

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese de novo composto imínico com
atividade antioxidante e anticorrosiva
aplicado em biodiesel de soja**

**Synthesis of imine compound with antioxidant and anticorrosion activity applied
in soybean biodiesel**

Lucas Ferreira Martins

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória

2019

Lucas Ferreira Martins

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior

Co-orientadora: Profa. Dra. Vivian Chagas da Silveira

Vitória

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

M379s Martins, Lucas Ferreira, 1992-
Síntese de novo composto imínico com atividade antioxidante e anticorrosiva aplicado em biodiesel de soja. / Lucas Ferreira Martins. - 2019.
82 f. : il.

Orientador: Valdemar Lacerda Júnior.
Coorientadora: Vivian Chagas da Silveira.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Biodiesel.. 2. Antioxidante.. 3. Inibidor de corrosão.. 4. Microscopia.. 5. Estabilidade oxidativa.. I. Lacerda Júnior, Valdemar. II. Silveira, Vivian Chagas da. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Síntese de novo composto imínico com atividade antioxidante e anticorrosiva aplicado em biodiesel de soja

Lucas Ferreira Martins

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 14/05/2019 por:

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Profa. Dra. Vivian Chagas da Silveira
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-orientadora

Prof. Dr. Wanderson Romão
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a. Dr^a. Glória Maria de Farias Viégas Aquije
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Maio de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Trindade Santíssima, Deus Pai, Filho e Espírito Santo, pelo dom da vida e do amor, pela criação de toda natureza e todo conhecimento para que pudéssemos, como crianças, brincar de desvendar os mistérios que tão bem conheceis;

Agradeço aos meus pais, Luzia e Wantuil, pelo dom da vida e do amor, que me criaram com todo carinho e sempre me incentivaram a ser estudioso, otimista e a correr atrás dos meus sonhos;

Agradeço ao meu irmão Ícaro, uma das pessoas mais inteligentes que conheço, por ser meu amigo que tanto me conhece e por sempre me instigar a fundamentar meus discursos e colocações;

Agradeço à toda minha família, pelas orações e apoio, particularmente a minha irmã Grasielli e meu cunhado Dante;

Agradeço ao meu bem, Kariolanda Cristina, por ser minha companheira e me animar nos momentos tão difíceis, por partilhar comigo sobre tudo e me fazer enxergar o amor de Deus quando não consegui;

Agradeço aos meus irmãos do Ministério Universidades Renovadas, os quais eu convivi em minha rotina semanal e aqueles que estão por todo o Brasil, por me fazerem sonhar com um mundo novo, renovado pelo amor de Deus;

Agradeço aos meus orientadores prof. Dr. Valdemar Lacerda Jr. e prof^a. Dr^a. Vivian Chagas da Silveira, bem como aos professores Dr. Sandro José Greco, Dr. Álvaro Cunha Neto, Dr. Wanderson Romão, Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos e Dr^a. Glória Maria de Farias Viégas Aquije por todo conhecimento partilhado, apoio e direcionamento em nossa pesquisa;

Agradeço a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química, por quem lecionou para mim diretamente e por aqueles que indiretamente me auxiliaram a concluir esta pesquisa;

Agradeço aos meus amigos e irmãos do Laboratório de Orgânica 2, que trabalharam junto comigo neste tempo, me ajudando em tantas vezes no desenvolvimento deste trabalho e com os quais partilhei os medos da falta de resultados e as alegrias em concluir cada etapa: Geraldo, Diana, Carla, Danyelle, João Francisco, Natã, Clebson, Thays, Juliana, Clara, Gabriel, João e Rogério;

Agradeço aos meus amigos e irmãos do Laboratório de Síntese Orgânica e Aplicada, pela amizade que tanto me sustentou, pelos conhecimentos em Química Orgânica que prontamente partilharam comigo: Bárbara (por me ensinar que não preciso usar papel alumínio em todos os balões), Eclair (por me ensinar os macetes para escrever um bom artigo de revisão), Regina (por saber tudo de tudo), Mariana (por me ensinar o que é um aduto de Mannich), Jorge (por me ajudar a instalar os programas que precisei no meu computador e por ensinar onde vejo os filmes online tops), Mayara (até a impressão deste trabalho, você tem que me ensinar o que faz poSque ainda não aprendi...hehe), Rodrigo e Ana Paula. Levarei para sempre comigo a amizade de vocês;

Agradeço aos colegas de trabalho de todo PPGQUI;

Agradeço ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) pelo espaço físico utilizado, particularmente: ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear pelas análises de RMN de ^1H e ^{13}C , ao Laboratório de Espectrometria de Massas pelos espectros de massas, ao Laboratório de Instrumentação pelas análises de Infravermelho e AFM, ao Laboratório de Caracterização de Óleos pelas análises de índice de acidez e ponto de fulgor, ao Laboratório de Eletroquímica pela preparação dos cupons de aço;

Agradeço à Universidade Federal do Espírito Santo pela oportunidade de ingressar na pós-graduação;

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo financeiro durante este trabalho, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Petrobras por fomentarem os trabalhos desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa.

“O amor sempre supera a justiça. Justiça é dar ao outro aquilo que é dele, amor é dar ao outro aquilo que é meu.”

Papa Bento XVI

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Etapas das reações de auto oxidação: (1) iniciação, (2) propagação e (3) terminação. R é uma outra molécula de éster que compõe o biodiesel.....	17
FIGURA 2 – Deslocalização eletrônica no radical linoleato de metila.....	18
FIGURA 3 – Reação de corrosão em superfície ferrosa imersa em biodiesel.....	20
FIGURA 4 – Atuação de antioxidantes primários (<i>tert</i> -butil-hidroquinona - TBHQ).....	22
FIGURA 5 – Ação antioxidante do <i>N,N'</i> -bis-(salicileno)etilenodiamina como quelante metálico.....	24
FIGURA 6 – Atividade antioxidante do ácido ascórbico como eliminador de oxigênio singleto.....	24
FIGURA 7 – Antioxidantes comerciais utilizados <i>tert</i> -butil hidroquinona (TBHQ), butilato de hidroxitolueno (BHT), butilato de hidroxianisol (BHA), propil galato (PG) e pirogalol (PY).....	25
FIGURA 8 – Atuação de antioxidantes sintéticos. (a) ácido 2,4,6-triisopropilbenzohidrazida, (b) 3,3',5,5'-tetrametoxibifenil-4,4'-diol e (c) éster modificado com hidroquinona.....	26
FIGURA 9 – Oxidação em superfície ferrosa (a) sem inibidor de corrosão; (b) com o inibidor de corrosão benzotriazol.....	27
FIGURA 10 – Compostos utilizados como inibidores de corrosão: <i>tert</i> -butilamina (TBA), benzotriazol (BTA), butilado hidroxitolueno (BHT) e pirogalol (PY).....	28
FIGURA 11 – Compostos derivados de (a e b) isoxazolidina, (c) derivado de isoxazolina e (d) amina aromática polialcoólica.....	29
FIGURA 12 – Compostos sintéticos inibidores de corrosão (a) (E)-N, N-dimetil-4-((fenilamino) metil) anilina, (b) N,N-bis-(salicilaldeído)-benzidina, (c) hidrazil hidrazida 3 e (d) derivado triazínico.....	30
FIGURA 13 – Gráfico gerado pelo equipamento PetroOXY (Petrotest). Fases indicadas no gráfico são (1) início do aquecimento, (2) pressão máxima atingida, (3) início do processo catalítico e (4) pressão do sistema é 90% da pressão máxima atingida e experimento chega ao fim.....	32
FIGURA 14 – Princípio da formação de imagem em um microscópio óptico.....	33
FIGURA 15 – Funcionamento básico de um microscópio eletrônico de varredura.....	34
FIGURA 16 – Interação do feixe primário com uma amostra metálica e os consequentes eventos eletrônicos e quânticos.....	35
FIGURA 17 – Esquema básico do funcionamento de um microscópio de força atômica.....	36
FIGURA 18 – Modos de operação em AFM: (a) contato, (b) sem contato e (c) contato intermitente.....	37
FIGURA 19 – Estrutura molecular do composto IM (a) evidenciando as estruturas polares e sistema aromático para adsorção (vermelho), cadeia alifática para solubilidade e dispersão (azul) e (b) ligações C=N e hidroxilas para quelar íons Cu ²⁺	38
FIGURA 20 – Primeiro experimento de corrosão.....	44
FIGURA 21 – Segundo experimento de corrosão.....	45
FIGURA 22 – Síntese dos compostos ES e IM. Condições reacionais: (a) CHCl ₃ , DCC, DMAP, 12 horas em agitação; (b) EtOH, refluxo, 2 horas em agitação, ácido acético (10%).....	47

FIGURA 23 – Espectro de Infravermelho do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).....	48
FIGURA 24 – Espectro de RMN de ¹ H do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).....	49
FIGURA 25 – Espectro de RMN de ¹³ C do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).....	50
FIGURA 26 – Espectro de massas do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).....	51
FIGURA 27 – Espectro de Infravermelho do <i>N,N'</i> -bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (IM).....	52
FIGURA 28 – Espectro de RMN de ¹ H do <i>N,N'</i> -bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (IM).....	53
FIGURA 29 – Espectro de RMN de ¹³ C do <i>N,N'</i> -bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (IM).....	54
FIGURA 30 – Imagens de microscopia óptica dos cupons antes e após 30 e 60 dias de imersão. Os círculos brancos e vermelhos indicam corrosão do tipo pite e deformação acima do plano superficial devido as reações de corrosão, respectivamente.....	56
FIGURA 31 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1000x dos cupons de aço AISI 1020 antes e após 30 e 60 dias de imersão. Os círculos brancos e vermelhos indicam corrosão do tipo pite e deformação acima do plano superficial devido as reações de corrosão, respectivamente.....	57
FIGURA 32 – Imagens por microscopia de força atômica dos cupons de aço AISI 1020 antes e após 30 e 60 dias de imersão. Coloração das setas: pites (preto), picos (vermelho) e ranhuras feitas pelas lixas d'água (verde).....	59
FIGURA 33 – Queda do período de indução do biodiesel em contato com aço AISI 1020 sob aquecimento (60 °C) durante 14 dias.....	62
FIGURA 34 – Imagens por MO, MEV e AFM da superfície do aço AISI 1020 antes (a-c) e após 4 dias (d-f), 6 dias (g-i), 8 dias (j-l), 10 dias (m-o) e 12 dias (p-r) de imersão em biodiesel. Coloração dos círculos nas imagens de MO e MEV: pite (branco) e deposição de produto de corrosão (vermelho). Coloração das setas: corrosão intersticial (preto) e pite (amarela).....	63
FIGURA 35 – Imagens por MO e MEV (ampliação 1000x) dos cupons de aço AISI 1020 antes e após 8 dias de imersão em biodiesel com IM nas concentrações 250 ppm, 500, ppm, 750 ppm, e 1000 ppm. Coloração dos círculos: corrosão do tipo pite (branco) e deposição de produtos de corrosão (vermelho).....	66
FIGURA 36 – Microimagens feitas por AFM das superfícies dos cupons imersos em biodiesel com IM nas concentrações 250, 500, 750 and 1000 ppm. Coloração das setas: corrosão intersticial (preto) e corrosão pite (amarelo).....	67
FIGURA 37 – Microimagens por MO e AFM do cupom de aço AISI 1020 após 8 dias de imersão em biodiesel a 60 °C com IM, TBHQ e PY, ambos na concentração de 750 ppm.....	68
FIGURA 38 Período de indução de biodiesel metílico de soja em função da concentração de IM. A linha preta corresponde ao biodiesel puro e a linha vermelha corresponde ao biodiesel contaminado com 200 ppm de acetato de cobre monoidratado.....	69

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia de força atômica

BHT – Hidroxitolueno butilado

BS – Biodiesel

ES – 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído

IM – *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato)-salicidienoetilenodiamina

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia óptica

NCQP-UFES – Núcleo de Competências em Química do Petróleo, localizado na Universidade Federal do Espírito Santo

PP – Altura pico-a-pico

PY – Pirogalol

RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Sk_u – *Kurtosis* (Curtose)

S_q – Rugosidade Média Quadrática

Ssk – *Sewkness* (Assimetria)

TBHQ – tert-butil-hidroquinona

RESUMO

Biodiesel é um biocombustível renovável produzido a partir da transesterificação de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta. Apesar de ser ambientalmente vantajoso, possui baixa estabilidade oxidativa, sendo gradativamente degradado pelas reações de auto oxidação. Além disso, por ter maior condutividade elétrica (quando comparado com o diesel) e ser higroscópico, torna-se um meio corrosivo para estruturas metálicas. Para aumentar sua estabilidade e não danificar partes de motores e tanque de armazenamento, são adicionados compostos antioxidantes (que reduzem as reações radicalares catalíticas) e inibidores de corrosão (que adsorvem na superfície metálica, impedindo que as reações eletroquímicas ocorram). Neste trabalho foi sintetizado o novo composto fenolico-imínico *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato)-salicidienoetilenodiamina, apelidado IM, para atuar como uma molécula multifuncional, exibindo atividade antioxidante e anticorrosiva. IM reduziu a corrosão de cupons do aço AISI 1020 em biodiesel a temperatura ambiente e sob aquecimento, tendo melhor desempenho que os compostos comerciais butilato de hidroxitolueno (BHT), *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ) e pirogalol (PY) em ambas temperaturas. IM também aumentou a estabilidade do biodiesel contaminado com íons cobre, onde atuou como quelante metálico, e reduziu a quantidade de oxigênio dissolvido no meio, atuando como eliminador de oxigênio. A corrosão nos cupons foi avaliada pelas técnicas microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Os testes de estabilidade oxidativa foram feitos pelo método PetroOXY.

Palavras-chave: biodiesel, antioxidante, inibidor de corrosão, microscopia, estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable biofuel produced from transesterification of vegetable oils and animal fats with short-chain alcohols. Despite being environmentally friendly, biodiesel has low oxidative stability and is gradually degraded by autooxidation reactions. Furthermore, metallic structures are corroded when immersed in biodiesel, for being a higher electric conductive (compared with petro diesel) and hygroscopic medium. To rise oxidative stability and not damage fuel engines and storage tanks, antioxidants (reduce catalytic radical reactions) and corrosion inhibitors (adsorbs on metallic surface) are added in biodiesel. In this dissertation are discussed the synthesis of the new phenolic-iminic compound *N,N'*-bis-(4-hexadecanoate)salicylidene-ethylenedimaine, named IM, to play as multifunctional molecule, exhibiting antioxidative and corrosion inhibition activity. IM reduced carbon steel AISI 1020 coupons immersed in biodiesel, at room temperature and under heating and showed better results than commercial compounds butylated hydroxytoluene (BHT), *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) and pyrogallol (PY). IM also increased oxidative stability of biodiesel contaminated with cooper ions, working as metal chelator, and reduced dissolved oxygen in biodiesel, working as oxygen scavenger. Corrosion was evaluated by light microscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Oxidative stability tests were made by PetroOXY method.

Keywords: biodiesel, antioxidant, corrosion inhibitor, microscopy, oxidative stability.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Biodiesel.....	14
1.1.1 Contexto histórico	15
1.1.2 Síntese	15
1.2 Estabilidade oxidativa do biodiesel	16
1.3 Corrosão de superfícies metálicas em biodiesel	18
1.4 Compostos antioxidantes	21
1.4.1 Antioxidantes primários	22
1.4.2 Antioxidantes secundários.....	22
1.4.3 Antioxidantes aplicados em biodiesel	25
1.5 Compostos inibidores de corrosão	26
1.5.1 Inibidores de corrosão aplicados em biodiesel.....	28
1.5.2 Síntese de inibidores de corrosão	29
1.6 Avaliação da estabilidade oxidativa pelo Teste Oxidativo Rápido em Pequena Escala.....	30
1.7 Técnicas microscópicas para avaliação de corrosão	32
1.7.1 Microscopia óptica	32
1.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
1.7.3 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	35
2. OBJETIVOS	38
2.1 Objetivo geral	38
2.2 Objetivos específicos	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Reagentes e materiais	40
3.2 Síntese do biodiesel	41
3.3 Síntese dos compostos ES e IM	41
3.3.1 Síntese do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES)	41
3.3.2 Síntese da <i>N,N'</i> -bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (IM).....	42
3.4 Caracterização dos compostos sintetizados	42

3.5	Avaliação da estabilidade oxidativa	43
3.6	Avaliação da morfologia dos cupons de aço	43
3.7	Primeiro experimento: avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e da corrosão do aço AISI 1020 a temperatura ambiente durante 30 e 60 dias	44
3.8	Segundo experimento: avaliação da estabilidade oxidativa e da corrosão no aço AISI 1020 em teste acelerado.....	45
3.9	Atividade antioxidante do composto IM em biodiesel contaminado cobre	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	Síntese orgânica	48
4.1.1.1	Síntese do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).....	49
4.1.2	Síntese do <i>N,N'</i> -bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (IM).....	53
4.2	Primeiro experimento	56
4.3	Segundo experimento	61
4.3.1	Ensaio de corrosão acelerado	61
4.4	Atividade antioxidante.....	68
5.	CONCLUSÕES	70
6.	REFERÊNCIAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

1.1 Biodiesel

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como uma “*mistura de ésteres resultante da reação de transesterificação entre triglicerídeos presentes em óleos e gordura animal com um álcool primário de cadeia curta, sendo comumente empregados metanol e etanol.*”¹ Antes de ser comercializada como *biodiesel*, essa mistura de ésteres passa por procedimentos de purificação e tratamento químico com aditivos para estar de acordo com especificações de qualidade. Objetiva-se padronizar as propriedades físico-químicas do biodiesel com as do diesel, como número de cetano, calor de combustão, viscosidade, lubricidade, densidade, ponto de fulgor, ponto de nuvem e ponto de fluidez, a fim de utilizar o biocombustível em motores de ignição por compressão, substituindo parcialmente ou totalmente o diesel².

No Brasil foram produzidos aproximadamente 4,3 bilhões de litros de biodiesel em 2017, volume este que atendeu a demanda interna pelo biocombustível e exportações³. Nesse mesmo ano, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil teve como matérias-primas óleo de soja e sebo bovino, que constituíram respectivamente 69,92% e 13,64% da produção. As regiões Centro-Oeste e Sul foram as maiores produtoras, responsáveis por 85% da produção nacional no mesmo ano. Todas as usinas brasileiras de biodiesel produzem abaixo da capacidade nominal autorizada pela ANP, porém a tendência é que se aumente a produção ao longo dos anos pelo aumento de seu consumo. A legislação vigente exige que todo diesel comercializado no país possua 10% de biodiesel (em volume)⁴. A produção mundial de biodiesel em 2017 foi de 36,6 bilhões de litros, onde os Estados Unidos foram os maiores produtores (16%), seguidos pelo Brasil (11%), Alemanha (9%), Argentina (9%) e Indonésia (7%)⁵.

1.1.1 Contexto histórico

No final do século XIX, Rudolf Diesel, inventor do motor a diesel (ou motor de ignição por compressão), propôs utilizar óleos vegetais como combustíveis. Contudo, a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais, devido a alta massa molecular dos triglicerídeos, levavam a formação de resíduos durante a combustão, resultando em problemas operacionais e assim inviabilizando sua utilização⁶. A primeira vez que óleos vegetais sofreram modificações químicas para serem utilizados como combustível foi em 1936, onde o pesquisador belga George Chavanne e colaboradores transesterificaram óleo de palma com etanol catalisado por ácido sulfúrico. Além da reação de transesterificação, analisaram propriedades do combustível resultante, incluindo viscosidade, densidade, poder calorífico, fluxo a frio e o efeito no metal dos injetores. O produto desta reação foi aplicado com sucesso em um ônibus rodoviário que fez o percurso entre Bruxelas e Louvânia, porém foi relatado corrosão de partes do motor, atribuída a alta acidez do combustível⁷.

O mercado dos derivados de petróleo já estava estabelecido desde o início do século XX e pouco se pesquisou sobre combustíveis que não fossem de origem fóssil. Após a crise do petróleo nos anos 70, as próprias nações começaram a discutir sobre utilizar outras fontes de energia, o que encorajou o desenvolvimento de novos combustíveis de fontes renováveis⁸. Neste cenário, cresceram as pesquisas sobre modificação química de biomassa e o termo *biodiesel* foi criado para designar o produto da transesterificação de óleos vegetais. No Brasil, a primeira patente para processo industrial de biodiesel foi depositada pelo pesquisador cearense Expedito Parente, em 1977⁹.

1.1.2 Síntese

As metodologias para produção de biodiesel encontradas na literatura são: catálises homogêneas (ácida e básica), catálise heterogênea (ácida e básica), catálise enzimática, assistida por micro-ondas e fluido supercrítico. Dentre elas, a catálise homogênea básica recebe destaque por oferecer uma rota com alto rendimento e baixo custo, sendo bastante aplicada na indústria⁹⁻¹¹. Apesar do procedimento de

separação da mistura biodiesel/glicerina/catalisador e da formação de sabão, o baixo custo da metodologia compensa os gastos adicionais com purificação¹². Na catálise heterogênea tem-se benefícios como a facilidade para isolamento do catalisador e não há formação de sabão, porém o custo do catalisador é alto quando comparado com catalisadores homogêneos (hidróxido de potássio e ácido sulfúrico, por exemplo)¹³. A catálise enzimática fornece alto rendimento de produção com baixo custo energético e pouco impacto ambiental, porém as lipases são mais custosas e a velocidade da reação é baixa^{14,15}. Na produção por irradiação com micro-ondas há o controle da transferência de energia para as moléculas reagentes, reduzindo bastante o tempo reacional do processo (cerca de minutos) e evitando degradação térmica, porém é um processo dispendioso^{16,17}. Em reação com metanol supercrítico o tempo reacional é também bem reduzido e não há necessidade de lavagem ou neutralização após o término da reação, mas o processo também é oneroso, pois são requeridas condições bastante elevadas de temperatura e pressão para o metanol¹⁰.

1.2 Estabilidade oxidativa do biodiesel

Apesar de ser ambientalmente vantajoso, o biodiesel tem menor estabilidade, quando comparado ao diesel derivado do petróleo, sofrendo processos como: oxidação em condições aeróbicas, hidrólise na presença de umidade, fotoxidação, decomposição térmica ou dimerização (reações de Diels-Alder) pelo excesso de calor, levando a formação de gomas, peróxidos, aldeídos, ácidos e álcoois¹⁸. As reações de auto oxidação são a principal forma de degradação do biodiesel, onde de forma sistêmica as moléculas de ésteres insaturados sofrem reações radiculares, até se transformarem em produtos de cadeia curta ou produtos insolúveis. A estabilidade oxidativa de um óleo pode ser definida como a resistência de uma amostra para se oxidar durante seu processamento, armazenamento e utilização¹⁹.

As reações de auto oxidação ocorrem devido a formação de radicais livres nos carbonos alílicos e bis-alílicos na porção do ácido graxo que compõe o éster. Essas reações são divididas em três etapas: iniciação, propagação e terminação, como mostrado na figura 1. Durante a iniciação, os radicais livres são formados pela remoção

de um hidrogênio radical pertencente a um carbono alílico ou bis-alílico. Essa remoção ocorre por um iniciador (contaminante químico ou radical já existente), calor ou radiação.

