



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias

Tamara da Silva Tavares

**Estudo da resistência à corrosão das ligas não ferrosas: alumínio 6061 e
cobre eletrolítico em contato com Biodiesel de Canola**

Rio de Janeiro

2023

Tamara da Silva Tavares

Estudo da resistência à corrosão das ligas não ferrosas: alumínio 6061 e cobre eletrolítico em contato com biodiesel de canola

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Gaidzinski

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Isabelde Carvalho Santana

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CZO

T231 Tavares, Tamara da Silva

Estudo da resistência à corrosão das ligas não ferrosas: alumínio 6061 e cobre eletrolítico em contato com biodiesel de canola / Tamara da Silva Tavares - 2023.
77 f.

Orientadora: Roberta Gaidznski
Coorientadora: Ana Isabelde Carvalho Santana

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

1. Ciência e Tecnologia de Materiais - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Corrosão - Teses. 4. Ligas não-ferrosas – Teses. I. Gaidznski, Roberta. II. Santana, Ana Isabelde Carvalho. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias. IV. Título.

CDU 620

Bibliotecária: Joice Soltosky Cunha – CRB 7 5946

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que cite a fonte.

Assinatura

Data

Tamara da Silva Tavares

Estudo da resistência à corrosão das ligas não ferrosas: alumínio 6061 e cobre eletrolítico em contato com biodiesel de canola

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em 14 de julho de 2023

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dra. Roberta Gaidznski (Orientadora)
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Prof^ª. Dra. Ana Isabel de Carvalho Santana
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Prof^ª. DraNeyda de La Caridad Om Tapanes
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ

Dra.Francielly Mourade Souza
Estaleiro BrasFELS LTDA – Keppel FELS Brasil

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pois sem Ele não teria conseguido chegar aqui.

A minha orientadora e amiga Prof.^a Dr.^a Roberta Gaidzinsk por toda orientação e dedicação, e por não me deixar desistir e incentivo por galgar novos caminhos.

A Prof. Dr.^a Ana Isabel e Prof. Dr.^a Neyda Tapanes por todo auxílio e ensino.

Aos meus amigos que conquistei durante esse período Thiene Couto, Gabrielle Laut e Leonardo Marinho, família e namorado Raphael Reis pelo grande incentivo.

A minhas amigas e confidentes Késia Simões e Francielly Moura por toda paciência e carinho.

São as nossas escolhas, mais do que as nossas capacidades, que mostram quem realmente somos.

Alvo Dumbledore

RESUMO

TAVARES, Tamara da Silva. *Estudo da resistência à corrosão das ligas não ferrosas: alumínio 6061 e cobre eletrolítico em contato com biodiesel de canola*. 2023. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O crescente interesse mundial pela produção e emprego de biodiesel como substituto do diesel de petróleo parece indicar um caminho em direção a uma substituição progressiva do petróleo como combustível. A corrosividade do biodiesel está diretamente ligada à sua matéria-prima de origem, ou seja, as características dos óleos vegetais como oxidação e absorção de umidade, além do ataque de microrganismos durante o armazenamento. As diferenças na composição química, principalmente em relação ao grau de insaturação leva aos processos de degradação e formação de produtos com graus distintos de corrosividade. A presença de íons metálicos no biodiesel, ocasionada pela corrosão, catalisa as reações de oxidação, levando a instabilidade e degradação acelerada do biodiesel. Este trabalho tem como objetivo avaliar a resistência a corrosão das ligas de cobre eletrolítico C110 e liga de alumínio 6061 imersas em biodiesel de canola. O biodiesel foi inicialmente caracterizado de acordo com as especificações de qualidade do biodiesel puro (B100), obtido a partir do óleo de canola, estabelecidas pela ANP. A corrosão das ligas foi determinada por meio de medidas de perda de massa e cálculo da taxa de corrosão das amostras em função do tempo de imersão em biodiesel (7, 30, 60 e 90 dias), bem como a micrografia das amostras em microscópio óptico metalográfico. O biodiesel foi caracterizado por meio das medidas de índice de acidez e espectroscopia de absorção UV/Vis a fim de medir a sua degradação após diferentes tempos de imersão das amostras. Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura no processo de corrosão foi feito o ensaio de imersão das amostras em biodiesel (7 dias) em temperatura ambiente e na temperatura de 60°C. Os resultados revelaram que a liga de cobre eletrolítico possui um alto índice de corrosividade em contato com o biodiesel, em comparação a liga de alumínio 6061. As amostras da liga de cobre apresentaram altas taxa de corrosão, biodiesel com aumento de acidez e degradação com o decorrer do tempo, além das micrografias mostrarem corrosão generalizada e por pite das amostras. Os ensaios realizados na temperatura de 60°C mostraram aumento da corrosão para amostras de ambas as ligas em relação às amostras imersas em biodiesel em temperatura ambiente.

Palavras-chave: Biodiesel; Corrosão; Ligas não ferrosas.

ABSTRACT

TAVARES, Tamara da Silva. *Study of the corrosion resistance of non-ferrous alloys: aluminum alloys 6061 and electrolytic copper in contact with canola biodiesel*. 2023. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The growing worldwide interest in the production and use of biodiesel as a substitute for petroleum diesel seems to indicate a path towards a progressive substitution of petroleum as a fuel. The corrosivity of biodiesel is directly linked to its original raw material, that is, the characteristics of vegetable oils such as oxidation and moisture absorption, in addition to the attack of microorganisms during storage. Differences in chemical composition, mainly in relation to the degree of unsaturation, lead to degradation processes and the formation of products with different degrees of corrosivity. The presence of metallic ions in biodiesel, caused by corrosion, catalyzes oxidation reactions, leading to instability and accelerated degradation of biodiesel. This work aims to evaluate the corrosion resistance of electrolytic copper C110 and aluminum alloy 6061 immersed in canola biodiesel. Biodiesel was initially characterized according to the quality specifications of pure biodiesel (B100), obtained from canola oil, established by the ANP. The corrosion of the alloys was determined by means of mass loss measurements and calculation of the corrosion rate of the samples as a function of the immersion time in biodiesel (7, 30, 60 and 90 days), as well as the micrograph of the samples in an optical microscope metallographic. Biodiesel was characterized by acid number measurements and UV/Vis absorption spectroscopy in order to measure its degradation after different sample immersion times. With the aim of evaluating the influence of temperature on the corrosion process, an immersion test of the samples in biodiesel (7 days) at room temperature and at a temperature of 60°C was carried out. The results revealed that the electrolytic copper alloy has a high corrosivity index in contact with biodiesel, compared to aluminum alloy 6061. The copper alloy samples showed high corrosion rates, biodiesel with increased acidity and degradation with over time, in addition to the micrographs showing generalized and pitting corrosion of the samples. Tests carried out at a temperature of 60°C showed an increase in corrosion for samples of both alloys in relation to samples immersed in biodiesel at room temperature.

Keywords: Biodiesel; Corrosion; Non-ferrous alloys.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Cromatografia gasosa para o biodiesel de canola puro.....	53
Gráfico 2 - Taxa de corrosão das ligas de Cobre Eletrolítico e Alumínio 6061 imerso em biodiesel de canola.....	55
Gráfico 3 - Taxa de corrosão das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 imerso em biodiesel de canola, à 60°C	56
Gráfico 4 - Índice de acidez.....	57
Gráfico 5 - Índice de acidez, a temperatura ambiente e à 60 °C.	58
Gráfico 6 - Espectro UV/Vis da amostra de biodiesel de canola, sem contato com as ligas ...	63
Gráfico 7 - Espectro UV/Vis das amostras de biodiesel em contato com a liga de Alumínio 6061	64
Gráfico 8 - Espectro UV/Vis das amostras de biodiesel em contato com a liga de Cobre Eletrolítico	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeo.	19
Figura 2 - Esquema da produção de biodiesel.....	20
Figura 3 - Linha do tempo dos percentuais de adição de biodiesel para formulação do diesel.	21
Figura 4 - Produção de biodiesel (m ³) adaptado.....	22
Figura 5 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	22
Figura 6 - Principais elementos de liga e classificação das ligas	27
Figura 7 – Curva de polarização de ensaio eletroquímico para metais que possuem transição ativa/passiva.	33
Figura 8 - Processo de formação do biofilme.....	36
Figura 9 - Amostras cortadas das ligas de Alumínio 6061 e Cobre Eletrolítico.	46
Figura 10 - Corpo de prova imerso em biodiesel.	48
Figura 11 - Produção do biodiesel de canola:.....	52
Figura 12 - Microscopia da liga de Alumínio 6061 em temperatura ambiente.....	58
Figura 13 - Microscopia da liga Cobre Eletrolítico 30 dias em temperatura ambiente.....	59
Figura 14 - Microscopia da liga Cobre Eletrolítico 60 dias em temperatura ambiente.....	59
Figura 15 - Microscopia da liga Cobre Eletrolítico 90 dias em temperatura ambiente.....	59
Figura 16 - Amostra da liga de Cobre Eletrolítico e Alumínio 6061 imerso por 60 dias em biodiesel de canola.....	60

Figura 17 - Microscopia das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 com o tempo de imersão de 7 dias em temperatura ambiente.....	61
Figura 18 - Microscopia das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 com o tempo de imersão de 7 dias a 60°C	62
Figura 19 - Microscopia das ligas de Cobre eletrolítico imerso em 7 dias, aumento da resolução da figura anterior.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de canola.	25
Tabela 2 - Especificação do biodiesel.	26
Tabela 3 - Correspondência entre as famílias de ligas e os principais elementos.....	28
Tabela 4 - Designação de têmpera.....	28
Tabela 5 - Principais Ligas, Formatos, Características e Aplicações do Cobre.	31
Tabela 6 - Áreas das amostras das ligas não ferrosas.....	47
Tabela 7 - Índice de acidez e teor de umidade das amostras antes do contato com as ligas	52
Tabela 8 - Composição média de ésteres etílicos de ácidos.....	53
Tabela 9 - Valores da perda de massa de cada grupo.....	54
Tabela 10 - Valores do índice de acidez.....	57

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	14
1	OBJETIVOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Biodiesel	18
2.1.1	<u>Matérias-primas para a fabricação de biodiesel</u>	22
2.1.1.1	<u>Óleo de canola</u>	23
2.1.2	<u>Ácidos graxos presentes nos óleos vegetais</u>	23
2.2	Técnicas aplicadas para a caracterização de biodiesel	25
2.3	Materiais usados nas indústrias de biocombustível	26
2.3.1	<u>Ligas de alumínio</u>	26
2.3.1.1	<u>Liga de alumínio 6061</u>	27
2.3.2	<u>Ligas de cobre</u>	29
2.3.2.1	<u>Liga de cobre eletrolítico</u>	32
2.4	Corrosão	33
2.4.1	<u>Formas de corrosão</u>	34
2.4.2	<u>Corrosão microbiológica</u>	35
2.4.3	<u>Corrosão associada ao biodiesel</u>	37
2.4.4	<u>Trabalhos na literatura relacionados a corrosão de metais ao biodiesel</u>	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Ligas não ferrosas	45
3.2	Biodiesel de canola	45
3.2.1	<u>Síntese do biodiesel por transesterificação</u>	45
3.3	Ensaio de corrosão	46
3.3.1	<u>Preparação das amostras das ligas de alumínio e cobre</u>	46
3.3.2	<u>Testes de perda de massa</u>	47
3.3.3	<u>Caracterização do biodiesel inicial e após contato com as ligas por imersão</u>	49
3.3.3.1	<u>Teor de umidade</u>	49
3.3.3.2	<u>Índice de acidez</u>	49

3.3.3.3	Cromatografia gasosa.....	50
3.3.3.4	Espectrometria de absorção UV/Vis.....	50
3.3.4	<u>Caracterização das amostras das ligas de alumínio e cobre após o contato com biodiesel por microscopia óptica</u>	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Síntese do biodiesel de canola	52
4.2	Caracterização do biodiesel de canola	52
4.2.1	<u>Índice de acidez e teor de umidade</u>	52
4.2.2	<u>Cromatografia gasosa</u>	53
4.3	Ensaio de corrosão	53
4.3.1	<u>Ensaio gravimétricos (teste de imersão)</u>	53
4.3.2	<u>Taxa de corrosão em biodiesel</u>	54
4.4	Ensaio de caracterização do biodiesel e das ligas não ferrosas após o teste de corrosão	56
4.4.1	<u>Índice de acidez do biodiesel</u>	56
4.4.2	<u>Micrografia das ligas não ferrosas</u>	58
4.4.3	<u>Espectrometria de absorção UV/Vis</u>	62
	CONCLUSÕES	66
	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	68
	REFERÊNCIAS	69

INTRODUÇÃO

A produção de combustíveis a partir da biomassa é uma das possibilidades de aproveitamento energético atualmente conhecidas no mundo. O crescente interesse mundial na produção e uso de biodiesel como alternativa ao diesel de petróleo parece indicar uma crescente substituição do petróleo como combustível (TAVARES et al., 2020).

Segundo Campos, Souza e Fernandes (2020), programas de energia para fontes renováveis de energia como o PRÓ-ÓLEO já existiam na década de 1970. E nos anos 2000, com a criação do Programa Nacional de Produção e Utilização de Biodiesel (PNPB), tornou-se evidente mundialmente a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE) e, conseqüentemente, o uso de combustíveis derivados do petróleo. Posteriormente, em 2017, foi criada uma nova política chamada RenovaBio (Política Energética dos Biocombustíveis), que reconhece o papel estratégico de todos os biocombustíveis na matriz energética brasileira no que se refere à sua contribuição para a segurança energética, a previsibilidade do mercado e a mitigação de emissões dos gases causadores do efeito estufa no setor de combustíveis (Ministério de Minas e Energia – MME, Brasil, 2023).

Algumas dessas emissões de gases de efeito estufa (GEE) são devidas a um modelo energético global baseado em recursos naturais não renováveis, como o petróleo. Essa preocupação é agravada com relação aos incentivos ao uso de combustíveis fósseis, já que uma das maiores fontes de emissão de gases de efeito estufa está na matriz de transportes. Esforços para substituir esses combustíveis poluentes por outras fontes renováveis estão ocorrendo lentamente, especialmente com biocombustíveis (MILANEZ et al., 2022). Com isso, os biocombustíveis derivados de matérias-primas renováveis e produzidos por meio de processos sustentáveis surgem como uma alternativa de amplo interesse social e político (RAMOS et al., 2017).

No Brasil, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira no ano de 2005, por meio da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que dispôs sobre a adição de biodiesel ao diesel mineral. A Resolução n.16 de 29 de outubro de 2018 do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE prevê a adição de 15%, em volume, de biodiesel ao diesel em 2026. A Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é responsável por fiscalizar a qualidade do biodiesel produzido (MENDES & COSTA, 2009).

O processo de transesterificação é o mais utilizado no Brasil para a produção de biodiesel. A transesterificação é geralmente realizada com a utilização de catalisadores

básicos como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), metanol ou etanol e matérias-primas (óleo vegetal ou gordura animal) que são processados para obter biodiesel e glicerina. Esse processo é extremamente eficiente com um rendimento próximo a 100%.

O alto custo do óleo vegetal virgem como fonte de triglicerídeos tem um impacto significativo na lucratividade do processo. Matérias-primas de baixo custo como óleo de cozinha, óleo de fritura usado e gorduras animais podem ser utilizadas como matérias-primas para reduzir custos e ser competitivo com o diesel de petróleo (VASUDEVAN e BRIGGS, 2008).

Entre as matérias-primas que podem ser utilizadas para a síntese de biodiesel, o óleo de canola possui vantagens por ser um produto de alto valor energético, baixo teor de enxofre e aromáticos, além de ser biodegradável. É um produto renovável com baixo impacto ambiental (MICUANSKI et al., 2014), sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel na Europa. No Brasil, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel atualmente, apesar de não ser a melhor opção em termos de rendimento de óleo.

De acordo com Milanez et al. (2022), recentemente, surgiu uma nova tecnologia que pode produzir moléculas semelhantes ao diesel fóssil, conhecidas como renewable ou diesel verde, a partir de recursos renováveis. No entanto, a produção desse combustível utiliza o gás hidrogênio derivado do gás natural, que não é um recurso renovável.

A corrosividade do biodiesel está diretamente relacionada a sua qualidade e matérias-primas de sua origem (ARENAS, 2014). Como resultado, diferentes composições químicas, especialmente diferentes graus de insaturação, levam a processos de degradação e produzem diferentes produtos corrosivos. A presença de íons metálicos no biodiesel devido à corrosão catalisa reações de oxidação que desestabilizam o biodiesel e aceleram sua degradação (SILVA, TORRES & AQUINO, 2014). Por isso, torna-se importante o estudo da resistência a corrosão de ligas metálicas utilizadas em motores a diesel em contato com biodiesel. A corrosão das ligas metálicas pode afetar o desempenho dos componentes do motor, causar a degradação do combustível e promover a oxidação e a formação de depósitos de corrosão dentro do motor (QUADROS et al., 2011).

Existem várias técnicas para medir as taxas de corrosão: ensaios gravimétricos e eletroquímicos. Nos ensaios gravimétricos, a taxa de corrosão é determinada com base na perda de massa de uma amostra imersa em meio corrosivo. Os ensaios eletroquímicos usam técnicas de polarização ou varreduras de potencial linear para determinar as taxas de corrosão.

Este trabalho tem como objetivo avaliar, mediante a utilização de técnicas gravimétricas, a corrosividade do biodiesel puro (B100) obtido a partir do óleo de canola em contato com dois tipos de ligas: uma liga de cobre eletrolítico (C110), utilizada em componentes de materiais automotivos como bomba de combustível e sistema de exaustão, e uma liga de alumínio (6061), que pode ser utilizada em tubos, dutos estruturais, válvulas, partes de válvulas, acoplamentos, entre outros. A referida liga de alumínio combina resistência mecânica relativamente alta, boa usinabilidade e alta resistência a corrosão. Além disso, também foi avaliada a influência da acidez e da temperatura no processo de corrosão. O estudo pode possibilitar a aplicabilidade das ligas na indústria do petróleo e seus derivados.

1 OBJETIVOS

- Avaliar a resistência a corrosão de dois tipos de ligas: uma liga de cobre eletrolítico (C110) e uma liga de alumínio 6061 imersas em biodiesel de canola por meio de ensaios de perda de massa (taxa de corrosão) e observação da micrografia das amostras;
- Avaliar a resistência a corrosão das referidas ligas submetidas a diferentes tempos de imersão em biodiesel: 7, 30, 60 e 90 dias;
- Calcular a perda de massa e a taxa de corrosão das ligas para os diferentes tempos de imersão em biodiesel;
- Avaliar a influência da acidez no processo de corrosão por meio da medida do índice de acidez das amostras de biodiesel inicial e após diferentes tempos de imersão das ligas;
- Avaliar a degradação/oxidação de amostras de biodiesel inicial e após diferentes tempos de imersão das ligas por meio de ensaios de espectroscopia UV/Vis;
- Avaliar a influência da temperatura no processo de corrosão para as amostras imersas em biodiesel durante o período de 7 dias. As temperaturas testadas foram 25°C (ambiente) e 60°C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

As finitas reservas de fontes de combustíveis fósseis, possibilitaram nos últimos tempos a procura por alternativas de fontes de energia renovável, o que impulsionou as pesquisas na área de energias renováveis (RIZWANUL FATTAH et al., 2020).

Segundo Tavares (2017), os combustíveis fósseis, principalmente derivados de petróleo impactam negativamente a qualidade do ecossistema, motivando ainda mais a procura por combustíveis menos poluidores.

O biodiesel possui vantagens em relação ao diesel, como ser livre de enxofre e compostos aromáticos, menor emissão de particulados (hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de carbono), ser biodegradável e atóxico. Estas contribuições dadas pela produção de biodiesel auxiliam na redução de poluição que são potencializadas principalmente pela matriz de transporte (SCABURI, 2017).

