O potencial de circuito aberto foi monitorado por, no mínimo quatro horas em

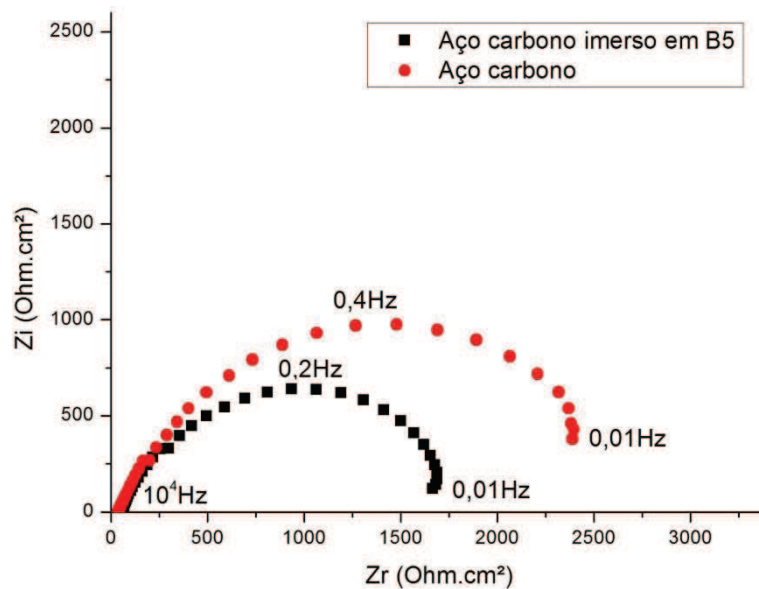
um multímetro convencional. Os últimos segundos de monitoramento do potencial foram realizados em potenciostato e são apresentados na tabela 22.

Anteriormente aos ensaios de EIE e PPA, as amostras de aço carbono apresentaram potenciais de circuito aberto praticamente constante, com variação menor que 5 mV. Os resultados indicam que as amostras imersas em biodiesel apresentaram um pequeno deslocamento nos valores de potencial no sentido negativo, sugerindo uma menor resistência à corrosão nos metais imersos em combustíveis.

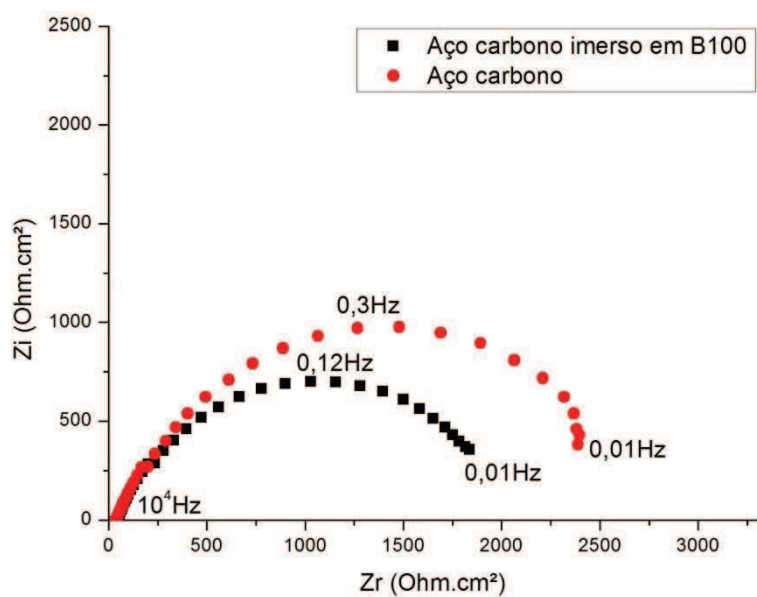
Tabela 22. Potenciais de circuito aberto para o aço carbono nos sistemas estudados.

<i>Sistema</i>	<i>Potencial médio (V vs. Ag/AgCl)</i>
Aço carbono	(-0,6150±0,02011)
Aço carbono imerso em B5	(-0,6469±0,02118)
Aço carbono imerso em B100	(-0,6681±0,02779)
Aço carbono imerso em biodiesel mixer	(-0,6546±0,02288)

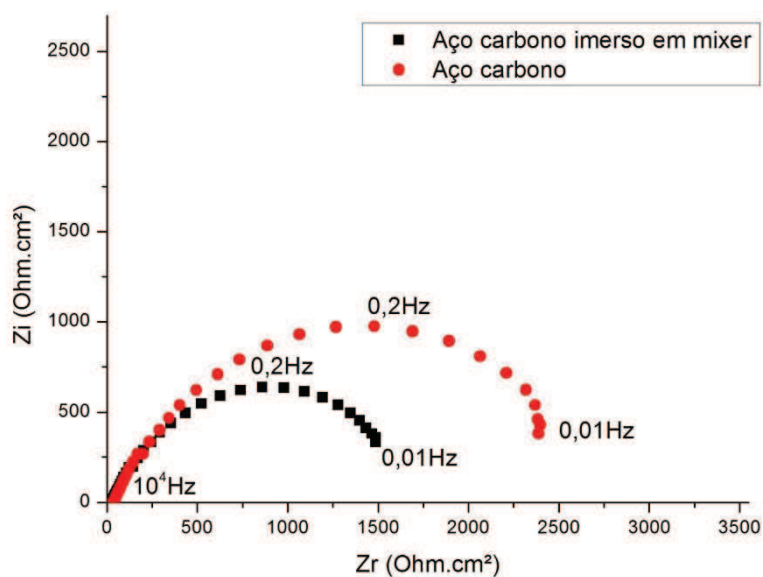
A partir do potencial de corrosão, estabelecido pelas medidas de PCA, foi realizada a análise da resposta eletroquímica do sistema em condições estacionárias por EIE. Os diagramas de Nyquist são apresentados na figura 30. Em todas as análises realizadas foram considerados os resultados obtidos para o aço carbono sem imersão como parâmetro de comparação.



(a)



(b)

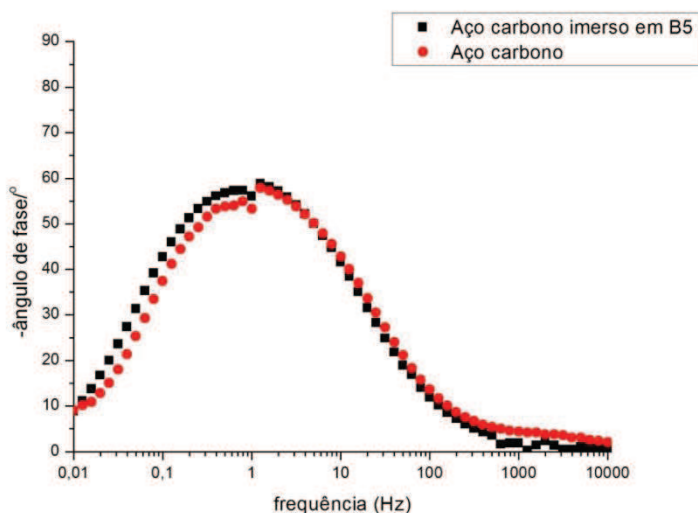


(c)

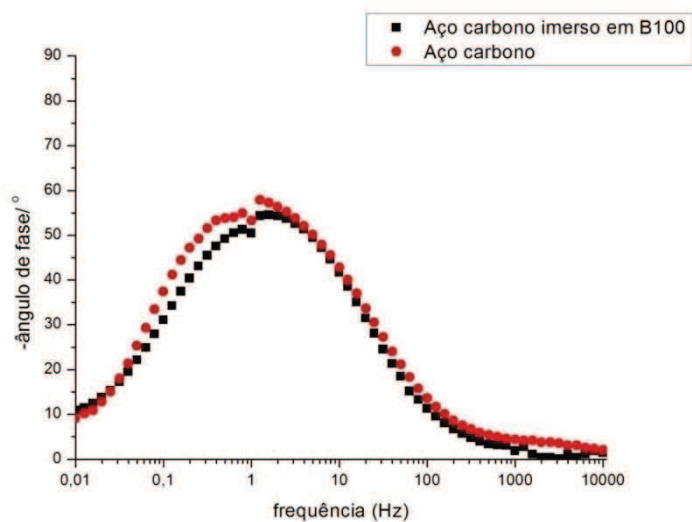
Figura 30. Diagramas de Nyquist para o aço carbono imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.

Na figura 30 é possível observar, para todos os sistemas em estudo, a presença de um arco capacitivo bem definido, assim como o reportado na literatura (ANNIES *et al*,2010, SEGURA *et al*, 2012, CUSTÓDIO, 2010 e BANCZEK, 2008). Maiores valores de impedância são encontrados para as amostras não imersas em meio combustível, indicando que esta é mais resistente aos processos corrosivos. Em todos os combustíveis estudados, a imersão alterou as propriedades do metal base, tornando-o mais suscetível aos processos

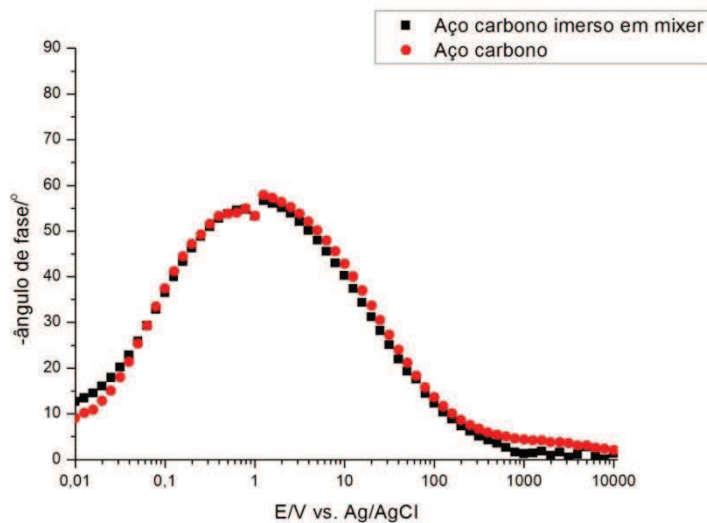
corrosivos, evidenciados pela diminuição nos valores de impedância. As amostras imersas em combustíveis apresentaram valores de impedância na ordem de $(1543 \pm 32,5)$ Ohm.cm², enquanto que os substratos não imersos apresentaram impedâncias na ordem de 2400 Ohm.cm². Para melhor interpretação dos resultados, a figura 32 apresenta os diagramas de ângulo de fase de Bode.



(a)



(b)



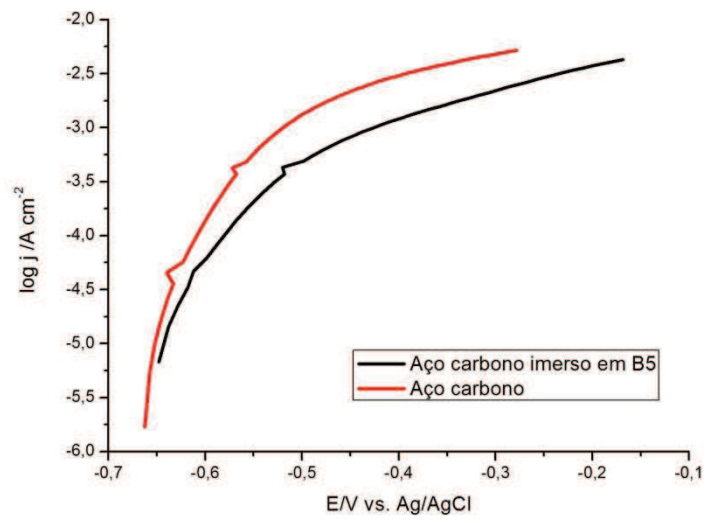
(c)

Figura 31. Diagramas de ângulo de fase de Bode para o aço carbono após a imersão em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.

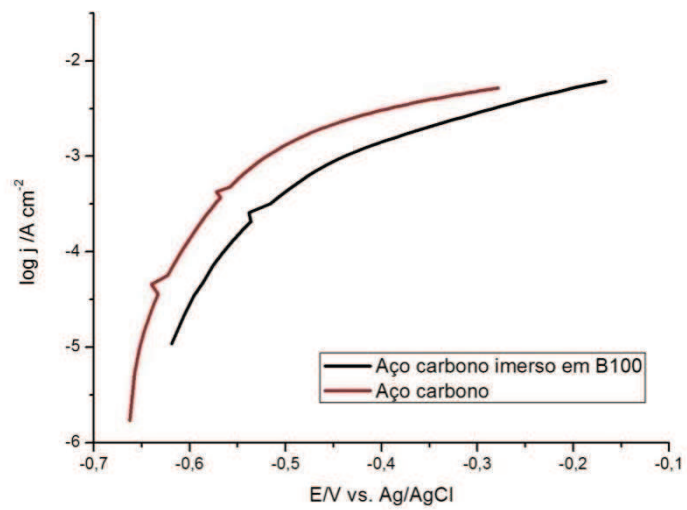
Os diagramas de ângulo de fase de Bode apresentam uma constante de tempo bem definida na região de 1 Hz, correspondente às reações de corrosão do metal. O mesmo comportamento é observado para todos os sistemas em estudo, indicando que a imersão não altera os mecanismos de corrosão do metal base. Para a amostra imersa em B5 (figura 31(a)), há um pequeno deslocamento da região de ângulo de fase para maiores valores. Considerando os resultados dos diagramas de Nyquist, é possível sugerir que o diesel atua na alteração da cinética de corrosão do aço carbono.

Para o aço carbono imerso em biodiesel B100 (figura 31(b)), a constante se mantém na mesma região de frequência. Os maiores valores de ângulo de fase são observados para a amostra não imersa, sugerindo que esta é mais resistente aos processos corrosivos que a amostra que permaneceu em contato prolongado com o biodiesel B100. Na figura 31 (c) é possível verificar o comportamento do aço carbono imerso em biodiesel mixer. O experimento se sobrepõe a curva do aço carbono sem imersão, não sendo possível prever, a partir dos diagramas de Bode, como o biodiesel mixer atua nos processos corrosivos existentes no metal.

