

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANA CRISTINA RIBEIRO FREITAS

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO
MICROEMULSIONADO COM BIODIESEL DE BABAÇU.**

São Luís
2014

ANA CRISTINA RIBEIRO FREITAS

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO
MICROEMULSIONADO COM BIODIESEL DE BABAÇU.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Maranhão,
para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto P. Rodrigues

São Luís
2014

Freitas, Ana Cristina Ribeiro

Estudo da resistência a corrosão do aço carbono em meio microemulsionado com combustível de babaçu/ Ana Cristina Ribeiro Freitas. – São Luis, 2014.

69 f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: José Roberto P. Rodrigues.

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Maranhão, Curso de Química, 2014.

1. Corrosão 2. Microemulsão 3. Aço carbono 4. Impedância Eletroquímica I.
Título

CDU 541.13

ANA CRISTINA RIBEIRO FREITAS

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO
MICROEMULSIONADO COM BIODIESEL DE BABAÇU.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Maranhão,
para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto P. Rodrigues

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. José Roberto P. Rodrigues (Orientador)
Doutor em Engenharia Mecânica

Prof. Dr.

Prof. Dr.

À Deus,

Aos meus pais, Manoel (*in memorian*) e Edna, pela educação recebida, pelos valores que sustentam minha conduta e por todo amor dedicado.

Aos irmãos, Alessandra, Alecidia, Ayrton e Samuel, pelo sentimento de família compartilhado.

Ao meu filho, João Victor, pelo carinho, amizade, amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Maranhão pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao professor Dr. José Roberto Pereira Rodrigues pela orientação durante o mestrado, pelo incentivo, pelos conselhos, pela paciência e ensinamentos que oportunizaram meu crescimento profissional e acadêmico.

Em especial aos professores Dr. Edmar Pereira Marques e Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques por ceder espaço laboratorial para realização das análises.

À Prof.^a Dra. Maria Eliziane Souza, pela atenção e colaboração nas análises de resultados experimentais!

A todos do grupo LAPQAP, por disponibilizar auxílio e equipamentos.

A toda minha família pelo imenso incentivo e carinho. Com carinho à minha mãe Edna. Muito obrigada!

Em especial ao meu filho, João Victor sempre me passando paz e tranquilidade para realização deste trabalho!

Ao meu amigo José Rodrigues Delfino, pela valiosa paciência, amizade e companheirismo. Muito obrigada Del! Valeu mesmo!

Ao Thulio, Lisandra Carvalho, Romário, Paulo Ricardo, Vanessa Freitas, Luis Henrique Lima, Vinícius Silveira e Anselmo Queiroz Jr pela força, incentivo e colaboração.

Aos companheiros do LPQA pela colaboração direta e indireta, incentivando-me na execução e conclusão deste trabalho: Carlos Anderson, Josyane, Kleidjane, Pedro, Raquel Fernandes, Helmara, Nills, Sakae.

À Perla Lopes e Clenilma Brandão sempre me motivando a fazer mestrado, muito obrigada amigas!

A todos os companheiros do mestrado.

E a todos com quem convivi, porque certamente de alguma forma contribuíram para minha reforma íntima.

Obrigada meu Deus, pela oportunidade!

RESUMO

A corrosão de metais normalmente manifesta-se na interface entre o metal e o meio corrosivo produzindo a degradação e perda de algumas propriedades físico-químicas e mecânicas do material metálico. Esta ação corrosiva pode ser provocada por diversos meios, entre eles: atmosfera, líquidos, meios orgânicos etc. Em meio aquoso o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Considerando-se que microemulsões contendo o Biodiesel puro e suas misturas, do tipo água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A), apresentam maior condutividade elétrica e menor viscosidade, pode ser possível obter dados eletroquímicos destes sistemas. Desta forma, o trabalho tem como objetivo estudar a resistência a corrosão do aço carbono na presença de três sistemas micromulsionados (SME's), com razão Cotensoativo/Tensoativo (C/T) = 2, contendo o tensoativo brometo de cetiltrimetilamônio CTAB, etanol, isopropanol e o butanol como cotensoativos e o Biodiesel de Babaçu como fase oleosa e a água como fase aquosa. A corrosão do aço foi conduzida através de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e polarização. Os resultados eletroquímicos obtidos geraram dados e informações que permitiram chegar aos objetivos propostos por este trabalho. Em relação aos tempos de imersão, a superfície do aço carbono 1020 apresentou melhores comportamentos de proteção à corrosão quando foi utilizado o sistema microemulsionado contendo Butanol/CTAB, conforme resultados expressos através dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. O bom comportamento de proteção à corrosão pode ser atribuído à passivação da superfície do aço carbono 1020 que devido à formação de um filme, maximiza a resistência à corrosão do aço carbono.

