

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DALYELLI DE SOUZA SERQUEIRA MOURA

**AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE E
ESTABILIDADE OXIDATIVA DE
BIODIESEL EM CONDIÇÕES
SIMULADAS DE ARMAZENAMENTO**

Uberlândia/MG
2017

DALYELLI DE SOUZA SERQUEIRA MOURA

**“AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE E
ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL
EM CONDIÇÕES SIMULADAS DE
ARMAZENAMENTO”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação do Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito para obtenção do título
de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

**Uberlândia/MG
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

- M929a
2017 Moura, Dalyelli de Souza Serqueira, 1986
 Avaliação da corrosividade e estabilidade oxidativa do biodiesel em
 condições simuladas de armazenamento / Dalyelli de Souza Serqueira
 Moura. - 2017.
 114 f. : il.
- Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
 Pós-Graduação em Química.
 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.17>
 Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Antioxidantes - Teses. 3. Corrosão - Teses. 4.
 Cobre - Teses. I. Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza. II. Universidade
 Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
 Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 74/PPQUI.

DATA: 19/12/2017

DISCENTE: Dalyelli de Souza Serqueira Moura

MATRÍCULA: 11413QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação da corrosividade e estabilidade oxidativa de biodiesel em condições simuladas de armazenamento.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química de Produtos Naturais

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de métodos analíticos para o monitoramento da contaminação e degradação de biodiesel

Às quatorze horas do dia dezoito de dezembro do ano dois mil e dezessete, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Alex Domingues Batista, da(o) do Instituto de Química da UFU, Anizio Marcio de Faria, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal/UFU, Angerson Nogueira Nascimento, da Universidade Federal de São Paulo, Sandro Luiz Barbosa dos Santos, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

mantido

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Alex Domingues Batista

Prof. Dr. Angerson Nogueira Nascimento

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

Prof. Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos

Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Dedico este trabalho a minha pequena Alice,

ao meu esposo Wendell Luiz,

aos meus pais Dinamar e Daniel

e aos meus outros pais Marta e Luiz,

pelo amor e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela proteção e amor em todos os momentos da minha vida.

A minha pequenina Alice, que torna meu mundo infinito, ilumina os meus dias e que me demonstra todos os dias a possibilidade de ser melhor, acreditar e realizar um sonho cheio de amor.

Ao meu amado esposo Wendell Luiz, pelo incentivo, amor, companheirismo, dedicação, paciência e por sempre acreditar em mim.

Aos meus pais Dinamar e Daniel, e, Marta e Luiz, pelo incentivo e carinho em todos os momentos.

À minha irmã, Dayara pela torcida, amor e compreensão.

Aos meus queridos meninos Luiz Gustavo, Bruno Luiz, Luiz Eduardo, Davi Lucas e Maurício Luiz pelo amor incondicional e pela alegria imensa que cada um me proporciona.

Ao meu orientador prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz pela dedicação, ensinamento, paciência, amizade, disponibilidade e principalmente compreensão no momento mais importante da minha vida.

À todos os amigos do Nupe, pelo apoio dado, momentos de desesperos e outros de muitas risadas. Pelas muitas horas compartilhada ao longo desta caminhada. O meu muito obrigada à Mari, Gracy, Ana, Michelle, Poli Freire, Jéssica, Poly, Denise, Laíz, Dani, Pisqua, Rodrigo, Rafa, Thiago, Jonnys, Tormim, Jian, Dudu, André, Luiz, Weberson, que de alguma forma contribuíram para este trabalho e apoio emocional.

Às queridas mães do NuPe pelo ensinamento e compartilhamento diário.

À minha querida amiga Mônica pelo amor, ensinamentos e muita terapia.

Às minhas amigas do coração Mel, Jana e Lucas que de alguma forma aqueceram meus dias com abraços e companhias maravilhosas.

À secretária Mayta pelo pronto atendimento, conversas e dedicação sempre que foi preciso e sua amizade.

À CAPES pela bolsa concedida e apoio financeiro.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química pelos ensinamentos e amizade.

À Universidade Federal de Uberlândia pelo suporte institucional e instalações para a realização do trabalho.

À todos que contribuíram de alguma forma para a execução deste trabalho.

**“Eu não falhei, apenas descobri 10 mil maneiras
que não funcionam.”
(THOMAS EDISON)**

RESUMO

MOURA, Dalyelli de Souza Serqueira. **Avaliação da corrosividade e estabilidade oxidativa de biodiesel em condições simuladas de armazenamento.** 2017.114 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

Ésteres metílicos de ácidos graxos (que compõem biodiesel) são facilmente oxidados, devido às suas propriedades e composição química. As reações de degradação estão relacionadas a diversos fatores, dentre eles a estrutura da cadeia carbônica destes ésteres e a presença de íons metálicos. Esta tese teve como objetivo avaliar a corrosividade e estabilidade oxidativa de dois biodieseis (biodiesel metílico de soja – BMS e biodiesel metílico residual doméstico - BMR), em condições simuladas de armazenamento na ausência e presença dos antioxidantes terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT), propil-galato (PG) e curcumina. Para simular tais condições, ensaios de corrosão por imersão foram realizados com os biodieseis, aos quais foram imersas placas de aço carbono (1020) e de cobre, materiais encontrados em tanques de armazenamento e/ou no interior do motor. Os biodieseis analisados apresentaram-se de acordo com as especificações propostas pela ANP. A ordem de eficiência dos antioxidantes diferiu entre os biodieseis, sendo PG>Curcumina>BHT>TBHQ para o BMS e PG>BHT>Curcumina>TBHQ para o BMR. As propriedades índice de acidez (IA), índice de peróxido (IP) e estabilidade oxidativa (PI) foram medidas ao longo dos ensaios de corrosão, assim como foi determinada a taxa de corrosão. Os teores de IA não variaram significativamente ao longo dos 84 dias de experimento, com ou sem antioxidantes. A ordem de eficiência dos antioxidantes durante o período de exposição dos biodieseis ao aço carbono foi a mesma encontrada para a eficiência na estabilidade oxidativa do biodiesel. A taxa de corrosão diminuiu ao longo do ensaio de imersão, o que indicou o bloqueio da superfície da placa por produtos de oxidação ou antioxidantes. O cobre foi mais susceptível à corrosão pelo biodiesel, com valor de taxa de corrosão de 1,263 mpy, enquanto o aço carbono, nas mesmas condições, apresentou valor de 0,129 mpy. Dessa forma, conclui-se que os antioxidantes, de forma geral, atuaram como inibidores de corrosão em todos os ensaios, com maior eficiência do PG, havendo portanto uma correlação direta da estabilidade oxidativa com a eficiência na inibição da corrosão.

Palavras-chave: Antioxidante; Corrosão; Estabilidade Oxidativa; Cobre; Aço carbono.

ABSTRACT

MOURA, Dalyelli de Souza Serqueira. **Evaluation of the corrosiveness and oxidative stability of biodiesel under simulated storage conditions.** 2017.114 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

Fatty acid methyl esters (biodiesel) are easily oxidized due to their properties and chemical composition. The degradation reactions are related to several factors, among them the carbonic chain structure of these esters and the presence of metallic ions. This thesis aimed to evaluate the corrosiveness and oxidation stability of two biodiesel (soybean methyl biodiesel – BMS and recycled cooking oil methyl biodiesel - BMR), under simulated storage conditions in absence and presence of the antioxidants tert-butylhydroquinone (TBHQ), butylhydroxytoluene (BHT), propylgallate (PG) and curcumin. To simulate such conditions, immersion corrosion tests (ASTM) were performed with the biodiesels, to which were immersed coupons of carbon steel (1020) and copper, materials found in storage tanks and/or inside engines. The analyzed biodiesels were within the Brazilian regulatory agency ANP specifications. The efficiency order of antioxidants differed between the biodiesels, PG>Curcumin>BHT>TBHQ for BMS and PG>BHT>Curcumina>TBHQ for BMR. The properties acid index (IA), peroxide index (IP) and oxidation stability (PI) were measured during the corrosion tests, as well as the corrosion rate. The IA values did not vary significantly during the 84 days of experiment, with or without antioxidants. The efficiency order of the antioxidants during the exposure to carbon steel was the same found for the oxidation stability measurements of both biodiesels. The corrosion rate diminished during the corrosion test, which indicated blockage of the metallic surface by oxidation products or antioxidants. Copper was more susceptible to corrosion by biodiesel, with a corrosion rate of 1.263 mpy, while carbon steel, under the same conditions, presented the value of 0.129 mpy. Therefore, it can be concluded that antioxidants, in a similar way, acted as corrosion inhibitors in all tests, with higher efficiency to PG, and it was found a direct correlation between oxidation stability and efficiency in corrosion inhibition.

Keywords: Antioxidant; Corrosion; Oxidation stability; Copper, Carbon steel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Reação esquemática de transesterificação.....	27
Figura 2- Reações que ocorrem no processo de transesterificação.....	28
Figura 3- Esquema resumido da autoxidação de ácidos graxos insaturados.....	30
Figura 4- Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat.....	31
Figura 5- Estrutura química dos antioxidantes mais utilizados.....	33
Figura 6- Mecanismo da reação para antioxidantes primários.....	33
Figura 7- Fórmula estrutural da curcumina.....	35
Figura 8- Fluxograma geral da produção de biodiesel.....	44
Figura 9- Processo de produção de biodiesel: Transesterificação, separação de fases e lavagem do biodiesel.....	44
Figura 10- Biodieseis na presença e ausência dos antioxidantes (1-BMRB, 2-BMRP, 3-BMRT, 4-BMRC, 5-BMR, 6-BMSB, 7-BMSP, 8-BMST, 9-BMSC, 10-BMS).....	45
Figura 11- Placas de aço-carbono 1020 e placas de cobre.....	46
Figura 12 – Aparelho Rancimat 873.....	49
Figura 13 - Viscosímetro ISL utilizado para análise	50
Figura 14- Equipamento para determinação do ponto de fulgor.....	51
Figura 15- Estabilidade oxidativa dos biodieseis com e sem antioxidantes (diferentes concentrações).....	57
Figura 16- Estabilidade oxidativa para o BMS puro e aditivado com 300 ppm de antioxidante.....	59
Figura 17- Estabilidade oxidativa do BMS puro e aditivado com 300 ppm dos antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.....	63
Figura 18- Índice de peróxido para o BMS puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes.....	65
Figura 19- Índice de peróxido para o BMS puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.....	67
Figura 20- Estabilidade oxidativa para o biodiesel puro (BMR) e aditivado (BMRT, BMRC, BMRB, BMRP).....	71
Figura 21- Estabilidade oxidativa para o biodiesel puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.....	73
Figura 22- Índice de peróxido para o biodiesel puro e aditivado	76

Figura 23- Índice de peróxido para o biodiesel puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.....	77
Figura 24- Perda de massa do aço carbono, durante os ensaios de corrosão: (a) BMS e (b) BMR.....	80
Figura 25- Taxa de corrosão inicial e final para BMS e BMR.....	82
Figura 26- Micrografia da placa de aço carbono A1020 (A) antes e após imersão no BMS (B), BMST (C), BMSC (D), BMSB (E) e BMSP (F).....	84
Figura 27- Micrografia da placa de aço carbono A1020 (A) antes e após imersão no BMR (B), BMRT (C), BMRC (D), BMRB (E) e BMRP (F).....	85
Figura 28- Estabilidade oxidativa para o biodiesel puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de cobre.....	89
Figura 29- Comparativo entre os valores de PI para os ensaios de imersão em cobre.....	90
Figura 30- Índice de peróxido para o biodiesel puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de cobre.....	92
Figura 31- Índice de acidez para os ensaios de imersão com aço carbono e o cobre.....	94
Figura 32- Taxa de corrosão para cobre, imerso em BMR puro e aditivado.....	95
Figura 33- Taxa de corrosão para os ensaios de imersão com aço carbono e cobre.....	96
Figura 34- Micrografia da placa de cobre (A) antes e após imersão no BMR (B), BMRT (C), BMRC (D), BMRB (E) e BMRP (F).....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações e valores propostos pela ANP.....	23
Tabela 2 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em outubro de 2016.....	24
Tabela 3 - Composição de ácidos graxos mais comuns de óleos e gorduras).....	25
Tabela 4 - Composição química do biodiesel obtido a partir do óleo de soja e residual.....	26
Tabela 5 - Composição química aço carbono A1020.....	46
Tabela 6 - Caracterização físico-química das amostras BMS e BMR.....	54
Tabela 7 - Valores de PI (h) obtidos para o BMS puro e com 300 ppm de antioxidantes.....	59
Tabela 8 - Valores de PI (h) obtidos para o BMS puro e com 300 ppm de antioxidantes, durante o teste de imersão com aço carbono.....	62
Tabela 9 - Índice de peróxido (mEq/1000 g) obtidos para o BMS puro e com 300 ppm de antioxidantes.....	65
Tabela 10 - Índice de peróxido (mEq/1000 g) obtidos para o BMS puro e com 300 ppm de antioxidantes, ao longo da exposição ao aço carbono A1020.....	66
Tabela 11 - Índice de acidez (mgKOH/g) para biodiesel puro e com 300 ppm de antioxidantes.....	68
Tabela 12 - Índice de acidez (mgKOH/g) para biodiesel puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.....	69
Tabela 13 - Valores de PI (h) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes.....	70
Tabela 14 - Valores de PI (h) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.....	73
Tabela 15 - Valores de índice de peróxido (mEq /1000 g) obtidos para o BMR puro e com antioxidantes.....	75
Tabela 16 - Valores de índice de peróxido (mEq /1000 g) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.....	77
Tabela 17 - Índice de acidez (mgKOH/g) para biodiesel puro e com 300 ppm de antioxidantes.....	78
Tabela 18 - Índice de acidez (mgKOH/g) para biodiesel puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.....	79
Tabela 19 - Taxa de corrosão (mpy) do aço carbono A1020, imerso em BMS e em BMR.....	81

Tabela 20 - Análise elementar da superfície de aço carbono (% peso) expostos ao BMS.....	86
Tabela 21 - Análise elementar da superfície de aço carbono (% peso) expostos ao BMR.....	86
Tabela 22 - Valores do PI (h) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de cobre.....	88
Tabela 23 - Valores de índice de peróxido (mEq/1000 g) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença cobre.....	91
Tabela 24 - Valores de índice de acidez (mg KOH/g) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de cobre.....	93
Tabela 25 - Taxa de corrosão do cobre, imerso em BMR.....	95
Tabela 26 - Análise elementar da superfície de cobre (% peso) expostos ao BMR.....	99

LISTA DE SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

BHA: butil-hidroxianisol.

BHT: butil-hidroxitolueno.

BMS: Biodiesel metílico de soja.

BMSB: Biodiesel metílico de soja acrescido butil-hidroxitolueno.

BMSC: Biodiesel metílico de soja acrescido curcumina.

BMSP: Biodiesel metílico de soja acrescido propil-galato.

BMST: Biodiesel metílico de soja acrescido *t*-butil-hidroxiquinona.

BMR: Biodiesel metílico residual.

BMRB: Biodiesel metílico residual acrescido butil-hidroxitolueno.

BMRC: Biodiesel metílico residual acrescido curcumina.

BMRP: Biodiesel metílico residual acrescido propil-galato.

BMRT: Biodiesel metílico residual acrescido *t*-butil-hidroxiquinona.

CDC: Calorimetria diferencial convencional.

DTBHQ: 2,5-di-terc-butil hidroquinona

DRX: difratogramas de raio X

EES: espectroscopia por energia dispersiva

EN: Norma Europeia.

IA: Índice de acidez.

IB: Ionol BF200.

IP: Índice de peróxido.

NBR: Norma brasileira.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

OBPA: Octilato butilato difenil amina.

PDSC: Calorimetria exploratória diferencial pressurizada.

PI: Período de indução.

PG: Propil-galato.

PY: Pirogalol.

RANP: Resolução Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

RMN: Ressonância magnética nuclear.

TBHQ: *t*-butil-hidroxiquinona.

TBQ: terc-butil-quinona.

TBP: terc-butil fenol.

UV: Ultra violeta

α -T: α -tocoferol.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo Geral.....	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Biodiesel	22
3.1.1 Obtenção do Biodiesel	27
3.2 Oxidação do Biodiesel	28
3.2.1 Reações Hidrolíticas (Lipolítica)	29
3.2.2 Reações de foto-oxidação.....	29
3.2.3 Reações de auto-oxidação	30
3.3 Antioxidantes	32
3.3.1 Antioxidantes Sintéticos.....	32
3.3.2 Antioxidantes Naturais.....	34
3.3.3 Efeito dos Antioxidantes no Biodiesel	35
3.4 Corrosividade do Biodiesel.....	38
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.1 Obtenção do Biodiesel	43
4.2 Adição de Antioxidantes e Armazenamento dos Biodieseis	45
4.2.1 Avaliação da estabilidade oxidativa	45
4.2.2 Avaliação da corrosividade do biodiesel	45
4.2.3 Morfologia da superfície metálica	47
4.3 Caracterização Físico-Química dos Biodieseis.....	48
4.3.1 Índice de Acidez.....	48
4.3.2 Estabilidade Oxidativa	48
4.3.3 Massa Específica	49
4.3.4 Viscosidade Cinemática	49
4.3.5 Ponto de Fulgor	50
4.3.6 Glicerina Livre e Total	51
4.3.6.1 Determinação de glicerina livre	51
4.3.6.2 Determinação de glicerina total	52
4.3.7 Índice de Peróxido.....	53

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 Caracterização físico-química dos biodieseis	54
5.2 Efeito dos Antioxidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel	56
5.3 Ensaio de Corrosão com Aço Carbono A1020	58
5.3.1 Biodiesel Metílico de Soja	58
5.3.1.1 Avaliação da Estabilidade Oxidativa	58
5.3.1.2 Avaliação do Índice de Peróxido	64
5.3.1.3 Avaliação do Índice de Acidez.....	68
5.3.2 Biodiesel Metílico de Óleo Residual.....	70
5.3.2.1 Avaliação da Estabilidade Oxidativa	70
5.3.2.2 Avaliação do Índice de Peróxido	74
5.3.2.3 Avaliação do Índice de Acidez.....	78
5.3.3 Corrosividade do Biodiesel em Aço Carbono A1020	79
5.3.4 Morfologia da Superfície do Aço Carbono A1020	83
5.4 Ensaio de Corrosão com Cobre	87
5.4.1 Avaliação da Estabilidade Oxidativa	88
5.4.2 Avaliação do Índice de Peróxido	91
5.4.3 Avaliação do Índice de Acidez.....	92
5.4.4 Corrosividade do BMR no cobre	95
5.4.5 Morfologia da Superfície do cobre.....	98
6 CONCLUSÃO.....	101
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

Biocombustíveis são derivados de biomassa, considerados renováveis devido à origem de sua matéria-prima e apresentam potencial entre as fontes de energia alternativas. O biodiesel se enquadra dentro dessas fontes, sendo um combustível que consiste em uma mistura de monoésteres alquílicos (saturados e insaturados), provenientes da transesterificação de oleaginosas vegetais e/ou gorduras animais (BRASIL, 2005).

Os principais fatores que determinam as características dos biodieseis são as longas cadeias de ésteres derivados de ácidos carboxílicos, composição desses diferentes ésteres e o seu grau de insaturação. Essas características o diferenciam do diesel, tornando-o susceptível a processos de oxidação, levando à alteração de suas propriedades ao longo do tempo (WAZILEWSKI et al., 2013).

A estabilidade oxidativa é um fator que relaciona a resistência do biodiesel à oxidação. É um dos critérios mais importantes, relacionando qualidade ao período de armazenamento. Depende de alguns agentes que aceleram a degradação do biodiesel como a água, oxigênio, temperatura, luz e metais. A degradação por oxidação produz compostos (cetonas, aldeídos, ácidos, polímeros, dímeros, entre outros) que comprometem as propriedades do biodiesel, prejudicando a qualidade deste, e o desempenho do motor (PULLEN e SAEED, 2012).

A medida do período de indução (PI) é efetuada pelo método Rancimat, descrito na EN 14112, requerendo PI mínimo de 8 h a 110 ° C. Esse método consiste em acelerar o processo oxidativo da amostra, passando um fluxo constante de ar a temperatura elevada. A autooxidação promove reações radicalares envolvendo as estruturas insaturadas dos ésteres de ácidos carboxílicos (KNOTHE, 2007).

Com a finalidade de retardar ou inibir o processo oxidativo, são empregados compostos denominados antioxidantes. Esses compostos ocorrem naturalmente em óleos vegetais, como por exemplo, os tocoferóis, que podem ser consumidos durante o processo de refino ou tratamento dos óleos. A composição química do biodiesel está relacionada com a de sua matéria prima, podendo conter pequena ou nenhuma quantidade de antioxidantes naturais (McCORMICK et al., 2007).

Os antioxidantes comerciais mais utilizados são o terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), propil-galato (PG) e o

pirogalol (PY). São considerados compostos primários por promoverem a remoção dos radicais livres formados durante o processo de autooxidação, com a doação de um hidrogênio da sua estrutura fenólica (RAMALHO e JORGE, 2006).

O biodiesel apresenta baixa estabilidade oxidativa, fator que altera sua qualidade e aumenta a possibilidade de reações corrosivas. É mais higroscópico do que o diesel, assim, a água absorvida, ou até mesmo a produzida no processo de transesterificação, pode favorecer a corrosão metálica dos materiais em contato com este combustível. A instabilidade do biodiesel é mais agravada quando em contato com o metal.

O combustível entra em contato com vários metais desde o armazenamento ao seu uso final. Na literatura ainda há poucos trabalhos conduzindo informações referentes a corrosividade do biodiesel, ou por mistura biodiesel/diesel. Assim, como a estabilidade oxidativa, a corrosividade depende da composição química do biodiesel, ambos processos alteram as suas propriedades iniciais (MARU et al., 2009).

Os estudos de corrosão incluem técnicas gravimétricas, como as normas ASTM G1 (2003) e ASTM G31 (2004), e eletroquímicas, como polarização potenciométrica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os gravimétricos envolvem avaliação da perda de massa, possibilitando obter a taxa de corrosão e avaliação da morfologia da superfície metálica por técnicas de microscopia. A determinação desses fatores é de extrema importância para avaliar o material mais favorável ao contato com o biodiesel (TAN et al., 2011).

Os materiais, como bronze, latão, cobre, zinco, chumbo, estanho, ferro e níquel, são considerados catalisadores do processo oxidativo, enquanto que alumínio, aço carbono e aço inoxidável são compatíveis com o biodiesel (KAUL et al., 2007). É crescente o número de estudos que envolvem fatores relacionados ao processo oxidativo, corrosivo e a relação destes com os antioxidantes (FAZAL et al., 2017).

Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo investigar as propriedades do biodiesel, na presença e ausência de antioxidantes, quando exposto ao aço carbono e cobre. Os testes foram realizados pelo ensaio de imersão estática das placas metálicas em biodiesel durante o período de 84 dias à temperatura ambiente. As propriedades estudadas do biodiesel foram estabilidade oxidativa, índice de acidez e índice de peróxido, enquanto que também foi avaliada a taxa de corrosão das placas nos ensaios.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel, na ausência e presença de antioxidantes, submetido a ensaios de corrosão por imersão empregando materiais metálicos (aço-carbono e cobre), a fim de se verificar a corrosividade do biodiesel em função do tempo e avaliar o processo de corrosão das peças por ensaios de perda de massa. Os biodieseis metílicos investigados são derivados de óleos de soja (BMS) e residual de cozinha (BMR). Os principais parâmetros avaliados são estabilidade oxidativa, índice de acidez e índice de peróxido.

2.2 Objetivos Específicos

- Análises de estabilidade oxidativa dos biodieseis puros e aditivados, através do método de Rancimat (Norma EN 14112);
- Avaliação da compatibilidade e da corrosividade dos biodieseis obtidos (na ausência e presença de aditivos) através de ensaios de corrosão por imersão empregando aço-carbono e cobre;
- Obtenção das taxas de corrosão dos materiais metálicos ao longo dos ensaios por imersão em função da perda de massa das placas.
- Avaliação do efeito de diferentes antioxidantes nos ensaios de corrosão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

O uso de biocombustíveis tem se tornado uma alternativa viável para minimizar os danos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis. O desenvolvimento de estudos e aplicações de combustíveis, produzidos a partir de fontes renováveis, é de interesse econômico, político, social e ambiental, justificado pela necessidade de suprir a demanda energética (DORIAN, 2006).

Os biocombustíveis derivam de biomassa e são utilizados a fim de somar ou substituir gradativamente os combustíveis fósseis. O diesel de petróleo é o combustível produzido, quantitativamente, em maior volume. Esse fato deve-se ao grande número de veículos ciclomotores utilizados no setor de transportes (LUE et al., 2001).

Na literatura são citadas várias definições para biodiesel que podem ser melhor descrita pela Lei nº 11.097/2005, na qual o biodiesel é qualquer “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (BRASIL, 2005).

Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 45, de 25.8.2014, biodiesel é “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal” e, além desta definição, ainda se faz necessário o atendimento das especificações contidas no regulamento proposto nesta resolução (ANP, 2014).

No Brasil a regulamentação do biodiesel, quanto à qualidade, preço e oferta se dá pela ANP. Através da lei nº 11.097/2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira, inicialmente com a adição de 2 % de biodiesel ao diesel de petróleo, entre os anos de 2005 e 2007. Para os demais anos, fica estabelecido a variação até 30 % (B30), sendo que a lei prevê antecipação de prazos (ANP, 2016a).

As misturas de biodiesel no diesel são denominadas *blend*, assim a mistura de X % de biodiesel no diesel são representadas por BX. Para o B100 (biodiesel puro), são propostas especificações de acordo com o regulamento técnico ANP nº 3, tratado na Resolução ANP nº 45/2014, demonstradas na Tabela 1 (ANP, 2014; ANP, 2016a).

Tabela 1- Especificações e valores propostos pela ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITES
Aspecto	-	-
Massa Específica a 20° C	Kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40° C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de Fulgor, mín. ⁽¹⁾	°C	100,0
Teor de Éster, mín. ⁽²⁾	% massa	96,5
Cinzas Sulfatadas, máx. ⁽³⁾	% massa	0,020
Enxofre Total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx. ⁽¹⁾	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx. ⁽¹⁾	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50° C, máx. ⁽³⁾	-	1
Número Cetano ⁽³⁾	-	Anotar
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.	°C	Máx. 19 °C
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol Livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol Total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,70
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo ⁽¹⁾	g/100g	Anotar
Estabilidade à Oxidação, 110° C, mín. ⁽¹⁾	h	8

Nota: ⁽¹⁾ Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol; ⁽²⁾ Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica; ⁽³⁾ Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

FONTE: ANP, 2014.

O mercado nacional está vinculado à quantidade estipulada para a adição de biodiesel ao diesel, segundo a resolução da ANP nº 30 este valor pode variar até 30 %. De acordo com a lei nº 13.033 de 2014, a quantidade estipulada desde novembro de 2014 é de 7 % de biodiesel no diesel, no entanto a lei nº 13.263 de 2016 alterou a primeira, estipulando que a partir de março de 2017, o óleo diesel passou a ter, obrigatoriamente, o percentual de 8 % de biodiesel (ANP, 2016a; BRASIL, 2016).

O biodiesel pode ser obtido a partir de diversas fontes oleaginosas dentre as quais se destacam os óleos de soja, amendoim, dendê, girassol, algodão, babaçu, pequi, pinhão manso, mamona, colza, além dos óleos derivados de frituras (residuais de cozinha) e gordura bovina, suína e de aves.

A ANP disponibiliza boletins mensais referente a produção de biodiesel que constam as matérias-primas utilizadas em cada região do país, que estão listados na Tabela 2. Através destas informações é notório o uso de óleo de soja, como principal matéria-prima, em todo território nacional (ANP, 2016b).

Tabela 2- Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em outubro de 2016.

Matéria-Prima	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	86,59 %	51,17%	83,30 %	58,30 %	74,74%
Gordura Bovina	13,41 %	24,35 %	6,15 %	26,28 %	16,27 %
Óleo de Algodão	-	5,92 %	3,12 %	2,32 %	-
Outros Materiais Graxos	-	18,53 %	7,00 %	10,54 %	4,08 %
Óleo de Fritura Usado	-	0,03 %	0,16 %	2,36 %	0,95 %
Gordura de Porco	-	-	0,03 %	0,20 %	1,79 %
Gordura de Frango	-	-	0,25 %	-	1,11 %
Óleo de Palma/Dendê	-	-	-	-	-
Óleo de Colza/Canola	-	-	-	-	1,06 %

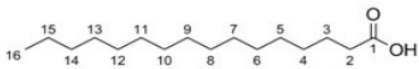
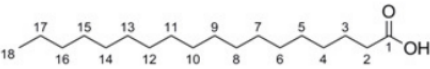
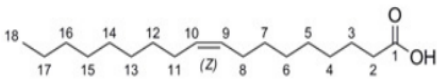
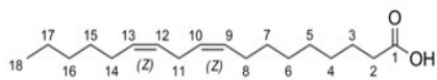
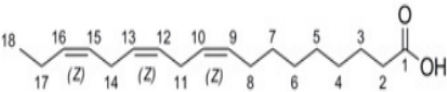
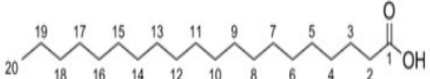
Fonte: ANP.