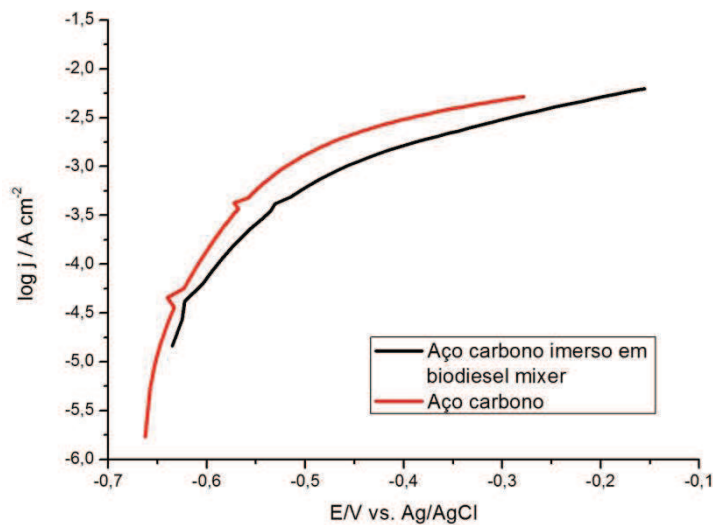
Após a realização dos ensaios de EIE, as amostras foram polarizadas anodicamente. Os gráficos das polarizações estão expressos em termos de $\log j$ vs. E , a fim de conduzir um estudo na região passiva do metal. Os resultados de polarização para o aço carbono imerso nos diferentes meios são apresentados na figura 32.



(a)



(b)



(c)

Figura 32. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.

As curvas de PPA para o aço carbono imerso e não imerso mostram um comportamento semelhante para os dois sistemas em estudo, que apresentaram comportamento ativo. Há o deslocamento para potenciais mais positivos, com elevação na densidade de corrente na ordem de $-0,6$ V para as amostras não imersas. O mesmo comportamento para o aço carbono em NaCl foi obtido por ANNIES *et al* (2010) e BANCZEK (2008), no qual há elevação na densidade de corrente em potenciais da ordem de -600 mV.

Para o aço carbono imerso em B5 (figura 32 (a)), houve um deslocamento do potencial para valores mais positivos quando comparado a amostra não imersa, sugerindo que a imersão alterou as propriedades do metal, tornando-o mais suscetível aos processos corrosivos. Comportamento semelhante pode ser observado nas figuras 32 (b) e (c), das amostras imersas em biodiesel B100 e biodiesel mixer. Além do deslocamento de potencial, as amostras imersas apresentaram maiores valores de densidade de corrente, concordando com os resultados de EIE.

A extrapolação de Tafel foi realizada para obtenção do potencial (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), úteis para o cálculo da taxa de corrosão pelo método eletroquímico. Os resultados são apresentados na tabela 23.

Os valores de j_{corr} são importantes para a caracterização do material metálico. Quanto maior o valor de j_{corr} menos protegido está o material metálico. A observação da tabela 23

permite a verificação que os substratos metálicos imersos nos combustíveis estão mais suscetíveis aos processos corrosivos que as amostras não imersas. Dentre as amostras imersas, a que obteve o menor valor de j_{corr} foi a amostra imersa em biodiesel B100, indicando que este é o combustível menos agressivo ao aço carbono.

Tabela 23. Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão dos sistemas estudados.

<i>Sistema</i>	E_{corr} (V)	j_{corr} (A cm ⁻²)
Aço carbono	(-0,7000±0,02996)	(7,9400x10 ⁻⁶ ±3,9795x10 ⁻⁶)
Aço carbono + B5	(-0,6439±0,02770)	(2,3126x10 ⁻⁵ ±1,1588x10 ⁻⁵)
Aço carbono + B100	(-0,6746±0,02655)	(1,3053x10 ⁻⁵ ±6,5875x10 ⁻⁶)
Aço carbono + biodiesel mixer	(-0,6526±0,01516)	(2,6147x10 ⁻⁵ ±9,9828x10 ⁻⁶)

A taxa de corrosão pode ser calculada pela equação 8, proposta por TAIT (1994):

$$mpy = j_{corr} \times \frac{\varepsilon}{\rho} \times \omega$$

Equação 8. Taxa de corrosão a partir de dados eletroquímicos

Onde: ε = peso equivalente do metal, em g eq⁻¹

ρ = densidade do metal, em g cm⁻³

ω = fator de conversão que assume o valor de 1,2866x10⁵

Utilizando a equação 7, os resultados das taxas de corrosão são apresentados na tabela 24.

Tabela 24. Taxas de corrosão para o aço carbono obtidas pelo ensaio eletroquímico.

<i>Sistema</i>	<i>Taxa de corrosão (mpy)</i>
Aço carbono	(3,5819±1,8625)
Aço carbono imerso em B5	(10,4331±5,2280)
Aço carbono imerso em B100	(5,6682±3,2682)
Aço carbono imerso em biodiesel mixer	(11,7960±4,5036)

Os resultados apresentados na tabela 24 indicam que a imersão em todos os combustíveis diminui a resistência à corrosão do aço carbono SAE 1010. Dentre os combustíveis estudados, o biodiesel mixer mostrou-se o mais agressivo a superfície metálica, se assemelhando ao diesel mineral. O combustível que apresentou a menor corrosividade ao aço carbono foi o biodiesel B100.

5.6.2. Aço inoxidável AISI 304

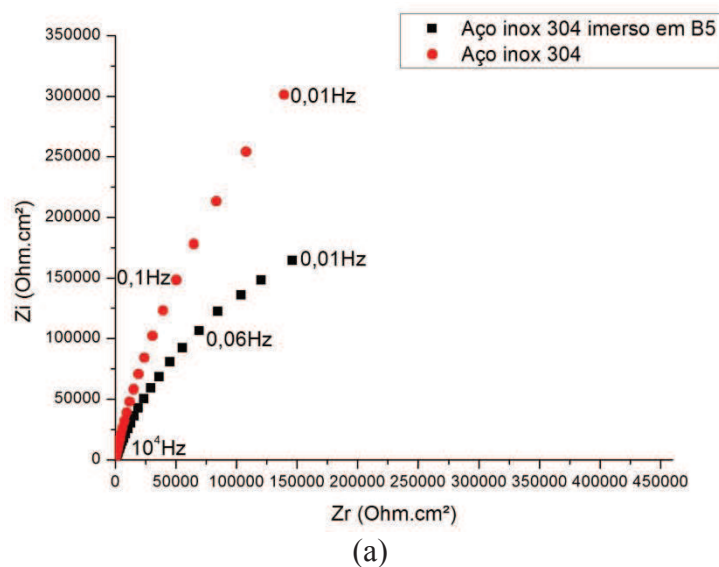
O potencial de circuito aberto para o aço inoxidável foi monitorado por, no mínimo, 6 horas em um multímetro. Anteriormente aos ensaios de EIE, os últimos segundos de monitoramento do potencial foi realizado em um potenciostato. Os potenciais das amostras de aço inoxidável se mantiveram com pouca variação anteriormente à realização das medidas de EIE. A tabela 25 apresenta a média dos potenciais obtidos para os ensaios realizados em triplicata.

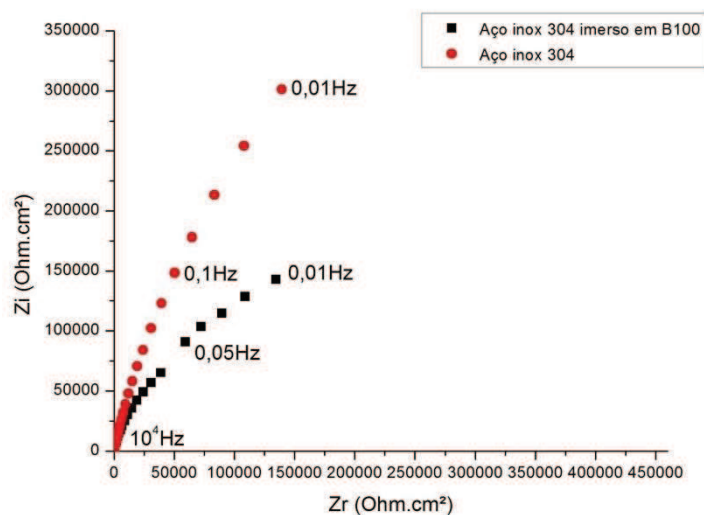
Tabela 25. Potenciais de circuito aberto para as amostras de aço inoxidável.

<i>Sistema</i>	<i>PCA (V vs. Ag/AgCl)</i>
Aço inoxidável	(-0,05011±0,1114)
Aço inoxidável imerso em B5	(0,07990±0,1022)
Aço inoxidável imerso em B100	(0,05735±0,1085)
Aço inoxidável imerso em biodiesel mixer	(0,07872±0,04425)

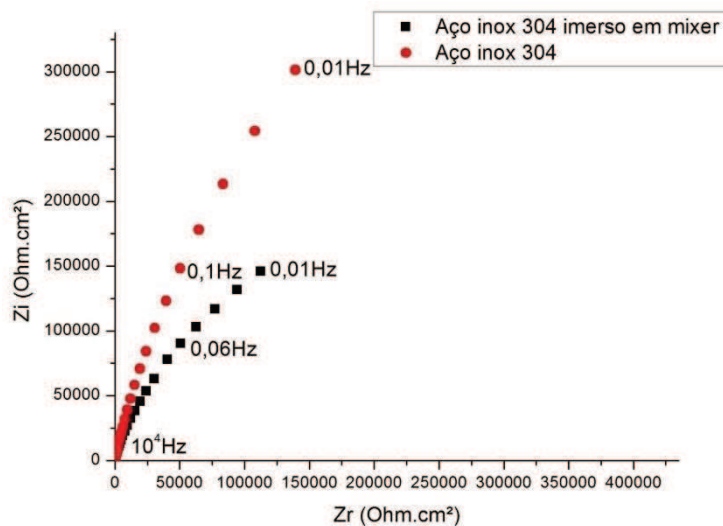
Os resultados apresentados na tabela 25 mostram que para todos os sistemas nos quais houve a imersão, é notado um deslocamento do potencial para valores mais positivos, sugerindo que as amostras que entraram em contato com os combustíveis tornaram-se mais nobres devido à formação de um filme de óxido produto da corrosão.

A resposta eletroquímica dos sistemas em condições estacionárias foi avaliada por EIE, na forma de diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode. Os diagramas de Nyquist são apresentados na figura 33.





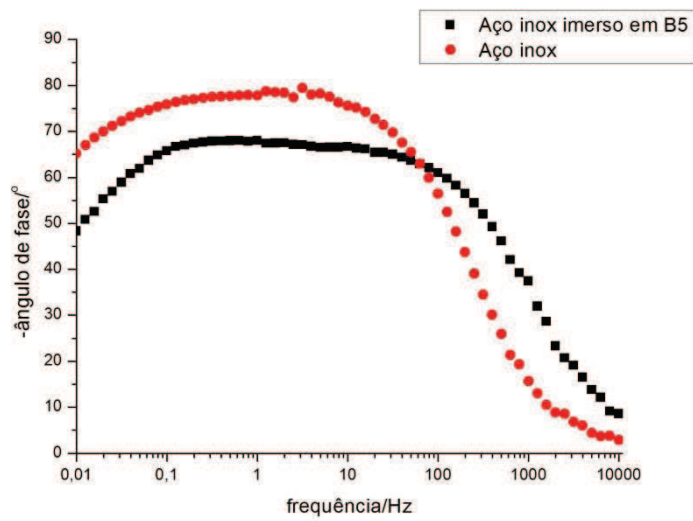
(b)



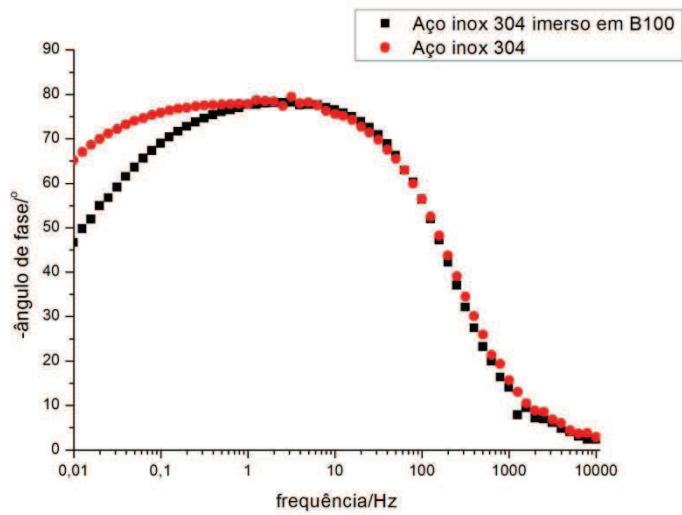
(c)

Figura 33. Diagramas de Nyquist para o aço inoxidável imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.

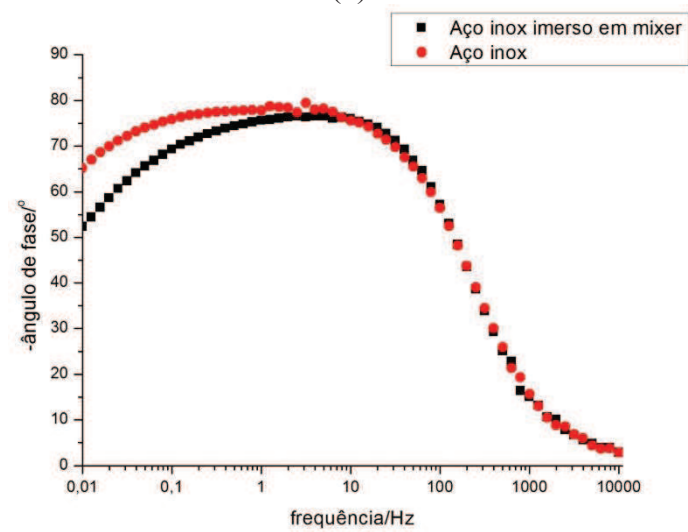
Os diagramas apresentados na figura 33 mostram um sistema de elevada resistência tanto para as amostras imersas quanto para as amostras não imersas. As amostras imersas em B5, B100 e biodiesel mixer apresentaram menores valores de impedância, sugerindo que os combustíveis reduzem a resistência à corrosão do metal base. Os diagramas de ângulo de fase de Bode são apresentados na figura 34.