Palavras-chave: Corrosão, Microemulsão, Aço carbono, Impedância Eletroquímica.

ABSTRACT

The metal corrosion manifests itself in different ways, however, the environment in which it occurs most often is aqueous. In between the mechanism of electrochemical corrosion is essentially. Considering that microemulsions containing pure Biodiesel and mixtures thereof, the water-in-oil (W/O) or oil in water (O/W), have higher electrical conductivity and lower viscosity, it may be possible to obtain electrochemical data of these systems. Thus, the paper aims to study the corrosion resistance of carbon steel in the presence of three micromulsionados systems (EMS's) rightly $C / T = 2$, containing CTAB as surfactant, ethanol, isopropanol and butanol as co-surfactant, Biodiesel as Babaçu oil phase and water as the aqueous phase. The corrosion of steel was conducted by electrochemical tests of the open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and polarization. The electrochemical results generated data and information which have allowed the objectives proposed for this work. Regarding immersion times, the surface of 1020 carbon steel showed better corrosion protection behaviors when the microemulsion system containing butanol / CTAB was used as expressed results from the experiments of electrochemical impedance spectroscopy, This good performance of corrosion protection can be attributed to surface passivation of 1020 carbon steel due to the formation of a film, ensuring a good resistance to corrosion of carbon steel.

Key words: Corrosion; Electrochemical impedance; Microemulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Procedimento experimental da gota salina.....	17
Figura 2	Adaptação - Aspecto da gota salina vista de cima logo no início do ensaio (a) (distribuição primária) e um certo tempo depois (b) (distribuição secundária).....	17
Figura 3	Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	21
Figura 4	Principais pontos de interação dos ácidos graxos na sua oxidação.....	23
Figura 5	Reação geral de oxidação do biodiesel.....	23
Figura 6	Estrutura de uma micela :a)direta e b) inversa.....	26
Figura 7	Estruturas de organização de um Sistema microemulsionado bicontínuo....	27
Figura 8	Representação do triângulo equilátero denominado Diagrama de fases determinando os pontos com diferentes composições em massa da fase oleosa, aquosa e mistura de tensoativo/cotensoativo em cada lado.....	27
Figura 9	Representação esquemática dos tipos de sistemas microemulsionados.....	28
Figura 10	Representação dos sistemas microemulsionados através de três tipos de digramas: a) Sistema ternário, b) Sistema quaternário e c) Sistema pseudoternário.....	30
Figura 11	Representação geral de uma molécula de um tensoativo.....	32
Figura 12	Representação da adsorção nas interfaces.....	32
Figura 13	Representação da estrutura molecular de alguns tensoativos.....	32
Figura 14	Modelo experimental para a realização das medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos.....	35
Figura 15	Representação genérica do gráfico de Nyquist.....	36
Figura 16	Representação genérica dos gráficos de Bode: a) representação do $\log Z $ vs o $\log \omega$, e b)representação do ângulo de fase vs $\log \omega$	36
Figura 17	Representação esquemática de célula eletroanalítica de três eletrodos; (b) representação esquemática de um circuito Randles.....	37
Figura 18	Curva de polarização anódica (ia) e catódica (ic).....	39
Figura 19	Diagramas de fases pseudoternários dos sistemas microemulsionados: a) SM1, b) SM2 e c) SM3, constituídos de água, BBM-100 em diferentes razões C/T. Amostras de microemulsão (■). Amostras bifásicas e trifásicas (■).....	45