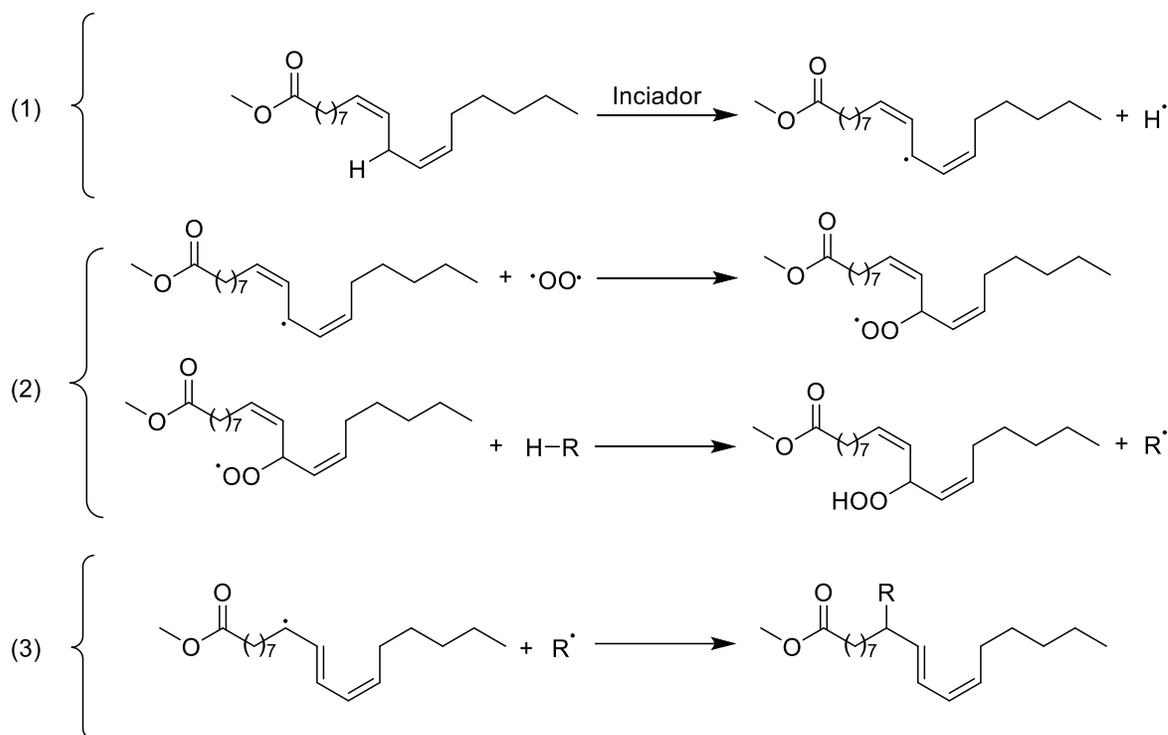


Figura 1. Etapas das reações de auto oxidação: (1) iniciação, (2) propagação e (3) terminação. R é uma outra molécula de éster que compõe o biodiesel¹⁸.

Na fase de propagação, os radicais livres reagem com o oxigênio dissolvido (oxigênio tripleto, $^3\text{O}_2$) e formam radicais peróxidos. Estes radicais não são tão reativos quanto os primeiros radicais livres, porém são reativos o suficiente para retirar um novo radical hidrogênio, formando um novo radical éster. Em moléculas bis-alílicas, a ligação C–H do metileno entre as duplas ligações possui menor energia, comparado com os demais metilenos e, portanto, o radical é formado preferencialmente entre as duplas ligações. Quando isso ocorre, a molécula tem suas ligações reorganizadas (ressonância), formando duplas conjugadas (configuração mais estável) com o carbono radical adjacente as duplas (Figura 2). Por fim, na etapa de terminação dois radicais livres reagem e formam um produto estável, chamado também de produto secundário da oxidação. O hidroperóxido formado ainda sofre outras decomposições, formando álcoois,

aldeídos e ácidos de cadeia curta. Esses eventos químicos reduzem a qualidade do biodiesel, inviabilizando sua utilização ¹⁸.

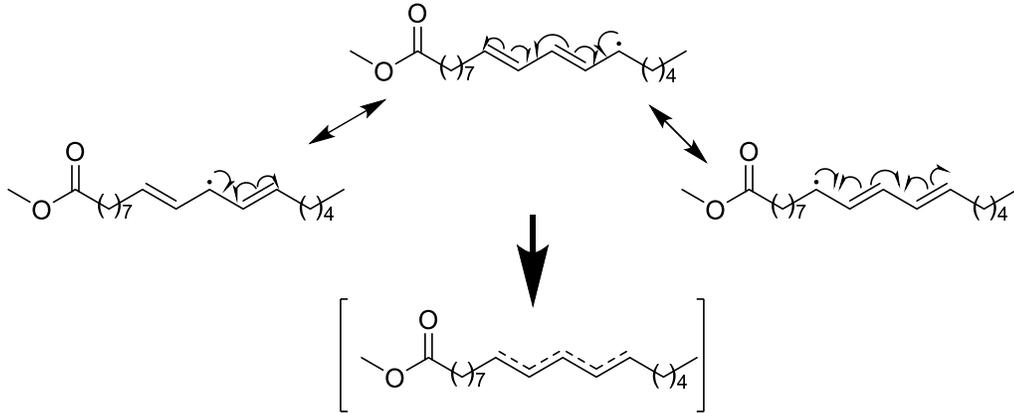


Figura 2. Deslocalização eletrônica no radical linoleato de metila.

A baixa estabilidade oxidativa do biodiesel já é observada nos próprios óleos vegetais utilizados como matérias-primas para sua produção. Alguns óleos possuem maior número de metilenos alílicos e bis-alílicos e, portanto, têm maior propensão em sofrerem reações de auto oxidação. Por exemplo, óleo de soja, que tem como componente majoritário o ácido linolênico (18 carbonos, 2 insaturações), é menos estável que o óleo de coco, composto principalmente por ácido láurico (12 carbonos, sem insaturações)¹⁸.

1.3 Corrosão de superfícies metálicas em biodiesel

Corrosão é definida, segundo o *Goldbook* da IUPAC²⁰ como “*uma reação interfacial irreversível de um material (metal, cerâmica ou polímero) com o meio no qual está inserido que resulta no consumo do material ou na dissolução de um componente pelo meio. Frequentemente, mas não necessariamente, os efeitos da corrosão afetam a utilização do material considerado.*” A corrosão é um processo natural, pois os metais tendem a voltar à sua forma mais estável, tal qual são encontrados na natureza.

Metais e ligas sofrem corrosão em biodiesel por ser um meio com maior condutividade elétrica (quando comparado ao diesel) e higroscópico, facilitando a transferência de elétrons e aumentando a quantidade de água do meio²¹. A natureza

higroscópica do biodiesel acarreta em problemas na estocagem por longos períodos, pois além de acumular mais água no meio (favorecendo a corrosão), as moléculas de éster sofrem hidrólise, degradando o combustível^{18,22}. Biodiesel de diferentes matrizes apresentam corrosividades diferentes devido ao índice de acidez e à qualidade do refino do óleo^{23,24}. Um combustível mais ácido promove mais corrosão, bem como a presença de contaminantes do óleo vegetal causa posteriormente a degradação do biodiesel, tornando um meio mais ácido e com maior condutividade. Portanto, um biodiesel mais degradado é também um meio mais corrosivo²³. Alguns trabalhos mostram ainda corrosão provocada por compostos ácidos produzidos pelos metabolismos de microorganismos^{25,26}

A Figura 3 mostra as espécies químicas formadas após a corrosão de um aço em biodiesel. A corrosão ocorre na superfície anódica, produzindo Fe^{2+} , que por sua vez reage com outras espécies químicas do meio, formando FeCO_3 (quando reage com radicais advindos da degradação do biodiesel), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (quando reage com hidroxila) e Fe_2O_3 (quando $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é oxidado)²⁷. Dentre as ligas ferrosas, aço inox e aço macio são mais resistentes a corrosão em biodiesel, enquanto aço carbono e ferro fundido são menos resistentes. Já entre os metais, cobre e magnésio são incompatíveis com biodiesel. Além de sofrer maior corrosão, o cobre catalisa as reações de auto oxidação^{22,25}. A corrosão do tipo pite (corrosão localizada que consiste na formação de pequenas cavidades na superfície do metal) é o tipo mais comum de superfícies metálicas em contato com biodiesel^{28,29}.

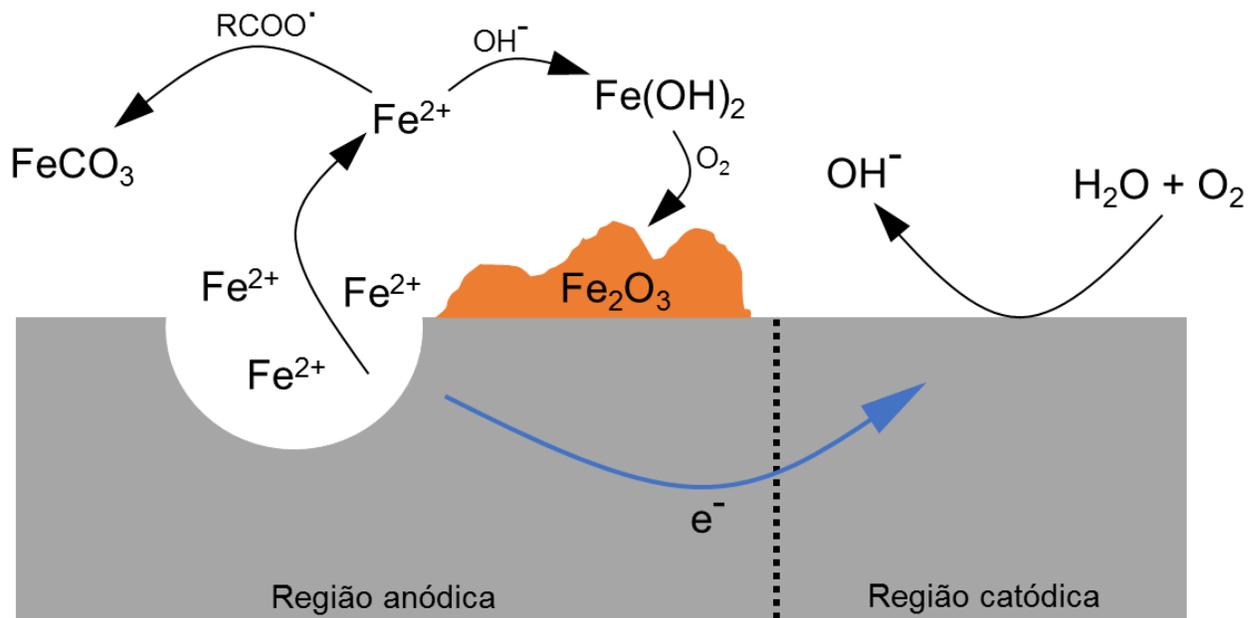


Figura 3. Reação de corrosão em superfície ferrosa imersa em biodiesel.

As reações catódica, anódica, formação de ferrugem e carbonato de ferro que ocorrem em aço imerso em biodiesel são mostradas abaixo^{25,30}.

- Reação anódica

$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$$
- Reação catódica (meio neutro ou básico)

$$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^{-} \rightarrow 4 \text{OH}^{-}$$
- Formação de ferrugem

$$\text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_2$$

$$4 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- Formação de FeCO_3 (reação com radicais provenientes do biodiesel degradado)

$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{RCOO}^* \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{R-R} + \text{CO}_2$$

Corrosão é bastante nociva tanto em motores quanto em tanques de armazenamento. O combustível entra em contato com bomba de injeção, bomba de alimentação, tanque de combustível, filtros, pistões e sistema de exaustão. Essas estruturas são formadas por aço inoxidável, ligas de cobre, de alumínio e demais ligas de ferro, onde todas sofrem corrosão de alguma forma²¹. Nos motores/veículos a diesel ainda há partes não metálicas como elastômeros, plásticos, tintas, borracha, fibra de cerâmica e papel. Esses materiais também são degradados por biodiesel²².

1.4 Compostos antioxidantes

A oxidação de biodiesel é difícil de ser evitada, porém armazená-lo em condições não oxidantes ajuda a aumentar seu tempo de vida útil: no escuro, a baixas temperaturas, pouco contato com ar ou reduzindo a pressão parcial de oxigênio, reservar em recipientes compatíveis (teflon, nylon ou vidro), uso de inibidores enzimáticos, antioxidantes ou modificação estrutural (hidrogenação ou isomerização *cis/trans*). Dentre esses, o uso de antioxidantes é o método com melhor relação custo/eficiência^{18,31}.

Antioxidantes são compostos que atrasam, controlam ou inibem os processos oxidativos em um meio. De forma ampla, podem ser classificados como primários, onde atuam nas reações radicalares, ou secundários, onde atuam em outros compostos presentes no meio que influenciam nas reações de oxidação (decompositores de hidroperóxidos, quelantes metálicos, removedores de oxigênio singleto e de enzimas)^{4,16}.

1.4.1 Antioxidantes primários

Recebem também o nome de *chain breakers* por competirem na etapa de propagação das reações de auto oxidação (Figura 1), *quebrando* a reação em cadeia na formação dos radicais ésteres ou radicais peróxido. São compostos fenólicos substituídos ou aminas secundárias aromáticas (possuem os grupos –OH ou –NH) que liberam radicais hidrogênio para o meio. Os antioxidantes se tornam radicais mais estáveis devido a deslocalização eletrônica e assim não oxidam novas moléculas no biodiesel.³¹. A Figura 4 mostra o mecanismo da atividade antioxidante do aditivo *tert*-butil-hidroquinona.

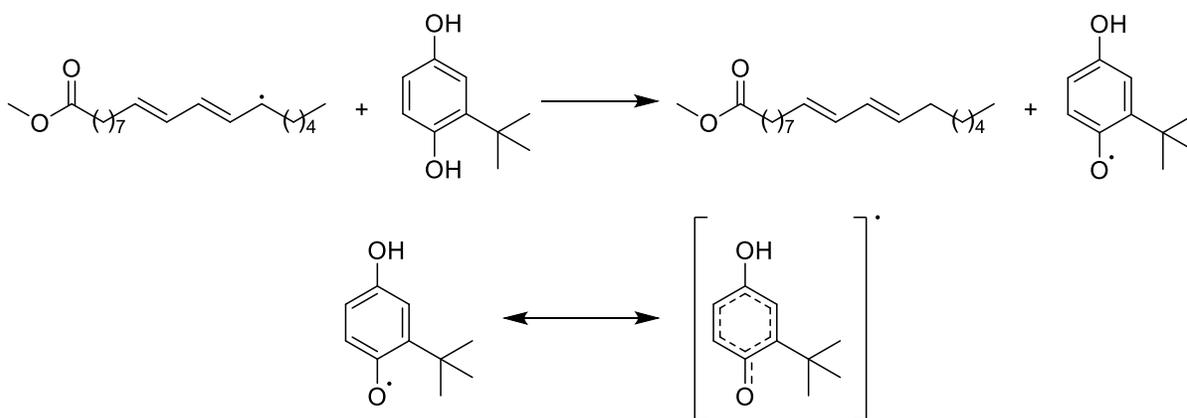


Figura 4. Atuação de antioxidantes primários (*tert*-butil-hidroquinona - TBHQ).

A presença de substituintes alquila (como *tert*-butil) fornecem impedimento estérico, dificultando que o radical formado do antioxidante não reaja novamente, o que daria prosseguimento às reações radicalares^{31,32}. Substituintes doadores de elétrons ligados ao anel aromático auxiliam na atividade antioxidante, pois fazem com que a nuvem eletrônica da hidroxila ou amina seja menos polarizada, favorecendo a quebra homolítica da ligação H–O ou H–N. O tipo do solvente também interfere na forma da quebra da ligação. Solventes apolares favorecem a quebra homolítica, pois o próton não realiza ligação de hidrogênio com o solvente e é abstraído mais facilmente como radical³³.

1.4.2 Antioxidantes secundários

Os antioxidantes secundários removem compostos que atuam como iniciadores ou outros produtos de degradação que influenciam nas reações radicalares, como quelantes metálicos (impedem que contaminantes metálicos iniciem as reações de auto

oxidação), decompositores de peróxidos (degradam os peróxidos formados) ou eliminadores de oxigênio singlete (reduzindo a quantidade de oxigênio no meio)^{31,32}.

Conseqüentemente, aumentam o uso de antioxidantes secundários aumenta o tempo útil dos antioxidantes primários. Para se obter um maior efeito e reduzir a quantidade de antioxidante, combinações sinérgicas são feitas entre os compostos, podendo ser entre dois primários diferentes (sinergismo homo) ou entre um primário e um secundário (sinergismo hetero). No sinergismo homo, o composto com menor potencial de redução atua como removedor de radicais peróxido, enquanto o outro doa radical hidrogênio e ajuda na regeneração do primeiro antioxidante^{31,34}.

1.4.2.1 *Quelantes metálicos*

Agentes quelantes formam complexos, a fim de previr que íons metálicos (em sua maioria metais de transição interna) iniciem e/ou catalisem os processos oxidativos no meio. Metais reduzem a energia de ativação da etapa de iniciação das reações radiculares (seção 1.2), facilitando a remoção de hidrogênio radical. Sendo assim, quelantes metálicos reduzem a atividade oxidante do íon metálico pela formação de complexos insolúveis no meio ou causando impedimento estérico.

Para cada íon metálico, há um ligante que melhor exhibe atividade como antioxidante devido a geometria de coordenação. Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é utilizado para capturar Fe, ácido cítrico para capturar Fe, Cu e Ni e *N,N'*-bis(salicildieno)etilenodiamina (salen) tem geometria favorável para quelar com Cu^{31,35}. A Figura 5 mostra a ação antioxidante de salen e um íon de cobre.

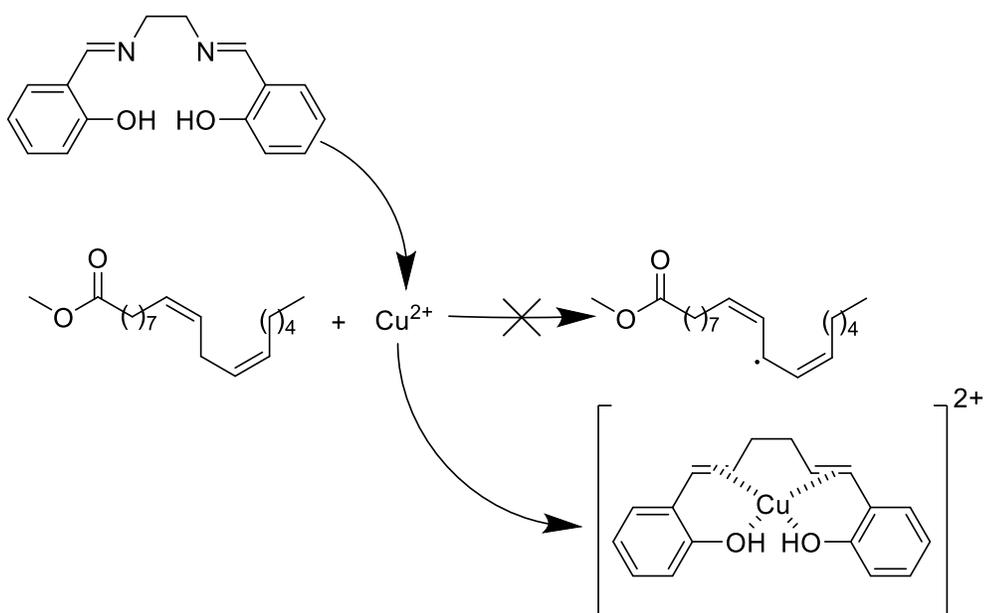


Figura 5. Ação antioxidante do N,N' -bis-(salicildeno)etilenodiamina como quelante metálico.

1.4.2.2 Eliminador de oxigênio singleto

Eliminadores de oxigênio reagem com oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$, elétrons emparelhados no orbital π^*), protegendo o meio de sofrer oxidação. A forma mais estável de oxigênio na natureza é encontrada como oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$, elétrons desemparelhados no orbital π^*), que não tem força para reagir com compostos insaturados. Porém, oxigênio singleto é mais eletrofílico e reage prontamente com insaturados, formando radicais e posteriormente radicais peróxido. Para tanto, eliminadores reagem preferencialmente com oxigênio, preservando o meio e formando produtos estáveis^{19,32}. A Figura 6 mostra a ação antioxidante do ácido ascórbico como eliminador de oxigênio.

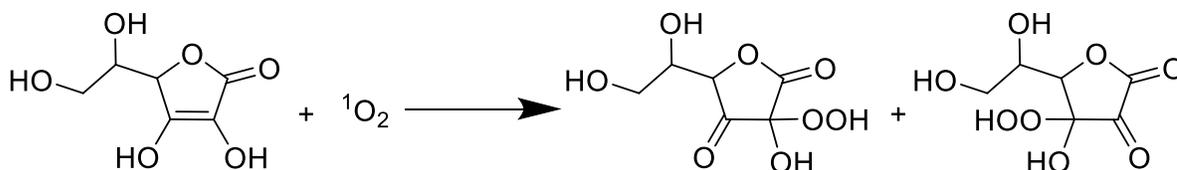


Figura 6. Atividade antioxidante do ácido ascórbico como eliminador de oxigênio singleto.

1.4.3 Antioxidantes aplicados em biodiesel

Os antioxidantes primários são os mais utilizados em biodiesel por fornecerem uma resposta mais rápida às reações de auto oxidação, atuando diretamente nas reações radicalares. Os antioxidantes encontrados na literatura são em sua grande maioria compostos fenólicos. Aminas aromáticas também desempenham atividade antioxidante, porém os produtos de decomposição são produtos insolúveis e detergentes, que são prejudiciais para o biodiesel³¹.

Os compostos mais utilizados comercialmente são *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ), butilato de hidroxitolueno (BHT), butilato de hidroxianisol (BHA), propil-galato (PG) e pirogalol (PY), cujas estruturas moleculares se encontram na Figura 7. Todos possuem hidroxilas ligadas a um sistema aromático, o que posteriormente irá conferir estabilidade ao produto radical formado. Vários trabalhos mostram que pirogalol e propil-galato desempenham melhor atividade antioxidante dentre os compostos comerciais^{18,25,36}. Podem ainda ser combinados, conferindo efeito sinérgico positivo³⁷ e terem outras atividades, como anticorrosiva³⁸ e redutora de NOx³⁹.

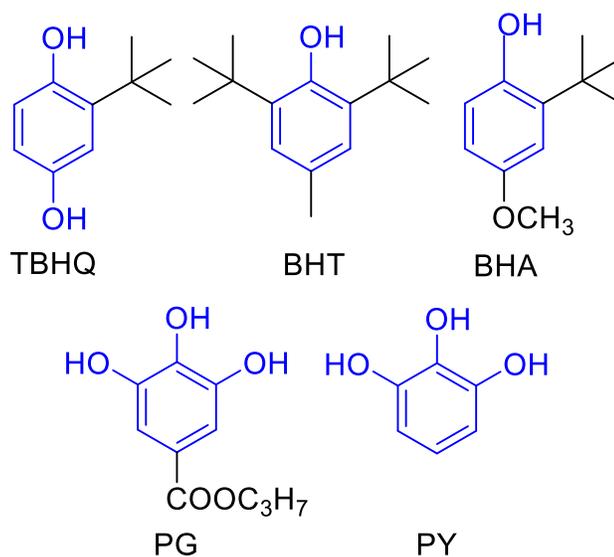


Figura 7. Antioxidantes comerciais utilizados *tert*-butil hidroquinona (TBHQ), butilato de hidroxitolueno (BHT), butilato de hidroxianisol (BHA), propil galato (PG) e pirogalol (PY).

Além do uso dos comerciais, novos compostos sintéticos vêm sendo desenvolvidos. Busca-se sintetizar moléculas que liberem radicais hidrogênio com maior velocidade e formem produtos menos prejudiciais para o meio³². A síntese de novos compostos antioxidantes é importante para incentivar a utilização do biodiesel. Publicações recentes trazem novas moléculas aplicadas em biodiesel como antioxidantes, por exemplo: ácido 2,4,6-tri-isopropilbenzohidrazida⁴⁰, 3,3',5,5'-tetrametoxibifenil-4,4'-diol⁴¹ e ésteres modificados com hidroquinonas⁴², mostradas na Figura 8. Novas moléculas utilizadas como antioxidantes podem apresentar outras atividades, como biolubrificantes^{43,44}.