Os óleos vegetais e gorduras animais são produtos da biossíntese de triglicerídeos, que são ésteres de cadeias longas, resultantes da reação de ácidos carboxílicos e glicerol (propano-1,2,3-triol). As cadeias destes ésteres derivados dos ácidos carboxílicos contêm de 4 a 30 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação e posições das

insaturações. Essas diferenças, juntamente com a quantidade de cada éster, distingue um óleo e/ou gordura de outro (ALMEIDA, 2007; REZENDE et al., 2006).

Como visto na Tabela 2, o óleo de soja ainda é a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel. O rendimento e a composição química deste óleo estão condicionados a safra, armazenamento (grãos e óleo), método de extração e outros fatores agroindustriais. A Tabela 3 lista os principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras (JORGE et al., 2005; SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; KOBORI e JORGE, 2005).

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos mais comuns de óleos e gorduras).

Ácido Graxo	Nomenclatura	Estrutura
Palmítico	Hexadecanóico (C16:0)	
Estearico	Octadecanóico (C18:0)	
Oléico	Cis-9-octadecanóico (C18:1)	
Linoléico	Cis-9, cis-12-octadecanóico (C18:2)	
Linolênico	Cis-9, cis-12, cis-15-octadecanóico (C18:3)	
Araquídico	Eicosanóico (C20:0)	

Fonte: JORGE et al., 2005; SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; KOBORI e JORGE, 2005.

Os ácidos graxos insaturados favorecem a degradação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais, principalmente os ácidos oléico, linoléico e linolênico. Sendo assim,

ácidos poli-insaturados são susceptíveis a rancidez oxidativa (GIESE, 1996). A Tabela 4 lista a composição química do biodiesel de soja e óleo residual (derivado de frituras domésticas e industriais), (SERQUEIRA et al., 2014).

Tabela 4- Composição química do biodiesel obtido a partir do óleo de soja e residual.

Ácido Graxo	Composição (%) Biodiesel de Soja	Composição (%) Biodiesel Residual
Láurico (C12:0)	n.d.	0,10±0,01
Mirístico	0,40±0,02	0,30±0,02
Palmítico (C16:0)	11,8±0,1	22,1±0,1
Estearico (C18:0)	4,30±0,03	2,60±0,10
Oléico (C18:1)	24,2±0,3	14,5±0,1
Linoléico (C18:2)	54,1±0,1	58,7±0,1
Linolênico (C18:3)	3,5±0,1	1,60±0,04
Araquídico (C20:0)	0,60±0,04	n.d.
Gondóico (C20:1)	0,40±0,01	n.d.
Beénico (C22:0)	0,70±0,02	0,10±0,01
Σ saturados	17,8±0,1	25,2±0,1
Σ monoinsaturados	24,6±0,3	14,5±0,1
Σ poli-insaturados	57,6±0,1	60,3±0,1

Fonte: (SERQUEIRA et al., 2014).

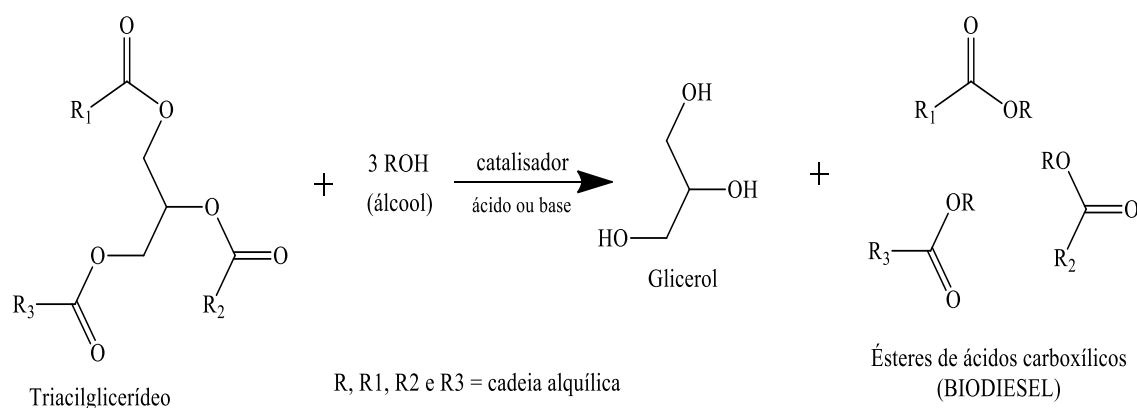
Como os ácidos poli-insaturados favorecem a degradação dos óleos e biodieseis, ao observar a Tabela 4 (com os valores referenciados) é notório que o biodiesel residual degradaria mais rápido em relação ao biodiesel de soja, quando se analisa o somatório dos ácidos poli-insaturados. No entanto, se observássemos apenas os monoinsaturados, o biodiesel de soja estaria mais susceptível às reações de degradação. Quanto mais insaturados presentes na amostra, maior a facilidade de ocorrência das reações oxidativas.

3.1.1 Obtenção do Biodiesel

Visando diminuir a viscosidade dos óleos e gorduras para uso como combustíveis, diversos processos são aplicados. Dentre os quais os processos transesterificação e craqueamento apresentam destaque. O mais utilizado industrialmente é a transesterificação com álcool de cadeia curta (MENEGETTI et al., 2013; PINTO et al., 2005).

De forma geral, o processo de transesterificação consiste na reação de triglicerídeos com álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador (base de metais alcalinos ou ácidos fortes), resultando na mistura de ésteres e glicerol, como demonstrado na Figura 1.

Figura 1 – Reação esquemática de transesterificação.

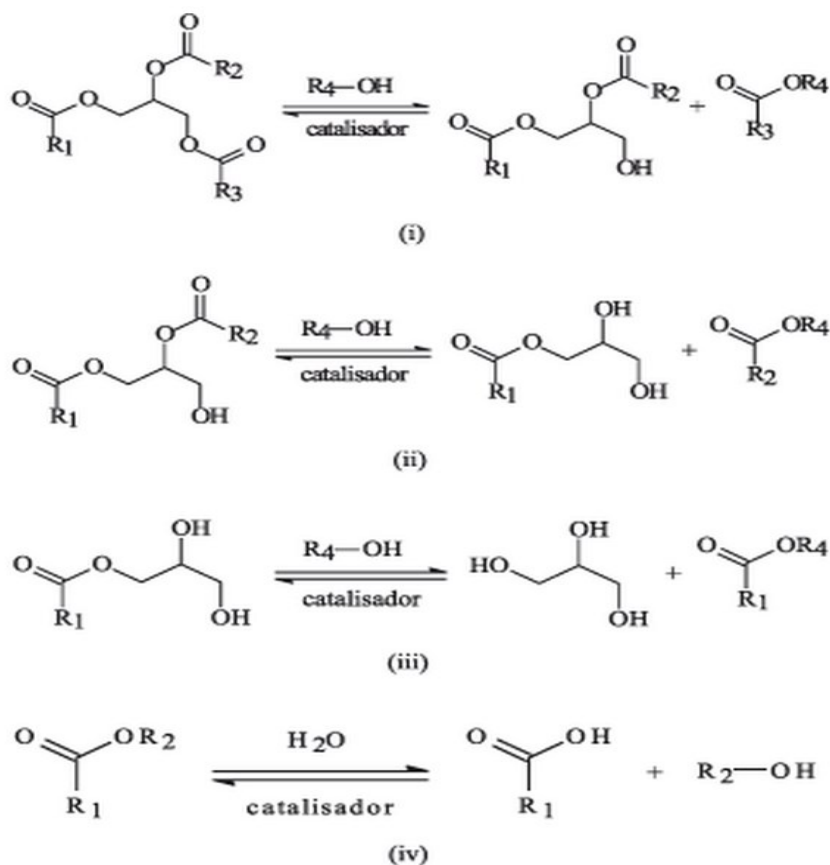


A transesterificação é composta por reações reversíveis, em que são formados compostos intermediários (diglicerídeos e monoglicerídeos). Como se trata de reações reversíveis usa-se excesso do agente transesterificante (álcool de cadeia curta), para se obter melhor rendimento da mistura de ésteres. A Figura 2 ilustra as reações intermediárias que ocorrem para a formação do biodiesel, em que pode-se verificar a formação de diglicerídeos e éster (i), monoglicerídeos e éster (ii), formação de éster e glicerol (iii) e formação de ácidos carboxílicos a partir dos ésteres na presença de água (iv), (SUAREZ, et al., 2007).

A composição química da mistura de ésteres formada está diretamente ligada às cadeias alquílicas e suas insaturações (grau e posição) dos triacilglicerídeos. O biodiesel é constituído de uma mistura de ésteres saturados, insaturados e poli-insaturados, o tornando facilmente oxidável (em relação ao diesel de petróleo). A rancidez oxidativa

ocorre por diferentes processos, dentre estes a auto-oxidação e a termo-oxidação se destacam (BOUAID et al., 2007).

Figura 2 – Reações que ocorrem no processo de transesterificação (SUAREZ, et al., 2007).



3.2 Oxidação do Biodiesel

A estabilidade oxidativa do biodiesel vem sendo bastante estudada, no entanto, o estudo da degradação de óleos e gorduras é de longa data. O biodiesel apresenta composição química semelhante à sua matéria prima, tornando possível fundamentar a degradação oxidativa às pesquisas existentes de óleos e gorduras (KAPILAN et al., 2009).

Os compostos insaturados presentes em biodiesel e óleos, estão sujeitos a oxidação a temperatura ambiente, tornando-os instáveis durante o armazenamento e podendo ser oxidado lentamente pelo oxigênio atmosférico e afetado pela presença de luz, contato com metais, umidade e elevada temperatura (BARRETO et al., 2012; JAIN E SHARMA, 2011a).

Bondioli et al. (2003) observaram alterações na qualidade do biodiesel metílico e suas misturas, quando armazenado por um longo período. Dentre as características alteradas destacam a viscosidade, o índice de peróxido e a medida da estabilidade oxidativa. Em outro trabalho, relataram a formação de possíveis produtos (ácidos, cetonas, aldeídos, entre outros) que alteram a qualidade do biodiesel durante o processo de oxidação, demonstrando que essas reações ocorrem em diferentes velocidades, e os problemas relacionados à injeção deste combustível oxidado (BONDIOLI et al., 2004).

O biodiesel é obtido a partir de óleos vegetais e/ou gorduras, este apresenta como característica a facilidade à oxidação. Dentre os diferentes mecanismos das reações de oxidação destacam-se os hidrolíticos, fotoxidação e autooxidação, descritas sucintamente a seguir.

3.2.1 Reações Hidrolíticas (Lipolítica)

Reação ocasionada pela ação de enzimas ou por agentes químicos, como ácidos e bases, em éster de ácidos graxos poliinsaturados. Essa reação pode ser catalisada na presença de calor e umidade. Uma molécula de triglicerídeo é hidrolisada formando diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol. Em cada etapa são liberados ácidos graxos (RAMALHO E JORGE, 2006).

3.2.2 Reações de foto-oxidação

Essa reação é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila e compostos heme - ocorre naturalmente em óleos, mioglobina, rivo flavina e outros), que absorvem a energia luminosa. A energia absorvida é transferida ao oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$), que reage muito mais rápido (RAMALHO E JORGE, 2006).

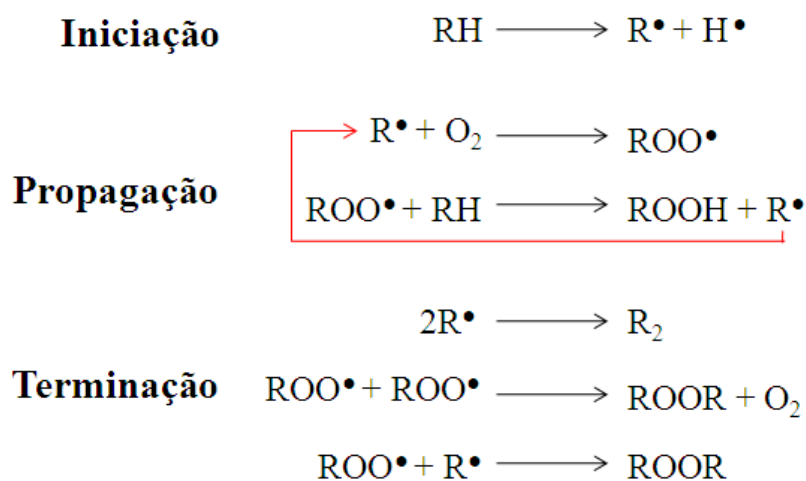
Por reação de adição, o oxigênio singlete reage com as ligações duplas, formando hidroperóxidos diferentes dos formados na ausência de luz e sensibilizadores, que se degradam posteriormente originando aldeídos, álcoois, hidrocarbonetos (RAMALHO E JORGE, 2006; BERGER E HAMILTON, 1995).

3.2.3 Reações de auto-oxidação

Esta reação é a principal em óleos e gorduras, e consequentemente em biodiesel. O processo ocorre através de sucessivas reações radiculares dos ácidos graxos e oxigênio, resumidamente ocorre em três etapas: iniciação, propagação e término, ilustrado na Figura 3 (FERRARI e SOUZA, 2009; RIBEIRO E SERAVALLI, 2004; RAMALHO e JORGE, 2006).

Na etapa de iniciação, em condições favorecidas por luz e calor, ocorre a formação de radicais livres de ácidos graxos devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico. Na etapa de propagação, os radicais livres, susceptíveis ao ataque de oxigênio, são convertidos em outros radicais como peróxidos ($\text{ROO}\cdot$) e hidroperóxidos (ROOH). Nesta etapa os radicais livres são propagadores da reação e o processo se torna autocatalítico. A etapa de terminação corresponde à oxidação do triglicerídeo, originando compostos secundários como aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, dímeros e polímeros (RAMALHO e JORGE, 2006).

Figura 3- Esquema resumido da autooxidação de ácidos graxos insaturados (RAMALHO e JORGE, 2006).



Nota: RH - ácido graxo insaturado; $\text{R}\cdot$ - radical livre; $\text{ROO}\cdot$ - radical peróxido e ROOH - hidroperóxidos.

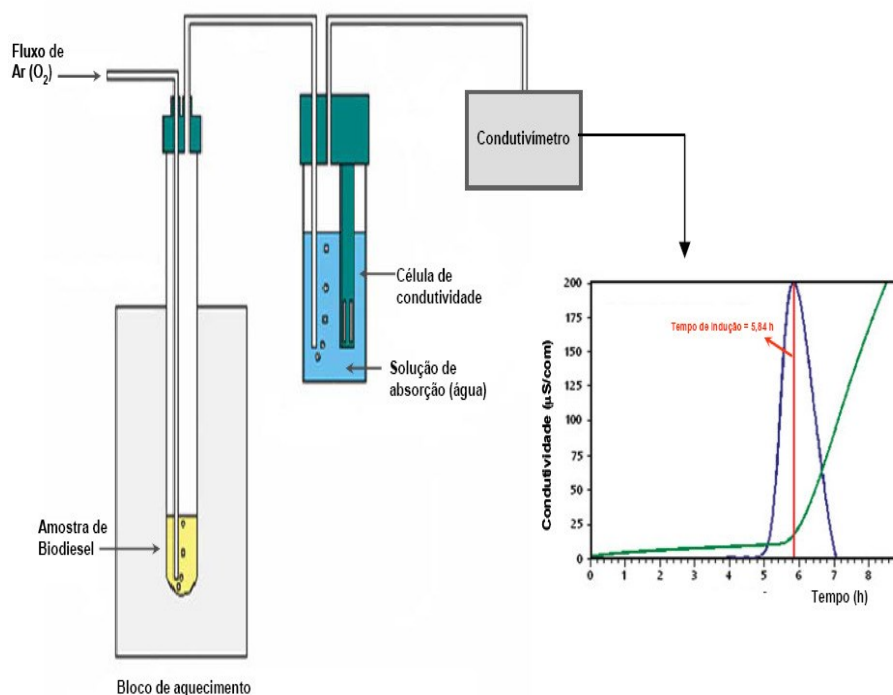
O acompanhamento da estabilidade oxidativa é de grande importância para o controle de qualidade do biodiesel. Várias técnicas e metodologias são citadas na literatura, como o PetroOXY, calorimetria diferencial convencional (CDC), calorimetria

exploratória diferencial pressurizada (PDSC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), método de estufa, espectroscopia de infravermelho e Rancimat.

A técnica regulamentada pela ANP é denominada Rancimat e determinada de acordo com as normas EN 14112 e EN 15751, que consiste em acelerar a degradação da amostra na presença de ar atmosférico e elevada temperatura. A amostra é exposta a uma vazão de 10 L/h à 110 ° C, tal como é ilustrado na Figura 4 o funcionamento do equipamento (ANP, 2014).

O gráfico obtido pela medida da estabilidade oxidativa demonstra um súbito aumento na condutividade da solução aquosa, gerada pela decomposição térmica do biodiesel. Este início do processo de oxidação, medido em horas, é denominado período de indução (PI), esta avaliação é totalmente automática. Acima deste ponto, é constatado um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido e da formação de compostos voláteis, produzindo produtos secundários (DANTAS, 2010). De acordo com as regulamentações da ANP, esse período deve ser no mínimo 8 h (ANP, 2014).

Figura 4 – Esquema de funcionamento do equipamento Rancimat (DANTAS, 2010).



Para minimizar a auto-oxidação de óleos, gorduras e biodiesel e, consequentemente aumentar o período de indução, bloquear a formação de radicais e

todos os fatores que desencadeiam essa reação, são acrescentados aditivos às substâncias (antioxidantes). Além disso, outras providências como manter as amostras em contato mínimo ou nenhum com o ar atmosférico, evitar contato da amostra com a luz, temperatura e presença de metais, retardariam o processo oxidativo.

3.3 Antioxidantes

O processo de oxidação pode ser retardado com o uso de aditivos, dentre os quais destacam-se os antioxidantes empregados na indústria alimentícia, fármaco, lubrificantes, produtos petroquímicos, em combustíveis e outras. Adicionados em pequena quantidade podem aumentar a estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e biodiesel (RODRIGUES FILHO, 2010).

Os antioxidantes são classificados como sintéticos e naturais, divididos em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e mistos (RAMALHO e JORGE, 2006). Esses aditivos podem melhorar as propriedades existentes e controlar as indesejáveis. No processo de auto-oxidação, os antioxidantes atuam na etapa de iniciação, formação dos radicais livres, removendo-os do meio reacional. Na foto-oxidação reage na etapa de propagação, correspondente à formação de hidroperóxidos (LITWINIENKO et al., 1999).

3.3.1 Antioxidantes Sintéticos

Os antioxidantes mais utilizados na indústria alimentícia para retardar a degradação lipídica são: butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), (LEE et al., 2005). Estes compostos são considerados primários, apresentando em sua estrutura um ou mais substituinte hidroxílico, representados por suas estruturas na Figura 5.

Antioxidantes primários atuam promovendo a remoção ou a inativação dos radicais livres formados no início do processo de degradação, através da retirada de hidrogênio, interrompendo a reação em cadeia. Como demonstrado na Figura 6, o átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é separado mais facilmente pelos radicais livres R^\cdot e ROO^\cdot , que os hidrogênios dos ésteres de ácidos graxos insaturados. Formam espécies inativas na reação de oxidação e um radical inerte A^\cdot , que é estabilizado por ressonância

formando híbridos estáveis, conforme mecanismo resumido (RAMALHO e JORGE, 2006; SIMIC e JAVANOVIC, 1994).

Figura 5- Estrutura química dos antioxidantes mais utilizados.

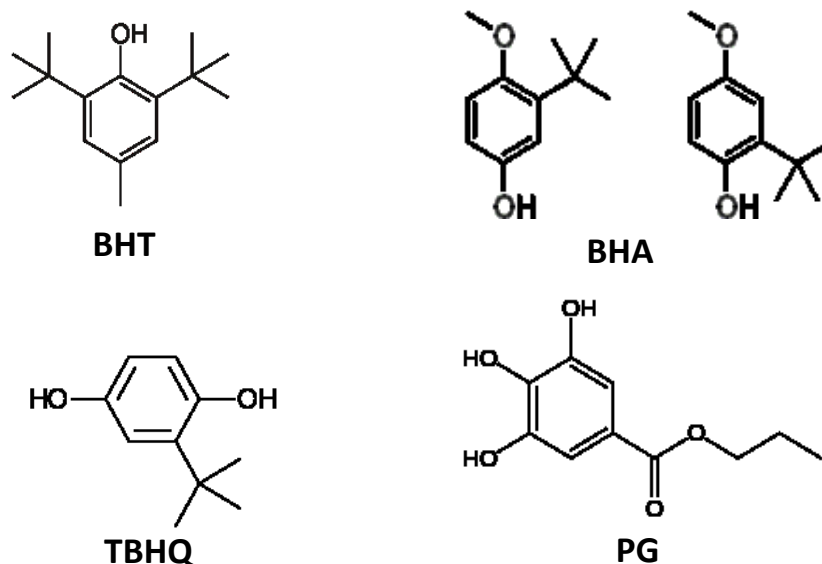
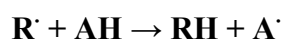
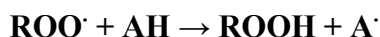


Figura 6- Mecanismo da reação para antioxidantes primários (Autor)



Nota: **ROO[•]** e **R[•]** – radicais livres ; **AH**- antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e **A[•]** - radical inerte.

Os antioxidantes sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que aumentam a atividade dos antioxidantes primários. Os removedores de oxigênio capturam o oxigênio do meio, tornando-o inativo na reação de oxidação. Os antioxidantes biológicos possuem ação similar a dos removedores de oxigênio, ou promovem a remoção de compostos responsáveis pelo processo de degradação. Os agentes quelantes complexam os íons metálicos que catalisam a oxidação do triglicerídeo. E por fim, os antioxidantes mistos são compostos de plantas e animais, estudados como aditivos em alimentos (RAMALHO e JORGE, 2006).

Antioxidantes fenólicos doam com maior facilidade o hidrogênio da hidroxila, formando radicais estáveis por ressonância. A estabilização ocorre por deslocalização dos elétrons ao redor do anel aromático (FATTAH et al., 2014). BHA e BHT são compostos monofenólicos, comumente utilizados para retardar o processo oxidativo. Ambos apresentam coloração branca, solubilidade em óleos e gorduras, e insolubilidade em água (SHAHIDI et al., 1992).

Fattah et al. (2014), em seus estudos, descreveram como pode se comportar os antioxidantes sintéticos nas reações de degradação. Destacam que a atividade antioxidante é baseada na labilidade do hidrogênio fenólico, estabelecendo a seguinte ordem decrescente para a inibição da reação $BHA \approx BHT < DTBHQ$ (2,5-di-terc-butil hidroquinona) $\approx TBHQ < PG \approx PY$ (pirogallol).

O TBHQ apresenta duas hidroxilas, classificado como composto difenólico, em forma de pó, de coloração bege, solúvel em triglicerídeos. Reage com radicais de peróxido, formando quinonas (produto estável). O efeito de inibição da atividade oxidante está relacionado a vários fatores, dentre os quais estrutura e composição do aditivo (FATTAH et al., 2014).

3.3.2 Antioxidantes Naturais

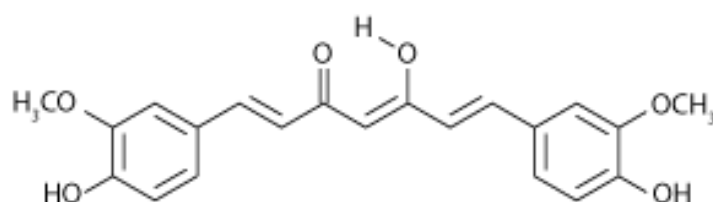
Os antioxidantes naturais mais utilizados na indústria alimentícia são os tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas. Os tocoferóis estão presentes de forma natural em grande parte dos óleos vegetais. Estes possuem a capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais, inibindo o processo de oxidação e apresentando comportamento de antioxidante primário (RAMALHO e JORGE, 2006).

A degradação oxidativa de óleos, gorduras e biodiesel pode ser inibida com a adição de antioxidantes naturais, porém em alguns casos, esses antioxidantes se demonstram menos eficientes que os de ocorrência sintética (SARIN et al., 2010). O uso de aditivos, sintéticos ou naturais, para retardar a oxidação é promissor, pois não é preciso alterar a amostra, contribuindo para aumentar o seu período de armazenamento.

Na literatura são listados vários compostos naturais que apresentam atividade antioxidante nas reações oxidativas em lipídeos. Substâncias como tocoferóis, cardanol, eugenol, curcumina, carotenos, ácido ascórbico, flavonóides, entre outros compostos, são considerados biodegradáveis e não tóxicos.

A curcumina, denominada dibenzoil-metano (1,7bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona), é um composto natural fenólico e apresenta comportamento de antioxidante primário. É obtida da planta *Curcuma longa* L., encontrada em regiões tropicais e subtropicais, usada na alimentação como especiaria e apresenta-se em forma de pó alaranjado, solúvel em triglicerídeos e pouco solúvel em água, com fórmula estrutural demonstrada na Figura 7 (GOEL et al., 2008).

Figura 7- Fórmula estrutural da curcumina.



Masuda et al. (2001) investigaram a atividade antioxidante da curcumina, na reação de auto-oxidação do linoleato de etila (lipídeo poli-insaturado). A curcumina libera um hidrogênio da hidroxila (ligada ao anel aromático), sendo convertida para curcumina radical, que reage com o radical linoleato de etila, típico comportamento de antioxidantes fenólicos. A partir do estudo do comportamento da curcumina, é possível concluir que a ação antioxidante da mesma ocorre na quebra da cadeia na etapa de terminação.

Na literatura poucos estudos foram realizados com a curcumina, que demonstram sua eficácia quando utilizada para retardar a oxidação lipídica. Dentre estes estudos, Reddy e Lokesh (1992) investigaram a atividade antioxidante da vitamina E, BHT, BHA, eugenol, curcumina e pigmentos do pimentão vermelho e demonstraram que os compostos naturais, com destaque para a curcumina, apresentaram bons efeitos inibitórios da peroxidação lipídica.

3.3.3 Efeito dos Antioxidantes no Biodiesel

O biodiesel possui composição química semelhante a matéria-prima utilizada para a sua produção. Quanto maior a quantidade de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados, o biodiesel é mais susceptível à rancidez oxidativa, devido ao processo de auto-oxidação.

A fim de retardar este processo de degradação, são adicionados antioxidantes em quantidades e composição diferentes ao biodiesel.

Damasceno et al. (2013) investigaram a atividade antioxidante dos compostos ácido caféico, ácido felúrico e TBHQ, adicionados no biodiesel etílico de soja na quantidade de 1000 ppm. O período de indução (PI, obtido pelo método Rancimat) inicial do biodiesel foi de 4,34 h, que apresentou aumento significativo após adição dos aditivos. No entanto, apenas o ácido caféico atendeu as especificações (valor mínimo de 6 h, considerado como limite mínimo naquele período por agências reguladoras) após o período de 90 dias em condições apropriadas de armazenamento.

Maia et al. (2011) estudaram fatores como o período de armazenamento do biodiesel de soja adicionado de BHT, BHA e TBHQ. Durante a análise de estabilidade oxidativa, variou-se a temperatura e observou-se diferentes comportamentos para o mesmo aditivo. Constatou-se que o biodiesel aditivado com os antioxidantes sintéticos BHA e TBHQ apresentam melhores resultados no retardo do processo oxidativo.

Yang et al. (2013) investigaram o efeito de antioxidantes, sintéticos e natural, na mistura de ésteres metílicos de soja. Os antioxidantes utilizados foram TBHQ, PY, PG, BHA, BHT e α -tocoferol, adicionados na quantidade variada de 0 a 8000 ppm. Abaixo da quantidade de 3000 ppm, PY apresentou resultados próximos as conformidades da norma (valor de PI mínimo de 6 h), enquanto que o TBHQ apenas alcançou esses valores de PI quando adicionadas quantidades superiores a 3000 ppm. Quando analisadas a eficiência dos antioxidantes, adicionados na mesma proporção, tem-se PY>TBHQ>PG>BHA>BHT> α -tocoferol. Em outro trabalho, Yang et al. (2017) avaliaram a ação dos antioxidantes (BHT, BHA, TBHQ e PG) em retardar à degradação do biodiesel de camelina, por meio da queda nos valores de PI, o TBHQ apresentou melhor eficiência para que o biodiesel alcançasse os valores recomendados.

Tang et al. (2008) investigaram o efeito de oito diferentes antioxidantes adicionados ao biodiesel obtido a partir de óleo de soja, algodão e gorduras derivadas de aves e resíduos (classificada como gordura amarela), em concentrações variadas de 250 a 1000 ppm. Na quantidade de 1000 ppm, o PY mostrou maior eficiência, em relação ao PG. Quando acrescentado o valor de 500 ppm, BHA apresentou atividade antioxidante melhor que o PY. Em seus estudos, Tang et al. (2008) concluiu que a ordem de efetividade dos antioxidantes, como inibidores da atividade oxidativa, é TBHQ>BHA>PY>BHT>DTBHQ>PG>IB (Ionol BF200)> α -tocoferol.