Figura 20	Amostras dos sistemas microemulsionados usados nos ensaios eletroquímicos.....	46
Figura 21	Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	47
Figura 22	Condutividade elétrica em mS/cm versus tempo em minutos obtidos para os SME's.....	49
Figura 23	Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão obtidas para o aço carbono nos sistemas microemulsionados.....	50
Figura 24	Validação das medidas eletroquímicas para o aço carbono 1020 em sistemas microemulsionados, a) SME1, b) SME2 e c) SME3, todos com amplitude de 15mV.....	52
Figura 25	Diagramas de bode (a e b) e Nyquist (c) obtidos para o aço carbono 1020 em meio sistema microemulsionado com Etanol/CTAB.....	53
Figura 26	Diagramas de bode (d e e) e Nyquist (f) obtidos para o aço carbono 1020 em meio sistema microemulsionado com Isopropanol/CTAB.....	53
Figura 27	Diagramas de bode (g e h) e Nyquist (i) obtidos para o aço carbono 1020 em meio sistema microemulsionado com Butanol/CTAB.....	54
Figura 28	Resistência à transferência de carga, obtidos para o aço carbono 1020 em sistema microemulsionado em função do tempo de imersão.....	57
Figura29	Diagramas de Bode (a e b) e Nyquist (c) com os valores experimentais e curva de ajuste, obtidos com o software FRA e (d) simulado do circuito equivalente proposto, obtidos para o SME1 com Etanol/CTAB.....	58
Figura 30	Diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs log. da frequência (Hz), obtidos para o aço carbono no SME1, com amplitude de 15mV.....	58
Figura 31	Curvas de polarização obtidas para o aço carbono em meio sistemas microemulsionados: a) SME1, b) SME2 e c) SME3.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características das emulsões e Sistemas microemulsionados.....	5
Tabela 2	Padrões de Qualidade do Biodiesel BBM-100.....	43
Tabela 3	Composição percentual dos SME's bicontínuos preparados com cotensoativos etanol, isopropanol e butanol.....	46
Tabela 4	Tabela 4 - Relação entre o tempo e a resistência nas frequências 103 kHz e 103 mHz obtidos para os sistemas microemulsionados.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP	– Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	– American Society for Testing and Materials
BBM100	– Biodiesel de babaçu por rota metílica
Cd	– Capacitância da dupla camada elétrica
C _{dp}	– Capacitância da dupla camada
CE	– Contra eletrodo
C/T	– Cotensoativo/tensoativo
CTAB	– Brometo de hexadeciltrimetiamônio
E	– Potencial
ϵ	– Permissividade do solvente e
E _{ca}	– Potencial de circuito aberto
EIE	– Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ER	– Eletrodo de referencia
ET	– Eletrodo de trabalho
f	– Frequência
i ₀	– Densidade de corrente de troca
K	– Condutividade elétrica
log Z	– Logaritmo do módulo da impedância
η	– Viscosidade do solvente
nm	– Nanômetro
θ	– Ângulo de fase
Re	– Resistência do eletrólito
R _p	– Resistência de polarização
R _s	– Resistência da solução
R _{tc}	– Resistência à transferência de carga
SAE	– Society of Automotive Engineers – EU
SME	– Sistema Microemulsionado
SME A/O	– Microemulsão de água em óleo
SME O/A	– Microemulsão de óleo em água
SME's	– Sistemas Microemulsionados
μm	– Micrometro
ω	– Frequência angular