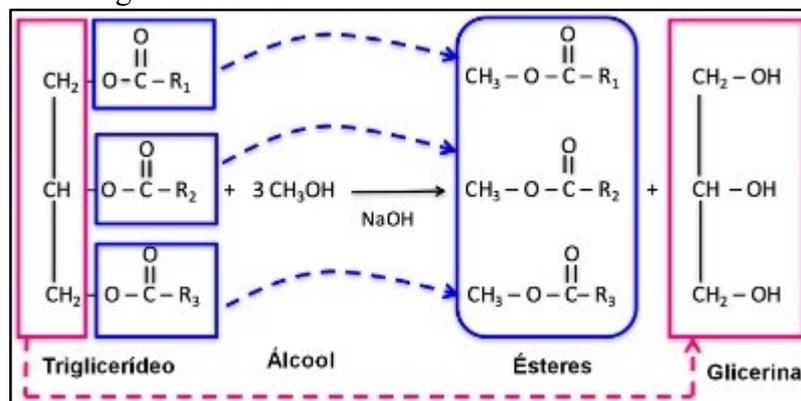
A composição do biodiesel consiste em hidrocarbonetos de cadeia longa ligados a grupos éster ($-COOR$). São ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa originários de óleos vegetais, gorduras animais ou outros lipídeos, também chamados de triacilglicerídeos (TAGs) ou triglicerídeos (RIZWANUL FATTAH et al., 2020). O processo de produção de biodiesel mais utilizado no Brasil consiste na transesterificação ou alcoólise, com auxílio de catalisadores ácidos, básicos, enzimas ou outros. Os catalisadores podem ser do tipo homogêneo ou heterogêneo, e sua seleção depende de alguns fatores como a quantidade de ácidos graxos livres no óleo vegetal. A Figura 1 mostra o processo de transesterificação para a produção de biodiesel, onde moléculas de triglicerídeos (óleo vegetal) são convertidas em moléculas de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina a partir de um álcool e um catalisador (básico ou ácido) (JARDINE, DISPATO & PERES, 2009).

Segundo os autores Jardine, Dispatto e Peres (2009), os triglicerídeos apresentam cadeias curtas de ácidos graxos. Esse fato assegura que o desempenho do mesmo seja o melhor no processo de produção de biodiesel porque existe uma interação eficaz com o álcool e o catalisador. Este tipo de reação de transesterificação é reversível, obtendo geralmente um alto rendimento, e separação da glicerina e o excesso de agente transesterificante (FERRARI et al., 2005).

No Brasil, o álcool mais produzido é o etanol, porém o metanol é o álcool que tem os maiores rendimentos para a produção de biocombustível. Contudo, atualmente no mundo tem se considerado a substituição do metanol por etanol, para que não se tenha uma dependência de combustível derivado do petróleo (GEISSLER, 2019).

Existem dois tipos de catalisados básicos mais usados: o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Quando analisado economicamente, os catalisadores básicos são mais viáveis em relação aos ácidos, como ácido clorídrico (HCl), sendo usados cerca de 1% do catalisador básico em relação ao peso do óleo (ARIELO, 2015).

Figura 1 - Produção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeo.



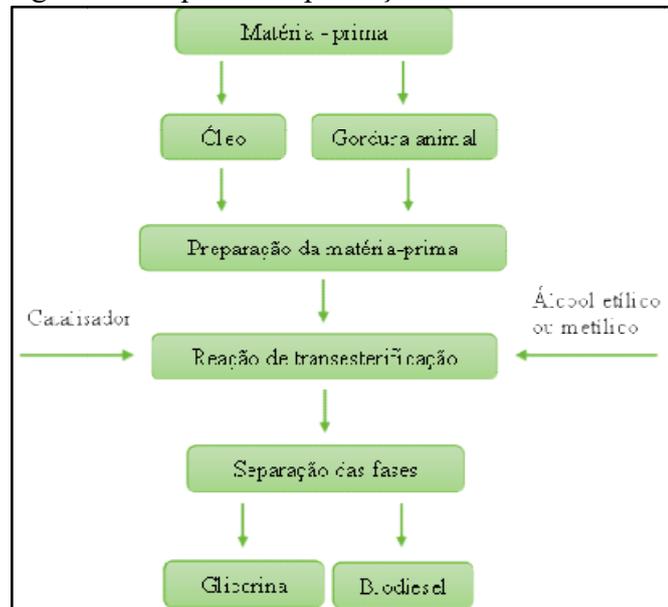
Fonte: MAGALHÃES, *on-line*.

O processo de transesterificação deve ser conduzido com a utilização de um reator com agitação. A agitação não deve ser muito vigorosa, pois acarretará a formação de sabão, formando uma emulsão. A temperatura utilizada deve ser de até 60°C com o intuito da não evaporação do álcool. Normalmente a duração da reação é de sessenta minutos, porém varia de acordo com o óleo vegetal, o álcool e o catalisador usados. A reação considera-se completa quando há o retorno da cor original após um escurecimento da mistura (JARDINE, DISPATO & PERES, 2009). Após a reação ser completa, precisa-se obter a separação das fases biodiesel e glicerina. A fase formada pelo biodiesel (fica na parte de cima, já que é menos denso que o glicerol), excesso do álcool, água e sabão formado pela reação, além de resíduos de ésteres e glicerídeos. A glicerina, que é um subproduto da reação de transesterificação do biodiesel, fica na parte de baixo na separação de fases (GERIS et al., 2007).

Para que o biodiesel seja considerado de alta pureza, este não deve conter resíduo de glicerina, água, catalisador e/ou excesso de álcool (JARDINE, DISPATO & PERES, 2009). No intuito de remover as impurezas do biodiesel e para certificar a sua pureza pode ser feito o

processo de lavagem com água quente ou solução de 0,015% de ácido cítrico. Posteriormente, o produto é aquecido para sua secagem e remoção de água (FERRARI et al., 2005). A Figura 2 esquematiza o processo de produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação.

Figura 2 - Esquema da produção de biodiesel.



Fonte: O autor, 2023.

O Brasil, favorecendo o consumo de combustíveis biodegradáveis, introduziu na matriz energética por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) o biodiesel, com o objetivo de produção deste biocombustível visando a inclusão social e desenvolvimento, além da diminuição da dependência do combustível diesel (ANP, 2020).

Na década de 1970 no Brasil teve início a produção de biocombustíveis em resposta à crise do petróleo, amplamente exemplificada pelo desenvolvimento do Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Diante desse cenário, o Governo Federal lançou o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo), do qual o Prodiesel consistiu em um subprograma (MILANEZ et al., 2022).

O biodiesel consiste em um dos biocombustíveis que está sendo utilizado no Brasil, como também o etanol, combustível derivado da cana-de-açúcar, além das áreas de energias eólica e solar. O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e a Política Energética para Biocombustíveis (Renovabio) são algumas das ações governamentais que apoiam a integração da energia não fóssil à Matriz Energética Brasileira (CAMPOS, SOUZA & FERNANDES, 2020).

A mistura do biodiesel com o diesel fóssil começou em 2004 de forma experimental. No dia 13 de janeiro de 2005 foi sancionada a Lei n.11.097, a qual dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. De acordo com essa lei, a comercialização tornou-se voluntária, com o percentual de adição de 2% em volume de biodiesel ao diesel. Este percentual de adição foi incluído no art. 2º da Lei nº 11.097/2005. Em janeiro de 2008, a mistura com 2% (B2) de biodiesel ao diesel legalmente exigida passou a ser obrigatória em todo o país. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aumentou continuamente esse percentual de adição até o valor de 10% no ano de 2022. Conforme Figura 3, o CNPE aprovou a resolução que estabelece o teor de 12% da mistura obrigatória do biodiesel ao diesel fóssil a partir de abril de 2023. Esse aumento deve ocorrer de forma progressiva até o ano de 2026 com o teor de 15%. (ANP, 2023).

O órgão responsável pela fiscalização da qualidade do biodiesel é à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (MENDES & COSTA, 2009). A ANP determina algumas especificações para que o biocombustível seja substituível ao seu total ou parcialmente ao combustível diesel, utilizados em motores de grande porte, com os caminhões, tratores, caminhonete e automóveis.

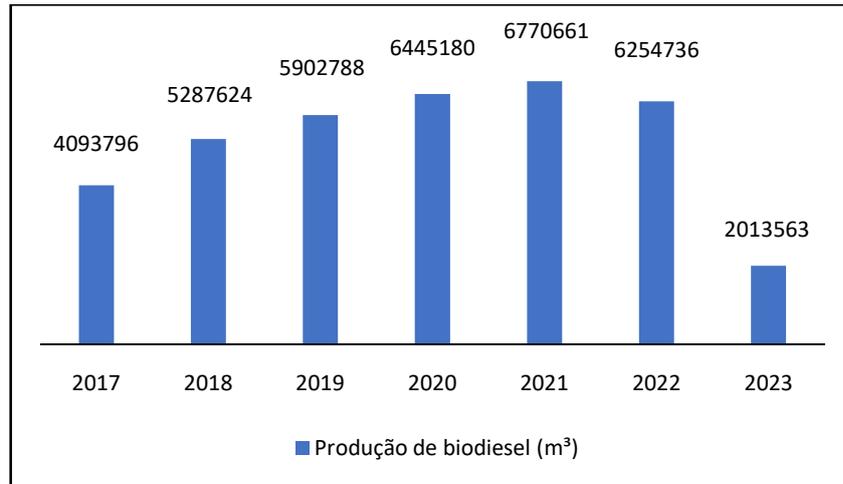
A Figura 4 mostra a produção brasileira crescente de biodiesel até o ano de 2021, sendo produzidos aproximadamente 6 bilhões de metros cúbicos (ANP, 2023).

Figura 3 - Linha do tempo dos percentuais de adição de biodiesel para formulação do diesel.



Fonte: ANP, 2023.

Figura 4 - Produção de biodiesel (m³) adaptado.

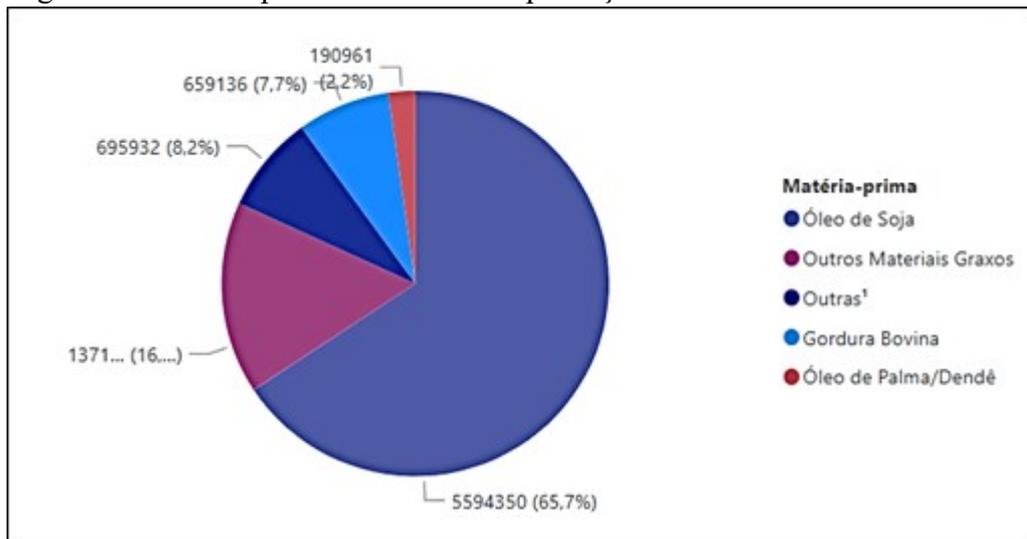


Fonte: ANP, 2023.

2.1.1 Matérias-primas para a fabricação de biodiesel

A Figura 5 mostra as matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil. O óleo de soja ainda consiste na principal matéria-prima utilizada, com cerca de 65,7% da produção, seguida de outros materiais graxos (16%), gordura de frango, gordura de porco, óleo de algodão, óleo de canola, óleo de fritura usado e óleo de milho com cerca de 8,2%, gordura bovina (7,7%) e óleo de palma/dendê (2,24%) (ANP, 2023).

Figura 5- Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.



Legenda: ano de 2022 até abril de 2023.

Fonte: ANP, 2023.

2.1.1.1 Óleo de canola

O início do cultivo do óleo de canola no Brasil teve início no estado do Rio Grande do Sul em 1974 em lavouras experimentais da Cooperativa Regional Tritícola Serrana LTDA (COTRIJUI) em parceria com a Universidade Gottingen, da Alemanha (GULARTE, MACEDO & PANOZZO, 2020).

O óleo de canola é apontado como uma das oleaginosas mais saudáveis para o consumo humano, por conter elevado teor de ômega-3 (reduz triglicerídeos e controla arteriosclerose) e vitamina E (antioxidante). Em relação a sua composição de ácidos graxos, possuem os maiores teores de gorduras monoinsaturadas e menores teores de gorduras saturadas, ajudando no controle do colesterol. É um dos óleos mais utilizados na culinária no continente europeu e no norte da América, porém pouco usado no Brasil (GULARTE, MACEDO & PANOZZO, 2020).

A canola (*Brassica napus* L.) faz parte da família crucíferas, uma espécie que se familiariza com o clima do sul do Brasil. Alguns autores como Seabra Júnior, Dal Pozzo e Santos consideram esta oleaginosa como uma excelente matéria-prima para a produção de biodiesel, assim como a produção de óleo para o consumo humano (SEABRA JÚNIOR, DAL POZZO & SANTOS, 2017).

Segundo Micuanski et al. (2014) apesar do óleo de canola conter um elevado teor de óleo no grão e ser uma matéria-prima promissora para a produção de biodiesel, ainda não é a principal matéria-prima oleaginosa cultivada no Brasil. Isto se deve principalmente a restrições climáticas e problemas para a colheita. Contudo, o óleo de canola apresenta vantagens significativas com relação a outras matérias-primas oleaginosas como: produto com alto valor energético, baixo teor de enxofre, reduzido conteúdo aromático e biodegradável, além de representar um produto renovável e de menores impactos ao meio ambiente.

2.1.2 Ácidos graxos presentes nos óleos vegetais

Nos óleos e gorduras, os ácidos graxos são formados normalmente por ácidos carboxílicos com 4 a 30 átomos de carbono, sendo saturados ou insaturados, em sua cadeia molecular. As insaturações variam de 1 a 6, especialmente nos óleos e gorduras animais (ALBUQUERQUE, 2006).

Os óleos vegetais são comumente compostos predominantemente por triacilglicerídeos, que possuem uma estrutura formada por uma molécula de glicerol e mais três de ácidos graxos. Moura (2016) afirma que qualquer molécula de ácido graxo que não esteja ligado a uma molécula de glicerol é chamado de ácido graxo livre.

A composição dos ácidos graxos de um óleo vegetal determina suas propriedades físicas e químicas, se relaciona com o grau de insaturação e posição da molécula de glicerol e o comprimento da cadeia carbônica. Pode se diferenciar uma gordura de um óleo, pelo seu estado físico, isto é, um óleo em temperatura ambiente é líquido, já uma gordura é um sólido; geralmente as gorduras possuem uma predominância de ácidos graxos saturados e os líquidos ácidos graxos insaturados (FUENTES, 2011).

Segundo Fuentes (2011), existem diversos fatores que prejudicam a composição dos ácidos graxos dos óleos vegetais, tais como o clima, o solo, estação do ano para o desenvolvimento da planta, maturidade da planta, além da microbiologia, posição da semente e genética da planta.

Os ácidos graxos presentes nos óleos constituem na maior parte os ácidos graxos saturados (AGS) e insaturados (AGI), podendo ser monoinsaturados (AGMI) ou poli-insaturados (AGPI), com ênfase na série ômega-9, ômega-6 e ômega-3 (ROLL, 2012). Os ácidos graxos insaturados podem ser formados durante o refino e branqueamento.

A Tabela 1 mostra a composição de ácidos graxos do óleo de canola. Em relação a estabilidade do óleo de canola, a presença de ácido linolênico, clorofila, produtos de decomposição e ácidos graxos com mais de três ligações duplas a torna mais reduzida, em comparação aos outros óleos (FUENTES, 2011). A composição dos ácidos graxos do óleo de canola possui 6% a 14% de ácido linolênico, isto o coloca na mesma categoria que o óleo de soja em relação a sabor e estabilidade oxidativa (Tabela 1). O óleo de canola possui o menor teor de ácidos graxos saturados, com cerca de 7%, alto teor de monoinsaturados de 61%, e 32% de poli-insaturados com 16% a 25% de ácido linoleico em relação a outros óleos (NIEVIEROWSKI et al., 2013).

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de canola.

Ácido	Estrutura	Valores de referência
Ácido Mirístico	C14:0	≤ 0,2
Ácido Palmítico	C16:0	3,3 - 6,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	0,1 - 0,6
Ácido Margárico	C17:0	≤ 0,3
Ácido Heptadecenoico	C17:1	≤ 0,3
Ácido Estearico	C18:0	1,1 - 2,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	52,0 - 67,0
Ácido Linoleico(Ômega 6)	C18:2	16,0 - 25,0
Ácido Linolênico(Ômega 3)	C18:3	6,0 - 14,0
Ácido Araquídico	C20:0	0,2 - 0,8
Ácido Eicosenoico	C20:1	0,1 - 3,4
Ácido Eicosadienoico	C20:2	≤ 0,1
Ácido Behênico	C22:0	≤ 0,5
Ácido Erúcido	C22:1	≤ 4,7
Ácido Docosadienoico	C22:2	≤ 0,1
Ácido Lignocérico	C24:0	≤ 0,2
Ácido Tetracosenoico	C24:1	≤ 0,4

Fonte: CAMPESTRE, 2017.

De acordo com Roll (2012) o ácido linolênico dos ácidos graxos poli-insaturados pode gerar componentes de ácidos graxos ômega-3 por pertencer à família ômega-3 (C18:3) (ROLL, 2012).

2.2 Técnicas aplicadas para a caracterização de biodiesel

No Brasil as especificações do biodiesel são aprovadas de acordo com as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), atualmente por meio da Resolução ANP nº 45 de 25.08.2014 (ANP, 2014).

As propriedades do biodiesel devem ser determinadas usando os padrões da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN), como pode ser observado na Tabela 2 (ANP, 2014).

Tabela 2 -Especificação do biodiesel.

Propriedades	Unidade	Limite	Norma padrão		
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Teor de éster, min	% massa	96,5	ABNT NBR15764	-	EN 14103
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	ABNT NBR1444 8	ABNT NBR 664	EN 14104
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: Adaptado ANP, 2014.

2.3 Materiais usados nas indústrias de biocombustível

2.3.1 Ligas de alumínio

O alumínio puro pode ser muito resistente à corrosão devido ao filme de óxido de alumínio formado em sua superfície. A resistência à corrosão geralmente aumenta com a adição de elementos de ligas como Magnésio e silício (MARTINS, 2008).

Segundo Gonçalves (2012) os elementos, em geral, podem ser divididos em: (I) Elementos que atribuem à liga suas principais propriedades (resistência mecânica, resistência à corrosão, fluidez das formas de enchimento, etc.), e (II) Elementos com função adicional, como controle microestrutural, impurezas e resíduos, que devem ser controlados em concentração máxima.

As ligas de alumínio são caracterizadas pelo fato do elemento Al ser combinado com outros elementos como Mn, Cu, Si, Mg, Zn e Li, que formam materiais cujas propriedades mecânicas, como resistência mecânica, resistência ao fluxo e alta retração durante a solidificação são melhoradas pela adição de elementos (OLIVEIRA, 2001).

