



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

PABLO PETERSON LIMA BEZERRA

**ANÁLISE DA CORROSIVIDADE DE LIGAS DE COBRE EM MISTURAS
DE DIESEL/BIODIESEL**

**MOSSORÓ - RN
2018**

PABLO PETERSON LIMA BEZERRA

**ANÁLISE DA CORROSIVIDADE DE LIGAS DE COBRE EM MISTURAS
DE DIESEL/BIODIESEL**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Jardel Dantas da Cunha

Co-orientador(a): Profa. Dra. Regina Celia de
Oliveira Brasil Delgado

**MOSSORÓ - RN
2018**

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

B574a Bezerra, Pablo Peterson Lima.
ANÁLISE DA CORROSIVIDADE DE LIGAS DE COBRE EM
MISTURAS DE DIESEL/BIODIESEL / Pablo Peterson
Lima Bezerra. - 2018.
57 f. : il.

Orientador: Jardel Dantas da Cunha.
Coorientadora: Regina Celia de Oliveira Brasil
Delgado.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Mecânica, 2018.

1. Corrosão. 2. Ligas de Cobre. 3. Biodiesel.
4. Diesel. 5. Ensaio Gravimétrico. I. da Cunha,
Jardel Dantas, orient. II. Delgado, Regina Celia
de Oliveira Brasil, co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

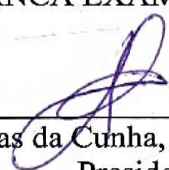
PABLO PETERSON LIMA BEZERRA

**ANÁLISE DA CORROSIVIDADE DE LIGAS DE COBRE EM MISTURAS
DE DIESEL/BIODIESEL**

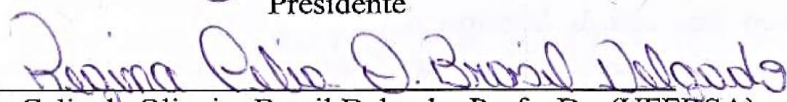
Monografia apresentada a Universidade Federal Rural
do Semi-Árido como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Defendida em: 17 / 09 / 2018.

BANCA EXAMINADORA

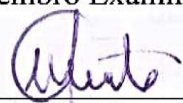


Jardel Dantas da Cunha, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente



Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado, Profa. Dr. (UFERSA)

Membro Examinador



Fabrício José Nobrega Cavalcante, Prof. Dr. (UFERSA)

Membro Examinador

*Em memória ao meu avô **Cícero Calixto da Silva**, que sempre acreditou no meu potencial e me apoiou em todos os meus caminhos e decisões.*

*Em especial, dedico este trabalho aos meus pais **Antônio de Lima Bezerra e Maria Pereira Bezerra da Silva**, que sempre me deram suporte emocional, material e moral para conclusão deste ciclo. Por sempre me acompanhar em todos os momentos dessa jornada. Amo vocês.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas providências que tem me dado, pela sabedoria, saúde e sustento, por nada me ter faltado até aqui.

Agradeço aos meus pais, Antônio de Lima e Maria Pereira, pela base de educação, apoio, inspiração, incentivo e amor, e pela paciência para comigo em dias conturbados. Vocês são o bem que mais me comprazo, algo mais precioso que tenho em minha vida. Amo vocês!

Agradeço ao meu irmão Jean Carlos, pelo apoio e companhia em todo o curso.

Em especial a minha namorada Vitória de Sousa Moura, que sempre está ao meu lado em todos os momentos. Sou grato pelo apoio e paciência que sempre dedicou a mim.

Agradeço a minha avó Maria Felix, pelas orações que dedicou a mim em favor do meu sucesso, pelos conselhos e carinho.

Aos meus amigos Esthefani Cavalcante, Edgard Araújo e Victor Menezes que sempre estiveram ao meu lado na maior parte do curso, me dando suporte e ajuda nas tarefas.

Ao meu orientador, Jardel Dantas pela paciência comigo, pelas orientações neste trabalho e por ter acreditado em meu potencial. Muito obrigado.

Agradeço a minha co-orientadora Regina Celia, pelas orientações e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

A minha amiga Daianni Ariane, pelo seu apoio técnico, sou grato pelos conhecimentos trocados e pelos conselhos me dado.

Sou grato a Richelly Lima pela ajuda com os ensaios eletroquímicos.

A todos os professores que contribuíram com seus conhecimentos para a minha formação.

Muito obrigado!

“Não te mandei Eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não temas, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus é contigo, por onde quer que andares.” **Josué 1:9**

“Tudo posso naquele que me fortalece”
Filipenses 4:13

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de óleos vegetais ou de gordura animal. Este tipo de combustível, é capaz de auxiliar na redução das emissões de gases poluentes para a atmosfera, quando adicionado a outros combustíveis, porém, o mesmo é passível de contaminação e de possuir impurezas que alteram suas propriedades iniciais como combustível, das quais, tais como a água, microrganismos e traços de metais. A corrosão provocada pelo biodiesel está relacionada à incompatibilidade do mesmo com diversos tipos de metais e polímeros, colocando em risco a durabilidade dos motores automotivos. Desta forma, o trabalho teve como objetivo, avaliar a corrosividade causada pelo teor de biodiesel no óleo diesel sobre as ligas de cobre que estão presentes em muitos componentes do sistema de combustão dos motores do ciclo diesel. Os efeitos corrosivos das ligas de cobre em meio a misturas diesel/biodiesel foram analisados por meio dos testes gravimétricos e eletroquímicos por polarização linear, avaliando a perda de massa, a taxa, velocidade e resistência à corrosão. Os ensaios foram realizados nas proporções de 10, 15, 20, 25 e 30% de biodiesel no diesel, pois a tendência para os próximos anos é de aumento gradativo do teor de biodiesel em diesel. O biodiesel oriundo do óleo de soja residual foi obtido por meio da transesterificação, o óleo diesel foi adquirido em um posto de combustíveis na cidade de Mossoró-RN. Testes de combustão, índice de acidez, índice de saponificação e massa específica foram realizados para caracterização do biodiesel. Por meio dos resultados obtidos nos testes foi possível observar que o aumento do teor de biodiesel proveniente do óleo residual aumenta a taxa de corrosão nas ligas de cobre, devido o mesmo possuir índice de acidez elevado e ser mais higroscópico que o diesel.

Palavras-chave: Corrosão. Ligas de Cobre. Biodiesel. Diesel. Ensaio Gravimétrico. Polarização Potenciodinâmica Linear.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel obtained from vegetable oils or animal fat. This type of fuel is capable of helping to reduce the emission of polluting gases into the atmosphere when added to other fuels, but it is also susceptible to contamination and has impurities that alter its initial properties as fuel, of which, such such as water, microorganisms and trace metals. The corrosion caused by biodiesel is related to the incompatibility of the same with several types of metals and polymers, putting at risk the durability of the automotive motors. Thus, the objective of this work was to evaluate the corrosivity caused by biodiesel content in diesel oil over the copper alloys that are present in many components of the combustion system of the diesel cycle engines. The corrosive effects of copper alloys in diesel / biodiesel mixtures were analyzed by gravimetric and electrochemical linear polarization tests, evaluating mass loss, rate, speed and corrosion resistance. The tests were carried out in the proportions of 10, 15, 20, 25 and 30% of biodiesel in diesel, as the tendency for the next years is for a gradual increase of biodiesel content in diesel. The biodiesel from the residual soybean oil was obtained by transesterification, the diesel oil was purchased at a gas station in the city of Mossoró-RN. Combustion tests, acid index, saponification index and specific mass were performed to characterize the biodiesel. By means of the results obtained in the tests it was possible to observe that the increase of the biodiesel content from the residual oil increases the corrosion rate in the copper alloys, because it has a high acid content and is more hygroscopic than the diesel.

Keywords: Corrosion. Copper alloys. Biodiesel. Diesel. Gravimetric Assay. Linear Potentiodynamic Polarization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção do biodiesel pela técnica de transesterificação	17
Figura 2 - Curvas de taxa de corrosão	24
Figura 3 – Potenciostado montado à célula de ensaio de polarização.....	25
Figura 4 - Curva de polarização	26
Figura 5 - Fluxograma simplificado do processo experimental	27
Figura 6 - a) Amostra em fase de separação e b) Etapa de lavagem para remoção do residual de glicerina.	28
Figura 7 - Densímetro digital da marca Rudolph Research Analytical.....	31
Figura 8 - Corpos de prova preparados para ensaio gravimétrico.....	34
Figura 9 - Eletrodo de trabalho para ensaio eletroquímico	35
Figura 10 - Pescador (Célula de Teste)	36
Figura 11 – Corpos de prova de cobre em mistura diesel/biodiesel em ensaio gravimétrico .	37
Figura 12 - Microestrutura da amostra de cobre - (a) Aumento de 200x; (b) Aumento de 100x	39
Figura 13 - Teste de combustão do biodiesel proveniente do óleo residual.....	40
Figura 14 - Aspecto visual e cor da amostra de biodiesel	43
Figura 15 - Aspecto visual e cor da amostra da mistura diesel/biodiesel.....	44
Figura 16 - Comportamento da taxa corrosiva para as ligas de cobre, de acordo com o percentual de biodiesel em diesel	46
Figura 17 - Aparência das amostras de liga de cobre após os ensaios gravimétricos em mistura diesel/biodiesel. (a) 10% de biodiesel, (b) 15% de biodiesel, (c) 20% de biodiesel, (d) 25% de biodiesel. (e) 30% de biodiesel.....	47
Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de biodiesel de óleo de soja residual e diesel	49

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Valores limites especificados pela ANP para algumas características do diesel S-500	18
Quadro 2 - Evolução do percentual de teor de biodiesel em diesel	19
Quadro 3 - Características, especificações e normas para o biodiesel.	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores calculados para preparação das blendas diesel/biodiesel	33
Tabela 2 - Tempo de combustão do biodiesel proveniente do óleo de soja residual.....	40
Tabela 3 - Índice de acidez da amostra de biodiesel proveniente do óleo de soja residual.....	41
Tabela 4 - Índice de Saponificação da amostra de biodiesel proveniente do óleo de soja residual	41
Tabela 5 - Massa específica da amostra de biodiesel proveniente do óleo de soja residual ...	42
Tabela 6 - Turbidez das amostras das misturas diesel/biodiesel	43
Tabela 7 – Taxa de corrosão média e perda de massa média, para as amostras de liga de cobre em mistura diesel/biodiesel após lavagem e secagem	45
Tabela 8 - Principais informações obtidas no ensaio de polarização linear	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	Sociedade Americana dos Químicos de Óleo
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de testes e Materiais.
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
Ecorr	Potencial de corrosão
Epass	Potencial de passivação
Epite	Potencial de pites
FAME	Éster metílico de ácido graxo (biodiesel, conhecido pelo acrônimo em inglês - fatty acid methyl ester)
HCl	Ácido clorídrico
Icrít	Densidade de corrente crítica
KOH	Hidróxido de potássio
MME	Ministério de Minas e Energia
NaOH	Hidróxido de sódio
NOX	Número de oxidação
OPC	Potencial de circuito aberto
PPL	Polarização linear potenciodinâmica
PPM	Partes por milhão
SO ₂	Dióxido de enxofre
UNT	Unidades nefelométricas de turbidez (NTU em inglês)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO GERAL	14
1.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	14
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	BIODIESEL	15
2.1.1	Método para obtenção do biodiesel - transesterificação	15
2.1.2	Purificação do biodiesel	16
2.2	DIESEL S-500	17
2.3	MOTOR DIESEL	19
2.4	CORROSÃO.....	20
2.4.1	Corrosão em motores	20
2.4.2	Corrosão em cobre	20
2.4.3	Oxidação em biodiesel	21
2.5	ENSAIO GRAVIMÉTRICO	22
2.6	ENSAIO ELETROQUÍMICO	23
2.6.1	Polarização linear potenciodinâmica	24
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL	27
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	28
3.2.1	Teste de combustão.....	29
3.2.2	Índice de acidez.....	29
3.2.3	Índice de saponificação	30
3.2.4	Ensaio de turbidez.....	30
3.2.5	Aspecto visual.....	31
3.2.6	Massa específica a 20°C	31