Z	– Impedância
$Z_{\text{img.}}$	– Impedância imaginária
Z_r	– Impedância real

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	OBJETIVOS.....	16
1.1.1	Geral.....	16
1.1.2	Específicos.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Processo de corrosão metálica.....	17
2.2	Biodiesel e o seu fator histórico.....	19
2.3	Obtenção do biodiesel.....	20
2.4	Oxidação do biodiesel.....	22
2.5	Sistemas Microemulsionados (SME's).....	24
2.6	Definição de Sistema Microemulsionado.....	24
2.7	Composição dos Sistemas Microemulsionados.....	26
2.8	Algumas propriedades físicas dos SME's.....	29
2.9	SME: representação através de Diagramas de Fases.....	29
2.10	Aplicações dos Sistemas Microemulsionados.....	30
2.11	Tensoativos.....	31
2.12	Classificação dos tensoativos.....	32
2.13	Uso de inibidores de corrosão metálica.....	33
2.14	Técnicas eletroquímicas usadas no estudo da corrosão.....	34
2.15	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	34
2.16	Potencial de Circuito Aberto (Eca).....	37
2.17	Polarização.....	38
2.18	Condutividade elétrica dos SME's(k).....	39
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1	Material metálico utilizado.....	41
3.2	Síntese do biodiesel Babaçu.....	41
3.3	Caracterizações do biodiesel Puro de Babaçu.....	42
3.4	Análises do biodiesel metílico de Babaçu.....	43
3.5	Formulação das amostras dos SME's.....	44
3.6	Ensaio Eletroquímicos.....	46
3.6.1	Ensaio de potencial de circuito aberto (Eca).....	47

3.6.2	Ensaio de (EIE).....	45
3.6.3	Ensaio de Polarização.....	46
3.7	Ensaio de Condutividade elétrica dos SME's (k)	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	Análises dos ensaios de condutividade elétrica dos SME's (k).....	49
4.2	Resultados dos ensaios de Potencial de circuito aberto Eca.....	50
4.3	Análise das medidas Impedância eletroquímica.....	51
4.3.1	Teste de Kramers - Kronig.....	51
4.3.2	Ensaio de EIE.....	52
4.3.3	Resistência à transferência de carga (Rtc).....	55
4.3.4	Circuito equivalente do SME1	57
4.4	Análises dos estudos eletroquímicos de Polarização.....	59
5	CONCLUSÕES.....	62
	REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

De um modo geral, o dinamismo e a globalização da sociedade contemporânea, exigem do homem a produção e aplicação de uma gama de materiais cuja composição química e características físicas devem se adequar aos mais diversos usos específicos (OLSON, 2001). A escolha do material empregado na confecção de peças e/ou equipamentos industriais deve estar condicionada, inicialmente, às suas propriedades relevantes (resistência à corrosão, durabilidade e resistência mecânica), pois estas determinarão seu uso específico. Posteriormente, considera-se sua disponibilidade de mercado e a relação custo/benefício. Não havendo normas gerais que limitem esta seleção, a escolha é, na maioria das vezes, feita de modo que os fatores financeiros sobreponham-se aos aspectos de qualidade (BRADBURY et al., 2014; PONTE, 2003).

Quanto aos materiais metálicos, além de se considerar suas características físico-mecânicas e químicas, deve-se observar, também o meio no qual eles serão inseridos, pois a interação dos metais com o meio pode desencadear um processo de deterioração que altera de forma prejudicial suas propriedades funcionais (GENTIL, 1996; WOLYNEC, 2003). Portanto, a resistência à deterioração do material metálico está fortemente ligada às especificações adequadas da matéria-prima, ao grau de desenvolvimento das etapas de produção do material metálico, bem como sua utilização final, tendo em vista sua maior durabilidade (MIRANDA, 2009).

A deterioração de um material metálico através de sua interação com o meio ao qual está exposto é conhecida pelo termo de corrosão (WATERS; TATUM; HUNG, 2014), sendo muito importante para o homem o entendimento de seu mecanismo reacional, de suas consequências e processos de proteção que possam evitar ou retardar a degradação, de peças, tubos ou equipamentos (KUNG-CHIN et al., 2014). No controle e prevenção dos processos corrosivos estão associados grandes investimentos tanto na aplicação de métodos de proteção anticorrosivos, quanto no emprego de mão-de-obra qualificada, quanto na paralisação das atividades para limpeza ou substituição de peças e/ou equipamentos (BRADBURY et al., 2014; SANTOS, 2008).