Xin et al. (2009) investigaram a eficácia do composto PG adicionado a biodiesel de cártamo. As concentrações utilizadas do antioxidante variaram de 0 a 5000 ppm. O biodiesel apresentava alto valor de ésteres de ácidos graxos insaturados e consequentemente, baixo valor de PI (0,86 h). Observou-se que o PG, em concentrações inferiores a 1000 ppm apresenta resultados satisfatórios, em contrapartida em maiores concentrações favoreceram a diminuição do PI.

Pantoja et al. (2013) adicionaram em diferentes concentrações (500 a 4000 ppm) os compostos BHA, TBHQ e PG no biodiesel obtido a partir do óleo de linhaça, maracujá e açaí. Dentre os antioxidantes investigados (em quantidades iguais) o TBHQ apresentou melhor eficiência. No entanto, numa quantidade inferior a 2000 ppm o PG foi mais eficaz no retardo da reação de auto-oxidação.

Sousa et al. (2014) estudaram a atividade antioxidante dos compostos naturais, curcumina e β -caroteno adicionados ao biodiesel metílico de soja. A estabilidade oxidativa do biodiesel aditivado foi avaliada através dos métodos Rancimat e PetroOXY, demonstrando aumento correspondente a 83 % do PI para o biodiesel com a curcumina. O β -caroteno apresentou efeito pró-oxidante, sendo os valores de PI diminuídos na presença deste composto.

Sarin et al. (2010) adicionaram antioxidantes sintéticos e naturais ao biodiesel metílico de pinhão-manso a fim de aumentar o valor de PI, que sem aditivos, foi de 3,95 h. Os compostos utilizados foram α -tocoferol (α -T), BHT, TBHQ, terc-butil fenol (TBP) e octilato butilato difenil amina (OBPA). As concentrações dos aditivos variaram de 50 a 600 ppm. Todos os antioxidantes retardaram, em diferentes proporções, a degradação oxidativa da mistura de ésteres, podendo constatar que a ordem de eficiência dos aditivos foi de TBHQ>BHT>TBP>OBPA> α -T.

Como citado anteriormente, na literatura são listados vários estudos relacionando a adição de antioxidantes sintéticos e naturais ao biodiesel. É observado que na maioria dos trabalhos, os sintéticos são mais eficientes que os naturais para conter, ou retardar, as reações de degradação oxidativas. Outro ponto a se destacar é a quantidade de aditivos, que também é variada de acordo com o biodiesel e a quantidade de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados.

3.4 Corrosividade do Biodiesel

O biodiesel apresenta susceptibilidade a reações de degradação oxidativa e hidrolítica, o que altera a sua qualidade e possibilita ações corrosivas. A oxidação possibilita a formação de vários compostos, dentre os quais ácidos e hidroperóxidos, facilitadores de processos corrosivos. O contato metálico facilita a corrosão por desgaste dos sistemas mecânicos, e essa ação ocorre pela adição do biodiesel no diesel em quantidades superiores a 5 % (KALAM e MASJUKI, 2002).

A corrosão metálica pode ocorrer por inúmeros fatores, contato com metais e reações que ocorrem durante o processo de produção e degradação do biodiesel. A presença de água, álcool, glicerol livre, ácido graxo, resíduos de catalisador, purificação inadequada, e ação microbiana desencadeiam o processo de corrosão. Metais atuam como catalisadores para o processo de oxidação, logo aumentam a taxa de corrosão devido aos produtos obtidos na degradação oxidativa (SINGH et al., 2012; HASEEB et al., 2011).

Na literatura, estão descritos poucos trabalhos relacionados à corrosividade do biodiesel e da mistura biodiesel/diesel. Alguns estudos mostraram que os materiais bronze, latão, cobre, zinco, chumbo, estanho, ferro e níquel são capazes de oxidar o biodiesel (puro ou em mistura biodiesel/diesel), podendo surgir ou não a formação de sedimentos. Em contrapartida, alumínio e aço inoxidável são reportados como materiais inertes à corrosão (KAUL et al., 2007).

Testes de imersão são realizados com o intuito de avaliar a corrosão de metais. Estes são conduzidos por técnica gravimétrica, normas ASTM G1 (2003) e ASTM G31 (2004), e também por técnicas eletroquímicas, como espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica.

A taxa de corrosão permite identificar o desgaste na superfície metálica e é de grande importância para prever o tempo útil do objeto confeccionado, a partir do material em questão. Essa taxa depende de vários fatores, entre eles a composição química do metal, temperatura, meio em que se encontra, agitação e presença de gases (PANOSSIAN, 1993). Os valores dessas taxas podem ser expressos por meio da redução de espessura do material em função do tempo, sendo comum o uso das unidades milímetros por ano (mm/ano), milésimos de polegada por ano (mpy), ou miligrama por decímetro ao quadrado por dia (mdd). Estes valores são obtidos pelas seguintes expressões:

$$\text{mpy} = \frac{W \times 534}{\rho \times t \times A} \quad (1)$$

Em que:

mpy = perda de espessura em milésimos de polegada por ano – 0,001 polegada

W= Perda de massa (mg)

ρ = Densidade do material metálico (g cm^{-3})

A= Área da superfície exposta (cm^2)

t= Tempo de exposição em horas (h).

$$\text{mm/ano} = \frac{W \times 3,65}{\rho \times t \times A} \quad (2)$$

Em que:

mm/ano= perda de espessura em milímetros por ano

W= Perda de massa (mg)

ρ = Densidade do material metálico (g cm^{-3})

A= Área da superfície exposta (cm^2)

t= Tempo de exposição, em dias.

A corrosividade do biodiesel obtidos por diferentes matérias primas, pinhão-mansão (*Jatropha curcas*), *Karanja*, *Madhuca Indica* e *Salvadora*, foi investigada por Kaul et al. (2007). Os ensaios foram efetuados com material metálico (liga de alumínio) imerso durante o período de 300 dias, com temperaturas variando de 15 a 40 ° C. Os autores constataram que a taxa de corrosão variou de acordo com a composição química de cada biodiesel, sendo que aquele que apresentou maior taxa de corrosão (*Karanja*, *Madhuca Indica*), apresentava alta quantidade de ácido linoleico.

Haseeb et al. (2010) realizaram testes de imersão estático com cobre, bronze e chumbo em biodiesel de palma. À temperatura ambiente foram encontradas as taxas de corrosão correspondentes a 0,042 e 0,018 mpy, para o cobre e bronze, respectivamente, durante o período de 840 h. Quando a temperatura foi elevada para 60 ° C, e 2640 h, esses valores também aumentaram para 0,053 e 0,023 mpy. Por esses resultados, é possível concluir que o cobre é mais propenso à corrosão pelo biodiesel, por apresentar valores relativamente maiores da taxa de corrosão, em duas situações diferentes.

Hu et al. (2012) investigaram a corrosividade do biodiesel metílico, obtido a partir do óleo de colza, sobre o cobre, aço carbono, alumínio e aço inoxidável. Os testes de imersão foram estáticos durante o período de 60 dias em temperatura de 43 °C. Foi

observado que nas mesmas condições, as taxas de imersão para os testes em diesel foram menores. Os efeitos de corrosividade do biodiesel em relação ao cobre e aço carbono foram mais evidentes que no alumínio e aço inoxidável.

Jin et al. (2015) também realizaram testes de corrosão estática, utilizando biodiesel de palma e aço de especificação ASTM 1045 (contendo de 0,43-0,50 % de carbono, 0,60-0,90 % de manganês, máximo de 0,30 % de fósforo e 0,050 % de enxofre). Os ensaios foram realizados em diferentes temperaturas (27, 50 e 80 ° C) durante o período de 30, 60 e 120 dias. Foram realizados testes de acidez a fim de se observar efeitos corrosivos, comparados ao diesel. À medida que a temperatura e o tempo de exposição foram aumentados, notou-se maior corrosividade do biodiesel em relação ao diesel.

Fernandes et al. (2013) estudaram o caráter corrosivo do biodiesel de soja aditivado com TBHQ. Foram realizados testes de corrosão com placas estáticas de aço carbono e aço galvanizado durante o período de 12 semanas. Em diferentes estágios de corrosão, foram analisados o índice de acidez, índice de peróxido, estabilidade oxidativa, consumo de TBHQ e liberação de metais. Foi detectado zinco no biodiesel que foi exposto à placa de aço galvanizado (aço com película protetora de Zn), enquanto que para o biodiesel aditivado de TBHQ não foi detectado esse metal, indicativo que o antioxidante inibiu o processo de corrosão. Os autores concluíram que os dois tipos de materiais, utilizados no teste de imersão, eram compatíveis com o biodiesel, se levados em consideração os valores de PI dentro da norma vigente, mesmo após os ensaios de corrosão.

Jain e Sharma (2011b) estudaram o efeito de contaminantes metálicos (ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre), sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas*). Utilizaram pirogallol como antioxidante em diferentes concentrações e o método Rancimat para a avaliação do PI. Desenvolveram correlações para avaliar a estabilidade à oxidação, em função da concentração de antioxidantes e metais. Concluíram que os metais influenciam, mesmo em poucas quantidades, as reações de degradação do biodiesel, destacando maior efeito catalítico na presença de cobre.

Norouzi et al. (2012) estudaram os efeitos de corrosão, nas misturas de biodiesel e diesel, em proporções diferentes. Os ensaios foram realizados com o biodiesel de colza, nas concentrações de 0, 50, 75 e 100 % no diesel, a temperatura de 80 °C, durante o período de 600 h. Ao final do teste de imersão, foram realizadas medidas de perda de massa e danos à superfície metálica (alumínio e cobre). Os autores concluíram que o aumento da proporção do biodiesel no diesel favorece a corrosão dos metais.

Zeyu et al. (2013) investigaram fatores que afetam a estabilidade oxidativa do biodiesel. Foram avaliados índice de acidez e estabilidade oxidativa, em diferentes períodos de armazenamento, concluindo que a degradação oxidativa está diretamente relacionada à composição química dos ésteres que compõe o biodiesel. É notado aumento no valor do índice de acidez e decréscimo no PI. O biodiesel aditivado com os antioxidantes TBHQ e PY apresentou maior valor de PI, enquanto que o cobre e o chumbo favoreceram baixos valores de PI.

Kivevele e Huan (2015) investigaram o impacto dos metais e antioxidantes (PY e PG) sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de *Croton megalocarpus* e *Moringa oleifera*. Foram realizados dois estudos, o primeiro consiste em avaliar o efeito dos metais nos biodieseis puro. Neste, todos os metais colaboraram para acelerar o processo de degradação ao longo de 6 meses, sendo identificado a seguinte ordem de catálise cobre > cobalto > manganês > níquel > ferro. No segundo estudo, os biodieseis foram aditivados em concentrações diferentes de PY e dopados com 2 ppm dos metais. O PI aumentou, conforme a variação da concentração do antioxidante, no entanto, o efeito dos metais prevalece.

Estudos referentes ao monitoramento da superfície metálica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por espectroscopia por dispersão de energia de raios x (EDS) e por difratogramas de raio X (DRX) complementam os trabalhos referentes a corrosividade do biodiesel. Fazal et al. (2012) realizaram testes de imersão em amostras de cobre, alumínio, latão e ferro utilizando biodiesel de palma puro e diesel. Com as micrografias obtidas foi possível indicar ataque corrosivo, para as amostras em contato com o biodiesel.

Em outro trabalho, Fazal et al. (2010) demonstraram os estudos na superfície metálica do cobre, alumínio e aço. As micrografias, com ampliação de 100 e 2000 vezes, possibilitaram identificar a corrosão nos metais, e a diferença entre as corrosões quando os materiais foram expostos ao biodiesel de palma e diesel. Observaram a formação de um filme, e quando realizaram as análises de EDS, com porcentagem maior de carbono e oxigênio nas placas metálicas, indicaram a formação de óxidos.

Jin et al. (2015) estudaram a corrosividade do biodiesel de palma, quando exposto à placa de aço carbono A1045, variando a temperatura (27, 50 e 80 °C) por um período de 30, 60 e 120 dias. Compararam a superfície metálica antes e após o processo de imersão e verificaram, através das análises de EDS, os possíveis produtos de corrosão devido ao aumento de carbono e possíveis óxidos verificados pelo aumento de oxigênio.

Deyab (2015) demonstrou em seu trabalho os processos corrosivos por meio do estudo morfológico da superfície da placa de aço carbono. As micrografias foram realizadas para a placa imersa no B20, na presença e ausência do aditivo BHT. A corrosão é visível nas micrografias, as quais também possibilitaram averiguar a formação de um filme na presença do aditivo e diminuição na área corroída. As análises somadas às de DRX, possibilitou a conclusão da inibição da corrosão pelo antioxidante BHT.

Em resumo, estes trabalhos ressaltam a maior possibilidade da corrosão do biodiesel em relação ao diesel. A maioria dos testes de imersão realizados foram efetuados com materiais que compõe o motor dos veículos e/ou tanques de armazenamento. A literatura ainda é limitada em relação à corrosividade do biodiesel, seus efeitos e como evitá-la, despertando maior interesse para a pesquisa dos processos de degradação relacionados ao biocombustível em condições simuladas de armazenamento ou de contato no motor com materiais metálicos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este item descreve a metodologia das caracterizações realizadas para o biodiesel e o procedimento experimental das técnicas utilizadas neste trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Núcleo de Pesquisas em Eletroanalítica (NuPE).

4.1 Obtenção do Biodiesel

Os biodieseis foram obtidos a partir do óleo refinado de soja (ABC de Minas) e por óleo residual de cozinha doméstico (cedido por colegas do laboratório). A reação de transesterificação possibilitou a produção da mistura de ésteres metílicos à temperatura ambiente (25°C). Para o preparo do alcoóxido foi utilizado metanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99,8\%$) e hidróxido de potássio (Sigma-Aldrich, $\geq 85\%$).

Foi efetuada a mistura de 100 g de óleo refinado, ou residual, 30 g de álcool metílico e 1 g de KOH em um erlenmeyer. O alcoóxido (reação do álcool com a base) foi homogeneizado para posteriormente ser misturado ao óleo vegetal sob constante agitação mecânica por 60 minutos.

Essa mistura foi colocada em processo de decantação e a separação das fases favoreceu a visualização de dois produtos, sendo a fase mais densa glicerina, e a menos densa biodiesel. A separação completa (identificada visualmente) ocorreu em média 30 minutos para o biodiesel metílico de soja (BMS) e 40 minutos para o biodiesel metílico residual (BMR). A glicerina foi devidamente armazenada e cedida para outros discentes, que realizaram o seu reaproveitamento.

Os biodieseis foram purificados com sucessivas lavagens de água destilada a 85°C. A quantidade de água utilizada variou, sendo que para o BMR foi preciso maior quantidade em relação ao BMS. Quando o pH da água residual (obtida das lavagens) atingiu valor próximo a 7, medido por fitas, o processo foi finalizado.

A água e o metanol que restaram no biodiesel foram retirados com o processo de secagem, que consiste em destilar o biodiesel no rotaevaporador à pressão reduzida. O restante da água foi removido com a adição de sulfato de sódio anidro (Merck, $\geq 99\%$), seguido de filtração simples.

A Figura 8 ilustra o fluxograma geral da produção de biodiesel a partir dos óleos de soja e residual, sintetizados pela rota metílica e catálise alcalina. A Figura 9 demonstra algumas etapas do processo de produção.

Figura 8 – Fluxograma geral da produção de biodiesel.

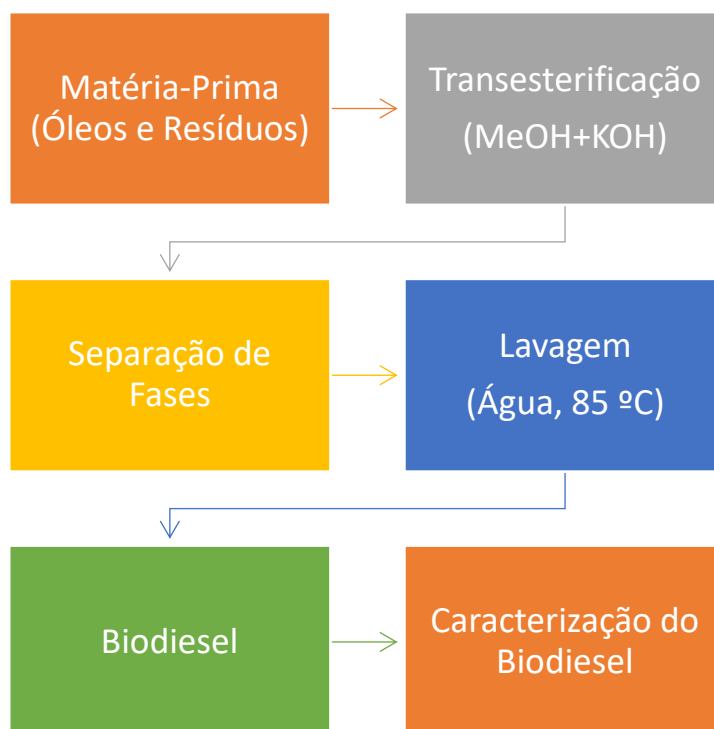


Figura 9 – Processo de produção de biodiesel: Transesterificação, separação de fases e lavagem do biodiesel.

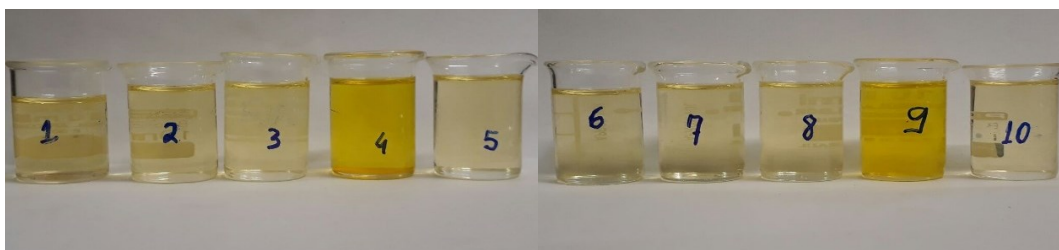


4.2 Adição de antioxidantes e armazenamento dos biodieseis

4.2.1 Avaliação da estabilidade oxidativa

Os biodieseis de soja e residual foram acrescidos de antioxidantes na mesma quantidade em massa. Os antioxidantes utilizados foram TBHQ, BHT, PG e curcumina. Para cada 1 L de biodiesel foram adicionados a quantidade de 300 ppm, mantido em agitação magnética por 30 minutos. As análises do PI foram realizadas no dia da adição do antioxidante ao biodiesel, e para os testes de imersão aproximadamente 24 h após a adição (sendo este considerado o ponto 0). A Figura 10 mostra os diferentes biodieseis aditivados.

Figura 10 – Biodieseis na presença e ausência dos antioxidantes (1-BMRB, 2-BMRP, 3-BMRT, 4-BMRC, 5-BMR, 6-BMSB, 7-BMSP, 8-BMST, 9-BMSC, 10-BMS).



4.2.2 Avaliação da corrosividade do biodiesel

Aço carbono é a liga de ferro-carbono podendo conter outros elementos devido ao processo de fabricação. Muito utilizado em construções de estruturas e equipamentos, por apresentar baixa resistência à corrosão. Neste trabalho foram realizados testes de imersão no biodiesel com aço carbono A1020, de acordo com a classificação adotada pela ABNT, possui 0,2 % de carbono (indicado pelos dois últimos números em sua nomenclatura).

Na literatura é possível verificar a composição química deste material que possui carbono (C), manganês (Mn), fósforo (P) e enxofre (S) em diferentes quantidades, como listado na Tabela 5 (PANOSSIAN, 1993). Apresenta massa específica correspondente a

7,86 g/cm³, dado necessário para o cálculo da taxa de corrosão durante a realização dos testes.

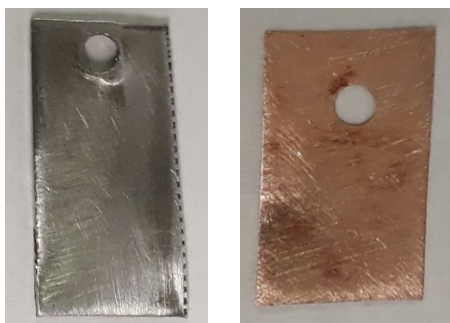
Tabela 5 - Composição química aço carbono A1020.

ABNT	C	Mn	P	S
1020	0,18-0,23 %	0,30-0,60 %	0,030 % máx	0,050 % máx

Fonte: (PANOSSIAN, 1993).

O aço-carbono 1020 (adquirido em um estabelecimento comercial de Uberlândia) foi cortado manualmente gerando várias placas, Figura 11, em tamanhos próximos um dos outros, e furadas com auxílio da broca 1,5 polegadas, para que o material inerte a deixasse suspensa. Cada placa de aço-carbono possuía 2 mm de espessura e média de 4,0 cm² de área (considerando o furo). O mesmo processo foi realizado para as placas de cobre (folha de cobre cedida pelo Instituto de Química da UFU), Figura 11. Cada placa de cobre possuía 1 mm de espessura e média de 4,0 cm² de área.

Figura 11- Placas de aço-carbono 1020 e placas de cobre



As placas de aço carbono e cobre foram submetidas a tratamento superficial em um polidor, com lixa 320. As mensurações de cada placa foram obtidas com o auxílio de um paquímetro. As placas foram lavadas com água destilada, sabão neutro e desengraxadas com álcool e acetona, posteriormente, secas em estufa com temperatura de 50 °C. As massas iniciais e finais (após ensaio de corrosão por imersão) foram pesadas em uma balança analítica, realizadas em triplicata. Ao final do ensaio, as placas foram devidamente armazenadas. Os procedimentos empregados nos testes de corrosão foram de acordo com a norma ASTM G31 (2004).

Os biodieseis foram armazenados em frascos âmbar, na ausência de luz, temperatura média ambiente (27-30 ° C), durante o período de 3 meses. Foram armazenados 150 mL de cada biodiesel (BMR e BMS), com e sem aditivos, a fim de se ter um controle para cada amostra. Para o primeiro estudo, em cada frasco âmbar foram adicionados o biodiesel e uma placa de aço-carbono 1020 suspensa por material inerte (teflon). Para o segundo estudo também houve a adição do biodiesel e uma placa de cobre suspensa por material inerte.

Nos frascos foram adicionados BMS puro, BMS aditivado com TBHQ (BMST), BMS aditivado com BHT (BMSB), BMS aditivado com PG (BMSP), BMS aditivado com curcumina (BMSC), BMR puro, BMR aditivado com TBHQ (BMRT), BMR aditivado com BHT (BMRB), BMR aditivado com PG (BMRP) e BMR aditivado com curcumina (BMRC).

Para realizar o primeiro estudo de corrosão o BMS puro foi transferido para 8 frascos âmbar, de iguais capacidades. Em cada frasco foram adicionados 100 mL de biodiesel (obedecendo a razão volume/área de 20 mL cm⁻² de acordo com o proposto nas normas ASTM G31-12 e ABNT NBR 7413), uma placa suspensa de aço-carbono 1020, e armazenadas pelo período de 3 dias (correspondente ao conteúdo do primeiro frasco), 7 dias (segundo frasco), 14 dias (terceiro frasco), 21 dias (quarto frasco), 28 dias (quinto frasco), 42 dias (sexto frasco), 56 dias (sétimo frasco) e 84 dias (oitavo frasco). O mesmo foi efetuado para os biodieseis residual com e sem os antioxidantes. No segundo estudo de corrosão, o teste de imersão foi realizado com placas de cobre para o biodiesel residual (com e sem aditivos). O período de armazenamento foi o mesmo proposto anteriormente no estudo de aço carbono.

4.2.3 Morfologia da superfície metálica

A morfologia das placas de aço carbono e cobre, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises efetuadas por espectroscopia de energia dispersiva (EED) possibilitaram avaliar a composição elementar do material metálico. O equipamento da marca Tescan, INCAx-act, modelo 51-ADDD0007, sensor 51-1385-026, foi utilizado para a reprodução das micrografias e composição metálica.

4.3 Caracterização físico-química dos biodieseis

Os biodieseis foram analisados de acordo com as normas indicadas pelo Regulamento Técnico da ANP nº 3/2014, especificado na RANP 45/2014. Segue a descrição da metodologia utilizada para cada parâmetro.

4.3.1 Índice de Acidez

O índice de acidez determina a massa de hidróxido de potássio (em miligramas) consumida na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de biodiesel. Indica o estado de conservação do biodiesel, óleos e gorduras, isto devido à rancidez oxidativa que estes compostos sofrem, quase sempre acompanhadas pela formação de ácidos graxos (ALBUQUERQUE, 2006). O objetivo da análise é a determinação dos ácidos totais no biodiesel utilizando o processo de titulação (KNOTHE, 2002).

A metodologia recomendada pela ANP obedece à norma EN 14104. A solução titulada foi preparada a partir de 3 g da amostra, 30 mL de uma solução 2:1 (v/v) de éter etílico:etanol e 2 gotas de solução fenolftaleína 1 % (m/v). Após o preparo, a amostra foi titulada com solução padrão de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol L⁻¹, sob constante agitação, até que a coloração rosa permanecesse. Em paralelo foi conduzido ensaio do branco e os resultados para o índice de acidez foram obtidos pela equação 3.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V \times f_c \times 5,61}{P} \quad (3)$$

Em que: f_c = Fator de correção da solução de KOH 0,1 mol L⁻¹; V = Volume do titulante gasto para a amostra (mL); P = Peso da amostra (g); 5,61 = massa de KOH em 0,1 mol L⁻¹.

4.3.2 Estabilidade Oxidativa

Obteve-se o valor da estabilidade oxidativa dos biodieseis de acordo com o método Rancimat, segundo a norma EN 14112, utilizando o equipamento Rancimat 873

da Metrohm, Figura 12. Foram analisados 3,0 g da amostra de biodiesel, sob aquecimento a uma temperatura de 110° C e fluxo de ar de 10 L h⁻¹. A avaliação das amostras ocorreu de forma automática, e foi finalizada quando o sinal alcança a totalidade da escala (100 %) o que ocorre próximo a 200 μ S. Os produtos da decomposição são soprados por fluxo de ar dentro de uma célula abastecida com água destilada (ANP, 2014).

Figura 12 - Aparelho Rancimat 873.



4.3.3 Massa Específica

A medida da massa específica foi realizada por gravimetria, utilizando o picnômetro de Gay-Lussac. A calibração do picnômetro foi efetuada com o uso do banho termostático para controle de temperatura (10-50 °C, com intervalos de 5 °C). O picnômetro foi preenchido com água destilada e colocado dentro do banho termostático, de forma que não se movimentasse, com temperatura inicial de 10 °C, durante 20 minutos. Posteriormente, foi seco e pesado. Com o valor de massa obtido e a densidade da água na temperatura analisada, foi possível obter o volume real do picnômetro. Esse processo foi repetido para as demais temperaturas de análise. De posse do volume real, preencheu-se o picnômetro com os biodieseis de interesse (BMS e BMR) e realizou-se a pesagem, assim foi possível obter a massa específica do biodiesel, variando a temperatura de acordo com a calibração da vidraria.

4.3.4 Viscosidade Cinemática

As análises foram realizadas em um viscosímetro de banho da marca ISL VH-1, modelo TVB445, ilustrado na Figura 13, utilizando um capilar do tipo Cannon Fenske,

com uma constante igual a $0,03892 \text{ mm}^2/\text{s}$, onde a amostra é injetada e depois irá escorrer pela parte de dentro do capilar à temperatura de 40°C . Durante a descida, a amostra atinge a temperatura do banho viscosimétrico, composto de uma cuba de vidro com aproximadamente 5 L de óleo de silicone. Ao passar pelo primeiro detector, inicia-se a marcação do tempo. Quando passa pelo segundo detector, o tempo é cronometrado. O tempo entre essas duas marcações permite ao software, calcular a viscosidade usando a constante de tubo, a qual depende do tipo de amostra analisada. Os cálculos para a viscosidade são efetuados de acordo com a equação 4.

$$\textit{Viscosidade Cinemática (V)} = C \times t \quad (4)$$

Em que: V = Viscosidade da amostra (mm^2s^{-1}); C = Constante do tubo (mm^2); t= tempo de escoamento entre o primeiro e segundo detector (s).

Figura 13 - Viscosímetro ISL utilizado para análise.



4.3.5 Ponto de Fulgor

A determinação do ponto de fulgor, de acordo com a ASTM D93 (ANP, 2014), foi realizada no equipamento Cleveland de vaso aberto, ilustrado na Figura 14. O funcionamento do aparelho consiste em passar sobre uma cuba contendo a amostra, aproximadamente 75 mL, uma pequena chama em intervalos de tempos diferentes de modo que a chama permaneça sobre a cuba por cerca um segundo. No início da análise aqueceu-se rapidamente a amostra, o aquecimento foi reduzido a 2°C por minuto até o ponto de fulgor.

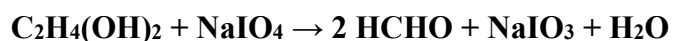
Figura 14 - Equipamento para determinação do ponto de fulgor.



4.3.6 Glicerina Livre e Total

As metodologias D6584 e a D6585, segundo a ASTM, propõem a análise de glicerina livre e glicerina total, respectivamente, por cromatografia. Neste trabalho essas análises foram realizadas por método volumétrico de acordo com o proposto por Pisarello em um dos seus trabalhos (PISARELLO et al., 2010).