(a)



(b)



(c)

Figura 34. Diagramas de ângulo de fase de Bode para o aço inoxidável imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.

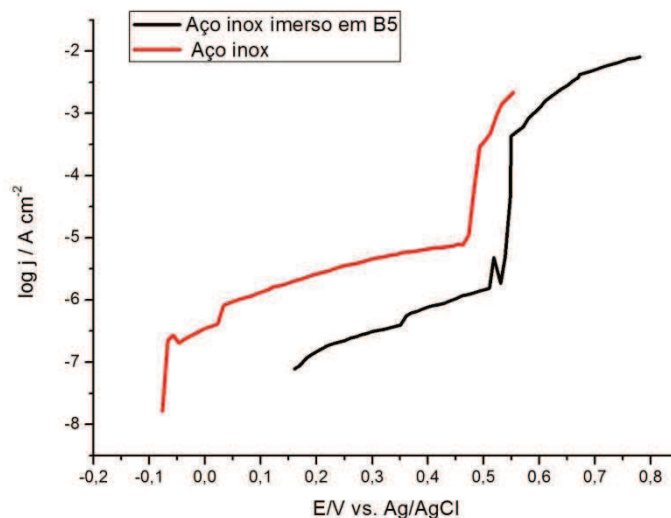
Os diagramas de ângulo de fase de Bode para o aço inoxidável sem imersão mostram a presença de duas constantes de tempo: uma na região de 100 Hz, correspondente às reações da camada de óxido formada sob a superfície da liga metálica, e outra na região de 0,1Hz, correspondente às reações de corrosão do metal base. Uma região de ângulo de fase aproximadamente constante entre os dois processos pode ser observada e indica a sobreposição de vários processos, e que a segunda constante de tempo não pode ser resolvida.

Para a amostra imersa em B5 representada na figura 34 (a), houve um deslocamento da primeira constante de tempo para menores frequências, ou seja, a imersão em diesel tornou o óxido superficial menos protetor. As reações de corrosão responderam na mesma região de frequências, entretanto, houve um deslocamento da amostra imersa para menores valores de ângulo de fase, o que sugere que a imersão tornou o metal mais suscetível aos processos corrosivos.

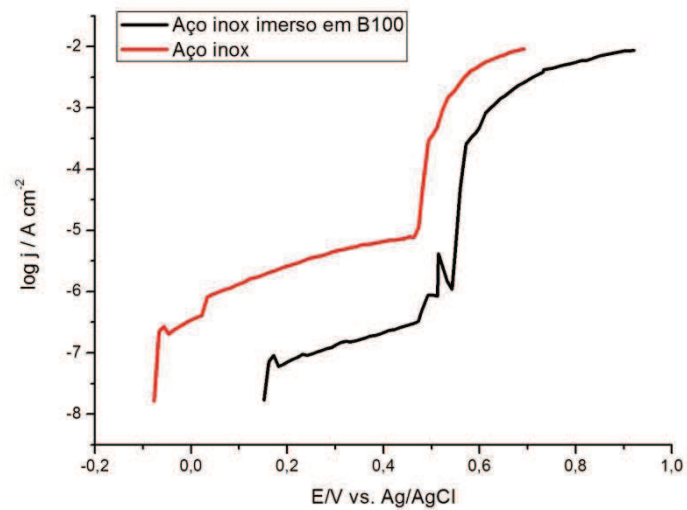
Na amostra imersa em B100 (figura 34 (b)), houve somente o deslocamento da constante de tempo referente às reações de corrosão, para maiores frequências. Isso indica que a imersão não alterou as propriedades do óxido, mas foi capaz de atuar diretamente reduzindo a resistência à corrosão do metal base. Menores valores de ângulo de fase foram obtidos para as amostras imersas, sugerindo menor resistência à corrosão.

Comportamento semelhante foi observado para a amostra imersa em biodiesel mixer (figura 34 (c)), com o deslocamento da segunda constante de tempo para maiores frequências, indicando menor resistência à corrosão.

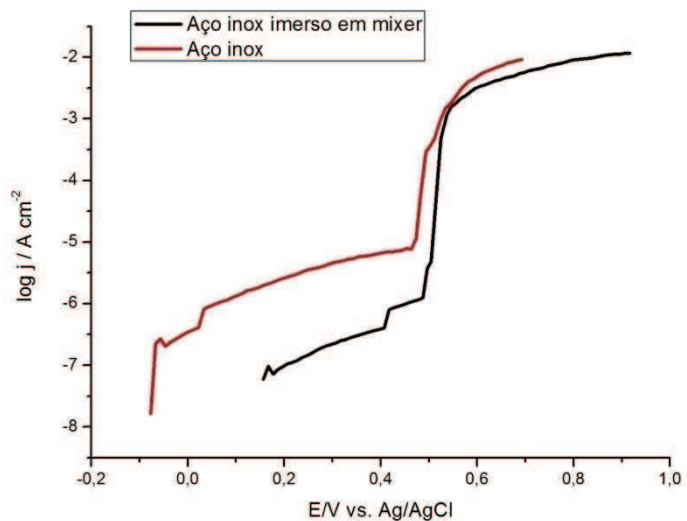
Os resultados de polarização potenciodinâmica anódicas são apresentados na figura 35.



(a)



(b)



(c)

Figura 35. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável imerso em (a) B5; (b) B100 e (c) biodiesel mixer.

Os resultados foram expressos em termos de $\log j$ vs. E para obter interpretações sobre a região passiva do metal. O aço inoxidável apresentou um comportamento tipicamente passivo, com elevação brusca da densidade de corrente na ordem de 0,4V. Ligas metálicas que são passivadas, como o aço inoxidável são suscetíveis à corrosão por pites. A corrosão só se processa no meio quando o potencial atinge um valor igual ou superior ao potencial de pites, E_{pites} . Na curva de polarização, esse potencial é caracterizado pela região onde há o aumento brusco da densidade de corrente do sistema (WOLYNEC, 2003).

Para as amostras imersas nos combustíveis, houve um deslocamento da curva para potenciais mais positivos. A sobretensão (η) para que ocorra a formação de pites é descrita por $\eta = E_{pite} - E_{corr}$. Partindo desse pressuposto, o deslocamento para menores valores indica

que é necessária uma menor sobretensão, ou seja, um menor potencial deve ser aplicado para que haja a formação de pites. Isso indica que o metal se oxida em condições menos severas, sendo mais suscetível aos processos corrosivos. Menores valores de densidade de corrente podem ser observados para as amostras imersas, sugerindo que a imersão aumenta a resistência à corrosão do metal base.

Tal resultado demonstra que a formação de um produto de corrosão na superfície do metal base gera uma barreira aos processos de corrosão, mas essa passividade é decorrente de um processo corrosivo que ocorreu durante a imersão das amostras nos combustíveis, conforme evidenciam as micrografias apresentadas na figura 22.

As curvas de polarização de $\log j$ vs. E são capazes de fornecer o potencial de pites e a densidade de corrente de pites, que são utilizadas para o cálculo da taxa de corrosão. Os resultados obtidos pelos gráficos de polarização estão apresentados na tabela 26.

Tabela 26. E_{pites} e j_{pites} para o aço inoxidável em meio combustível.

<i>Sistema</i>	E_{pites} (V)	j_{pites} ($A\ cm^{-2}$)
Aço inox	(0,4785±0,01197)	(5,6556x10 ⁻⁶ ±3,5030x10 ⁻⁶)
Aço inox imerso em B5	(0,5262±0,01380)	(1,7819x10 ⁻⁶ ±9,2067x10 ⁻⁷)
Aço inox imerso em B100	(0,5181±0,03429)	(2,9735x10 ⁻⁷ ±2,0123x10 ⁻⁷)
Aço inox imerso em biodiesel mixer	(0,3660±0,1332)	(4,8779x10 ⁻⁷ ±5,6872x10 ⁻⁷)

Os resultados indicam que, exceto a amostra imersa em biodiesel mixer, os potenciais de pites foram deslocados para valores positivos, indicando que a imersão tornou o metal mais suscetível à formação de pites. Os valores de densidade de corrente de formação de pites indicam que o diesel B5 é o combustível mais agressivo ao aço inoxidável, enquanto que as duas variedades de biodiesel estudadas possuem menores valores de densidade de corrente de pites que a amostra não imersa. A corrosividade ao aço inoxidável, então, segue a ordem B5>B100=mixer.

Novamente, o deslocamento dos potenciais indica que é necessária uma menor sobretensão para ocasionar a formação de pites nas amostras imersas. As amostras imersas nos combustíveis apresentam valores de j_{pites} muito próximos, menores que os valores da amostra não imersa, indicando que a imersão alterou as propriedades do metal base, retardando a velocidade de nucleação de pites.

5.7. Ensaios de corrosão microbiológica

5.7.1. Aço carbono SAE 1010

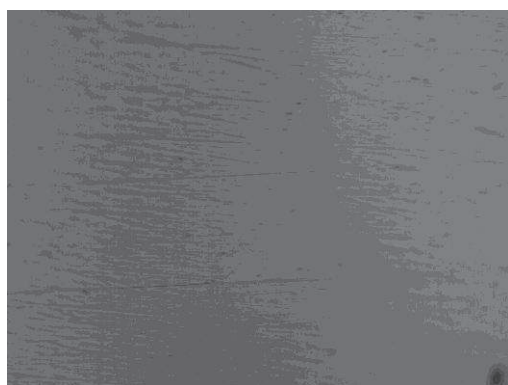
Os resultados para os ensaios gravimétricos estão apresentados na tabela 27. A taxa de corrosão foi calculada utilizando-se a equação 5.

Tabela 27. Resultados experimentais para os ensaios gravimétricos segundo a norma ASTM G31.

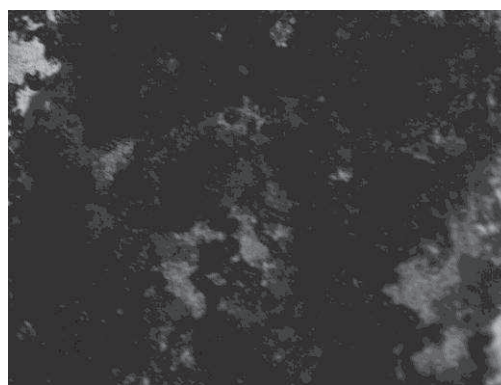
Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Área (cm ²)	Taxa de corrosão (mpy)
Imersa em B5 na presença de <i>E. coli</i>	2,2516	2,2679	5,5679	4,4617
Imersa em B100 na presença de <i>E. coli</i>	2,7078	3,0333	4,8509	102,266
Imersa em biodiesel mixer na presença de <i>E. coli</i>	2,0496	1,9983	7,3439	-10,646

Os resultados dos ensaios gravimétricos mostraram que o combustível que apresentou a maior taxa de corrosão, em módulo, foi o biodiesel B100. Em seguida, o biodiesel mixer e o combustível menos corrosivo é o B5, a mistura que contém a menor proporção de biodiesel. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por FAZAL *et al* (2012) que atribuíram a maior taxa de corrosão do biodiesel correspondente à quantidade de oxigênio presente e à capacidade de absorção de água no combustível.

A morfologia da superfície antes e após os ensaios gravimétricos está apresentada na figura 36.



(a)



(b)

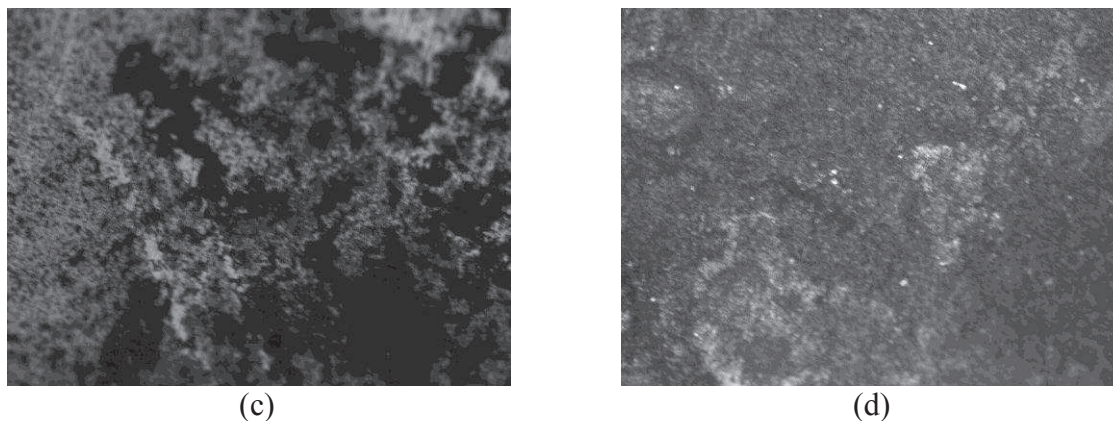
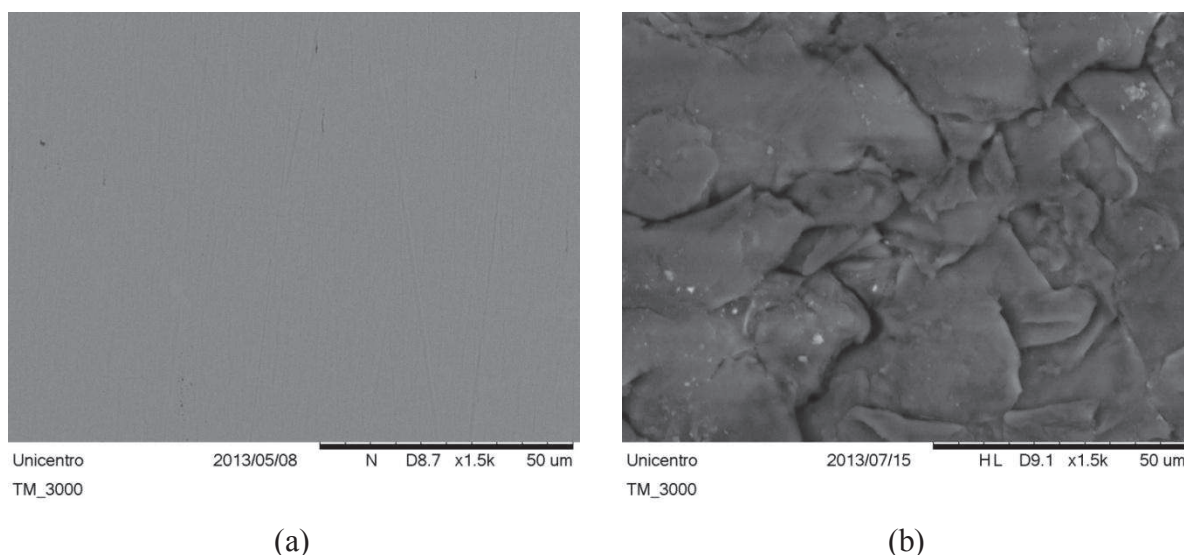


Figura 36. Morfologia da superfície do aço carbono SAE 1010 (a) antes da imersão em B5; (b) após a imersão em B5; (c) após a imersão em B100; (d) após a imersão em biodiesel mixer. Imagens obtidas por microscópio óptico, aumento 100x.