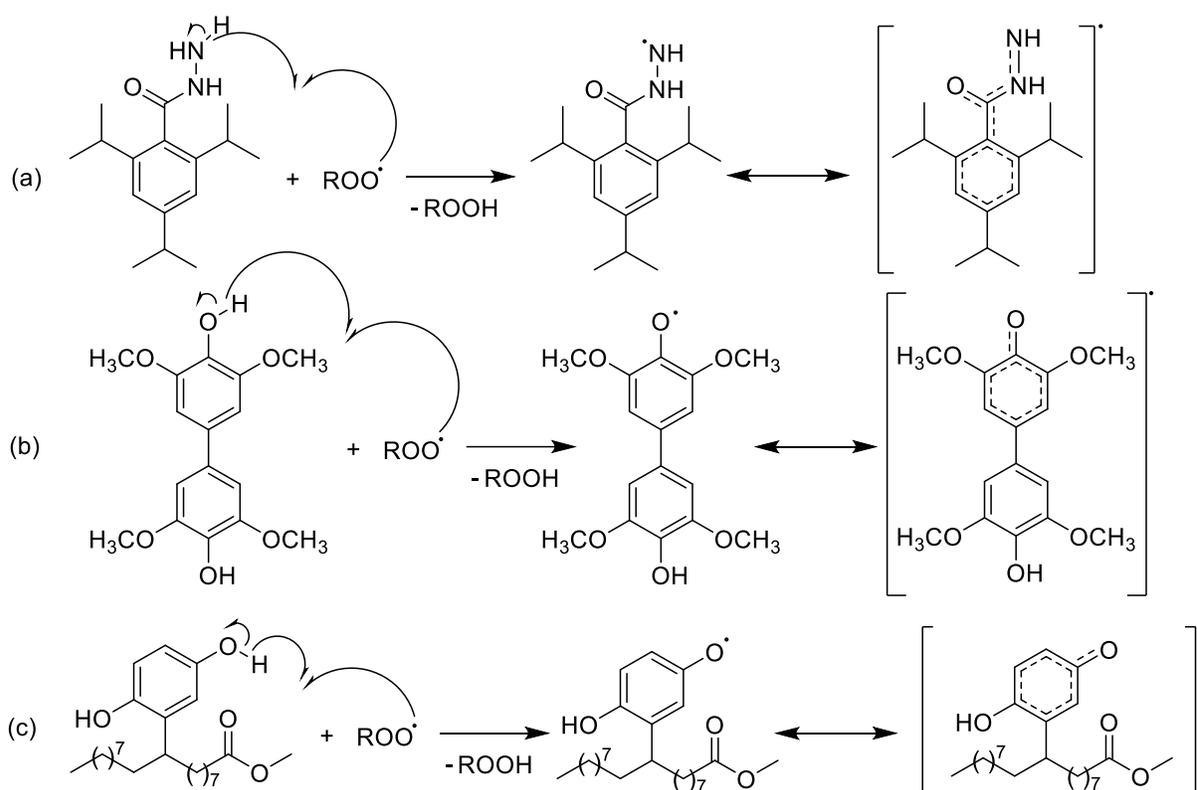


Figura 8. Atuação de antioxidantes sintéticos. (a) ácido 2,4,6-tri-isopropilbenzohidrazida, (b) 3,3',5,5'-tetrametoxibifenil-4,4'-diol e (c) éster modificado com hidroquinona.

1.5 Compostos inibidores de corrosão

Corrosão pode ser reduzida por algumas técnicas: proteção catódica, aplicação revestimentos (metálico, inorgânico e orgânico) e pelo uso de inibidores (passivadores,

orgânicos e voláteis)⁴⁵. Dentre esses, destacam-se os inibidores orgânicos por serem efetivos em uma larga faixa de temperaturas e por terem compatibilidade com vários metais, inclusive com os que já foram protegidos⁴⁶. Inibidores são compostos adicionados no meio líquido ou gasoso em pequenas quantidades para retardarem a corrosão de uma superfície em contato com este meio. Eles adsorvem na superfície metálica, como mostrado na Figura 9, formando uma camada protetora que impede o prosseguimento das reações eletroquímicas do metal com o fluido. Podem adsorver na região catódica do metal, impedindo que ocorram as reações catódicas (evolução de hidrogênio e redução de oxigênio); na região anódica, impedindo que o metal oxide; ou em ambas regiões.

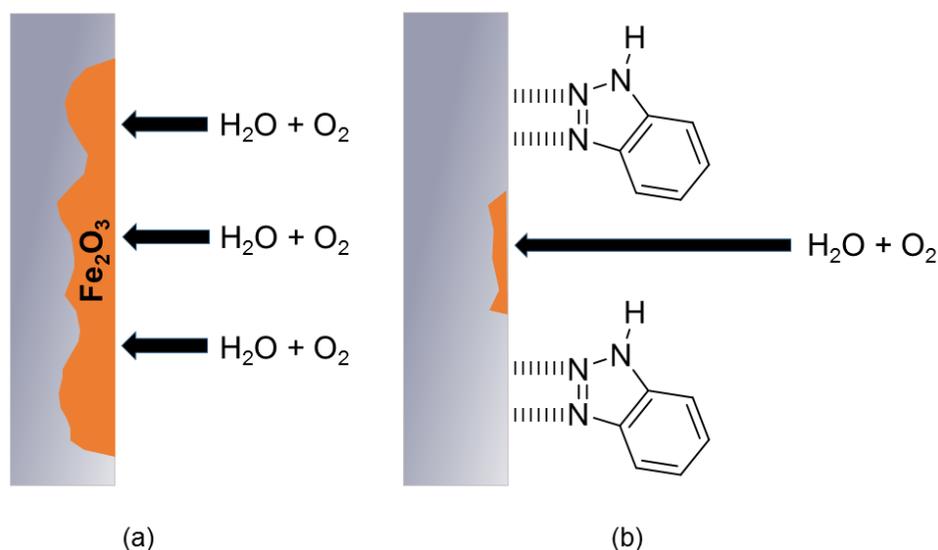


Figura 9. Oxidação em superfície ferrosa (a) sem inibidor de corrosão; (b) com o inibidor de corrosão benzotriazol.

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física, atração eletrostática entre a molécula inibidora e a superfície metálica; ou adsorção química, interação dos elétrons não ligantes da molécula com os orbitas d pouco energéticos do metal. Pela adsorção química são formadas ligações entre o inibidor e o metal, onde este funciona como ácido de Lewis e aquele funciona como base de Lewis⁴⁷. Portanto, compostos heterocíclicos (N, O, S ou P), insaturados ou aromáticos, que contêm grupos polares como $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{NH}_2$ funcionam bem como inibidores⁴⁸. A estrutura molecular dos compostos influencia na sua atividade inibitória,

pois quanto mais planar a estrutura molecular melhor a interação com a superfície e maior a área protegida (adsorção horizontal)⁴⁹. O inibidor é adicionado no meio até uma concentração ótima, na qual desempenha maior redução de corrosão. Contudo, se o inibidor estiver acima da concentração ótima, as moléculas adsorvidas na superfície metálica começam a causar repulsão umas nas outras, trocando a adsorção horizontal pela adsorção vertical, aumentando a exposição da superfície ao meio⁵⁰.

1.5.1 Inibidores de corrosão aplicados em biodiesel

Os trabalhos desenvolvidos nos últimos anos por Fazal e colaboradores^{29,49,51,52} mostram a superioridade inibitória de vários compostos nitrogenados frente a compostos fenólicos comumente utilizados como aditivos pelas indústrias, quando ligas metálicas são expostas a biodiesel de óleo de palma. Compostos como benzotriazol e *tert*-butilamina (Figura 10) têm melhor adsorção que pirogalol e butilato de hidroxitolueno (Figura 7). Dentre os compostos nitrogenados, *tert*-butilamina exhibe mais atividade anticorrosiva que etilenodiamina e *n*-butilamina (Figura 10), pois o impedimento estérico da ramificação *tert*-butil reduz a aproximação de água e oxigênio na superfície metálica. Compostos utilizados como antioxidantes também exibiram atividade anticorrosiva, como BHT⁵³, PY⁴⁹ e TBHQ³⁸.

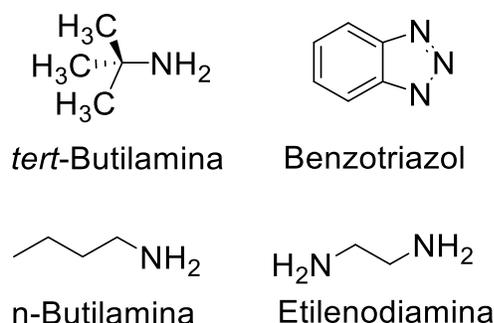


Figura 10. Compostos utilizados como inibidores de corrosão: *tert*-butilamina (TBA), benzotriazol (BTA), butilato hidroxitolueno (BHT) e pirogalol (PY)

Há compostos naturais, usados isoladamente ou na forma de extrato, que exibem atividade inibitória quando adicionados em biodiesel. Santana e colaboradores⁵⁴ compararam a atividade inibitória do β -caroteno e ácido esteárico em aço carbono imerso em biodiesel de soja comercial. Deyab⁵⁵ usou o extrato de etanólico das folhas de alecrim

(ricas em diterpenos, flavonoides e triterpenos) para reduzir a corrosão de placas de alumínio em biodiesel comercial. Priyatharesini e colaboradores⁵⁶ utilizaram o extrato aquoso de sementes de mamona verde (ricas em compostos heterocíclicos) para inibir a corrosão de biodiesel de óleo de neem em cobre.

1.5.2 Síntese de inibidores de corrosão

A síntese de compostos com atividade anticorrosiva é uma área importante na química de corrosão, pois visa propor novas moléculas com características específicas que apresentam maior eficiência inibitória em menor concentração, reduzindo assim os riscos e gastos com reparos pelos danos gerados por corrosão. São encontrados trabalhos aplicando novos compostos sintéticos em água acidificada com HCl ou H₂SO₄, mas não em biodiesel⁴⁸. Contudo, por serem compostos sintéticos com as mesmas características dos compostos já testados na literatura, acredita-se que também agiriam como inibidores de corrosão em biodiesel.

No trabalho referência de Yildirim e Çetin⁵⁷, os pesquisadores sintetizaram compostos derivados de isoxazolidina (compostos a e b), isoxazolina (composto c) e amina aromática polialcoólica (composto d), mostrados na Figura 11, aplicando-os como inibidores de corrosão em meio ácido (HCl 2M) e em óleo lubrificante mineral. Os compostos foram constituídos por heterociclos, sistema de ligações π e cadeia lateral polar.

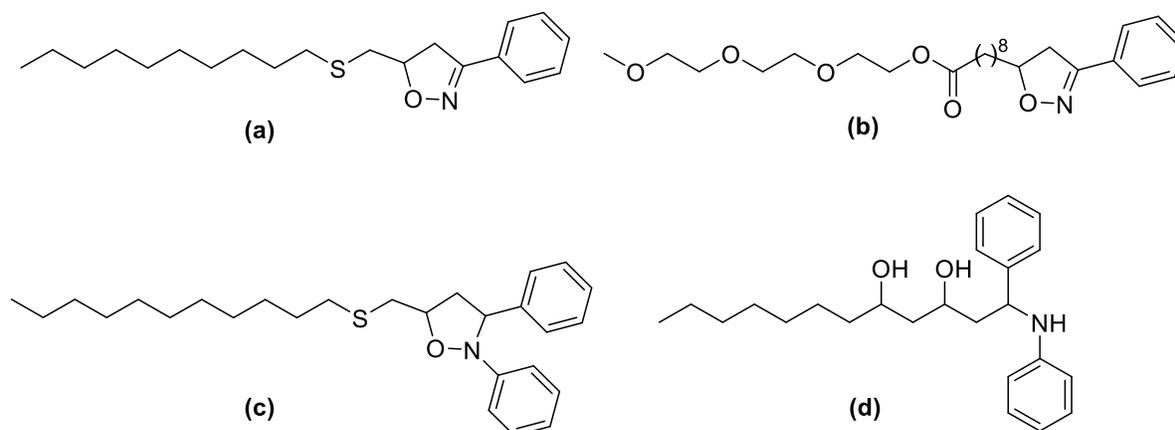


Figura 11. Compostos derivados de (a e b) isoxazolidina, (c) derivado de isoxazolina e (d) amina aromática polialcoólica.

Novos compostos nitrogenados-aromáticos são encontrados na literatura exibindo atividade anticorrosiva, como iminas (bases de Schiff), hidrazinas e amônios-quaternários. Benbouguerra e colaboradores⁵⁸ sintetizaram uma imina aromática (*E*-NDPIMA, Figura 12.a) que inibiu a corrosão em aço carbono imerso uma solução de 0,5 M de H₂SO₄. Soltani e colaboradores⁵⁹ sintetizaram imina aromática (Figura 12.b) que atuou como inibidor em aço carbono imerso em solução ácida de HCl 2M. Abdallah e colaboradores⁶⁰ sintetizaram hidrazida (Figura 12.c) que inibiu a corrosão de aço macio imerso em HCl 1M e 0,5 M H₂SO₄. El-Faham e colaboradores⁶¹ sintetizaram derivados da 1,3,5-triazina (Figura 11.d) e aplicaram como inibidores em eletrodos de aço imersos em HCl 1M.

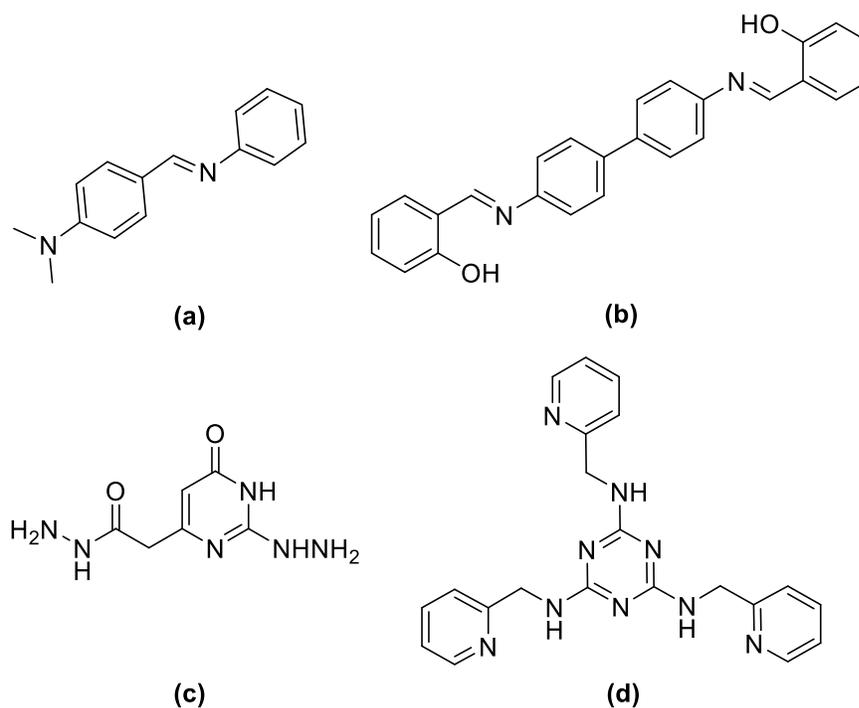


Figura 12. Compostos sintéticos inibidores de corrosão (a) (*E*)-*N,N'*-dimetil-4-((fenilamino) metil) anilina, (b) *N,N*-bis-(salicilaldeído)-benzidina, (c) hidrazil hidrazida 3 e (d) derivado triazínico.

1.6 Avaliação da estabilidade oxidativa pelo Teste Oxidativo Rápido em Pequena Escala

Os seguintes parâmetros são utilizados para avaliar estabilidade oxidativa de biodiesel: número de iodo, período de indução, número de peróxido, viscosidade, índice

de estabilidade de óleo, índice de acidez, conteúdo de éster e densidade. Dentre estes, o período de indução é mais utilizado pela rapidez e reprodutibilidade dos métodos utilizados¹⁸.

Período de indução é definido como o tempo necessário para uma amostra ser degradada em condições de oxidação acelerada. Um dos experimentos de oxidação acelerada é descrito pela norma ASTM D7545⁶², que rege o Teste Oxidativo Rápido de Pequena Escala (*Rapid Small Scale Oxidation Test - RSSOT*). O RSSOT é comumente chamado teste PetroOXY, nome do equipamento desenvolvido pela empresa Petrotest (Alemanha) utilizado para este método. Este equipamento avalia a estabilidade de biodiesel e suas misturas com diesel¹¹.

Em uma câmara hermeticamente isolada são colocados 5 mL de biodiesel. A câmara é pressurizada com gás oxigênio até a pressão de 700 kPa e então todo o sistema é aquecido até 140 °C. O aquecimento tem duas finalidades: aumentar a pressão interna (expansão do gás) e promover as reações de auto oxidação da amostra. A pressão do sistema chega num valor máximo e, devido a reação entre os radicais livres formados com o oxigênio (formando radicais peróxidos), a pressão interna diminui. Nesta metodologia, o período de indução (PI) é o tempo gasto desde o início do aquecimento até a pressão interna atingir 90% da pressão máxima (queda de 10% da pressão máxima). A Figura 13 mostra o gráfico gerado após o término de teste. Óleos menos propensos a sofrerem oxidação (óleos com menor número de ligações duplas) têm maior período de indução, ou seja, demoram mais tempo para reagirem com o oxigênio do meio.

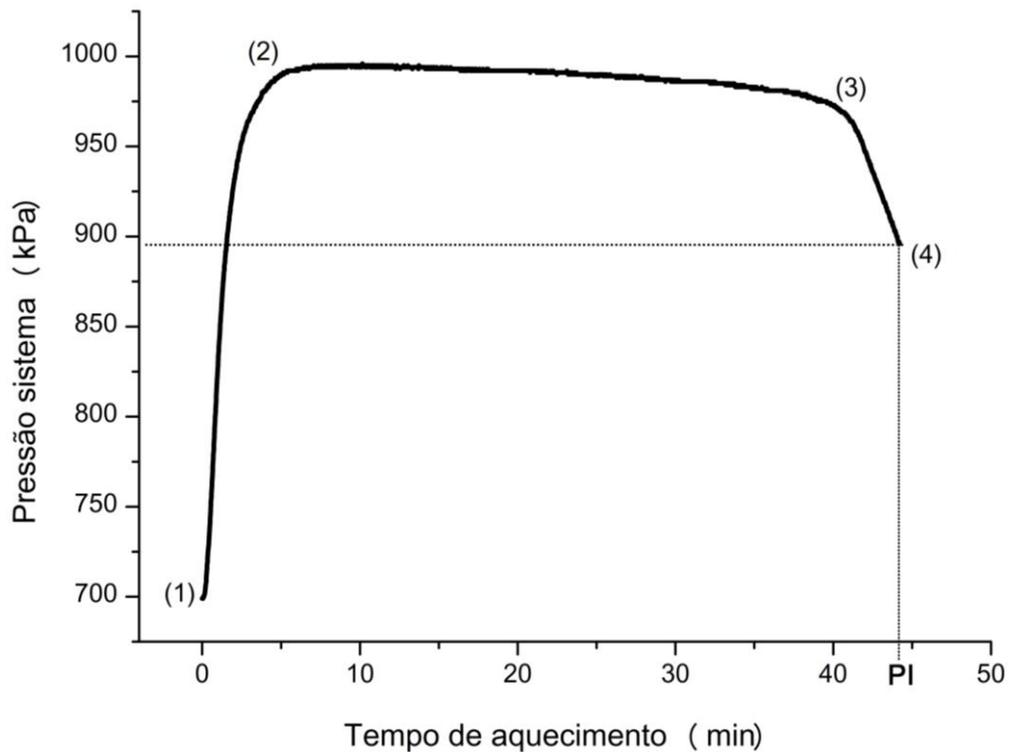


Figura 13. Gráfico gerado pelo equipamento PetroOXY (Petrotest). Fases indicadas no gráfico são (1) início do aquecimento, (2) pressão máxima atingida, (3) início do processo catalítico e (4) pressão do sistema é 90% da pressão máxima atingida e experimento chega ao fim.

1.7 Técnicas microscópicas para avaliação de corrosão

1.7.1 Microscopia óptica

Na microscopia óptica usa-se luz visível para produzir uma imagem aumentada de um objeto através de uma combinação de lentes que formam um mesmo caminho óptico⁶³. O princípio físico que rege esta técnica é aplicado desde a antiguidade, porém após o trabalho desenvolvido por Robert Hooke em 1667, a técnica passou a ser tratada como uma nova ciência⁶⁴. As principais partes que formam um microscópio óptico moderno são as lentes objetivas (coletam luz difratada vinda do objeto para formar uma imagem real), lentes objetivas (formam a imagem virtual do objeto), sistema de iluminação (direciona a luz para o objeto), sistema fotomicrográfico e suporte para o objeto a ser analisado (platina). A Figura 14 mostra o processo de formação de imagem num microscópio óptico. A luz refletida no objeto converge nas lentes objetivas, formando uma imagem real aumentada e invertida. Então a luz passa pelas lentes oculares, formando uma imagem com maior ampliação, direita e virtual⁶⁵.

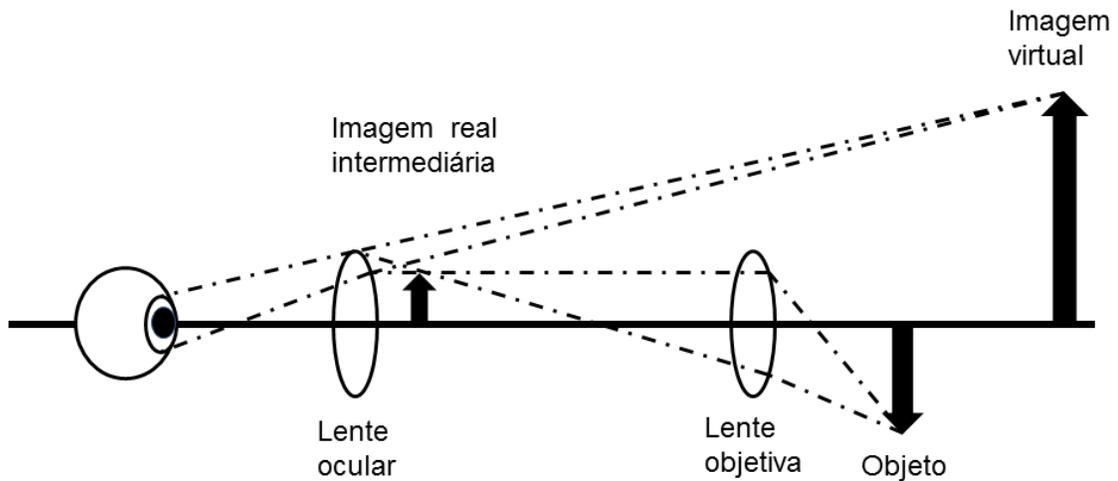


Figura 14. Princípio da formação de imagem em um microscópio óptico (adaptada).⁶³

1.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica foi desenvolvida em 1932 pelos pesquisadores Knoll e Ruska e aprimorada ao longo dos anos. Um feixe induzido de elétrons (chamado feixe primário) incide numa amostra metálica ou metalizada para produzir uma imagem com resolução de 10 nm ou menor⁶⁶. A Figura 15 mostra as principais partes deste microscópio. Elétrons são liberados em um sistema termiônico e passam por um anodo para serem direcionados, formando um feixe que passa por sistema de lentes eletromagnéticas e defletores eletromagnéticos. A amostra é colocada numa câmara a vácuo, a fim de que o feixe primário não sofra desvios e não interaja com outras espécies químicas do ar. Ao incidir na amostra, o feixe primário interage com a superfície metálica de duas formas: interações elásticas e interações inelásticas.

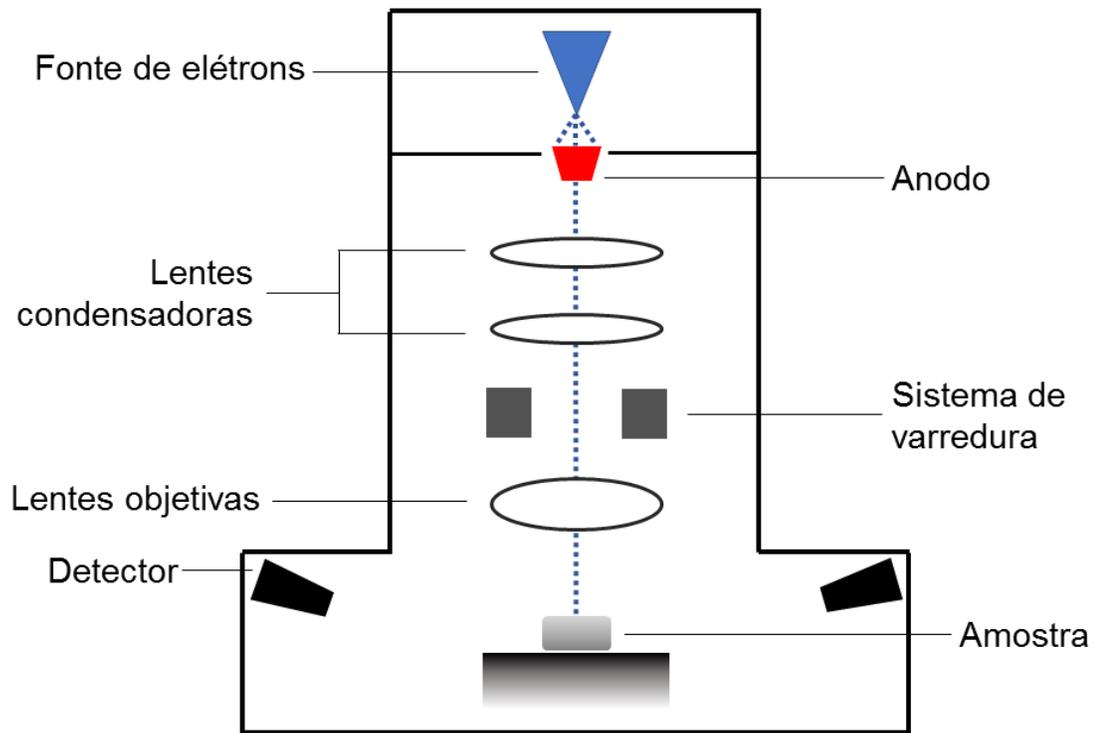


Figura 15. Funcionamento básico de um microscópio eletrônico de varredura (adaptada)⁶⁷.