Na indústria dos combustíveis, o aço carbono 1020 é um dos materiais mais utilizados nos componentes de tubulações de transportes, em peças que compõem as plataformas petrolíferas e engrenagens automotivas. Esse aço apresenta alta ductilidade, dureza e resistência ao desgaste, mas possui baixa resistência à corrosão (GOMES, 2005). Em contato com o biodiesel, o aço carbono 1020 poderá sofrer corrosão devido à sensibilidade

deste biocombustível em sofrer degradação por reações de oxidação, absorção de água e degradação térmica resultando na formação de produtos que aumentam a acidez do biodiesel (YANG et al., 2013; RIOS, 2011). Portanto, a corrosão pode afetar todos os materiais em contato com o biocombustível, particularmente os componentes do motor, equipamento de armazenamento e manutenção.

No controle dos processos corrosivos, há um envolvimento de grandes recursos financeiros que visam à manutenção dos métodos de proteção anticorrosivos bem como honorários com mão de obra qualificada e custos quanto à paralisação das atividades para limpeza de peças e/ou equipamentos. Toda essa dinâmica de contexto industrial no controle, motiva o trabalho de pesquisadores no sentido de buscar a melhor técnica de proteção à corrosão aos metais. Diversas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver métodos ou técnicas de proteção anticorrosiva que possam melhorar ou ampliar a resistência à corrosão dos materiais metálicos. Algumas dessas técnicas ou métodos são: aplicação de revestimentos orgânicos (OLAYA-FLÓREZ; TORRES-LUQUE, 2012); adição de elementos (Titânio - Ti, Nióbio - Nb, Níquel - Ni, Silício - Si) aos metais constituindo desta forma as ligas metálicas que dificultam o processo de corrosão generalizada por pite, intergranular ou corrosão em meios ácidos; uso da proteção catódica e anódica em estruturas metálicas enterradas ou submersas e aplicação de inibidores (PONTE, 2003; MIRANDA, 2009).

Um dos processos estudados na proteção do aço carbono 1020 é o da inibição, que consiste na adição de compostos orgânicos ou inorgânicos que tem a capacidade de se adsorver sobre a superfície metálica, bloqueando-a parcialmente ao ataque corrosivo (DANTAS et al., 2002, HOUYI et al., 2003).

Dentre os inibidores à corrosão de superfícies metálicas, têm-se destacado em pesquisas científicas, o uso de tensoativos dispersos em sistemas microemulsionados (SME's), cujo uso torna-se mais vantajoso devido à minimização dos efeitos corrosivos e por conferir maior contato do tensoativo com a superfície a ser protegida (AMIN; KHALED, 2010 ; NETO et al., 2012) Porém, a adsorção das moléculas dos tensoativos na superfície metálica depende da topografia, das propriedades físico-químicas e uniformidades da superfície do metal, da estrutura química do tensoativo, formando uma película que atua como barreira física, passivando o metal (GHAREBA, 2001).

Por outro lado, sabe-se que a corrosão de alguns metais em solventes orgânicos é semelhante ao que ocorre em meio aquoso e em relação à corrosão de metais em contato com o biodiesel, têm-se poucos estudos na literatura. Diante disto, neste trabalho, é realizado um estudo para avaliar a corrosão do aço carbono 1020 na presença de três SME's.

Esta Dissertação está organizada em cinco Capítulos. No presente Capítulo encontra-se a introdução, no Capítulo 2 é apresentado um levantamento bibliográfico sob aspectos teóricos relacionados à corrosão, biodiesel, microemulsão e técnicas eletroquímicas, no Capítulo 3 encontram-se os procedimentos experimentais, no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo, e no Capítulo 5 encontra-se a conclusão geral dos resultados obtidos.

1.1 Objetivos

A corrosão associada ao uso de combustíveis (minerais e biocombustíveis) é um tema de extrema relevância, principalmente quando se consideram os dados relacionados ao uso de combustíveis e os prejuízos causados por processos corrosivos. Desta forma, o presente projeto de pesquisa tem por objetivos os que seguem.