A elaboração das ligas metálicas se devem à baixa resistência à tração do alumínio puro, que é de 40 a 50 MPa. A adição de elementos de liga aumentam a resistência e a dureza mesmo no estado recozido ou com tratamento térmico, atingindo resistência à tração de 500 MPa e dureza de 100 HB (Brinnell) (OLIVEIRA, 2001).

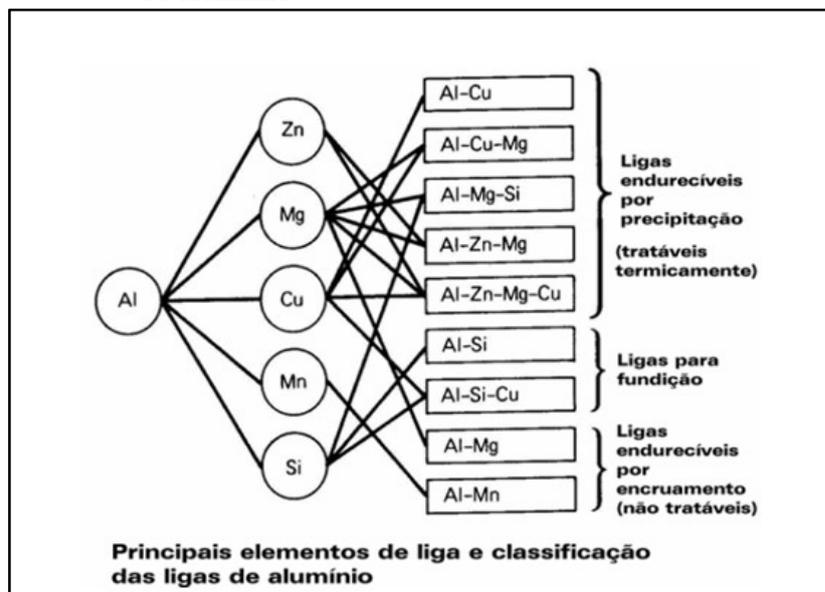
A união das propriedades físicas e químicas das ligas de alumínio oferecem uma extensa aplicação, tornando essas ligas uma das mais utilizadas mundialmente na atualidade. Novas pesquisas são realizadas a cada dia para encontrar novas combinações dessas ligas e usos para essas propriedades (PEREIRA, 2017).

2.3.1.1 Liga de alumínio 6061

A série 6xxx das ligas de alumínio têm boa capacidade de ser trabalhada e uma excelente relação resistência/peso, assim como a maioria das ligas de alumínio. A liga 6061 é classificada como ótima para conformação mecânica, ou seja, pode apresentar deformação plástica a quente ou a frio em processos de extrusão, forjamento ou trefilação, e nos últimos anos ficou famosa por poder ser soldada. É considerada uma liga do sistema MgSi e é obtida pela adição de elementos de liga como silício (Si), magnésio (Mg) e manganês (Mn) ao alumínio puro (PEREIRA, 2017).

Os elementos de liga relevantes da série 6xxx são o magnésio e o silício, que dão origem a uma combinação intermetálica, Mg_2Si , da qual sua precipitação acarreta o endurecimento das ligas desta série, porém possuem boa conformabilidade, soldabilidade, usinabilidade e resistência à corrosão, com média resistência mecânica (GONCALVES, 2012). Uma das ligas mais importantes da série 6xxx é a 6061, que tem uma composição aproximada de 1,0% Mg, 0,6%Si, 0,3%Cu e 0,2% Cr (% em peso) (MARTINS, 2008). A Figura 6 apresenta os principais elementos de liga e classificação das ligas de alumínio.

Figura 6 - Principais elementos de liga e classificação das ligas de alumínio.



Fonte: ASM Specialty Handbook – Aluminum and aluminum alloys, 1993.

As ligas de alumínio para processamento mecânico são divididas em dois grupos: ligas tratadas termicamente e ligas não tratadas termicamente, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Correspondência entre as séries e os elementos de liga.

Série	Elementos de liga	Aplicações
1xxx	Al puro	Indústria química e elétrica
2xxx	Cu	Aeronáutica
3xxx	Mn	Geral
4xxx	Si	Fios de solda e ligas de brazagem
5xxx	Mg	Transporte
6xxx	Mg, Si	Estruturas e transporte
7xxx	Zn	Aeronáutica
8xxx	Sn, Li, Fe, Cu, Mg	Indústria de refrigeração
9xxx	Não utilizado	

Fonte: Adaptado MARTINS, 2008.

As principais séries sem tratamento térmico são 1xxx, 3xxx, 4xxx e 5xxx, não endurecido por tratamento térmico. As ligas de alumínio para trabalho mecânico e tratáveis termicamente são as ligas dos grupos 2xxx, 6xxx, 7xxx e 8xxx (MARTINS, 2008; GONÇALVES, 2012).

Em relação a classificação metalúrgica, tem-se: F: bruto de fabricação; O: recozido; H: encruado; W: solubilizado, T: tratado termicamente para atingir um estado estável além de F, O ou H. Estas definições se aplicam a produtos com ou sem tratamento térmico de encruamento. A letra T é sempre seguida de um ou mais números que indicam a ordem de tratamento (MARTINS, 2008).

Conforme Gonçalves (2012), as ligas da série 6xxx podem ser temperadas T4, tratadas termicamente em solução, mas não por precipitação e endurecida posteriormente a conformação para as propriedades T6, solubilizada e envelhecidas sinteticamente por tratamento térmico por precipitação. A Tabela 4 mostra a designação de tempera.

As peças de alumínio fundido estão substituindo peças pesadas de ferro fundido e o aço na indústria automotiva global. A série 6061 é uma liga Al-Mg-Si extensamente utilizada em aplicações estruturais devido à sua resistência à corrosão e soldabilidade.

Essas propriedades tornam a liga AA6061 com vasta utilização em várias aplicações industriais, como construção (acessórios de eletrodomésticos e pinos de dobradiça), transporte (aeronaves, embarcações, acessórios automotivos, pistões de freio, pistões hidráulicos) e eletrônicos (acessórios e conectores elétricos) (GONÇALVES, 2012).

Tabela 4 - Designação de tempera.

Designação	Tratamento
T1	Esfriamento de uma temperatura elevada de conformação, seguido de envelhecimento natural.

T2	Esfriamento de uma temperatura elevada de conformação, seguido de trabalho a frio e envelhecimento natural.
T3	Solubilização, seguido por trabalho a frio e envelhecimento natural.
T4	Solubilização e envelhecimento natural
T5	Resfriamento a partir de uma temperatura elevada de conformação, seguido de envelhecimento artificial.
T6	Solubilização, seguido de envelhecimento artificial.
T7	Solubilização, seguido de superenvelhecimento.
T8	Solubilização, seguido por trabalho a frio e envelhecimento artificial.
T9	Solubilização, seguido envelhecimento artificial e trabalho a frio.
T10	Trabalho a quente, trabalho a frio e envelhecimento artificial.

Fonte: SOUZA, 2006.

2.3.2 Ligas de cobre

O cobre, tanto na forma pura quanto em ligas, consiste em um dos materiais não ferrosos mais importantes em aplicações de engenharia. Possui excelente resistência à corrosão, alta condutividade térmica e altíssima condutividade elétrica. A condutividade elétrica do cobre puro é tão alta que é usada como padrão de referência para comparação na forma de IACS (International Annealed Copper Standard) (WIEDENHÖFT, 2018).

O cobre e suas ligas são consideravelmente utilizados na construção civil, condensadores, trocadores de calor, tubulações, núcleos de radiadores, instrumentos musicais, fechaduras, dobradiças, peças de munição, conectores elétricos etc. As ligas podem aumentar ou diminuir a resistência, dureza, condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão ou mudança de cor. Os principais elementos de liga comuns incluem estanho (que dá origem ao bronze - 8 a 10% de estanho) ou zinco (que dá origem ao latão - 70% cobre, 30% zinco). O cobre é vendido em chapa, bloco, barra, anéis em várias ligas, incluindo cobre-berílio, cobre-cromo e bronze-alumínio. O sistema de classificação de ligas de cobre adotado pela ASTM (American Society for Testing and Materials) e CDA (Copper Development Association) classifica as ligas de acordo com seus principais elementos de liga, conforme mostrado na Tabela 5 (WIEDENHÖFT, 2018).

O cobre e suas ligas são amplamente utilizados em diversos ambientes e aplicações devido à sua resistência à corrosão aliada a propriedades como condutividade térmica, condutividade elétrica e facilidade de conexão. As ligas de cobre têm boa condutividade térmica e elétrica, por isso são frequentemente usadas em peças mecânicas para dissipação de calor. Além disso, o cobre e suas ligas podem ser utilizados em aplicações que exijam resistência aos agentes atmosféricos. Em tubulações e encanamentos de abastecimento de água doce, trocadores de calor, condensadores, entre outros, plantas industriais expostas a

diversos produtos químicos orgânicos e inorgânicos (KUGELMEIER, 2017). Além desses usos, o cobre e suas ligas também são utilizados em peças automotivas, como bombas de combustível e sistemas de escapamento. A Tabela 5 mostra as principais ligas, formatos, características e aplicações do cobre.

Assim como o alumínio, o cobre pode se combinar com vários ânions quando exposto à atmosfera, iniciando uma camada protetora de produtos de corrosão chamada pátina. Esta película protetora atua como uma barreira contra a corrosão (GELLER; ADAMS; GOODRUM, 2008; KAUL et al., 2007). Quando o cobre e suas ligas são expostos à atmosfera, primeiro se forma o óxido de cobre (Cu_2O), de cor marrom e com propriedades protetoras. Com o tempo e na presença de oxigênio forma-se o óxido de cobre II (CuO) de cor negra. Posteriormente, na presença de umidade e dióxido de carbono (CO_2) desenvolve-se uma coloração esverdeada devido à formação de carbonatos básicos de fórmula CuCO_3 . $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (KUGELMEIER, 2017).

Tabela 5 - Característica e Aplicação do Cobre.

Liga de Cobre	ASTM/UNS	Características metalúrgicas	Aplicações em geral
Cobre Elox	C10200	Excelente conformabilidade a frio, a quente e soldabilidade.	Condutores elétricos, guias de onda e aplicações eletrônicas.
Cobre Eletrolítico	C11000	Excelente conformabilidade a frio, a quente e soldabilidade.	Cabos, condutores, motores, geradores, transformadores, contatos, fios condutores, componentes de rádio e televisão, caldeiras, tanques, juntas automotivas, radiadores, calhas, pregos, rebites, ânodos.
Cobre Fosforoso (DLP)	C12000	Excelente conformabilidade a frio, a quente e soldabilidade.	Juntas de motores, arruelas de vedação, peças de artesanato, fachadas de prédios, placas de aquecedores solar, aquecedores elétricos, calhas e condutores de residências, rebites.
Cobre Fosforoso (DHP)	C12200	Excelente conformabilidade a frio, a quente e soldabilidade.	Aparelhos de ar-condicionado e refrigeração, tubos para condução de água quente, fria e gás, evaporadores, trocadores de calor, radiadores.
Cobre Cromo	C18400	Boa conformabilidade a frio, a quente e soldabilidade.	Eletrodos para solda, pontas de maçarico e ferros de soldar, em todas aquelas que exijam características mecânicas superiores às do cobre, conservando ao mesmo tempo condutibilidade térmica e elétrica elevadas.
Cuproníquel 90/10	C70600	Boa conformabilidade a frio e a quente. Excelente soldabilidade e brasagem.	Tubos e conexões para condensadores e trocadores de calor, evaporadores, tubos para água salgada.
Cuproníquel 70/30	C71500	Boa conformabilidade a frio e a quente. Excelente soldabilidade e brasagem.	Condensadores, tubos de destilarias, tubos de evaporadores e trocadores de calor, tubos para água salgada.

Fonte: Adaptado SHOCK METAIS NÃO FERROSOS LTDA, 2019.

Segundo Aquino (2012), o cobre é comumente usado em peças automotivas e motores de combustão interna, como por exemplo, bombas, injetores de combustível e rolamentos. No entanto, tem sua estabilidade oxidativa baixa quando interage com diesel ou biodiesel. Estudos demonstraram que o cobre é mais suscetível à corrosão do que as ligas de ferro quando em contato com o biodiesel, principalmente quando exposto à luz (BEZERRA, 2018; KUGELMEIER, 2017). Ao aumentar a proporção de biodiesel no óleo diesel é possível que ocorra o aumento do efeito corrosivo, principalmente para ligas de cobre. Este aumento na proporção da mistura biodiesel/diesel é fundamentado pelos esforços do país para reduzir a emissão de poluentes na atmosfera e a dependência de combustíveis fósseis importados e substituí-los gradativamente por recursos renováveis de produção nacional (BEZERRA, 2018).

2.3.2.1 Liga de cobre eletrolítico

A liga de cobre eletrolítico é conhecida como liga de cobre eletrolítico C110, este tipo de cobre apresenta excelente condutividade elétrica, térmica e boa trabalhabilidade. Esta liga de modo geral contém 99,99% de cobre. Para evitar a fragilidade por hidrogênio, por conta da presença de oxigênio, é preciso que não se processe ou use em um ambiente redutor sujeito a aquecimento. Como resultado, o cobre eletrolítico C110 é fácil de trabalhar a frio e tem limites de impurezas muito mais rígidos do que outros tipos de cobre (COPPER BARRAS NÃO FERROSAS, 2023).

A estrutura fundida do cobre eletrolítico é composta basicamente por dendritas de fase alfa (matriz), separados por contornos de matriz, o cobre eutético e Cu_2O . No entanto, após grandes deformações plásticas devido a processos de fabricação como extrusão, trefilação e laminação, a microestrutura muda significativamente e os óxidos aparecem como partículas discretas distribuídas aleatoriamente na matriz. O efeito dessas inclusões de óxido nas propriedades mecânicas do metal base é relativamente pequeno, especialmente quando comparado a outros tipos de cobre puro comercial, como “oxygen free high conductivity” (OFHC ou C102) (FERREIRA, 2018).

A tenacidade do cobre eletrolítico não é considerada afetada pela presença de oxigênio, porém o alto teor de oxigênio pode prejudicar a trabalhabilidade durante o processo de fabricação/conformação. O refino do cobre durante o processo de fundição é variado pelo teor de oxigênio, mas o uso de fósforo como desoxidante pode reduzir o teor de oxigênio. Além de suas limitações de processabilidade, o cobre oxigenado pode alterar a microestrutura

do material, tornando-o impróprio para uso em altas temperaturas e na presença de gases redutores (FERREIRA, 2018).

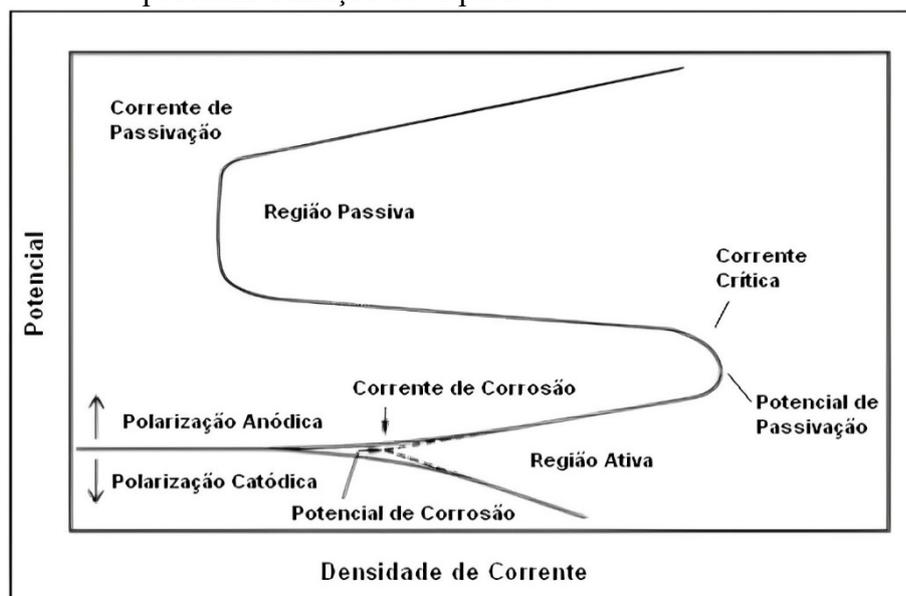
2.4 Corrosão

Gentil (2017) define corrosão como “a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos [...]” (GENTIL, 2017, p. 30).

Existem várias técnicas para medir as taxas de corrosão: ensaios gravimétricos e eletroquímicos. Nos ensaios gravimétricos, a taxa de corrosão é determinada com base na perda de massa de uma amostra imersa em meio corrosivo. Os ensaios eletroquímicos usam técnicas de polarização ou varreduras de potencial linear para determinar as taxas de corrosão.

A curva de polarização, conforme Figura 7, é obtida através de ensaios eletroquímicos que tem como relação o potencial e a densidade de corrente do metal analisado. O ensaio eletroquímico é a aplicação de um potencial com controle da corrente elétrica que entra em contato com o eletrodo de trabalho, que é o corpo de prova, e o eletrodo auxiliar, que é o contra eletrodo. O potenciostato absorve essa corrente para cada valor de potencial e então o valor da corrente é computado para o estudo do comportamento do material analisado.

Figura 7 – Curva de polarização de ensaio eletroquímico para metais que possuem transição ativa/passiva.



Fonte: BEZERRA, 2018.

A corrosão pode afetar muitos tipos diferentes de materiais, tanto materiais metálicos, como aço e ligas de cobre, quanto materiais não metálicos, como plásticos, cerâmica e concreto. Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos de corrosão podem ser divididos em dois grandes grupos, corrosão eletroquímica e corrosão química, que abrangem todos os casos de decomposição induzida por corrosão (UNESP & REDEFOR, 2011).

É de grande importância o estudo da corrosão em dutos usados para o transporte de combustíveis de gasolina, álcool e óleo diesel, pois existe a possibilidade de ocorrer perfurações e conseqüente o vazamento do fluido, acompanhado de incêndio em grande escala e/ou explosões (GENTIL, 2017).

2.4.1 Formas de corrosão

A forma como a corrosão se manifesta depende da superfície/aparência do material corroído. As mais importantes formas são (TAVARES, 2017):

- a. Uniforme: ocorre uma perda de espessura uniforme em toda superfície, ocasionando uma corrosão generalizada (OLIVEIRA, 2012).
- b. Localizada: ocorre em pequenos pontos que se encontram na superfície do material metálico, que se origina os pites.
- c. Galvânica: é a união de dois metais que possuem potenciais diferentes, causando a proteção do metal com o potencial mais nobre (OLIVEIRA, 2012).
- d. Corrosão sob tensão e sob fadiga: ocorre quando há uma solicitação mecânica sobre o material, até que ocorra a ruptura do mesmo.
- e. Corrosão atmosférica: existe quando o material é exposto à umidade relativa, substâncias poluentes (particulados e gases), temperatura, tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica e fatores climáticos.
- f. Corrosão por pite: este tipo de corrosão se dá por sua característica de caracteriza-se alta intensidade e restritamente localizada, em geral tem sua profundidade maior que seu diâmetro e possui bordas angulosas (OLIVEIRA, 2012). Esta acontece em metais que formam películas protetoras, por conta da ação de agentes extremamente corrosivos.
- g. Intergranular: está se forma entre os grãos da rede cristalina, as impurezas precipitam nos interstícios do contorno do grão e então torna o material menos resistente à

corrosão. Por este fato, o material perde suas propriedades mecânicas e possivelmente veem a fraturar com mais facilidade (OLIVEIRA, 2012).

- h. Corrosão por aeração diferencial: é quando o material está exposto a uma região com aeração diferente, formando um tipo de heterogeneidade causando uma pilha de aeração. Áreas anódicas (regiões menos aeradas) e áreas catódicas (regiões mais aeradas).