3.3	PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL	32
3.4	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	33
3.4.1	Ensaio gravimétrico	33
3.4.2	Ensaio eletroquímico	34
3.4.3	Metalografia	35
3.5	CÉLULA DE TESTE	35
3.6	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	36
3.6.1	Ensaio gravimétrico	36
3.6.2	Ensaio eletroquímico	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	39
4.2	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	40
4.2.1	Teste de combustão.....	40
4.2.2	Índice de acidez.....	41
4.2.3	Índice de saponificação	41
4.2.4	Massa específica	42
4.2.5	Aspecto Visual	42
4.3	RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA AS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL .	43
4.3.1	Ensaio de turbidez.....	43
4.3.2	Aspecto visual.....	44
4.3.3	Ensaio gravimétrico	44
4.3.4	Ensaio eletroquímico	48
5.	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

Com a preocupação crescente e cuidados com a preservação do meio ambiente, a substituição parcial dos combustíveis fósseis vem aumentando rapidamente, a visão se detém na problemática ambiental como a poluição causada pela queima dos mesmos, estudos mostram que uma das melhores alternativas para sanar essa problemática ambiental é a utilização de biodieseis. Além da questão ambiental existe a necessidade de se obter mais alternativas de energia, já que a cada ano, o consumo vem aumentando e as reservas de combustíveis fósseis diminuindo.

O biodiesel é uma ótima fonte de energia, o mesmo polui muito menos quando se compara com o combustível de origem fóssil, porém o seu uso pode provocar corrosão dos componentes metálicos e poliméricos dos motores, pois o biodiesel possui facilidade de absorver umidade do ambiente (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009), o que associado com a exposição às altas temperaturas promove/acelera corrosão dos componentes metálicos dos motores a diesel.

A corrosão causada pela deterioração do biodiesel ou pela sua contaminação, pode ser agravada quando se possui uma maior concentração de água em sua composição, já que, um nível elevado de umidade, favorece os processos químicos e biológicos de degradação. Isso ocorre devido a secagem não completa ou ineficiente em seu processo de obtenção, a presença de ácidos graxos em sua composição resultantes do processo de transesterificação também agrava o efeito deteriorativo (MATOS, 2013).

A corrosão metálica é responsável por grandes prejuízos econômicos, tais como gastos em troca de componentes que interagem com o combustível, e em geral, em tanques de cobre, aço carbono leve, alumínio ou aço inoxidável onde são armazenados. O biodiesel é biodegradável por reações auto oxidativas por microrganismos durante o transporte, estocagem e seu uso. Se por um lado essa é uma vantagem por ser biodegradável, por outro, as reações oxidativas o tornam mais corrosivo do que o óleo diesel.

A rancificação oxidativa é outro processo de degradação oxidativa, a mesma promove a diminuição da qualidade como combustível e conseqüentemente aumenta a corrosividade. Além destes, a deterioração pode ocorrer devido a dependência da natureza dos ácidos graxos presentes na sua matéria prima, do grau de insaturação dos ésteres que o compõe, do processo adotado para a sua obtenção, umidade, temperatura, presença de luminosidade, entre outras variáveis (MEIRA, 2011)

A redução dos efeitos da corrosividade causados pelos biocombustíveis poderá ocorrer com a eficiência de secagem do mesmo, e pela sua obtenção por meio de matéria prima com teor de acidez reduzido.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da corrosão de ligas de cobre em meio a misturas diesel/biodiesel.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- a) Avaliar a influência corrosiva de ligas de cobre em misturas diesel/biodiesel através das técnicas gravimétricas e eletroquímica de polarização.
- b) Avaliar a influência do teor de biodiesel no processo corrosivo do cobre.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIODIESEL

A diversificação das matérias-primas usadas para a obtenção do biodiesel é muito grande, e isso é um fator importante, porque, todas advêm de fontes renováveis e não dependem de altos investimentos para serem exploradas ou pesquisadas (BIÓLEO, 2015).

O biodiesel também proporciona grandes vantagens ao meio ambiente, isso retrata desde a reutilização de óleos e gorduras residuais até a redução de gases poluentes no meio ambiente, como a pouca emissão de partículas de carvão, já que o mesmo possui dois átomos de oxigênio na molécula por ser um éster. É uma energia renovável, pois sua produção se dá principalmente de vegetais oleaginosos, cujo plantio pode ser realizado em solos menos produtivos. Além dessas vantagens já citadas e entre outras, o biodiesel é constituído de carbono neutro, e as plantas são capazes de recolher todo o CO₂ emitido pela queima do biodiesel e separam o CO₂ em carbono e oxigênio, neutralizando suas emissões.

O biodiesel já vem sendo estudado desde o século passado, principalmente na Europa, o mesmo substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores do ciclo diesel automotivos ou estacionários (MME, 2016).

2.1.1 Método para obtenção do biodiesel - transesterificação

Existem diversas formas de se obter o biodiesel, mas o processo mais utilizado é o de transesterificação, no qual se utiliza catalizadores básicos homogêneos para a obtenção (VIEIRA, 2011). Nesta reação um triglicerídeo reage com o álcool por meio da presença de uma base ou ácido forte, isso permite a obtenção de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O processo geral é constituído por três sequências de reações consecutivas, na qual monoglicerídeos e diacilglicerídeos são formados como intermediários.

Segundo Geris et al. (2007), o método de obtenção do biodiesel por meio da transesterificação pode ser por meio ácido ou por meio básico, como também utilizando enzimas. Hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos são os catalizadores básicos mais utilizados neste método. Os catalizadores mais empregados e citados na literatura são os catalisadores básicos, tais como o KOH e o NaOH, pois apresentam maior rendimento e seletividade.

A hidroesterificação é uma técnica resultante de estudos recentes, com o objetivo de se obter o biodiesel em sua totalidade sem desperdício de matéria prima. Esse processo é o mais completo e moderno para se obter o biodiesel, ele permite o uso de qualquer matéria prima graxa sendo elas a gordura animal, como também o óleo vegetal, entre outros, esses compostos graxos são transformados totalmente em biodiesel independentemente da sua acidez e da umidade que possuem (KNOTHE, et al. 2006).

A transesterificação dos óleos vegetais é a técnica de produção mais utilizada comercialmente em todo o mundo. Essa forma de produzir o biodiesel é uma importante classe de reações orgânicas, por meio do qual o éster é transformado em outro. A transesterificação também pode ser chamada de alcoólise se um dos reagentes utilizados for o álcool (KNOTHE, et al. 2006). Na técnica de transesterificação os ésteres mais empregados comumente são os metílicos, isso porque o álcool mais utilizado no processo é o metanol por possuir baixo custo e por vantagens técnicas, pois facilita o processo de separação biodiesel/glicerol.

O biodiesel possui várias matérias primas, além de óleos vegetais e gordura animal, os óleos utilizados na preparação de alimentos (fritura) são fontes para a obtenção do biodiesel; porém é necessário alterar o procedimento de reação, isso é necessário devido à presença de água e de ácidos graxos livres (AGL), (KNOTHE, et al. 2006).

Em princípio, a transesterificação é uma reação reversível, embora durante a produção de ésteres alquílicos de óleos vegetais, isto é, biodiesel, a reação reversa não ocorra, ou seja, consideravelmente negligenciável porque o glicerol formado na reação não é miscível no produto, levando a um sistema de duas fases (KNOTHE, et al., 2006, p. 34).

2.1.2 Purificação do biodiesel

A maior parte dos procedimentos para a obtenção do biodiesel leva em seus métodos o uso de catalisadores, onde existe a necessidade de purifica-lo para remoção de todos os resíduos indesejados (KNOTHE, et al. 2006).

No emprego da técnica de transesterificação, por exemplo, os produtos se separam em duas fases não miscíveis: na parte superior concentra em sua maior parte uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAME) com traços de glicerol, álcool, catalizador e uma baixa concentração de mono, di e triacilgliceróis. A parte inferior é composta em sua maioria por glicerol e tem a maior concentração de contaminantes do FAME (CUNHA, 2008). A Figura 1 ilustra a separação das fases na técnica de transesterificação.

Figura 1 - Produção do biodiesel pela técnica de transesterificação



Fonte: O autor

2.2 DIESEL S-500

O diesel S-500 é designado dessa maneira por conter 500mg/kg ou ppm de teor máximo de enxofre presente em sua composição química. São misturas complexas de hidrocarbonetos saturados ou aromáticos contendo de 9 a 30 átomos de carbono em sua cadeia, e ponto de ebulição entre 150 e 471°C (PETROBRAS, 2018). O Quadro 1 traz os valores mínimos das propriedades físico-químicas para o diesel S-500 especificadas pela ANP.

Quadro 1 - Valores limites especificados pela ANP para algumas características do diesel S-500

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	LIMITES PARA O BIODIESEL S-500
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Cor	Vermelho
Teor de biodiesel	10% com variação de $\pm 0,5$ % volume
Ponto de fulgor	38 °C (mínimo)
Viscosidade cinemática	2,0 a 5,0 mm ² /s
Número de cetano, ou número de cetano derivado (NCD)	48 (mínimo)
Contaminação total	24 mg/kg
Estabilidade oxidativa	2,5 mg/100 ml
Massa específica	0,815 – 0,865 kg/m ³ @ 20°C
Temperatura de auto-ignição	$\geq 225^{\circ}\text{C}$
Temperatura de decomposição	400°C
Viscosidade	2,0 – 5,0 Cst @ 40°C
Condutividade elétrica	25 pS/m (mín.)

Fonte: ANP, 2013

Segundo o site da Petrobras (2018), este combustível está saindo de utilização para os motores com ignição a compressão (ciclo diesel), ou seja, apenas os motores diesel fabricados até o ano de 2012 são indicados para esse tipo de combustível, por conter uma grande quantidade de enxofre.

Quando ocorre a combustão do diesel, o mesmo reage com o oxigênio em uma mistura ar-combustível produzindo dióxido de enxofre (SO₂), junto com outros gases resultantes da combustão (CO, CO₂ e NOX). Além de ser altamente agressivo ao meio ambiente, o CO é nocivo à saúde humana (LANA, 2007).

Segundo Brummett et al. 2004, o diesel com alto teor de enxofre em sua composição pode causar ou acelerar o processo corrosivo nas ligas de cobre presente nas bombas de combustíveis por exemplo, como nos componentes do motor diesel que participam do ciclo de combustão do combustível.

Desde o ano de 2004, o biodiesel foi inserido em mistura no diesel em caráter experimental, e entre os anos de 2005 e 2007 a comercialização do diesel com 2% de biodiesel

passou a ser voluntária. Com a regulamentação da obrigatoriedade da mistura biodiesel/diesel por meio da Lei nº 11.097/2005, a partir do ano de 2008 o diesel com 2% de biodiesel passou a ser vendido com caráter obrigatório em todo o país (ANP, 2018).