1.1.1 Geral

Estudar a resistência à corrosão do aço carbono 1020 em sistemas microemulsionados contendo 20 % de biodiesel de babaçu e água, além do CTAB como tensoativo e o etanol, iso-propanol e butanol como cotensoativo.

1.1.2 Específicos

- Caracterização das propriedades físico-químicas do Biodiesel de babaçu na obtenção dos sistemas microemulsionados.
- Analisar o efeito da condutividade elétrica dos sistemas microemulsionados na corrosão do aço carbono
- Avaliar o comportamento do aço carbono em função do tempo de exposição nos sistemas microemulsionados e
- Estudar as condições do sinal eletroquímico na interface aço carbono/SME's, a fim de avaliar a sua tendência à corrosão.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo de corrosão metálica

Os processos de corrosão metálica são de natureza eletroquímica, uma vez que ocorre passagem de corrente elétrica, ou seja, transporte de estruturas carregadas eletricamente sobre a superfície do metal através de uma distância finita, maior que a distância entre os átomos. De um modo geral, nas reações eletroquímicas os íons se deslocam por meio de um eletrólito, normalmente aquoso.

Em 1926, Evans propôs uma experiência clássica a fim de explicar a natureza eletroquímica da corrosão, denominada de gota salina.

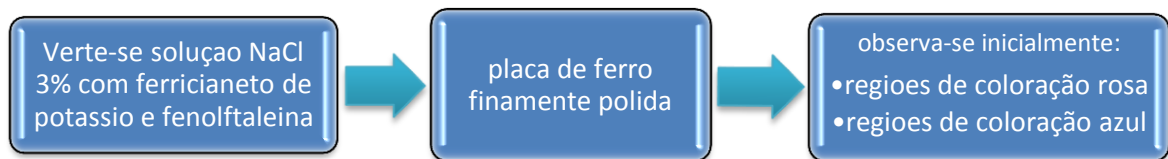


Figura 1 - procedimento experimental da gota salina.
Fonte: Wolyne (2003)

As áreas de coloração, observadas inicialmente, correspondem à distribuição primária demonstrada na Figura 2 (a) em que essas áreas estão dispostas aleatoriamente. Entretanto, com o transcorrer do tempo, essa distribuição se organiza conforme a Figura 2 (b), ficando a área rosa na periferia da gota, a área azul no centro da gota e entre as duas aparece um precipitado de coloração marrom (distribuição secundária).

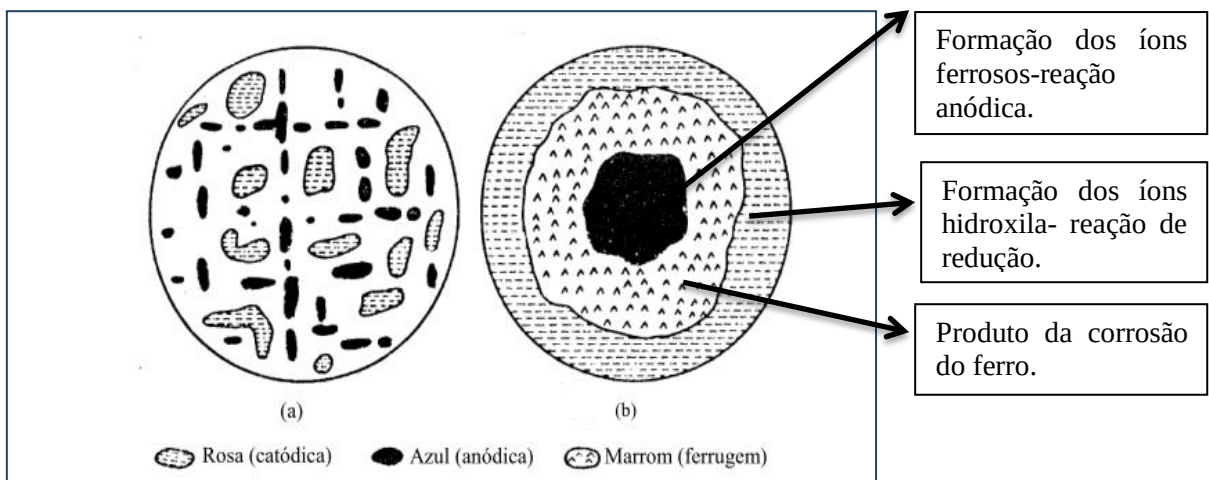
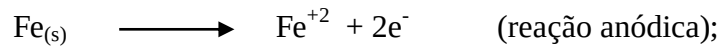