Quando se fala do tipo de corrosão, tem que se levar em conta o meio que o material está exposto. Pensando nisso considera-se que o solo também é um meio corrosivo, devido a grandes tubulações enterradas para transporte e estocagem de combustíveis como oleodutos e gasoduto. A corrosão em tanques pode ocasionar perfurações que provocam vazamentos, contaminando o solo, lençóis freáticos e o próprio combustível (MATOS, 2013).

O estudo da corrosão em meio ao biodiesel, ainda é uma área pouco conhecida, considerando os estudos de outras áreas mais exploradas. Com isso, norma como a ASTM D130 oferece parâmetros visuais para que possa avaliar o processo corrosivo. O armazenamento do biodiesel causa o crescimento biológico de bactérias e fungos, que pode ocasionar uma variedade de situações inconvenientes como o entupimento de tubulações, deterioração dos materiais e na pior hipótese, a formação de produtos tóxicos na corrosão de equipamentos utilizados em usinagem (MATOS, 2013).

2.4.2 Corrosão microbiológica

Este tipo de corrosão é principalmente induzido pela presença de microrganismos, normalmente bactérias e fungos, e também pode ser chamada de biocorrosão.

O processo corrosivo causado pelo contato dos metais em biodiesel e combustíveis fósseis é de grande importância para pesquisas nacionais e internacionais (AQUINO, 2012). A mistura de biodiesel aos combustíveis fósseis possui uma desvantagem, pois a presença de água ou ácidos graxos devido ao processo de produção o torna mais propício a corrosão, além de interferir na estabilidade a oxidação. Esses compostos também alteram as propriedades do biocombustível, fazendo com que a corrosão tenha uma tendência maior de ocorrer nos componentes dos motores automotivos (FAZAL et al., 2010).

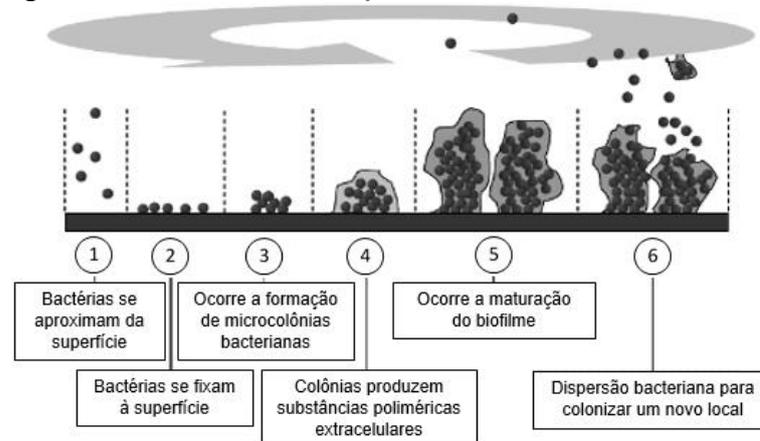
A checagem do índice de acidez do biodiesel é essencial para que estabeleça uma forma de acompanhar o processo de corrosão abiótica, como o ataque de microrganismos em

tanques e tubulações de aço ou de ligas não ferrosas, e ainda formação de ferrugem e produtos insolúveis de corrosão (AEA, 2019).

A presença de microrganismos pode causar a formação de borra microbiana, biosedimentos ou bio-depósitos, favorecendo os entupimentos de filtros. Além disso, a presença de bactérias e fungos na água livre (ou água de lastro) no fundo de tanques induzem o processo de biocorrosão na interface metal-água (FAZAL et al., 2010; AEA, 2019).

De acordo com Matos (2013), biofilmes podem se formar em diferentes etapas: em princípio os componentes orgânicos aderem à superfície do metal; então, as bactérias em fase aquosa se fixam formando o biofilme com a absorção dos polímeros extracelulares. Esses polímeros têm a função de proteger a célula contra o meio em que estão se formando. A partir dessa etapa ocorre o crescimento, quando há nutrientes o suficiente, e as bactérias se multiplicam e outros organismos podem aderir a superfície deste metal. A Figura 8 apresenta o ciclo do desenvolvimento do biofilme na superfície de um aço.

Figura 8 -Processo de formação do biofilme.



Fonte: TRETER & MACEDO, 2011.

Segundo Gentil (2017), o biofilme ou biofouling pode se formar conforme condições que o meio proporciona para que haja a fixação e o crescimento, algumas delas são:

- Temperatura: quando a temperatura está na faixa de 30-40°C, há um favorecimento para que ocorra o crescimento de microrganismos mesófilos, que se multiplicam em baixas temperaturas. Quando há um aumento dessa temperatura favorece o crescimento de espécies termófilas.

- Velocidade de fluxo: a velocidade é uma característica que influencia a formação da estrutura do biofilme. Em velocidade baixa a estrutura é mais volumosa e destacada, e em velocidade alta a estrutura é mais densa, menos volumosa e mais aderente.
- pH: quando o pH é alto não ocorre o crescimento de bactérias.
- Oxigênio: quando o oxigênio é escasso favorece o crescimento de bactérias anaeróbicas;
- Limpeza e sanitização: impedem a formação do biofilme.

Biofilmes são compostos de fases descontínuas em superfícies de aço, isto favorece o surgimento do biofilme, aliadas aos gradientes de difusão de oxigênio, levam à formação de diferentes zonas de aeração que facilitam o processo de pite (TAVARES, 2017).

2.4.3 Corrosão associada ao biodiesel

Segundo Arenas (2014), os sistemas de combustível dos motores a diesel modernos contêm muitos componentes de precisão feitos de várias ligas ferrosas e não ferrosas que, apesar de sua resistência à corrosão, degradam o combustível pelos processos de oxidação ou danos acelerados pela absorção de umidade. O biodiesel absorve água mais facilmente do que o diesel, o que facilita o crescimento microbiano, levando ao desenvolvimento de processos relacionados à corrosão eletroquímica (FAZAL, HASEEB & MASJUKI, 2011).

A corrosão de materiais metálicos é geralmente entendida como a decomposição de metais pela ação química ou eletroquímica, com ou sem ação mecânica. Este é um fenômeno que propicia a deformação constante dos materiais metálicos e afeta sua durabilidade e desempenho (GENTIL, 2017).

O biodiesel é composto por ésteres monoalquílicos graxos e seu uso sem misturá-lo ao diesel causa problemas como: injetores de combustível entupidos, anéis de pistão danificados, bombas de combustível gastas, corrosão de peças metálicas devido à ação de água, ácidos, etc (BEZERRA, 2018).

Como o biodiesel é altamente higroscópico, este fato pode afetar diretamente a corrosão dos materiais, o que desencadeia reações de hidrólise do biodiesel que exacerbam ainda mais a corrosão do metal e aumentam as populações microbianas, podendo resultar na corrosão microbiana. Portanto, a corrosão do motor pode ser causada principalmente pelo alto teor de enxofre do diesel S500 e pela alta higroscopicidade do biodiesel (BEZERRA, 2018).

2.4.4 Trabalhos na literatura relacionados a corrosão de metais ao biodiesel

Cursaru et al. (2014) analisaram a suscetibilidade a corrosão do alumínio, cobre e aço carbono em diesel puro (B0), diesel com 20% de biodiesel em volume (B20) e biodiesel puro (B100) durante o tempo de 3000 horas em temperaturas ambiente e 60°C. Foram feitas análises para determinar o índice de acidez, índice de iodo e teor de água para o biodiesel de girassol. Todos os testes realizados obtiveram resultados conforme as normas vigentes, apenas para as amostras iniciais. Para os ensaios de corrosão foi observado que, para cada metal (alumínio, cobre e aço carbono) as taxas de corrosão tiveram um aumento linear com o aumento da concentração de biodiesel na mistura. Os resultados indicaram que o alumínio sugere uma resistência à corrosão superior ao cobre e aço carbono imerso em biodiesel e diesel em temperatura ambiente e 60°C. O alumínio favorece o crescimento de uma película protetora de óxido, o que explica sua maior resistência a corrosão comparada aos demais materiais. O aço carbono se mostrou propenso à corrosão por pite e a temperatura de exposição mais alta acelerou a formação de pites em sua superfície. O cobre imerso em diesel à temperatura ambiente mostrou poucos e pequenos pontos de corrosão, porém, após exposição ao biodiesel em temperatura ambiente e a 60°C, houve intensificação da formação de pites, o que indica que a corrosão do cobre é mais acentuada quando exposto ao biodiesel em comparação ao diesel.

Os resultados mostraram o cobre como mais suscetível à corrosão do que o aço carbono e o alumínio, respectivamente. Com isso, os autores concluíram que o biodiesel é mais corrosivo que o diesel, o que se deve principalmente ao fato de o biodiesel possuir alto teor de compostos insaturados em sua composição. A pesquisa concluiu também que a corrosão do metal depende da temperatura. Uma temperatura mais elevada leva a intensificação dos ataques de corrosão nas superfícies metálicas e a aceleração da degradação dos combustíveis. Com isso, a estabilidade à oxidação do biodiesel foi reduzida e promoveu a formação de produtos de oxidação, como peróxidos e ácidos, que são outros precursores da corrosão.

Norouzi et al. (2012) analisaram a corrosão das ligas de alumínio AW 6060 (Al 99,03%) e cobre E-Cu57 (Cu+Ag) em contato com diesel com teor de enxofre ultra baixo (ULSD) e misturas de biodiesel de canola com diesel ULSD nas proporções de 0% (diesel puro - B0), 50% (B50), 75% (B75) e 100% (biodiesel puro – B100), na temperatura de 80°C durante 600 horas. Foram feitas análises para determinar o índice de acidez, cromatografia

gasosa e espectrometria de massa para o biodiesel. Os resultados revelaram um valor do índice de acidez do biodiesel em contato com a liga de cobre muito maior em comparação aos valores obtidos para a liga de alumínio. Além disso, os autores observaram que o aumento da concentração do biodiesel ao diesel (B0, B50, B75 e B100) resultou em um crescente aumento no índice de acidez para ambas as ligas, sendo esse comportamento observado principalmente para o biodiesel em contato com a liga de cobre E-Cu57. Os autores fizeram uma comparação da composição química do biodiesel antes e depois do contato com as ligas de alumínio AW 6060 e liga de cobre E-Cu57 utilizando a técnica de cromatografia gasosa. Para a amostra de biodiesel puro em contato com a liga de alumínio AW6060 não houve alteração significativa na sua composição química, porém para a liga de cobre em contato com biodiesel puro observou-se uma significativa redução no teor dos ácidos esteárico (18:0), oleico (18:1) e linoleico (18:2). Os ensaios de corrosão foram feitos por perda de massa e análise da superfície das ligas após o contato com as misturas de diesel/biodiesel por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que um aumento no teor de biodiesel das misturas provocou um aumento na corrosividade das ligas de ambos os metais. Este fato pode ser explicado pelo alto teor de gorduras insaturadas, ácidos, especialmente de ácido oleico (68,821%) e ácido linoleico (19,553%) que podem aumentar o efeito corrosivo do biodiesel em comparação com o diesel com ULSD. Além disso, o alto teor de oxigênio no biodiesel pode favorecer uma maior corrosividade em relação ao diesel ULSD. A liga de cobre, em comparação com a liga de alumínio, foi considerada mais suscetível a corrosão. Os resultados mostraram que a liga de alumínio forma uma película de óxido protetora em sua superfície, o que aumenta sua resistência a corrosão. A liga de cobre também formou um filme de óxido (rico em oxigênio) em sua superfície, porém não se mostrou como um filme protetor contra a corrosão. Os resultados também revelaram corrosão por pite nas superfícies de ambas as ligas com o aumento da porcentagem de biodiesel ao diesel, sendo que uma maior quantidade de pites foi observada nas amostras da liga de cobre. A maior susceptibilidade da liga de cobre a corrosão foi associada pelos autores ao aumento da quantidade do teor de carbono expresso como um depósito orgânico na sua superfície em comparação com as amostras das ligas de alumínio.

Fazal, Haseeb e Masjubi (2010) estudaram a corrosão das ligas de alumínio, cobre e aço inoxidável 316 em contato com biodiesel de palma puro (B100) e diesel puro (B0) na temperatura de 80°C durante os tempos de 600 e 1200 horas. Foram realizados testes de índice de acidez, teor de umidade, viscosidade e densidade das amostras de biodiesel e diesel.

Os resultados revelaram que o biodiesel em contato com a liga de cobre apresentou um índice de acidez significativamente maior do que as amostras em contato com outros materiais metálicos. Além disso, a acidez do biodiesel em contato com a liga de alumínio e aço inoxidável apresentaram valores semelhantes. Em relação a viscosidade, todas as amostras de combustível apresentaram valores dentro do limite estabelecido pela norma vigente após o contato com os materiais metálicos. Para as medidas de densidade, apenas o biodiesel em contato com a liga de cobre apresentou valores acima do limite estabelecido pela norma. O teor de umidade tanto para o diesel e biodiesel mostrou um aumento após o contato com os corpos de prova de todas as amostras metálicas. Os testes de corrosão, por perda de massa, revelaram um aumento da taxa de corrosão da liga de cobre em biodiesel com o aumento do tempo de imersão. Para a liga de alumínio, a taxa de corrosão mostrou uma redução com o tempo de contato em biodiesel, enquanto o aço inoxidável 316 não apresentou aumento da taxa de corrosão significativo nas mesmas condições. De acordo com os autores, a presença de ácidos graxos livres, oxigênio e o teor de água, associados a presença de impurezas aumentam a corrosividade do biodiesel em relação ao diesel. A análise das superfícies das ligas mostrou maior quantidade de pontos de corrosão por pite nas amostras das ligas de cobre e alumínio em contato com o biodiesel em comparação com as mesmas amostras em contato com diesel. Além disso, não houve alteração na superfície das amostras de aço inoxidável em contato tanto com diesel quanto com biodiesel. Os autores concluíram que o biodiesel é significativamente mais corrosivo que o diesel para as ligas de cobre e alumínio.

Aquino et al. (2012) investigaram a influência da absorção de luz natural e da temperatura na corrosão de latão e cobre imersos em biodiesel de soja comercial, bem como a degradação do biodiesel após o contato com os referidos materiais. Os ensaios de caracterização do biodiesel foram realizados por medidas do índice de acidez, teor de umidade, viscosidade e estabilidade a oxidação, conforme normas estabelecidas pela ANP. Os testes de corrosão por perda de massa foram feitos da seguinte forma: de acordo com a norma ASTM G1 (durante 5 dias em temperatura ambiente na ausência e presença de luz natural e a temperatura de 55°C na ausência de luz), e de acordo com a norma ASTM G31 (temperatura de 55°C, ausência de luz natural e amostras imersas em biodiesel comercial de diferentes maneiras: parcialmente, totalmente e não imersa - vapor). Os resultados da caracterização inicial do biodiesel mostraram uma elevada estabilidade oxidativa, devido a presença de antioxidante em sua composição. O índice de acidez do biodiesel apresentou valores

ligeiramente acima dos estabelecidos pela norma, enquanto a viscosidade e o teor de umidade se encontravam de acordo com o estabelecido pelas normas vigentes.

Os resultados dos testes de corrosão conforme a norma ASTM G1 revelaram que o latão apresentou uma taxa de corrosão superior à do cobre, tanto nas condições de incidência quanto na ausência de luz natural em temperatura ambiente. Além disso, todas as amostras apresentaram um pequeno aumento da umidade em relação à amostra inicial. Em relação à viscosidade, a amostra de biodiesel em contato com latão e cobre mostrou pequenas alterações em praticamente todas as condições, porém na condição sem incidência de luz em temperatura 55°C, houve um aumento significativo na viscosidade principalmente para o latão. Os valores de estabilidade a oxidação de todas as amostras mostraram uma redução em relação à amostra inicial para todas as condições do experimento.

Em relação aos testes de corrosão realizados conforme a norma ASTM G31, os resultados revelaram que a amostra de latão não imersa (vapor) apresentou taxa de corrosão maior que a do cobre. O contrário foi observado para as amostras parcialmente imersas, onde o cobre apresentou maior taxa de corrosão em comparação ao latão. Esse resultado foi associado à corrosão por aeração diferencial na interface ar/biodiesel. Para as amostras totalmente imersas em biodiesel, o latão mostrou taxa de corrosão ligeiramente maior que a do cobre. A caracterização do biodiesel após a imersão das amostras revelou um aumento brusco no teor de umidade para todas as amostras submetidas a temperatura de 55°C com ausência de luz natural. O biodiesel em contato com o cobre apresentou um aumento da viscosidade em todas as condições, principalmente na temperatura de 55°C sem incidência de luz natural. Os valores de estabilidade a oxidação de todas as amostras mostraram uma redução em relação a amostra inicial para todas as condições do experimento. Os ensaios feitos em temperatura mais elevada mostraram uma redução significativa da taxa de corrosão das ligas testadas, o que foi associado à diminuição da solubilidade do oxigênio em alta temperatura. A oxidação do biodiesel foi favorecida pela exposição das amostras a alta temperatura e a presença de íons metálicos por seu efeito catalítico.

No geral, os autores concluíram que a ausência de luz (escuridão) e temperatura ambiente consistem nas condições mais favoráveis para armazenamento de biodiesel. A condição mais suscetível a corrosão consiste na imersão total em relação a imersão parcial e não imersão. Além disso, maiores valores de viscosidade e teor de umidade do biodiesel foram observados após o tempo de contato com amostras de cobre e latão. O grau de degradação e a corrosividade do biodiesel, bem como a resistência à corrosão apresentada

pelos metais depende de um conjunto de variáveis incluindo matéria-prima, pureza do biodiesel, somada a fatores externos como incidência de luz, calor, oxigênio e presença de íons metálicos.

Rocha et al. (2020) avaliaram a resistência à corrosão das ligas de alumínio 6061 e 5052 imersas em biodiesel de soja puro (B0) com e sem exposição ao ar com o objetivo de verificar a relação entre o teor de água absorvido pelo biodiesel e a corrosividade do mesmo. A influência da acidez na corrosão da liga 6061 também foi avaliada por meio da adição de ácido oleico de 10 e 20% em volume (B10 e B20, respectivamente) ao biodiesel puro. Foram realizados ensaios de perda de massa para a avaliação da taxa de corrosão das amostras em diferentes períodos de imersão em biodiesel (24 horas, 7, 30, 60 e 90 dias).

Os autores observaram que as amostras de ambas as ligas em contato com biodiesel puro tanto na condição de exposição ao ar quanto na condição de não exposição ao ar apresentaram nas primeiras 24 horas de imersão uma taxa de corrosão elevada. Essa alta taxa de corrosão foi mais significativa para a amostra da liga 6061. A maior resistência a corrosão das amostras da liga 5052 nas primeiras horas de imersão em biodiesel puro foi explicado por sua composição química com maior teor de cromo e titânio do que a liga 6061. Após esse período inicial de imersão, foi observada uma redução na taxa de corrosão para as amostras de ambas as ligas. Esse comportamento foi associado com a formação do óxido de alumínio sobre a superfície do material que apresenta um efeito protetor e promove a redução das taxas de corrosão. Os resultados corroboram dados da literatura que sugerem que as ligas de alumínio são propícias à formação de óxidos que impossibilitam a oxidação do metal, já que dificultam a interação do oxigênio com a superfície metálica e também a interação do metal com o biocombustível. Além disso, as maiores taxas de corrosão foram observadas para amostras sem exposição ao ar.

Em relação ao teor de acidez no biodiesel, os resultados revelaram um aumento na taxa de corrosão das amostras da liga 6061 com o aumento do teor de ácido oleico em comparação a taxa de corrosão das amostras imersas em biodiesel puro. A maior taxa de corrosão das amostras foi observada com biodiesel no teor de 20% de ácido oleico e com maiores tempos de imersão.