A titulação de glicerina baseia-se na oxidação por periodato de sódio. Esta reação leva à formação de ácido fórmico. As hidroxilas reagem formando formaldeído após a oxidação e ácido fórmico, que é titulado com hidróxido de sódio. E para consumir o excesso de periodato de sódio, o etilenoglicol é adicionado. As reações seguintes representam esse processo:



4.3.6.1 Determinação de glicerina livre

Para a glicerina livre, inicialmente, foi efetuada a extração utilizando água. O equivalente a 50 g da amostra de biodiesel foi submetida ao banho-maria (60 a 65 °C), acrescido de 20 mL de uma solução de HCl 5% (m/m), durante o período de 15 minutos. Após este procedimento a amostra foi transferida para o funil de decantação, a fase aquosa foi reservada e o biodiesel foi submetido a dois processos de lavagem. O primeiro processo foi realizado com o acréscimo de 20 mL da solução de HCl 2,5 %, e posteriormente com 20 mL de água destilada. O biodiesel foi descartado e o funil foi

lavado com mais 20 mL de água destilada, e essa fase aquosa foi adicionada às anteriores em um erlenmeyer.

O segundo procedimento consiste em adicionar à fase aquosa 5 gotas de fenolftaleína, solução de NaOH 2 mol L⁻¹ até atingir a coloração rosa, seguido da adição de 0,5 mL de HCl 5% e fervura por 3 minutos para escape do gás carbônico. Na mesma fase aquosa foram acrescentados NaOH 0,1 mol L⁻¹ até o ponto de viragem, 15 mL de NaIO₄ (6g/100 mL) e 30 minutos no escuro. Em seguida, foram acrescentados 2 mL de etilenoglicol, as paredes do erlenmeyer foram lavadas com água e a amostra permaneceu mais 20 minutos no local escuro. Após os procedimentos relatados, foi efetuada a titulação da amostra com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, e o volume gasto nesta titulação foi anotado e utilizado na equação 5 para a determinação da glicerina livre (% massa):

$$\%G_{(Livre)} = V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times f \times 0,0921 \times 100 / m_{(amostra)} \quad (5)$$

Em que: %G_(Livre) = g de glicerina/100 g de amostra; V_{NaOH}= volume (mL) de NaOH na titulação; C_{NaOH}= concentração de NaOH em mol L⁻¹; f = fator de correção da solução titulante; m = quantidade de amostra pesada (g).

4.3.6.2 Determinação de glicerina total

Para a determinação da glicerina total, primeiramente, foi realizada uma nova transesterificação do biodiesel (50 g), por meio de refluxo (60 a 65 ° C) com agitação, e acrescido a amostra 20 g de metóxido de sódio (35 g NaOH/ L de metanol), durante o período de 2,5 horas. Após o refluxo foram realizados os mesmos procedimentos, descritos anteriormente, para a determinação de glicerina livre. A porcentagem de glicerina total na amostra foi determinada através dos cálculos realizados a partir da equação 6.

$$\%G_{(Total)} = V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times f \times 0,0921 \times (100/80) \times 100 / m_{(amostra)} \quad (6)$$

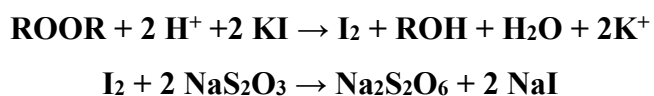
Em que: %G_(Total) = g de glicerina/100 g de amostra; V_{NaOH}= volume (mL) de NaOH na titulação; C_{NaOH}= concentração de NaOH em mol L⁻¹; f = fator de correção da solução

titulante; m = quantidade de amostra pesada (g), 100/80 = volume do frasco / volume analisado.

4.3.7 Índice de Peróxido

O índice de peróxido é utilizado para a avaliação de degradação oxidativa de óleos e gorduras. Este índice não é mencionado em normas para o biodiesel, no entanto é utilizado para identificar o processo de oxidação inicial (presença de peróxidos e hidroperóxidos) durante o seu armazenamento (BONDIOLI et al. 2003).

Para a avaliação do índice de peróxido, é utilizada titulação iodométrica, baseado na capacidade do hidroperóxido, em meio ácido, oxidar iodetos a iodo, descrito a seguir:



Nesta titulação faz-se uso do amido como indicador e tiosulfato de sódio como titulante. O iodo formado indica a quantidade de hidroperóxidos presente, logo a quantidade do titulante consumido é proporcional à quantidade de peróxidos presentes na amostra (BACCAN et al., 2001).

A análise foi realizada de acordo com a NBR 9678. Assim como para a determinação de índice de acidez, para determinar o índice de peróxido foi utilizada a titulação. A solução titulante para a determinação de peróxido foi tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹. A solução titulada foi preparada a partir de 5 g da amostra em um béquer de 100 mL, adicionados 30 mL de uma solução 3:2 (v/v) de ácido acético: clorofórmio, e 0,5 mL da solução saturada de KI. Esta mistura foi colocada em repouso ao abrigo da luz por aproximadamente 1 minuto. Após este período acrescentaram 30 mL de água e titulou-se. O cálculo do índice de peróxido é baseado na equação 7.

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(A-B) \times C \times f \times 1000}{P} \quad (7)$$

Em que: A= Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL); B= Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL); C= Concentração da solução de

tiosulfato de sódio em mol L⁻¹; *f* = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;
P = Peso da amostra (g).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão discutidos os resultados obtidos das análises dos biodieseis de soja e residual, assim como a caracterização físico-química dos biodieseis obtidos pela rota metilica e o estudo dos ensaios de corrosão.

5.1 Caracterização físico-química dos biodieseis

Os biodieseis de soja e residual foram avaliados segundo alguns parâmetros de caracterização, de acordo com as normas estabelecidas pelo RANP nº 3/2014. A Tabela 6 ilustra os parâmetros e os resultados obtidos.

Tabela 6 - Caracterização físico-química das amostras BMS e BMR.

Parâmetros	Unidades	Limites	Método	BMS	BMR
Ponto de Fulgor	°C	Min. 100	EN ISO 3679	188±2	194±3
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	3,0 – 6,0	EN ISO 3104	4,17±0,11	3,96±0,15
Massa Específica	Kg/m ³	850-900	EN ISO 3675/12185	882,3±0,1	867,3±0,3
Índice de Acidez	mg KOH/g	Max. 0,5	EN 14104	0,28±0,02	0,32±0,01
Glicerina Livre	% m/m	Max. 0,02	EN 14105/14106	0,015±0,001	0,011±0,002
Glicerina Total	% m/m	Max. 0,25	EN 14105	0,194±0,006	0,173±0,002
Estabilidade Oxidativa	h	Min. 8	EN 14112/15751	7,54±0,14	8,23±0,18
Índice de Peróxido	meq/1000g	—	—	8,55±0,28	6,99±0,25

Os resultados obtidos a partir das análises realizadas para o BMS e o BMR acordam com as especificações verificadas na RANP nº3/2014. No entanto, o valor da estabilidade oxidativa do BMS (7,54 h) apresenta valor inferior ao proposto (mínimo de 8 h).

A análise do ponto de fulgor, segundo as especificações, deve apresentar valor mínimo de 100 °C e, quando esse valor apresenta resultados maiores que 130 °C, a análise de álcool presente no biodiesel pode ser dispensada. Os dois biodieseis em questão apresentam valores superiores a 180 °C, atendendo as duas propostas segundo o regulamento.

A viscosidade do biodiesel é ligeiramente maior que a do diesel de petróleo. A fim de se obter um produto padronizado a RANP prevê limite de 3,0-6,0 mm²/s. De posse dos resultados encontrados para o BMS e BMR, todos se enquadraram dentro do limite especificado.

A massa específica do combustível influencia no desempenho do motor de combustão e na emissão de gases. Os sistemas de injeção de diesel medem o combustível em volume, assim grandes variações na densidade comprometem a potência do motor devido à diferença de massas injetadas (BAHADUR et al., 1995). Observando os resultados obtidos para a massa específica, todos os biodieseis se apresentaram em conformidade.

O índice de acidez fornece a porcentagem de ácidos graxos livres na amostra. Segundo a RANP, esse valor deve se apresentar inferior a 0,50 mg KOH/g da amostra. Os resultados obtidos para os biodieseis se encontram dentro dos valores regulamentados.

As propriedades de glicerina livre e total, quando apresentadas com alto nível, indicam a capacidade de formação de depósitos de carbono e obstrução do sistema de injeção do motor. Em ambas as análises, os biodieseis estudados neste trabalho apresentam resultados satisfatórios dentro do especificado na RANP.

O índice de peróxido não é especificado (RANP nº 3/2014) para análise em biodieseis, no entanto, este fator pode contribuir na previsão do grau de oxidação da amostra, indicando a etapa inicial de oxidação (AOCS, 2013). Esta propriedade foi avaliada para posterior correlação (quando possível) com o parâmetro de estabilidade oxidativa.

A estabilidade oxidativa é um parâmetro que se relaciona diretamente à qualidade da amostra. Os resultados obtidos indicam que o BMR (8,23±0,18) se encontra dentro das especificações, enquanto que o valor obtido para BMS (7,54±0,14) não se encontra. O

BMR foi obtido a partir de óleo residual de fritura doméstico, e apresenta resultado de PI maior que o BMS obtido a partir de óleo refinado comercial.

Em outro trabalho realizado, Serqueira et. al. (2014), obteve valores de PI inferiores para o BMR ($2,6 \pm 0,3$ h) em relação ao BMS ($6,0 \pm 0,3$ h). A estabilidade oxidativa está relacionada às características da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel, e consequentemente à sua composição química. No primeiro estudo, o BMR foi obtido a partir do óleo residual de fritura comercial, enquanto que neste, foi obtido pelo óleo residual doméstico.

A fonte doadora do óleo residual forneceu uma quantidade pequena de óleo de soja, antes do seu uso doméstico, que permitiu a produção de 100 mL de biodiesel e análise do mesmo. Após a produção deste biodiesel de soja foi realizada a análise de estabilidade oxidativa, pelo método Rancimat, obtendo o valor de PI de $10,22 \pm 0,5$ h. O valor elevado do PI em relação ao citado na literatura anteriormente (BMS com PI de $6,0 \pm 0,3$ h) deve-se a presença de antioxidantes sintéticos acrescentados ao óleo para aumento do seu tempo de vida útil. Após o uso doméstico deste óleo, ainda é possível perceber que os antioxidantes favoreceram o alto valor de PI para o BMR ($8,23 \pm 0,18$).

5.2 Efeito dos antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

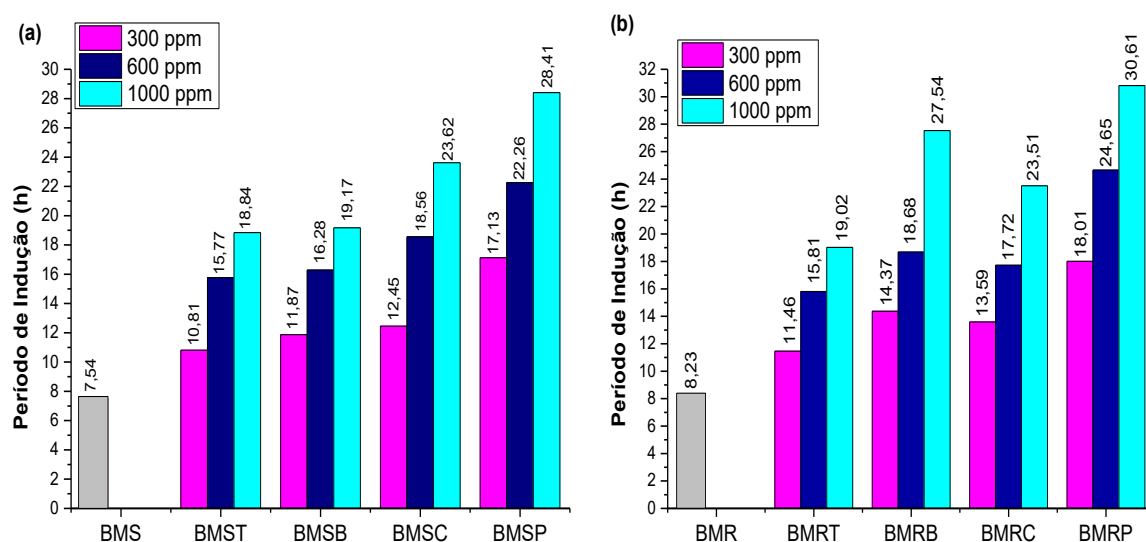
Os biodieseis (BMS e BMR) foram aditivados com antioxidantes em diferentes quantidades (300, 600 e 1000 ppm), a fim de se verificar o comportamento de cada um quanto ao retardo das reações oxidantes e consequente aumento nos valores de PI. A Figura 16 ilustra os valores de PI encontrados para cada proporção utilizada.

A adição de diferentes antioxidantes favorece o aumento do valor de PI. Como pode ser observado na Figura 15, o BMS (a) apresentou melhor eficiência para os aditivos $PG > \text{curcumina} > BHT > TBHQ$, enquanto que o BMR (b) se comportou melhor em presença de BHT e curcumina, apresentando a seguinte ordem $PG > BHT > \text{curcumina} > TBHQ$.

Os dois biodieseis apresentaram valores dentro ou próximo do especificado (mínimo de 8 h). No entanto, em ambos os casos, os menores resultados foram verificados com o TBHQ como aditivo, resultado contrário ao da literatura que apresenta melhores resultados na presença deste antioxidante (JAIN e SHARMA, 2010). A curcumina,

antioxidante natural que apresentou resultados satisfatórios, possui poucos trabalhos na literatura, e nenhum aplicado a este tipo de biodiesel.

Figura 15 – Estabilidade oxidativa dos biodieseis com e sem antioxidantes (diferentes concentrações).



Zhou et al. (2017) estudaram a atividade dos antioxidantes (PY, PG, BHA, BHT e TBHQ) adicionados ao biodiesel obtido a partir de óleo de fritura (residual de cozinha), usando quantidades variadas de cada antioxidante (100, 250, 500, 750 e 1000 ppm) e dois métodos para a avaliação (PDSC e Rancimat). Os resultados mostraram a seguinte ordem crescente de estabilidade oxidativa: PY > PG > BHA, BHT > TBHQ e demonstraram que a quantidade mínima de antioxidantes adicionados ao biodiesel foi suficiente para o retardo das reações de degradação. Este recente estudo por Zhou et al. mostra resultados semelhantes ao obtido neste trabalho para o BMR.

A eficiência dos antioxidantes está relacionada à sua estrutura fenólica e a quantidade de sítios ativos a oferecer. Por se tratar de ligações fracas (grupo hidroxila: O-H), a habilidade em doar o hidrogênio reflete sobre a eficiência do antioxidante. A característica comum dos antioxidantes utilizados neste trabalho, é que possuem um ou dois grupos hidroxifênicos e grupos substituintes.

Os antioxidantes fenólicos possuem sua eficiência aumentada por efeito indutivo, se os doadores estão na posição *orto* ou *para*, ou pela formação de uma estrutura de ressonância estável. Quanto maior a presença de grupos hidroxilas, nessas posições

citadas, maior o favorecimento a formação de produtos estáveis e, por conseguinte, aumento na efetividade do aditivo (VILELA, 2014).

Analisando a fórmula estrutural de cada antioxidante, a ordem de efetividade, primeiramente seria dada pela quantidade de sítios ativos (grupos hidroxilas), e posteriormente tamanho das ramificações ou grupos substituintes ligados ao fenol. Seguindo essa teoria, a ordem de efetividade seria TBHQ > PG > Curcumina > BHA > BHT.

No entanto, durante os procedimentos e métodos avaliativos da efetividade de antioxidantes no biodiesel, nota-se que não foi adquirida essa ordem. Tornando possível evidenciar que a eficácia dos aditivos também depende do tipo de interação com o biodiesel, ou seja, também depende da composição e características físico-químicas do biodiesel em estudo (o mesmo antioxidante adicionado na mesma quantidade reage de forma diferente).

5.3 Ensaios de Corrosão com aço carbono A1020

Neste item são descritos os resultados obtidos durante os ensaios de estabilidade oxidativa, índice de peróxido e índice de acidez, para o BMS e BMR, na presença e ausência de antioxidante. É feita a comparação dos valores obtidos em cada análise durante o período de armazenamento, em que foram realizados os testes de imersões estáticos, com aço carbono A1020.

5.3.1 Biodiesel Metílico de Soja

5.3.1.1 Avaliação da Estabilidade Oxidativa

A fim de avaliar a susceptibilidade do biodiesel à degradação oxidativa, foram realizados testes de oxidação acelerados no Rancimat. Esses testes foram efetuados durante o período de 84 dias (avaliados inicialmente a cada 7 dias e, posteriormente, com um intervalo maior de 14 e 28 dias), com o biodiesel puro e aditivado de antioxidantes.

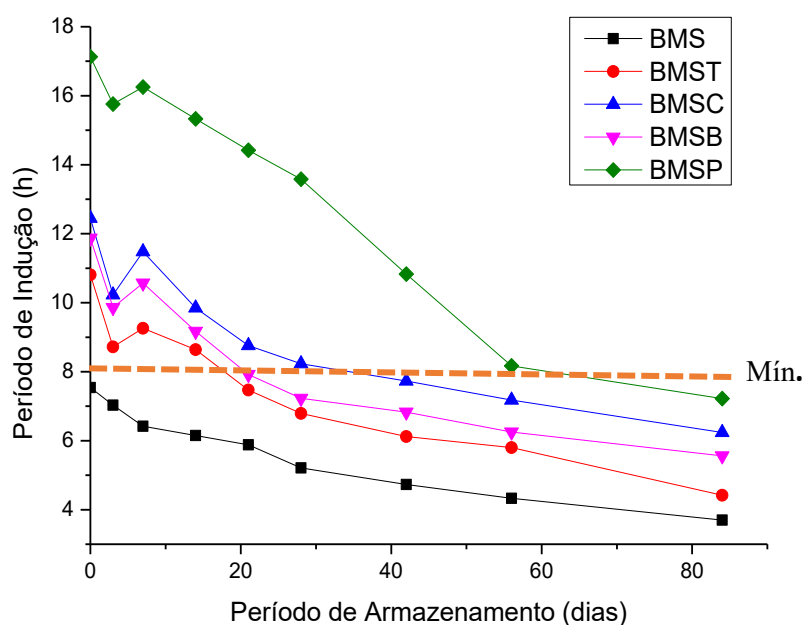
Os aditivos utilizados foram TBHQ, BHT, PG e curcumina (todos adicionados na quantidade de 300 ppm). A Tabela 7 lista os valores de PI, e a Figura 16 demonstra o comportamento destes valores graficamente. O BMS puro apresenta valores de PI

($7,54 \pm 0,14$ h) próximos ao recomendado pela ANP (mínimo de 8 h). Com a adição de antioxidantes é notado significativo aumento no valor de PI, e após o período de armazenamento ocorre o decréscimo esperado.

Tabela 7 -Valores de PI (h) obtidos para o BMS puro e com 300 ppm de antioxidantes.

Período (Dias)	BMS	BMST	BMSC	BMSB	BMSP
0	$7,54 \pm 0,14$	$10,81 \pm 0,11$	$12,45 \pm 0,12$	$11,87 \pm 0,15$	$17,13 \pm 0,15$
3	$7,03 \pm 0,15$	$8,72 \pm 0,16$	$10,23 \pm 0,15$	$9,86 \pm 0,14$	$15,76 \pm 0,16$
7	$6,42 \pm 0,15$	$9,26 \pm 0,13$	$11,48 \pm 0,15$	$10,57 \pm 0,14$	$16,25 \pm 0,15$
14	$6,15 \pm 0,14$	$8,64 \pm 0,15$	$9,85 \pm 0,14$	$9,17 \pm 0,13$	$15,33 \pm 0,15$
21	$5,88 \pm 0,17$	$7,47 \pm 0,15$	$8,76 \pm 0,15$	$7,92 \pm 0,15$	$14,42 \pm 0,14$
28	$5,21 \pm 0,14$	$6,79 \pm 0,16$	$8,23 \pm 0,14$	$7,23 \pm 0,18$	$13,58 \pm 0,14$
42	$4,73 \pm 0,15$	$6,12 \pm 0,13$	$7,73 \pm 0,15$	$6,83 \pm 0,15$	$10,83 \pm 0,15$
56	$4,33 \pm 0,15$	$5,80 \pm 0,16$	$7,18 \pm 0,14$	$6,25 \pm 0,16$	$8,17 \pm 0,16$
84	$3,70 \pm 0,14$	$4,42 \pm 0,15$	$6,24 \pm 0,14$	$5,56 \pm 0,16$	$7,22 \pm 0,15$

Figura 16 – Estabilidade oxidativa para o BMS puro e aditivado com 300 ppm de antioxidante.



A Figura 16 demonstra o comportamento do biodiesel aditivado com os antioxidantes, em testes de armazenamento. No décimo quarto dia, mesmo com os antioxidantes, os valores de PI começam a decrescer, no entanto ainda são superiores aos valores do BMS puro.

Damasceno et al. (2013) demonstram em seu trabalho os efeitos dos antioxidantes no biodiesel de soja, estabelecendo a sequência de eficiência dos aditivos como ácido caféico > ácido ferúlico > TBHQ. Os testes foram realizados por 90 dias, e os valores de PI durante o período de armazenamento foram mantidos, na presença dos antioxidantes, de acordo com as especificações recomendadas.

Serrano et al. (2013) investigaram a ação de 4 antioxidantes (3 sintéticos e 1 natural) sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel metílico, obtido a partir de diferentes matérias-primas, dentre elas a soja, durante o período de 6 meses. Todos os antioxidantes elevaram os valores de PI, no entanto PG apresentou melhores resultados no retardo das reações de oxidação.

Os antioxidantes sintéticos apresentam melhor comportamento nas reações de degradação oxidativa. No entanto, neste estudo, a curcumina (composto natural) apresentou maior ação em retardar as reações de degradação, frente ao BHT e TBHQ. Masuda et al. (2001) atribuíram o efeito antioxidante da curcumina à quebra da cadeia na etapa de terminação da reação pelo acoplamento com os radicais. Como houve relevante aumento nos valores de PI para o biodiesel adicionado de curcumina, é possível fazer atribuição da ação antioxidante da mesma.

No presente trabalho, todos os antioxidantes adicionados se demonstraram eficientes. Tomando como referência os valores encontrados no sétimo dia (maiores valores de PI para todos antioxidantes), BHT ($10,57 \pm 0,14$ h) e TBHQ ($9,26 \pm 0,13$ h) apresentaram comportamentos similares, enquanto PG ($16,25 \pm 0,15$) e curcumina ($11,48 \pm 0,15$ h) elevaram o PI em relação aos dois primeiros aditivos, demonstrando-se superiores frente à inibição da oxidação do biodiesel.

Na Figura 16 é possível perceber o mesmo comportamento estudado por Serrano e colaboradores. Após o período de 84 dias, o PG apresentou maior efetividade sobre a autooxidação do biodiesel de soja (PI correspondente a $7,22 \pm 0,15$ h). Nos 3 primeiros dias de armazenamento, apresentou PI de $15,76 \pm 0,16$ h, e nos demais dias de armazenamento se manteve em condições mais elevadas que os outros antioxidantes. O BMS se manteve dentro das especificações por mais de 60 dias, com o PG utilizado como antioxidante.

O biodiesel de soja possui em sua composição quantidades elevadas de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados (média de 54 % de linoleico e 4 % de linolênico), relacionados diretamente a sua matéria-prima utilizada. Esses fatores estão intrínsecos aos processos agroindustriais e regionais. Quanto maior a quantidade desses ésteres, maior a possibilidade de ocorrência a reações oxidativas.

Sousa et al. (2014) utilizaram a curcumina como aditivo no biodiesel de soja, com o objetivo de aumentar os valores de PI. O valor do biodiesel puro foi de 4,97 h, mas ao adicionar o composto nas proporções de 500, 1000 e 1500 ppm de curcuma, obtiveram-se elevados valores correspondentes a 6,35; 8,03 e 9,11 h, respectivamente. Esses valores demonstraram aumento de 28, 61 e 83 % no PI comprovando a eficácia do aditivo como antioxidante.

A adição de 300 ppm de curcumina ao biodiesel de soja conferiu comportamento similar ao observado no estudo de Sousa e colaboradores. A mistura apresentou maior estabilidade após 7 dias de armazenamento, PI de $11,48 \pm 0,15$ h, correspondente ao aumento de 78,8 % do período inicial.

Em outro estudo realizado por Spacino et al. (2016), foram adicionados ao biodiesel de soja aditivos naturais (extratos de alecrim, orégano e manjerição) na concentração de 0,8 % (v/v). As amostras foram submetidas a testes de estabilidade oxidativa em temperaturas variadas de 110, 115, 120 e 125 ° C. Os resultados obtidos, a 110 ° C, para o biodiesel puro foi de 2,73 h. Já os aditivados demonstraram a eficiência dos compostos naturais, visto que os valores de PI para alecrim, orégano e manjerição foram 9,40, 9,20 e 8,02 h, respectivamente. Buosi et al. (2016) fizeram experimentos comparativos com antioxidantes sintéticos e obtiveram, após adição dos aditivos sintéticos TBHQ, BHA e BHT em 0,1 % (m/m), os valores de PI de 9,34 h, 8,25 h e 7,30 h, respectivamente.

A literatura é bem abrangente para o uso de antioxidantes naturais em óleos vegetais e animais. No entanto, para o uso desses aditivos no biodiesel ainda é limitada. Estudos para uso nas misturas de ésteres são baseados em uso na indústria alimentícia. Além de avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel na presença e ausência dos antioxidantes, foram realizados testes de imersão estática com placa de aço carbono 1020, obedecendo aos mesmos parâmetros do estudo inicial, que consiste em monitorar semanalmente os valores de PI de cada amostra. A Tabela 8 indica os valores obtidos de PI durante esses testes, e a Figura 17 mostra o comportamento graficamente.

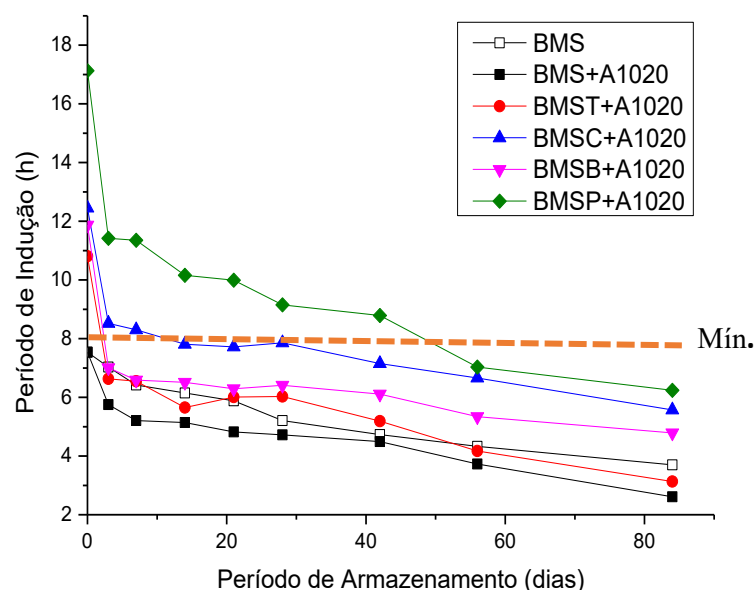
Na presença de aço carbono 1020 o comportamento do BMS puro e com antioxidante, apresentou variação de valores de PI diante dos valores obtidos para as mesmas amostras sem imersão do material. Observando o comportamento dos biodieseis na primeira semana, o biodiesel puro sem a placa apresenta valores de PI de 6,42 h, já na presença do aço carbono e mesmo tempo de armazenamento o valor de PI cai para 5,21 h. A ordem de ação dos antioxidantes foi a mesma do estudo anterior, ou seja, PG > curcumina > BHT > TBHQ. Em relação às amostras sem a placa de aço carbono, houve decréscimo considerável no valor PI, tanto para o biodiesel puro quanto para o aditivado. A Figura 17 mostra o efeito do contato com a placa de aço ao biodiesel, mesmo na presença de antioxidantes.

Tabela 8 - Valores de PI (h) obtidos para o BMS puro e com 300 ppm dos antioxidantes, durante o teste de imersão com aço carbono (A1020).

Período (Dias)	BMS A1020	BMST A1020	BMSC A1020	BMSB A1020	BMSP A1020
0	7,54±0,14	10,81±0,11	12,45±0,12	11,87±0,15	17,13±0,15
3	5,75±0,15	6,63±0,14	8,52±0,13	7,01±0,26	11,42±0,27
7	5,21±0,14	6,55±0,12	8,30±0,11	6,59±0,23	11,35±0,24
14	5,14±0,12	5,65±0,11	7,81±0,10	6,51±0,21	10,16±0,27
21	4,82±0,15	6,01±0,18	7,72±0,14	6,29±0,21	9,99±0,25
28	4,72±0,11	6,03±0,17	7,86±0,13	6,41±0,25	9,15±0,22
42	4,49±0,12	5,19±0,11	7,15±0,14	6,11±0,24	8,79±0,26
56	3,73±0,12	4,17±0,12	6,66±0,11	5,34±0,23	7,03±0,22
84	2,61±0,14	3,13±0,12	5,57±0,14	4,79±0,21	6,24±0,25

Neste estudo, foi avaliado o efeito dos antioxidantes atuando como inibidores na corrosão, avaliado a partir dos valores obtidos durante os testes de estabilidade oxidativa. A amostra de BMS contendo PG exposta ao aço carbono mostrou conformidade de acordo com as resoluções propostas pela ANP (PI mínimo de 8 h) até os 42 dias (PI de 8,79 h). Esse comportamento foi similar para o biodiesel aditivado com curcumina, porém, ocorreu apenas até o sétimo dia (PI de 8,30 h) mantendo-se próximo ao limite até 28 dias (PI de 7,86 ± 0,13 h).