Na figura 36 (a) é possível observar a superfície do aço carbono SAE 1010 antes da imersão nos combustíveis. A superfície da liga metálica está uniforme, apresentando somente pequenos precipitados residuais do processo de produção da liga. Pela análise das imagens das figuras 36 (b), 36 (c) e 36 (d), é possível verificar que todas as amostras imersas nos combustíveis inoculados sofreram ataque corrosivo uniforme, sendo possível observar nas figuras a presença do biofilme formado de *E. coli*.

As amostras então foram levadas ao MEV, para avaliação do conteúdo dos precipitados mostrados pelos resultados de MO. Os resultados encontram-se na figura 37.



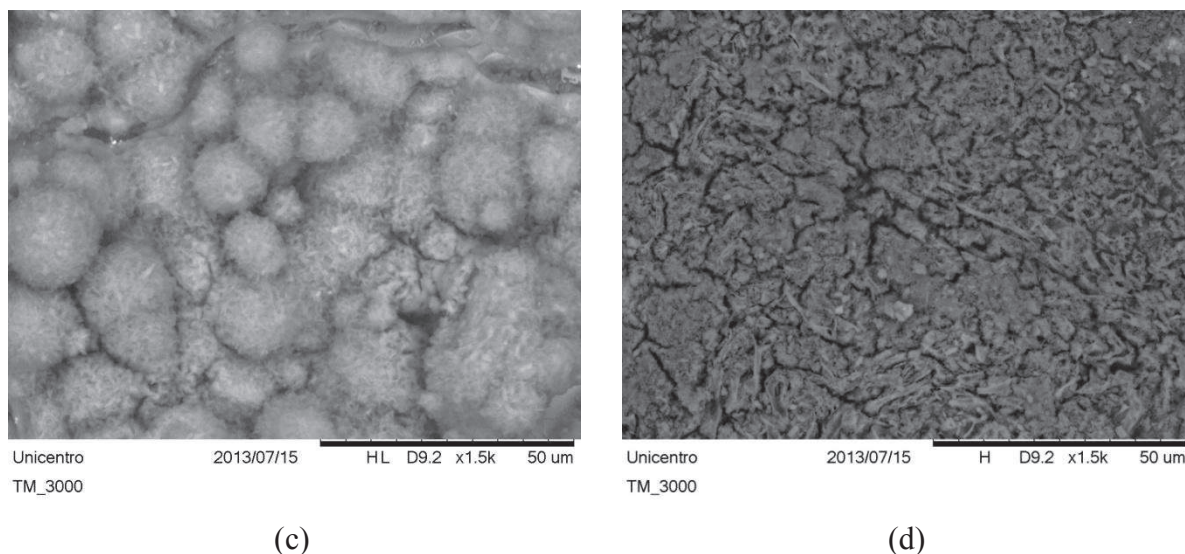


Figura 37. Micrografias obtidas para o aço carbono SAE 1010 antes (a) e após a imersão nos combustíveis contaminados por *E. coli* (b) B5; (c) B100 e (d) biodiesel mixer. Aumento 1500x.

A figura 37 (b) mostra a morfologia da superfície atacada pelo B5 na presença de *E. coli*. É possível verificar o ataque generalizado na superfície, o que caracteriza a corrosão uniforme, ou seja, a presença do microorganismo não alterou o tipo de corrosão da liga metálica. Já na figura 37 (c) é evidente a presença de um biofilme na superfície do aço carbono, o que indica que o biodiesel é um combustível favorável ao crescimento de *E. coli*.

A figura 37 (d) mostra o ataque generalizado na superfície do aço carbono e a presença de um biofilme. As micrografias estão de acordo com o proposto por VIDELA (2003), que cita que a presença de microorganismos não altera a natureza da corrosão, mas a induz ou acelera. Os resultados de EDS encontram-se tabela 28.

Tabela 28. Resultados de EDS para as amostras de aço carbono levadas aos ensaios de corrosão microbiológica.

Elemento	Peso (%)			
	Aço carbono	Aço carbono imerso em B5	Aço carbono imerso em B100	Aço carbono imerso em mixer
Carbono	18,142	84,519	9,293	2,822
Silício	0,502	0,178	9,406	0,008
Fósforo	-	0,729	2,888	0,029
Cloro	-	0,324	0,571	0,307
Manganês	0,365	-	0,604	0,738
Ferro	80,991	14,250	76,858	96,095

Os resultados de EDS mostram quantidades significativas de ferro e carbono, elementos que constituem o aço carbono. A amostra imersa em B5 possui quantidades muito menores de ferro que as amostras imersas em biodiesel. Também é possível observar a ausência de oxigênio. FAZAL *et al* (2010, 2011, 2012) atribuem a presença de oxigênio nas cadeias carbônicas fundamental para tornar o biodiesel mais corrosivo que o diesel mineral. Os resultados permitem observar que nos sistemas imersos em biodiesel há maiores quantidades de ferro que na amostra imersa em diesel, o que evidencia que, na presença de biocombustíveis e de *E. coli*, o aço carbono foi mais atacado que na presença de diesel.

Para as amostras imersas em biodiesel há a maior disponibilidade de fósforo, além dos elementos básicos da liga metálica. As bactérias foram capazes de utilizar a energia proveniente das reações de oxidação-redução para a realização do metabolismo, utilizando o carbono e o material orgânico fornecido pelos sistemas para a produção de energia, processo conhecido como fosforilação oxidativa, produzindo adenosina trifosfato (ATP) para a conservação de energia. Nesse processo, o oxigênio é oxidado e os elétrons são transportados para um receptor final, produzindo energia, processo conhecido como respiração (NELSON e COX, 2006; VIDELA, 2003).

As quantidades de fósforo, decorrentes do processo de fosforilação, são muito mais significativas na amostra imersa em biodiesel B100, conforme apresentado na tabela 28, seguido pelo B5 (diesel com 5% de biodiesel) e, por fim, o biodiesel mixer. Isso sugere que o biodiesel B100, proveniente de óleo de soja é o combustível que oferece as melhores condições para o crescimento do microorganismo.

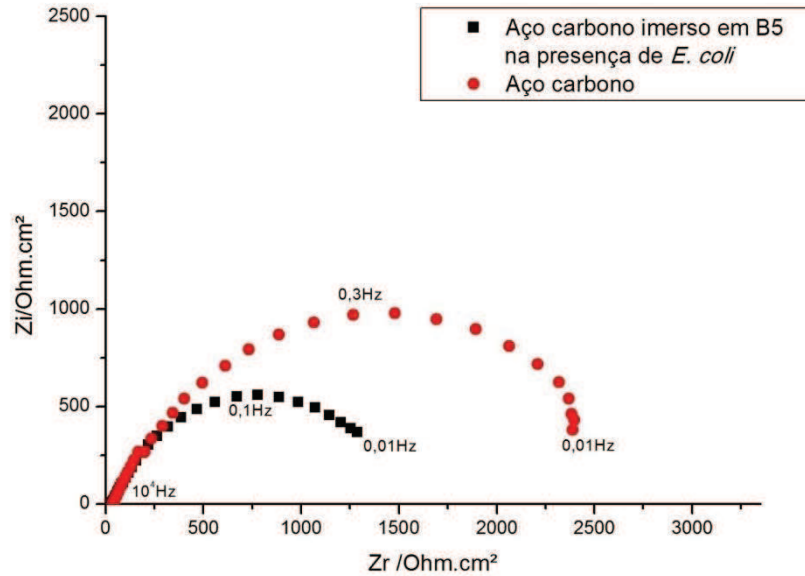
Ensaio de corrosão

O potencial foi monitorado por, no mínimo, quatro horas em um multímetro convencional. Anteriormente à realização das medidas eletroquímicas de EIE e PPA, as amostras mantiveram um potencial praticamente constante, com a variação menor que 10 mV. As médias dos potenciais são apresentadas na tabela 29.

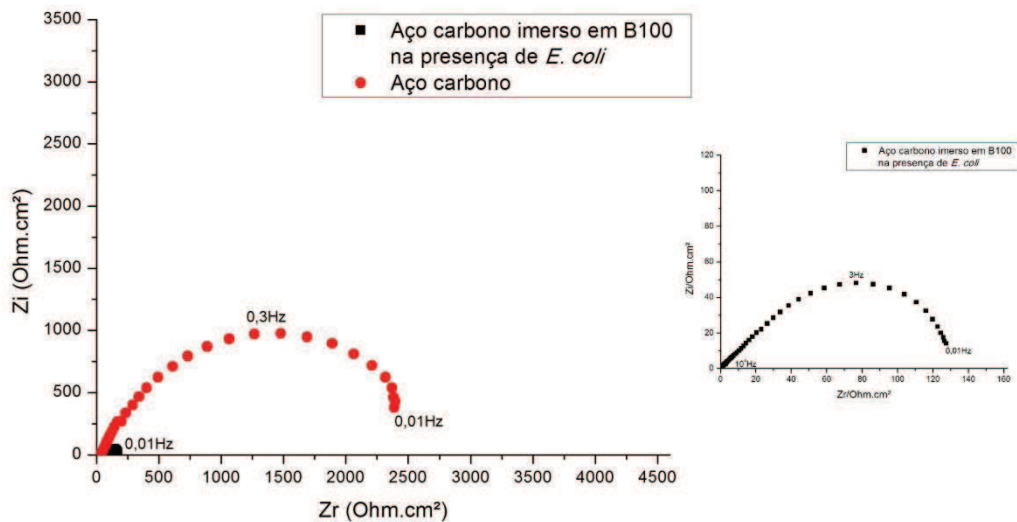
A partir do potencial de circuito aberto, foram realizadas medidas de EIE. Os diagramas de Nyquist obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para as amostras imersas e não imersas no meio combustível inoculado e não inoculado com *E. coli* encontram-se na figura 39.

Tabela 29. Potenciais de circuito aberto para o aço carbono durante o ensaio de corrosão microbiológica.

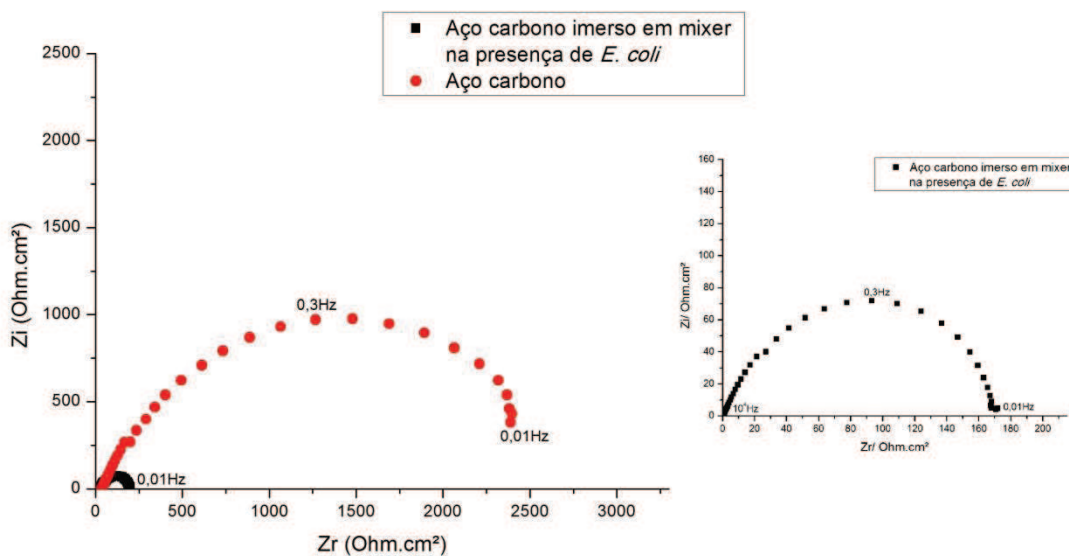
<i>Substrato</i>	<i>PCA (V vs. Ag/AgCl)</i>
Aço carbono	$(-0,6150 \pm 0,02011)$
Aço carbono imerso em B5	$(-0,6664 \pm 0,001528)$
Aço carbono imerso em B100	$(-0,6296 \pm 0,002668)$
Aço carbono imerso em biodiesel mixer	$(-0,6227 \pm 0,02472)$



(a)



(b)



(c)

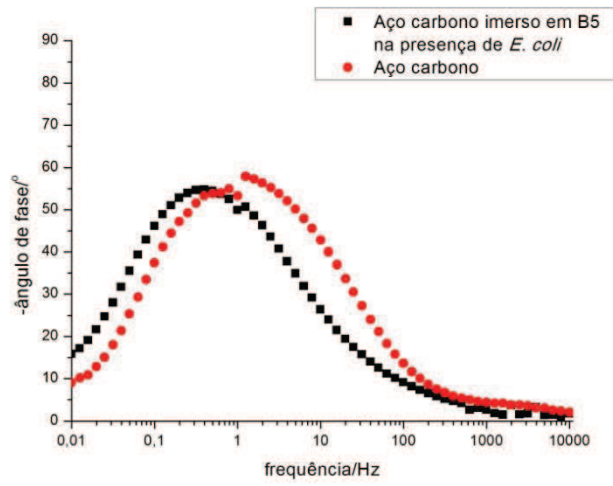
Figura 38. Diagramas de Nyquist para os sistemas imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.