Johan et al. (2016) estudaram a resistência à corrosão do aço carbono (SAE 1045) com e sem revestimento de cobre por eletrodeposição, imerso inicialmente em biodiesel comercial e diesel S10 B5 e posteriormente em meio de NaCl 0,5 mol/L, por dois meses em temperatura ambiente. As superfícies das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de

varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) após a imersão das amostras em combustível, bem como após a imersão em NaCl 0,5 mol/L.

Os resultados das análises de microscopia das amostras de aço carbono revestidas e não revestidas mostraram que o revestimento de cobre altera a composição química da superfície do aço. Os ensaios de potencial de circuito aberto para as amostras após a imersão apresentaram um deslocamento negativo para as amostras revestidas em comparação às amostras não revestidas com cobre. Esse fato foi associado a alteração do potencial do cobre após a imersão das amostras. Os resultados dos ensaios de espectrometria de impedância eletroquímica revelaram maiores valores de impedância para as amostras de aço carbono SAE 1045 sem revestimento de cobre imersas em meio de NaCl 0,5 mol/L, mostrando uma menor resistência à corrosão nessa condição. Em relação às amostras imersas em combustível sem revestimento de cobre, as amostras imersas em diesel apresentaram menores valores de impedância do que as amostras imersas em biodiesel, o que sugere o biodiesel como mais corrosivo que o diesel, de acordo com o diagrama de Nyquist.

Para as amostras revestidas com cobre em meio de NaCl 0,5 mol/L, os resultados revelaram duas constantes de tempo: associadas à presença do cobre na superfície do aço e ao processo de transferência de carga. As amostras imersas em diesel apresentaram uma diminuição dos valores do ângulo de fase da constante de transferência de carga, indicando uma redução da resistência à corrosão. As amostras imersas em biodiesel apresentaram apenas uma constante de tempo, o que foi relacionado à dissolução do revestimento de cobre.

Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica revelaram que a imersão de aço carbono SAE 1045 sem revestimento de cobre em biodiesel e diesel apresentou maior resistência à corrosão em comparação ao ensaio com as amostras imersas em meio de NaCl 0,5 mol/L. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de produtos de corrosão que protegem o metal base, quando o aço (sem revestimento de cobre) se encontra imerso em biodiesel e diesel. As amostras com revestimento de cobre apresentaram uma menor resistência à corrosão observada por meio de um aumento das densidades de corrente.

Os resultados demonstraram que a aplicação de técnica de medida da corrosão de forma indireta (quando as amostras são imersas em combustível e posteriormente imersas em meio de NaCl 0,5 mol/L) se mostrou eficiente para a caracterização dos diferentes substratos metálicos imersos nos combustíveis, pois diferenças significativas nos valores de impedância e densidades de corrente foram medidas. Além disso, os autores sugerem o biodiesel como

mais corrosivo que o diesel. Este fato foi associado às características higroscópicas e a instabilidade oxidativa do biodiesel. Concluíram também que o aço revestido com cobre apresenta uma proteção ao aço carbono SAE 1045, como um eletrodo de sacrifício, quando imerso em combustíveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Ligas não ferrosas

As ligas avaliadas nos testes com biodiesel foram as ligas de alumínio 6061 e de cobre eletrolítico, que não sofreram o processo de laminação, o qual confere as ligas as propriedades mecânicas necessárias, dispensam tratamentos térmicos reduzindo o tempo de processo e custo de energia. Como a laminação não interfere na avaliação da resistência à corrosão, o material pode ser utilizado perfeitamente para cumprir o objetivo deste trabalho. De modo geral, estas ligas são especificadas por sua resistência mecânica e não por sua composição química, dispondo de grande economia em sua estrutura (TAVARES, 2017).

3.2 Biodiesel de canola

3.2.1 Síntese do biodiesel por transesterificação

O biodiesel de canola utilizado neste trabalho foi obtido a partir da reação de transesterificação, na qual o triglicerídeo contido no óleo de canola reage com um álcool, na presença de um catalisador, biodiesel e glicerol.

A reação de transesterificação foi realizada no Laboratório de Processos Industriais e Nanotecnologia (LPIN) da Universidade Estadual do Rio de Janeiro – Campus Zona Oeste, com a utilização de um misturador magnético RCT BASIC da IKA com controle de temperatura integrado e ajuste da velocidade de agitação. Os reagentes utilizados foram: óleo de canola refinado comercial, metanol 99,8% da VETEC e como catalisador Hidróxido de Potássio 85% em forma de lentilhas da VETEC.

A Figura 1 apresenta o esquema do processo de síntese do biodiesel. Uma massa calculada de óleo de canola foi adicionada ao reator (becher de capacidade de 1000 ml). Uma quantidade de catalisador (KOH) de cerca de 1% (em massa) em relação a massa de óleo de canola previamente dissolvida em metanol (razão molar álcool/óleo = 6) também foi adicionada ao becher. A mistura foi mantida em agitação com velocidade de 666 rpm e aquecimento controlado até a temperatura de 60°C durante o período de 60 minutos. Em seguida, após o resfriamento, a mistura foi transferida para um funil de decantação e mantida em repouso durante 24 horas. Duas fases foram formadas na decantação: a fase superior que contém principalmente biodiesel, e a fase inferior formada por glicerol. A fase glicerol formada, também chamada de glicerina bruta, pode conter entre 30-50% de glicerina, sendo o

restante impurezas como: álcool não reagido, catalisador e sabão. A glicerina bruta foi separada e adequadamente armazenada.

A fase formada por biodiesel sofreu a etapa de lavagem, decantação e secagem. A lavagem foi realizada com a utilização de um funil de decantação com solução de ácido cítrico 0,015% na temperatura a 60°C. A secagem foi realizada com a utilização de um becher de 1000 ml na temperatura de 130°C e agitação de 500 rpm.

3.3 Ensaios de corrosão

3.3.1 Preparação das amostras das ligas de alumínio e cobre

Foram preparadas amostras das duas ligas analisadas para imersão em biodiesel de canola. As amostras foram imersas em biodiesel em diferentes períodos: 7, 30, 60 e 90 dias. Além disso, para avaliar a influência da temperatura no processo de corrosão foi feito um ensaio de imersão em biodiesel com 7 dias na temperatura de 60°C para as duas ligas analisadas.

As amostras das ligas de alumínio e cobre foram cortadas e preparadas conforme a Figura 9. As amostras foram lixadas com a utilização de lixas d'água de granulometrias 100, 200, 300, 400 e 600 mesh, respectivamente. Após o processo de polimento, as amostras passaram por processo de limpeza, que teve início com a imersão das amostras em solução de ácido clorídrico (HCl) 5% durante 10 segundos. Em seguida, as amostras foram lavadas com água corrente e sabão neutro, imersas em álcool para desengraxe e acetona, e lavadas com água corrente. As amostras foram secas e pesadas em balança analítica com uma precisão de 0,0001g. A pesagem dos corpos de prova foi repetida até peso constante de, no mínimo, três valores iguais. Desta maneira foram definidas as massas iniciais de cada amostra para posterior cálculo dos valores de perda de massa e da taxa de corrosão.

Figura 9 - Amostras cortadas das ligas de alumínio e cobre.



Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 6 apresenta as áreas dos corpos de prova calculadas para cada grupo de amostras necessário para o cálculo da perda de massa das ligas nos ensaios de corrosão.

Tabela 6 - Áreas das amostras das ligas não ferrosas.

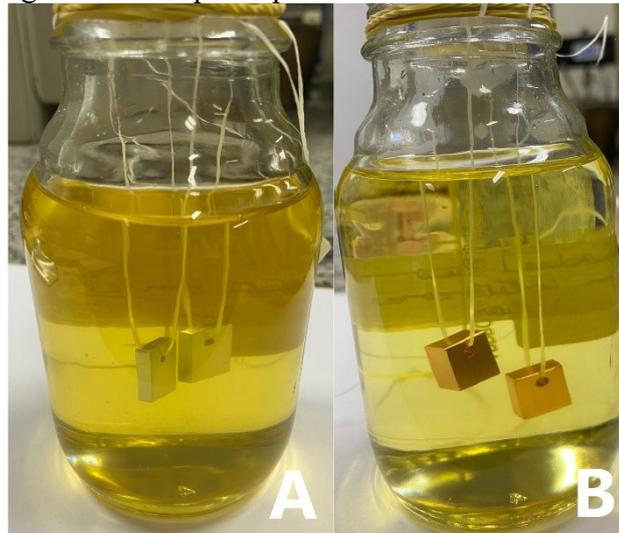
Período de imersão	Grupo	Amostra	Área (cm²)
(7 dias)	Biodiesel canola	A1 Cu	4,8112
(7 dias)	Biodiesel canola	A2 Cu	4,816
(7 dias)	Biodiesel canola	A1 Al	4,6166
(7 dias)	Biodiesel canola	A2 Al	4,6134
(7 dias)	Biodiesel canola c/ temperatura	E1 Cu	4,9534
(7 dias)	Biodiesel canola c/ temperatura	E2 Cu	4,9628
(7 dias)	Biodiesel canola c/ temperatura	E1 Al	3,6192
(7 dias)	Biodiesel canola c/ temperatura	E2 Al	3,8456
(30 dias)	Biodiesel canola	B1 Cu	4,8268
(30 dias)	Biodiesel canola	B2 Cu	4,828
(30 dias)	Biodiesel canola	B1 Al	4,6251
(30 dias)	Biodiesel canola	B2 Al	4,6304
(60 dias)	Biodiesel canola	C1 Cu	4,9896
(60 dias)	Biodiesel canola	C2 Cu	4,995
(60 dias)	Biodiesel canola	C1 Al	4,6408
(60 dias)	Biodiesel canola	C2 Al	4,6676
(90 dias)	Biodiesel canola	D1 Cu	4,7412
(90 dias)	Biodiesel canola	D2 Cu	4,7348
(90 dias)	Biodiesel canola	D1 Al	4,7942
(90 dias)	Biodiesel canola	D2 Al	4,669

Fonte: O autor, 2023.

3.3.2 Testes de perda de massa

Para a avaliação da corrosividade das ligas não ferrosas em contato com biodiesel foi realizado ensaio de imersão, sendo possível calcular a perda de massa dos corpos de prova com o tempo de ensaio, bem como a taxa de corrosão das amostras. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM G1-03. Após o procedimento descrito no item 3.3.1, as amostras das ligas não ferrosas foram imersas em biodiesel de canola. A Figura 10 mostra o esquema de imersão das amostras.

Figura 10 - Corpo de prova imerso em biodiesel.



Legenda: a) amostra da liga de alumínio;
b) amostra da liga de cobre.

Fonte: O autor, 2023.

O comportamento das amostras das ligas de alumínio e cobre durante a imersão em temperatura ambiente foi monitorado durante intervalos específicos de tempo (7, 30, 60 e 90 dias). A cada retirada, as amostras foram lavadas, desengorduradas e pesadas. Os testes de perda de massa foram realizados em triplicata. A perda de massa para cada material foi obtida através das diferenças entre as massas antes e após a imersão. A partir dos resultados da perda de massa foram calculadas as taxas de corrosão das amostras de acordo com a Equação 1. A quantidade de biodiesel utilizada em cada ensaio foi quantificada respeitando a solicitação da norma que indica uma quantidade de fluido de 0,20mL/mm² de amostra.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{k.w}{A.t.d} \quad (1)$$

Onde:

K = constante tabelada pela ASTM G31 (87600 mm/ano);

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

A= área da amostra em cm²;

t = tempo de exposição, em horas e

d = densidade da amostra, em g/cm³.

3.3.3 Caracterização do biodiesel inicial e após contato com as ligas por imersão

3.3.3.1 Teor de umidade

Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deve ser monitorado durante o armazenamento. A norma EN ISO 12937 adota o método coloumétrico (Karl Fischer), com maior sensibilidade para determinar o teor de água, fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 200 mg/kg. A norma brasileira também indica o método ASTM D6304 (LÔBO, FERREIRA & CRUZ, 2009; ANP, 2014).

A determinação do teor de umidade foi realizada de acordo com o método Karl Fischer coulométrico conforme a norma ASTM D6304. O procedimento foi feito com amostra inicial de biodiesel no Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro/Zona Oeste com a utilização de um titulador automático Karl Fischer, marca Analyser modelo KF-1000.

Foi determinada automaticamente a quantidade de água da amostra em baixas concentrações. O equipamento possui sistema de bombas para enchimento, descarte dos reagentes e vaso de titulação. O sistema de titulação é feito através de bomba peristáltica de alta resolução com agitação automática. Para o procedimento utilizou-se uma seringa de 5mL para a pesagem da amostra em uma balança analítica de 0,0001g. Adicionou-se 1mL de amostra à titulação com reagente de Karl Fischer e solvente padronizado.

3.3.3.2 Índice de acidez

A acidez dos óleos vegetais é decorrente da presença de ácidos graxos livres em sua composição. O método recomendado (EN 14104) utiliza uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) como titulante e fenolftaleína como indicador, sendo o resultado expresso em mg KOH/g de óleo. A norma estabelece um limite máximo de acidez de 0,5 mg de KOH por g de óleo ou 3% de ácido oleico. A Equação 2 apresenta a expressão para o cálculo do índice de acidez segundo a norma EN 14104. O índice de acidez foi medido com a amostra de biodiesel inicial e após o contato com as ligas em diferentes intervalos de tempo em temperatura ambiente e na temperatura de 60°C.

$$\% = V \cdot N \cdot f \cdot 28,2 \quad (2)$$

Onde:

V = Volume gasto de hidróxido de sódio (NaOH) na titulação,

N = Normalidade da solução de NaOH,

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio (NaOH).

3.3.3.3 Cromatografia gasosa

A cromatografia é uma técnica que pode ser utilizada para avaliar se a conversão em ésteres foi completa e, conseqüentemente, se houve produção de biodiesel (TAVARES, 2017). O procedimento foi feito com a amostra inicial de biodiesel de acordo com a norma EN14103 no Laboratório de Tecnologias Verdes (Greentech) da UFRJ. Os teores de ésteres metílicos de ácidos graxos foram determinados utilizando o cromatógrafo a gás, marca Shimadzu modelo GC2014, acoplado a um detector de ionização de chama (FID), injetor de tipo Split/splitless e uma coluna capilar (Carbowax 20M). Fase estacionária de polietileno de glicol com 30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25mm e espessura do filme de 0,25 μ m, marca Agilent.

3.3.3.4 Espectrometria de absorção UV/Vis

A caracterização espectroscópica no UV/Vis foi utilizada na avaliação da estabilidade termoxidativa das amostras de bicomcombustível por ser uma alternativa viável para estudos de degradação de biodiesel.

A espectroscopia UV/Vis consiste em uma técnica usada para identificar e quantificar substâncias químicas a partir da interação da luz com a matéria. Cada composto orgânico ou inorgânico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de determinado intervalo de comprimento de onda. Assim, ao atravessar a amostra com luz na região UV/Visível (200 - 800 nm), são revelados os elementos presentes no material (SAVI, 2017). A espectroscopia de absorção consiste na medida da transmitância (T) ou absorbância (A) relacionadas com a potência da radiação incidente (P₀) e a transmitida (P) nas soluções contidas em células transparentes (SILVA, 2015).

As medidas de absorção na região UV/Visível foram realizadas com a amostra de biodiesel inicial e após o contato com as ligas em diferentes intervalos de tempo em temperatura ambiente (7, 30, 60 e 90 dias), e da amostra imersa durante 7 dias na temperatura de 60°C. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro de varredura, equipamento

UV-2400PC Series com modo de medição Absorvância. Os espectros das amostras de biodiesel foram obtidos no intervalo entre 200 e 400 nm. Todas as amostras foram diluídas em isooctano. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Bioquímica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro/Zona Oeste.

3.3.4 Caracterização das amostras das ligas de alumínio e cobre após o contato com biodiesel por microscopia óptica

O microscópio óptico metalográfico consiste em um instrumento capaz de analisar com amplitude as propriedades de diferentes tipos de materiais metálicos. Através da observação microscópica é possível identificar diferentes fases, grãos, inclusões, defeitos e outros aspectos relevantes da microestrutura do metal (RIJEZA, 2013).

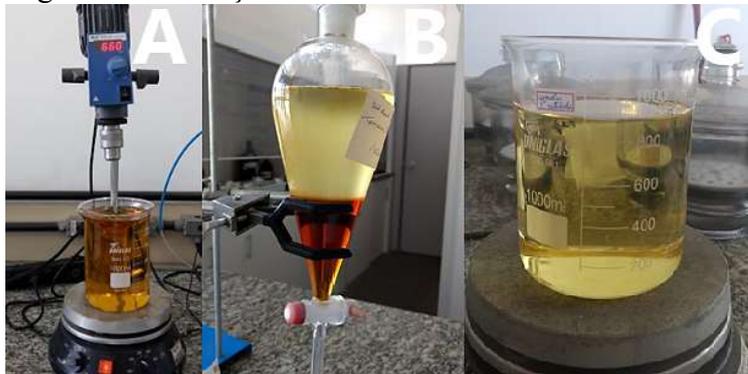
O ensaio foi realizado com a utilização do Microscópio Olympus BX51M, com aumentos de 50, 100, 200 e 500 vezes, para observação das diferentes formas de corrosão causada nas ligas de cobre eletrolítico e alumínio 6061 em contato com o biodiesel de canola. O ensaio foi realizado no Laboratório de Eletroquímica e Microscopia de Materiais (LABEMM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro/Zona Oeste.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese do biodiesel de canola

A Figura 11A mostra o processo de síntese do biodiesel de canola, como mencionado no item 2.1 pelo método de transesterificação. A Figura 11B mostra a reação de transesterificação na fase final de decantação após 24 horas, com o biodiesel de canola na parte superior e o glicerol na parte inferior do funil de decantação. Figura 11C mostra o processo de lavagem e secagem do biodiesel de canola.

Figura 11 -Produção do biodiesel de canola:



Legenda: a) Síntese do biodiesel de canola;
b) Decantação das fases biodiesel e glicerina;
c) lavagem do biodiesel.

Fonte: O autor, 2023.

4.2 Caracterização do biodiesel de canola

4.2.1 Índice de acidez e teor de umidade

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para o índice de acidez e teor de umidade da amostra inicial do biodiesel, antes do contato com as ligas estudadas. A amostra se encontra de acordo com as normas da ANP que permite apenas 3% de ácido oleico ou 0,50 mg de KOH para cada amostra de biodiesel. O teor de umidade da amostra está acima do limite de acordo com a norma da ANP que permite o máximo 200mg/Kg.

Tabela 7 -Índice de acidez e teor de umidade das amostras **antes** do contato com as ligas de cobre eletrolítico e alumínio 6061.

Amostra	Índice de acidez (%A.O.)	Teor de umidade (mg/Kg)
Biodiesel de canola puro	1,49	386

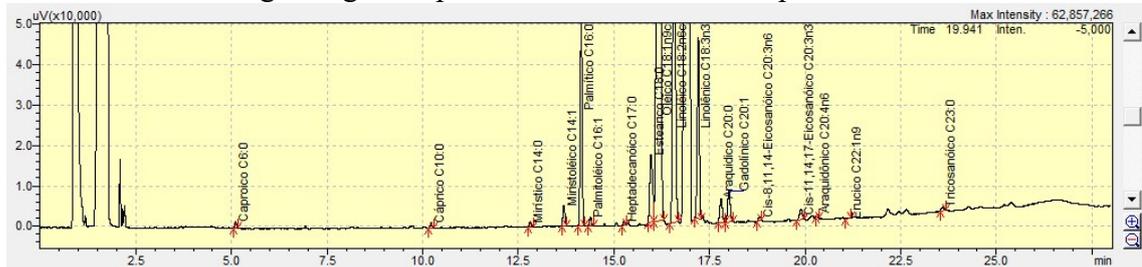
Fonte: O autor, 2023.

4.2.2 Cromatografia gasosa

A Gráfico 1 mostra a cromatografia gasosa do biodiesel de canola puro sem contato produzido. A cromatografia revelou a conversão em ésteres de 96,53% para o biodiesel de canola produzido.

A composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel produzido pode ser verificada na Tabela 8. Observa-se a predominância de ésteres etílicos de ácidos graxos insaturados, com o ácido oleico aparecendo em maior quantidade, e um teor total de aproximadamente 6% de ácidos graxos saturados presentes na amostra de biodiesel produzidos a partir do óleo canola. Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter mais ou menos ácidos graxos insaturados em sua composição, os quais são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas. A necessidade de se determinar a composição em ésteres de ácidos graxos no biodiesel ocorre para avaliar sua estabilidade.

Gráfico1 - Cromatografia gasosa para o biodiesel de canola puro.



Fonte: O autor, 2023.

Tabela 8 - Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel de canola puro.

Número de carbonos	Ácido graxo	Concentração (%)
C16:0	Palmítico	4,57
C18:0	Estearico	2,15
C18:1	Oleico	70,13
C18:2	Linoleico	15,54
C18:3	Linolênico	4,14

Fonte: O autor, 2023.

4.3 Ensaio de corrosão

4.3.1 Ensaio gravimétricos (teste de imersão)

A Tabela 9 apresenta os valores da perda de massa, obtidos após os ensaios de imersão, segundo a norma ASTM G1-03. A partir da observação dos resultados verifica-se

claramente uma menor perda de massa das amostras das ligas alumínio 6061 em contato com o biodiesel, em comparação com as ligas de cobre eletrolítico. Comparando as amostras imersas em biodiesel durante o tempo de 7 dias, as amostras de cobre eletrolítico apresentaram uma maior perda de massa para as amostras expostas a alta temperatura (60°C) em relação as amostras expostas a temperatura ambiente. O mesmo comportamento não foi observado para as amostras de ligas de alumínio, as quais apresentaram praticamente a mesma perda de massa com e sem exposição a temperatura. As amostras da liga de cobre eletrolítico apresentaram perda de massa máxima no período de 60 dias de imersão em biodiesel. As amostras de liga de alumínio apresentaram perda de massa praticamente constante durante todo o período do ensaio.

Tabela 9 - Valores da perda de massa de cada grupo.

Grupo	Tempo Imerso	Amostra	Massa Perdida (g)
Biodiesel canola	7dias	A1 Cu	0,0006
Biodiesel canola	7dias	A2 Cu	0,0006
Biodiesel canola	7dias	A1 Al	0,0001
Biodiesel canola	7dias	A2 Al	0,0001
Biodiesel canola temperatura	7dias	E1 Cu	0,0009
Biodiesel canola temperatura	7dias	E2 Cu	0,0009
Biodiesel canola temperatura	7dias	E1 Al	0,0001
Biodiesel canola temperatura	7dias	E2 Al	0,0000
Biodiesel canola	30dias	B1 Cu	0,0006
Biodiesel canola	30dias	B2 Cu	0,0003
Biodiesel canola	30dias	B1 Al	0,0000
Biodiesel canola	30dias	B2 Al	0,0001
Biodiesel canola	60dias	C1 Cu	0,0025
Biodiesel canola	60dias	C2 Cu	0,0024
Biodiesel canola	60dias	C1 Al	0,0003
Biodiesel canola	60dias	C2 Al	0,0002
Biodiesel canola	90dias	D1 Cu	0,0011
Biodiesel canola	90dias	D2 Cu	0,0004
Biodiesel canola	90dias	D1 Al	0,0001
Biodiesel canola	90dias	D2 Al	0,0000

Fonte: O autor, 2023.

4.3.2 Taxa de corrosão em biodiesel

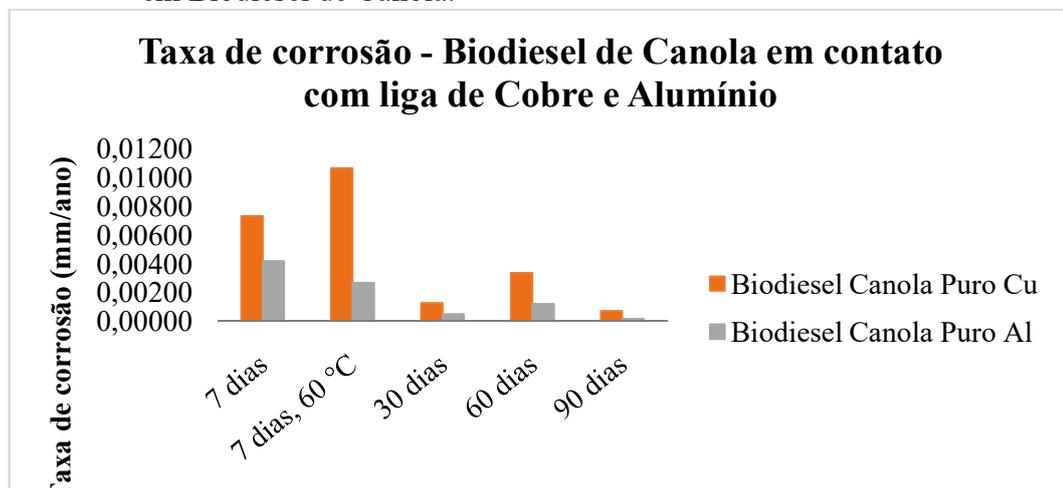
A partir dos resultados da perda de massa foram calculadas as taxas de corrosão para as amostras das ligas de cobre eletrolítico e alumínio 6061 imersos em biodiesel de canola puro. A Gráfico 2 apresenta a taxa de corrosão em função do tempo de imersão para a amostra

das ligas de cobre eletrolítico e alumínio 6061. Observa-se que a corrosão é mais acentuada para as amostras da liga de cobre eletrolítico em comparação a liga de alumínio (evidenciando sua maior resistência a corrosão).

Para as amostras da liga de cobre, observa-se um aumento da taxa de corrosão nos primeiros 7 dias de imersão. Após esse período, observa-se uma redução na taxa de corrosão durante todo o tempo do ensaio em relação a amostra de 7 dias (especialmente nas medidas realizadas com 30 e 90 dias). Uma possível explicação para essa redução na taxa de corrosão com o tempo pode ser a formação de uma película protetora que o biodiesel produz na superfície da amostra e que a protege dos processos corrosivos (TAVARES et. al., 2023). Para a amostra imersa durante 60 dias, o aumento da taxa de corrosão em relação a amostra de 30 dias pode estar relacionado ao rompimento dessa película protetora na superfície da amostra.

Para as amostras da liga de alumínio foi observado também um aumento na taxa de corrosão nos primeiros 7 dias de ensaio e após esse período uma redução significativa no valor da medida. Esse resultado pode estar associado a formação de uma camada de óxido na superfície da amostra, o que provoca um aumento na sua resistência à corrosão (FREITAS & ROMANO, 2020).

Gráfico2 - Taxa de corrosão das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 imerso em Biodiesel de Canola.

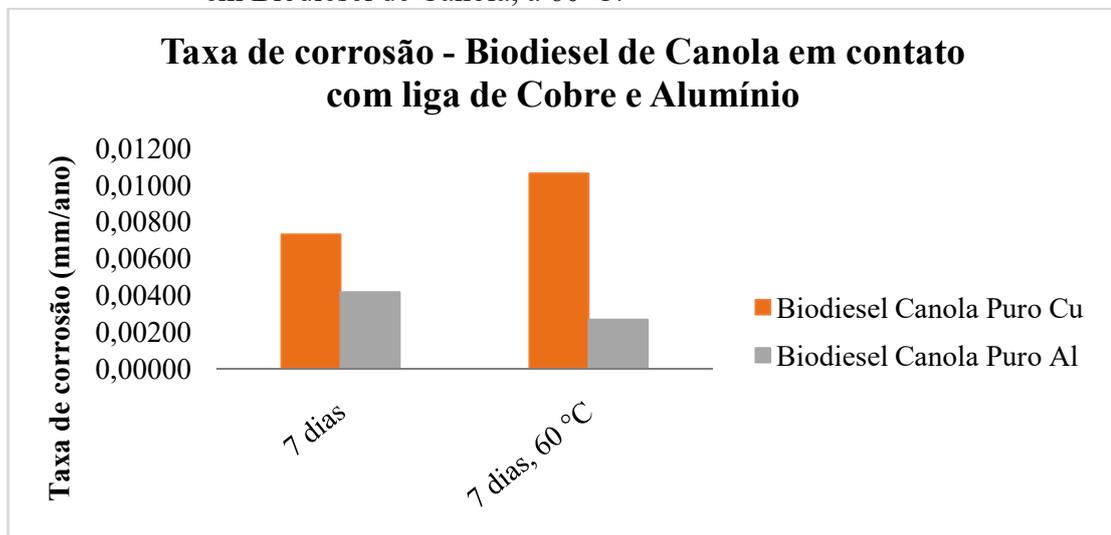


Fonte: O autor, 2023.

A Gráfico3 mostra a taxa de corrosão das ligas de cobre eletrolítico e alumínio 6061 imersos em biodiesel de canola durante 7 dias em diferentes condições de temperatura, a saber: temperatura ambiente (para comparação) e 60°C. Observa-se que as duas ligas apresentaram comportamentos contrários na taxa de corrosão quando submetidas a diferentes temperaturas. Para a liga de cobre observou-se um aumento significativo da taxa de corrosão

com o aumento da temperatura, enquanto a liga de alumínio mostrou uma diminuição da taxa de corrosão na mesma condição. NOROUZI et. al. (2012) afirma que os íons de cobre podem catalisar reações de instabilidade e degradação do biodiesel, devido principalmente a presença do grupo COOH que propicia a reação entre o biodiesel e os óxidos de cobre, aumentando a corrosão em sua superfície. Esse efeito se torna mais pronunciado em altas temperaturas. No caso do alumínio, NOROUZI et. al. (2012) também relata que a presença de oxigênio no biodiesel resulta na formação de um filme de óxido (Al_2O_3), o qual não pode ser quebrado com facilidade pelos ácidos presentes no biodiesel, dando ao alumínio sua maior resistência à corrosão.

Gráfico 3 - Taxa de corrosão das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 imerso em Biodiesel de Canola, à 60°C.



Fonte: O autor, 2023.

4.4 Ensaio de caracterização do biodiesel e das ligas não ferrosas após o teste de corrosão

4.4.1 Índice de acidez do biodiesel

Como observado pelos dados da Tabela 10 e do Gráfico 4, o biodiesel contendo as duas ligas analisadas apresentou a mesma tendência de aumento de acidez com o tempo de imersão das amostras. O índice de acidez para todas as amostras analisadas apresentou um aumento significativo até a medida realizada em 60 dias de ensaio em relação à amostra inicial. No período de 60 a 90 dias observou-se uma diminuição tanto na acidez do biodiesel contendo as amostras das duas ligas quanto na taxa de corrosão das amostras.

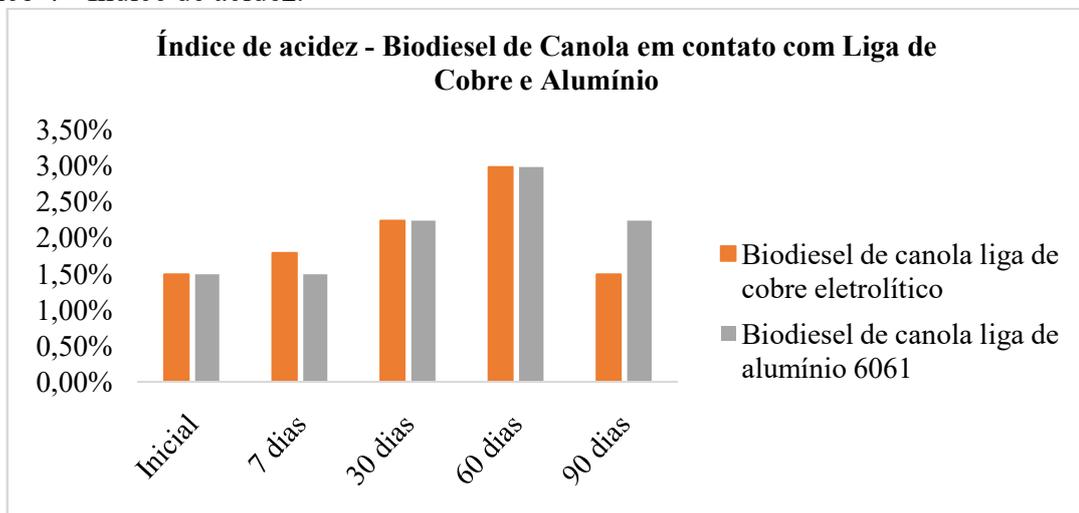
No período de 7 dias de ensaio foi observado um aumento da taxa de corrosão das amostras das duas ligas analisadas. Para o biodiesel imerso na liga de cobre também foi observado um aumento do índice de acidez em relação à amostra inicial. Para o período de 60 a 90 dias, observa-se uma redução da taxa de corrosão das amostras das duas ligas analisadas. O contrário foi observado para o índice de acidez do biodiesel, o qual mostrou um aumento durante o mesmo período, atingindo um valor máximo para as amostras de ambas as ligas imersas por 60 dias.

Tabela 10 - Valores do índice de acidez.

Tempo de imersão/ amostra	Índice de Acidez (%A.O.)			
	Biodiesel de canola liga de cobre eletrolítico	Desvio padrão	Biodiesel de canola liga de alumínio 6061	Desvio padrão
Inicial	1,49	±0,430	1,49	±0,430
7 dias	1,787	±0,074	1,49	±0,797
7 dias à 60°C	1,595	±0,460	1,595	±0,430
30 dias	2,234	±0,430	2,234	±0,860
60 dias	2,979	±0,430	2,979	±0,745
90 dias	1,49	±0,430	2,234	±0,430

Fonte: O autor, 2023.

Gráfico 4 - Índice de acidez.

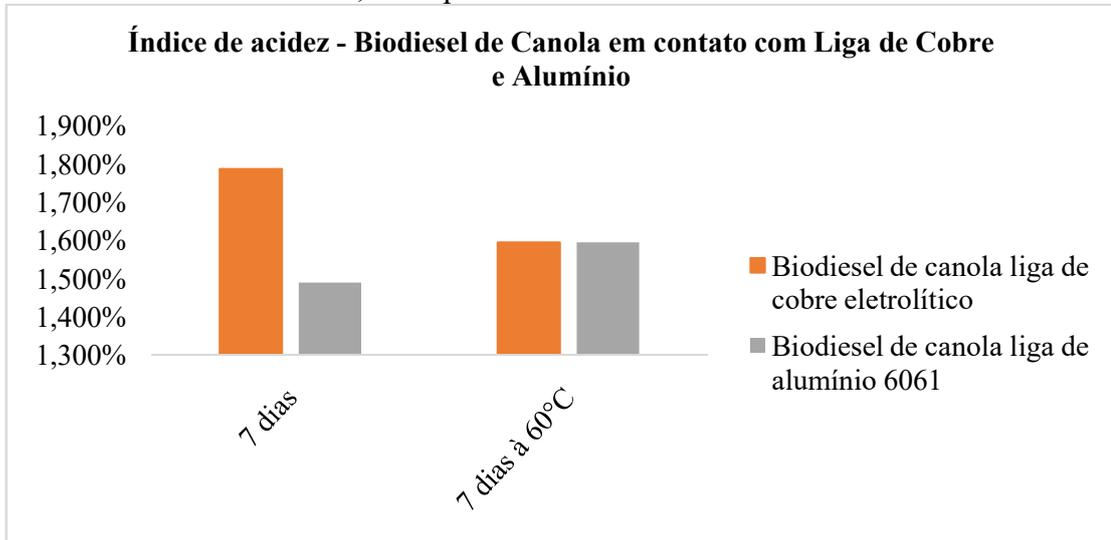


Fonte: O autor, 2023.

A Gráfico 5 mostra as medidas de índice de acidez do biodiesel em contato com amostras das duas ligas durante 7 dias em temperatura ambiente e à 60°C. Observa-se um aumento no índice de acidez do biodiesel para as duas amostras imersas na temperatura de 60°C em relação à acidez inicial do biodiesel. Quando comparamos a acidez do biodiesel para as amostras imersas durante 7 dias nas duas temperaturas (25 e 60°C), observou-se que

somente a amostra da liga de alumínio apresentou acidez maior a alta temperatura. Segundo Suota et al. (2018), a alta temperatura, presença de água e oxigênio aumentam o índice de acidez, indicando uma alta taxa de degradação do biodiesel.

Gráfico 5 -Índice de acidez, a temperatura ambiente e à 60 °C.

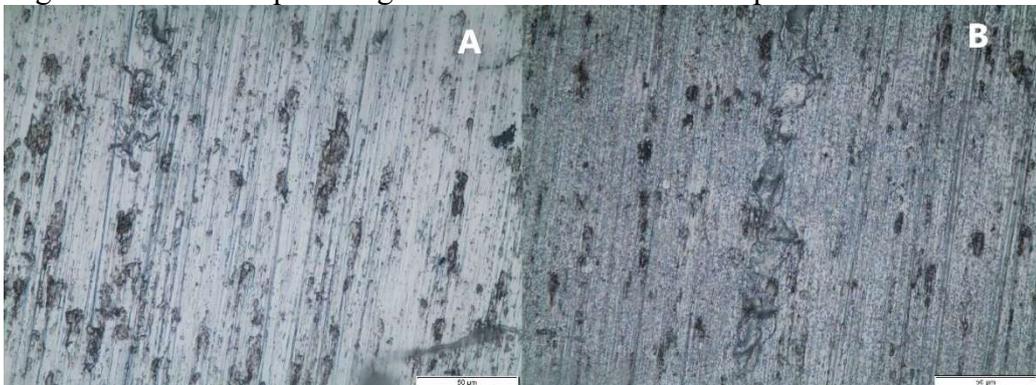


Fonte: O autor, 2023.

4.4.2 Micrografia das ligas não ferrosas

A Figura 12 mostra a micrografia das amostras da liga de alumínio imersas em biodiesel à temperatura ambiente para os ensaios realizados com 30 e 90 dias. Observa-se que mesmo com uma perda de massa pequena para essas amostras, a figura mostra alguns pontos de corrosão. Comparando-se as duas amostras, para a imersa durante 90 dias pode se observar um menor número de pontos de corrosão.

Figura 12 -Microscopia da liga de Alumínio 6061 em temperatura ambiente.

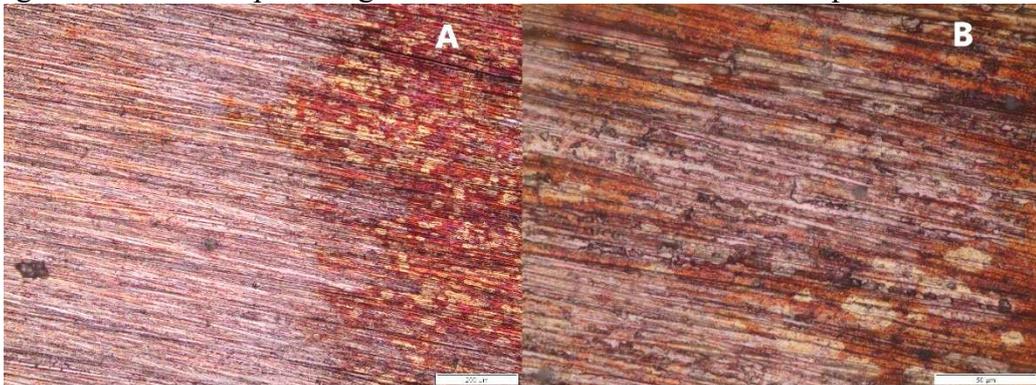


Legenda: A) 30 dias a 500x; B) 90 dias a 500x.

Fonte: O autor, 2023.