Figura 17 – Estabilidade oxidativa do BMS puro e aditivado com 300 ppm dos antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.



O biodiesel na presença dos antioxidantes, sem imersão da placa de aço carbono, apresentou maior estabilidade no sétimo dia, como demonstrado na Figura 16, e posteriormente ocorreu decréscimo linear para os demais valores de PI obtidos. Nos testes de imersão o comportamento foi similar, Figura 17, indicativo que cada biodiesel aditivado reage de forma diferente em presença do material imerso.

Os valores de PI sofrem oscilações, o que pode ser justificado pela interação do biodiesel e antioxidante com a superfície da placa. Como foram cortadas manualmente, as placas apresentaram áreas próximas e não iguais (desvio aproximado de 10% na área da placa). Os antioxidantes sintéticos e naturais utilizados para retardar o processo oxidativo foram eficientes nos ensaios com aço carbono 1020. Comparando os resultados obtidos da estabilidade oxidativa, em 3 dias de armazenamento, os biodieíses aditivados com TBHQ, curcumina, BHT e PG, apresentaram valores de 8,72, 10,23, 9,86 e 15,76 h, respectivamente.

Para os biodieíses aditivados e em teste de imersão os valores obtidos, para o mesmo período de armazenamento foi de 6,63, 8,54, 7,01 e 11,42 h. Todos apresentaram queda nos valores de PI, no entanto os biodieíses aditivados com curcumina e PG obedecem às normas propostas pela ANP (mínimo de 8 h).

Dwivedi e Sharma (2015) avaliaram a influência dos metais na estabilidade oxidativa do biodiesel de *Pongamia*. Foram adicionadas ao biodiesel variadas

concentrações (0,5 mg L⁻¹ a 2,0 mg L⁻¹) de ferro, alumínio e zinco. O biodiesel puro apresentou PI abaixo do estabelecido pelas normas (1,83 h). Quando acrescido de 2,0 mg L⁻¹ dos metais, o PI atingiu valores próximos a 0,76 h. Na menor quantidade dos metais já se demonstrou o efeito catalítico na reação de oxidação, evidenciado pela queda do valor de PI em 58% tornando impróprio o uso do biodiesel a longo prazo.

Deyab (2015) avaliou a influência do BHT na inibição da corrosão no biodiesel puro, e nas misturas de biodiesel/diesel. As avaliações foram efetuadas por perda de massa das placas, difração de raio-X e microscopia de varredura eletrônica. Os resultados demonstraram que o biodiesel puro apresenta maior corrosividade em relação ao diesel e que a concentração de 150 mg/kg de BHT foi eficiente para diminuir a corrosão do biodiesel puro e da mistura B20.

Aço carbono e aço inoxidável são considerados ideais para armazenamento do biodiesel. Em relação à estabilidade oxidativa, pode-se observar indícios que o aço carbono, neste estudo, contribuiu para aumentar a corrosividade do biodiesel devido à sua queda na estabilidade oxidativa quando em contato com o aço carbono. No entanto, quando na presença dos antioxidantes, ocorre aumento nos valores de PI. O PG apresentou maior eficiência em retardar as reações oxidativas, se mantendo até os 50 dias dentro do especificado na norma.

5.3.1.2 Avaliação do Índice de Peróxido

Para verificar a degradação do biodiesel foram realizados testes para avaliar o índice de peróxido. A Tabela 9 lista os valores obtidos desta análise para o biodiesel puro e na presença dos antioxidantes. A Figura 18 ilustra o comportamento gráfico para os dados obtidos.

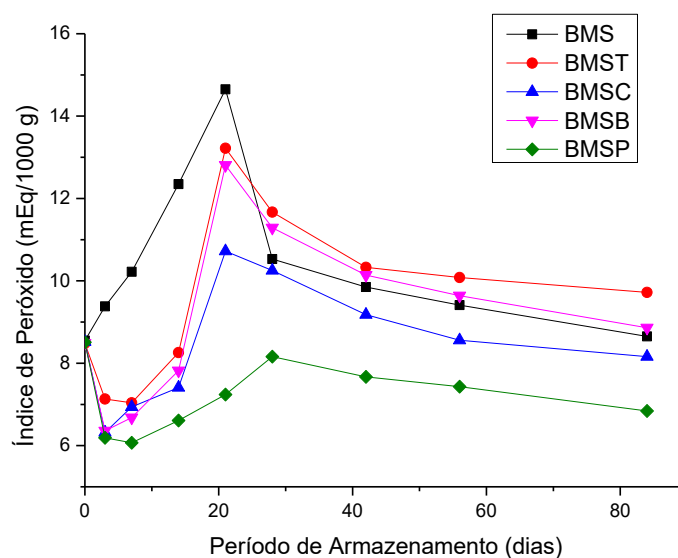
O valor do índice de peróxido evidencia possíveis reações de degradação oxidativa demonstrando a formação de peróxidos, em uma das etapas iniciais nas reações de auto-oxidação. Analisando graficamente o BMS puro, Figura 18, é perceptível que houveram poucas variações nos primeiros dias de armazenamento das amostras. Para o biodiesel aditivado com antioxidantes houve decréscimo nos valores obtidos, nos primeiros dias de armazenamento, devido à inibição das reações de degradação. Após o décimo quarto dia é notado aumento nos valores de índice de peróxido, demonstrando a formação de peróxidos, devido ao rompimento da ligação de hidrogênio do carbono insaturado e reação deste radical com o oxigênio. A amostra que não foi acrescida de

antioxidante apresentou maior susceptibilidade ao processo oxidativo, evidenciado pelos altos valores obtidos durante a análise.

Tabela 9 - Índice de peróxido (mEq/1000 g) obtidos para o BMS puro e com 300 ppm de antioxidantes.

Período (Dias)	BMS	BMST	BMSC	BMSB	BMSP
0	8,55±0,28	8,48±0,31	8,52±0,27	8,49±0,26	8,51±0,25
3	9,38±0,24	7,13±0,29	6,32±0,25	6,36±0,26	6,19±0,25
7	10,22±0,24	7,04±0,30	6,94±0,25	6,68±0,27	6,07±0,28
14	12,35±0,23	8,26±0,29	7,41±0,28	7,82±0,26	6,61±0,25
21	14,65±0,26	13,22±0,29	10,72±0,26	12,81±0,29	7,24±0,27
28	10,53±0,25	11,67±0,29	10,25±0,25	11,29±0,28	8,16±0,29
42	9,85±0,27	10,33±0,30	9,18±0,28	10,14±0,27	7,67±0,31
56	9,41±0,23	10,08±0,29	8,56±0,25	9,64±0,27	7,43±0,29
84	8,65±0,23	9,72±0,28	8,16±0,25	8,86±0,29	6,84±0,26

Figura 18 –Índice de peróxido para o BMS puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes.



Nos 21 primeiros dias de armazenamento os valores de índice de peróxido são crescentes, como demonstrados na Figura 18, evidenciando as etapas iniciais do processo de auto-oxidação (os valores apresentados para o BMS puro e aditivado com TBHQ, curcumina, BHT e PG foram de 14,65, 13,22, 10,72, 12,81 e 7,24 meq /1000 g, respectivamente).

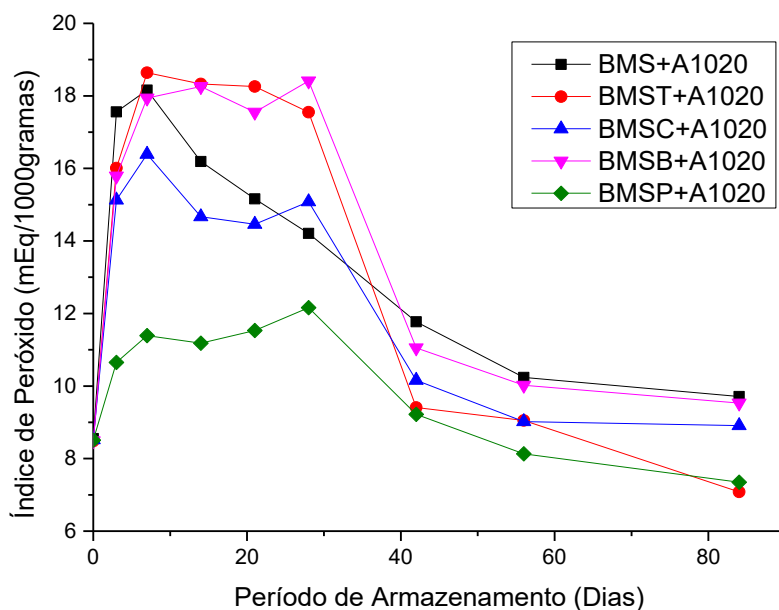
Após esse período esses valores começam a decrescer, o que era esperado, devido à formação de produtos de terminação do processo oxidativo, resultando no consumo dos peróxidos inicialmente formados (apresentaram valores correspondentes a 8,65, 9,72, 8,16, 8,86 e 6,84 meq /1000 g). Os resultados obtidos quando avaliado o índice de peróxido são concordantes com os de PI, visto que o PG apresentou melhores resultados em retardar as reações oxidativas, demonstrado pelos menores valores de IP ao longo do experimento.

O índice de peróxido também foi avaliado para as amostras que foram submetidas ao teste de imersão. Os valores obtidos estão listados na Tabela 10, e ilustrado na Figura 19. Durante o processo de armazenamento e imersão da placa de aço carbono A1020, foram identificadas mudanças nos valores do PI. Para as mesmas amostras foram efetuadas análises do índice de peróxido, a fim de colaborar para a justificativa que houve processo de degradação.

Tabela 10 - Índice de peróxido (mEq/1000 g) obtidos para o BMS puro e com 300 ppm de antioxidantes, ao longo da exposição ao aço carbono A1020.

Período (Dias)	BMS	BMST	BMSC	BMSB	BMSP
0	8,55±0,26	8,48±0,29	8,52±0,29	8,49±0,31	8,51±0,30
3	17,56±0,30	16,01±0,28	15,13±0,26	15,79±0,30	10,65±0,26
7	18,16±0,27	18,64±0,27	16,39±0,26	17,94±0,31	11,39±0,25
14	16,19±0,32	18,33±0,29	14,67±0,31	18,26±0,27	11,18±0,26
21	15,16±0,33	18,26±0,26	14,46±0,29	17,55±0,31	11,53±0,29
28	14,21±0,28	17,55±0,31	15,08±0,26	18,41±0,27	12,16±0,28
42	11,77±0,32	9,41±0,27	10,16±0,26	11,05±0,32	9,22±0,32
56	10,24±0,30	9,65±0,27	9,02±0,26	10,02±0,31	8,13±0,28
84	9,71±0,32	7,08±0,27	5,41±0,22	9,53±0,31	7,35±0,28

Figura 19 – Índice de peróxido para o BMS puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.



A primeira constatação em relação aos experimentos controle (sem exposição ao aço carbono) é que houve maior formação de peróxidos e em um período curto de experimento. Comparando os valores da Figura 18 com a Figura 19 são notados diferentes comportamentos, e os valores de índice de peróxido são maiores para as amostras expostas à placa de aço carbono por imersão.

Nesse período, o valor obtido para as amostras de BMS e o biodiesel com os antioxidantes TBHQ, curcumina, BHT e PG foram de 10,53, 11,67, 10,25, 11,29 e 8,16 meq /1000 g, respectivamente, enquanto que as amostras armazenadas com aço carbono 1020 apresentaram resultados correspondentes a 14,21, 17,55, 15,08, 18,41, 12,16 meq /1000 g. Este resultado pode ser relacionado diretamente ao efeito da placa metálica sobre os processos de oxidação.

O valor de peróxido aumentou notavelmente durante o experimento em contato com o aço carbono, tanto para o BMS puro quanto para o aditivado, como observado na Figura 19. A adição de antioxidantes proporcionou aumento nos valores de PI (Figura 17 e 18) e diminuição nos valores de índice de peróxido. Os valores encontrados foram menores devido à ação antioxidante em retardar as reações de degradação e, conseqüentemente, apresentar menor quantidade de peróxidos.

Assim como analisado no experimento controle, houve diminuição no valor do índice de peróxido a partir do sétimo dia de armazenamento. No entanto, os valores encontrados são próximos e não houve a mesma queda abrupta que a observada na ausência de antioxidantes. No décimo quarto dia de análise, as amostras na presença de aço carbono e aditivadas com BHT e TBHQ apresentaram maiores valores de índice de peróxido (18,26 e 18,33 mEq/1000 g), indicando processo inicial de oxidação e corroborando com a diminuição no valor de PI para as mesmas amostras e tempos de exposição (6,51 e 6,55 h).

Para as amostras submetidas ao ensaio de corrosão, a queda dos valores do índice de peróxido se torna acentuada após 28 dias de armazenamento, indicativo do consumo dos peróxidos e formação de produtos secundários do processo oxidativo. Os ensaios realizados demonstram que o PG foi o melhor aditivo, corroborando com os demais resultados até aqui.

5.3.1.3 Avaliação do Índice de Acidez

Foram realizadas análises do índice de acidez para o biodiesel puro e aditivado, na presença e ausência da placa de aço carbono. A presença de ácidos graxos livres indica que o processo de produção do biodiesel não ocorreu por completo ou pode indicar processos de degradação do biodiesel que, posteriormente, originará produtos de oxidação. A Tabela 11 lista os resultados obtidos para as amostras de biodiesel puro e com antioxidante.

Tabela 11 - Índice de acidez (mg KOH/g) para biodiesel puro e com 300 ppm de antioxidantes.

Período (Dias)	BMS	BMST	BMSC	BMSB	BMSP
3	0,29±0,01	0,37±0,02	0,34±0,01	0,36±0,02	0,47±0,02
42	0,31±0,01	0,40±0,01	0,39±0,01	0,41±0,01	0,51±0,01
56	0,31±0,01	0,48±0,02	0,41±0,01	0,44±0,02	0,56±0,01
84	0,37±0,02	0,52±0,02	0,43±0,01	0,57±0,01	0,59±0,01

Os testes foram realizados a fim de se observar relação do processo oxidativo com a presença de ácidos graxos livre. É notada pouca variação do terceiro dia de análise para o último, enquanto que houve variação relevante dos valores de PI para o mesmo período de amostra. No terceiro dia o valor de PI para o BMS puro foi de 7,03 h, enquanto que para o último dia de análise foi de 3,70 h. A acidez variou pouco, de 0,29 para 0,37 mg KOH g⁻¹, enquanto que houve queda de 3,33 h nos valores de PI.

Não é possível, neste experimento, relacionar à estabilidade oxidativa com o índice de acidez devido à pouca variação do primeiro para o último ponto. Os valores do índice de acidez para o biodiesel aditivado com BHT apresentaram maiores variações entre os 3 primeiros e os 84 dias de armazenamento, de 0,36 para 0,57 mg KOH g⁻¹, mas ainda próximo aos valores propostos pela norma (< 0,50 mg KOH g⁻¹).

A Tabela 12 lista os valores obtidos para os testes realizados com as amostras na presença do aço carbono. São notados comportamentos similares às amostras sem a presença do material, durante o teste de imersão. Não houve grandes variações ao longo dos dias em que foram realizados os testes, mas é possível observar pequenas mudanças.

Os valores obtidos variaram bastante e alguns se apresentaram maiores em relação ao biodiesel sem a placa, podendo indicar indícios de corrosividade e degradação. Mas esse comportamento não ocorre para todos os pontos analisados, inviabilizando relacionar os valores obtidos aos testes de estabilidade oxidativa. De forma geral, o aumento nos valores de índice de acidez ocorre significativamente no BMS sem aditivos, indicativo que a oxidação dos ésteres metílicos é catalisada na presença da placa metálica.

Tabela 12 - Índice de acidez (mg KOH g⁻¹) para biodiesel puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.

Período (Dias)	BMS A1020	BMST A1020	BMSC A1020	BMSB A1020	BMSP A1020
3	0,30±0,01	0,42±0,01	0,31±0,02	0,38±0,01	0,51±0,01
42	0,32±0,01	0,49±0,02	0,37±0,01	0,42±0,01	0,52±0,02
56	0,47±0,01	0,48±0,01	0,44±0,02	0,46±0,02	0,52±0,01
84	0,59±0,02	0,48±0,01	0,47±0,01	0,52±0,01	0,57±0,02

À medida que o período de exposição foi aumentado, a acidez das amostras também aumentou. Esse comportamento pode indicar a formação de ácidos orgânicos que facilitam a corrosão do metal presente na amostra. A maioria dos valores de acidez

obtidos está dentro do limite estabelecido, de acordo com a norma proposta pela ANP ($< 0,50 \text{ mg KOH g}^{-1}$).

Fernandes e colaboradores (2013) investigaram o índice de acidez para o biodiesel de soja, na presença de aço carbono e aço galvanizado. Os valores de índice de acidez foram aumentados conforme o período de exposição, no entanto, ficaram abaixo dos limites propostos. A adição do antioxidante não afetou significativamente as análises relacionadas à acidez, assim como ocorreu neste trabalho.

5.3.2 Biodiesel Metílico de Óleo Residual

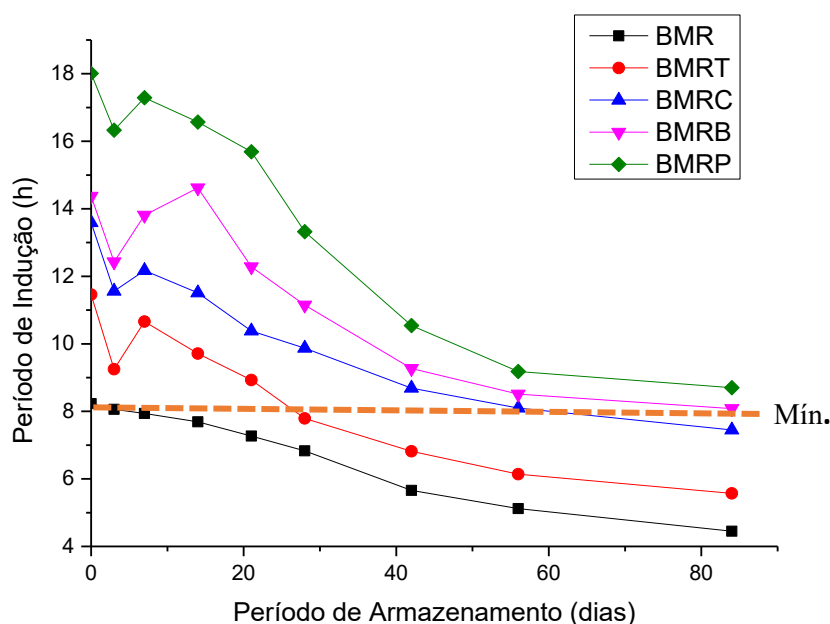
5.3.2.1 Avaliação da Estabilidade Oxidativa

O BMR foi submetido aos testes de estabilidade oxidativa, na presença e ausência de aditivos, assim como citado anteriormente no estudo realizado para o BMS. Foram efetuados nas mesmas condições, tempo de armazenamento e quantidade de aditivos (correspondente a 300 ppm). A Tabela 13 apresenta os resultados do PI obtido em cada situação, e a Figura 20 ilustra os dados relacionando-os ao tempo de armazenamento.

Tabela 13 - Valores de PI (h) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
0	8,23±0,18	11,46±0,15	13,59±0,16	14,37±0,19	18,01±0,18
3	8,06±0,17	9,25±0,17	11,56±0,17	12,43±0,18	16,33±0,15
7	7,94±0,18	10,66±0,15	12,17±0,17	13,81±0,19	17,29±0,15
14	7,69±0,16	9,71±0,18	11,51±0,18	14,62±0,20	16,57±0,18
21	7,27±0,17	8,93±0,18	10,38±0,20	12,28±0,21	15,69±0,17
28	6,83±0,17	7,79±0,19	9,87±0,17	11,15±0,21	13,32±0,15
42	5,66±0,18	6,82±0,17	8,69±0,17	9,27±0,18	10,54±0,15
56	5,12±0,18	6,14±0,19	8,10±0,17	8,51±0,20	9,18±0,18
84	4,45±0,16	5,57±0,19	7,45±0,20	8,08±0,20	8,70±0,15

Figura 20 – Estabilidade oxidativa para o biodiesel puro (BMR) e aditivado (BMRT, BMRC, BMRB, BMRP).



Com os resultados obtidos pelo teste de estabilidade é possível verificar que o BMR puro apresenta valores de acordo com o proposto pela ANP ($8,23 \pm 0,18$ h). Quando aditivado apresenta maiores valores em comparação ao biodiesel de óleo de soja puro ($7,94 \pm 0,18$ h) para os antioxidantes TBHQ, curcumina, BHT e PG, $10,66 \pm 0,15$; $12,17 \pm 0,17$; $13,81 \pm 0,19$ e $17,29 \pm 0,15$ h, respectivamente.

Os antioxidantes adicionados ao BMR se comportaram de forma diferente em relação ao BMS. Para o BMR a ordem de eficiência da atividade foi $PG > BHT > curcumina > TBHQ$. Os valores de PI vão decrescendo conforme o tempo de armazenamento, no entanto, aos 84 dias o biodiesel aditivado com PG ($8,70 \pm 0,15$ h) e BHT ($8,08 \pm 0,20$ h) apresentam valores dentro dos limites estabelecidos.

A estabilidade oxidativa pode ser afetada por condições e tempo de armazenamento. O efeito da adição de antioxidantes foi estudado por Rawat et al. (2015) nos biodieseis de pinhão-mansão (*Jatropha*) e Karanja (óleos não comestíveis). Os autores propuseram o uso dos antioxidantes PY, PG, TBHQ, BHA, em diferentes concentrações e armazenamento por 90 dias (sendo que a cada 15 dias, eram realizados testes para verificar a degradação). Durante o período de armazenamento os biodieseis apresentaram queda no valor de PI, no entanto, com a presença dos antioxidantes apresentou melhores

valores com ordem de eficácia correspondente a $PY > PG > TBHQ$ para o biodiesel de *Jatropha*, e $PY > PG > BHA$ para o biodiesel de Karanja.

Assim como observado no estudo de Kawal e colaboradores, o BMR apresentou comportamento similar aos biodieseis obtidos por óleos não comestíveis. O PG elevou consideravelmente os valores de PI, como visto na Figura 20, em relação aos demais antioxidantes utilizados. Já o TBHQ apresentou baixa eficiência quando comparado aos demais em uso neste trabalho. Por outro lado, considerado um antioxidante natural, logo de menor eficácia, a curcumina foi muito eficiente no retardo das reações oxidativas neste estudo.

Zhou e Liu (2017) avaliaram a atividade dos antioxidantes, em diferentes concentrações, no biodiesel obtido a partir do óleo residual de cozinha, por dois métodos diferentes, Rancimat e PDSC. Para o primeiro método foi obtida a ordem de eficácia correspondente a $TBHQ > PY > PG > BHA > BHT$, enquanto que para o segundo, a ordem apresentada foi $PY > PG > BHT > BHA > TBHQ$. É perceptível que apenas o TBHQ apresentou eficácia diferente nos métodos, o que pode ser justificado pelas reações secundárias com excesso de oxigênio, ou decomposição térmica a altas temperaturas e pressão.

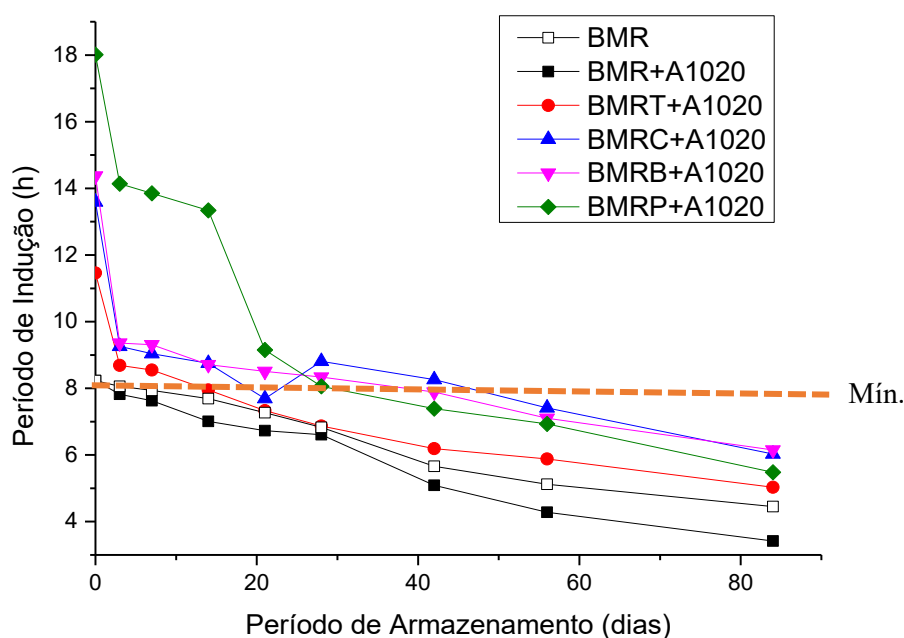
Neste trabalho, o TBHQ apresenta menor eficácia para os dois biodieseis, BMR e BMS. Foi utilizado o método de Rancimat possibilitando analisar os valores discrepantes ao da literatura, que pode ser explicado pela decomposição do antioxidante relacionados a fatores externos, como umidade, calor e reações paralelas com o biodiesel (reações pró-oxidantes).

O BMR puro e aditivado também foi submetido a ensaios de corrosão, por teste de imersão, na presença da placa de aço carbono A1020. Os resultados obtidos pelo método de Rancimat estão descritos na Tabela 14 e ilustrado na Figura 21. Todas as amostras aditivadas com antioxidante apresentaram resultados satisfatórios ao estabelecido pela ANP (mínimo de 8 h). No terceiro dia de armazenamento, o BMR aditivado com TBHQ, curcumina, BHT e PG apresentou valor de PI $8,69 \pm 0,16$; $9,26 \pm 0,26$; $9,36 \pm 0,14$ e $14,14 \pm 0,21$ h, valores estes superiores ao BMR puro no mesmo intervalo de tempo ($7,82 \pm 0,11$ h).

Tabela 14 - Valores de PI (h) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
0	8,23±0,18	11,46±0,15	13,59±0,16	14,37±0,19	18,01±0,18
3	7,82±0,11	8,69±0,16	9,26±0,26	9,36±0,14	14,14±0,21
7	7,63±0,14	8,55±0,11	9,04±0,22	9,31±0,12	13,85±0,29
14	7,01±0,14	7,95±0,19	8,75±0,21	8,71±0,16	13,34±0,22
21	6,73±0,12	7,33±0,23	7,69±0,21	8,51±0,14	9,15±0,27
28	6,61±0,18	6,87±0,16	8,81±0,24	8,34±0,13	8,06±0,27
42	5,09±0,12	6,19±0,15	8,26±0,25	7,89±0,21	7,39±0,21
56	4,28±0,11	5,88±0,17	7,41±0,25	7,10±0,16	6,93±0,22
84	3,42±0,12	5,03±0,15	6,03±0,23	6,15±0,13	5,48±0,22

Figura 21 – Estabilidade oxidativa para o biodiesel puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020



Comparando os resultados obtidos para o BMR puro, expostos ou não à placa de aço carbono por imersão, é notada pouca variação de valores. As amostras com 7, 42 e

84 dias de armazenamento apresentaram valores de PI de $7,94 \pm 0,18$; $5,66 \pm 0,18$ e $4,45 \pm 0,16$ h, respectivamente, na ausência da placa, e $7,63 \pm 0,14$; $5,09 \pm 0,12$ e $3,42 \pm 0,12$ h na presença da placa de aço carbono. Ainda assim, há indicativo que o aço carbono contribuiu para o aumento da corrosividade do BMR dentro período que o mesmo se encontra armazenado, devido à queda dos valores de PI.

A adição de antioxidantes no BMR não impediu a redução do PI das amostras na presença de aço carbono A1020, mas garantiu o cumprimento da resolução prevista. Quando aditivado com TBHQ foram obtidos valores de acordo com a ANP até o sétimo dia de armazenamento ($8,55 \pm 0,11$ h). A curcumina apresentou valores de PI satisfatórios até os 42 dias ($8,26 \pm 0,25$ h), mas no ponto correspondente a 21 dias de experimento apresentou valor correspondente a $7,69 \pm 0,21$ h abaixo dos valores recomendados, este resultado discrepante pode ser justificado pela variação do tamanho da superfície da placa e contato do biodiesel com a mesma.