O aumento sucessivo do percentual de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil promovido pelo CNPE até o valor atual de 10%, se deu pelo amadurecimento do mercado brasileiro, que está representado no Quadro 2 a seguir:

Quadro 2 - Evolução do percentual de teor de biodiesel em diesel

PERCENTUAL DE TEOR DE BIODIESEL		
Teor	Regulamentação	Data
2%	Lei nº 11.097/2005	jan/08
3%	Lei nº 11.097/2005	jul/08
4%	Lei nº 11.097/2005	ago/09
5%	Lei nº 11.097/2005	jan/10
6%	Lei nº 13.033/2014	ago/14
7%	Lei nº 13.033/2014	nov/14
10%	Lei nº 13.263/2016	mar/18

Fonte: ANP, 2018

2.3 MOTOR DIESEL

Segundo Dinamizar Pneus (2016), os motores diesel são os tipos mais utilizados em veículo que exijam força/torque em seu desempenho, isso é devido ao formato alongado dos seus pistões quando se compara com os motores comuns. Os motores a diesel possuem esses componentes mais longos para proporcionar maior força para a saída da inércia.

Os motores de ignição por compressão, possuem esta nomenclatura por funcionarem basicamente por combustão interna auxiliada pela compressão do ar, e sua queima se dá no interior da câmara de combustão a partir da reação química da mistura do óleo injetado em alta pressão pelos injetores e do oxigênio presente no ar que foi comprimido pelos pistões, aumentando sua pressão e temperatura, não necessitando de uma faísca para ignição do combustível.

A taxa de compressão de um motor a diesel é muito superior com relação aos motores a gasolina, ou seja, a grande vantagem dos motores de ignição por compressão (ciclo diesel) com relação aos motores de ignição comandada (ciclo otto) é o surgimento prematuro do torque máximo, não necessitando de altas rotações para se ter um bom desempenho em torque (DINAMICAR PNEUS, 2016).

2.4 CORROSÃO

2.4.1 Corrosão em motores

O biodiesel é proveniente de substâncias oleaginosas, o mesmo é constituído por ésteres monoalquílicos graxos, o uso do biodiesel sem mistura ao diesel apresenta alguns problemas como entupimento do sistema de injeção de combustível, ruptura de anéis dos pistões, desgaste da bomba de combustível, corrosão de partes metálicas por ação da água, ácidos, etc. (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

Como o biodiesel é bastante higroscópico, a água absorvida pelo mesmo pode agir diretamente sobre a corrosão dos materiais, podendo causar reações de hidrólise do biodiesel, agravando ainda mais a corrosão metálica e o aumento da população microbiana, causando a corrosão microbiana do biocombustível. Portanto, a corrosão em motores pode ser ocasionada principalmente pela alta concentração de enxofre no diesel S500 e pelo nível elevado de higroscopicidade do biodiesel.

O motor de combustão a diesel é constituído de diversos materiais metálicos, dentre eles as ligas de cobre, sendo que os íons metálicos Cu^{2+} e Cu^{3+} são catalizadores da degradação dos óleos, assim como no biodiesel.

Segundo Jain; Sharma, (2011); Sarin et. al., (2009), citado por Aquino (2012, p.55), O cobre é a espécie metálica que apresenta o efeito catalítico mais forte seguido por cobalto, manganês, níquel e ferro. Os metais de transição, como ferro, cobre e cobalto, que possuem dois ou mais estados de valência, afetam tanto a velocidade da auto-oxidação quanto à direção da quebra dos hidroperóxidos, favorecendo a formação de compostos voláteis.

2.4.2 Corrosão em cobre

Segundo Aquino (2012), o cobre é um dos metais e ligas metálicas bastante utilizadas em peças automotivas e em motores a combustão tais como bombas, injetores e rolamentos, porém o mesmo pode sofrer oxidação quando em contato com o diesel e biodiesel.

Devido a sua ótima condutividade térmica e elétrica, as ligas de cobre são bastante utilizadas em componentes mecânicos para dissipação de calor, porém, estudos apresentam que o cobre é mais propenso a corrosão quando em contato com o biodiesel (GELLER; ADAMS;

GOODRUM, 2008; KAUL et al., 2007), principalmente quando são expostos a luz, em comparação as ligas ferrosas (CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS, 2016).

De maneira similar ao alumínio, o cobre quando exposto a atmosfera, pode se combinar com diferentes ânions formando uma camada protetora oriunda de produtos da corrosão, conhecida como pátina, essa película protetora serve como uma barreira para a corrosão subsequente que é mais nociva (GELLER; ADAMS; GOODRUM, 2008; KAUL et al., 2007).

Mesmo em misturas de diesel com baixa concentração de biodiesel, ou seja, 2% de biodiesel há a presença da corrosão nesses componentes (TSUCHIYA et al., 2006 apud FASAL HASEEB; MASJUKI; 2010, HASEEB et al., 2010a), por esse motivo, materiais metálicos que são mais favoráveis de acontecer a corrosão, são evitados no sistema de combustão, pois tais elementos aceleram a oxidação do biodiesel, e conseqüentemente a deterioração dos componentes do motor em questão.

Quando se aumenta o teor de biodiesel no óleo diesel, esse efeito pode-se agravar, em especial nas ligas de cobre.

O aumento do teor do biodiesel no diesel é justificado pelo comprometimento do país em reduzir a emissão de poluentes na atmosfera, diminuir a dependência em importar combustíveis fósseis, substituindo de maneira gradual por fontes renováveis que são produzidas no país.

2.4.3 Oxidação em biodiesel

Sem dúvida alguma o biodiesel possui uma série de vantagens sobre o diesel proveniente do petróleo, porém, o mesmo leva a preocupações, devido a sua degradação por reações oxidativas como a hidrolítica, processo que ocorre por meio da enzima lipase ou por meio de absorção de umidade, e pelos efeitos da temperatura, que promovem a formação de ácidos graxos (AQUINO, 2012). Outra forma de deterioração do biodiesel é por meio da oxidação causada pela presença de grupos olefínicos que estão contidos nas cadeias graxas pelo qual, funcionam como sítios ativos para inúmeras reações químicas (RAMALHO, 2006).

Segundo Aquino (2012) os líquidos oleaginosos tais como o biodiesel, tendem a se deteriorar com maior intensidade quando armazenados com presença do oxigênio na atmosfera, o processo de deterioração é acelerado quando expostos à altas temperaturas, promovendo as reações de polimerização e decomposição termo-oxidativa.

Segundo Hellín e Clausell (1984) a oxidação e modificações do biodiesel pode ser classificada como:

- Auto-oxidação: Deterioração oxidante que ocorre em temperaturas abaixo de 100°C;

- Polimerização térmica: Deterioração oxidante que ocorre em temperaturas que variam entre 200°C e 300°C, na ausência de oxigênio;
- Oxidação térmicas: Deterioração oxidativa que ocorre devido a presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização);
- Modificações físicas: Alterações nas propriedades físicas, como a viscosidade e a densidade;
- Modificações nutricionais: Alterações na fisiologia do biodiesel e no seu aspecto nutricional;
- Modificações químicas: Alterações nas características químicas do biodiesel, ocasionadas pela oxidação, polimerização e hidrólise dos triacilgliceróis (AQUINO, 2012).

O processo de degradação do biodiesel pode ser agravado devido também ao contato com metais, o processo de oxidação pode ocorrer de maneira diferenciada devido ao tipo do metal na presença de oxigênio (AQUINO, 2012).

Na maior parte dos casos a corrosão por desgastes no biodiesel, se dá pelo contato metálico em qualquer sistema mecânico, pois a presença de íons metálicos provenientes de corrosão também pode ocasionar a catálise de outras reações inconvenientes, tornando o biodiesel instável, porém, quando o mesmo é misturado em diesel essa deterioração é reduzida em motores de ciclo diesel (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

2.5 ENSAIO GRAVIMÉTRICO

O método gravimétrico para análise dos efeitos corrosivos, consiste em determinar a proporção de perda de massa de um elemento, presente em um meio corrosivo. Neste método, é possível obter a velocidade de corrosão que é calculada a partir da Equação 1. Esse valor é geralmente expresso em g/mm².d (AQUINO, 2012).

$$v_{corr} = \frac{m_i - m_f}{t_i * A} \quad (1)$$

Onde:

v_{corr} = Velocidade de corrosão

m_i = Massa inicial (g)

m_f = Massa final (g)

t = Duração do ensaio em dias

A = Área de contato do corpo de prova (mm^2)

A variação de massa causada pela taxa de corrosão é influenciada pela área em contato com o meio corrosivo e do tempo de exposição. Existe, também, a possibilidade de expressar essa taxa em função da penetração ou profundidade ocasionada pela oxidação do material em análise (GENTIL, 1996).

Com a velocidade de corrosão calculada, é possível obter também a taxa corrosiva expressa em mm/ano que é dado pela Equação 2 (AQUINO, 2012).

$$T_{\text{corr}} = \frac{v_{\text{corr}}}{\rho} * 365 * 1000 \quad (2)$$

Onde:

T_{corr} = Taxa de corrosão (mm/ano)

v_{corr} = Velocidade de corrosão ($\text{g}/\text{mm}^2.\text{d}$)

ρ = Massa específica do cobre (g/cm^3) – $8,75 \text{ g}/\text{cm}^3$

1000 = Fator de transformação entre cm^3 e mm^3

365 = Fator de transformação entre dias e ano

Essa técnica de análise é empregada apenas em avaliações de processos corrosivos generalizados, não utilizando para casos de corrosão localizada.

Os resultados obtidos por meio dessa técnica devem servir apenas para referências, pois variáveis que influenciam a taxa de corrosão como tratamento térmico, estado da superfície, limpeza, condições operacionais e pela ação combinada dos diversos meios corrosivos presentes em campo não são levadas em consideração (GENTIL, 1996).

2.6 ENSAIO ELETROQUÍMICO

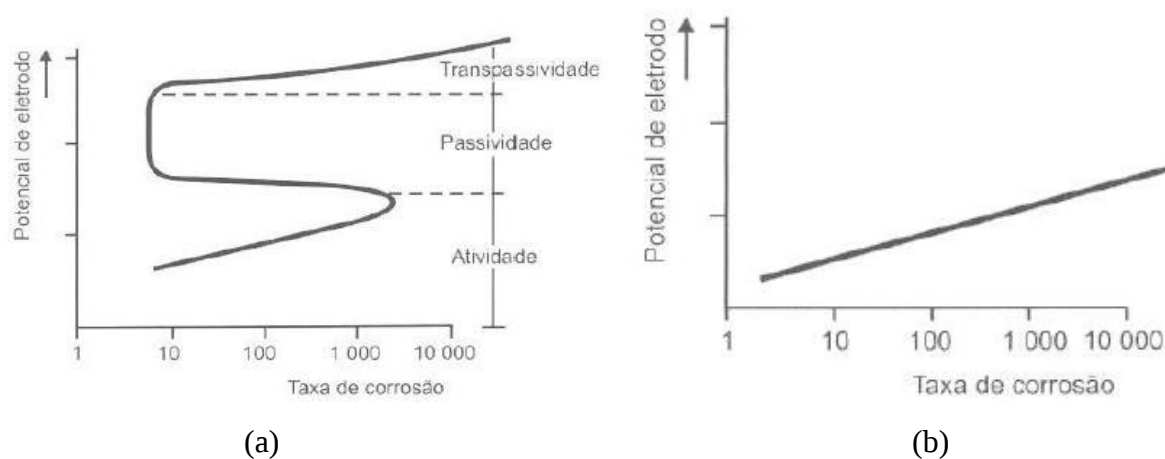
Para uma análise mais detalhada a fim de entender o comportamento da corrosão em metais, estudos eletroquímicos são amplamente indicados para esse objetivo.

A tendência de corrosão pode ser fornecida baseada nas informações das condições de equilíbrio, quando dois eletrodos diferentes são mergulhados em um meio corrosivo aquoso conhecido como eletrólito, uma corrente circula no circuito formado entre eles, tornando o

potencial do ânodo mais catódico e o cátodo torna-se mais anódico, com isso o potencial tende a diminuir. A porção em que a corrente passa entre os eletrodos tornando o comportamento do potencial decrescente, é denominada de polarização (FARIAS, 2010).