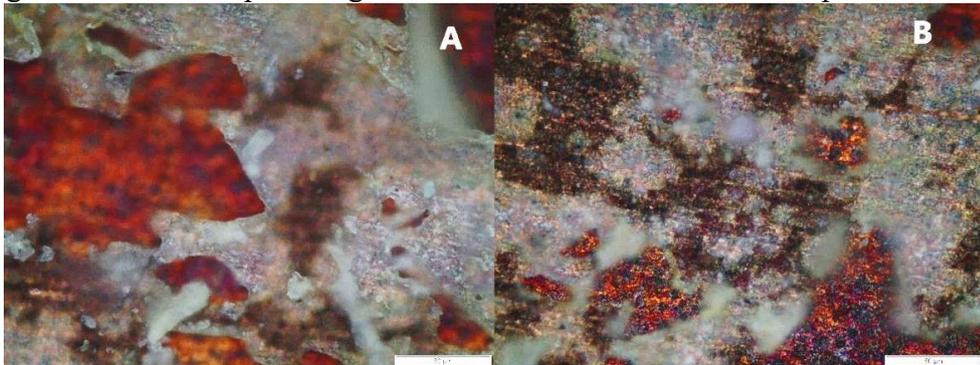
As Figuras 13, 14 e 15 mostram as micrografias das amostras da liga de cobre imersas em biodiesel durante os períodos de 30, 60 e 90 dias, respectivamente. Analisando as figuras observa-se um aumento da corrosão generalizada e corrosão por pite desenvolvida nos materiais com o aumento do tempo de contato com o biodiesel.

Figura 13 -Microscopia da liga Cobre Eletrolítico 30 dias em temperatura ambiente.



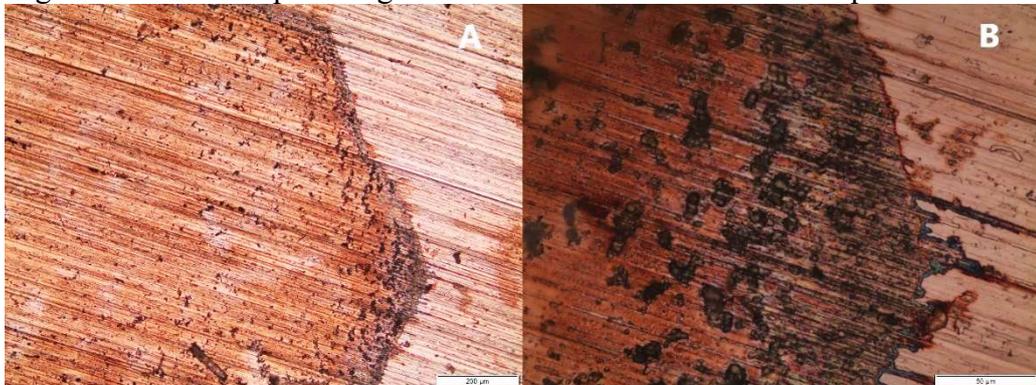
Legenda: A) resolução de 100x; B) resolução de 500x.
Fonte: O autor, 2023.

Figura 14 -Microscopia da liga Cobre Eletrolítico 60 dias em temperatura ambiente.



Legenda: A) resolução de 500x; B) película de óxido de cobre rompido.
Fonte: O autor, 2023.

Figura 15 -Microscopia da liga Cobre Eletrolítico 90 dias em temperatura ambiente.

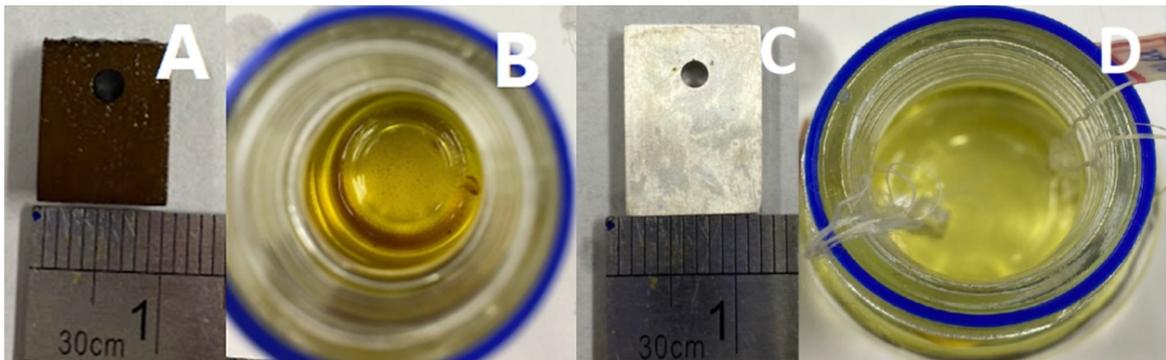


Legenda: A) resolução de 100x; B) resolução de 500x.
Fonte: O autor, 2023.

A Figura 16 mostra as imagens das superfícies das amostras das ligas de cobre e alumínio, bem como os frascos contendo as amostras das ligas imersas em biodiesel após o período de 60 dias.

A superfície da amostra da liga de cobre apresentou uma coloração escura (preta) evidenciada na Figura 16A. Além disso, para o frasco contendo amostra da liga de cobre (Figura 16B) observou-se uma coloração diferente do biodiesel em relação às amostras imersas durante 30 e 90 dias. A Figura 16B mostra resíduos de um sólido preto misturado ao biodiesel após o tempo de contato. De acordo com (KUGELMEIER, 2017) essa coloração preta, também observada na Figura 14, corresponde a formação do óxido de cobre na superfície do material. Esse resíduo sólido observado no biodiesel na Figura 16B pode estar associado a película de óxido de cobre da superfície da amostra que foi rompida e se despreendeu do material.

Figura 16 -Amostra da liga de Cobre Eletrolítico e Alumínio 6061 imerso por 60 dias em biodiesel de canola.



Legenda: A) amostra de cobre eletrolítico; B) resíduo de cobre; C) amostra alumínio 6061; D) amostra alumínio 6061 imerso em biodiesel.

Fonte: O autor, 2023.

Como descrito no item 2.3.2, Kugelmeier (2017) explica que quando a liga de cobre é exposta à atmosfera externa forma, inicialmente, óxido de cobre (Cu_2O) em sua superfície com coloração castanha, que tem características protetoras. Com o a exposição ao tempo e a presença de oxigênio forma-se o óxido de cobre II (CuO) de coloração preta.

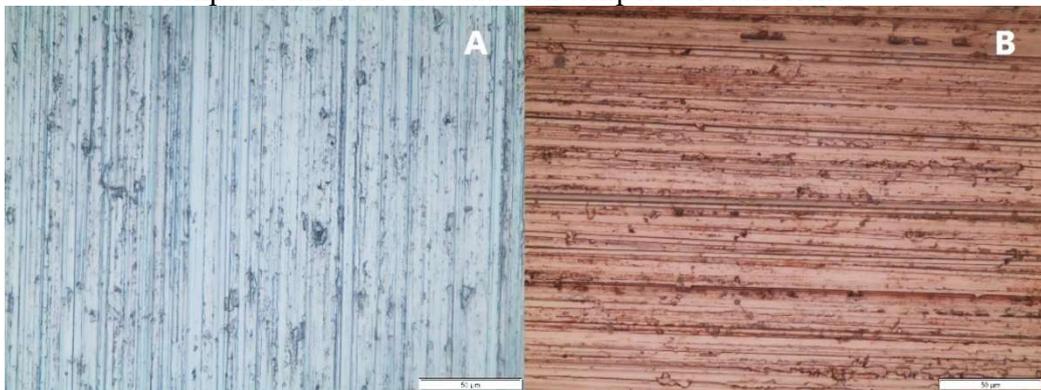
A imagem da superfície da amostra da liga de alumínio (Figura 16C) não apresentou nenhuma alteração na sua coloração após o mesmo tempo de contato. O biodiesel também não apresentou nenhum resíduo aparente como mostra a Figura 16D.

A micrografia da amostra de cobre eletrolítico imerso em 90 dias (Figura 15) mostra uma redução na corrosão quando comparada à amostra anterior (imersa durante 60 dias), o

que corrobora com a redução da taxa de corrosão e da acidez do biodiesel no mesmo período. Ainda assim observa-se formação de corrosão por pite localizada.

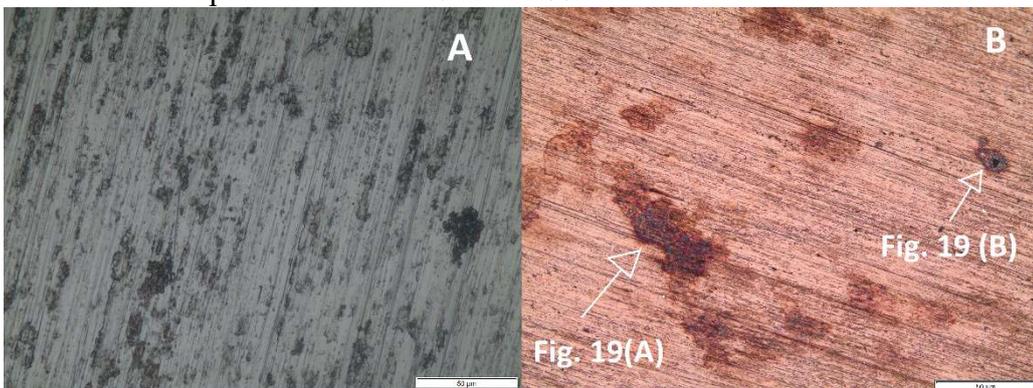
A Figura 17 mostra a microscopia das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 com o tempo de imersão de 7 dias em temperatura ambiente. A Figura 18 mostra a microscopia das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 com o tempo de imersão de 7 dias na temperatura de 60°C. Comparando-se as amostras de cobre nas duas temperaturas, pode-se notar a maior quantidade de pontos de corrosão para a peça submetida a exposição em maior temperatura, o que corrobora também com as medidas para a taxa de corrosão aumentadas a altas temperaturas. As setas na Figura 18 mostram a corrosão generalizada e por pite na amostra.

Figura 17 -Microscopia das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 com o tempo de imersão de 7 dias em temperatura ambiente.



Legenda: A) Liga de alumínio 6061 a 500x; B) Liga de Cobre Eletrolítico a 500x.
Fonte: O autor, 2023.

Figura 18 -Microscopia das ligas de Cobre eletrolítico e Alumínio 6061 com o tempo de imersão de 7 dias a 60 °C.



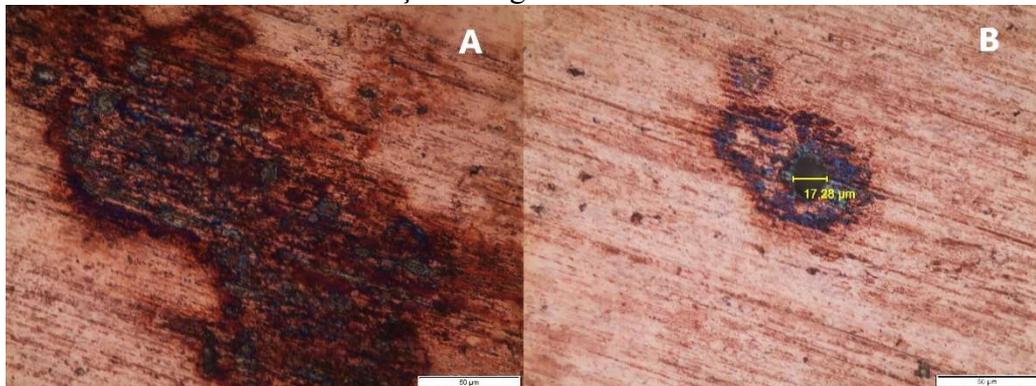
Legenda:A) Liga de alumínio 6061 a 500x; B) Liga de Cobre Eletrolítico a 100x.
Fonte: O autor, 2023.

Para as amostras de Alumínio 6061, que apresentaram taxas de corrosão pouco significativas devido a sua alta resistência à corrosão, mostram na micrografia da Figura 18 um aumento na corrosão da amostra submetida a temperatura de 60°C em relação à amostra

imersa em temperatura ambiente (Figura 17). Os resultados obtidos para a taxa de corrosão não corroboraram com as micrografias, já que a taxa de corrosão apresentou menor valor para a amostra exposta a alta temperatura.

A Figura 19 apresenta a microscopia das ligas de Cobre eletrolítico imerso durante 7 dias à 60°C com um aumento da resolução do microscópio em relação a Figura 18B. A microscopia mostra a corrosão generalizada e por pite da amostra, o que corrobora com a maior taxa de corrosão calculada para essa amostra em relação a amostra exposta a temperatura ambiente.

Figura 19-Microscopia das ligas de Cobre eletrolítico imerso em 7 dias à 60°C, aumento da resolução da figura anterior.



Legenda: A) resolução a 500x, ampliando a forma de corrosão generalizada;
B) resolução a 500x, ampliando a forma de corrosão por pite.

Fonte: O autor, 2023.

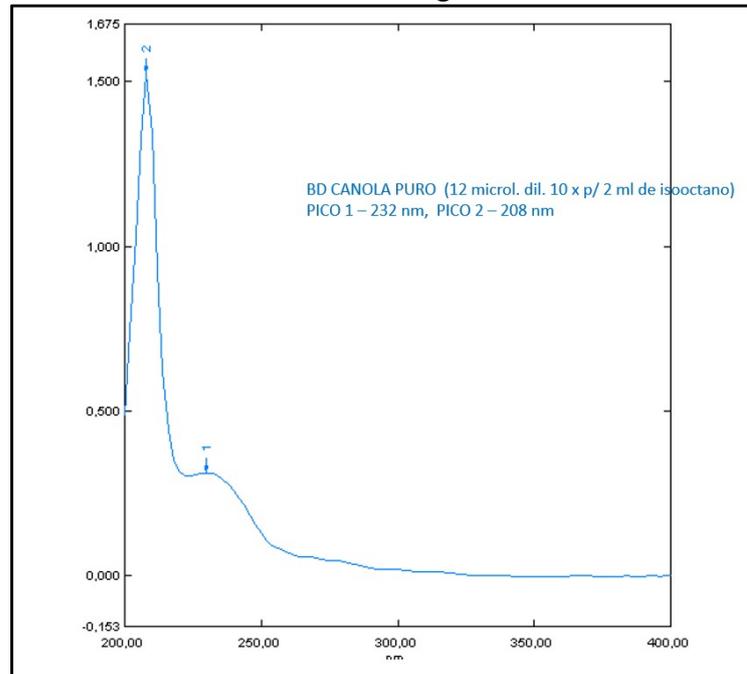
4.4.3 Espectrometria de absorção UV/Vis

Em estudos de estabilidade oxidativa, a análise do espectro UV pode ser utilizada para avaliar o estado de oxidação de compostos insaturados e registrar o aumento da absorbância na região do UV, pois as ligações duplas presentes no éster mudam durante o processo de oxidação, alterando as posições das ressonâncias da cadeia para guiar a isomerização e a conjugação (BRASILINO, 2010).

A Gráfico 6 mostra o espectro de UV/Vis da amostra de biodiesel de canola puro, antes do contato com as ligas de cobre e alumínio. Observa-se que o espectro apresenta dois picos de absorção em 208nm (pico 2) e 232nm (pico 1). Estas absorções estão relacionadas às ligações duplas carbono-carbono presentes nos ácidos graxos insaturados e que contribuem para o alto grau de insaturação (ARAÚJO, 2007). Segundo Silva (1999), a oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados ocorre com formação de hidroperóxidos e deslocamento das duplas ligações, em consequência ocorre a formação de dienos conjugados que absorvem em

232nm. Quanto maiores forem os valores de absorbância próximo a essa região do espectro, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, ou seja, dienos conjugados (produtos da oxidação primária), correspondendo, portanto, ao processo de oxidação do biodiesel [...]” (FERRARI & SOUZA, 2009).

Gráfico6 - Espectro UV/Vis da amostra de biodiesel de canola, sem contato com as ligas.



Fonte: Autor, 2023.

Os Gráficos7 e 8 apresentam o espectro de UV/Vis das amostras de biodiesel em contato com a liga de alumínio 6061 e cobre eletrolítico, respectivamente, submetidos a diferentes tempos de imersão: 7 dias, 7 dias a temperatura de 60°C, 30 dias, 60 dias e 90 dias. Todas as amostras apresentaram dois picos com absorções em 208nm (pico 2) e 232nm (pico 1), semelhante aos picos observados para a amostra de biodiesel de canola sem contato com as ligas (Gráfico 6).

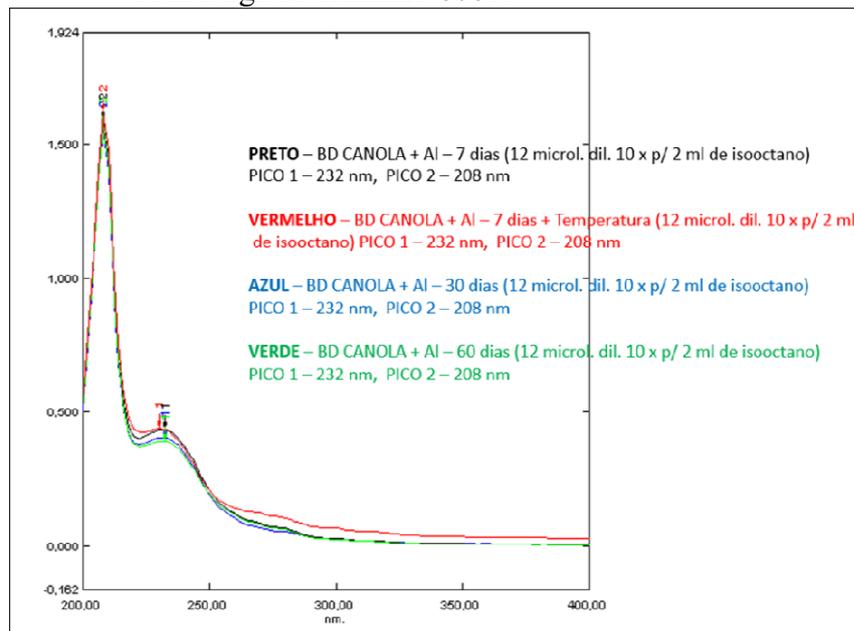
Para as amostras de biodiesel em contato com alumínio 6061, observa-se uma proximidade dos picos de absorção em 232nm (praticamente a mesma intensidade) para todas as amostras analisadas independente do tempo de contato. Isso mostra uma quantidade semelhante de produtos de oxidação formados durante o ensaio até o período de 90 dias (Gráfico7).

Para as amostras de biodiesel em contato com cobre eletrolítico mostrado na Gráfico 8, observa-se uma maior intensidade do pico de absorção em 232nm com o aumento do tempo de ensaio. Esses resultados podem sugerir a produção de maior quantidade de produtos de

oxidação formados durante o ensaio até o período de 90 dias, mostrando a degradação gradual do biodiesel em relação à amostra inicial (Gráfico 6). Em relação as amostras de 7 dias, pode-se observar uma degradação maior do biodiesel para a amostra submetida a alta temperatura em comparação à amostra submetida a temperatura ambiente.