A análise da figura 38 permite verificar a existência de um arco capacitivo bem definido para os quatro sistemas (aço carbono não imerso, imerso em B5, imerso em B100, imerso em biodiesel mixer). A imersão no combustível, em todos os sistemas, tornou o metal mais suscetível aos processos corrosivos, evidenciado pela diminuição na extensão dos arcos dos metais imersos nos combustíveis com relação aos arcos do substrato sem imersão. Os diagramas de Nyquist, portanto, estão de acordo com as imagens obtidas por MO e MEV, que evidenciam o ataque em toda a superfície metálica.

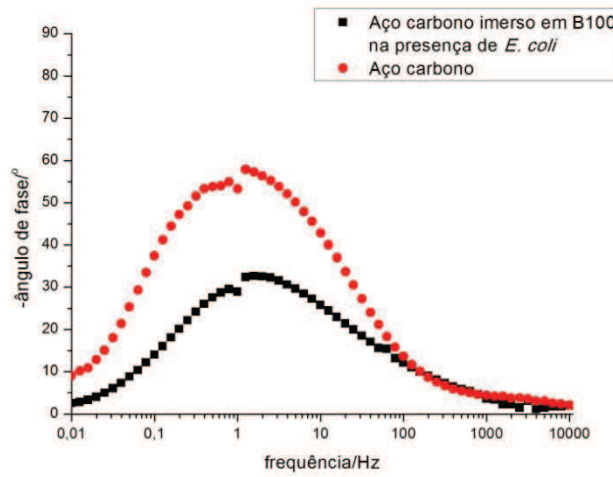
A diminuição no arco capacitivo foi mais pronunciada nos sistemas contendo biodiesel. As ampliações das figuras 38 (b) e 38 (c) mostram que os valores de impedância tiveram uma diminuição da extensão dos arcos capacitivos, o que evidencia a baixa resistência à corrosão das amostras de aço carbono SAE 1010 imersas em biocombustíveis na presença de microorganismos.

Entre as amostras imersas em biodiesel, a imersa em B100 apresenta menores valores de impedância, sugerindo que a imersão no biocombustível proveniente de óleo vegetal diminui a resistência do aço carbono aos processos corrosivos que as amostras imersas em biodiesel mixer.

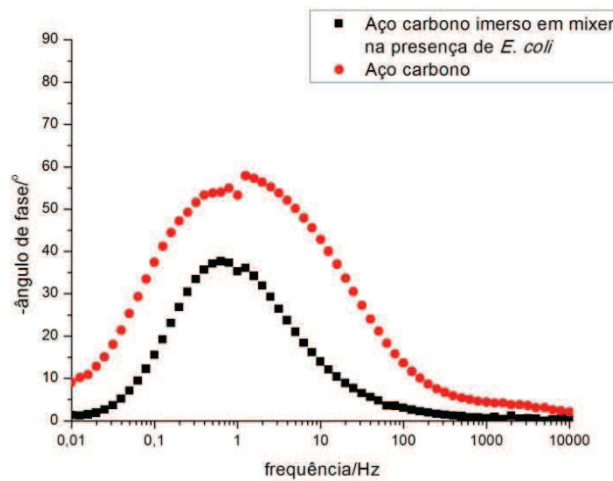
Os diagramas de Bode obtidos por EIE, em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para os sistemas em estudo encontram-se na figura 39.



(a)



(b)



(c)

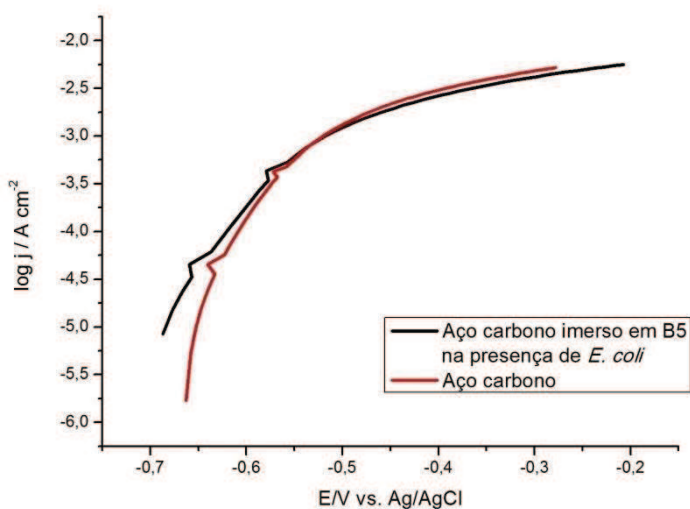
Figura 39. Diagramas de Bode obtidos para o aço carbono SAE 1010 imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.

Novamente, o mesmo comportamento pode ser observado para todos os sistemas em estudo: há a presença de uma constante de tempo bem definida, que têm ângulo de fase variável de acordo com o combustível em que o metal foi exposto. Isso indica que a imersão em combustíveis não altera o mecanismo das reações que ocorrem no metal. Para o aço carbono não imerso, a constante de tempo é observada na região de 1 Hz, e corresponde às reações do óxido característico do aço carbono.

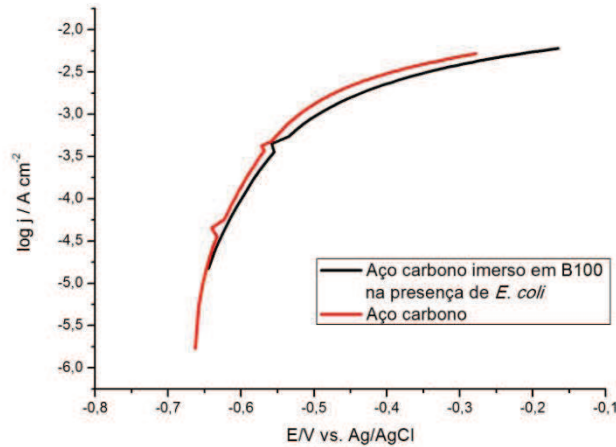
Na figura 39(a) é possível observar que o comportamento do aço carbono em contato com o diesel contaminado com *E. coli* se aproximou do comportamento do substrato metálico não imerso. A região de ângulo de fase permaneceu praticamente constante, atingindo aproximadamente os mesmos valores. Houve, no entanto, um deslocamento para menores frequências, o que sugere que o diesel retarda a resposta da reação de corrosão. Entretanto, os menores valores de impedância (figura 38(a)) sugerem que este combustível diminui a resistência à corrosão do substrato.

As figuras 39 (b) e 39 (c) mostram o comportamento do aço carbono em contato com biodiesel inoculado com o microorganismo. É possível observar que houve um deslocamento do ângulo de fase para menores valores, quando comparados aos valores do aço, indicando que há uma diminuição da resistência à corrosão.

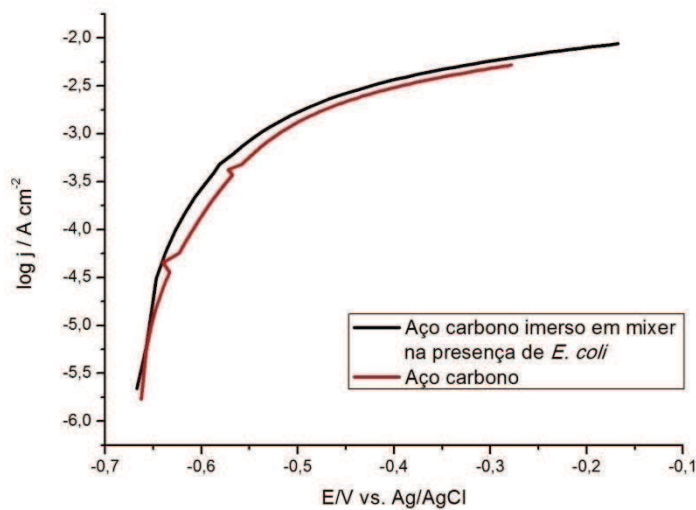
Após os ensaios de EIE as amostras foram polarizadas e os resultados de PPA são mostrados na figura 40.



(a)



(b)



(c)

Figura 40. Curvas de PPA obtidas para o aço carbono SAE 1010 em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.

Nas curvas de PPA mostradas na figura 40, é possível observar que a formação do biofilme na superfície metálica alterou o comportamento corrosivo dos combustíveis. A curva da amostra de aço carbono imersa em B5 (figura 40(a)) possui um comportamento muito semelhante ao comportamento do substrato sem imersão, o que sugere que o B5 não altera significativamente a resposta à polarização. A amostra imersa em B100, no entanto (figura 40 (b)) teve um pequeno deslocamento para potenciais mais positivos, além de uma densidade de corrente ligeiramente maior.

Já a imersão em biodiesel mixer (figura 40(c)) alterou a superfície metálica de tal modo que houve uma pequena variação nos valores de densidade de corrente, ligeiramente

maiores que as amostras não imersas. A geração do biofilme cria um bloqueio parcial da superfície, não sendo possível obter diferenças significativas entre os substratos imersos e não imersos durante a polarização. A polarização da amostra contendo *E. coli* deve romper o biofilme existente na superfície do metal (figura 41), provocando a geração de micro-pilhas, justificando o registro de maiores densidades de corrente para esse sistema.

As peças de aço carbono imersos em diesel e em biodiesel B100 apresentaram comportamento ativo, com elevação na densidade de corrente na ordem de $-0,6V$. A amostra imersa em biodiesel mixer apresentou comportamento distinto, com elevação na densidade de corrente em menores valores. O aço carbono sem imersão mostrou-se mais resistente, tendo elevação na densidade de corrente na ordem de $-0,58V$.

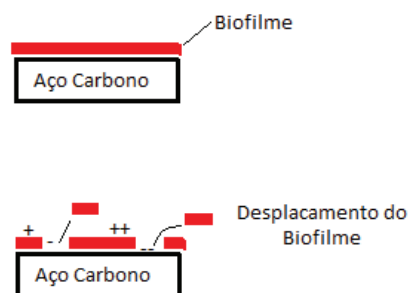


Figura 41. Representação esquemática do mecanismo de quebra do biofilme sobre a superfície metálica.

A taxa de corrosão foi determinada por meio de extrapolações do gráfico de E vs. $\log j$, mostrado na figura 42. Os resultados obtidos para os três sistemas encontram-se na tabela 30.

A observação da tabela 30 permite sugerir que os substratos metálicos imersos em biodiesel estão mais suscetíveis aos processos corrosivos que as amostras imersas em diesel comum (B5). Da mesma forma, o substrato não imerso foi o que obteve o menor valor de j_{corr} , o que evidencia que o contato do metal com combustíveis reduz a resistência do metal.

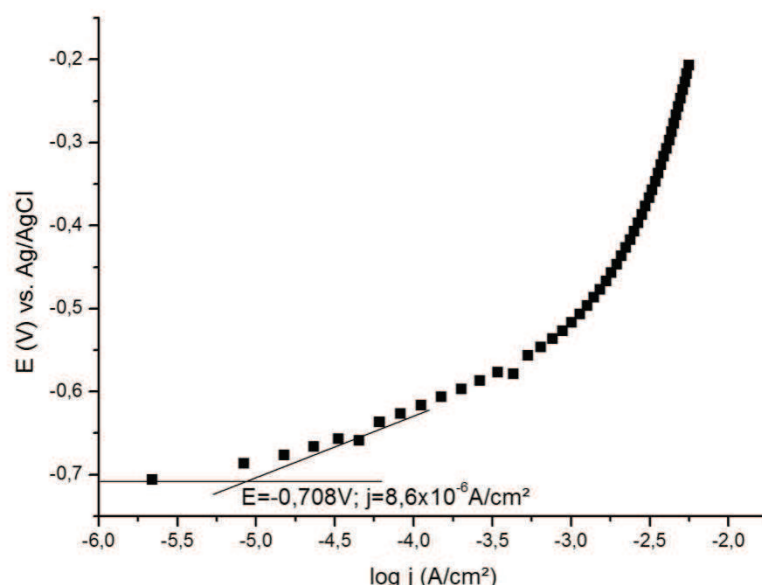


Figura 42. Extrapolação de Tafel para o sistema aço carbono imerso em B5 na presença de *E. coli*.

Tabela 30. Valores de potencial de corrosão e de densidade de corrente de corrosão para os diferentes sistemas estudados em presença de *E. coli*.

<i>Sistema</i>	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm ²)
Aço carbono sem imersão	(-0,7000±0,02996)	(7,9400x10 ⁻⁶ ±3,9795x10 ⁻⁶)
Aço carbono imerso em B5	(-0,7308±0,02264)	(3,0275x10 ⁻⁶ ±2,2679x10 ⁻⁶)
Aço carbono imerso em B100	(-0,6510±0,01103)	(2,5349x10 ⁻⁵ ±1,2497x10 ⁻⁵)
Aço carbono imerso em biodiesel mixer	(-0,6536±0,02774)	(5,3748x10 ⁻⁵ ±3,8113x10 ⁻⁵)

A taxa de corrosão, calculada pela equação 7, é apresentada na tabela 31. A taxa de corrosão encontrada pelo ensaio eletroquímico é bastante diferente da taxa encontrada pelo ensaio gravimétrico. Enquanto no ensaio gravimétrico havia muitos fatores de erro, na técnica de polarização é possível controlar o potencial aplicado na superfície metálica, podendo ser considerado um ensaio mais exato que o ensaio de perda de massa. Pela técnica de PPA, foi possível obter uma média dos resultados experimentais, embora haja um grande desvio. Os valores de desvio nessa magnitude podem ser atribuídos às diferenças entre as triplicatas: embora tenha sido fornecido às mesmas condições para todos os sistemas, não há como garantir que haverá a mesma atividade bacteriana em todos os sistemas.