A mudança do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade representa a passivação do material, devido ao início da formação da película passivadora, portanto a reatividade química perde seus efeitos sob certas condições (MORATA, 2007). A Figura 2 ilustra o gráfico que relaciona a taxa de corrosão com potencial para um metal passivante (a) e não passivante (b).

Figura 2 - Curvas de taxa de corrosão



Fonte: FARIAS, 2010

2.6.1 Polarização linear potenciodinâmica

O ensaio eletroquímico de polarização linear é empregado para estudar o comportamento da taxa de corrosão de metais. Esse ensaio utiliza o potencial como variável de controle, e a polarização é feita por meio de um potenciostato ao qual é conectado a uma célula eletroquímica.

O potenciostato é um equipamento que tem a função de alterar o potencial aplicado no ensaio sobre o corpo de prova. A célula eletroquímica é composta por 3 eletrodos, o eletrodo de trabalho (corpo de prova), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003). A Figura 3 ilustra o potenciostato montado para realização de ensaio de polarização.

Figura 3 – Potenciostado montado à célula de ensaio de polarização

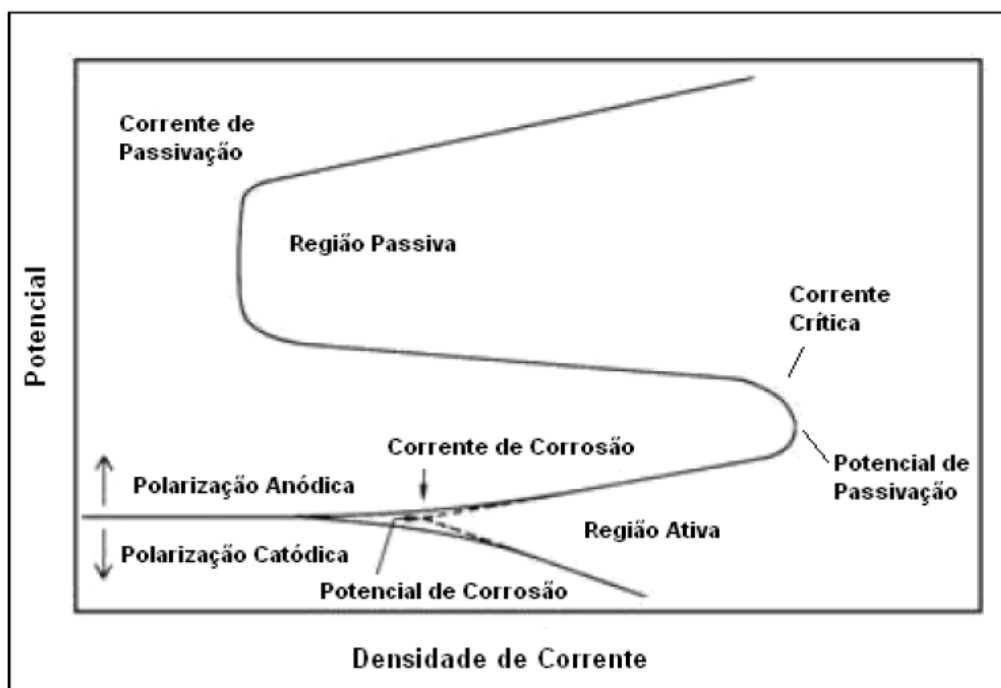


Fonte: O autor

O ensaio se baseia na aplicação de um potencial estável com controle direto da corrente elétrica que circula entre o eletrodo de trabalho (corpo de prova) e o eletrodo auxiliar (contra eletrodo). O sistema demanda certa corrente que é suprimida pelo potenciostato para cada valor do potencial exercido. Assim, o valor da corrente é computado com a finalidade de estudar o seu comportamento (MORATA, 2007).

Com os dados obtidos por meio do ensaio, é possível plotar as curvas de polarização, que são diagramas de potencial que possui relação com a densidade de corrente, a partir das curvas de polarização são obtidos parâmetros eletroquímicos do metal em análise. A Figura 4 ilustra as curvas de polarização citadas.

Figura 4 - Curva de polarização



Fonte: MELLO, 2011

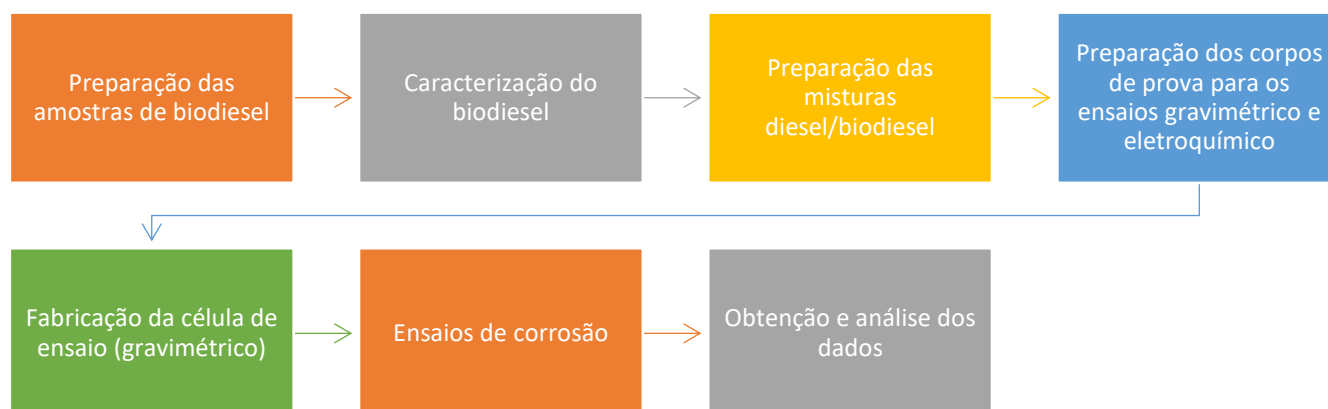
A curva possui duas porções, que são divididas em região catódica (região de redução) e região anódica (região de oxidação). O potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial de circuito aberto (OCP) é o ponto onde o eletrodo deixa de ser catodo e passa a ser ânodo. A região ativa é localizada logo acima na região onde a corrente aumenta com o potencial. A partir do ponto da região ativa, existe um ponto em que a corrente passa a diminuir, o potencial é definido como potencial de passivação (E_{pass}), e a densidade de corrente é denominada de densidade de corrente crítica ($I_{crít}$), iniciando então a região passiva. A partir do momento em que a densidade de corrente volta a mudar, ocorre a transpassivação, iniciando novamente a corrosão.

A quebra da película passivadora pode ser referente ao começo da formação de pites, portanto, o potencial de pites (E_{pite}) é definido como o potencial de ruptura localizada na película passivadora (MELO, 2011).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas dos processos realizados neste trabalho estão ilustradas na Figura 5 mostrando o fluxograma a seguir.

Figura 5 - Fluxograma simplificado do processo experimental



Fonte: MELLO, 2011

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL

Inicialmente foi realizada a coleta do óleo de fritura de uma lanchonete na cidade de Mossoró - RN, em seguida, o óleo residual passou por uma filtragem prévia com um pano fino com o objetivo de separar algum resíduo de fritura. Após a filtragem, a preparação das amostras de biodiesel se deu por meio da técnica de transesterificação.

As etapas para a obtenção do biodiesel seguiram os seguintes passos (OLIVEIRA, 2011):

- 1) Preparar solução metoxi (metanol + KOH): pesar 2 g de KOH em um béquer de 100 ml e adicionar 50 g de metanol;
- 2) Agitar a solução até total dissolução do KOH;
- 3) Adicionar 200 g de óleo em um béquer mantendo-o sob agitação e adicionar a solução metoxi;
- 4) Manter sob agitação por 30 minutos para ocorrer a reação;
- 5) Em seguida colocar no funil de separação e esperar 24 horas para decantação;
- 6) Com a decantação concluída, separar a glicerina do biodiesel.

A lavagem das amostras de biodiesel foi realizada com água, seguida de secagem. Separando 10% de água em relação ao peso da amostra, agitou-se bem, esperando 15 minutos para decantar. Tirou-se o excesso de água das amostras, e repetiu-se o processo três vezes. Posteriormente as amostras foram filtradas acrescentando uma colher de sulfato de sódio anidro, filtrando-o novamente em seguida. Por fim se fez a secagem das amostras na chapa aquecedora até que se atingisse 100°C.

O aspecto visual da fase em separação na etapa de lavagem está ilustrado na Figura 6a e 6b.

Figura 6 - a) Amostra em fase de separação e b) Etapa de lavagem para remoção do residual de glicerina.



(a)



(b)

Fonte: O autor

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

As amostras de biodiesel obtidas foram caracterizadas conforme: Teste de combustão, índice de acidez, índice de saponificação, massa específica e aspecto visual, e os resultados foram comparados com a resolução da ANP N° 45/2014. A fim de constatar a conformidade das amostras para esses ensaios com algumas características específicas na resolução da ANP que estão no Quadro 3 a baixo.

Quadro 3 - Características, especificações e normas para o biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas

Fonte: ANP (2014)

3.2.1 Teste de combustão

O teste de combustão foi realizado em triplicata utilizando o método proposto em trabalhos científicos de SANTOS JUNIOR et. al. (2015) e GERIS et. al. (2007), em cápsula de porcelana contendo um pedaço de algodão embebido com 2 g da amostra de biodiesel, que para a promoção da combustão, foi utilizado a chama de um palito de fósforo como fonte de calor, e em seguida contabilizou-se o tempo de queima.

O objetivo do teste foi de observar propriedades de combustão, tais como o tempo de queima e intensidade de chama.

3.2.2 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada de acordo com o método oficial AOCS (1997). Foi preparada a solução de NaOH 0,1 mol.L devidamente padronizada. Pesou-se 14,2 g de cada amostra de biodiesel em um erlenmayer de 250 ml ao qual se adicionou 50 ml de etanol anidro. Em seguida agitou-se em chapa de agitação com leve aquecimento (abaixo de 100°C), por 15 min. Adicionaram-se 2 gotas de fenolftaleína 1% e titulou-se com a solução de NaOH 0,1 mol.L devidamente padronizada, até o aparecimento da coloração rosa permanente. Anotou-se o volume (V_{NaOH}) que foi aplicada juntamente com as amostras de biodiesel e óleo bruto residual (m_{BIO}) e a concentração da solução de NaOH (N) para obtenção do índice de acidez (I.a) que foi aplicado na Equação 3.

$$I_a = \frac{V_{NaOH} \times N \times 28,2}{m_{BIO}} \quad (3)$$

O índice de acidez está diretamente relacionado com a corrosão, já que esse índice aumenta a taxa de oxidação dos componentes metálicos dos motores. Por tanto, quanto maior esse índice, mais corrosivo é o biodiesel para os motores.

3.2.3 Índice de saponificação

O índice de Saponificação foi obtido de acordo com o método oficial AOCS (1998). Preparou-se solução alcoólica de KOH 0,5 mol/L, dissolvendo-se KOH em 20 ml de água e completando o volume para 1L com etanol anidro. A solução ficou em repouso por 24 h e posteriormente titulou-se as alíquotas de 25 ml dessa solução com HCL 0,5 mol/L previamente padronizada, empregando-se fenolftaleína como indicador, obtendo-se o valor de “a” (Equação 4). Pesou-se aproximadamente 2,0 g das amostras de biodiesel (m_{BIO}) e adicionou-se 25 ml da solução alcoólica de KOH. Montou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se o frasco em banho-maria por 1 hora com agitação ocasional. Titulou-se, então, o excesso de KOH na solução ainda quente com HCL 0,5 mol/L e fenolftaleína como indicador obtendo-se o valor de “b” (Equação 4).

$$Is = \frac{(a-b) \times 0,5 \times 56,1}{m_{BIO}} \quad (4)$$

O índice de saponificação representa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos presentes na composição do biodiesel, resultante da hidrólise com o óleo residual (CUNHA, 2008). Quanto maior o índice de saponificação, menor o peso molecular médio dos ácidos graxos presentes na amostra em estudo, ou seja, se não ocorre a completa transformação do óleo em biodiesel e glicerina, ocorre a formação de sabão e água.