A Figura 16 mostra as interações do feixe de elétrons com a amostra. As interações elásticas ocorrem quando os elétrons do feixe primário colidem com elétrons de mesma energia e mudam de direção, mantendo o comprimento de onda. Os sinais obtidos por essas interações não fornecem muitas informações, mas podem ser usados para analisar estrutura cristalina da amostra. Já as interações inelásticas ocorrem quando há troca de energia do feixe primário para os átomos da amostra. Essa troca de energia pode ser devido ao choque dos elétrons com os núcleos do metal, produzindo elétrons retroespalhados que são utilizados para determinar a composição da amostra. A troca de energia pode ocorrer pelo choque com elétrons da amostra, que por sua vez são removidos devido a energia recebida. Esses são chamados de elétrons secundários, responsáveis pela formação de imagens. Quando os elétrons excitados da amostra relaxam, liberam radiação na forma de raios-x, elétrons de Auger e catodoluminescência, que podem também ser utilizados para determinação de composição química⁶⁸.

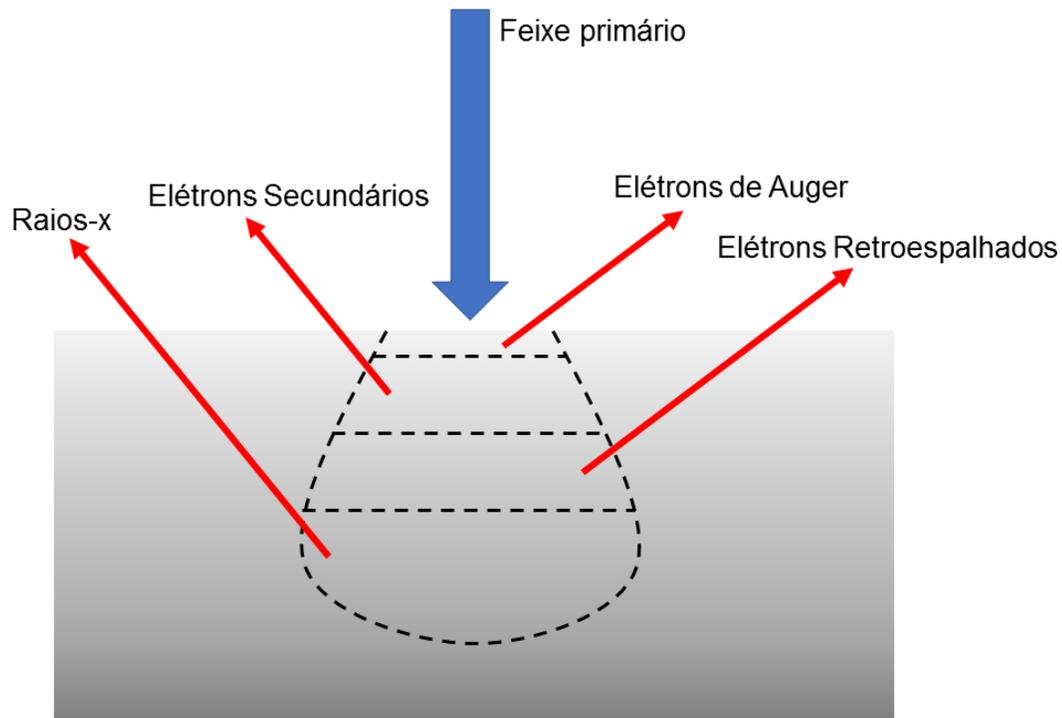


Figura 16. Interação do feixe primário com uma amostra metálica e os consequentes eventos eletrônicos e quânticos (adaptada)⁶⁹.

1.7.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Técnica inventada por Binnig e colaboradores em 1986 a partir da microscopia de tunelamento com varredura (*Scanning Tunneling Microscopy* - STM), que usa forças interatômicas de van der Waals para formar imagens e avaliar a morfologia de uma superfície⁷⁰. O funcionamento deste microscópio é esquematizado na Figura 17. Uma sonda (ponta) com diâmetro entre 1 e 20 nm se aproxima de uma amostra a uma distância tal que a ponta da sonda passa a interagir com os átomos da superfície da amostra por forças de van der Waals. A sonda é colocada num suporte chamado cantilever, que funciona como uma mola, e um sistema fotodiodo quantifica a deflexão do cantilever. O sistema sonda/cantilever varre a superfície da amostra e ao sofrer deflexão, devido ao relevo irregular (a nível atômico), ocorrem alterações na tensão elétrica medida pelo fotodiodo. Os diferentes valores de tensão geram imagens topográficas com resolução de 1 nm até 100 pm. Um analisador piezelétrico é acoplado ao cantilever para corrigir a altura de análise.

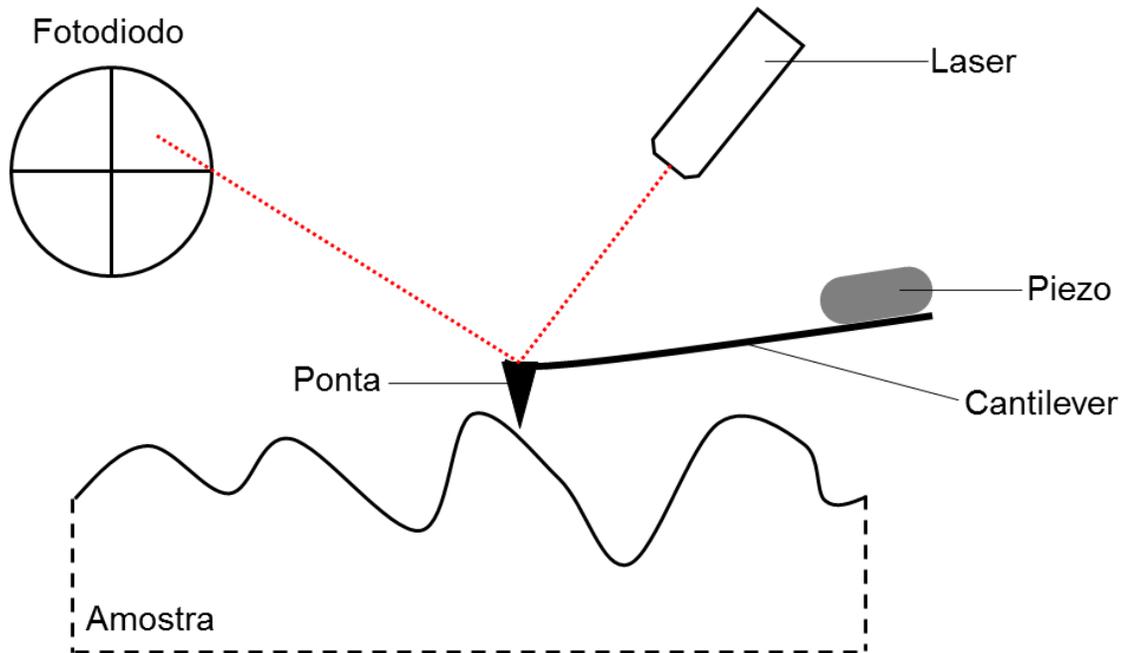


Figura 17. Esquema básico do funcionamento de um microscópio de força atômica.

A sonda pode trabalhar nos modos contato, não contato ou contato intermitente (Figura 18). No modo contato, a sonda realiza o contato mecânico com a amostra (forças repulsivas), o que gera maior resolução, porém tanto a sonda quanto a amostra podem ser danificadas. Neste modo, pode-se operar mantendo constante a força que a sonda aplica na superfície (imagem é formada pela variação na tensão necessária para manter a força constante) ou mantendo a altura da sonda constante (imagem é formada pela variação da força aplicada na superfície). No modo não contato, as forças atrativas imperam entre a sonda e a superfície e a imagem é formada pela variação da amplitude de vibração. Esse modo não é destrutivo, porém fornece menor resolução. O modo contato intermitente forma a imagem pelos dois métodos anteriores: a ponta toca a superfície analisada em um ponto (medindo-se a força aplicada) e a pela amplitude de vibração. Este último é o modo mais utilizado por fornecer imagens com maior resolução^{58,71-73}.

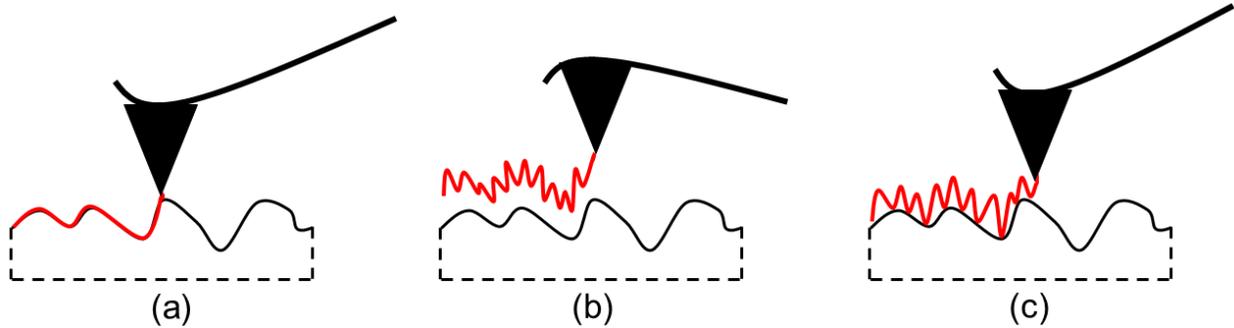


Figura 18. Modos de operação em AFM: (a) contato, (b) sem contato e (c) contato intermitente (adaptada)⁶⁷.

A microscopia por força atômica fornece imagens de topografia (escala em nanômetros), amplitude (escala em volts) e fase (gera informações sobre a constante elástica da superfície analisada, escala em graus). Essas imagens são analisadas pelo software e fornecem informações numéricas sobre a topografia da amostra, como rugosidade média, perfil de achatamento, perfil de assimetria e maiores valores de altura/profundidade⁷⁴. Os grandes diferenciais dessa técnica são o alto poder de resolução e o fornecimento de dados numéricos sobre a topografia da superfície analisada.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e aplicar o composto *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina, apelidado IM, e aplica-lo como antioxidante em biodiesel e inibidor de corrosão em aço carbono AISI 1020 imerso também em biodiesel. A Figura 19 mostra a estrutura molecular de IM, as cores destacam as estruturas responsáveis por cada propriedade desejada: heteroátomos e sistema aromático para adsorção (vermelho), cadeia alifática para melhorar solubilidade e dispersão (azul) e ligações C=N em conjunto com hidroxilas para quelar íons metálicos (verde).

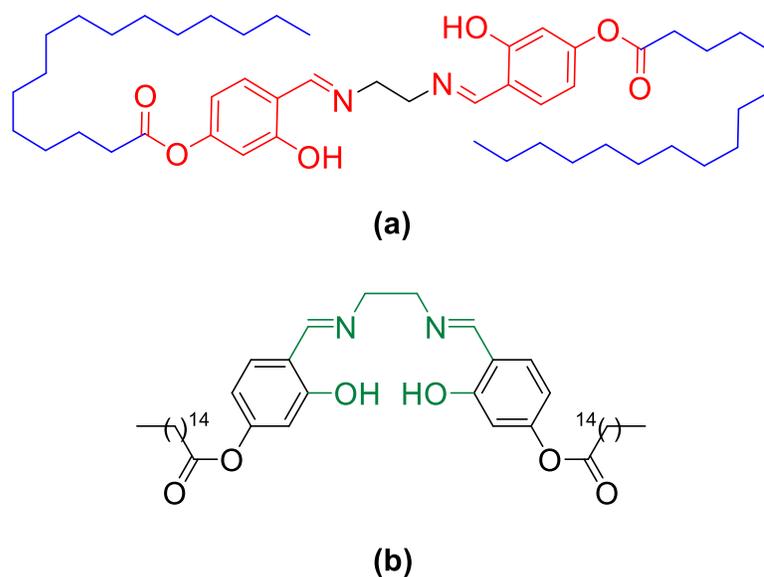


Figura 19. Conformações da molécula IM (a) evidenciando as estruturas polares e sistema aromático para adsorção (vermelho), cadeia alifática para solubilidade e dispersão (azul) e (b) ligações C=N e hidroxilas para quelar íons Cu^{2+} .

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o composto *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina, apelidado **IM** por esterificação de Steglich (síntese do precursor 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído, apelidado **ES**) e formação de Base de Schiff (reação de ES com etilenodiamina);
- Caracterizar IM por análise elementar (CHN), espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C ;
- Realizar teste de corrosão por imersão de cupons de aço AISI 1020 em biodiesel derivado de óleo de soja (60%) e sebo bovino (40%) a temperatura ambiente com IM na concentração de 250 ppm, comparando com outros compostos comerciais: butilato de hidroxitolueno (BHT), *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ) e pirogalol (PY);
- Realizar teste de corrosão por imersão de cupons de aço AISI 1020 em biodiesel de óleo de soja comercial a 60° com IM nas concentrações 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm e 1000 ppm e comparar com os compostos PY e TBHQ, na concentração ótima desenvolvida por IM;
- Avaliar corrosão nos cupons de aço AISI 1020 pelas técnicas: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM);
- Avaliar estabilidade oxidativa do biodiesel pelo método PetroOXY, com amostras contaminadas e livres dos íons metálicos Cu^{2+} na presença e ausência de IM.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e materiais

Para a síntese e purificação do precursor ES e do produto IM foram utilizados 2,4-di-hidroxibenzaldeído (Sigma-Aldrich, 98%), *N,N'*-dicicloexilcarbodiimida (DCC, Sigma-Aldrich, 99%), dimetilaminopiridina (DMAP, Sigma-Aldrich, 99%), etilenodiamina (Vetec, 99%), ácido acético glacial (Alphatec, 97%), ácido palmítico (Vetec, 98%), etanol absoluto (Vetec, 99,8%), hexano (Neon, 99,9%) e acetato de etila (Vetec, 99,5%). Biodiesel foi sintetizado com óleo de soja comercial, metanol (Dinâmica, 99%) e hidróxido de sódio (Vetec, 97%). Acetona (Neon, 99,5%) foi utilizada para desengratar os cupons de aço. Acetato de cobre mono-hidratado (Sigma-Aldrich 98%) foi utilizado para contaminar o biodiesel no experimento de oxidação.

Cupons de aço AISI 1020 (Mn: 1,00%, C: 0,20%, Si: 0,20%, S: 0,05%, P: 0,03%, Fe: restante) foram obtidos comercialmente. O biodiesel utilizado no primeiro planejamento (seção 3.7) foi fornecido pela empresa Petrobras (Montes Claros, Minas Gerais) cuja matéria-prima é 40% sebo e 60% óleo de soja. As especificações se encontram na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações do biodiesel comercial.

Parâmetro	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Densidade (20°C)	NBR 14065	850 a 900	876	kg/m ³
Viscosidade cinemática (40°C)	NBR 10441	3,0 a 6,0	4,557	mm ² /s
Teor de água	ASTM D6304	200 máx	193	mg/kg
Ponto de fulgor	NBR 14598	100,0 mín	135	°C
Teor de éster	EN 14103	96,5 mín	98,3	% massa
Enxofre total	ASTM D5453	10 máx	8,8	mg/kg
Índice de acidez	ASTM D664	0,50 máx	0,17	mg KOH/g
Índice de lodo	EN 14111	Anotar	87	g de iodo/100g
Período de indução	EN 14112	6,0 h	12,1	h

3.2 Síntese do biodiesel

Óleo de soja comercial (0,90 mol) reagiu com metanol (5,4 mols) e hidróxido de sódio (1,0 % m/m óleo) como catalisador. O óleo foi aquecido até 60 °C e verteu-se a mistura levemente aquecida de metanol/hidróxido de sódio. Foi conectado ao sistema um condensador em espiral para não haver perda de metanol. A reação ocorreu durante 2 horas e após o término a mistura ésteres metílicos/glicerina foi colocada num funil de decantação durante 1 dias. Houve a separação das fases, a glicerina (fase mais densa) foi removida e a mistura de ésteres foi lavada com água deionizada quente (7 vezes). Por fim, sulfato de cálcio foi adicionado para remover umidade e depois foi removido por filtração. Rendimento: 61,77 % (m/m).

3.3 Síntese dos compostos ES e IM

3.3.1 Síntese do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES)

Em um balão de fundo redondo foram misturadas soluções de ácido palmítico (256 mg, 1 mmol) em 5 ml de clorofórmio, DCC (*N,N*-diciclohexilcarboimida) (226 mg, 1,1 mmol) em 5 ml de clorofórmio e DMAP (dimetilamio-piridina) (6 mg, 0,05 mmol). A solução resultante foi agitada por 30 minutos para se produzir o anidrido derivado do ácido palmítico. Após este tempo inicial, foi vertida no balão reacional uma solução de 2,4-dihidroxibenzaldeído (138 mg, 1 mmol) em 5 ml de clorofórmio. A reação ocorreu a temperatura ambiente por 12 horas. O subproduto (dicicloexil ureia) foi filtrado e a solução resultante (contendo o produto) foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio e com salmoura, a fim de remover o excesso de ácido e umidade, respectivamente. O solvente da solução foi evaporado em evaporador rotativo, obtendo-se um sólido bege. Por fim, este sólido foi dissolvido em pequena quantidade de clorofórmio e foi purificado em coluna cromatográfica de SiO₂, tendo como eluente a mistura hexano e acetato de etila (v/v, 95:5). A evaporação do eluente forneceu o produto sólido branco. Obteve-se um rendimento de 49% do produto desejado. **PF** 56 °C. **IV**: ν_{O-H} 3191 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1754 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1680 cm⁻¹, $\nu_{O-(C=O)-C}$ 1164 cm⁻¹ e 1133 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃, ppm): 11,20 (s, 1H, H-O), 9,85 (s, 1H, H-C=O), 7,56 (d, 1H, *J* = 8,40 Hz, H-Ph), 6,77 (d, 1H, *J* = 8,40 Hz, H-Ph), 6,74 (s, 1H, H-Ph); 2,56 (t, 2H, *J* = 7,50 Hz CH₂); 1,74 (quint, 2H, *J* = 7,40 Hz, CH₂), 1,25 (s, 28H, CH₂), 0,89 (t, 3H, *J* = 7,05 Hz, CH₃). **RMN de ¹³C** (CDCl₃, ppm): 195,4,

171,2, 163,1, 157,4, 134,8, 118,5, 113,8, 110,5, 34,4, 31,9, 29,7, 29,6, 29,6, 29,6, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 29,0, 24,7, 22,6, 14,1. **Espectrometria de massas:** m/z (medida) = 375,25377, m/z (calculado) = 375,25408 [M-H]⁻. **Análise elementar** calculado para C₂₃H₃₆O₄: C 73,37%, H 9,64 %. Medido: C 73,03 %, H 9,91 %.

3.3.2 Síntese da *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (IM)

Em um balão de fundo redondo, o precursor **ES** (188 mg, 0,5 mmol) foi dissolvido em 5 ml de etanol absoluto, misturado com ácido acético glacial (6 µl, 0,05 mmol) e a solução foi agitada por 15 minutos. Adicionou-se 1,2-etandiamina (16 µl, 0,25 mmol) e a reação procedeu sob refluxo por 4 horas. O produto amarelo foi filtrado a vácuo e recristalizado com clorofórmio e etanol. Os cristais formados foram lavados com etanol frio. Produto desejado foi obtido com rendimento de 60%. **PF** 132°C. **IV:** ν_{C-H} 2954 – 2847 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1753 cm⁻¹, $\nu_{C=N}$ 1634 cm⁻¹, ν_{C-H} (aromático) 1499 cm⁻¹, ν_{C-O} 1032 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃, ppm) 9,85 (s, 1H, H-C=N), 8,31 (s, 1H, O-H), 7,21 (d, 1H, *J* = 8,40 Hz, H-Ph), 6,66 (d, 1H, *J* = 2,22 Hz H-Ph), 6,59 (dd, 1H, *J* = 2,22, Hz *J* = 8,36 Hz H-Ph), 3,90 (s, 2H, N-CH₂), 2,53 (t, 2H, *J* = 7,55 Hz, CH₂), 1,72 (quint, 2H, *J* = 7,55 Hz, O=C-CH₂), 1,25 (s, 28H, CH₂), 0,87 (t, 3H, *J* = 7,00, Hz, CH₃). **RMN de ¹³C** (CDCl₃, ppm): 171,1, 165,8, 162,5, 153,9, 132,3, 116,4, 112,3, 110,3, 59,4, 34,4, 31,9, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 29,0, 24,8, 22,6, 14,1. **Análise elementar** calculado para C₄₈H₇₆N₂O₆: C 74,19%, H 9,86 %, N 3,60 %. Medido: C 73,62 %, H 10,69 %, N 3,67 %.

3.4 Caracterização dos compostos sintetizados

Os compostos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, espectroscopia por ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas e análise elementar. Os espectros de infravermelho foram obtidos no equipamento Cary 630 FTIR da marca Agilent (Estados Unidos), utilizando 32 scans no Laboratório de Instrumentação do Núcleo de Competências em Química do Petróleo da Universidade Federal do Espírito Santo (NCQP-UFES). Os espectros de RMN foram obtidos no espectrômetro Varian VNMRS400, com campo magnético de 9,4 tesla, sonda 1H/X/D de 5 mm, a 26°C no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do NCQP-UFES. O espectro de massas do composto ES foi obtido no espectrômetro de alta resolução Solarix de 9,4 T (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha), operado em modos de ionização positivo com eletrospray

ionizante, ESI(-)-FT-ICR (MS) no Laboratório de Petroleômica (NCQP-UFES) . Análise elementar do composto IM foi feita no Analisador Elementar Flash EA 1112 (Thermo Fisher, Estados Unidos) com cromatógrafo a gás com arraste de He capaz de analisar os gases CO₂, N₂, H₂O e H₂SO₃, apresentando erro experimental de 5% no laboratório do Grupo de Síntese, Química Biológica e Fotociências da Universidade Federal do ABC.

3.5 Avaliação da estabilidade oxidativa

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados no equipamento PetroOXY (Petrotest, Alemanha), segundo a norma ASTM D7545⁶², localizado no Laboratório do Orgânica 2 (NCQP-UFES). A pressão interna máxima e a temperatura de aquecimento foram calibradas para 700 kPa e 140°C, respectivamente.

3.6 Avaliação da morfologia dos cupons de aço

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas no microscópio ZEISS Sigma 300 (Oxford instruments, Alemanha), operando a 20 kV, distância de trabalho de 8,5 mm e aumento em 500x, 1000x, 3000x e 5000x no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Federal do Espírito Santo (campus Vitória). As imagens de microscopia óptica (MO) e microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas pelo microscópio confocal Alpha 300R (WITec/Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH®, Ulm, Alemanha), localizado no Laboratório de Instrumentação (NCQP-UFES) em modo não-contato, frequência de scan 0,6 Hz e dimensão de scan de 5 µm x 5 µm (primeiro planejamento, seção 3.7) e 10 µm x 10 µm (segundo planejamento, seção 3.8) Foram feitas 3 imagens para cada cupom em ambos os experimentos.