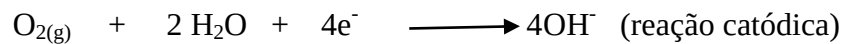
Figura 2 - Adaptação - Aspecto da gota salina vista de cima logo no início do ensaio (a) (distribuição primária) e um certo tempo depois (b) (distribuição secundária)
Fonte: Wolyne (2003)

Do ensaio descrito, conclui-se que:

- o aparecimento da região azul (o ferricianeto de potássio se torna azul em presença de íons ferrosos), surge em função da reação de oxidação do ferro (Fe), segundo a equação química:



- a região rósea (o indicador fenolftaleína se torna róseo em presença de íons hidroxilas), corresponde à formação da hidroxila (OH^{-}) a partir da redução do oxigênio dissolvido na gota, de acordo com a equação:



Devido à passagem de elétrons através do metal da região anódica para a catódica, as reações acima ocorrem simultaneamente e constituem-se em reações eletroquímicas básicas do processo corrosivo dentro da gota salina (WOLYNEC, 2003). Portanto, o processo descrito, pode provocar a desintegração de um material metálico ou não metálico, ocasionada por sua interação química ou eletroquímica com o meio, reforçada ou não por ações mecânicas, é denominada de corrosão.

Ainda que, considerando a multiplicidade de mecanismos pertinentes ao fenômeno corrosivo, é possível agrupá-los em quatro tipos, evidenciando entre parênteses o grau de incidência de cada um:

- Corrosão em meios aquosos (90%);
- Oxidação e corrosão quente (8%);
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%);
- Corrosão por metais líquidos (0,2%).

Percebe-se, através dos valores entre parênteses que a corrosão em meios aquosos é a mais frequente. Isto se deve ao fato de que tal fenômeno ocorrer no próprio meio, que na grande maioria tem a água como solvente (GENTIL, 1996). A presença de íons metálicos nos combustíveis pode causar corrosão em peças, máquinas e equipamentos. Singh, Korstad e Sharma (2012) consideram, por exemplo, que a corrosão é devida a composição química do biodiesel, que é composto por moléculas insaturadas que facilmente se oxidam.

Segundo a teoria de Nernst, todos os metais têm uma tendência em migrar para a solução, entretanto, a extensão do fenômeno corrosivo é condicionada ao potencial de oxidação do metal e por outras variáveis, tais como: temperatura, teor de água dentre outros.

2.2 Biodiesel e o seu fator histórico

Fatos históricos revelam que a sociedade humana permeou caminhos, ao longo de sua evolução tecnológica, em busca de matrizes de energia que pudessem viabilizar a elevação de sua qualidade de vida. Homens primitivos, por exemplo, utilizaram a própria força muscular, a tração animal e a madeira como fontes energéticas até chegar à era dos combustíveis fósseis. A dependência do uso dos combustíveis derivados do petróleo trouxe para a sociedade moderna várias preocupações, entre elas: o esgotamento das reservas, uma vez que estes são recursos não renováveis, e os prejuízos causados ao ambiente (CARVALHO, 2008).

Nesse contexto, surgiu o interesse por uma fonte de energia mais limpa, menos impactante ao ambiente, renovável e rentável. Para isso, houve investimentos em tecnologia e pesquisas que promoveram o desenvolvimento de combustíveis provenientes da biomassa renovável - os biocombustíveis (NORO et al, 2012). A grande extensão territorial brasileira aliada às condições climáticas favorece a produção da biomassa, cuja finalidade é a obtenção de matéria prima para a produção dos biocombustíveis.