3.2.4 Ensaio de turbidez

A determinação da turbidez se deu através de um turbidímetro modelo AP2000 e marca PoliControl®. Depositaram-se as amostras de biodiesel nas células de vidro incolor (quartzo) e em seguida encaixou-se os frascos no aparelho. Posteriormente, foi obtido o valor da turbidez no mostrador do mesmo expressa em unidade de NTU (Nephelometric Turbidity Unity – Unidade de Turbidez Nefelométrica). Este teste foi realizado para identificar e quantificar a presença de água e impurezas em suspensão no biodiesel em mistura ao diesel.

3.2.5 Aspecto visual

Esta análise foi realizada por meio de cuidadosa observação visual, registrando-se a aparência do biodiesel e da mistura diesel/biodiesel.

3.2.6 Massa específica a 20°C

A massa específica é a razão da massa de um dado volume de líquido a 20 °C pelo seu próprio volume. É um indicador importante de qualidade para combustíveis automotivos, de aviação e marítimos, afetando estocagem, manuseio e combustão. A determinação da massa específica foi realizada de acordo com a norma ASTM D4052. O equipamento dispõe de tubo de amostra oscilante em forma de U, sistema para excitação eletrônica, frequência contínua, visor, banho circulante de temperatura constante e termômetro calibrado, além de conexão de entrada para seringas, e saída para reservatório de dejetos. A Figura 7 ilustra o equipamento utilizado.

Figura 7 - Densímetro digital da marca Rudolph Research Analytical



Fonte: O autor

Inicialmente foi realizada a calibração do equipamento com ar e água destilada, em seguida o tubo do densímetro foi lavado com a amostra de biodiesel por pelo menos três vezes,

e em seguida foi introduzida cerca de 0,7 ml de cada amostra. Finalmente, foi feito um exame minucioso das amostras no tubo, com o propósito de evitar a ocorrência de bolhas.

Este ensaio permite determinar o valor da massa específica do biocombustível, e verificar se o mesmo está em conformidade com a resolução da ANP em vigor para o biodiesel.

3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL

Para a preparação das misturas a serem analisadas, foi realizado inicialmente o cálculo para determinar o volume de biodiesel em diesel para as concentrações em volume de 10, 15, 20, 25, 30 e 35%.

As amostras foram preparadas no volume de 250 ml. Para a amostra de diesel com 10% de biodiesel não se acrescentou biocombustível proveniente do óleo residual de frituras, pois partiu-se do pressuposto que a amostra de diesel adquirida em um posto de combustível da cidade de Mossoró-RN já continha essa concentração em sua composição, obedecendo a legislação vigente. O biodiesel proveniente de óleo residual foi adicionado nas demais amostras de óleo diesel. As misturas foram homogeneizadas por meio de uma chapa com agitação leve por 15 minutos sem aquecimento.

O volume de biodiesel adicionado nas amostras de diesel (%V/V) foi determinado segundo a Equação 5:

$$V_{bio} = V \cdot (C_{biox\%} - C_{bio10\%}) \quad (5)$$

Onde:

V_{bio} = Volume de biodiesel a ser inserido no diesel (ml)

V = Volume da amostra (ml)

$C_{biox\%}$ = Concentração percentual de biodiesel desejada na amostra em análise

$C_{bio10\%}$ = Concentração percentual de biodiesel existente na amostra em análise

A Tabela 1 apresenta as informações necessárias para a obtenção das misturas diesel/biodiesel.

Tabela 1 - Valores calculados para preparação das blendas diesel/biodiesel

Concentração %V/V	Volume de amostra (ml)	Volume de diesel (ml)	Volume de biodiesel (ml)
10	250	-	-
15	250	237	12,5
20	250	225	25
25	250	212,5	37,5
30	250	200	50

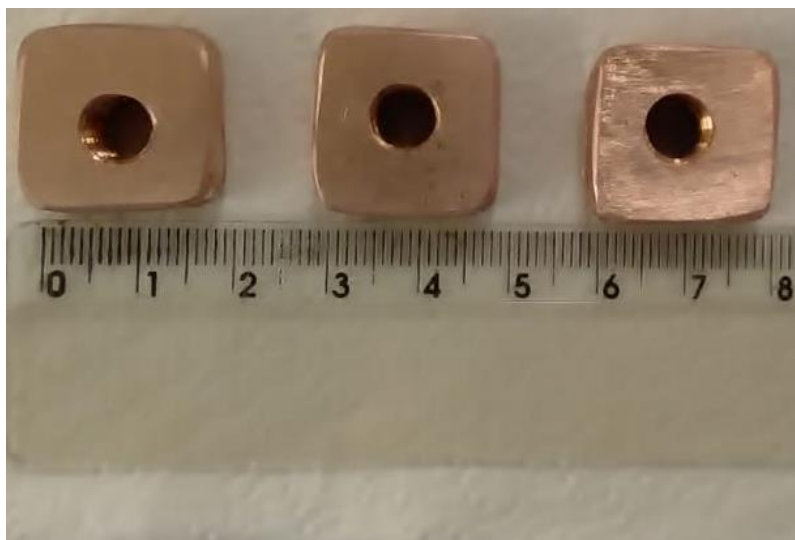
Fonte: O autor

3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.4.1 Ensaio gravimétrico

O ensaio gravimétrico foi baseado no trabalho de Aquino (2012). As amostras de liga de cobre foram confeccionadas a partir de uma barra de seção retangular. As mesmas foram submetidas ao corte por meio da serra fita e tratadas posteriormente através de lixamento em uma politriz com lixa d'água de carbetos de silício (#220; #320 e #400), passando a possuir dimensões de 20x20mm de área e 10mm de espessura. O controle dimensional do corpo de prova foi feito por meio de um paquímetro com 0,05mm de precisão da marca Mitutoyo. Antes do início do ensaio gravimétrico, os corpos de prova foram submetidos a lavagem com água destilada, e para conclusão da limpeza, foram submetidos a limpeza química por meio do álcool etílico e a limpeza mecânica utilizando sabão com abrasivos, segundo a norma ASTM – G31. Concluído a limpeza, as mostras da liga de cobre foram secas à ar quente. A Figura 8 ilustra os corpos de prova preparados para ensaio gravimétrico.

Figura 8 - Corpos de prova preparados para ensaio gravimétrico



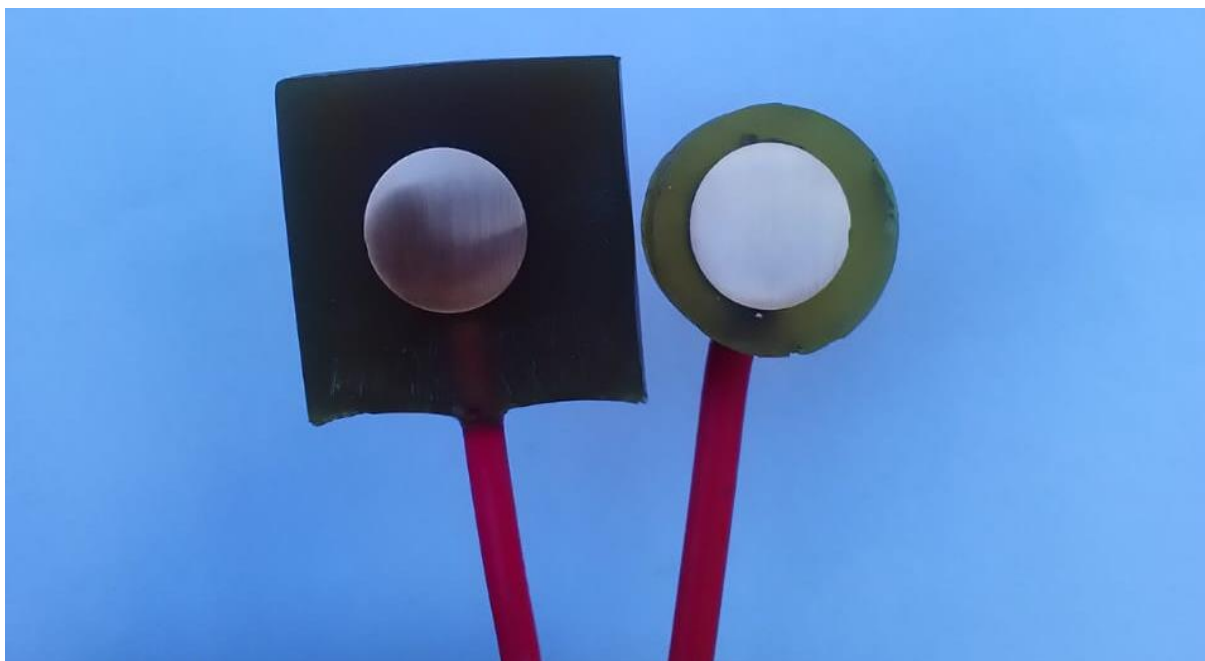
Fonte: O autor

A massa inicial das amostras foi determinada por meio de uma balança analítica da marca Marte® modelo AW220 com 0,0001g de precisão. Todos os corpos de prova foram pesados duas vezes, com isso, a massa dos corpos de prova foram determinados pela média dessas duas medidas.

3.4.2 Ensaio eletroquímico

Para o ensaio, foram confeccionados dois eletrodos com a liga de cobre em formato de moeda com 1 cm² de área e um pequeno espaçamento (rasgo) em sua superfície para colocação do fio condutor, o mesmo foi fixado sob pressão com auxílio de uma morsa. As amostras da liga de cobre foram embutidas em resina epóxi a fim de expor somente a superfície circular das mesmas e isolar a restante do meio corrosivo, posteriormente passou pelo tratamento de lixamento em uma politriz, com lixas d'água de carbeto de silício de grana #180, #220, #400, #620 e #1200, e lavada em seguida com água destilada, álcool etílico e secas com auxílio de um secador de cabelo. A Figura 9 ilustra os eletrodos confeccionados. O ensaio foi baseado no trabalho científico de Aquino (2012).

Figura 9 - Eletrodo de trabalho para ensaio eletroquímico



Fonte: O autor

3.4.3 Metalografia

A liga de cobre em análise passou por uma análise metalográfica conforme a norma ASTM E3 (2007), antes do ensaio eletroquímico, passando por lixamento em uma politriz rotativa AROTEC – Aropol 2V, com lixas de granas de #180, #220, #320, #400, #500, #600, #1000 e #1200, e em seguida, foi realizado o polimento com o mesmo equipamento utilizando pasta de alumina.

Posteriormente, realizou-se um ataque químico na superfície em análise com solução de cloreto férrico composta por 150 ml de álcool etílico, 25 ml de ácido clorídrico e 7,5 g de cloreto férrico, com um tempo total de ataque de 30 segundos. Posteriormente ao ataque, a amostra foi lavada e seca.