Foram adotados quatro parâmetros numéricos para avaliar as imagens de AFM. Dois parâmetros de altura: altura pico-a-pico (PP), soma do maior pico com o módulo do maior vale; e rugosidade média quadrada (Sq), desvio padrão das alturas superficiais. Também dois parâmetros funcionais: assimetria (Ssk), assimetria da distribuição das alturas; e curtose (Sku), o achatamento dos picos e vales. As equações 1 – 4 mostram como são calculadas PP, Sq, Ssk e Sku, respectivamente

$$PP = \max z(N,M) - |\min z(N,M)| \quad (1)$$

$$Sq(N,M) = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x,y) - \bar{z}(N,M))^2} \quad (2)$$

$$Ssk = \frac{1}{NSq^3} \sum_{i=1}^N [z_i - \bar{z}]^3 \quad (3)$$

$$Sku = \frac{1}{NSq^4} \sum_{i=1}^N [z_i - \bar{z}]^4 \quad (4)$$

onde N e M são as dimensões das imagens e os domínios dos eixos x e y, z é a altura no ponto da imagem e \bar{z} é a média aritmética da altura.

3.7 Primeiro experimento: avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e da corrosão do aço AISI 1020 a temperatura ambiente durante 30 e 60 dias

Cupons de aço AISI 1020 foram cortados nas dimensões 2,7 cm x 1,3 cm x 0,2 cm, lixados com lixas d'água de SiC nas granulometrias 180, 220, 340, 600 e 1200 e polidos com spray de diamante de granulometria 3 μ m. Antes da imersão, todos foram lavados com água deionizada, desengraxados com acetona e secados em corrente de ar quente. Os testes de corrosão foram realizados de acordo com a norma ASTM G1⁷⁵. Foram montados dois experimentos em diferentes tempos de imersão: 30 e 60 dias.

Os cupons foram imersos em 70 mL de biodiesel (fornecido pela Petrobras) em um tubo de ensaio com rosca com capacidade de 80 mL, como mostrado na Figura 20. Como parâmetros, foram utilizados também os antioxidantes comerciais butilato de hidroxitoluênto (BHT), tert-butil-hidroquinona (TBHQ) e pirogalol (PY). A Tabela 2 mostra as siglas utilizadas para cada mistura biodiesel/composto, onde a concentração de cada composto no biodiesel foi 250 ppm. Como forma de controle, cada experimento teve cupons imersos em biodiesel sem adição de compostos. Durante o tempo de imersão todos os tubos foram mantidos fechados e ao abrigo da luz. Após o término, os cupons foram lavados suavemente com água corrente, imersos em solução de Clarke, lavados com acetona, secados com ar quente e pesados. Logo após foram feitas as imagens dos cupons por MEV e por AFM.

Tabela 2. Lista das siglas para cada antioxidante/inibidor.

Nome do antioxidante/inibidor	-	BHT	TBHQ	PY	IM
Sigla para biodiesel com antioxidante/inibidor	BS	BS/BHT	BS/TBHQ	BS/PY	BS/IM

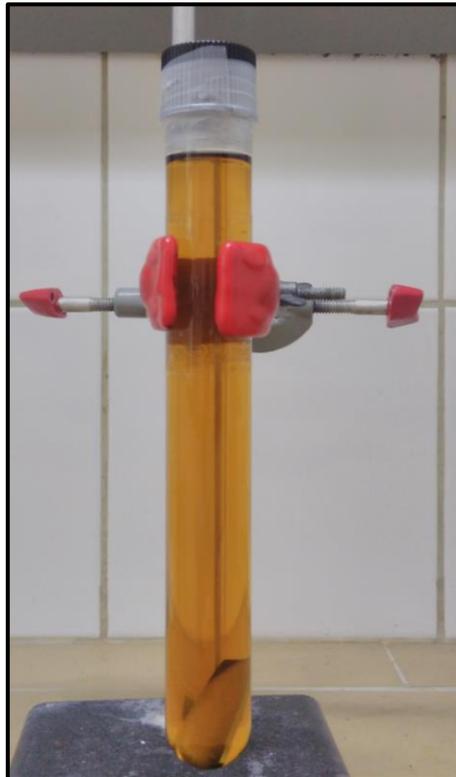


Figura 20. Primeiro experimento de corrosão.

3.8 Segundo experimento: avaliação da estabilidade oxidativa e da corrosão no aço AISI 1020 em teste acelerado

Cupons de aço carbono AISI 1020 foram cortados nas mesmas dimensões e preparados da mesma forma que no primeiro planejamento (seção 3.7), a exceção que não houve polimento com spray de diamante. Os cupons foram imersos em 60 mL de biodiesel metílico de óleo de soja aquecido a 60°C e fechado para o ar, como mostrado na Figura 21. Após o término de cada tempo de imersão, os cupons foram lavados com acetona, secados com ar quente e analisados pelas técnicas microscópicas.

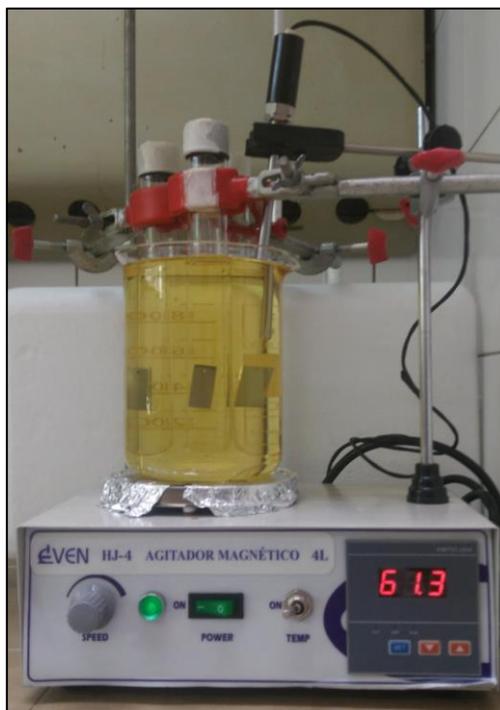


Figura 21. Segundo experimento de corrosão.

O experimento foi dividido em três partes. Na primeira etapa, foi estudado em qual dia as reações de corrosão causariam a maior alteração superficial nos cupons, comparando-se dias consecutivos. Foram avaliadas a estabilidade oxidativa do biodiesel nas condições experimentais durante 2-14 dias e a alteração morfológica dos cupons durante 4-12 dias de imersão. Na segunda etapa, foi estudado a atividade anticorrosiva do composto IM nas concentrações 250, 500, 750 e 1000 ppm durante o tempo de imersão determinado na primeira etapa, a fim de se descobrir a concentração ótima de inibição. Por fim, na terceira etapa o composto IM foi comparado com os compostos comerciais TBHQ e PY no tempo de imersão e concentração determinados nas etapas anteriores.

3.9 Atividade antioxidante do composto IM em biodiesel contaminado cobre

Previamente, o biodiesel sintetizado foi aquecido em banho-maria até 60 °C durante 12 minutos, a fim de descobrir se há redução da estabilidade oxidativa frente ao aquecimento em atmosfera padrão. Em seguida, diferentes misturas de 200 ppm de

acetato de cobre mono-hidratado com biodiesel aquecido a 60 °C foram agitados durante os períodos 30 segundos, 1 minuto e 5 minutos, onde a estabilidade oxidativa desses três períodos foi avaliada, estipulando assim um tempo mínimo de contato entre biodiesel e acetato de cobre.

A atividade antioxidante do composto IM foi estudada misturando acetato de cobre penta-hidratado na concentração 200 ppm com biodiesel contendo diferentes concentrações de IM: 250, 500, 750 e 1000 ppm. Antes de adicionar o acetato de cobre, a mistura BS/IM foi aquecida até 60 °C. Após o tempo determinado, o biodiesel foi filtrado (separando-se o cobre do biodiesel para cessar as reações oxidativas catalisadas por esse metal) e a estabilidade oxidativa de cada amostra de biodiesel oxidado foi medida pelo equipamento PetroOXY.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese orgânica

A Figura 22 mostra a síntese do precursor 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (**ES**) e do composto *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (**IM**).

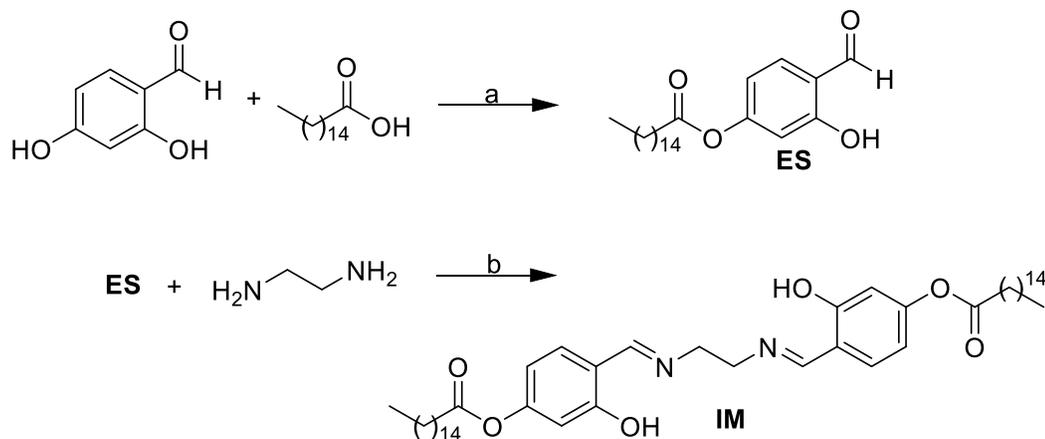


Figura 22. Síntese dos compostos ES e IM. Condições reacionais: (a) CHCl_3 , DCC, DMAP, 12 horas em agitação; (b) EtOH, refluxo, 2 horas em agitação, ácido acético (10 %).

4.1.1.1 Síntese do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES)

O precursor ES foi sintetizado por esterificação (metodologia de Steglich), seletiva na hidroxila-4 do 2,4-di-hidroxibenzaldeído. A hidroxila-2 do reagente 2,4-di-hidroxibenzaldeído é menos reativa por realizar ligação de hidrogênio intramolecular com a carbonila^{76,77}. O espectro de infravermelho (Figura 23) mostra as bandas de vibração axial das duas carbonilas (aldeído e éster) em 1754 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} e a banda de vibração axial de hidroxila realizando ligação de hidrogênio intramolecular em 3193 cm^{-1} .

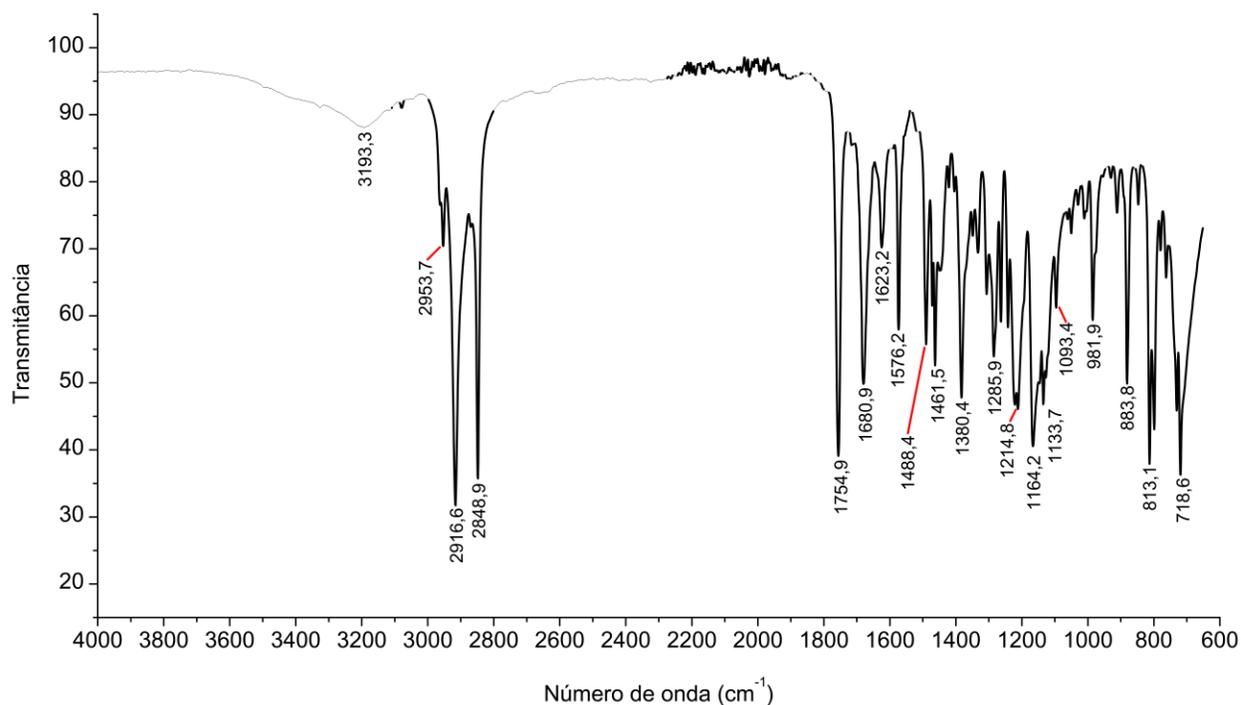


Figura 23. Espectro de Infravermelho do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).

No espectro de RMN de ^1H (Figura 24), a cadeia alifática proveniente do ácido palmítico é expressada pelo sinal de metil em 0,89 ppm, pelos 12 metilenos em 1,25 ppm e pelos sinais dos hidrogênios α,β -carbonílicos com deslocamentos em 2,56 ppm e 1,74 ppm, respectivamente. O deslocamento químico 11,20 ppm indica hidrogênio de hidroxila em ligação de hidrogênio intramolecular⁷⁸, corroborando com o resultado da espectroscopia na região do infravermelho. A quantidade de sinais no espectro de RMN de ^{13}C (Figura 25) indicam que a molécula possui 23 carbonos, o que condiz com a estrutura proposta.

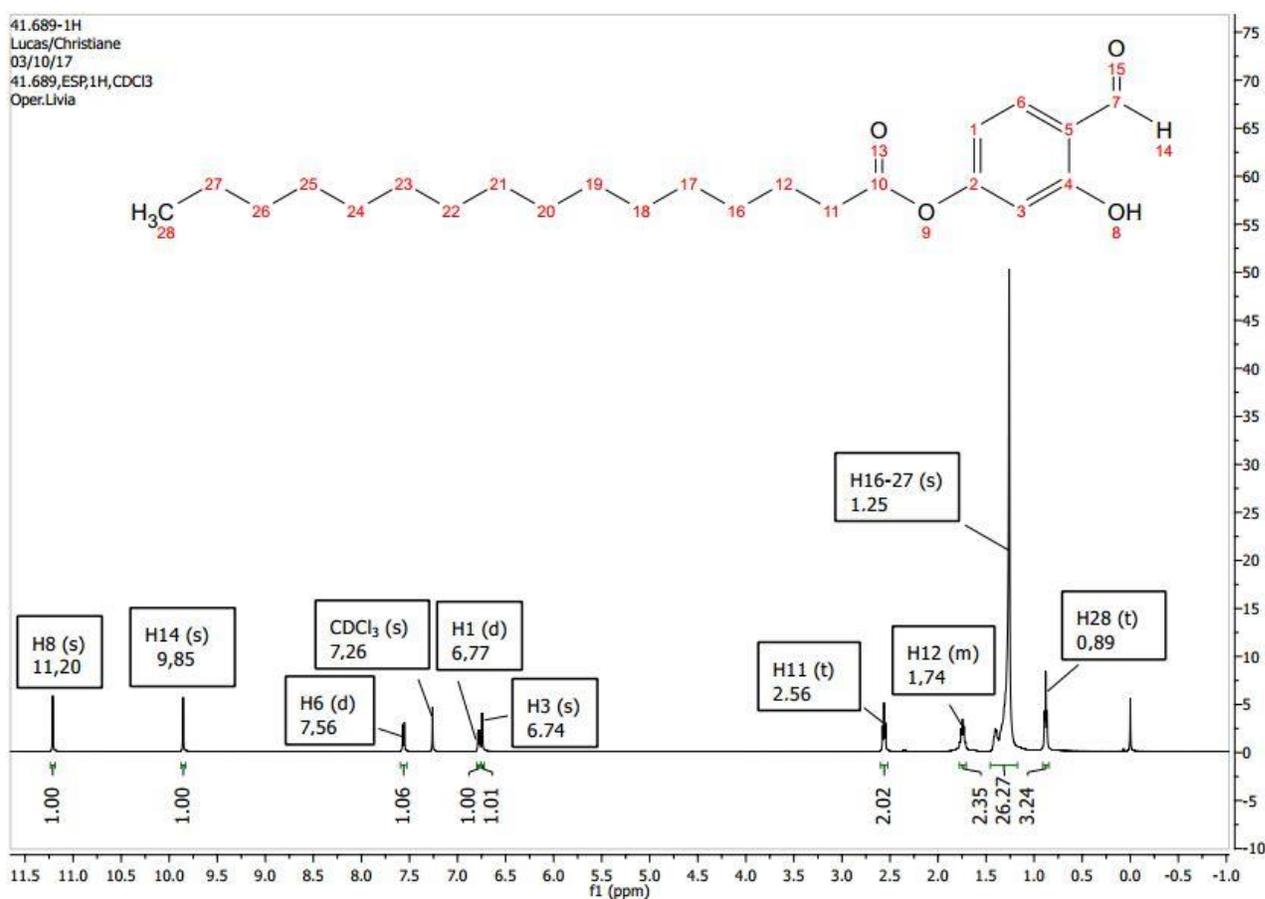


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).

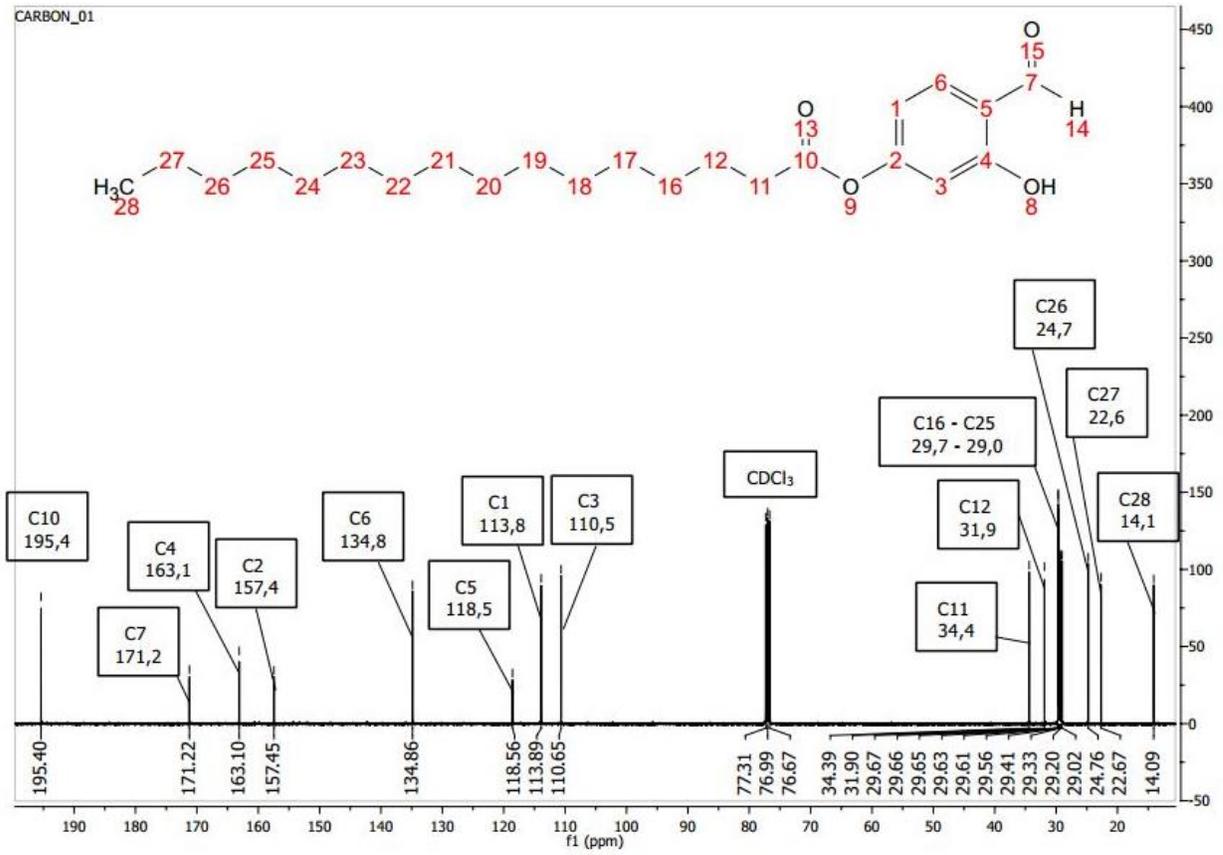


Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).

A espectrometria de massas confirmou a fórmula molecular do precursor ES (Figura 26) através do pico m/z 375,25377, referente a molécula desprotonada (massa calculada: m/z 375,25408; err = 0,83 ppm).

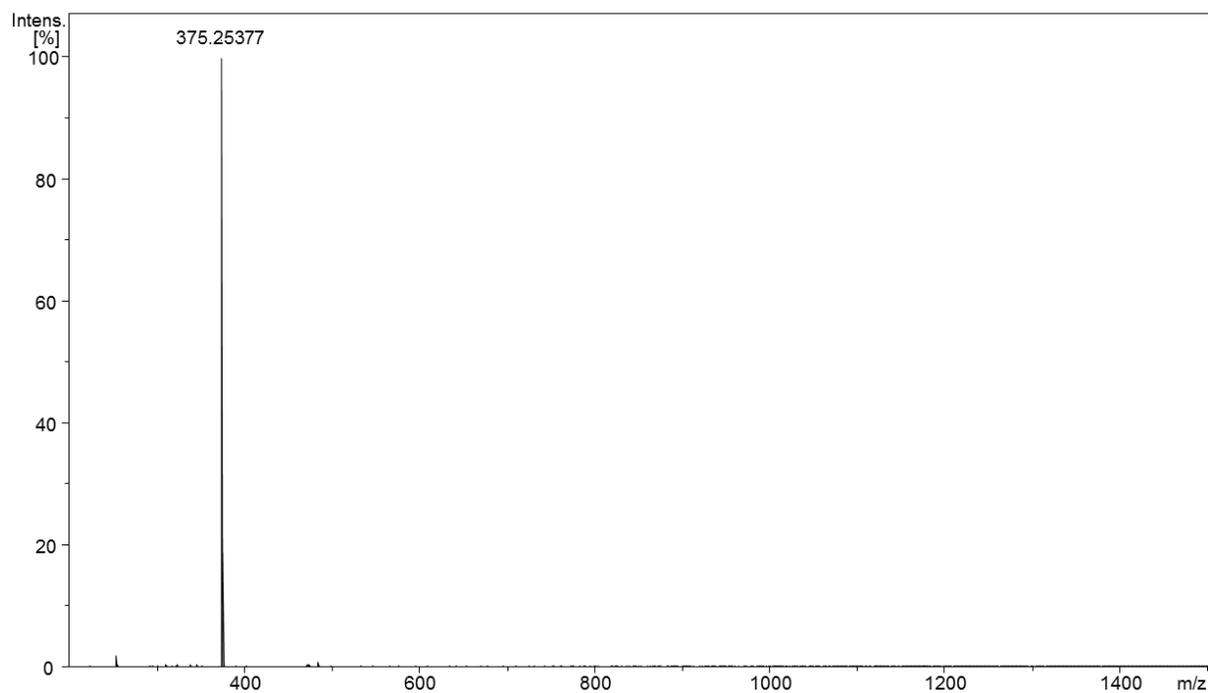


Figura 26. Espectro de massas do 4-hexadecanoato-2-hidroxi-benzaldeído (ES).

4.1.2 Síntese do *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (IM)

O composto IM foi sintetizado pela reação entre aldeído e amina na proporção 2:1 em meio levemente ácido. No espectro de infravermelho (Figura 27), há a banda da vibração axial da ligação C=N em 1634 cm^{-1} . Não foi observado a banda de hidroxila devido a simetria molecular⁷⁹. Comparando com o espectro de Infravermelho do composto ES, que possui dois sinais de carbonila, o composto IM passa a ter somente um sinal de carbonila em 1753 cm^{-1} (carbonila de éster), indicando que a reação ocorreu na carbonila referente ao aldeído.