Tabela 31. Taxa de corrosão microbiológica do aço carbono a partir de dados eletroquímicos.

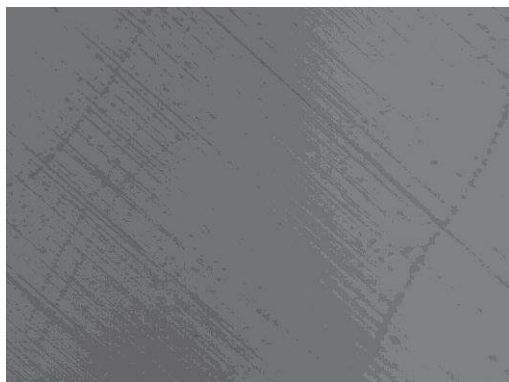
<i>Sistema</i>	<i>Taxa de corrosão (mpy)</i>
Aço carbono sem imersão	(3,5819±1,8625)
Aço carbono imerso em B5	(2,3719±0,2582)
Aço carbono imerso em B100	(14,528±2,4904)
Aço carbono imerso em biodiesel mixer	(32,3685±13,9844)

Além disso, pela metodologia proposta é possível obter resultados experimentais que concordam com a literatura, que informa que o biodiesel é mais corrosivo que o diesel, devido a fatores como a baixa estabilidade à oxidação, aumento do valor de acidez e maiores quantidades de produtos de oxidação. A presença de água no biodiesel também promove o crescimento microbiano principalmente na interface água/combustível, tornando o biocombustível mais corrosivo que o diesel mineral (HASEEB *et al*, 2010).

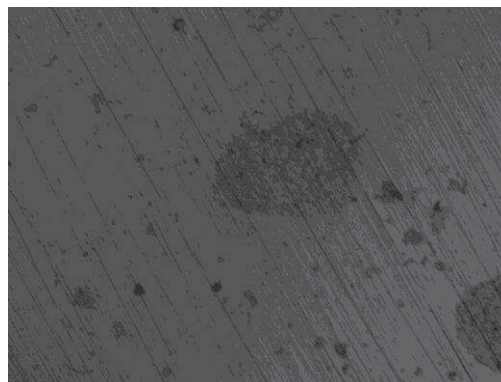
5.7.2. Aço inoxidável austenítico AISI 304

Os ensaios gravimétricos foram realizados para as amostras de aço inoxidável AISI 304, tendo a massa registrada antes e após a realização do ensaio de imersão. No entanto, a análise cuidadosa da superfície registrou a presença de pites na superfície metálica, conforme evidenciam as micrografias apresentadas na figura 43, não sendo possível reportar o resultado da taxa de corrosão em mpy.

As micrografias obtidas por MO são apresentadas na figura 44. Anteriormente à imersão, as amostras apresentam pequenas ranhuras devido ao processo de polimento e pequenos precipitados resultantes do processo de produção da liga. Após a imersão, é possível observar a presença de pequenos pites e ataques não uniformes na superfície, evidenciando que o aço inoxidável também sofre ataque corrosivo devido ao contato com combustíveis e biocombustíveis.



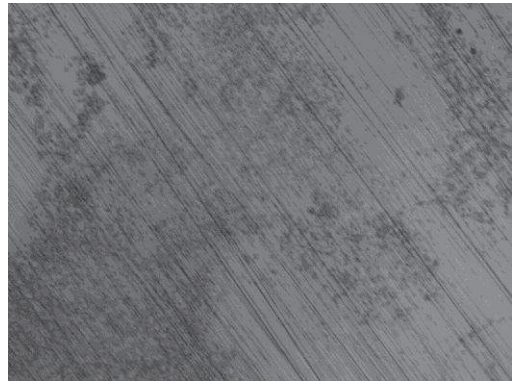
(a)



(b)



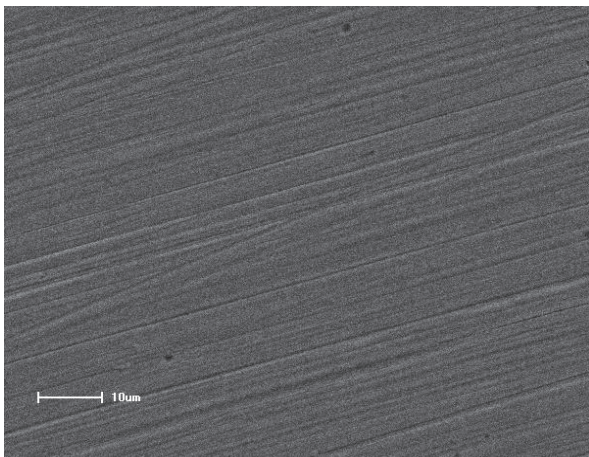
(c)



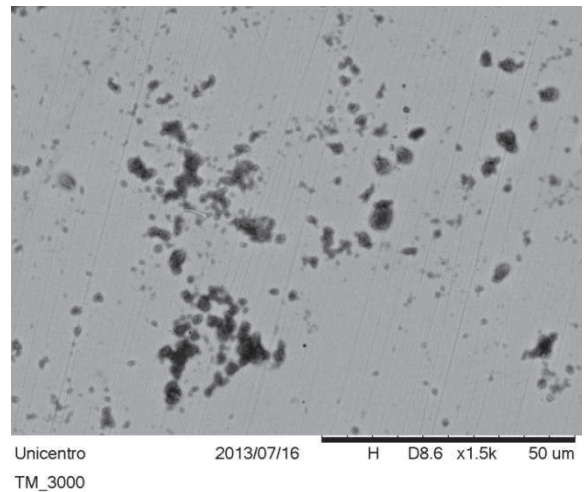
(d)

Figura 43. Micrografias obtidas para o aço inoxidável AISI 304 (a) antes da imersão em B5; (b) após a imersão em B5; (c) após a imersão em B100; (d) após a imersão em biodiesel mixer. Aumento 200x.

Para melhor análise da morfologia da superfície e composição química dos precipitados observados, as amostras foram levadas ao MEV-EDS, mostrados na figura 44.



(a)



(b)

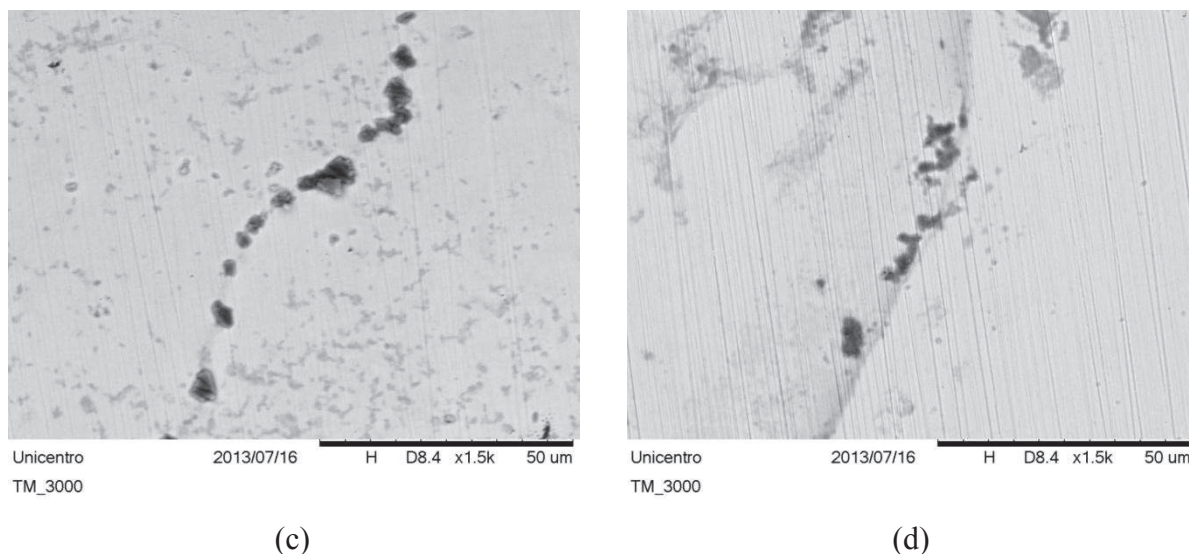


Figura 44. Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de aço inoxidável AISI 304 (a) sem imersão e imerso em (b) B5; (c) B100; (d) biodiesel mixer.

A análise da superfície metálica imersa em B5 permite a observação de pequenos precipitados principalmente na forma de pites dispostos aleatoriamente (figura 44 (b)). As amostras imersas nos biocombustíveis, no entanto, apresentaram evidências de corrosão intergranular. Nas figuras 44 (c) e 44 (d) é possível verificar a presença de precipitados que seguem os interstícios dos grãos da liga metálica.

Nas ligas de aço inoxidável os interstícios do grão são ricos em precipitados de carbonetos de ferro e cromo, que podem servir como nutrientes para o crescimento de bactérias como a *E. coli* (PADILHA e GUEDES, 1994). Essas observações sugerem que o microorganismo possui regiões preferenciais de ataque na superfície do aço inoxidável, caracterizando a corrosão intergranular, diferente do observado nas amostras de aço carbono que sofreram a corrosão uniforme com o depósito de biofilme sob a superfície.

Os resultados de EDS são apresentados resumidamente na tabela 32. Novamente, além dos elementos característicos da liga metálica (carbono, manganês, silício, cromo e níquel) é possível observar uma quantidade significativa de fósforo e nitrogênio, ausentes na amostra não imersa que são principalmente resultantes do metabolismo bacteriano. Também é possível notar um decréscimo na quantidade de ferro e cromo, que são elementos majoritários na constituição da liga, evidenciando a presença de um processo corrosivo.

Tabela 32. Resultados de EDS para as amostras de aço inoxidável levadas aos ensaios de corrosão microbiológica.

<i>Elemento</i>	<i>Peso (%)</i>			
	Aço inox	Aço inox imerso em B5	Aço inox imerso em B100	Aço inox imerso em mixer
Carbono	-	15,561	19,158	12,093
Nitrogênio	-	0,970	4,153	1,255
Silício	0,373	0,488	0,384	0,357
Fósforo	-	0,001	0,153	0,143
Enxofre	-	0,024	0,156	-
Cromo	19,593	18,857	14,963	16,665
Manganês	1,707	0,904	0,998	1,170
Ferro	73,684	59,258	53,331	61,654
Níquel	4,012	6,938	6,700	6,663

Ensaio de corrosão

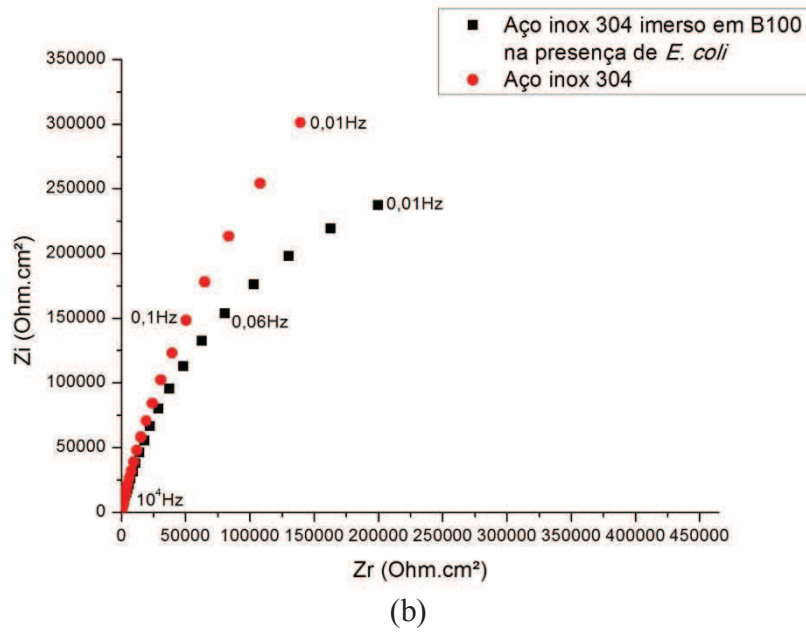
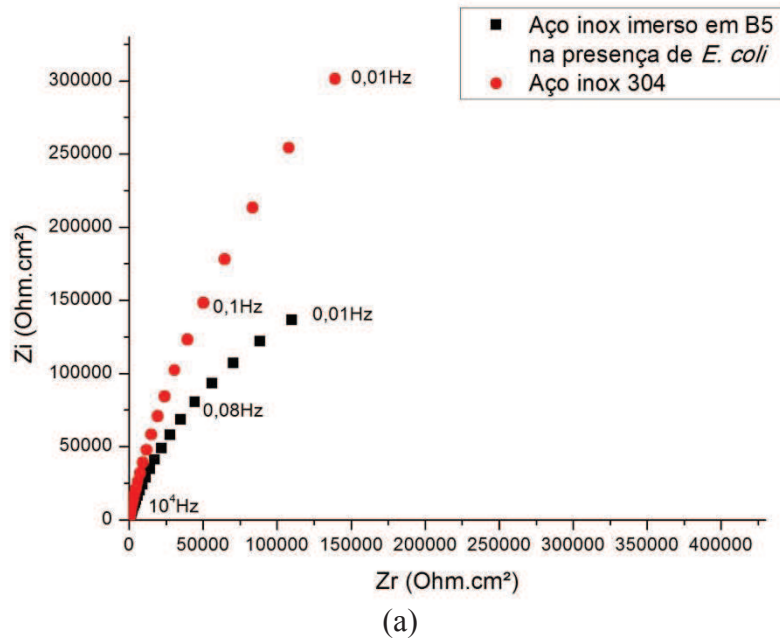
O potencial de circuito aberto para as amostras de aço inoxidável foram monitorados por no mínimo 6h em multímetro convencional. Os resultados para os últimos dez minutos de monitoramento de potencial são mostrados na tabela 33.