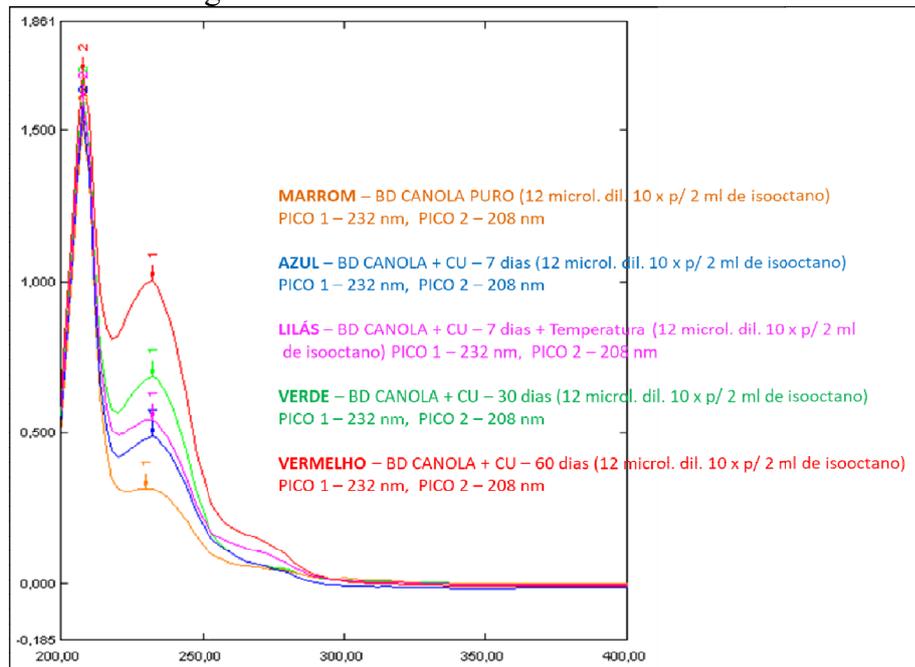
Uma explicação para uma maior degradação do biodiesel em contato com a liga de cobre eletrolítico em comparação com alumínio pode estar relacionada à presença de íons oxidantes de Cu^{2+} , ocasionado pela corrosão, que catalisa as reações de oxidação desestabilizando e acelerando a degradação do biodiesel. Isso foi observado também com o aumento dos índices de acidez do biodiesel com amostras de cobre eletrolítico durante o período de imersão em relação à amostra inicial.

Gráfico7 - Espectro UV/Vis das amostras de biodiesel em contato com a liga de alumínio 6061.



Fonte: O autor, 2023.

Gráfico 8- Espectro UV/Vis das amostras de biodiesel em contato com a liga de Cobre Eletrolítico.



Fonte: O autor, 2023.

CONCLUSÕES

Para os ensaios de corrosão realizados com a liga de alumínio foram obtidos menores valores de taxa de corrosão comparadas às ligas de cobre, o que era esperado, devido a sua elevada resistência à corrosão.

Os ensaios de corrosão com as ligas de alumínio mostraram uma redução na taxa de corrosão após o período de 7 dias de ensaio. Essa redução não foi acompanhada por diminuição de acidez do biodiesel. As micrografias das amostras apresentaram um aumento na corrosão generalizada com o tempo de ensaio. A espectroscopia de UV/Vis mostrou pouca degradação do biodiesel, mas nesse caso, uma quantidade praticamente semelhante de produtos de oxidação foi formada durante todo o período do ensaio (até 90 dias).

Os ensaios de corrosão com as amostras de liga de cobre eletrolítico imersas em biodiesel apresentaram, no geral, um aumento na taxa de corrosão e no índice de acidez do biodiesel nos primeiros sete dias de imersão. Posteriormente foi observada uma redução na taxa de corrosão até o período final do ensaio (30 dias e 90 dias), a qual foi acompanhada por um aumento no índice de acidez do biodiesel para amostras expostas até 60 dias. As micrografias mostraram a formação de corrosão generalizada e pite para todas as amostras analisadas. Além disso, para a amostra imersa em biodiesel durante 60 dias, a micrografia mostrou a formação de um filme de óxido de cobre de coloração escura. Um sólido preto também era visível na amostra de biodiesel que continha a liga de cobre (60 dias). Isto pode ser um indicativo do rompimento de parte do filme de óxido de cobre formado na superfície da amostra. Comparativamente, após esse período, a amostra imersa durante 90 dias apresentou menores pontos de corrosão, corroborando com os menores índices de acidez do biodiesel e menor taxa de corrosão. A espectroscopia de UV/Vis mostrou uma degradação do biodiesel com o tempo de ensaio, atingindo um máximo no período de 90 dias, por meio da formação de maiores quantidades de produtos de oxidação em relação à amostra inicial.

A amostra de cobre apresentou um aumento na taxa de corrosão para a amostra imersa em biodiesel durante o tempo de 7 dias com temperatura de 60°C em relação à amostra imersa em temperatura ambiente. As amostras de alumínio não apresentaram esse aumento na taxa de corrosão quando comparado com o ensaio sem temperatura. Ainda assim, as micrografias de ambas as amostras de ligas mostraram um aumento significativo na corrosão quando comparadas às amostras imersas em temperatura ambiente. Isso ficou bastante evidenciado para a liga de cobre eletrolítico, a qual sofreu corrosão por pite em temperatura ambiente e

corrosão generalizada com maiores concentrações de pite na temperatura de 60°C. Além disso, o espectro de UV/Vis mostrou maior degradação do biodiesel exposto a temperatura de 60°C em relação à amostra em temperatura ambiente. Esses resultados mostraram a grande influência da temperatura no processo de corrosão das amostras e na degradação do biodiesel.

O contato com o biodiesel causou ao material (liga de cobre eletrolítico) considerável dano e elevadas taxas de corrosão. O biodiesel, apresentou degradação e aumento no índice de acidez em contato com os íons gerados pela corrosão. Esse efeito é muito mais pronunciado para o cobre eletrolítico. Esses resultados podem sugerir que o biodiesel mostra incompatibilidade para o uso com a liga de cobre eletrolítico, sem a presença de um antioxidante.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a resistência à corrosão da liga de cobre eletrolítico:

- Com diferentes porcentagens de óleo essencial de laranja, como inibidor de corrosão;
- Com temperatura ambiente e alta temperatura (a ser definida);
- Em tempos de imersão: 7, 30, 60 e 90 dias;

E fazer uma comparação com os resultados obtidos na dissertação.

REFERÊNCIAS

AÇOS NOBRES: FERRO E AÇOS ESPECIAIS. *Cobre eletrolítico*. Disponível em: <<https://acosnobre.com.br/blog/cobre-eletrolitico/>> Acesso em 06 de Junho de 2023.

AEA. Óleo diesel utilizado no Brasil. *Cartilha AEA de boas práticas - Biodiesel, Associação Brasileira de Engenharia Automotiva*. São Paulo, 2019.

ALBUQUERQUE, G. A. *Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (Brassica napus)*. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. Resolução nº 22, de 11 de abril de 2014, *DOU 15 de setembro de 2014*. n. 247, p. 146, abr. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. Resolução nº 920, de 4 de abril de 2023- *DOU de 05 de abril de 2023*. n. 66, p. 51, abr. 2023.

ANP. *Ministério de Minas e Energia*. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/cnpe-aprova-resolucao-que-restabelece-o-aumento-para-12-da-mistura-de-biodiesel-ao-diesel-a-partir-de-abril> Acesso em 17 de Agosto de 2023.

AQUINO, I. P., HERNANDEZ, R., CHICOMA, D., PINTO, H., & AOIKI, I. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to cooper and brass. *Fuel*, v. 102, p. 795-807, Jun 2012.

AQUINO, P. *Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas*. 2012. 243 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ARAÚJO, K. *Avaliação físico-química do óleo de peixe*. 2007. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

ARENAS, B. E. *Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos*. 2014. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

ARIELO, R. *Síntese e caracterização de biodiesel obtido a partir da transesterificação de óleo de peixe*. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia) - Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo, Universidade do Vale do Paraíba, São Paulo, 2015.

ASM Specialty Handbook - Aluminum and aluminum alloys. (1993). ASM International .

BEZERRA, P. P. *Análise da corrosividade de ligas de cobre em misturas de diesel/biodiesel*. 2018. 57 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mossoró, 2018.

BRASILINO, M. *Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) e suas misturas ao diesel*. 2010. 87 f. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

CAMPESTRE. *Óleo de Canola*. Disponível: <<https://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-canola/oleo-de-canola-ficha-tecnica/>>. Acesso em 30 de Maio de 2023.

CAMPOS, A. F., SOUZA, V. H., & FERNANDES, S. C. Brasil e biodiesel - cenário, análises e projeções. *Revista Brasileira de Energia*, v. 26, n. 3, p. 23-34. Ago 2020.

COPPER BARRAS NÃO FERROSAS. *Cobre eletrolítico*. Disponível em: <<https://copperbarras.com.br/cobre-eletrolitico-c110-liga-cobre-c110/>> Acesso em 15 de Junho de 2023.

COSTA, C. S. *Estudos com óleo de canola e da mistura de ácidos graxos que o compõem*. 2017. 45 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2017.

CURSARU, D. & MIHAI, S. Corrosion behaviour of automotive materials in biodiesel from sunflower oil. *Revista Chimie*, v. 63, n. 9, p. 945-949. Set 2012.

CURSARU, D., BRANOIU, G., RAMADAN, I., & MICULESCU, F. Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel. *Industrial Crops and Products*, v.54, p. 149-158. Fev 2014.

EUROPEAN STANDARD. *EN ISO 12937*: Methods of test for petroleum and its products. BS 2000-438. Petroleum products. Determination of content. Coulometric Karl Fischer titration method. Europa, 2001.

EUROPEAN STANDARD. *EN 14104*: Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl ester (FAME). Determination of acid. Europa, 2021.

EUROPEAN STANDARD. *EN 14103*: Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. Europa, 2020.

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

FAZAL, M., HASEEB, A., & MASJUKI, H. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 1314-1324. Fev 2011.

FAZAL, M., HASEEB, A., & MASJUKI, H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. *Corrosion Scienc*, v. 67, p. 50-59. Fev 2013.

FERRARI, R. & SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Resvita Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 106-111. Dez 2009.

FERRARI, R., OLIVEIRA, V., & SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quím. Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23. Fev 2005.

FERREIRA, F. *Estudo de recristalização do cobre em liga comercialmente pura*. 2018. 35 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

- FREITAS, S. G., FLORINDO, D. N., RODRIGUEIRO, M. M., NETO, M. M., OLIVEIRA, K. S., & SANTOS, P. S. Produção de biodiesel a partir do óleo de soja, milho, girassol e canola por transesterificação: uma revisão sistemática. *Research, Society and Development*, v. 11, n. 5. 2022.
- FREITAS, L. J. & ROMANO, M. A. Processo de corrosão e passivação do alumínio. *Ano 7 n.25 janeiro-março 2020 ISSN 2357-8173 (versão on-line)*
- FUENTES, P. H. *Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento*. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- GEISSLER, C. *Minicurso Produção de Biodiesel e Educação Ambiental*. 2019. 29 f. Oficina Biodiesel, Universidade Federal do Pampa, Rio Grande do Sul, 2019.
- GELLER D. P., A. T. Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity,. *Fuel*, v.87, p. 92-102. 2008.
- GENTIL, V. *Corrosão* 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2017.
- GERIS, R., SANTOS, N., AMARAL, B., MAIA, I., CASTRO, V., & CARVAHO, J. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Quím. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369-1373. Out 2007.
- GONÇALVES, R. A. *Investigação das usinabilidade das ligas de alumínio da série 6XXX*.2012. 124 f.Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- GULARTE, J. A., MACEDO, V. G. & PANOZZO, L. E. Produção e mercado de sementes de canola no Brasil. *Applied Research & Agrotechnology, Guarapuava-PR*, v.13: e5834, p. 1-9. 2020.
- JARDINE, J. G., DISPATO, I. & PERES, M. *Considerações sobre Biodiesel como Biocombustível Alternativo ao Diesel*. Campinas: EMBRAPA. 2009.

JOHAN, J., SILVA, D., CUNHA, M., SOARES, M., RODRIGUES, P., & BANCZEK, E. Resistência à corrosão em meio de diesel e biodiesel do aço carbono revestido com cobre. *Corrosão e Protecção Materiais*, v. 35, n. 2, p. 20-25. Dez 2016.

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

KUGELMEIER, C. L. *Estudo dos efeitos do biodiesel e suas misturas com óleo diesel em materiais metálicos*. 2017. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciência), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

KUGELMEIER, C. L., SILVA, R., MONTEIRO, M. R., ROVEREC, C. A., & KURIC, S. E. Corrosão de materiais metálicos em diferentes misturas diesel: biodiesel. *INTERCORR*, p. 1-11. Maio 2018.

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

MAGALHÃES, L *Transesterificação* Disponível em:

<<https://www.todamateria.com.br/transesterificacao/>> Acesso em 31 de Maio de 2023.

MARQUES, F. C., ALVES, I. L., JUNIOR, E. R., OLIVEIRA, P. J., & REPOSSI, B. F. Produção de biodiesel utilizando óleo de soja descartado por estabelecimento comercial alocado no IFES, campus Cachoeiro de Itapemirim - ES. *Revista IFES Ciência* v. 5, n. 1, p. 253 - 267. Dez 2019.

MARTINS, M. M. *Estudo do comportamento das ligas de alumínio 6061 e 6082*. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro. Universidade de Aveiro, Portugal. 2008.

MATOS, L. A. *Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel*. 2013 114 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2013.

MENDES, A. P., & COSTA, R. C. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. *BNDES Setorial* 31, p. 253-280. 2009.

MICUANSKI, V. C., NOGUEIRA, C. E., AZEVEDO, R. L., VANZELLA, E., ARNAUTS, G., & CABRAL, A. C. A cultura energética - Canola (*Brassica napus* L.). *Acta Iguazu, Cascavel*, v.3, n.2, p. 141-149. Jul 2014.

MILANEZ, A. Y.; MAIA, G. B. S.; GUIMARÃES, D. D.; FERREIRA, C. L. A.;. *Biodiesel e diesel verde no Brasil: panorama recente e perspectivas*, v. 28, n. 56, p. 41-71, Rio de Janeiro: BNDES. Set 2022.

MOURA, E. L. *Utilização do aço API X70 para manipulação de compostos ácidos na indústria de biodiesel*. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

NIEVIEROWSKI, T. H., BRUSCATTO, M. H., CARDOZO, M. C., D'ÁVILA, R. F., & ZAMBIAZI, R. C. Estabilidade térmica do óleo de canola. *VIII Simpósio de alimentos para região sul*, v.8, p. 1-4. Out 2013.

NOROUZI, S., ESLAMI, F., WYSZYNSKI, M., & TSOLAKIS, A. Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and cooper. *Fuel Processing Technology*, v. 104, p. 204-210. Dez 2012.

OLIVEIRA, A. R. *Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al90Si10*. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de ciências, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade do Porto, Portugal. 2012.

OLIVEIRA, R. A. *O Forjamento de Ligas de Alumínio - Um estudo para a Liga ABNT 6061*. 2001. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2001.

PEREIRA, L. H. *Solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas da liga de alumínio 6061 com 1,4%p Fe processada por conformação por spray e extrusão a quente*. 2017. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Programa

de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal São Carlos, São Carlos. 2017.

QUADROS, D. P., CHAVES, E. S., SILVA, J. S., TEIXEIRA, L. S., CURTIS, A. J., & PEREIRA, P. A. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 376-384. Nov 2011.

RAMOS, L. P., KOTHE, V., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A., MUNIZ-WYPYCH, A. S., NAKAGAKI, S., KRIEGER, N., CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química* v. 9, n. 1, pp. 317-369. Fev 2017.

RIJEZA. *RIJEZA METALURGIA*. Disponível em: <<https://rijeza.com.br/blog/metalografia-o-que-e-e-para-que-e-utilizada-essa-analise/>> Acesso em 28 de Junho de 2023.

RIZWANUL FATTAH, I. M., ONG, H. C., MAHLIA, T. M., MOFIJUR, M., SILITONGA, A. S., ASHRAFUR RAHMAN, S. M., & AHMAD, A. State of the art of catalysts for biodiesel production. *Frontiers in Energy Research*, p. v. 18, 101. Jun 2020.

ROCHA, S., CARVALHO, E., SILVA, N., PACHECO, R., FILHO, L., GAIDZINSKI, R., SANTANA, A. Aspectos da composição do biodiesel e sua relação com a resistência a corrosão de ligas de alumínio. *Revista Univap*, v. 26, n. 51, p. 56–66. Ago 2020.

ROLL, A. A. *Óleo de canola e selênio orgânico para codornas de duplo propósito*. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Programa de Pós-Graduação em Zootecnia da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2012.

SAVI, E. *Avaliação do estágio de oxidação do biodiesel e caracterização de blendas diesel/biodiesel via métodos espectroscópicos*. 2017. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

SCABURI, G. R. *Utilização de resíduos de madeira candeia (*Eremanthus erythropappus*) como antioxidante para biodiesel*. 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) -

Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2017.

SEABRA JÚNIOR, E., DAL POZZO, D. M., & SANTOS, R. F. Estudo sobre a cultura de canola (*Brassica napus L.*) no contexto de culturas energéticas. *Acta Iguazu*, v. 6, n. 5, p. 140-146. Dez 2017.

SHOCK METAIS NÃO FERROSOS LTDA. Cobre eletrolítico. Disponível em: <<https://shockmetais.com.br/tabelas/cobre/plig>>. Acesso em 13 de Junho de 2023.

SILVA, F. F., TORRES, R. B., & AQUINO, I. P. Influência dos íons Cu^{2+} na estabilidade à oxidação do biodiesel de palma. *Resumo Expandido, Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana*, p. 1. 2014.

SILVA, F., BORGES, M., & FERREIRA, M. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, v. 22, n. 1., p. 94–103. Fev 1999.

SILVA, W. *Análise da estabilidade do biodiesel por meio de técnicas convencionais e não convencionais*. 2015. 155 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2015.

SOUZA, H. P. *Efeito da temperatura de solubilização no envelhecimento da liga de alumínio 6061*. 2006. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.

STANDARD TEST METHOD. *ASTM D6304: Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration*. Estados Unidos da América, 2021.

STANDARD TEST METHOD. *ASTMG1-03: Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. Estados Unidos da América, 2017.

SUOTA, M. J., SIMIONATTO, E. L., SCHARF, D. R., MOTTA, V., MOSER, D., OLIVEIRA, L. B., MEIER, H. F. Avaliação de característica de biodieseis de fontes

alternativas submetidos a condições de armazenamento diferenciada. *Revista Química Nova*, v. 41, n. 6., p. 648-655, Mar 2018.

TAVARES, T. S. *Estudo da corrosividade do aço microligado API X70 em contato com biodiesel de canola*. 2017. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Metalurgia) - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2017.

TAVARES, T., GAIDZINSKI, R., TAPANES, N. C., SANTANA, A. I., CRUZ, Y. R., & PEREZ, R. S. Corrosion study of biodiesel with different acidity levels on a microalloyed steel. *International Journal of Development Research*, v. 10, n. 07, p. 37896-37903. Jul 2020.

TAVARES, T., GAIDZINSKI, R., TAPANES, N. C., SANTANA, A. I., PINTO, W. C. L., MACEDO, M. I. F. *Corrosividade do biodiesel de girassol com diferentes níveis de acidez em contato com aço microligado*, *Revista Contemporânea*, v. 3, n. 7, 2023. ISSN 2447-0961

TRETER, J. & MACEDO, A. J. Catheters: a suitable surface for biofilm formation. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, p. 835- 842, Jan 2011.

UBRABIO. *Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB*. Disponível em: <<https://ubrablo.com.br/pnpb/>>. Acesso em 20 de Agosto de 2023.

UNESP & REDEFOR. *Módulo IV: Teoria da corrosão*. Disponível em: <<http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria%20-%20Corrosao.pdf/view>> *Universidade Tecnológica Federal do Paraná*. Acesso em 27 de Junho de 2023.

VASUDEVAN, P. T. & BRIGGS, M. Biodiesel production - current state of the art and challenges. *J Ind Microbiol Biotechnol*, v. 35, n. 5, p.421–430, Jan 2008.

WIEDENHÖFT, A. *Estudo do comportamento mecânico, metalúrgico e elétrico de juntas sobrepostas dissimilares da liga de cobre ASTM C110 e do alumínio AA6060-T5 produzidas pelo processo de soldagem por fricção e mistura mecânica (FSW) modificado*. 2018. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.