Para o BMR aditivado com BHT e PG os valores apresentaram conformidade até os 28 dias de armazenamento ($8,34 \pm 0,13$ e $8,06 \pm 0,27$ h). Os resultados variaram a partir desse período de armazenamento, sendo a curcumina ($8,81 \pm 0,24$ h) com melhores resultados efetivos. De 42 a 84 dias, o BHT e curcumina apresentam resultados estatisticamente concordantes, mas com valores abaixo do recomendado após 56 e 84 dias de experimento.

Neste trabalho foi desenvolvido estudo similar, no qual foi observado durante 84 dias, a eficiência do antioxidante e seus efeitos quando em contato com material metálico (placa de aço carbono). É notado que o contato com a placa imersa influenciou nos valores de PI, contribuindo assim para demonstrar a corrosividade do biodiesel, neste tipo de material, tanto puro ou aditivado com antioxidantes.

5.3.2.2 Avaliação do Índice de Peróxido

As variações do índice de peróxido são analisadas a fim de complementar os resultados obtidos a partir da estabilidade oxidativa, demonstrando que houve o processo de degradação, justificando os baixos valores de PI. A Tabela 15 lista os valores obtidos para o BMR puro e aditivado com antioxidantes, enquanto que a Figura 22 ilustra esses resultados.

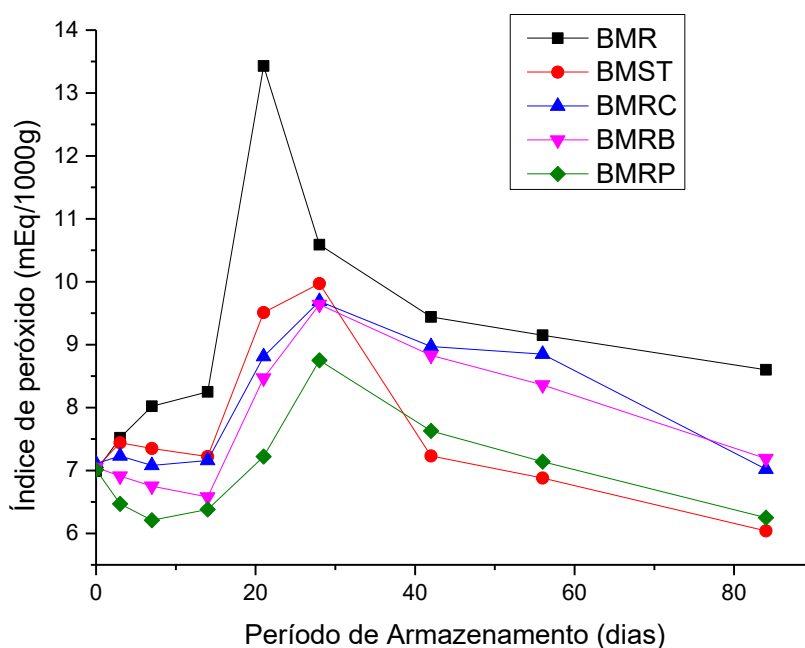
Tabela 15 - Valores de índice de peróxido (mEq/1000 g) obtidos para o BMR puro e com antioxidantes.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
0	6,99±0,25	7,04±0,31	7,11±0,28	7,05±0,30	7,01±0,27
3	7,52±0,24	7,44±0,30	7,23±0,28	6,91±0,29	6,47±0,26
7	8,02±0,24	7,35±0,28	7,08±0,28	6,75±0,27	6,21±0,27
14	8,25±0,25	7,22±0,31	7,16±0,27	6,58±0,29	6,38±0,29
21	13,43±0,24	9,51±0,29	8,81±0,26	8,47±0,29	7,22±0,27
28	10,59±0,26	9,97±0,30	9,69±0,25	9,64±0,25	8,75±0,29
42	9,44±0,25	7,23±0,29	8,97±0,25	8,83±0,31	7,63±0,30
56	9,15±0,26	6,88±0,30	8,85±0,26	8,36±0,29	7,14±0,29
84	8,60±0,25	6,04±0,30	7,02±0,25	7,19±0,28	6,25±0,29

As análises do índice de peróxido não são recomendadas pela ANP para a avaliação dos processos oxidativos, no entanto, comparando o processo oxidativo de óleos vegetais e biodieseis (que se assemelham) podem indicar reações iniciais do processo de degradação. Na Figura 23 pode-se observar o valor máximo de índice de peróxido aos 21 dias de experimento para o BMR puro (13,43 mEq/1000 g) e 28 dias para o BMR aditivado com TBHQ (9,97 mEq/1000 g), curcumina (9,69 mEq/1000 g), BHT (9,64 mEq/1000 g) e PG (8,75 mEq/1000 g). Para o biodiesel aditivado é notada uma diminuição nos valores de IP, indicando retardo nas reações de auto-oxidação.

Analisando a Tabela 15, auxiliada pela Figura 22, é possível identificar a amostra que apresentou maior índice de peróxido em relação àquelas aditivadas com os antioxidantes. Pelo valor máximo apresentado pelo BMR aditivado com TBHQ (9,97 mEq/1000 g), é possível concluir que, neste tempo de exposição, essa amostra apresentou maior formação de peróxido e, conseqüentemente, maior degradação, o que pode ser confirmado pelo baixo valor de PI (8,93 h) em relação às demais amostras.

Figura 22 – Índice de peróxido para o biodiesel puro e aditivado.



Assim como realizado para o BMS, o BMR submetido aos testes de imersão em placa de aço carbono A1020 teve o índice de peróxido monitorado, listado na Tabela 16 e ilustrado na Figura 23. Os valores encontrados foram maiores em comparação ao BMR puro e aditivado não expostos à placa.

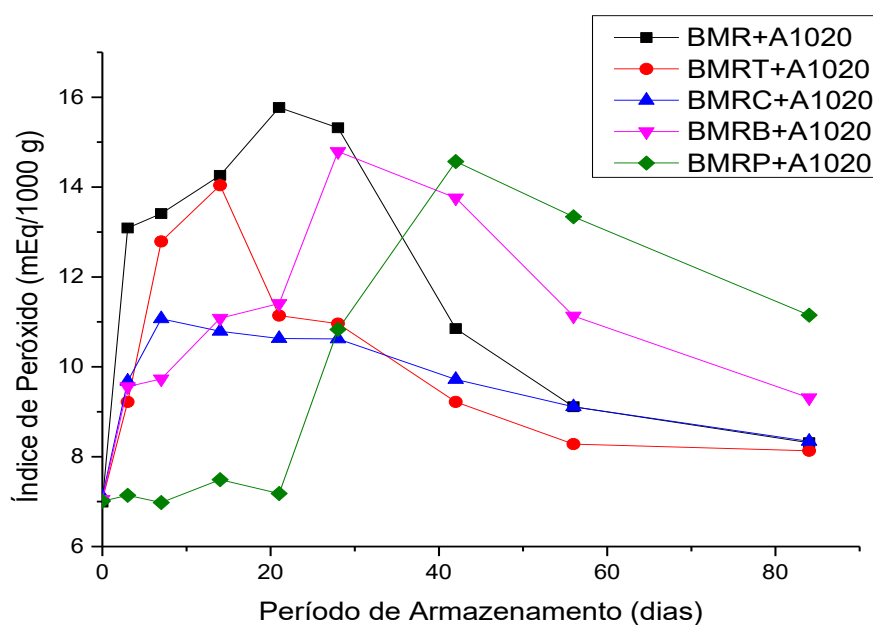
Verifica-se que o biodiesel não aditivado com antioxidante oxida mais rapidamente, no entanto, pela Figura 22, o BMR aditivado com curcumina apresenta maior pico do índice de peróxido em menor tempo de armazenamento (7 dias, 11,07 mEq Kg⁻¹). Analisando os valores de IP obtidos para o BMR aditivado, com 300 ppm de antioxidantes, é notado que o PG apresenta maior eficiência em retardar as reações de degradação, provenientes do processo oxidativo, por apresentar maior resistência a formação de peróxidos.

Os valores de índice de peróxido obtidos para os biodieseis submetidos ao teste de corrosão são superiores aos das amostras na ausência da placa de aço carbono. Comparando o BMR puro nos dois estudos realizados, em ambos apresentou maior valor de índice de peróxido, o que indica que o BMR com a placa apresenta menor PI por apresentar maior oxidação (6,73 h com a placa e 7,27 h sem a placa).

Tabela 16 - Valores de índice de peróxido (mEq /1000 g) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
0	6,99±0,29	7,04±0,31	7,11±0,28	7,05±0,30	7,01±0,27
3	13,09±0,26	9,22±0,28	9,68±0,24	9,56±0,31	7,14±0,26
7	13,41±0,25	12,79±0,31	11,07±0,32	9,73±0,26	6,98±0,27
14	14,26±0,26	14,04±0,28	10,79±0,25	11,08±0,27	7,49±0,29
21	15,77±0,29	11,14±0,26	10,63±0,27	11,41±0,26	7,18±0,27
28	15,32±0,31	10,96±0,32	10,62±0,27	14,79±0,30	10,83±0,29
42	10,85±0,28	9,22±0,27	9,72±0,26	13,76±0,27	14,57±0,30
56	9,11±0,29	8,28±0,28	9,11±0,30	11,13±0,27	13,34±0,26
84	8,31±0,25	8,13±0,28	8,34±0,25	9,31±0,30	11,15±0,26

Figura 23 – Índice de peróxido para o biodiesel puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.



O comportamento do BMR na presença da placa, em relação às análises de índice de peróxido, foi semelhante com os encontrados na ausência do material imerso, ou seja, apresentou-se crescente nas primeiras semanas e após um valor máximo começou a decrescer (possíveis reações secundárias). Relacionando os resultados obtidos aos testes de análise da estabilidade oxidativa é possível verificar a possível interferência da placa de aço carbono catalisando as reações oxidativas, nas reações de degradação do biodiesel.

5.3.2.3 Avaliação do Índice de Acidez

O monitoramento do índice de acidez durante o período de armazenamento indica o teor de ácidos graxos livres e pode estar relacionado à corrosividade do biodiesel com o processo de oxidação. A Tabela 17 lista os valores obtidos para o BMR em 4 períodos diferentes de armazenamento.

Tabela 17 - Índice de acidez (mg KOH/g) para biodiesel puro e com 300 ppm de antioxidantes.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
3	0,39±0,01	0,41±0,01	0,38±0,01	0,40±0,02	0,41±0,01
42	0,42±0,01	0,43±0,01	0,40±0,02	0,41±0,01	0,42±0,02
56	0,47±0,01	0,45±0,02	0,43±0,01	0,48±0,01	0,45±0,01
84	0,53±0,01	0,48±0,01	0,48±0,01	0,52±0,02	0,49±0,01

Analisando os resultados obtidos, é possível perceber pequeno aumento no valor do índice de acidez à medida que se aumenta o período de armazenamento. A maioria se encontra dentro dos parâmetros estabelecido ($< 0,50 \text{ mg KOH g}^{-1}$), ficando fora dessa margem apenas o BMR puro ($0,53 \text{ mg KOH g}^{-1}$).

O pequeno aumento no valor de índice de acidez pode ser remetido à presença de água, reações de hidrólise e formação de ácidos. Esses resultados parecem não ter correlação direta com os valores obtidos de PI, durante o período de ensaios. A Tabela 18 mostra os valores obtidos de índice de acidez para os testes de imersão nas amostras de BMR.

Tabela 18 - Índice de acidez (mg KOH/g) para biodiesel puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de aço carbono A1020.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
3	0,46±0,01	0,41±0,02	0,43±0,01	0,41±0,01	0,48±0,02
42	0,51±0,01	0,41±0,01	0,45±0,01	0,41±0,02	0,51±0,01
56	0,55±0,01	0,44±0,02	0,49±0,01	0,45±0,02	0,56±0,01
84	0,61±0,01	0,47±0,01	0,53±0,01	0,51±0,01	0,61±0,01

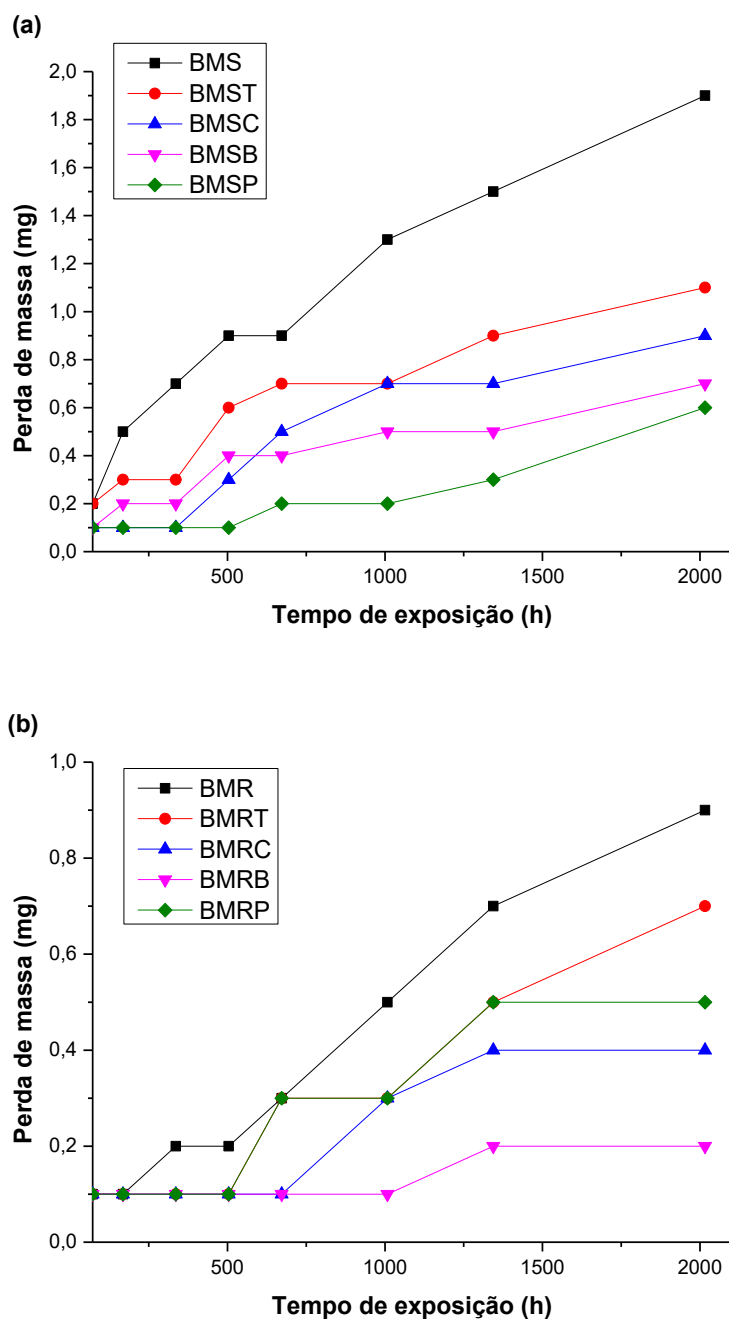
Assim como observado para as amostras na ausência da placa de aço carbono, houve aumento gradativo e relativamente pequeno para todos os biodieseis. Os biodieseis puros e aditivados com PG apresentaram valores superiores aos recomendados, a partir dos 42 dias de armazenamento. Já o BMR dopado com curcumina (0,53 mg KOH g⁻¹) e BHT, (0,51 mg KOH g⁻¹) apresentam valores superiores apenas aos 84 dias.

Quando são analisados os valores de PI, nota-se que o aditivo PG, tanto para o BMS quanto para o BMR, apresentou maior efetividade no retardo das reações oxidativas. Ao analisar os testes de índice de acidez para o BMR aditivado com PG, na presença de placa imersa, é notado que os valores são maiores frente as demais amostras, o que poderia indicar processo oxidativo mais elevado, uma vez que possui grande quantidade de ácidos graxos livres. No entanto, de fato, não é o que ocorre já que os biodieseis com este antioxidante apresentam altos valores de PI, não podendo relacionar os resultados obtidos desta análise com o processo de degradação em curso.

5.3.3 Corrosividade do biodiesel em aço carbono A1020

Durante os testes de imersão foram realizados ensaios gravimétricos que consistiam em pesar a placa de aço carbono antes e após o processo de imersão no biodiesel. Com base neste ensaio, de acordo com os gráficos, demonstrados na Figura 24, tem-se a diferença entre as massas iniciais e finais de cada amostra e é notado que ocorre aumento na perda de massa devido ao processo de corrosão, conforme o tempo de duração do experimento.

Figura 24 – Perda de massa do aço carbono, durante os ensaios de corrosão: (a) BMS e (b) BMR.



Baseado nos gráficos obtidos pela perda de massa em função do tempo, para os biodieseis de soja e residual, é possível avaliar que o processo de corrosão ocorre com maior facilidade na presença do BMS em comparação ao BMR, apresentando maiores valores para o mesmo intervalo de tempo de armazenamento.

Para o BMS puro, ausente de aditivos, houve a maior perda de massa, quase 9 vezes do valor inicial (72 h). Quando o BMS foi aditivado, nota-se que o BMSP ocasionou

perda de massa da placa na ordem de 3 vezes inferior ao valor do biodiesel sem aditivo. As presenças dos aditivos retardaram o efeito de corrosão, sendo mais eficiente o antioxidante PG, em relação aos utilizados.

A taxa de corrosão, em mpy, foi calculada utilizando a equação 1, como demonstrada anteriormente, o período é calculado em h, assim o período de armazenamento que antes era referenciado em dias, para esse item passa ser em horas. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 19, tanto para o BMS quanto para o BMR, e mostram a ação dos diferentes biodieseis sobre a placa de aço carbono. Os valores variaram conforme o tempo de exposição do metal imerso, sendo que o BMS se mostrou mais reativo em relação ao BMR, tanto na ausência ou presença de aditivos.

Tabela 19 - Taxa de corrosão (mpy) do aço carbono A1020, imerso em BMS e em BMR.

(h)	BMS	BMST	BMSC	BMSB	BMSP	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
72	0,259	0,259	0,129	0,129	0,129	0,129	0,119	0,129	0,129	0,119
168	0,255	0,167	0,056	0,102	0,051	0,056	0,056	0,051	0,068	0,056
336	0,195	0,083	0,028	0,061	0,028	0,061	0,025	0,034	0,031	0,025
504	0,167	0,102	0,056	0,082	0,018	0,034	0,017	0,018	0,018	0,017
672	0,125	0,089	0,069	0,056	0,027	0,046	0,038	0,014	0,013	0,042
1008	0,120	0,059	0,065	0,046	0,015	0,046	0,034	0,031	0,009	0,026
1344	0,096	0,063	0,045	0,032	0,021	0,054	0,035	0,025	0,013	0,032
2016	0,081	0,051	0,042	0,032	0,025	0,042	0,027	0,016	0,008	0,023

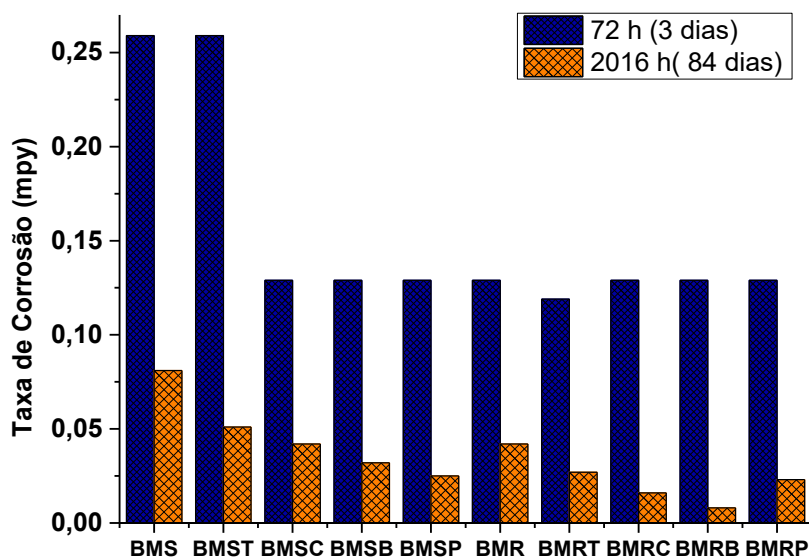
No período de 72 h (inicial) é possível avaliar a diferença quanto à reatividade dos biodieseis. No início o BMS apresenta valores de 0,259 mpy, enquanto que o BMR 0,129 mpy. Essa diferença, com pouco tempo de experimento, demonstra que o BMS apresenta maior corrosividade já que foram submetidos a testes com o mesmo material e tempo de armazenamento.

Ao terminar o ensaio de imersão estático, correspondente a 2016 h, os valores foram inferiores aos testes iniciais, correspondente a 0,081 mpy para o BMS e 0,042 mpy para o BMR. Os biodieseis aditivados apresentaram melhores taxas frente aos biodieseis puros. Por exemplo, o BMR apresentou valor correspondente a 0,081 mpy puro e inferior na presença de antioxidantes, sendo o PG mais eficiente (0,025 mpy).

O aço carbono exposto à atmosfera e temperatura ambiente está susceptível ao processo corrosivo. Como consequência desse processo, tem-se os produtos de corrosão dependentes das condições do meio em que o material é exposto. A presença destes produtos forma uma camada, que favorece a diminuição da taxa de corrosão com o aumento de tempo de exposição (PANOSSIAN, 1993).

Quando se trata de meios de baixa e média agressividade, o valor da taxa de corrosão inicial do aço carbono apresenta resultados elevados e ocorre a diminuição desta taxa com o tempo de exposição, assim como relatado na literatura, e como demonstrada na Figura 25. Esta diminuição está relacionada com a formação da camada dos novos produtos de corrosão, que funcionam como uma barreira entre o metal e o meio, e ocorre em todos os experimentos, como listado na Tabela 19.

Figura 25 – Taxa de corrosão inicial e final para BMS e BMR.



A degradação oxidativa do biodiesel altera sua qualidade e consequentemente aumenta a sua corrosividade, devido à formação de ácidos, peróxidos e hidroperóxidos, formação e absorção de água, promovendo a corrosão metálica e também a microbiana. Por meio da Figura 25 é possível visualizar que, ao término do experimento, o uso de aditivos foi de grande importância para retardar o processo de corrosão. Para o BMS, o

melhor aditivo foi o PG, enquanto que para o BMR, o BHT foi mais eficiente em reduzir o processo corrosivo.

Fazal et al. (2016) realizaram estudos da influência de antioxidantes (terc-butilamina, benzotriazol, BHT e pirogalol) sobre a corrosão do ferro fundido e aço com baixo teor de carbono, através dos testes de imersão em biodiesel de palma. Seus resultados indicaram menores taxa de corrosão para os dois materiais quando o biodiesel foi aditivado com os antioxidantes, demonstrando que os mesmos além de favorecerem o aumento do valor de PI, também são eficientes na inibição da corrosão.

Os biodieseis aditivados apresentam taxa de corrosão inferior aos demais biodieseis, no mesmo intervalo de tempo de experimento, assim como relatado na literatura. Permite-se concluir que o uso de antioxidantes para o BMS e BMR retarda o processo de degradação do biodiesel e, conseqüentemente, a corrosividade do biodiesel frente ao aço carbono A1020 é diminuída.

5.3.4 Morfologia da superfície do aço carbono A1020

As micrografias foram realizadas para as placas expostas ao biodiesel, com ampliação de 2000 vezes, na ausência e presença de aditivos. Essas placas são correspondentes aos 84 dias do teste de imersão estático. A Figura 26 e Figura 27 ilustram os resultados obtidos para cada placa, imersos em BMS e BMR, respectivamente.

O aço carbono, Figuras 26 (A) e 27 (A), antes do ensaio de imersão, possuía algumas irregularidades em sua superfície. A corrosão causou evidentes mudanças na morfologia das placas expostas tanto ao BMS quanto ao BMR. Comparando a micrografia da placa de aço carbono com as demais, observa-se a formação de corrosão e também a formação de um filme (as manchas) sobre o material metálico, tanto na presença quanto na ausência do antioxidante.

As amostras de aço carbono imersas nos biodieseis, apresentam características de ataques corrosivos generalizados por toda a superfície. As micrografias para a placa de aço carbono imersa em BMS e BMR, apresentaram aspectos diferentes. Na primeira, Figura 26 (B), é notado um material adsorvido na placa, poucas irregularidades comparadas a amostra sem imersão de biodiesel. Enquanto que na segunda, Figura 27 (B), as irregularidade da placa de aço carbono ainda são visíveis.

A diferença entre as duas placas analisadas ressalta a maior corrosividade do BMS frente ao BMR, assim como constatado para outros testes realizados (estabilidade

oxidativa e índice de acidez). As demais micrografias apresentam características semelhantes, como a formação de filme, material adsorvido, e pequenos pontos indicando a formação dos produtos de corrosão.

Figura 26 – Micrografia da placa de aço carbono A1020 (A) antes e após 84 dias de imersão no BMS (B), BMST (C), BMSC (D), BMSB (E) e BMSP (F).

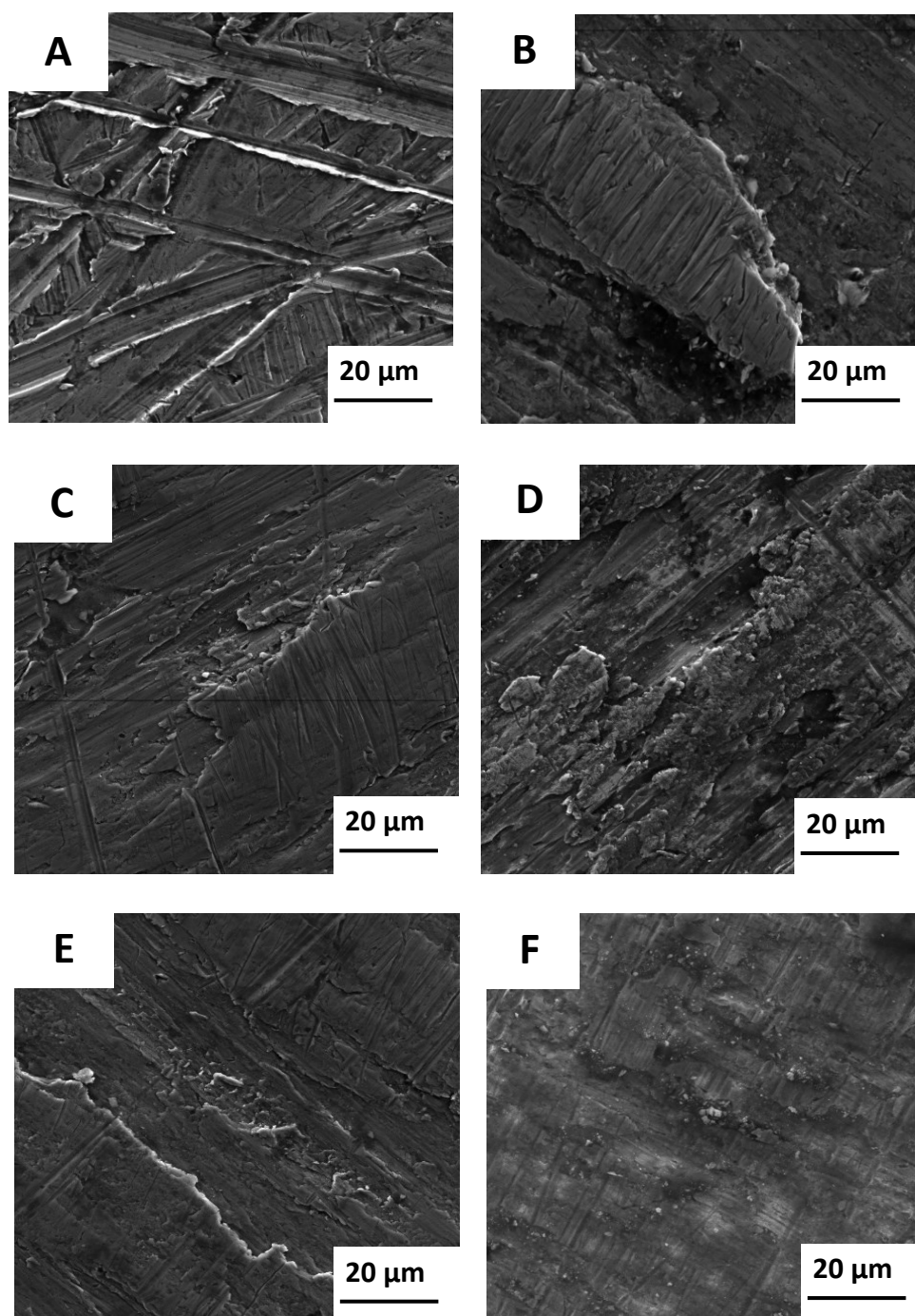
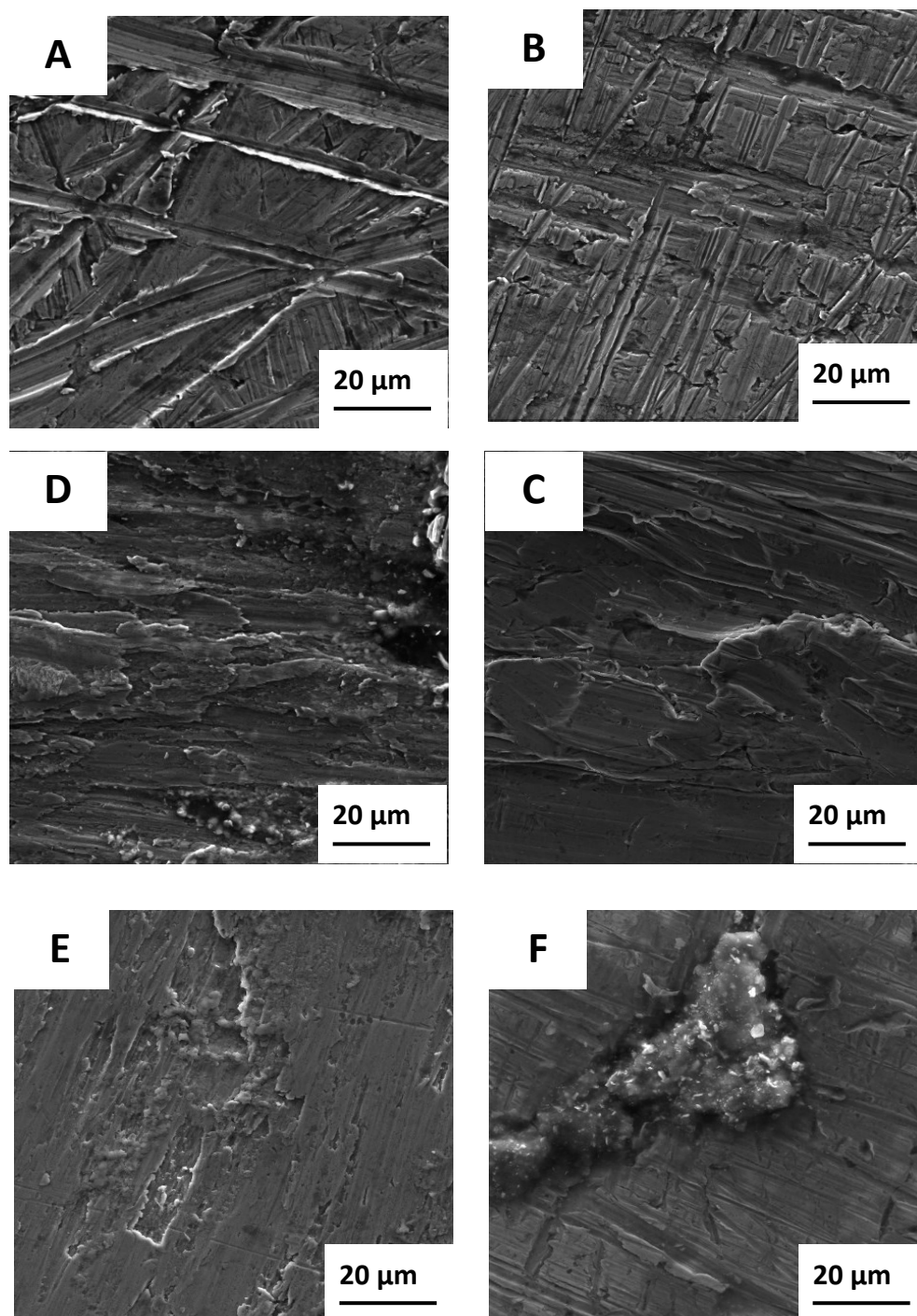


Figura 27 – Micrografia da placa de aço carbono A1020 (A) antes e após 84 dias de imersão no BMR (B), BMRT (C), BMRC (D), BMRB (E) e BMRP (F).