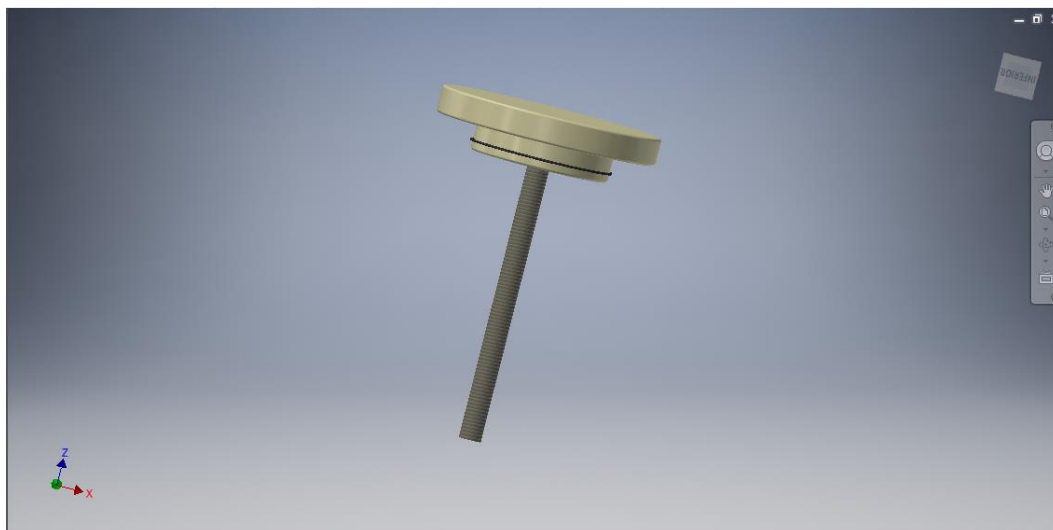
As imagens metalográficas da superfície da amostra de cobre em estudo, foram obtidas por meio de microscópio ótico metalográfico da Olympus modelo GX-51.

3.5 CÉLULA DE TESTE

A célula de teste foi fabricada em tecnyl contendo um parafuso com rosca M8 usinada em torno convencional, de modelo tipo pescador com tampa de vedação por meio de o-ring

(anel elástico de vedação). O pescador é encaixado como tampa em um béquer de 250 ml. A Figura 10 ilustra a célula utilizada para o teste.

Figura 10 - Pescador (Célula de Teste)



Fonte: O autor

A célula de teste foi completamente preenchida com a mistura diesel/biodiesel a ser analisada, e com a vedação por meio de o-ring para minimizar a presença de ar no meio.

3.6 ENSAIOS DE CORROSÃO

Para melhor avaliar os efeitos corrosivos das blendas biodiesel/diesel, foram realizados ensaios de análise corrosiva gravimétrica e eletroquímica.

3.6.1 Ensaio gravimétrico

As amostras da liga de cobre foram empregadas nos testes de imersão segundo a norma ASTM – G31 e ASTM – G1. As amostras foram imersas nas misturas diesel/biodiesel a serem analisadas, dentro de um béquer por um suporte – pescador descrito anteriormente.

A princípio o tempo total de imersão foi de 180 horas, equivalente a uma semana como descrito na norma ASTM – 31. Porém não se obteve considerável variação de massa em que a balança de precisão pudesse realizar a leitura. Portanto realizou-se um novo ensaio de 360 horas, que corresponde a duas semanas, em que se pôde realizar análises por meio da variação de massa das amostras avaliadas.

Após o ensaio por imersão, as amostras da liga de cobre foram lavadas com água destilada, álcool etílico e sabão com abrasivos para remover produtos da corrosão, e posteriormente secas ao ar quente por meio de um secador de cabelo, por fim, os corpos de prova foram pesados novamente para aferir a massa final, seguindo a mesma metodologia para a determinação da massa inicial. Os ensaios foram realizados em triplicata. A Figura 11 ilustra o ensaio realizado.

Figura 11 – Corpos de prova de cobre em mistura diesel/biodiesel em ensaio gravimétrico



Fonte: O autor

A perda de massa foi determinada de acordo com a Equação 6:

$$\Delta m = m_i - m_f \quad (6)$$

Onde:

Δm = Perda de massa (g)

m_i = Massa antes da imersão em combustível (mg);

m_f = Massa após imersão em combustível (mg);

3.6.2 Ensaio eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos por polarização linear potenciodinâmica (PLP), foram feitos baseados na norma ASTM D1141-90 utilizando-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 204, da Methhn Autolab®, e o software NOVA versão 1.11 para computar e tratar os dados obtidos por meio do ensaio.

Os experimentos foram realizados em um meio de NaCL 0,5 mol/L em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, um eletrodo de referência (Prata/Cloreto de Prata - Ag/AgCL), um contra eletrodo (Platina) e o cobre como eletrodo de trabalho.

Os experimentos foram realizados com velocidade de varredura de 1,0 mV/s com intervalo de ± 300 mV do potencial de circuito aberto.

Inicialmente um eletrodo foi imersos na amostra de diesel com 10% de biodiesel, e outro eletrodo na amostra de biodiesel proveniente do óleo residual de frituras, com duração de três dias para ambos. Após os três dias de imersão, os eletrodos foram levados ao experimento sem limpeza prévia, afim de manter resíduos da amostra do combustível em análise. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente de 22°C, com duração de 15 minutos de ensaio para cada amostra analisada.

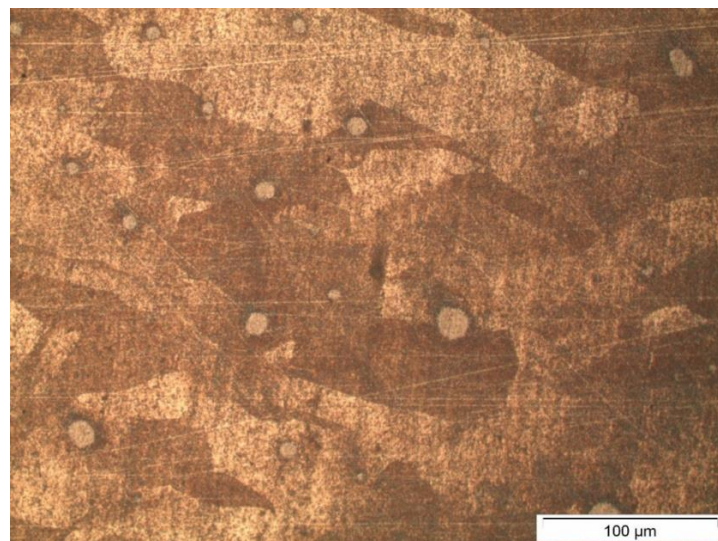
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A Figuras 12a e 12b foram obtidas por meio de microscópio ótico com o objetivo de observar a morfologia microestrutural da liga de cobre em estudo.

Por meio das imagens obtidas, a microestrutura possui possivelmente grãos grosseiros tratando-se de um material que sofreu trabalho a frio, também é provável que as pequenas circunferências presentes nas imagens se refiram a precipitados com disposição alinhada (COUTINHO, 1980).

Figura 12 - Microestrutura da amostra de cobre - (a) Aumento de 200x; (b) Aumento de 100x



(a)



(b)

Fonte: O autor

4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

4.2.1 Teste de combustão

Durante o ensaio, foi observado uma combustão rápida das amostras, apresentando uma chama de coloração amarelada intensa, formando momentos depois fuligem de combustão negra. A Figura 13 ilustra a característica da chama durante o teste de combustão.

O biodiesel presente no algodão foi completamente queimado, apresentando propriedades de combustão satisfatórias para o biodiesel proveniente do óleo residual.

Figura 13 - Teste de combustão do biodiesel proveniente do óleo residual



Fonte: O autor

As características da combustão do biodiesel foram semelhantes aos obtidos por SANTOS JUNIOR et. al. (2015) e GERIS et. al. (2007) possuindo chama amarelada e intensa, além de produzir fuligem escura, assim como o obtido. O tempo da combustão da amostra em análise, foi acompanhado por meio de um cronômetro, com tempo total apresentado na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 - Tempo de combustão do biodiesel proveniente do óleo de soja residual

AMOSTRA	TEMPO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Biodiesel de óleo de soja residual	5 min 51 seg	5 min 15 seg	± 49 seg
	5 min 32 seg		
	4 min 58 seg		

Fonte: O autor

4.2.2 Índice de acidez

De acordo com a resolução da ANP N° 45 de 25/08/2014, o índice máximo de acidez permitido para o biodiesel é de 0,50 mg KOH/g. O ensaio para determinação do índice de acidez foi realizado em triplicata e está apresentado na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Índice de acidez da amostra de biodiesel proveniente do óleo de soja residual

AMOSTRA	INDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Biodiesel de óleo de soja residual	0,49	0,51	± 0,02
	0,51		
	0,53		

Fonte: O autor

A amostra de biodiesel possui um índice acima da especificação que é de 0,50 mg KOH/g, (ANP, 2014). O biodiesel em análise possui esse valor, pois é derivado de um óleo residual de frituras que já possui um índice de acidez elevado. Segundo Almeida et. al. (2011), a elevada acidez livre no biodiesel causa ação negativa nos componentes metálicos do motor, aumentando a taxa de corrosão dos mesmos.

4.2.3 Índice de saponificação

A Tabela 4 apresenta os resultados do índice de saponificação para o biodiesel em análise

Tabela 4 - Índice de Saponificação da amostra de biodiesel proveniente do óleo de soja residual

AMOSTRA	INDICE DE SAPONIFICAÇÃO (mg KOH/g)	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Biodiesel de óleo de soja residual	132,0	131,33	± 0,83
	131,60		
	130,4		

Fonte: O autor

Um índice de saponificação alto indica um percentual elevado de ácidos graxos de baixo peso molecular que reagem com a base durante o processo de transesterificação, reduzindo o rendimento da reação, um baixo valor desse índice refere-se a um maior rendimento. (ALMEIDA et. al., 2011).

4.2.4 Massa específica

De acordo com a regulamentação da ANP N° 3/2014, e parte da resolução ANP 45/2014, o biodiesel em parâmetros adequados para uso deve possuir massa específica variando entre 850 a 900 kg/m³.

O ensaio foi realizado em triplicata na amostra de biodiesel proveniente do óleo residual, e sua leitura foi obtida diretamente no visor do equipamento a 20°C em grama por centímetro cúbico (g/cm³) e depois convertida em kg/m³ para atender a legislação atual.

A Tabela 5 mostra os resultados da massa específica obtidos.

Tabela 5 - Massa específica da amostra de biodiesel proveniente do óleo de soja residual

AMOSTRA	MASSA ESPECÍFICA (kg/m ³)	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Biodiesel de óleo de soja residual	891,30	891,13	± 0,21
	891,20		
	890,90		

Fonte: O autor

Portanto, a amostra de biodiesel em estudo está em conformidade com a regulamentação em vigor.

4.2.5 Aspecto Visual

Foi observado que na amostra de biodiesel apresentava uma coloração amarelada, com aspecto límpido, como está ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Aspecto visual e cor da amostra de biodiesel

Fonte: O autor

4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA AS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL

4.3.1 Ensaio de turbidez

Por meio deste ensaio foi possível verificar o nível de partículas em suspensão ou coloides que estão presentes nas amostras, como também se as misturas diesel/biodiesel foram homogeneizadas adequadamente. A Tabela 6 traz os valores obtidos por meio do ensaio em quintuplicata das amostras em análise, já que as mesmas possuíam variações em suas medidas.