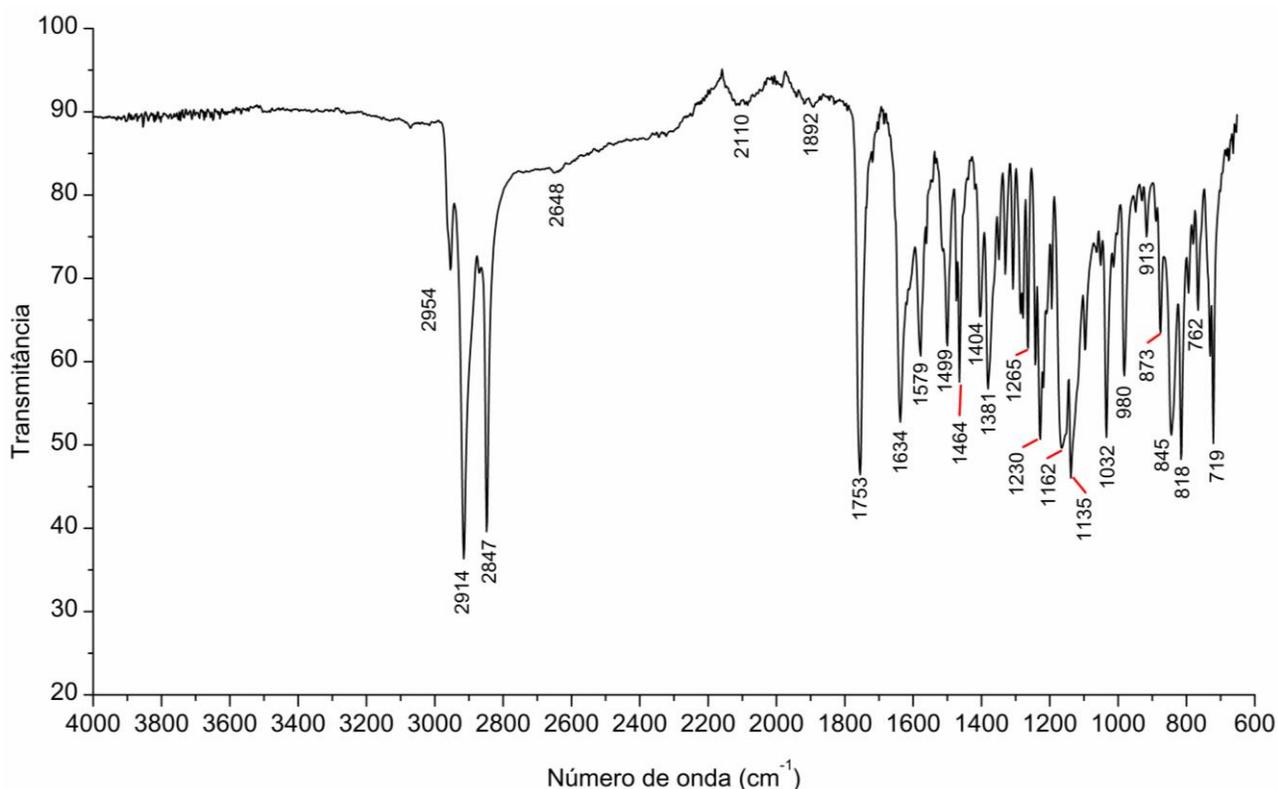


Figura 27. Espectro de Infravermelho do *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato) salicidieno etilenodiamina (IM).

O espectro de RMN de ^1H (Figura 28) apresenta sinais atribuídos aos hidrogênios dos metilenos entre as ligações C=N em 3,91 ppm e ao hidrogênio imínico em 8,32 ppm. Era esperado um tripleto em 3,91 ppm, porém devido a simetria molecular, os metilenos entre os nitrogênios são isócronos^{80,81}. A quantidade de sinais no espectro de RMN ^{13}C (Figura 29) condiz com a quantidade de carbonos nas regiões alifática e aromática. Como a molécula é simétrica, a quantidade de sinais nos espectros de RMN representam metade da molécula.

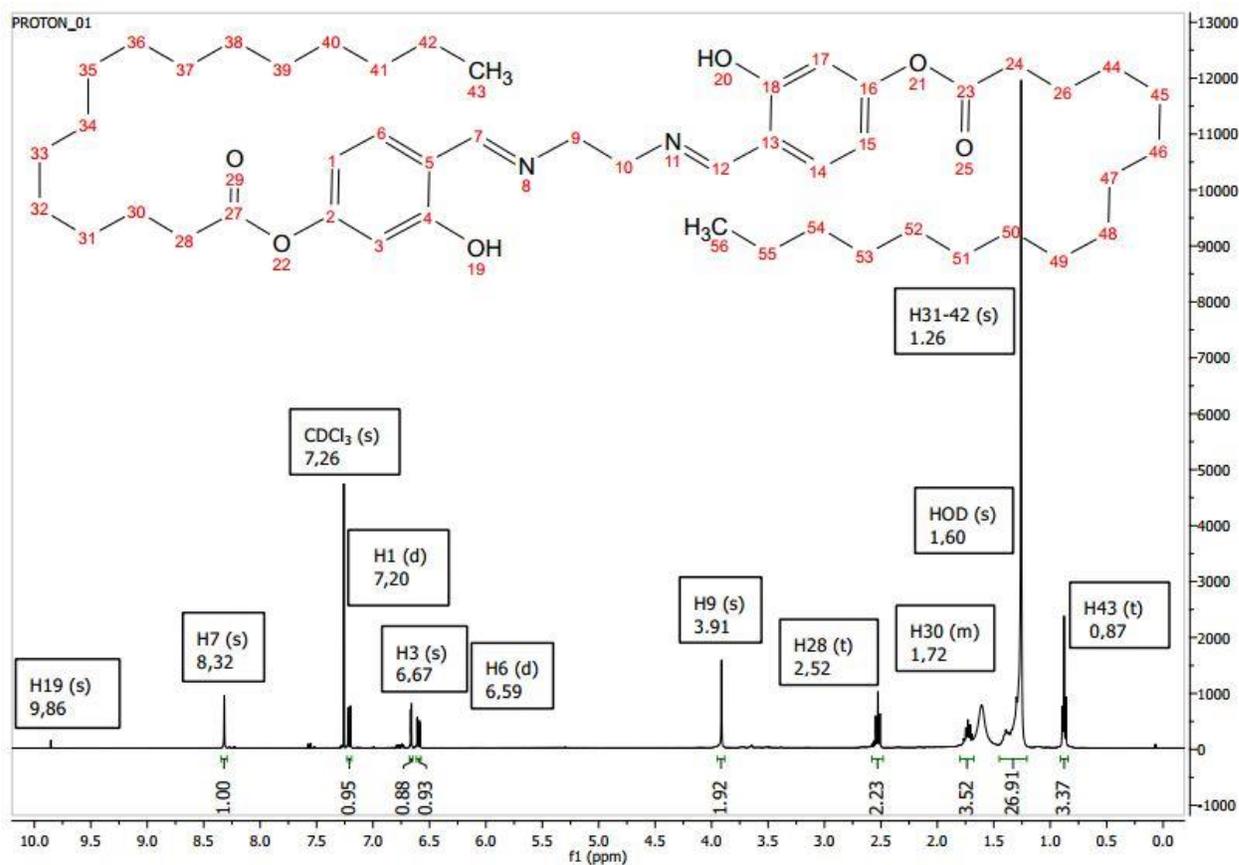


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H do *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato) salicideno etilenodiamina (IM).

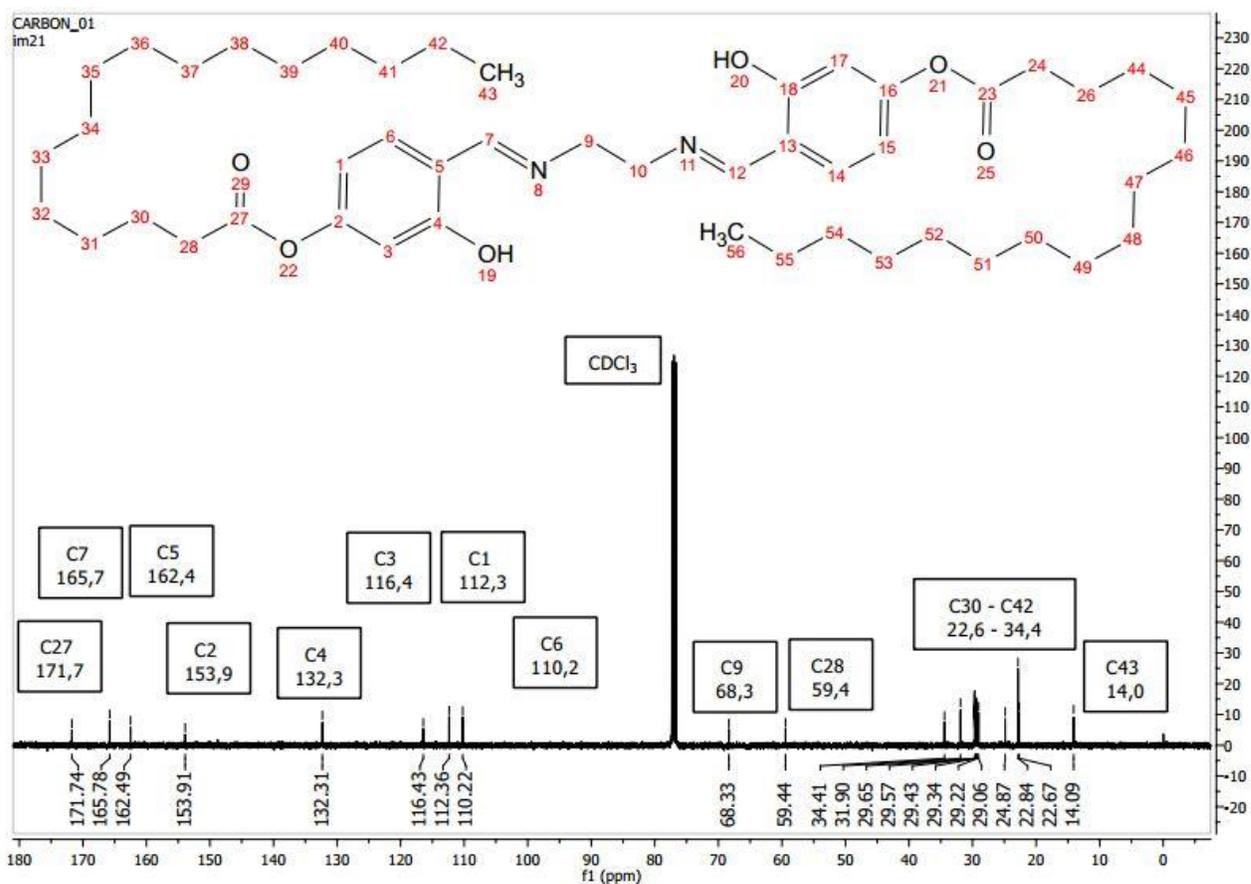


Figura 29. Espectro de RMN de ^{13}C do *N,N'*-bis-(4-hexadecanoato) salicideno etilenodiamina (IM).

A análise elementar do composto IM retornou que o compôs IM possui 73,62 % de carbono, 10,69 % de hidrogênio, 3,67 % de nitrogênio e 12,02 % de oxigênio. Os valores calculados foram: 74,19% de carbono, 9,86 % de hidrogênio, 3,60 % de nitrogênio e 12,35 % de oxigênio. A diferença entre os valores detectados e os calculados está dentro da faixa do erro experimental.

4.2 Primeiro experimento

Na Figura 30 são apresentadas as imagens de microscopia óptica dos cupons antes e após 30 e 60 dias de imersão no biodiesel. Em 30 dias já ocorre corrosão do tipo pite (covas pontuais dispersas na superfície metálica⁴⁵), com cavidades largas e numerosas no cupom imerso somente em biodiesel. Este mesmo padrão é visto nos cupons imersos em BS/TBHQ e em BS/PY, indicando baixa atividade inibitória desses compostos neste período de imersão. IM e BHT conferiram menor alteração superficial nos cupons, pois são vistos pites menores e em menor quantidade. Após 60 dias, os cupons imersos em BS/TBHQ e BS/PY têm superfícies mais alteradas, onde são vistos depósitos no cupom em contato com PY e numerosos pites no cupom em contato com TBHQ. Mantendo-se o padrão observado em 30 dias de imersão, BHT e IM conferem menor alteração superficial dos cupons também após 60 dias. Pelas imagens de MO, pode-se montar a seguinte escala de inibição: IM ~ BHT > TBHQ > PY.

Na Figura 31 são apresentadas as imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos cupons antes e após 30 e 60 dias de imersão. Após 30 dias, os cupons que sofreram mais corrosão estavam imersos em BS/TBHQ e BS/PY. O mesmo pôde ser visualizado pela microscopia óptica. Poucas alterações são vistas no cupom imerso em BS/BHT e não foi notada corrosão no cupom imerso em BS/IM. Ao término dos 60 dias, o cupom imerso em BS/PY apresentou mais irregularidades que o cupom imerso somente em BS, indicando que PY além de não ter atividade inibitória satisfatória, aumentou os processos corrosivos na superfície metálica. Foram notadas irregularidades nos cupons imersos em BS/TBHQ e BS/BHT. O cupom imerso em BS/IM não apresentou modificação significativa, mostrando sua maior atividade em inibir processos oxidativos na superfície metálica. Após 60 dias, pode-se fazer a seguinte escala de inibição: IM > BHT > TBHQ > PY.

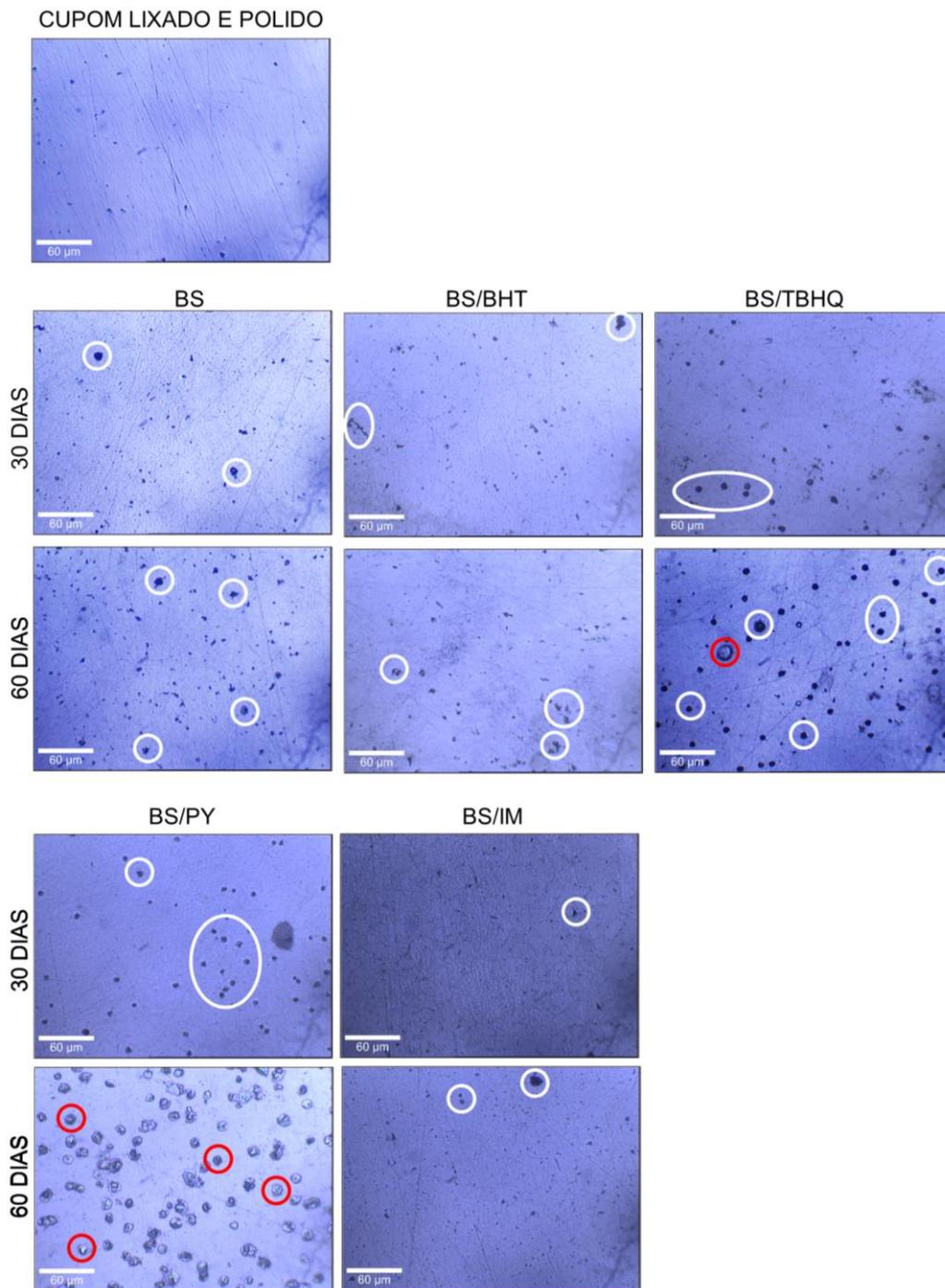


Figura 30. Imagens de microscopia óptica dos cupons antes e após 30 e 60 dias de imersão. Os círculos brancos e vermelhos indicam corrosão do tipo pite e deformação acima do plano superficial devido as reações de corrosão, respectivamente.

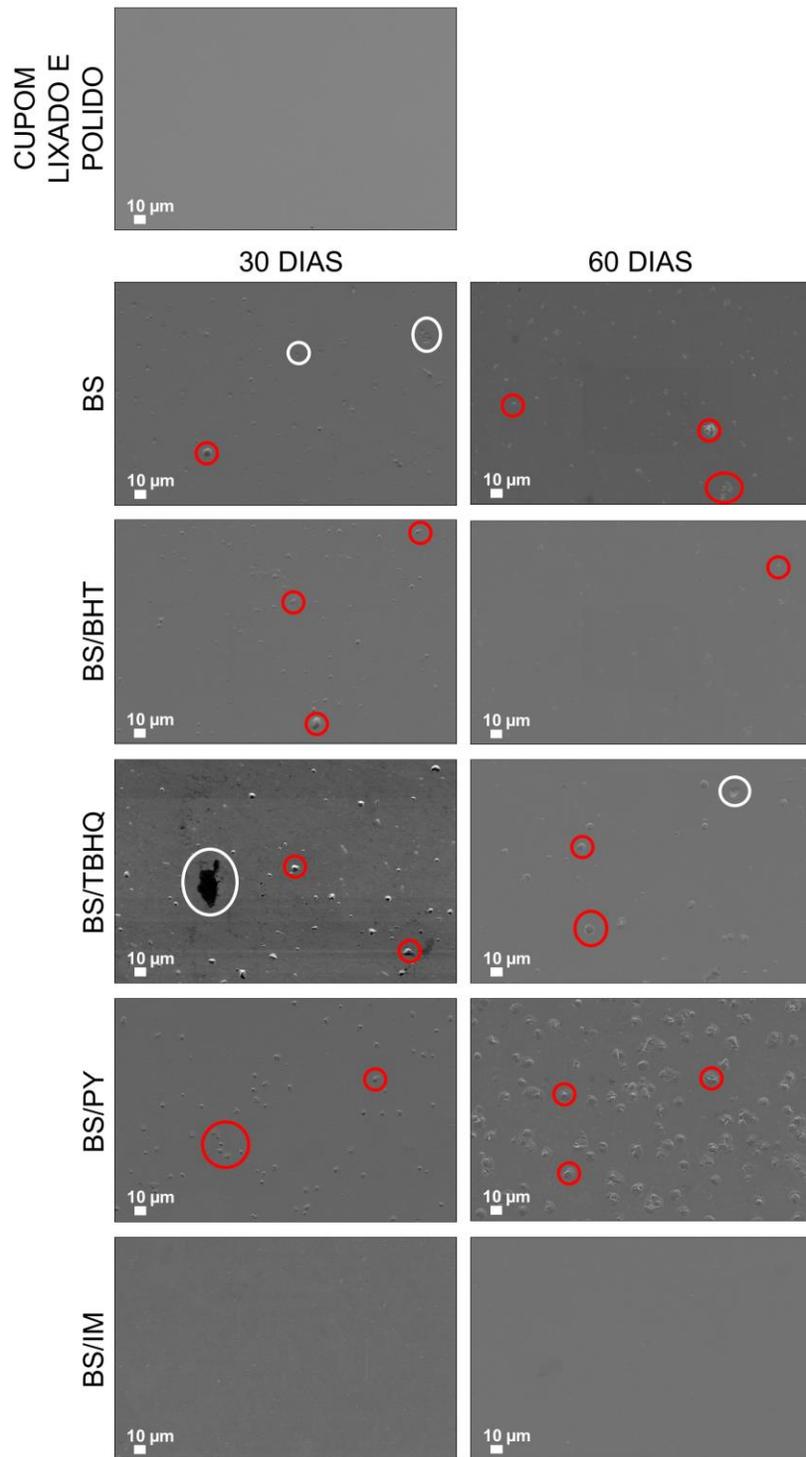


Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1000x dos cupons de aço AISI 1020 antes e após 30 e 60 dias de imersão. Os círculos brancos e vermelhos indicam corrosão do tipo pite e deformação acima do plano superficial devido as reações de corrosão, respectivamente.

Pelas imagens de MO e MEV nota-se que, os compostos TBHQ e PY promovem maiores alterações nas superfícies dos cupons de aço e o composto BHT apresentou melhor atividade inibitória. Foi um resultado contrário ao encontrado por Fazal e colaboradores⁴⁹, estudando a corrosão de aço carbono em biodiesel de palma, constataram que PY e BHT aumentam a taxa de corrosão sofrida pelo metal.

Na Figura 32 são apresentadas as microimagens por AFM dos cupons de aço antes e após imersão no biodiesel. A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros altura pico-a-pico (PP), rugosidade média quadrática (Sq), assimetria (Ssk) e curtose (Sku) referentes a cada microimagem de AFM da Figura 31. Os parâmetros auxiliam na avaliação da morfologia da seguinte forma:

- PP – Quando maior o valor, mais danosa foi a corrosão;
- Sq – Quanto maior o valor, mais danosa foi a corrosão;
- Ssk – Valores positivos indicam predominância de picos e valores negativos indicam predominância de vales;
- Sku – Valores acima de 3 indicam relevo mais pontiagudo e valores menores que 3 indicam relevo mais achatado (válido para picos e vales).

Tabela 3. Resultados de AFM para 30 e 60 dias de corrosão.