Fazal et al. (2016) investigaram o processo corrosivo utilizando imagens de MEV e composição química por EDS. Placas comerciais de ferro fundido e aço com baixo teor de carbono, foram utilizados em seus experimentos. As micrografias foram realizadas

para as placas imersas em biodiesel aditivado com TBA (terc-butilamina) e PY, constatando material adsorvido na superfície das placas metálicas, atribuído à inibição da corrosão. Os estudos realizados no presente trabalho estão de acordo com as imagens dispostas por Fazal et al. (2016), pois também se verificou a adsorção de aditivos na superfície metálica o que contribuiu na inibição da corrosão.

A técnica de EDS realizada em conjunto com a obtenção de imagens por MEV, possibilita determinar a composição média do material metálico da mesma região cuja a imagem foi obtida. As Tabelas 20 e 21 apresentam a composição das placas, considerando a imersão em BMS e BMR. Todas as amostras foram comparadas à placa de aço carbono sem imersão (controle), e é notória a quantidade elevada de carbono e ferro nesta placa (principais componentes da placa).

Tabela 20 – Análise elementar média (n=3) da superfície de aço carbono (% massa) expostos ao BMS.

(%m)	Controle	BMS	BMST	BMSC	BMSB	BMSP
Al	0,21±0,04	0,21±0,04	0,20±0,03	0,14±0,04	0,16±0,03	0,17±0,01
C	5,98±0,26	9,80±0,32	27,04±0,28	12,40±0,38	14,11±0,26	44,65±0,20
Fe	82,38±0,28	77,14±0,30	66,54±0,28	66,51±0,33	77,52±0,26	40,20±0,16
Mn	0,48±0,05	-	-	0,23±0,04	-	-
O	10,78±0,16	12,02±0,14	6,02±0,16	20,20±0,19	8,07±0,14	13,36±0,13

Tabela 21 – Análise elementar média (n=3) da superfície de aço carbono (% massa) expostos ao BMR.

(%m)	Controle	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
Al	0,21±0,04	0,13±0,04	-	-	-	0,13±0,01
C	5,98±0,26	6,09±0,25	12,52±0,35	32,96±0,25	12,58±0,29	52,72±0,19
Fe	82,38±0,28	77,36±0,26	83,27±0,36	59,41±0,24	56,75±0,23	29,41±0,13
Mn	0,48±0,05	-	-	-	-	-
O	10,78±0,16	16,10±0,16	4,10±0,17	7,23±0,13	29,62±0,17	13,67±0,13

É possível verificar diminuição na quantidade de ferro nas amostras, exceto para a placa de aço carbono é exposta ao BMRT, mas por se tratar de uma diferença pequena, de aproximadamente 1 %, é possível considerar a quantidade de ferro constante (considerando também a variação da área da placa amostrada). Outra observação importante é referente ao aumento na quantidade de carbono, indicando adsorção desse elemento na superfície metálica. A maior quantidade de oxigênio nas amostras indica a disponibilidade de mais óxidos. Sendo assim, as amostras imersas em BMSC e BMRB apresentam maior possibilidade de óxidos adsorvidos, em relação às demais.

Ávila e Sodré (2012) realizaram em seus estudos, análises referentes a degradação do óleo e biodiesel (obtido a partir do óleo de raiz forrageira). Ressaltaram que a presença de oxigênio em maior quantidade possibilita a produção de compostos poliméricos oxigenados. Pelos resultados obtidos por EDS, é notável o aumento nos valores de oxigênio, podendo sugerir maior adsorção de produtos originados das reações de degradação dos biodieseis.

Assim como demonstrado neste trabalho, Norouzi et al. (2012) também atribuíram o aumento da concentração de oxigênio ao tempo de exposição e processo de degradação. Relacionam o aumento do teor de carbono aos depósitos de compostos orgânicos, e aos sais de ácidos graxos adsorvidos na superfície metálica.

Para os metais alumínio e manganês presentes na placa de aço carbono, foi observada a diminuição ou ausência nas amostras expostas aos biodieseis puros e aditivados. Os metais que inicialmente encontravam-se presentes nas placas de aço carbono tiveram suas concentrações diminuídas ou não detectadas. Esse comportamento indica a possível formação de filmes contendo esses metais. A composição desses filmes, quando formados por metais originando óxidos, hidróxidos e carbonatos são detectados por DRX, outra técnica importante para complementar o estudo morfológico da superfície metálica.

5.4 Ensaios de Corrosão com cobre

Nesta seção será discutida a corrosividade do BMR em contato com placas de cobre. As condições avaliadas foram as mesmas propostas no estudo deste biodiesel imerso com aço carbono A1020. Análises da estabilidade oxidativa, índice de peróxido,

índice de acidez, taxa de corrosão foram efetuadas a fim de se comparar com o BMR na ausência e presença de material imerso.

5.4.1 Avaliação da estabilidade oxidativa

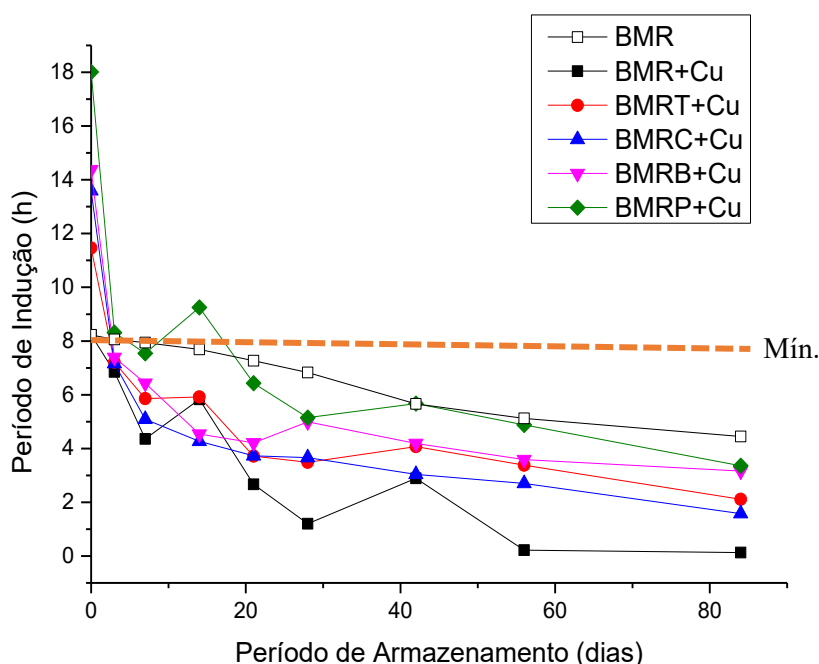
Devido aos valores de PI dentro do acordado com a ANP foram realizados testes de estabilidade oxidativa do BMR a fim de identificar sua corrosividade quando em contato com o cobre. Como discorrido anteriormente, o biodiesel se apresenta como um meio permissível à corrosão de materiais metálicos, justificável pelas suas susceptibilidades à degradação oxidativa. A Tabela 22 lista os valores de PI obtidos, representados graficamente na Figura 28.

Do período inicial de armazenamento ao final do estudo, é possível ver o rápido decréscimo nos valores de PI e a influência do material metálico. O BMR puro contendo o cobre imerso em apenas 3 dias se degrada rapidamente, apresentando valor (6,85 h) fora daquele contido nas normas (mínimo 8 h).

Tabela 22 - Valores do PI (h) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de cobre.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
0	8,23±0,17	11,46±0,15	13,59±0,16	14,37±0,19	18,01±0,18
3	6,85±0,10	7,21±0,15	7,16±0,14	7,39±0,18	8,31±0,13
7	4,36±0,11	5,86±0,18	5,09±0,13	6,43±0,14	7,54±0,11
14	5,83±0,11	5,92±0,18	4,27±0,13	4,54±0,13	9,25±0,15
21	2,67±0,13	3,72±0,21	3,73±0,12	4,21±0,13	6,43±0,15
28	1,20±0,10	3,49±0,17	3,66±0,15	4,99±0,14	5,15±0,16
42	2,89±0,10	4,07±0,17	3,04±0,11	4,19±0,15	5,67±0,15
56	0,22±0,10	3,38±0,15	2,70±0,11	3,59±0,15	4,88±0,11
84	0,13±0,11	2,11±0,17	1,58±0,15	3,16±0,13	3,36±0,10

Figura 28 – Estabilidade oxidativa para o biodiesel puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de cobre



Cada amostra apresentou comportamento similar, decréscimo rápido ao longo dos 3 primeiros dias de experimento, e lento até o término do período de armazenamento. No entanto houveram variações nos valores de PI, impedindo relacionar os valores obtidos, exclusivamente, com a quantidade de cobre e tempo de exposição, visto que as amostras apresentaram comportamentos similares, porém isolados.

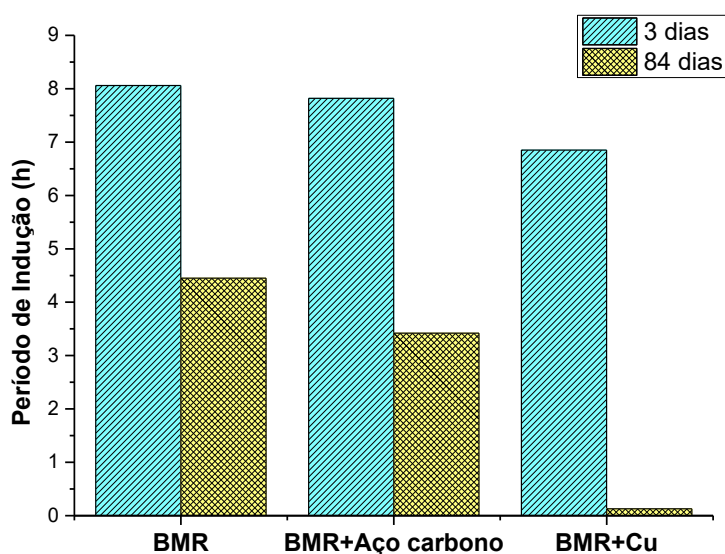
No entanto, é possível relacionar o período inicial e final de cada experimento, identificando o comportamento na presença e ausência de aditivos. Os biodieseis aditivados apresentaram valores de PI maiores em relação ao não aditivado quando na presença do cobre. Na Figura 28 é possível visualizar que ao longo do experimento, os valores maiores de PI foram para o BMRP>BMRB>BMRT>BMRC, porém nas concentrações estudadas, os aditivos não impedem a oxidação do biodiesel.

Aos 84 dias de armazenamento, todos os biodieseis apresentaram valores inferiores às 8 h mínimas (BMR: 0,13h; BMRC: 1,58 h; BMRT: 2,11 h; BMRB: 3,16; BMRP: 3,36 h). De posse desses resultados é conclusivo que todos os antioxidantes, na concentração de 300 ppm, foram ineficientes para o retardo das reações de degradação, mesmo em poucos dias de armazenamento da amostra na presença do cobre.

Kivevele e Huan (2015) investigaram a influência de contaminantes metálicos (ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre) durante o período de armazenamento dos biodieseis produzidos a partir de óleos não comestíveis. Dentre os metais citados, o cobre foi o que mais contribuiu para o processo de degradação oxidativa. As análises de estabilidade oxidativa foram realizadas pelo método Rancimat, assim como neste trabalho. Porém, não foram realizados testes de imersão dos metais e sim adicionados a quantidade de 2 ppm. No entanto, para os dois biodieseis utilizados, no período de 2 meses de armazenamento, os valores de PI tendiam a zero.

A Figura 29 ilustra a comparação dos PI (inicial e final) entre os materiais utilizados nos ensaios de imersão. O BMR no período inicial de armazenamento, aos 3 dias, apresenta valor de PI (8,06 h) de acordo com a ANP. Quando em contato com aço carbono esse valor, relativamente, se mantém (7,82 h) mas na presença de cobre (6,85 h) apresenta valor abaixo do estabelecido.

Figura 29 – Comparativo entre os valores de PI para os ensaios de imersão em cobre.



No fim do período de armazenamento, o BMR apresentou melhor valor de PI (4,45 h) frente aos biodieseis em contato com materiais metálicos. O aço carbono, em relação ao cobre, interfere menos nos valores de PI (3,42 h), o que está relacionado ao efeito catalítico do cobre da degradação oxidativa do biodiesel, que deve tornar o mesmo mais corrosivo.

5.4.2 Avaliação do índice de peróxido

O índice de peróxido está relacionado à oxidação demonstrando o aumento da concentração de peróxidos e hidroperóxidos. Quanto maior o valor subentende-se que a degradação oxidativa é ocasionada com mais facilidade. Porém, após o início das reações de degradação, há formações de produtos secundários, que por consequência levam à diminuição do IP (BONDIOLI, 2002). A Tabela 23 lista os valores obtidos para o BMR, exposto ao cobre, durante o teste de imersão estático e a Figura 30 ilustra esses dados graficamente.

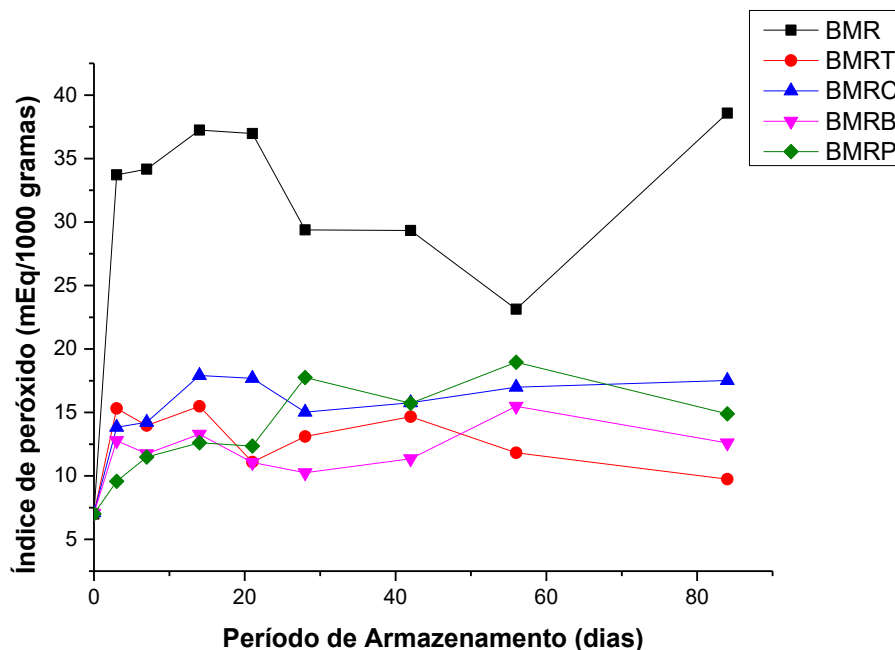
Durante o período de armazenamento foram obtidos valores variados do índice de peróxido, sendo todos maiores que o valor inicial. O BMR aditivado com os antioxidantes apresentou valores menores frente ao biodiesel puro, indicativo de retardo no processo de degradação do biodiesel e inibição da corrosão.

Nos primeiros 14 dias de experimento para o BMR ausente de aditivos, com placa de cobre imersa, apresenta índice de peróxido correspondente a 37,24 mEq /1000 g. Enquanto que o BMR com placa de aço carbono imersa apresenta, neste mesmo período, 14,26 mEq / 1000 g e o BMR sem nenhuma placa 8,25 mEq / 1000 g. Analisando esses dados é possível deduzir que o biodiesel estocado em material metálico, apresenta maior degradação oxidativa e, por conseguinte, menor valor de PI.

Tabela 23 - Valores de índice de peróxido (mEq/1000 g) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença cobre.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRT	BMRP
0	6,99±0,29	7,04±0,31	7,11±0,28	7,05±0,30	7,01±0,27
3	33,72±0,32	15,32±0,28	13,83±0,31	12,78±0,30	9,58±0,31
7	34,16±0,29	13,97±0,31	14,23±0,32	11,75±0,28	11,49±0,29
14	37,24±0,28	15,48±0,26	17,91±0,32	13,28±0,25	12,61±0,32
21	36,97±0,39	11,09±0,27	17,69±0,30	11,06±0,31	12,35±0,29
28	29,38±0,21	13,10±0,26	15,02±0,29	10,25±0,33	17,75±0,34
42	29,34±0,29	14,67±0,27	15,77±0,32	11,35±0,33	15,72±0,33
56	23,14±0,31	11,82±0,25	16,99±0,29	15,49±0,33	18,96±0,30
84	38,58±0,26	9,75±0,22	17,52±0,29	12,60±0,31	14,89±0,32

Figura 30 – Índice de peróxido para o biodiesel puro e aditivado com 300 ppm de antioxidantes, na presença de cobre.



Para o ensaio de imersão de cobre em BMR, as análises IP foram realizadas para todos os pontos (assim como para o aço carbono), a fim de verificar o processo de oxidação, juntamente com os dados obtidos a partir do método Rancimat. Contudo, a análise do índice de peróxido corrobora com os valores de PI, possibilitando identificar o retardo da corrosão e degradação.

5.4.3 Avaliação do índice de acidez

Os resultados de índice de acidez avaliado para o BMR em testes de imersão com o cobre estão listados na Tabela 24. Os resultados obtidos apresentaram valores maiores de acordo com o período de exposição ao metal. As amostras analisadas não atenderam as especificações (0,5 mg KOH / g) ao término do experimento.

Assim como observado nas análises de estabilidade oxidativa e índice de peróxido, o índice de acidez também demonstra a eficiência dos biodieseis aditivados com antioxidantes expostos às placas de cobre na inibição do processo de degradação. Considerando o período inicial de exposição (3 dias), os biodieseis possuem resultados

dentro do proposto pela ANP; no entanto, após este período, nenhum dos biodieseis apresentou conformidade para este parâmetro.

Tabela 24 - Valores de índice de acidez (mg KOH/g) obtidos para o BMR puro e com 300 ppm de antioxidantes, na presença de cobre.

Período (Dias)	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
3	0,45±0,01	0,45±0,01	0,40±0,01	0,41±0,02	0,47±0,01
42	0,91±0,02	0,58±0,01	0,66±0,02	0,52±0,01	0,48±0,02
56	1,20±0,02	0,71±0,02	0,87±0,01	0,62±0,01	0,56±0,01
84	1,47±0,01	0,80±0,01	0,93±0,01	0,77±0,02	0,72±0,01

No período final de avaliação é notado que os antioxidantes favoreceram a conservação do biodiesel durante o ensaio de corrosão. Sem a ação dos aditivos o BMR apresenta índice de acidez correspondente a 1,47 mg KOH /g, enquanto que os valores de 0,93 mg KOH /g para o BMRC, 0,80 mg KOH/g para o BMRT, 0,77 mg KOH /g para o BMRB e 0,72 mg KOH /g para o BMRP foram obtidos.

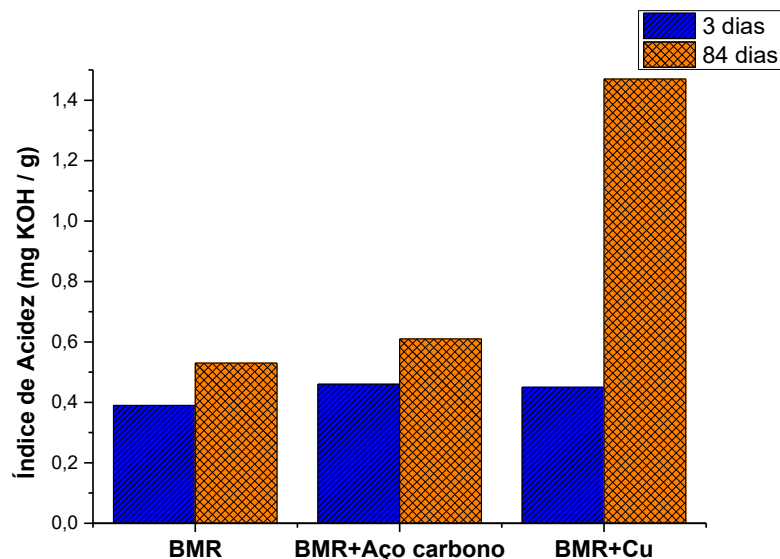
A Figura 31 ilustra a comparação dos valores de índice de acidez para o BMR sem exposição aos metais e com exposição. A degradação mais acentuada, em termos de acidez, foi para o BMR exposto ao cobre. Os valores expressos foram maiores, assim como esperado, uma vez que o cobre atuou como catalisador nas reações de degradação e se corroeu mais rapidamente em relação ao aço carbono A1020.

Os valores do índice de acidez, no período inicial (3 dias), se apresentam dentro do sugerido nas resoluções da ANP (0,50 mgKOH / g), sendo de 0,39, 0,46 e 0,45 mgKOH / g, para o BMR, BMR+Aço carbono e BMR+Cu, respectivamente. Ao término do tempo de armazenamento os valores encontrados para o BMR (0,53 mg KOH / g) ainda se manteve próximo ao regulamentado, enquanto que para o BMR imerso em aço carbono (0,61 mg KOH / g) apresenta um pouco acima, para o imerso no cobre (1,47 mg KOH / g) quase o triplo do permitido.

Fazal et al. (2010) estudam o comparativo entre as características alteradas no processo corrosivo, do biodiesel de palma e diesel, através de ensaios de imersão, indicando maior corrosividade do biodiesel ao diesel em contato com o aço inoxidável, cobre e alumínio. Demonstra aumento significativo nos valores de índice de acidez, densidade e viscosidade. Relaciona o índice de acidez à reação de degradação catalisada

pelo cobre, demonstrando valores acima dos limites especificados (alguns casos 3 vezes o valor permitido).

Figura 31 – Índice de acidez para os ensaios de imersão com aço carbono e o cobre.



Norouzi et al. (2012) também relataram em seus estudos o aumento do índice de acidez favorecido pela presença de cobre, no biodiesel de colza. O processo oxidativo aumenta o teor de água e, por consequência, a formação de ácidos e a corrosão. Após a exposição em metais, especificamente ao cobre, o valor do índice de acidez apresentou 6 vezes o valor do biodiesel sem exposição.

Comin et al. (2017) estudaram o efeito de aditivos (misturas binárias e ternárias) em biodiesel de soja, dopado com metais (ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre). As misturas foram compostas por alizarina, TBHQ e ácido cítrico, a fim de retardar a oxidação no biodiesel. Foram realizadas análises de estabilidade oxidativa, viscosidade e índice de acidez. Foi observado que durante o período de armazenamento os metais demonstraram influência catalítica, sobretudo o cobre, favorecendo o decréscimo no valor de PI e aumento no índice de acidez.

Assim como explanado anteriormente, neste estudo o cobre também apresentou maior ação catalítica em relação ao aço carbono. No entanto, quando na presença de antioxidantes essa ação foi retardada brandamente nas concentrações estudadas, indicando possível inibição no processo corrosivo.

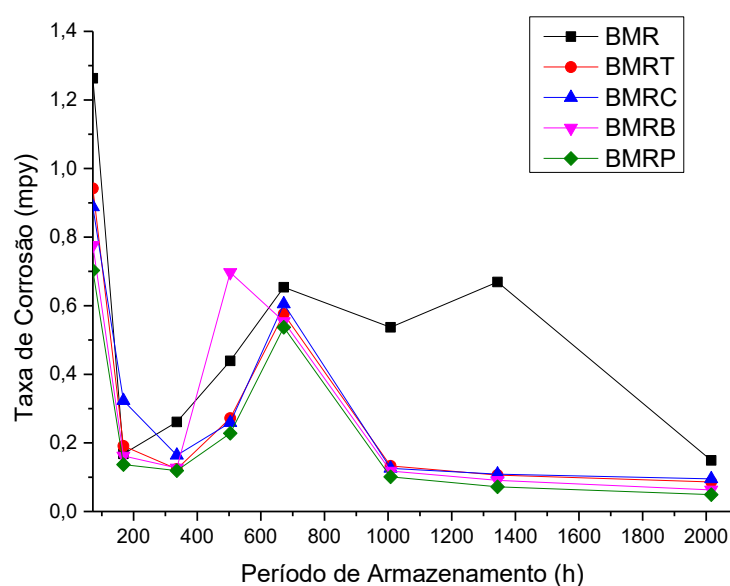
5.4.4 Corrosividade do BMR no cobre

Para complementar o estudo realizado da imersão do cobre em BMR, foi calculada a taxa de corrosão para as amostras, respeitando o mesmo período estipulado para o aço carbono A1020. Os valores obtidos, estão listados na Tabela 25 e ilustrado na Figura 32.

Tabela 25 - Taxa de corrosão do cobre, imerso em BMR.

Tempo (h)	BMR (mpy)	BMRT (mpy)	BMRC (mpy)	BMRB (mpy)	BMRP (mpy)
72	1,263	0,942	0,888	0,776	0,703
168	0,168	0,191	0,323	0,162	0,137
336	0,261	0,124	0,164	0,127	0,119
504	0,439	0,272	0,259	0,697	0,228
672	0,654	0,576	0,605	0,554	0,537
1008	0,537	0,133	0,126	0,118	0,101
1344	0,669	0,106	0,109	0,091	0,072
2016	0,149	0,086	0,095	0,063	0,049

Figura 32 – Taxa de corrosão para o cobre, imerso em BMR puro e aditivado.