Tabela 6 - Turbidez das amostras das misturas diesel/biodiesel

PERCENTUAL DE BIODIESEL	TURBIDEZ (NTU)					MÉDIA	DESVIO
	1	2	3	4	5		
10 %	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	-
15 %	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	-
20 %	0,10	0,14	0,14	0,14	0,10	0,12	0,022
25 %	0,32	0,29	0,27	0,25	0,30	0,29	0,027
30 %	0,62	0,65	0,66	0,66	0,61	0,64	0,024

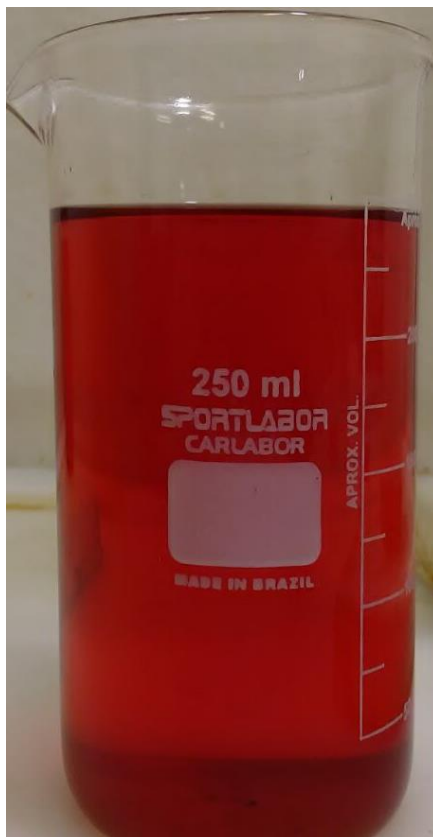
Fonte: O autor

Observa-se o aumento do número de partículas em suspensão para as amostras que possuem um teor de biodiesel maior, constatando uma presença mais efetiva de água e contaminantes oriundos do biodiesel.

4.3.2 Aspecto visual

Assim como na amostra de biodiesel, todas as amostras das misturas diesel/biodiesel apresentaram um aspecto límpido e isento de impurezas. A Figura 15 a seguir ilustra o aspecto visual da mistura diesel/biodiesel.

Figura 15 - Aspecto visual e cor da amostra da mistura diesel/biodiesel



Fonte: O autor

4.3.3 Ensaio gravimétrico

Por meio do ensaio gravimétrico com duração de imersão de 15 dias, foi possível obter a velocidade de corrosão (v_{corr}) e perda de massa, para as amostras de liga de cobre em meio a mistura diesel/biodiesel. A Tabela 7 apresenta os valores para taxa de corrosão média e perdas de massa média para as amostras de liga de cobre em mistura diesel/biodiesel.

Tabela 7 – Taxa de corrosão média e perda de massa média, para as amostras de liga de cobre em mistura diesel/biodiesel após lavagem e secagem

PERCENTUAL DE BIODIESEL	TAXA DE CORROSÃO MÉD. (mm/ano)	PERDA DE MASSA MÉD. (g)	DESVIO
10 %	0,00141	0,0080	± 0,0006
15 %	0,00154	0,0088	± 0,0027
20 %	0,00191	0,0109	± 0,0020
25 %	0,00328	0,0186	± 0,0032
30 %	0,00363	0,0207	± 0,0009

Fonte: O autor

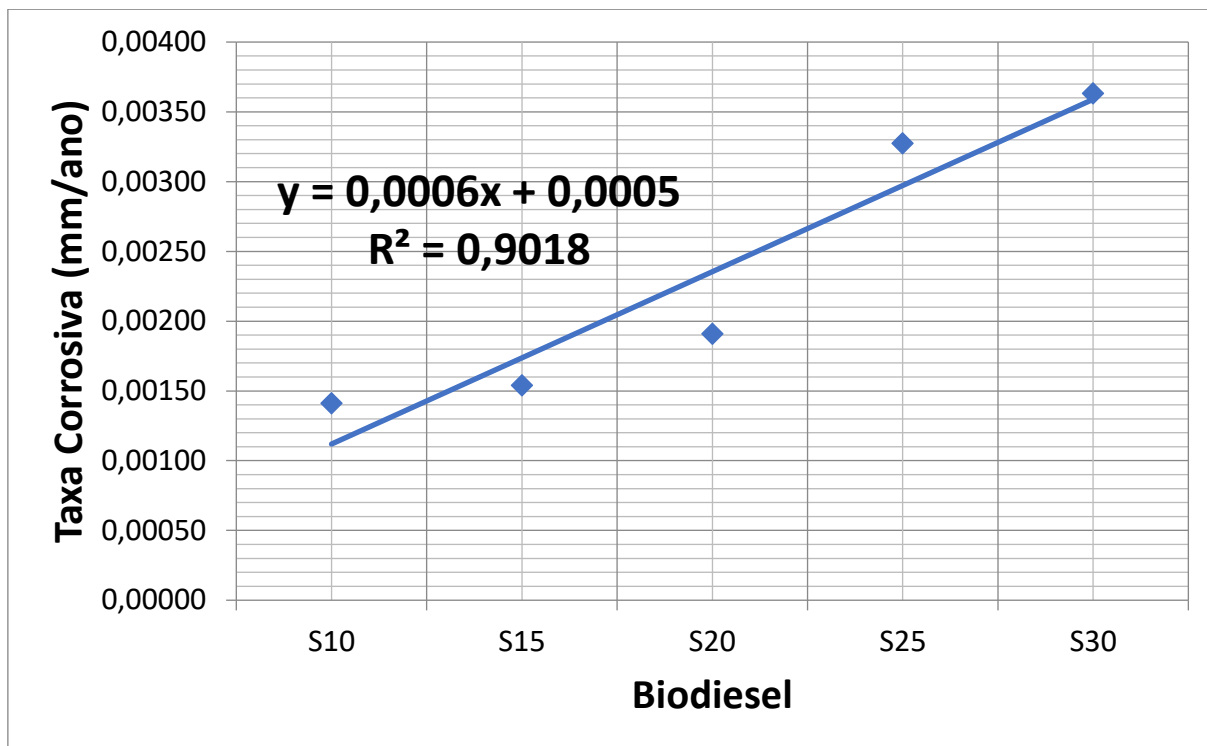
Os resultados apresentados na Tabela 7, indicam que as amostras com maior percentual de biodiesel em mistura com o diesel possuem maiores valores de taxa de corrosão e perda de massa para os 15 dias de imersão. Como discutido anteriormente, o cobre é um material susceptível a corrosão por contato em biodiesel por ser altamente ácido por se originar do óleo de soja residual de fritura, e por ser mais higroscópico que o diesel. Portanto, como abordado no item 2.4.2, quanto maior o teor do biocombustível ao diesel, maior a corrosividade da liga de cobre.

Por meio dos resultados obtidos no ensaio gravimétrico, é possível observar que a concentração máxima de teor de biodiesel em diesel é de 20%.

Com isso, o aumento do teor de biodiesel acima de 20% acarretará em prejuízos em manutenções e trocas de componentes dos motores a diesel constituído por ligas de cobre, por consequência a corrosão causada pelo biocombustível.

A Figura 16 ilustra esse comportamento em forma de um gráfico de linha, em que o fator de correlação dos dados obtidos está em margem aceitável.

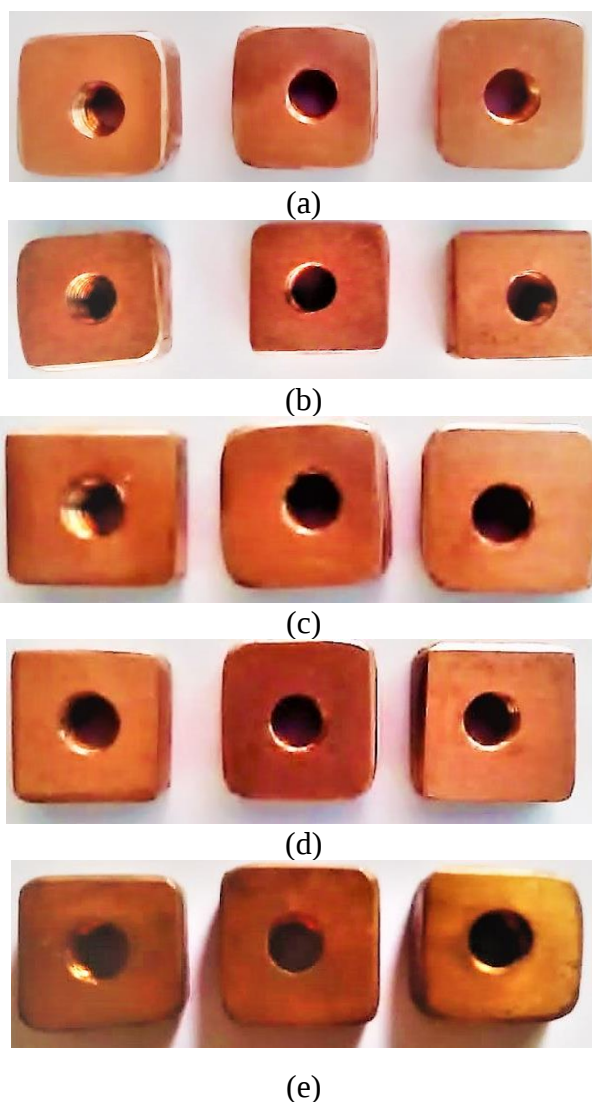
Figura 16 - Comportamento da taxa corrosiva para as ligas de cobre, de acordo com o percentual de biodiesel em diesel



Fonte: O autor

Por meio das Figura 17a, 17b, 17c, 17d e 17e, é possível observar o aspecto dos corpos de prova após ensaio.

Figura 17 - Aparência das amostras de liga de cobre após os ensaios gravimétricos em mistura diesel/biodiesel. (a) 10% de biodiesel, (b) 15% de biodiesel, (c) 20% de biodiesel, (d) 25% de biodiesel. (e) 30% de biodiesel.



Fonte: O autor

Conforme constatado nos corpos de prova imersos nas misturas em estudo com concentrações de biodiesel de 10, 15, 20, 25 e 30%, observa-se predominantemente processo corrosivo uniforme, onde visualmente não constata-se a presença de processo corrosivo localizado, em virtude de não observância de pites ou alveolus na superfície.

4.3.4 Ensaio eletroquímico

Por meio do ensaio eletroquímico de polarização linear, foi possível constatar que a amostra de biodiesel apresenta ser mais corrosivo para a liga de cobre do que a amostra de diesel.

O eletrodo que foi imerso em biodiesel possuiu resistência a corrosão inferior ao eletrodo imerso em diesel, no que diz respeito a propiciação de ocorrer corrosão nessa liga com maior intensidade.

Os potenciais de corrosão de ambas as amostras possuíram valores similares, enquanto a corrente de corrosão para o biodiesel foi em torno de mil vezes maior que a do diesel, constatando uma maior taxa de corrosão para esse meio.

A Tabela 8 a seguir, apresenta os valores discutidos anteriormente.