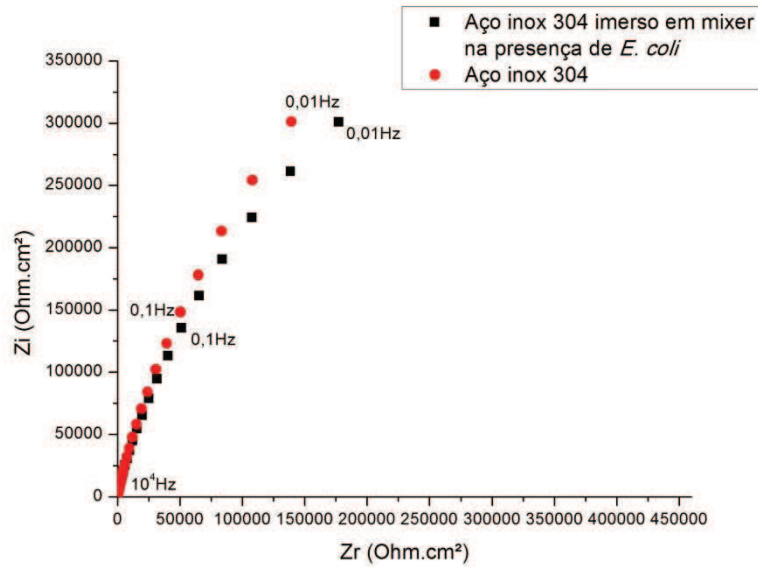
É possível observar que o potencial das amostras de aço inoxidável 304 varia muito pouco no período monitorado. Entre as amostras, há variação do potencial, conforme evidencia a tabela 33. As amostras de aço inox imersas em B5 apresentaram os maiores valores de potencial, aproximadamente 0,13V. Em seguida, as amostras imersas em B100, com um potencial praticamente constante de 0,12 V seguidos pelo biodiesel mixer com potenciais da ordem de 0,097V.

Tabela 33. Potenciais de circuito aberto para as amostras de aço inoxidável levadas aos ensaios de corrosão microbiológica.

<i>Sistema</i>	<i>PCA (V vs. Ag/AgCl)</i>
Aço inox	(-0,05011±0,1114)
Aço inox imerso em B5	(0,1338±0,01975)
Aço inox imerso em B100	(0,1245±0,01093)
Aço inox imerso em mixer	(0,09739±4,172x10 ⁻⁵)

Depois de estabelecido o potencial de circuito aberto, as amostras foram levadas aos ensaios de EIE. Os diagramas de Nyquist são mostrados na figura 46.





(c)

Figura 45. Diagramas de Nyquist do aço inoxidável AISI 304 imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.

Os diagramas apresentados na figura 45 evidenciam a presença de somente um arco capacitivo para todos os sistemas estudados. É observada uma tendência, os menores valores de impedância real foram observados para as amostras imersas nos combustíveis e biocombustíveis, sugerindo que a imersão no combustível inoculado com *E. coli* diminui a resistência a corrosão do aço inoxidável.

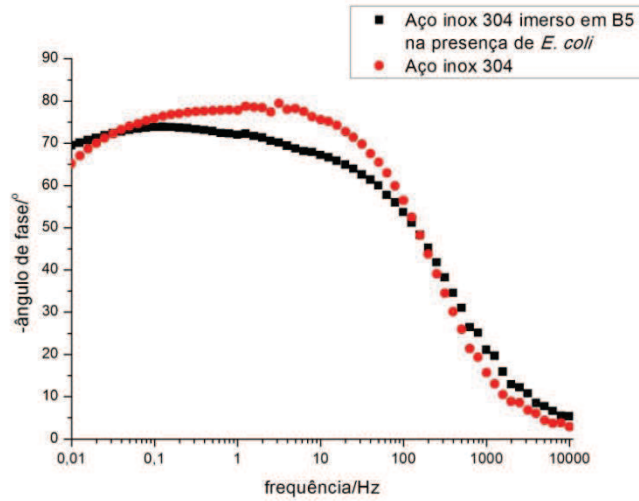
As amostras imersas em biodiesel obtiveram deslocamentos nos arcos capacitivos, o que indica que a imersão reduz a resistência à corrosão do aço inoxidável, assim como no caso do aço carbono. Esses resultados estão em desacordo com o relatado por FAZAL *et al* (2010), que reporta que o aço inoxidável não sofre ataque corrosivo quando exposto a biodiesel a partir de ensaios gravimétricos (FAZAL *et al*, 2010). Esses resultados indicam que a metodologia proposta é mais precisa que as medidas utilizadas convencionalmente para o estudo da corrosão, que não detectam a corrosão localizada.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode são apresentados na figura 46. É possível observar a presença de duas constantes de tempo bem definidas, uma na região de 100Hz, correspondente à película de óxido formada, e outra na região de 0,1Hz, correspondente às reações de corrosão.

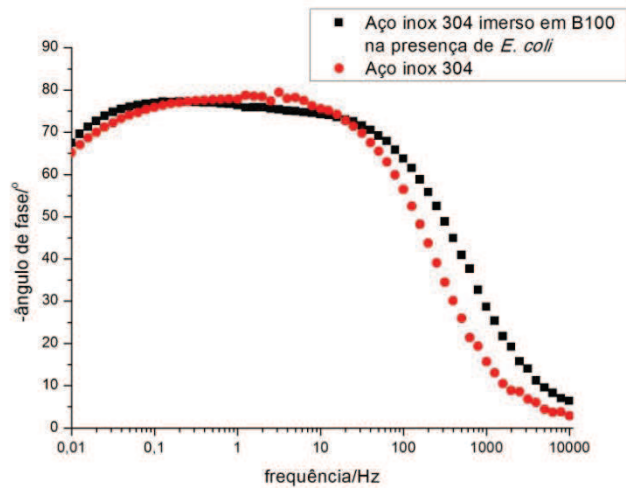
Para a amostra imersa em B5 observa-se que a primeira constante de tempo está deslocada para menores frequências e ângulos de fase, sugerindo que o microorganismo torna o óxido menos protetor, como pode ser observado pela micrografia (figura 44 (b)), na qual a

superfície está muito atacada. A segunda constante de tempo, para esse sistema não foi deslocada, indicando que o microorganismo atua somente alterando as características do óxido.

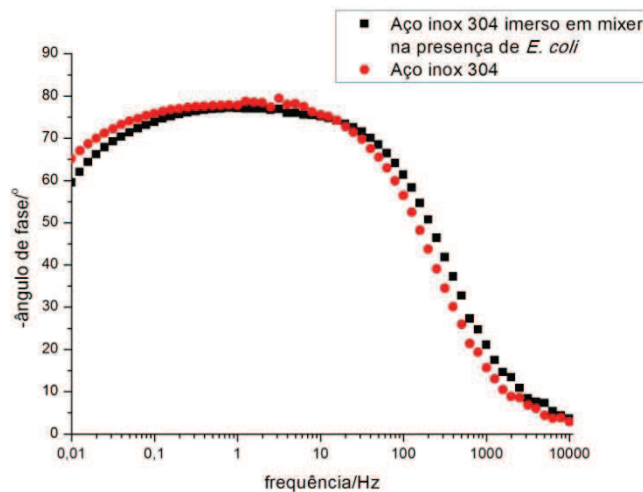
A amostra imersa em B100 apresentou as constantes de tempo nas mesmas regiões de frequência e ângulo de fase do substrato não imerso, indicando que a imersão não alterou significativamente nas características corrosivas do aço inoxidável não imerso.



(a)



(b)

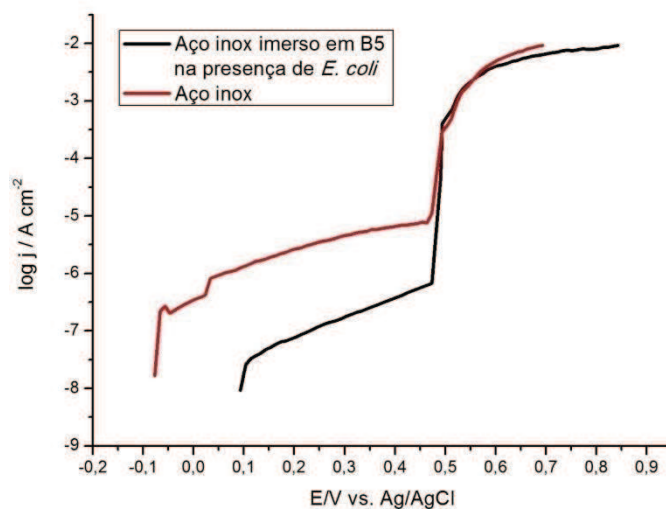


(c)

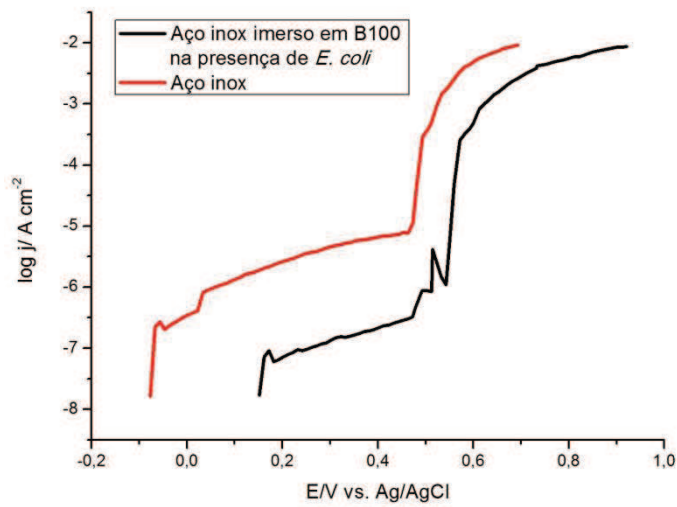
Figura 46. Diagramas de Bode para o aço inoxidável AISI 304 imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.

As amostras de biodiesel mixer apresentaram o mesmo comportamento quanto à região de altas frequências. Isso indica que a imersão no biocombustível contaminado com *E. coli* não alterou as características do óxido protetor. No entanto, é possível observar um pequeno deslocamento da segunda constante de tempo, relacionada aos processos corrosivos, para menores ângulos de fase, sugerindo que a amostra imersa em biodiesel mixer na presença do microorganismo tornou a amostra mais suscetível à corrosão.

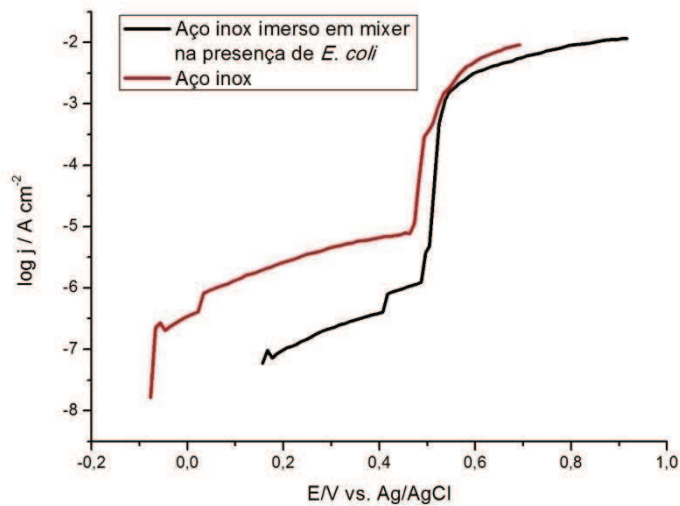
Após a realização dos ensaios de EIE, as amostras foram polarizadas anodicamente. Os resultados de PPA encontram-se na figura 47.



(a)



(b)



(c)

Figura 47. Curvas de PPA o aço inoxidável AISI 304 obtidos em NaCl 0,5 mol L⁻¹ para os sistemas imersos em (a) B5; (b) B100; (c) biodiesel mixer.

Um comportamento tipicamente passivo foi observado para as amostras imersas e não imersas em combustíveis inoculados, com elevação na densidade de corrente em potenciais na ordem de 0,5V. Menores valores de densidade de corrente foram observados para as amostras imersas em biocombustíveis, indicando que a imersão no biocombustível aumenta a resistência à corrosão do metal base. Tal resultado demonstra que a formação de um produto de corrosão na superfície do metal base gera uma barreira aos processos de corrosão, mas esta passividade é decorrente de um processo corrosivo que ocorreu anteriormente, durante a imersão das amostras nos combustíveis.

O potencial de pites e a densidade de corrente de pites foram estimados por meio da curva de polarização representada na figura 47. Os resultados estão apresentados na tabela 34.

Tabela 34. Valores de potencial de pites e de densidade de corrente de pites do aço inoxidável imerso em diferentes combustíveis na presença de *E. coli*.

<i>Sistema</i>	$E_{pites} (V)$	$j_{pites} (A/cm^2)$
Aço inoxidável sem imersão	(0,4785±0,01197)	(5,6556x10 ⁻⁶ ±3,5030x10 ⁻⁶)
Aço inoxidável imerso em B5	(0,4912±0,02712)	(9,6579x10 ⁻⁷ x3,9414x10 ⁻⁷)
Aço inoxidável imerso em B100	(0,4534±0,00391)	(1,1670x10 ⁻⁶ x3,609x10 ⁻⁷)
Aço inoxidável imerso em biodiesel mixer	(0,4196±0,02092)	(6,0628x10 ⁻⁷ x2,5898x10 ⁻⁷)

O potencial encontrado para o aço inoxidável na polarização indica que durante a medida, ainda estava ocorrendo a formação de pites, alterando o potencial do metal. Os valores de densidade de corrente de pites indicam que o biodiesel B100 é mais corrosivo que a amostra de biodiesel mixer.