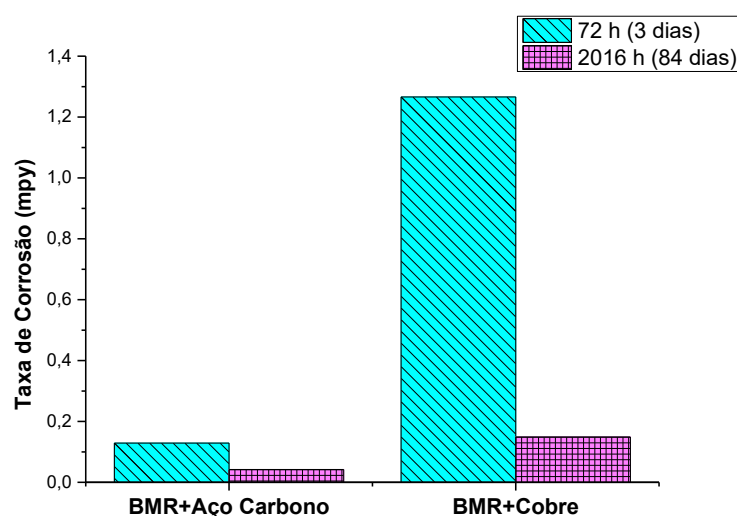
A taxa de corrosão depende de vários fatores, como área do material, tempo de exposição, perda de massa ao longo do ensaio. É notado que para o cobre imerso em BMR os valores foram decrescentes, no entanto, apresentam alguns picos durante o período de exposição. Como por exemplo, o BMR puro às 72 h (3 dias) apresenta valor de 1,263 mpy, variação de valores ao longo do experimento e valor final (2016 h- 84 dias) equivalente a 0,149 mpy.

Os antioxidantes adicionados ao BMR foram de grande importância no retardo das reações de degradação e corrosivas (verificado na Tabela 25). Todos os biodieseis aditivados apresentam valores de taxa de corrosão inferiores ao BMR puro. Considerando o período inicial e final do ensaio, é possível estabelecer a ordem crescente de eficiência do antioxidante.

O BMRP apresenta valores de 0,703 e 0,049 mpy, o BMRB 0,776 e 0,063 mpy, o BMRT 0,942 e 0,086 mpy e o BMRC 0,888 e 0,095 mpy. De posse desses resultados é possível concluir que a eficiência dos antioxidantes, como inibidor de corrosão, para este estudo é $PG > BHT > TBHQ > Curcumina$.

A Figura 33 ilustra o comparativo entre as taxas de corrosão encontradas para o BMR imerso no aço carbono A1020 e cobre. Foram considerados apenas os períodos de exposição de 72 h (inicial) e 2016 h (final), devido a inconstância de valores neste intervalo de tempo.

Figura 33 – Taxa de corrosão para os ensaios de imersão com aço carbono e cobre.



A taxa de corrosão é visivelmente aumentada quando o BMR é exposto, durante o mesmo período, ao cobre. Os valores obtidos no início e fim do experimento colaboram com o indicativo da ação catalítica do cobre, em comparação ao aço carbono A1020. Inicialmente, a taxa de corrosão para o cobre é de 1,263 mpy e para o aço carbono 0,129 mpy. Com este curto período de exposição (72 h – 3 dias), o cobre apresentou maior possibilidade de corrosão, quando imerso em BMR, frente ao aço carbono.

Fazal et al. (2014) descrevem os efeitos do cobre e aço macio (possuem baixa quantidade de carbono, em média 0,15 a 0,30 %), sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de palma. Os autores realizaram comparativo entre as taxas de corrosão de cada material, evidenciando o efeito catalítico do cobre em relação ao aço. Aos 60 dias de experimento, o cobre apresentou maior taxa de corrosão, correspondente a 0,9106 mpy e o aço 0,0695 mpy. Tanto o cobre quanto o aço apresentaram decréscimo nos valores da taxa de corrosão.

Haseeb et al. (2010) realizaram estudos semelhantes comparando cobre e liga bronze com chumbo, obtendo a taxa de corrosão de cada material em teste de imersão no biodiesel de palma, à temperatura de 60 ° C. Demonstram o aumento da corrosividade do biodiesel na presença dos metais, ressaltando maior taxa de corrosão para o cobre.

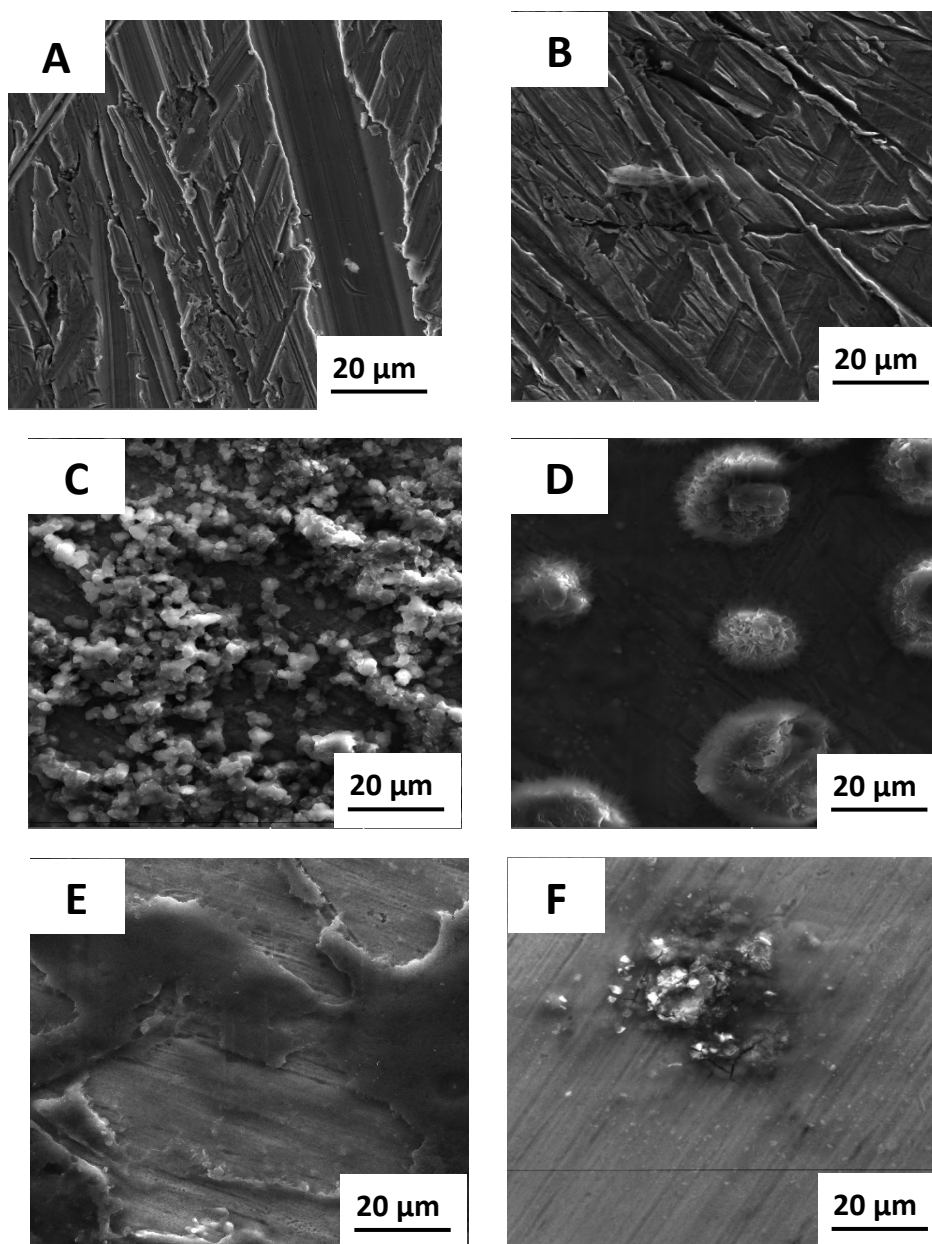
Em outro estudo, Fazal et al. (2017) evidenciam os efeitos de antioxidantes, PY e BHT, em testes de imersão estático utilizando cobre e aço macio para o biodiesel metílico de palma. O período de exposição aos metais foi de 60 dias e foram avaliados a composição química do biodiesel, teor de umidade, densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez, valor calorífico e taxa de corrosão. Observaram mudanças significativas para as 3 últimas propriedades citadas, demonstrando o favorecimento catalítico das reações de degradação na presença do cobre e ressaltando a eficiência do PY em relação ao BHT.

Aos 84 dias de exposição (2016 h), o cobre ainda se mantém com valores maiores, sendo de 0,149 mpy para o cobre e 0,042 mpy para o aço carbono. Esses resultados estão de acordo com os outros estudos citados e contribuíram para ressaltar a maior corrosividade do BMR, quando exposto ao cobre, e o efeito catalítico deste metal nas reações de degradação do biodiesel.

5.4.5 Morfologia da superfície do cobre

Assim como realizado para a superfície de aço carbono exposto aos biodieséis BMS e BMR, na presença e ausência de aditivos, também foi realizado o estudo morfológico na superfície da placa de cobre exposta ao BMR e seus aditivos, por meio de MEV, ilustrados na Figura 34.

Figura 34 – Micrografia da placa de cobre (A) antes e após a imersão no BMR (B), BMRT (C), BMRC (D), BMRB (E) e BMRP (F).



De acordo com Fazal et al. (2013), os diferentes compostos formados na superfície do cobre, está relacionado ao tempo de exposição do metal com o biodiesel de palma. Após 200 h de imersão, constataram a presença de pequenas quantidade de óxido cúprico (CuO), hidróxido cúprico (Cu(OH)₂) e carbonato de cobre (CuCO₃), após o aumento no período de exposição notaram aumento de CuCO₃. O aumento destes óxidos está relacionados à formação dos produtos corrosivos, exposição a água e oxigênio.

As micrografias realizadas para o cobre na presença de BMR puro e aditivado, durante o período de 84 dias de exposição não apresentaram uniformidade. Na Figura 33 (A) é possível observar a placa de cobre e suas irregularidades, que são mantidas quando exposta ao BMR (Figura 33(B)). Na presença de aditivos é possível verificar corrosão generalizadas em presença de biodiesel com TBHQ (Figura 33 (C)), pontuais na presença de biodiesel com curcumina e PG (Figura 33 (D e F)) e formação de uma mancha (similar a um filme) na presença do biodiesel com BHT (Figura 33 (E)).

Na Tabela 26 estão listados a composição da superfície do cobre, realizada utilizando EDS. Esta análise indicou os possíveis produtos de corrosão, quando as placas de cobre são expostas ao BMR na ausência e presença de aditivos. De acordo com Fazal et al. (2018), as concentrações elevadas de carbono e oxigênio são atribuídas a formação de produtos de corrosão, como por exemplo os óxidos.

Tabela 26 – Análise elementar média (n=3) da superfície de cobre (% massa) expostos ao BMR.

(%m)	Controle	BMR	BMRT	BMRC	BMRB	BMRP
C	3,46±0,30	22,63±0,33	47,81±0,25	80,30±0,17	62,17±0,20	68,24±0,19
Cu	96,00±0,31	73,69±0,33	46,84±0,23	10,73±0,10	31,84±0,18	18,76±0,13
O	0,55±0,09	3,68±0,12	5,23±0,10	8,87±0,15	5,62±0,11	11,03±0,15

A micrografia realizada para o cobre exposto ao BMR (Figura 34 A), quase não é perceptível a corrosão, quando comparado com as outras ilustrações. No entanto, os resultados obtidos por EDS confirmam a presença de produtos de corrosão adsorvidos, isto devido ao aumento de carbono, aproximadamente 6 vezes, e de oxigênio, aproximadamente 7 vezes comparados ao valor inicial.

As placas de cobre expostas ao biodiesel aditivado com TBHQ e curcumina apresentam imagens diferentes, comparadas as demais micrografias realizadas por MEV. Na presença do biodiesel aditivado é possível verificar possíveis produtos de corrosão, atribuídos ao aumento nas concentrações de carbono e oxigênio. A micrografia realizada para a placa de cobre imersa em BMRC, Figura 34 (D), apresenta configuração distinta com a formação de pequenos cristais, e grande quantidade de carbono (80,30 % massa) em relação às outras amostras. Este resultado mostra a formação de óxidos e filmes poliméricos inibidores do processo corrosivo, e por conseguinte causa melhora nos valores de PI nos combustíveis.

A Figura 34 (C) apresenta várias pigmentações sobre a superfície metálica, mostrando possível adsorção do biodiesel, aditivado com TBHQ, sobre o cobre. Os experimentos realizados ao longo do ensaio de corrosão, como estabilidade oxidativa, índice de acidez e taxa de corrosão, demonstraram a baixa eficiência dos antioxidantes TBHQ e curcumina na presença de cobre.

Almeida et al. (2011) investigaram o comportamento do TBHQ sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel residual, em condições simuladas de armazenamento, na presença de cobre. A explicação para que este antioxidante apresente baixa eficiência é devido as reações paralelas, onde o cobre age como catalisador, convertendo o TBHQ a terc-butilquinona (TBQ). Nessas reações, há formação de oxigênio e radicais, como peróxidos, que favorecem o processo de degradação do biodiesel.

As reações paralelas na presença de cobre, sugeridas por Almeida et al. (2011), colaboram com os resultados obtidos neste trabalho. Pode-se observar nas micrografias, Figura 34 (C) e (D), a presença de materiais adsorvidos, evidenciando a inibição da corrosão, no entanto maiores efeitos de degradação para essas amostras foram observados sobretudo na presença de TBHQ (grande perda de cobre e aumento de carbono), sendo justificadas pelas possíveis reações paralelas que ocorrem na placa metálica.

6 CONCLUSÃO

Os biodieseis de soja e residual, BMS e BMR, foram caracterizados de acordo com a RANP nº3/2014 apresentando condições favoráveis com as especificações recomendadas, exceto para a estabilidade oxidativa do BMS (7,54 h) com valor abaixo, porém próximo, ao proposto (mínimo de 8 h).

A fim de se melhorar a estabilidade oxidativa dos biodieseis e propor maior tempo de armazenamento, foram adicionados aos biodieseis antioxidantes (TBHQ, BHT, PG e curcumina) em diferentes proporções. A quantidade adicionada (300 ppm) foi suficiente para o aumento significativo dos valores de PI, com a seguinte ordem decrescente de eficiência dos antioxidantes: PG>Curcumina>BHT>TBHQ para o BMS, e PG>BHT>Curcumina >TBHQ para o BMR.

Durante 84 dias foram analisados o comportamento do BMS exposto ao aço carbono e BMR exposto ao aço e cobre. Os biodieseis aditivados com PG apresentaram valores maiores de PI, portanto com maior estabilidade à oxidação ao longo do ensaio de corrosão por imersão. Os valores encontrados para o índice de peróxido mostraram correlação com os valores de PI, ressaltando a degradação oxidativa dos biodieseis na presença dos materiais metálicos. Os valores de índice de acidez pouco variaram ao longo dos 84 dias de experimento, não sendo possível a correlação com a estabilidade oxidativa.

Os resultados para a taxa de corrosão variaram de acordo com o biodiesel e com o tempo de exposição. Os valores de taxa de corrosão decresceram ao longo do tempo, o que pode indicar a formação de produtos de corrosão sobre o aço carbono, impedindo o contato deste material com meio e diminuindo a sua corrosão. O BMS se mostrou mais corrosivo em comparação ao BMR, apresentando maiores resultados para esta avaliação. Os antioxidantes retardaram o processo de corrosão o que indica o comportamento como inibidor de corrosão destas moléculas, com a seguinte ordem decrescente de eficiência: PG>Curcumina>BHT>TBHQ para o BMS, e PG>BHT> Curcumina >TBHQ para o BMR (para este biodiesel, a eficiência dos antioxidantes foram as mesmas, tanto para o aço carbono quanto para o cobre).

No experimento de imersão da placa de cobre em BMR, a adição do PG também retardou de forma mais eficiente as reações de oxidação e corrosão. Comparado ao BMR na presença de aço carbono, o cobre se apresenta como material com maior ação catalítica na degradação do biodiesel, resultando nos baixos valores de PI, variações constantes no índice de peróxido e aumento considerável no índice de acidez. Os resultados para a taxa

de corrosão, assim como para o aço carbono, decresceram ao longo do experimento de imersão o que pode ser indicativo do bloqueio da superfície metálica por produtos de corrosão.

As análises realizadas para a identificação de processos corrosivos, através da morfologia das placas de aço carbono A1020 e cobre, realizadas por MEV e EDS, favorecem o acompanhamento das possíveis mudanças na superfície das placas, no entanto, trata-se de análises limitadas por não ser possível a obtenção de dados referentes ao processo de degradação e corrosivo.

O estudo realizado permite verificar a ação dos antioxidantes no retardo da oxidação do biodiesel assim como nos processos de corrosão associados ao biocombustível. A ordem de eficiência de retardo na estabilidade à oxidação foi a mesma do efeito de inibição da corrosão, ou seja, considerando antioxidantes fenólicos, pode-se efetuar esta correlação na escolha do antioxidante. O mesmo comportamento foi verificado em dois tipos de biodiesel e frente à corrosão de dois materiais metálicos diferentes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução n° 45, de 25 de agosto de 2014. Disponível em: < <https://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=72084>>. Acesso em: 15 dez. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução n° 30, de 23 de junho de 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898>>. Acesso em 15 dez. 2016a.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/Boletim_Biodiesel_NOVEMBRO_2016_FVP.pdf>. Acesso em: 19 dez. 2016b.

AMERICAN OILS CHEMISTS' SOCIETY. **Ja 8-87**: Peroxide value, acetic acid chloroform method. Disponível em: < <http://www.aocs.org/Store/ProductDetail.cfm?ItemNumber=3462>> . Acesso em: 10 dez. 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-03**: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G31-72**: Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, 2004.

ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

ALMEIDA, E. S.; PORTELA, F. M.; SOUZA, R. M. F.; DANIEL, D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Behaviour of the antioxidant tert-buthylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 3480-3484, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.056>

ÁVILA, R. N. A.; SODRÉ, J. R. Physical-chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 38, p. 54-57, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.01.007>

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**, 3 ed., São Paulo, Edgard Bluker, 2001.

BAHADUR, N. P.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K. Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: Evaluation of fuel properties. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 248-256, 1995. <https://doi.org/10.1021/ef00050a007>

BARRETO, C. C. K.; OLIVEIRA, C. C.; SOUZA, G. G.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Evaluation of the stability during storage of a diesel-like fuel obtained by the pyrolysis of soybean oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 42-48, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.037>

BERGER, K.G.; HAMILTON, R.J. Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice? In: HAMILTON, R.J. **Developments in oils and fats**. London: Chapman & Hall, 1995. p.192-204. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2183-9_7

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v. 86, p. 2596-2602, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.014>

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; BELLA, L. D.; TAGLIABUE, S. Evaluation of biodiesel storage stability using references methods. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, n. 12, p. 777-784, 2002. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200212\)104:12<777::AID-EJLT777>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200212)104:12<777::AID-EJLT777>3.0.CO;2-#)

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; BELLA, L. D.; TAGLIABUE, S.; TOSO, G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 12, p. 735-741, 2003. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300783>

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; BELLA, L. D.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. The prediction of biodiesel storage stability. Proposal for a quick test. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 12, p. 822-830, 2004. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200401062>

BRASIL, Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 15 dez. 2016.

BRASIL, Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acesso em: 16 dez. 2016.

BUOSI, G. M.; SILVA, E. T.; SPACINO, K.; SILVA, L. R. C.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO, D. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, v. 181, p. 759-764, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.056>

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 738-743, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.015>

COMIN, M.; SOUZA, A. C. D.; ROVEDA, A. C.; YAHAGI, S. S.; OLIVEIRA, L. H.; AMARAL, M. S.; SILVA, C. A. A.; FIORUCCI, A. R.; GOMES, R. S.; CAIRES, A. R. L.; TRINDADE, M. A. G. Alternatives binary and ternary blends and its effects on stability of soybean biodiesel contaminated with metals. **Fuel**, v. 191, p. 275-282, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.080>

DAMASCENO, S. S.; SANTOS, N. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G.; QUEIROZ, N. Caffeic and ferulic acids: an investigation of the effect antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage. **Fuel**, v. 107, p. 641-646, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.045>

DANTAS, M.B. **Blendas de biodiesel: Propriedades de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

DEYAB, M. A. The inhibiton activity of butylated hydroxytoluene towards corrosion of carbon steel in biodiesel blend B20. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 1-7, 2015.

DORIAN, J. P.; FRANSSEN, H. T.; SIMBECK, D. R. Global challenges in energy. **Energy Policy**, v. 34, p. 1984-1996, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2005.03.010>

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Effect of metal on stability and cold flow property of pongamia biodiesel. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 1421-1426, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.062>

FATTAH, I. M. R.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356-370, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.026>

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1308-1315, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.016>

_____. Degradation of automotive materials in palm biodiesel. **Energy**, v. 40, p. 76-83, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.026>

_____. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, v. 67, p.50-59, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.006>

FAZAL, M. A.; JAKERIA, M. R.; HASEEB, A. S. M. A. Effect of copper and mil steel on the stability of palm biodiesel properties: A comparative study. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 8-14, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.019>

FAZAL, M. A.; SAZZAD, B. S.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Inhibition study of additives towards the corrosion of ferrous metal in palm biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 122, p. 290-297, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.081>

FAZAL, M. A.; JAKERIA, M. R.; HASEEB, A. S. M. A.; RUBAIEE, S. Effect of antioxidants on the stability and corrosiveness of palm biodiesel upon exposure of different metals. **Energy**, v. 135, p. 220-226, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.128>

FAZAL, M. A.; SUHAILA, N. R.; HASEEB, A. S. M. A.; RUBAIEE, S., AL-ZAHRANI, A. Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: An assessment on biodiesel sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1407-1414, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.144>

FERNANDES, D. M, MONTES, R. H. O., ALMEIDA, E. S., NASCIMENTO, A. N., OLIVEIRA, P. V., RICHTER, E. M., MUÑOZ, R. A. A. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. **Fuel**, v. 107, p. 609-614, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.010>

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Evaluation of oxidation stability of sunflower oil biodiesel with Antioxidants. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100020>

GIESE, J. Fats, oils, and fat replacers. **Food Technology**, v. 50, n. 4, p. 77-84, 1996.
GOEL, A.; KUNNUMAKKARA, A. B.; AGGARWAL, B. B. Curcumin as “curecumin”. From kitchen to clinic. **Biochemical Pharmacology**, v. 75, n° 4, p. 787-809, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2007.08.016>

HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; ANN, L. J.; FAZAL, M. A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 329-334, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.11.004>

HASEEB, A. S. M. A.; FAZAL, M. A.; JAHIRUL, M. I.; MASJUKI, H. H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, v. 90, p. 922-931, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.042>

HU, E.; XU, Y.; HU, X.; PAN, L.; JIANG, S. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapessed oil and methanol. **Renewable Energy**, v. 37, p.371-378, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.07.010>

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 667-678, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.011>

_____ Long term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Energy**, v. 36, p. 5409-5415, 2011a. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.06.055>

_____ Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation satability of *Jatropha curcas* biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 2045-2050, 2011b. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.002>

JIN, D.; ZHOU, X.; WU, P.; JIANG, L.; GE, H. Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steep in palm biodiesel. **Renewable Energy**, v. 81, p. 457-463, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.03.022>

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600003>

KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel from palmoil – an analysis of its properties and potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n° 6, p. 471-479, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00085-5)

KAPILAN, N; ASHOK BABU, T. P.; REDDY, R. P. Technical aspects of biodiesel and its oxidation stability. **International Journal of Chemical Tech. Research**, v. 1, n. 2, p. 278-282, 2009.

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

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.10.011>

KIVEVELE, T.; HUAN, Z. Influence of metal contaminants and antioxidant additives on storage stability of biodiesel produced from non-edible oils of Africa origin (*Croton megalocarpus* and *Moringa oleifera* oils). **Fuel**, v. 158, p. 530-537, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.047>

KNOTHE, G. Struture indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemists'Society**, v. 99, p. 863-873, 2002.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.005>

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, p. 1008-1014, 2005.

<https://doi.org/10.1590/S1413-70542005000500014>

LEE, S. J.; UMANO, K.; SHIBAMOTO, T.; LEE, K. G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thime leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidants properties. **Food Chemistry**, v. 91, n. 1, p. 131-137, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.05.056>

LITWINIENKO, G.; KASPRZYSZKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D. DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols. **Thermochimica Acta**, v. 331, n° 1, p. 79-86, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00058-1)

LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H. The emission characteristics of a small D.I. diesel engine using biodiesel blended fuels. **Journal of Environmental Science and Health, Part A:**

Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, v. 36, p. 845-859, 2001.
<https://doi.org/10.1081/ESE-100103765>

MAIA, E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P. GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1750-1755, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.028>

MASUDA, T.; MAEKAWA, T.; HIADAKA, K.; BANDO, H.; TAKEDA, Y.; YAMAGUCHI, H. Chemical studies on antioxidant mechanism of curcumina: Analysis of oxidative coupling products from curcumin and linoleate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p.2539-2547, 2001. <https://doi.org/10.1021/jf001442x>

MARU, M. M.; LUCCHESI, M. M.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; BALBO, A.; ARANHA, I. B.; COSTA, L. T.; VILANI, C.; SENA, L. A.; DAMASCENO, J. C.; CRUZ, T. S.; LIDÍZIO, L. R.; SILVA, R. F.; JORIO, A.; ACHETE, C. A. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1175-1182, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.014>

McCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 651-657, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.006>

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Química Virtual**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

NOROUZI, S.; ESLAMI, F.; WYSZYNSKI, M.; TSOLAKIS, A. Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 204-210, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.016>

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**, v. 1 e v. 2. 1. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

PANTOJA, S. S.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; FILHO, G. N. R. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p. 293-298, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.05.025>

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; de ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>

PISARELLO, M. L.; DALLA COSTA, B. O.; VEIZAGA, N. S.; QUERINI, C. A. Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 8935-8941, 2010. <https://doi.org/10.1021/ie100725f>

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5924-5950, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400023>

RAWAT, D. S.; JOSHI, G.; LAMBA, B. Y.; TIWARI, A. K.; KUMAR, P. The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropa and Karanja biodiesels. **Energy**, v. 84, p. 643-655, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.024>

REDDY, P.; LOKESH, A. C. Studies on spice principles as antioxidant in the inhibition of lipid peroxidation of rat liver microsomes. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 111, n° 1, p. 117-124, 1992.

REZENDE, D. R.; SOUZA, L. F.; NUNES, D. E. B. M. R.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. **Caracterização de ácidos graxos e triacilglicerídeos de óleos vegetais com potencial econômico de produção de biodiesel na Região Centro-Oeste**. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 1, v. 1, 2006, Brasília. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/Publicacoes.html>>. Acesso em: 15 set. 2013.

RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e eugenol modificados – uso como antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão**. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal da Paraíba, 2010.

SANTOS, G.; TRINDADE, M. A.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA, L. C. S.; VILA NOVA, P. C. C.; ARRUDA, E. J. Influência de corantes na estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, nº 4, p. 153-158, 2012.

SARIN, A.; SINGH, N. P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R. K. Natural and synthetic antioxidants: Influence on the oxidative stability of biodiesel synthesized from non-edible oil. **Energy**, v. 35, p. 4645-4648, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.09.044>

SERRANO, M.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Long term storage stability of biodiesel: Influence of feedstock commercial additives and purification step. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 135-141, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.05.011>

SERQUEIRA, D. S.; FERNANDES, D. M., CUNHA, R. R., SQUISSATO, A. L., SANTOS, D. Q., RICHTER, E. M., MUÑOZ, R. A. A. Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**, v. 118, p. 16-20, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.028>

SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P. D. Phenolic antioxidants. **Journal Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, p. 67-103, 1992. <https://doi.org/10.1080/10408399209527581>

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

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843-851, Santa Maria, 2008.

SIMIC, M.G., JAVANOVIC, S.V. Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis. *In*: HO, C.T., OSAWA, T., HUANG, T.M., ROSEN, R.T. (Ed.). **Food phytochemicals for cancer prevention**. Washington : American Chemical Society, p.20-33, 1994. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0547.ch002>

SOUSA, L. S.; MOURA, C. V. R.; OLIVEIRA, J. E.; MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420-428, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.007>

SPACINO, K. R.; SILVA, E. T.; ANGELELLI, K. G.; MOREIRA, I.; GALÃO, O. F.; BORSATO, D. Relative protection factor optimisation of natural antioxidants in biodiesel B100. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 109-114, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.034>

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 111-133, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00013-1)

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300028>

TAN, Y. Experimental methods designed for measuring corrosion in highly resistive and inhomogeneous media. **Corrosion Science** v. 53, p. 1145-1155, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.018>

TANG, H.; WANG, A.; SALLEY, S. O.; NG SIMON, K. Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Journal of the American Oil**

Chemists'Society, v. 85, nº 4, p. 373-382, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1208-z>

VILELA, R. A. **Avaliação de aminas aromáticas como antioxidants para o biodiesel**. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

XIN, J.; IMAHARA, H.; SAKA, S. Kinectics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. **Fuel**, v. 88, p. 282-286, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.018>

WAZILEWSKI, W. T.; BARICCATTI, R. A.; MARTINS, G. I.; SECCO, D.; SOUZA, S. N. M.; ROSA, H. A.; CHAVES, L. I. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 207-212, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.046>

YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially avaible biodiesel products. **Fuel Pocessing Techonology**, v. 106, p. 366-375, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.001>

YANG, J.; HE Q. S.; CORSCADDEN, K.; CALDWELL. Improvement on oxidation and storage stability of biodiesel derived from na emerging feedstock camelina. **Fuel Processing Technology**, v. 157, p. 90-98, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.005>

ZAMBLIAZI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBLIAZI, M.W.; MENDONÇA, C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 11-120, jan./jun. 2007.

ZEYU, Y.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commecially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366-375, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.001>

ZHOU, J.; LIU, Y. X. X. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. **Fuel**, v. 188, p. 61-68, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.026>