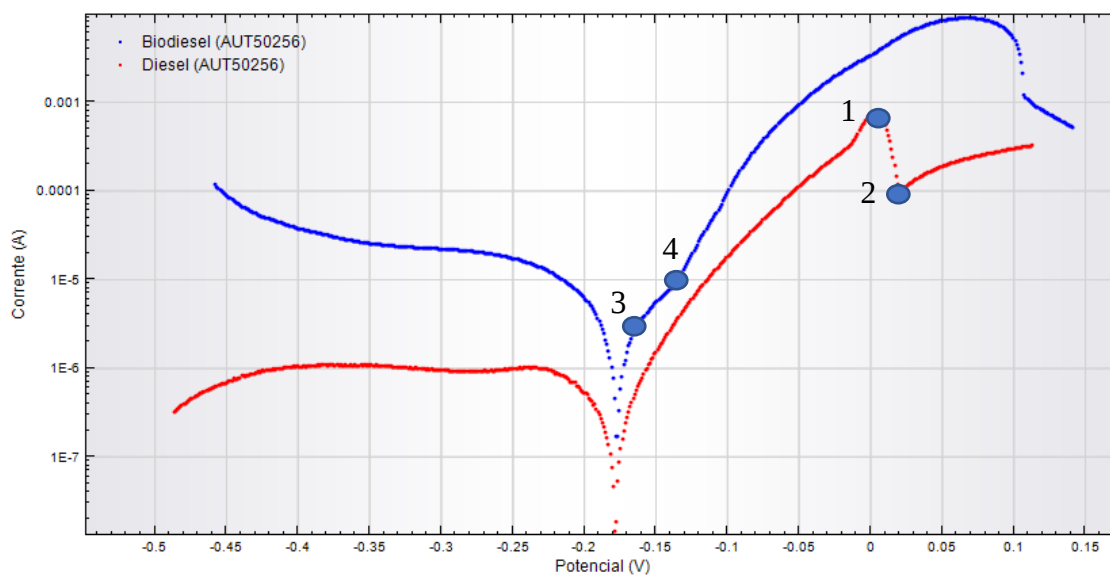
Tabela 8 - Principais informações obtidas no ensaio de polarização linear

AMOSTRAS	I _{corr}	RESISTÊNCIA	E _{corr}	Taxa de corrosão
Biodiesel	1789 nA	5,706 kΩ	-178,440 mV	0,020789 mm/ano
Diesel	1,793 nA	43,546 kΩ	-178,470 mV	0,002084 mm/ano

Fonte: O autor

Por meio da Figura 18, é possível observar que a amostra de biodiesel no ponto 1 ocorre passivação em um potencial de aproximadamente 0,01 V com corrente correspondente de 0,001 A, e em seguida, com o aumento do potencial, ocorre a quebra da camada passivadora da amostra de liga de cobre, com formação CuCl_2 como camada passivadora, de acordo com o diagrama de Pourbaix. Já para o eletrodo imerso em diesel, apresentou-se um início de formação da camada passivadora contendo $\text{Cu}(\text{Cl}^-)$ em um potencial em torno de -0,18 V e corrente de aproximadamente $5\text{E-}6$ A, representados pelo ponto 3, e que em seguida, no ponto 4 ocorre a quebra da com o aumento do potencial em torno de -0,13 V.

Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de biodiesel de óleo de soja residual e diesel



Fonte: O autor

Pelo ensaio de polarização linear foi possível confirmar os resultados obtidos pelo ensaio gravimétrico, pelo qual, as amostras de diesel com maior teor de biodiesel em sua composição afetam com maior intensidade as ligas de cobre aumentando a sua oxidação.

5. CONCLUSÃO

Os resultados encontrados nesse trabalho mostraram-se satisfatórios, uma vez que foi comprovado o estudo da corrosividade das ligas de cobre em função do teor de biodiesel no diesel.

O aumento do teor de biodiesel acima de 20% haverá ganhos ambientais em questão de se emitir uma menor quantidade de emissões de poluentes, porém haverá prejuízo material em componentes que utilizam as ligas de cobre em estudo, já que os valores da taxa de corrosão para as amostras com 25% e 30% de biodiesel apresentaram aumento abrupto em torno de 53% em relação as demais amostras.

As conclusões obtidas por meio do ensaio gravimétrico foram fomentadas por meio dos ensaios eletroquímicos de polarização linear, onde o meio corrosivo com maior potencial corrosivo foi o biodiesel.

A resistência a corrosão apresentada pelo cobre por meio do experimento de polarização depende do teor de biodiesel adicionado ao diesel.

É necessária uma técnica de secagem mais eficiente para minimizar a umidade presente no biodiesel e mudanças nos parâmetros de obtenção do mesmo a fim de minimizar o índice de acidez, para que haja um melhor desempenho do biodiesel de óleo de soja residual como integrante da mistura do combustível.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANP Nº 4/2013**: Resolução ANP Nº 50 DE 23/12/2013. 2013. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>>. Acesso em: 02 set. 2004.

ALMEIDA, J. K. P. et. al. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM METODOLOGIAS ALTERNATIVAS SIMPLES. XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Belo Horizonte- MG. 2011.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the american oil chemists' society**, Champaign, IL., 1997.

AMBROZIN, Alessandra Regina Pepe; KURI, Sebastião Elias; MONTEIRO, Marcos Roberto. **CORROSÃO METÁLICA ASSOCIADA AO USO DE COMBUSTÍVEIS MINERAIS E BIOCOMBUSTÍVEIS**. Quim. Nova, São Carlos - Sp, v. 32, n. 7, p.1-7, 31 ago. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700037>. Acesso em: 26 mar. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM - G1**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens1. West Conshohocken: Astm, 1999. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM – G31**: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals1. West Conshohocken: Astm, 2004. 8 p.

ANP. **Biodiesel**. 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

AOCS. **Official and tentative methods of the American Oil Chemist's Society** (3rd ed.). Chicago, USA: American Oil Chemists' Society Press, 1998.

AOKI, I. V., DE MELO. H. G. Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Metalurgia & Materiais. v. 66, 2009.

AQUINO, Isabella Pacífico. **Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas**. 2012. 243 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - Sp, 2012. Cap. 2. Disponível em: <file:///C:/Users/pablo/Downloads/Tese_Isabella_Pacifico_Aquino.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2018.

ASTM E3, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM nternational, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for substitute ocean water - Designation D-1141-90. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: 1990.

BIÓLEO. 2015. **Descarte Inadequado do óleo**. Disponível em: <<https://institutobiolo.wordpress.com/descarte-inadequado-do-oleo/>>. Acessado em: agosto de 2016.

Brummett, C.; Kanazaki, N.; Maruyama, T.; Shimizu, T.; Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP **2004**, SP-1847, 37.

CORROSÃO E PROTECÇÃO DE MATERIAIS. Lisboa - Pt: Scielo, v. 35, n. 2, dez. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-11642016000200003>. Acesso em: 02 abr. 2018.

COUTINHO, T. DE A. **Cobre e Suas Ligas: Análise e Prática**. Metalografia de Não-Ferrosos. São Paulo: Edgard Blucher, 1980. Cap. 3.

CUNHA, Michele Espinosa da. **CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO COM MISTURAS BINÁRIAS DE SEBO BOVINO, ÓLEO DE FRANGO E ÓLEO DE SOJA**. 2008. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/15644/000686503.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 12/12/2017.

DAVIS, J. R; Aluminum and Aluminum Alloys. ASM International Materials Park, OH, 313p. ISBN: 0871706296, 1999.

DE SOUZA, J. P.; MATTOS, O. R., SATHLER, L.; TAKENOUTI, H. Impedance measurements of corroding mild steel in a automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. **Corrosion Science**, v. 27, n 21, p. 1351-1364, 1987.

DINAMICAR PNEUS. **Por que motor à diesel tem mais torque?** 2016. Disponível em: <<https://dinamicarpneus.com.br/por-que-motor-a-diesel-tem-mais-torque/>>. Acesso em: 08 abr. 2018.

DOS SANTOS, C. A. L., PANOSSIAN, Z., PIMENTA, G. S. **Estudos de corrosão em meio de etanol**. In: INTERCORR 2010, Fortaleza, 2010.

Estadual do Centro-Oeste, CEDETEG, Guarapuava, PR., [03/10/2016]. Disponível em: <<https://itp.ifsp.edu.br/ojs/index.php/IC/article/download/403/513>>. Acesso em: 07 jan. 2018.

FARIAS, C. A. **Estudo comparativo da resistência à corrosão de aços com aplicação em evaporadores**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Belo Horizonte, p. 79. 2010.

FASAL, M. A; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials, Fuel Processig Technology, v.91, p.1308-1315, 2010.

GELLER D. P., ADAMS T. T., GOODRUM J.W., Pendergrass J., Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity, fuel, v.87 p.92-102, 2008.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC – Livros acadêmicos e científicos Editora S.A. 1996. 336p.

GERIS, Regina et. al. **BIODIESEL DE SOJA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA AULAS PRÁTICAS DE QUÍMICA ORGÂNICA**. *Quim. Nova*, Salvador - Ba, v. 30, n. 5, p.1-6, 14 maio 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a53v30n5>>. Acesso em: 26 março 2018.

HELLÍN, L. C.; CLAUSSEL, M. P. R. Incidencia de la fritura en la composición de la fracción lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro País. *Anal. Bromatol*, v. 36, n.1, p.5-31, 1984.

KAUL, S.; SAXENA, R.C.; KUMAR, A.; NEGI. M.S.; BHATNAGAR, A.K.; GOYAL, H.B.; GUPTA, A.K. Corrosive behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Processing Technology*, v.88, p. 303-307, 2007.

KNOTHE, Gerhard et. al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

LANA, Carlos Roberto de. **Enxofre: As taxas de enxofre no óleo diesel brasileiro**. 16/10/2007. Disponível em: <<https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/enxofre-1-as-taxas-de-enxofre-no-oleo-diesel-brasileiro.htm>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

LUCIANE KAWA (Rio de Janeiro). Estácio de Sá de Rj (Ed.). **Química, Meio Ambiente e Edificações**. 2004. Disponível em: <http://professoralucianekawa.blogspot.com.br/2014_04_01_archive.html> Acesso em: 07/01/2018.

LVOVICH, V. F.; SMIECHOWSKI, M. F. Impedance characterization of industrial lubricants. *Eletrochimica Acta*, v. 51, p. 1487-1496, 2006.

_____. Non-linear impedance analysis of industrial lubricants. *Electrochimica Acta*. V. 53, p. 7375-7385, 2008.

MATOS, LARISSA APARECIDA CORRÊA. **ESTUDO DA CORROSÃO DE LIGAS FERROSAS EM DIESEL E BIODIESEL**. 2013. 130 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, GUARAPUAVA-PR, 2013.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C.M.; FERRER, T.M.; SILVA, H.R.G.; GUIMARÃES, A.K.; SANTOS, M.A.; PEPE, I.M.; COSTA NETO, P.R. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais. *Quim. Nova*, v. 34, n. 4, p. 621-624, 2011.

MELLO, L. D. S. **Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 70. 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Boletim mensal dos combustíveis Renováveis, Brasília, SPG, n. 90, jul. 2016.

MORATA, M. T. **Ensaio eletroquímico e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 110. 2007.

OLIVEIRA, D. S. et al. **OBTENÇÃO DO BIODIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE Moringa Oleífera Lam.** Holos, Mossoró, v. 1, n. 28, p.49-61, mar. 2012. Disponível em: <file:///C:/Users/Antonio/Downloads/803-2701-1-PB(7).pdf>. Acesso em: 03 ago. 2016.

PETROBRAS (Brasil). Petrobras. **Óleo Diesel S-500**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/industriais/oleo-diesel-s-500/>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

RAMALHO, V. C., JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Quím. Nova**. Vol.29, n. 4, p. 755-760, 2006.

SANTOS JUNIOR, C. J. et al. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO VEGETAL RESIDUAL**. 8º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, Cuiabá-MT, 2015.

SMIECHOWSKI, M. F.; LVOVICH, V. F. Electrochemical monitoring of water surfactant interactions in industrial lubricants. *Journal of electroanalytical Chemistry*, v.534, p. 301-306, 2003.

SUKIMAN, N. L; ZHOU, X; BIRBILIS, N; HUGHES, A.E; MOL, J. M. C; GARCIA, S. J; ZHOU, X; THOMPSON, G. E. - Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments, cap. 2, 2013.

VIEIRA, Sara Silveira. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES UTILIZANDO CATALIZADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011. Disponível em: <[http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/2525/1/DISSERTAÇÃO_Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.pdf](http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/2525/1/DISSERTAÇÃO_Produção%20de%20biodiesel%20via%20esterificação%20de%20ácidos%20graxos%20livres%20utilizando%20catalisadores%20heterogêneos%20ácidos.pdf)>. Acesso em: 07/01/2018.

WOLYNEC, S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.