	Inibidor	Sq (nm)	PP (nm)	Ssk	Sku
Sem corrosão	-	6,38	50,29	< 0	> 3
30 dias	BS	11,56	146,13	< 0	> 3
	BS/BHT	20,35	442,57	< 0	> 3
	BS/TBHQ	6,74	58,52	< 0	> 3
	BS/PY	4,56	33,22	< 0	< 3
	BS/IM	11,83	83,41	< 0	< 3
60 dias	BS	6,64	97,03	> 0	> 3
	BS/BHT	8,17	130,91	> 0	> 3
	BS/TBHQ	9,33	182,8	> 0	> 3
	BS/PY	6,84	74,47	> 0	> 3
	BS/IM	12,70	169,26	> 0	> 3

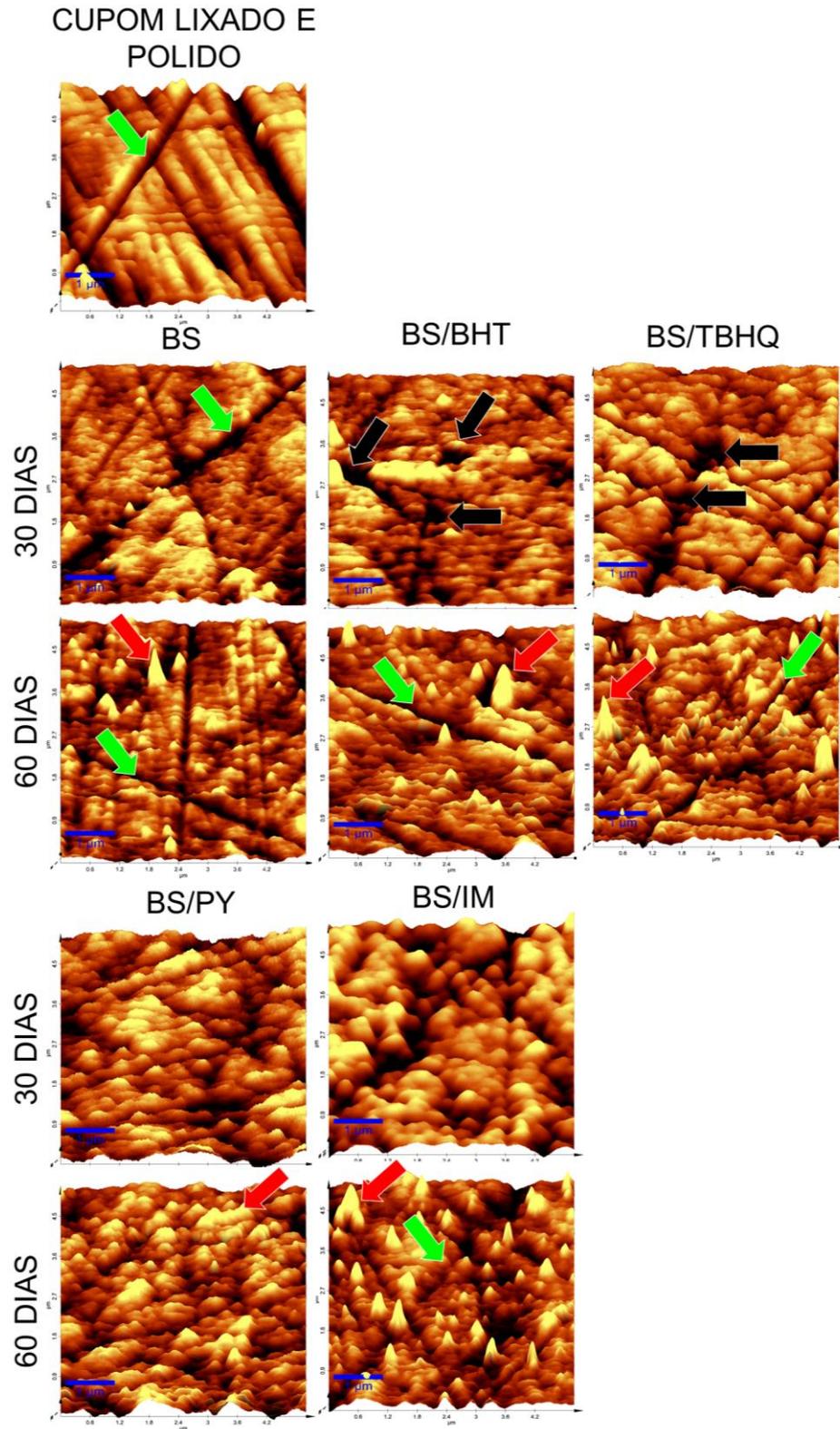


Figura 32. Imagens por microscopia de força atômica dos cupons de aço AISI 1020 antes e após 30 e 60 dias de imersão. Coloração das setas: pites (preto), picos (vermelho) e ranhuras feitas pelas lixas d'água (verde).

Inicialmente, o cupom recém tratado tem $S_q = 6,38$ nm e $PP = 50,29$ nm, com assimetria abaixo do plano ($S_{sk} < 0$) e relevo pontiagudo ($S_{ku} > 3$). Após 30 dias, o perfil topográfico dos cupons imersos em BS/PY e BS/IM tornou-se mais achatado ($S_{sk} < 3$) e a manteve-se a predominância de vales em todos os cupons neste período. Após 60 dias, todos os cupons exibiram perfis mais agudos com predominância de vales. Os valores de PP e S_q não são conclusivos pois a corrosão após 30 dias está num estágio muito avançado, não sendo possível avaliar qual foi o composto com maior atividade anticorrosiva. Microscopia por força atômica tem alto poder de resolução e consegue antecipar os resultados obtidos pelas microscopias óptica e eletrônica de varredura⁸²⁻⁸⁵.

4.3 Segundo experimento

Foi proposto um novo experimento, onde visou-se descobrir o momento em que iniciam os processos corrosivos sobre o aço carbono AISI 1020 e qual seria a melhor concentração do inibidor IM a ser adicionado no biodiesel. Neste planejamento foi utilizado biodiesel metílico de óleo de soja sintetizado no próprio laboratório. As microimagens por AFM foram feitas com dimensões $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, a fim de analisar uma maior área e obter mais informações sobre a superfície metálica corroída. O ensaio de corrosão ocorreu a $60\ ^\circ\text{C}$ (acelerado) para avaliar o comportamento do composto IM nas condições de um motor em funcionamento²⁷.

4.3.1 Ensaio de corrosão acelerado

Na primeira etapa, foi estudado o tempo necessário para ocorrer a *alteração superficial mais significativa* nos cupons metálicos e inicialmente foi avaliada a evolução da oxidação no biodiesel em contato com o aço AISI 1020 durante 14 dias, nas condições experimentais ($60\ ^\circ\text{C}$, fechado ao ar). A Figura 33 mostra a degradação do biodiesel pela queda do período de indução ao longo dos dias. Inicialmente, o período de indução era 19,92 minutos e após 8 dias de oxidação, o período de indução caiu para 7,59 minutos. O padrão dos valores de PI foi mantido até o décimo quarto dia, indicando a total oxidação do biodiesel a partir do oitavo dia. A temperatura faz com que o biodiesel sofra oxidação mais rapidamente¹⁸. A redução no período de indução indica que a quantidade de radicais livres aumentou ao longo dos dias.

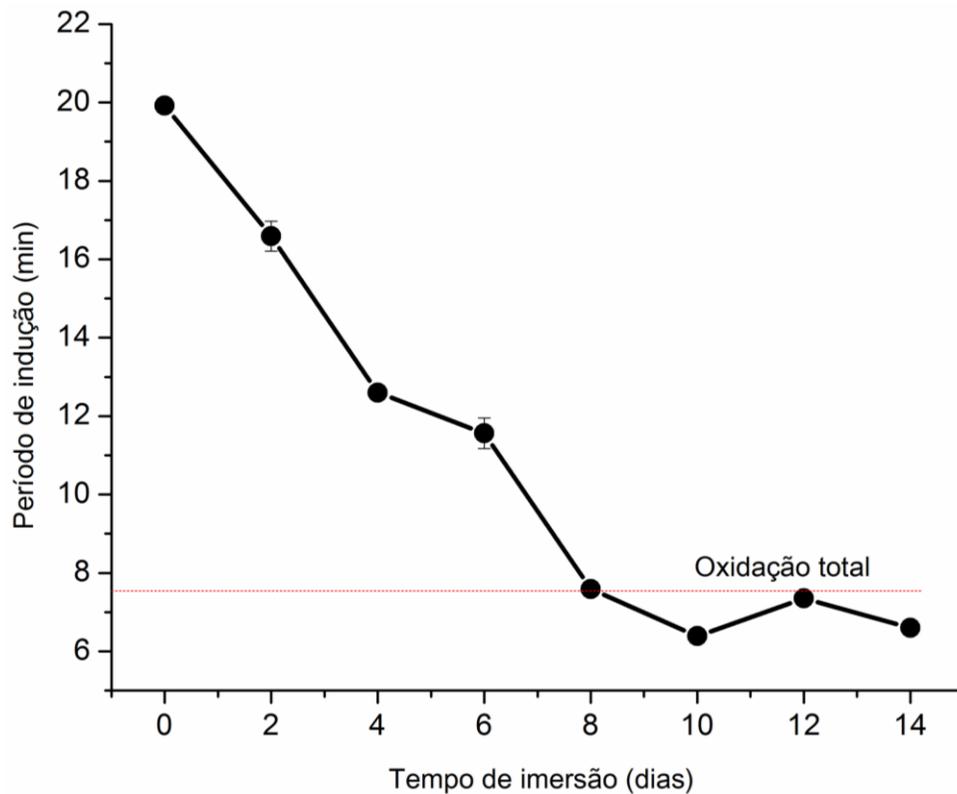


Figura 33. Queda do período de indução do biodiesel em contato com aço AISI 1020 sob aquecimento (60 °C) durante 14 dias.

A Figura 34 mostra as microimagens de MO, MEV e AFM antes (a-c) e após (d-r) os períodos de imersão: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 dias. Os valores dos parâmetros de AFM desta etapa estão na Tabela 4. Após quatro dias de imersão, não foram notadas alterações superficiais significativas na superfície do aço AISI 1020 por MO e MEV. Porém, o aumento nos valores de PP (47,6 nm para 166,6 nm) e Sq (6,7 nm para 18,7 nm) indicam que reações de corrosão já aconteceram neste período^{49,84}.

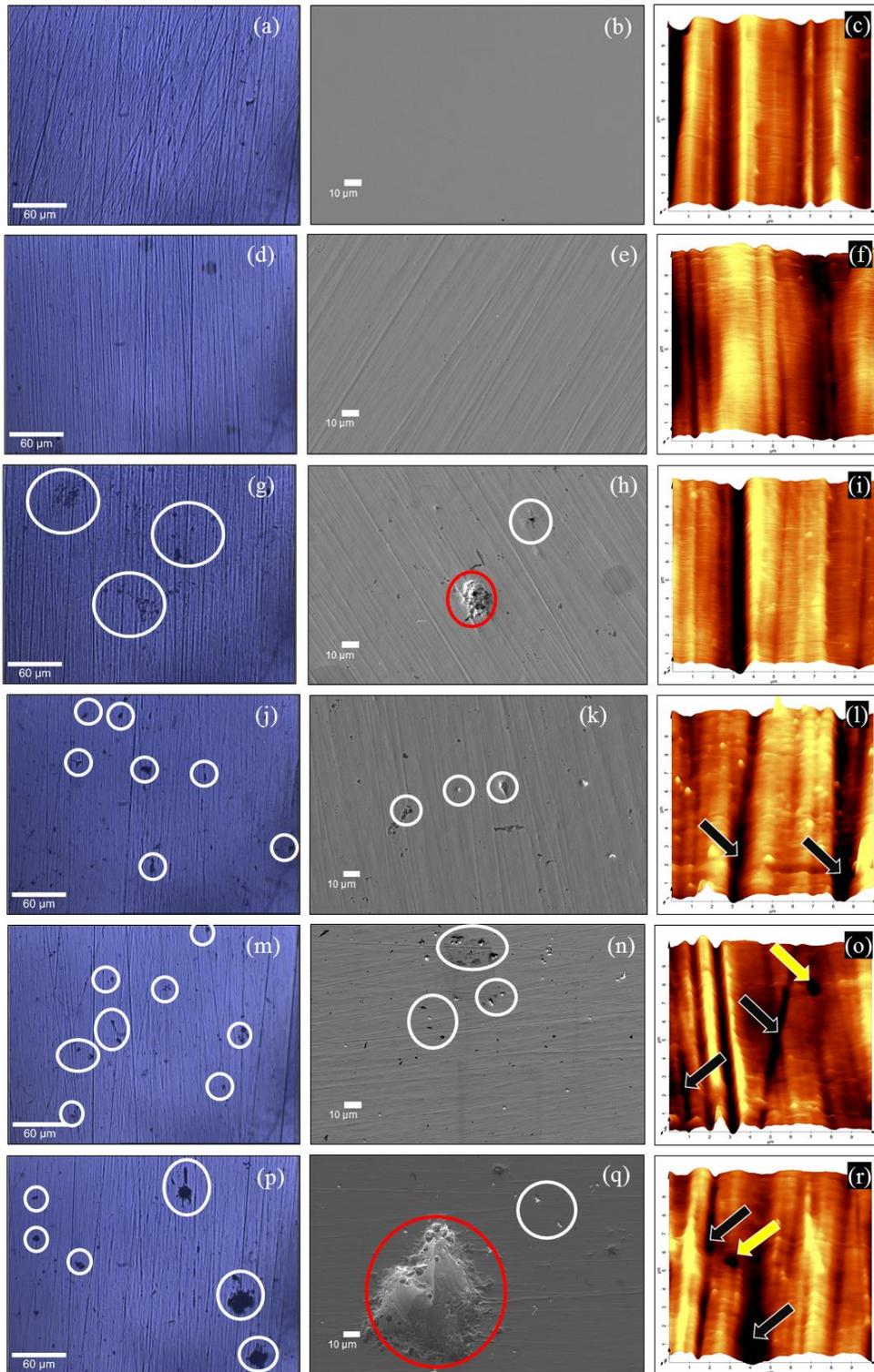


Figura 34. Imagens por MO, MEV e AFM da superfície do aço AISI 1020 antes (a-c) e após 4 dias (d-f), 6 dias (g-i), 8 dias (j-l), 10 dias (m-o) e 12 dias (p-r) de imersão em biodiesel. Coloração dos círculos nas imagens de MO e MEV: pite (branco) e deposição de produto de corrosão (vermelho). Coloração das setas: corrosão intersticial (preto) e pite (amarela).

Tabela 4. Parâmetros de altura das imagens por AFM do cupom de aço AISI 1020 para 4, 6, 8, 10 e 12 dias de imersão.

Período de imersão	Antes da imersão	4 dias	6 dias	8 dias	10 dias	12 dias
PP (nm)	47,6	166,6	153,7	454,1	155,6	140,3
Sq (nm)	6,7	18,7	26,4	37,8	16,1	13,5

A partir do sexto dia, corrosão do tipo pite já pode ser vista nas imagens de MO e MEV (Figura 34, g-h). Após 8 dias de imersão, os parâmetros chegam aos valores máximos (PP = 454,1 nm e Sq = 37,8 nm) e é visto corrosão do tipo intersticial (Figura 34, seta preta). Este tipo de corrosão ocorre em dentro de fissuras⁴⁵, neste caso, formadas pelas lixas d'água utilizadas para preparar a superfície metálica. Após 10 e 12 dias, os valores dos parâmetros de altura diminuem (Tabela 4), mas a dimensão e quantidade de pites aumenta (Figura 34, m-o e p-r). A regressão nos valores de PP e Sq pode ser explicada pelo selamento dos pites⁸⁶. Em 12 dias de corrosão são vistos grandes depósitos sobre o cupom (Figura 34, q), o que mostra a evolução da corrosão.

Os valores de Sq e PP fornecidos pela Tabela 4 mostram que um ponto de máximo foi obtido em 8 dias de imersão. Um padrão similar foi observado por Dias e colaboradores analisando a corrosão provocada em aço AISI 1020 imerso em petróleo⁸⁷. Pela análise das imagens e dos parâmetros foi decidido que as alterações mais significativas ocorreram após 8 dias de imersão, devido aos maiores valores de PP e Sq, bem como a ocorrência de corrosão intersticial. Este foi o mesmo período em que o biodiesel alcançou a máxima degradação (Figura 33). Esta observação confirma que o biodiesel fica mais corrosivo à medida que fica mais degradado.

Na segunda etapa foi determinada a concentração ótima de IM no biodiesel para reduzir a corrosão nos cupons durante o tempo pré-determinado de oito dias. O composto IM foi testado nas concentrações 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm e 1000 ppm. A Figura 35 mostra as imagens por MO e MEV dessa etapa, onde é possível ver a redução da ocorrência de pites, bem como não houve formação de depósitos sobre os cupons.

Entretanto, nas microimagens feitas por AFM nessa etapa (Figura 36) é notado corrosão do tipo intersticial (setas pretas) em todos os cupons.

A Tabela 5 mostra os parâmetros de altura para esta etapa. Comparando as tabelas 4 e 5, percebe-se que após oito dias de corrosão o composto IM fez com que os valores de PP e Sq reduzissem em todas as concentrações, sendo que o cupom imerso em BS/IM na concentração 750 ppm conferiu os menores valores: PP = 120,1 nm e Sq = 11,7 nm. Portanto, a melhor concentração de inibição adotada foi de 750 ppm.

Tabela 5. Parâmetros de altura das imagens por AFM da superfície do cupom de aço AISI 1020 após a imersão em biodiesel a 60 °C com IM nas concentrações de 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm e 1000 ppm e imerso em biodiesel a 60 °C com TBHQ e PY, ambos na concentração de 750 ppm.

Compounds concentrations	IM 250 ppm	IM 500 ppm	IM 750 ppm	IM 1000 ppm	TBHQ 750 ppm	PY 750 ppm
PP (nm)	173.3	243.8	120.2	136.0	140.2	167.1
Sq (nm)	16.5	12.9	11.7	15.6	15.6	16.2

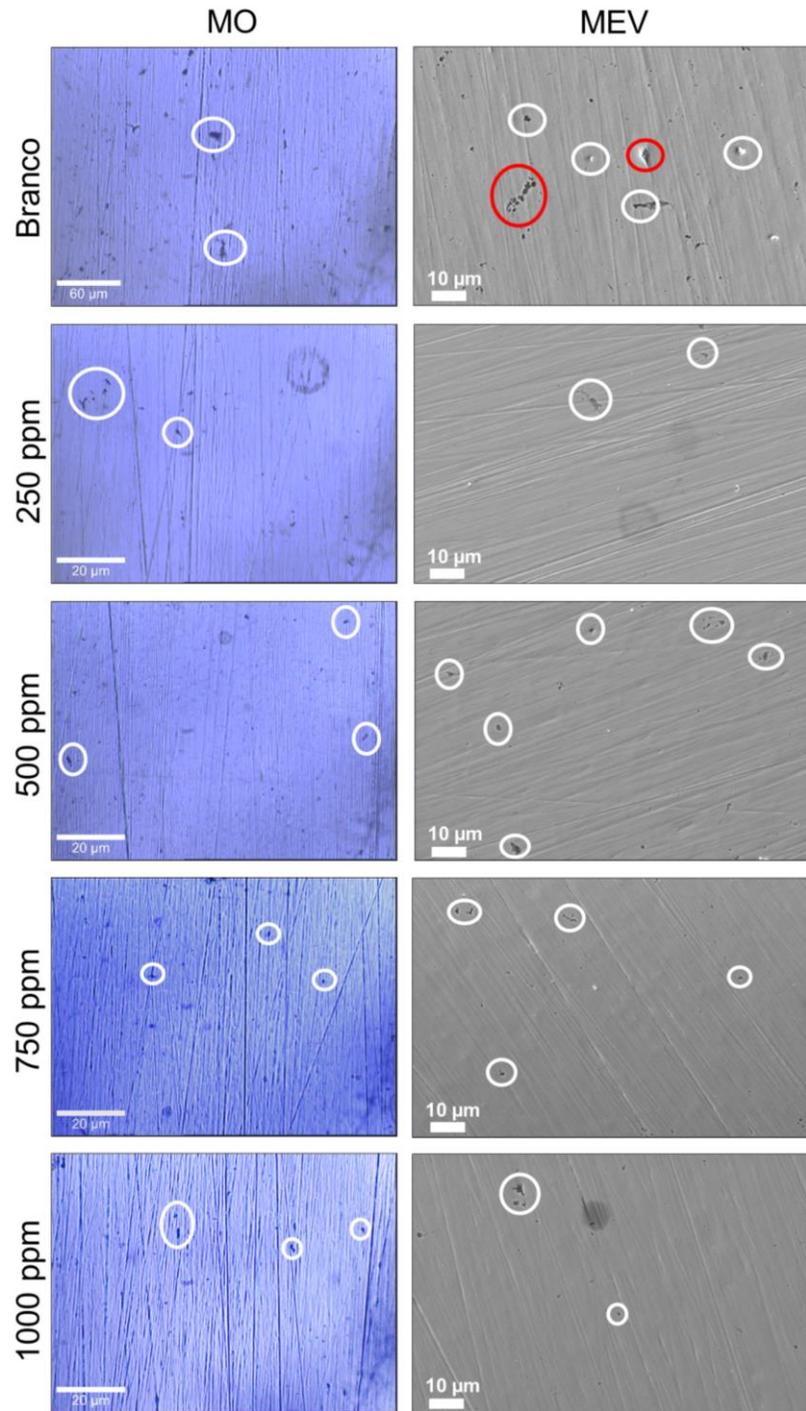


Figura 35. Imagens por MO e MEV (ampliação 1000x) dos cupons de aço AISI 1020 antes e após 8 dias de imersão em biodiesel com IM nas concentrações 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm, e 1000 ppm. Coloração dos círculos: corrosão do tipo pite (branco) e deposição de produtos de corrosão (vermelho).

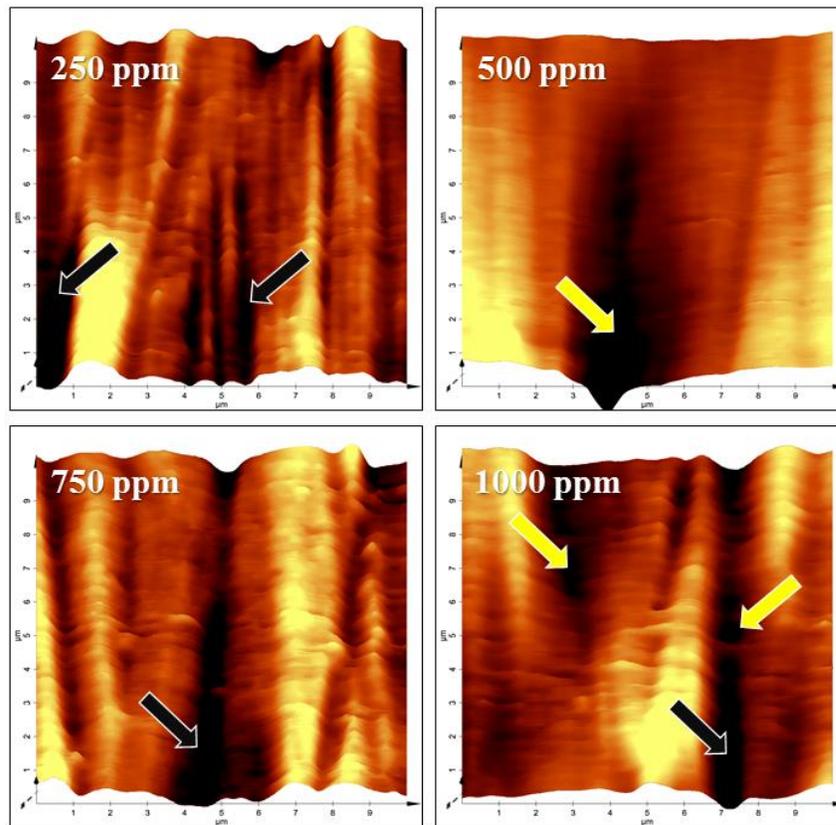


Figure 36. Microimagens feitas por AFM das superfícies dos cupons imersos em biodiesel com IM nas concentrações 250, 500, 750 and 1000 ppm. Coloração das setas: corrosão intersticial (preto) e corrosão pite (amarelo).

Na terceira etapa, a atividade inibitória de IM foi comparada com os aditivos comerciais TBHQ e PY. Os três compostos foram aplicados a 750 ppm e o tempo de imersão foi de oito dias. A Figura 37 mostra as imagens de MO e AFM desta etapa e os dados dos parâmetros de AFM estão também na Tabela 5. Pelas imagens de MO percebe-se que IM e TBHQ reduziram a ocorrência de pites. Porém, o cupom imerso em BS/PY apresentou pites maiores e em maior quantidade. As imagens de AFM mostram corrosão intersticial nos três cupons. Contudo, IM teve melhor atividade inibitória que TBHQ, pois o cupom imerso em BS/TBHQ ficou com a superfície mais rugosa ($PP = 140,2 \text{ nm}$ e $Sq = 15,6 \text{ nm}$), bem como o cupom imerso em BS/PY ($PP = 167,1 \text{ nm}$, $Sq = 16,2 \text{ nm}$).