Biodiesel mixer e B5 mostraram-se pouco corrosivos, tendo seus valores diminuídos até do substrato metálico sem imersão. Os resultados comprovam que o biodiesel, independente da matéria-prima, é mais corrosivo que o diesel tanto para o aço carbono quanto para o aço inoxidável AISI 304.

6. CONCLUSÕES

- As ligas ferrosas estudadas são capazes de catalisar a oxidação do biodiesel, sem alterar a ordem de reação do biodiesel, que permanece de primeira ordem. O aço inoxidável AISI mostrou-se mais efetivo na catálise dessas reações, diminuindo a energia de ativação do biodiesel em até 20 kJ mol^{-1} , enquanto o aço carbono reduziu a energia de ativação do biodiesel em até 17 kJ mol^{-1} .
- A técnica gravimétrica limita o estudo da corrosão a materiais que sofrem corrosão generalizada.
- As micrografias do aço carbono indicaram que houve corrosão generalizada, enquanto que a corrosão no aço inoxidável é localizada.
- Medidas de condutividade direta do combustível em contato com o metal não fornecem dados significativos dos processos corrosivos, uma vez que pode haver sobreposição dos processos de corrosão com as reações de degradação do combustível.
- A metodologia proposta para o estudo da corrosão em biocombustíveis é eficaz, pois pode fornecer parâmetros como E_{corr} , E_{pites} , j_{corr} e j_{pites} para diferentes metais em diferentes condições experimentais, além de uma taxa de corrosão expressa em mpy.
- Os resultados de EIE e PPA indicam que o contato com combustíveis reduz a resistência do aço carbono. A ordem de corrosividade segue biodiesel mixer > diesel > biodiesel B100.
- Para o aço inoxidável, o combustível mais agressivo é o diesel mineral, seguido pelas duas variedades de biodiesel que possuem o mesmo comportamento como oxidantes do metal.
- Na presença de *E. coli*, há a formação de um biofilme na superfície do aço carbono, que reduz a resistência à corrosão do metal base muito provavelmente pelo bloqueio parcial da superfície em relação ao sistema iônico. O aço inoxidável, por sua vez, é submetido aos processos de corrosão intergranular e por pites.
- No ensaio de corrosão microbiológica, a ordem de corrosividade para o aço carbono segue biodiesel B100 > biodiesel mixer > B5. Para o aço inoxidável, B100 > biodiesel mixer > B5.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel na presença de produtos de corrosão do ferro (óxidos e hidróxidos de ferro).
- Estudo da corrosão de ligas metálicas utilizando a metodologia proposta em diferentes temperaturas.
- Estudos dos processos corrosivos em ligas de cobre e alumínio.
- Estudo dos produtos de corrosão aderidos à superfície dos metais estudados, por técnicas como difratometria de raios X, que determinem a composição dos óxidos formados e esclareçam os mecanismos de reação.
- Estudo da corrosão microbiológica em temperatura ambiente, para simular as condições reais de contaminação do combustível. Estudo do mecanismo de formação e adesão do biofilme na superfície metálica.
- Estudo do biofilme formado por *E. coli* na presença de biodiesel mixer;
- Realização do plaqueamento do biocombustível para verificação de quais os microorganismos presentes nos combustíveis.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASZAADEH, A. *et al.* Current biodiesel production technologies: a comparative review. **Energy Conversion and Management**. v. 63, p. 138-148, 2012.

ALMEIDA, E. S. *et al.* Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**. v. 90, p. 3480-3484, 2011.

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.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP. **Resolução ANP n. 14, de 11.5. 2012.** http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml.

ANNIES, V.; COSTA, I.; TERADA, M.; RODRIGUES, P. R. P.; BANCZEK, E. P. Study of Benzotriazole as Additive for Carbon Steel Phosphating. **Portugaliae Electrochimica Acta**. v. 28, n. 5, p. 279-198, 2010.

ANUNZIATO, P. A. **Efeito do *Thiobacillus Thiooxidans* na corrosão do aço 430.** Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – 2008. 73f. Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava – PR.

AQUINO, I.; HERNANDEZ, R. P. B.; CHICOMA, D. L.; PINTO, H. P. F.; AOKI, I. V. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. **Fuel**. v. 102, p. 795-807, 2012.

AQUINO, I. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas.** 2012. 243 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, São Paulo – SP.

ASTM Standard D 130, 2004, Standard Test Method for Corrosiveness to Cooper from Petroleum Products by Copper Strip Test, www.astm.org.

ASTM Standard G 31-72, 2004, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, www.astm.org.

ATADASHI, I. M; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**. v. 36, p. 437-443, 2011.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968p. Trad. Ricardo Bicca de Alencastro.

BACCAN, N. *et al.* **Química analítica quantitativa elementar.** São Paulo: Edgard Blücher, 1979. 250p.

BANCZEK, E. P. **Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato de**

zinco/níquel e zinco/nióbio. 192 p. 2008. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo – SP.

BANCZEK, E. P.; MATOS, L. A. C.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L.; PEREIRA, J. A.; MAIA, G. A. L.; inventores. **Processo de determinação da corrosão de metais por cor combustíveis e/ou biocombustíveis.** Brasil patente BR n. 102013020126 0, 2013, agosto, 07.

BOOCOCK, D. G. B. *et al.* Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. **Biomass Bioenergy.** v.11, p. 43-50, 1996.

BORSATO, D. *et al.* Cinética de oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: Determinação do tempo de estocagem. **Química Nova,** v. 35, n. 4, p. 733-737, 2012.

BRITO, B. G.; VIDOTTO, M. C.; BERBEL, M. M.; TAGLIARI, K. C. Fatores de virulência presentes em amostras de *Escherichia coli* uropatogênicas – UPEC para suínos. **Ciência Rural.** v. 34, n. 2, p. 645-652, 2004.

CARBÓ, H. M. **Aços inoxidáveis: aplicações e especificações.** ArcelorMittal, 2008.

CONAMA. **Resolução n. 420 de 28 de dezembro de 2009.** DOU n. 249, de 30/12/2009, p. 81-84.

CUSTÓDIO, J. V. **Estudo de interfaces eletroquímicas envolvendo aço carbono, aço galvanizado e zinco em meios eletrolíticos, na ausência e presença de benzotriazol.** 193p. 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.

DA SILVA, R. C. B; PONTES-FILHO, T. R. Corrosão do aço carbono em meio sulfato na presença de *Salmonella anatum*. **Revista Matéria** v. 13, n. 2, p. 282-293, 2008

DIAZ-BALLOTE, L. LOPEZ-SENSORES, J. F.; MALDONADO-LÓPEZ, L.; GARFIAS-MESIAS, L. F. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. **Electrochemistry Communications.** v. 11, p. 41-44, 2009.

DIN EN 14112. Fatty acids methyl esters (FAME) Determination of oxidation stability. **European Standard** April 2003.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balço energético nacional 2013: Ano base 2012.** Rio de Janeiro, 288p, 2013.

FAZAL, M. A. *et al.* Comparative corrosion characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology.** v. 91, p. 1308-1315, 2010.

_____. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. **Energy.** v. 36, p. 3328-3334, 2011a.

_____. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology.** v. 92, p. 2154-2159, 2011b.

_____. Degradation of automotive materials in palm biodiesel. **Energy**. v. 40, p. 76-83, 2012.

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

GALLINA, A. L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus***. 2011. 119p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

GALLINA, A. L.; STROPARO, E. C.; CUNHA, M. T., RODRIGUES, P. R. P. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. **Revista Escola de Minas**. v. 63, n. 1. p. 71-75, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341p.

HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H.H.; ANN, L. J.; FAZAL, M. A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**. v. 91, p. 329-334, 2010.

HASEEB, A. S. M. A.; FAZAL, M. A. JAHIHUL, M. F. MASJUKI, H.H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**. v. 90, p. 922-931, 2011.

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

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Fuel**. v. 90, p. 2045-2050, 2011.

JONES, D. A. The technology and evaluation of corrosion. Jones, D. A. *principles and prevention of corrosion*. 2. ed. New Jersey: Prentice-Hall. 1996, 572 p.

LITTLE, B.; WAGNER, P. MANSFELD, F. An overview of microbiologically influenced corrosion. **Electrochimica Acta**. v. 37, n. 12, p. 2185-2194, 1992.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalysed transesterification. **Applied Energy**. v. 87, p. 1083-1095, 2010.

MACHADO, J. P. S. E. *et al.* Avaliação da corrosão microbiológica do aço inoxidável AISI 444 por microorganismos presentes em amostras de petróleo. **Revista Matéria**. v. 10, n. 2. p. 258-264, 2005.

MARU, M. M. *et al.* Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 1175-1182, 2009.

MCCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L. LAWRENCE, M. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**. v. 88, p. 651-657, 2007.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Sistemas Experimentais para o estudo da Corrosão de metais. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 1, São Paulo, 2011.

METROHM. **873 Biodiesel Rancimat Manual**. Metrohm, 2011.

MIRANDA, E. F. **Comportamento quanto à corrosão de aços inoxidáveis na produção do biodiesel**. 2009. 85f. Dissertação (Engenharia em Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Engenharia de Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SC.

MORAES, J. E. **Estudo da corrosão microbiológica no aço inoxidável 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹**. 2009. 96p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

MORAES, J. E. *et al.* Corrosão microbiológica do aço inoxidável austenítico 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ na ausência e presença de *Escherichia coli*. **Revista Escola de Minas**. v. 63, n. 1, p. 111-115, 2010.

MUTHUKUMAR, N. *et al.* Role of *Brucella sp.* and *Gallionella sp.* in oil degradation and corrosion. **Electrochemistry Communications**. v. 5, p. 421-425, 2003.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger: Princípios de Bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006. 1202p.

NOCKERT, J; NYBORG, L.; NORELL, M. Corrosion of stainless steels in simulated diesel exhaust environment with urea. **Materials and corrosion**. v. 63, p. 388-395, 2012.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. 1 ed. São Paulo: Hemus, 1994. 169p.

POURBAIX, M, **Lições de corrosão eletroquímica**. 3ed. Bruxelas: CEBELCOR, 1987. 420p.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 5924-5950, 2012.

RAJASEKAR, A. *et al.* Bacterial degradation of naphta and its influence on corrosion. **Corrosion Science**. v. 47, p. 257-271, 2005.

REIS, C. V. **Emissões de CO₂ e aquecimento global: Desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂**. 2013. 110 p. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia). Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

ROBERGE, P. R. Introduction: the cost of corrosion. Roberge, P. R. *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw Hill. 1999. 1130p.

RUSSO, M. E. **Estudo do comportamento oxidativo do biodiesel de soja**. 78f. 2013. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava

– PR.

SALVI, B. L.; PANWAR, N, L. Biodiesel resources and production technologies – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 3680-3689, 2012.

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

SCHLEICHER, T. *et al.* Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 724-730, 2009.

SEGURA, P.; AOKI, I. V.; MARTINS, C. R. Influência de diferentes tratamentos superficiais e íons Ce (IV) na obtenção de revestimentos híbridos. In: Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfície III INTERFINISH Latino Americano. **Anais**. 2012.

SUSUKI, C. **Estudo comparativo de alternativas para o desenvolvimento, projeto e fabricação de tanques de combustível para automóveis de passageiros dentro da General Motors do Brasil**. 2007. 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Automotiva) – Escola Politécnica da Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, SP.

TAIT, W.S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. PairODocs Publications: Racine, Wisconsin, 1994. 138p.

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

UHLIG, H. H.; REVIE, R. W. **Corrosion and corrosion control: An introduction to Corrosion Science and Engineering**. 3 ed: John Wiley & Sons: United States of America, 1985. 441p.

VELASCO, J.; ANDERSEN, L. H.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**. v. 85, p. 623-632, 2004.

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

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. 2013. 91p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

WANG, W.; JENKINS, P, REN, Z. Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture. **Corrosion Science**. v. 57, p. 215-219, 2012.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 166p.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**. v. 88, p. 282-286, 2009.

ANEXO – Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Larissa Aparecida Corrêa Matos

Nascimento: 16/10/1990 – Guarapuava, Paraná – Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

2012: Mestrado em Bioenergia. Bolsista Capes.

Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil

Título: Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

2008-2011: Graduação em Química Licenciatura

Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR, Brasil

Título: O experimento da gota salina como abordagem investigativa e construtiva

Orientador: Everson do Prado Banczek

Produção em C, T & A

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Artigo aceito na Revista Química Nova na Escola, título “A Gota Salina de Evans: Um Experimento Investigativo, Construtivo e Interdisciplinar”. No prelo: <http://qnesc.sbq.org.br/pagina.php?idPagina=15>. 2013.
2. Artigo publicado na versão online da Revista Ambiência. Determinação da cinética de corrosão do aço carbono em biodiesel de óleo vegetal. ISSN: 2175-9405. DOI: 105777/ambiência. p.342-345.

Autoria em capítulo de livro

1. Livro: “Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments”, sob ISBN-13: 978-84-939843-7-3, editor: Formatex Research Center, publicado no ano de 2013. Capítulo: Determination of biodiesel commercial mixer reaction kinetics. p. 252-256.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. Trabalho apresentado no I Congresso do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais, I CONSEAG, com o título: “Determinação da cinética de corrosão do aço carbono em biodiesel de óleo vegetal”, novembro/2012.
2. Trabalho apresentado no 8º Congresso Internacional de Bioenergia, sob o título “Determinação da corrosão do aço carbono SAE 1010 exposto a biodiesel na ausência e presença de *E. coli*”, novembro/2013.
3. Trabalho exposto no 8º Congresso Internacional de Bioenergia, sob o título “Moléculas auto-organizáveis em filmes fotovoltaicos”, novembro/2013.

Produção Técnica

Produtos tecnológicos com registro ou patente

1. Registro de patente solicitado junto ao INPI sob o número BR 10 2013 0201260, tendo como título “Processo de determinação da corrosão de metais por combustíveis e/ou biocombustíveis”