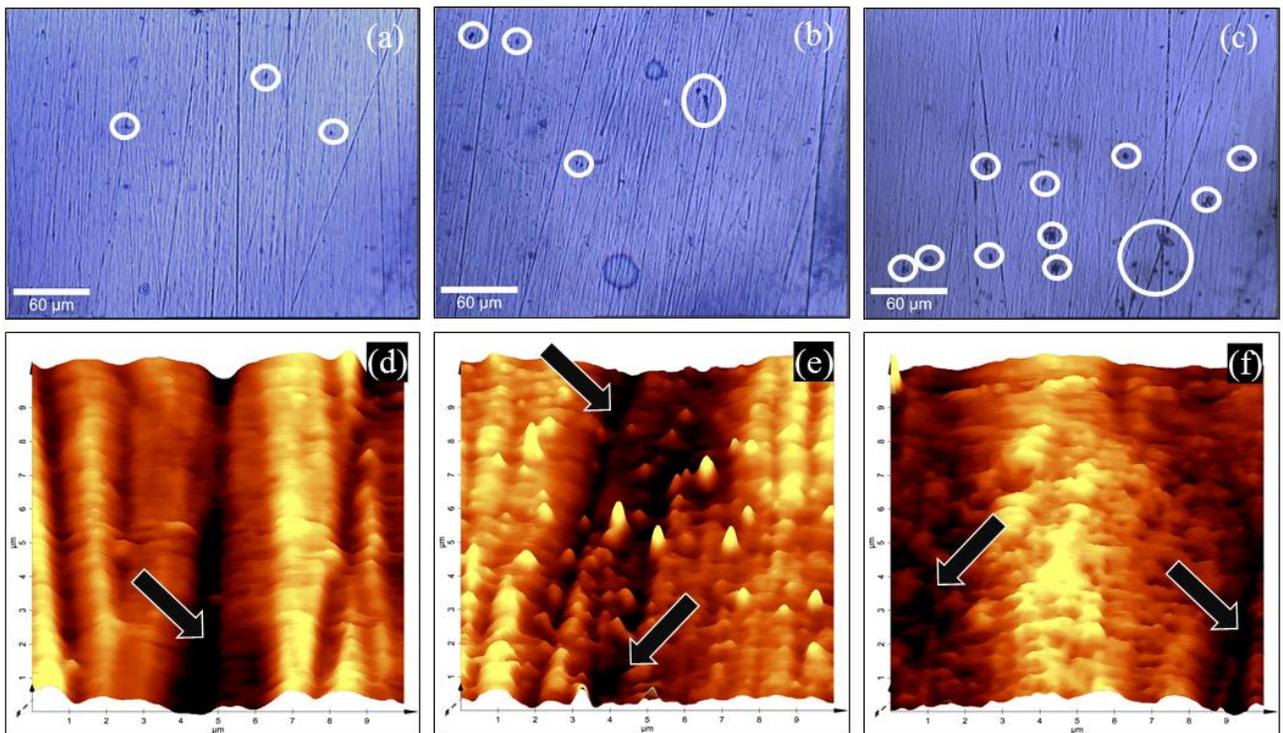


Figura 37. Microimagens por MO e AFM do cupom de aço AISI 1020 após 8 dias de imersão em biodiesel a 60 °C com IM, TBHQ e PY, ambos na concentração de 750 ppm.

4.4 Atividade antioxidante

A Figura 38 relaciona a influência da concentração de IM na estabilidade do biodiesel contaminado e livre de acetato de cobre (II). Foi utilizado este composto como fonte de cobre, pois cobre é descrito como catalisador das reações oxidativas em biodiesel⁸⁸. O contaminante de cobre foi utilizado na concentração de 200 ppm. A contaminação com cobre faz o período de indução cair de 19,92 minutos para 9,0 minutos. Adição de IM nas quatro concentrações testadas faz o período de indução aumentar, chegando ao maior valor de 17,4 minutos na concentração 250 ppm. O aumento nos valores de PI mostram que IM reagiu com os íons cobre, funcionando então como antioxidante (quelante metálico).

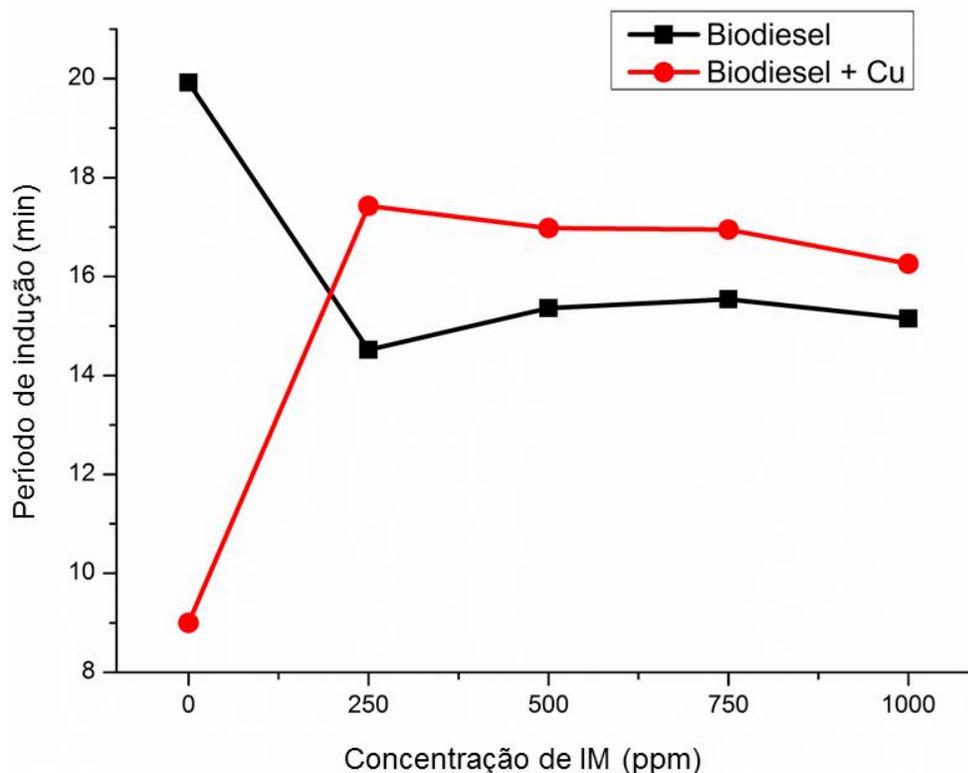


Figura 38. Período de indução de biodiesel metílico de soja em função da concentração de IM. A linha preta corresponde ao biodiesel puro e a linha vermelha corresponde ao biodiesel contaminado com 200 ppm de acetato de cobre monohidratado.

Porém, o composto IM reduziu o período de indução do biodiesel livre de contaminantes. Isto poderia indicar que IM degrada o biodiesel, mas não estaria de acordo com a literatura, nem com as evidências observadas pelo experimento acelerado (seção 4.2), onde um biodiesel mais degradado é também mais corrosivo. Além do mais, o composto IM aumentou o período de indução do biodiesel contaminado com cobre, mostrando que possui atividade antioxidante. A redução do período de indução pode ser explicada se IM, além de atuar como agente quelante, atuar como eliminador de oxigênio. Compostos eliminadores de oxigênio competem para reagirem com oxigênio presente no meio, onde neste caso, reduziria a formação de peróxidos na etapa de propagação³². Além do mais, esta propriedade influenciaria na atividade anticorrosiva do composto, pois a redução de oxigênio do biodiesel faz com que o meio fique menos corrosivo^{30,89}.

5. CONCLUSÕES

O composto imínico IM foi sintetizado, caracterizado e testado como antioxidante e inibidor de corrosão em cupons de aço AISI 1020 imersos em biodiesel comercial e biodiesel sintético de soja. No primeiro experimento, realizado a temperatura ambiente, IM reduziu a corrosão nos cupons, o que pode ser visto pela redução na quantidade de pites e ausência de depósitos. No segundo experimento, realizado a 60 °C, pode-se perceber a atividade anticorrosiva do composto IM no aço AISI 1020 em todas as concentrações testadas, onde em oito dias de imersão, a rugosidade média da superfície metálica que havia subido de 6,7 nm para 37,8 nm na ausência de inibidores, reduziu para 16,5 nm (250 ppm IM), 12,9 nm (500 ppm IM), 11,7 nm (750 ppm IM) e 15,6 nm (1000 ppm de IM). As imagens feitas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura mostram como houve a redução da formação de pites e depósitos nos cupons. Além do mais, IM teve melhor desempenho como inibidor de corrosão que os aditivos TBHQ e PY, ambos na concentração de 750 ppm. Comparando os dois experimentos, é notado que IM exibe atividade anticorrosiva a temperatura ambiente e sob aquecimento.

IM também exibiu atividade antioxidante atuando como quelante metálico e reduzindo a oxidação de biodiesel de soja contaminado com íons de cobre (200 ppm). IM na concentração 250 ppm elevou o período de indução de 9,00 minutos para 17,43 minutos. Também se percebeu que o composto IM, quando adicionando em biodiesel isento de contaminantes, funciona com eliminador de oxigênio, por reduzir o período de indução sem aumentar a corrosividade do meio.

6. REFERÊNCIAS

1. Biodiesel. Disponível em <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acessado em 01 de abril de 2019.
2. MONTERO, G.; STOYTICHEVA, M. **Biodiesel: Quality, Emissions and ByProducts**. 1ª Edição. Croácia: InTech, 2011.
3. Dados estatísticos da produção de biodiesel em 2017. Disponível em <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acessado em 01 de abril de 2019.
4. Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%. Disponível em <http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passapara-10>. Acessado em 01 de abril de 2019.
5. Renewables 2018: Global Status Report. Disponível em <http://www.ren21.net/gsr-2018/>. Acessado em 03 de abril 2019.
6. History of biodiesel. Disponível em <https://articles.extension.org/pages/27135/history-of-biodiesel>. Acessado em 04 de abril de 2019.
7. INFORM - International News on Fats, Oils and Related Materials. American Oil Chemist's Society. Edição julho/agosto, volume (28)7, 2017.
8. MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**, 248–268, 2006.
9. MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ADAM, A. A.; ISHAK, W.F.W.; ALENEZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **72**, 497–509, 2017.
10. SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel : A technical review.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 4732–4745, 2011.
11. SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62**, 166–181, 2016.
 12. SANTORI, G.; DI, G.; MOGLIE, M.; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. *Applied Energy*, **92**, 109–132, 2012.
 13. ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A.. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **70**, 1040–1051, 2017.
 14. GOG, A.; ROMAN, M.; TOȘA, M.; PAIZS, C.; IRIMIE, F. D. Biodiesel production using enzymatic transesterification - Current state and perspectives. *Renewable Energy*, **39**, 10–16, 2012.
 15. HAMA, S.; KONDO, A. Enzymatic biodiesel production: An overview of potential feedstocks and process development. *Bioresource Technology*, **135**, 386–395, 2013.
 16. MOTASEMI, F.; ANI, F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 4719–4733, 2012.
 17. KHEDRI, B.; MOSTAFAEI, M.; MOHAMMAD, S.; ARDEBILI, S. A review on microwave-assisted biodiesel production. *Energy Sources*, 1-19, 2018.
 18. YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; K, S. U. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **35**, 136–153, 2014.
 19. CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **5**, 169–186,

- 2006.
20. Compendium of Chemical Terminology: Gold Book. 2014.
 21. SINGH, B., KORSTAD, J. & SHARMA, Y. C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 3401–3408, 2012.
 22. SORATE, K. A. & BHALE, P. V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**, 777–798, 2015.
 23. 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. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. *Fuel Processing Technology*, **90**, 1175–1182, 2009.
 24. KAUL, S.; SAXEKA, R. C.; KUMAR, A.; GENI, 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*, **88**, 303–307, 2007.
 25. SAZZAD, B. S.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Retardation of oxidation and material degradation in biodiesel: a review. *RSC Advances*, **6**, 60244–60263, 2016.
 26. AHMMAD, M. S.; HASSAN, M. B. H.; KALAM, M. A. Comparative corrosion characteristics of automotive materials in Jatropha biodiesel. *International Journal of Green Energy*, **15**, 393–399, 2018.
 27. CURSARU, D.; NASSREDDINE, S.; RIACHI, B.; NEAGU, M.; MIHAI, S. Impact of moisture on the corrosion behavior of copper and mild carbon steel in corn biodiesel. *Corrosion Reviews*, **39**, 1-16, 2018.

28. JIN, D.; ZHOU, X.; WU, P.; JIANG, L.; GE, H. Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steel in palm biodiesel. *Renewable Energy*, **81**, 457–463, 2015
29. FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Degradation of automotive materials in palm biodiesel. *Energy*, **40**, 76–83, 2012.
30. ZULETA, E. C.; BAENA, L.; RIOS, L. A. The Oxidative Stability of Biodiesel and its Impact on the Deterioration of Metallic and Polymeric Materials: a Review. *Corrosion Reviews*, **23**, 2159–2175, 2012.
31. VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82**, 2017–2028, 2018.
32. CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **8**, 345–358, 2009.
33. ZHANG, H.; WANG, L. Solvent Effects are Important in Elucidating Radical Scavenging Mechanisms of Antioxidants. A Case Study on Genistein. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **22(4)**, 483–486, 2012.
34. 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*, **191**, 275–282, 2017.
35. DELIGONUL, N.; TUMER, M.; SERIN, S. Synthesis, characterization, catalytic, electrochemical and thermal properties of tetradentate Schiff base complexes. *Transition Metal Chemistry*, **31**, 920–929, 2006.
36. AGARWAL, A. K.; KHURANA, D. Long-term storage oxidation stability of Karanja biodiesel with the use of antioxidants. *Fuel Processing Technology*, **106**, 447–452,

2013.

37. RAWAT, D. S.; JOSHI, G.; PANDEY, J. K.; LAMBA, B. Y.; KUMAR, P. Algal biodiesel stabilization with lower concentration of 1 : 3 ratios of binary antioxidants – Key factors to achieve the best synergy for maximum stabilization. *Fuel*, **214**, 471–479, 2018.
38. ALMEIDA, E. S.; PORTELA, F. M.; SOUSA, R. M. F.; DANIEL, D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Behaviour of the antioxidant tert -butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. *Fuel*, **90**, 3480–3484, 2011.
39. RAMALINGAM, S.; RAJENDRAN, S.; GANESAN, P.; GOVINDASAMY, M. Effect of operating parameters and antioxidant additives with biodiesels to improve the performance and reducing the emissions in a compression ignition engine – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 775–788, 2018.
40. BÄR, F.; HOPF, H.; KNORR, M.; KRAHL, J. Isopropylbenzoic Acid Hydrazide in Biodiesel. *Fuel*, **215**, 249–257, 2018.
41. SCHIRMANN, J. G.; DEKKER, R. F. H.; BORSATO, D.; BARBOSA-DEKKER, A. M. Applied Catalysis A , General Selective control for the laccase-catalyzed synthesis of dimers from 2 , 6- synthesis using factorial design , and evaluation of its antioxidant action in biodiesel. *Fuel*, **555**, 88–97, 2018.
42. MUNIZ-WYPYCH, A. S.; COSTA, M. M.; OLIVERIA, A. R. S.; NEW, P. M. SCHOBER, S.; MITTELBACH, M.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Phenolic compounds obtained from alkyl oleates as additives to improve the oxidative stability of methyl rapeseed biodiesel. *European Journal of Lipid Science Technology*, **119**, 1–7, 2017.
43. SINGH, R. K.; KUKRETY, A.; SHARMA, O. P.; PODDAR.; ATRAY, N.; RAY, S. S. Synthesis of a novel efficient antioxidant for use in lubes and biodiesel. *Petroleum*

- Chemistry*, **57**, 100–105, 2017.
44. SINGH, R. K.; KUKRETY, A.; SHARMA, O. P.; PODDAR.; ATRAY, N.; THAKRE, G. D.; RAY, S. S. Evaluation of a Novel Hindered Phenolic Triazine Schiff Base as Multifunctional Additive in Biolube and Biodiesel. *Waste and Biomass Valorization*, **7**, 1437–1445, 2016.
 45. REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **CORROSION AND CORROSION CONTROL: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4^a ed. Estados Unidos: Wiley-Interscience, 2008.
 46. BRYCKI, B. E.; KOWALCZYK, I. H.; SCULC, A.; KACZEREWSKA, O.; PAKIET, M. Organic Corrosion Inhibitors. *InTech Open*, 2018.
 47. FONTANA, M. G.; STAEHLE, R. W. **Advances in Corrosion Science and Technology**. 1^a ed. Nova York: Plenum Press, 1980.
 48. VERMA, C.; OLASUNKANMI, L. O.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review. *Journal of Molecular Liquids*, **251**, 100–118, 2018.
 49. 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 Management*, **122**, 290–297, 2016.
 50. LI, X.; DENG, S.; FU, H.; LI, T. Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1 . 0 M HCl. *Electrochimica Acta*, **54**, 4089–4098 (2009).
 51. FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. *Fuel Processing Technology*, **92**, 2154–2159, 2011.

52. FAZAL, M. A.; SUHAILA, N. R.; HASEEB, A. S. M. A.; RUBAIEE, S. Sustainability of additive-doped biodiesel: Analysis of its aggressiveness toward metal corrosion. *Journal of Cleaner Production*, **181**, 508–516, 2018.
53. DEYAB, M. A. The inhibition activity on butylated hydroxytoluene towards corrosion of carbon in biodiesel blend B20. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **60**, 369–375, 2016.
54. SANTANA, P. M. B.; MEIRA, M.; TENTARDINI, E. K. Effects of Adding Some Natural Substances to Biodiesel to Control its Effect on Carbon Steel Corrosion. *Materials Research*, **18**, 164–169, 2015.
55. DEYAB, M. A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **58**, 536–541, 2016.
56. PRIYATHARESINI, P. I.; KUMAR, K. P. V.; KUMARI, S. S. Studies of the anticorrosive nature of green Ricinus seed extract with neem biodiesel in copper metal biodiesel in copper metal. *Biofuels*, **2019**.
57. YILDIRIM, A.; ÇETIN, M. Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, **50**, 155–165, 2008.
58. BENBOUGUERRA, K.; CHAFAA, S.; CHAFAI, N.; MEHRI, M.; MOUMENI, O.; HELLAL, A. Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*, **1157**, 165–176, 2018.
59. SOLTANI, N.; SALAVATI, H.; RASOULI, N.; PAZIRESH, M.; MOGHADASI, A. Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of Schiff Base Ligands on Low Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of Schiff Base Ligands on Low Carbon Steel Corrosion in

- Hydrochloric Acid Solution. *Chemical Engineering Communications*, **203**, 840-854, 2016.
60. ABDALLAH, Z. A.; MOHAMED AHMED, M. S.; SALEH, M. M. Organic synthesis and inhibition action of novel hydrazide derivative for mild steel corrosion in acid solutions. *Materials Chemistry and Physics*, **174**, 91–99, 2016.
 61. El-Faham, A., Osman, S. M., Al-Lohedan, H. A. & El-Mahdy, G. Hydrazino-methoxy-1,3,5-triazine Derivatives' Excellent Corrosion Organic Inhibitors of Steel in Acidic Chloride Solution. *Molecules*, **21**, 714-,727 2016.
 62. ASTM D7545. Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels — Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT). 2014.
 63. MURPHY, D. B. Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging. 1^a ed. Estados Unidos: Willey-Liss, 2001.
 64. A Brief History of Light Microscopy – From the Medieval Reading to SuperResolution. Disponível em <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/abrief-history-of-light-microscopy-from-the-medieval-reading-stone-to-superresolution/>. Acessado em 10 de abril de 2019.
 65. LENG, Y. Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. 2^a ed. Wiley-VCH & Co. GaA, 2013.
 66. INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, capítulo 2, 2016.
 67. DIAS, H. P. **Estudo da corrosão naftênica por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (ESI –FT-ICR MS) & microscopia de força atômica**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

68. Zhou, W., Wang, Z. L. **Scanning Microscopy for Nanotechnology**. 1^a ed, Springer, Nova Iorque, EUA, 2007.
69. Zhou, W., Wang, Z. L. **Scanning Microscopy for Nanotechnology**. 1^a ed, Springer, Nova Iorque, EUA, 2007.
70. TARARAM, R.; GARCIA, P. S.; DEDA, D. K.; VARELA, J. A.; LEITE, F. D. L. Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool for Electrical Characterization. *Nanocharacterization Techniques*, Elsevier, 2017.
71. KUMAR, R.; KIM, H.; UMAPATHI, R.; YADAV, O. S.; SINGH, G. Comprehensive adsorption characteristics of a newly synthesized and sustainable anti-corrosion catalyst on mild steel surface exposed to a highly corrosive electrolytic solution. *Journal of Molecular Liquids*, **268**, 37–48, 2018.
72. HALDHAR, R.; PRASAD, D.; SAXENA, A.; KAUR, A. Corrosion resistance of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution by plant extract of *Alkana tinctoria*: Experimental and theoretical studies. *The European Physics Journal Plus*, **133**, 356- 373, 2018.
73. CUI, G.; GUO, J.; ZHAO, Q.; FU, S.; HAN, T.; ZHANG, S.; WU, Y. Chitosan oligosaccharide derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon dioxide-saturated chloride solution. *Carbohydrate Polymers*, **203**, 386–395, 2019.
74. RAPOSO, M.; FERREIRA, Q.; RIBEIRO, P. A. A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft- Condensed Matter. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, 758–769, 2007.
75. ASTM G1 Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test Specimens. 2011.
76. KUMARI, S.; KUMAR, A.; KUMAR, K. R.; SRIDHAR, B.; RAO, T. R. Crystal structure and ligational aspects of the mesogenic Schiff base , with some

- rare earth metal ions. *Inorganic Chemistry Acta*, **362**, 4205–4211, 2009.
77. KUMAR, A.; KUMARI, S.; KUMAR, K. R.; SRIDHAR, B.; RAO, T. R. Synthesis and spectral studies of the mesogenic Schiff-base, dioxaoctane and crystal structure of the Zn (II) complex. *Polyhedron*, **27**, 181–186, 2008.
78. ABRAHAM, R. J.; MOBLI, M.; SMITH, R. J. ¹H chemical shifts in NMR: Part 19. Carbonyl anisotropies and steric effects in aromatic aldehydes and ketones. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **41**, 26–36, 2003.
79. REHMAN, W.; BADSHAH, A.; BALOCH, M. K.; ALI, S.; HAMEED, G.; KHAN, K. M. Synthesis Characterization and Biological Screening of Tri-benzyl tin (IV) Complexes of Some Schiff Bases. *Journal of Chinese Chemical Society*, **51**, 929–934, 2004.
80. PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. & VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 5^a Ed. Washington: Cengage Learning, 2016.
81. VERQUIN, G.; FONTAINE, G.; BRIA, M.; ZHILINSKAYA, E.; ABI-AAD, E.; ABOUKAIS, A.; BALDEYROU, B.; BAILLY, C.; BERNIER, J. DNA modification by oxovanadium (IV) complexes of salen derivatives. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **9**, 345–353, 2004.
82. FREITAS, S.; MALACARNE, M. M.; ROMÃO, W.; CASTRO, E. V. R.; CELANTE, V. G.; FREITAS, M. B. J. G. Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry , electrochemical impedance spectroscopy , and scanning electron microscopy. *Fuel*, **104**, 656–663 (2013).
83. DIAS, H. P.; DIXINI, P. V.; ALMEIDA, L. C. P.; VANINI, G.; CASTRO, E. V. R.; AQUIJE, G. M. F. V.; GOMES, A. O.; MOURA, R. R.; LACERDA JR. V.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy , atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel*, **139**, 328–336, 2015.

84. DOMINGOS, D. V.; TOZZI, F. C.; BARROS, E. V.; PINTO, F. E.; SAD, C. M. S.; FILGUIRAS, P. R.; LACERDA JR, V.; DIAS, H. P.; AQUIJE, G. M. V. F.; ROMÃO, W. Study of the Naphthenic Corrosion of AISI 316 and AISI 1020 Steels by Light, Scanning Electron and Atomic Force Microscopies (LM, SEM and AFM). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **29**, 2244–2253 (2018).
85. DIAS, H. P.; PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; DIXINI, P. V.; CELANTE, V. G.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; FLEMING, F. P.; GOMES, A. O.; AQUIJE, G. M. F. V.; ROMÃO, W.. Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy. *Fuel*, **126**, 85–95 (2014).
86. ROBERGE, P. R. **Corrosion Engineering: Principles and Practice**. United States: McGraw-Hill, 2008.
87. DIAS, H. P.; BARROS, E. V.; SAD, C.M. S.; YAPUCHURA, E. R.; GOMES, A. O.; MOURA, R.; PINTO, F. E.; DOMINGOS, D. V.; AQUIJE, G. M. F. V.; LACERDA JR. V.; ROMÃO, W. Study of the corrosive behavior of the AISI 1020 steel in acid crude oil by microscopic techniques (LM, AFM and SEM/EDX) and Raman spectroscopy. *Journal of Brazilian Chemical Society*, **29**, 1690–1700, 2018.
88. JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of Jatropha curcas biodiesel. *Fuel*, **90**, 2045–2050, 2011.
89. MEIRA, M.; SANTANA, P. M. B.; ARAÚJO, A. S.; SILVA, C. L.; LEAL FILHO, J. R. L.; FERREIRA, H. T. Oxidative degradation and corrosiveness of biodiesel. *Corrosion Reviews*, **32**, 143–161, 2014.