Pesquisas realizadas revelam algumas vantagens em relação ao uso do biodiesel, tais como: o gás carbônico (CO₂) liberado por sua combustão pode ser consumido durante o processo da fotossíntese pelas plantas oleaginosas, que são fonte de matéria-prima; diminuição na emissão de materiais particulados e o fato de que o cultivo das oleaginosas gera emprego à sociedade (SANTOS, 2010).

No Brasil, as especificações de comercialização de combustíveis automotivos são regidas pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sendo que para o biodiesel é aplicada a resolução ANP (RANP 14/2012), que estabelece a padronização de adição do biodiesel ao diesel. Mittelbach (2007 apud QUADROS et al, 2011) divide as etapas e ensaios de caracterização do biodiesel em dois grupos: ensaios que determinam a natureza físico-química do combustível, como a viscosidade, ponto de fulgor, massa específica e análises que verificam o grau de pureza e contaminantes no biodiesel.

A Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como:

[...] combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante desta Resolução. (BRASIL, 2014, p. 1).

Segundo Ferrari e Souza (2009), o grande desafio para difundir o uso do biodiesel como alternativa de combustível está no desenvolvimento de tecnologias que possam assegurar a manutenção de sua qualidade durante longos períodos de estocagem, uma vez que esse biocombustível é sensível à luz, sendo formado por ésteres alquílicos metílicos e etílicos derivados de ácidos graxos de cadeias longas e insaturadas que sustentam possíveis processos oxidativos. O contato com compostos sulfurados, nitrogenados, dienos e oxigênio pode levar à produção de sedimentos e alteração da cor. Além dessas variáveis, outras como a presença de água e microrganismos também diminuem a pureza do biodiesel.

Portanto, estudos relativos à estabilidade oxidativa de biodieseis obtidos por transesterificação são importantes para que se obtenham informações de como evitar ou retardar seu processo oxidativo, principalmente durante o período de estocagem. A duração oxidativa representa o período de tempo para atingir o ponto em que o grau de oxidação aumenta repentinamente (OLIVEIRA FILHO et al., 2012).

A estabilidade à oxidação durante o período de estocagem, segundo Jain e Sharma (2013), também depende de outros fatores, tais como: irradiação ultravioleta, exposição a altas temperaturas, presença de vestígios metálicos. O contato com o ar também degrada o biodiesel, pois ocorrem reações que alteram a viscosidade cinemática, o índice de cetanos e o grau de acidez do biodiesel. Luo et al afirmam também que a cisão da dupla ligação entre carbonos é o que promove a formação de ácidos carboxílicos, alcoóis, peróxidos e oligômeros, e estes, por sua vez, são responsáveis pelo aumento da viscosidade do biodiesel (LUO et al., 2012).

Óleos vegetais e sementes oleaginosas apresentam naturalmente em sua composição um grupo de compostos denominados de tocoferóis. Os tocoferóis são substâncias antioxidantes naturais que poderiam evitar ou retardar o processo de oxidação de óleos vegetais, não fosse sua extração durante o processo de destilação a fim de purificar os ésteres monoalquis. Com isso, o biodiesel obtido contém pouca ou nenhuma porcentagem dos antioxidantes naturais, tendo, dessa forma, sua velocidade de oxidação reduzida (BORSATO et al., 2012).

2.3 Obtenção do biodiesel

Para a obtenção do biodiesel, são usados óleos vegetais, óleos residuais de frituras ou óleos de animais a partir da reação de transesterificação com alcoóis de cadeias curtas (metanol ou etanol), na presença de catalisadores de caráter básico, tais como: hidróxido de

sódio (NaOH) e hidróxido de potássio(KOH). Nesta reação (Figura 3), o principal coproduto é o glicerol, entretanto, moléculas de ácidos graxos livres, catalisadores e álcool residual, também podem ocorrer no biodiesel. Além disso, durante o armazenamento e manuseio do biodiesel, podem ser introduzidos: água e metais traços que acabam comprometendo a qualidade do biocombustível resultando em problemas operacionais e ambientais (ALMEIDA et al., 2011).

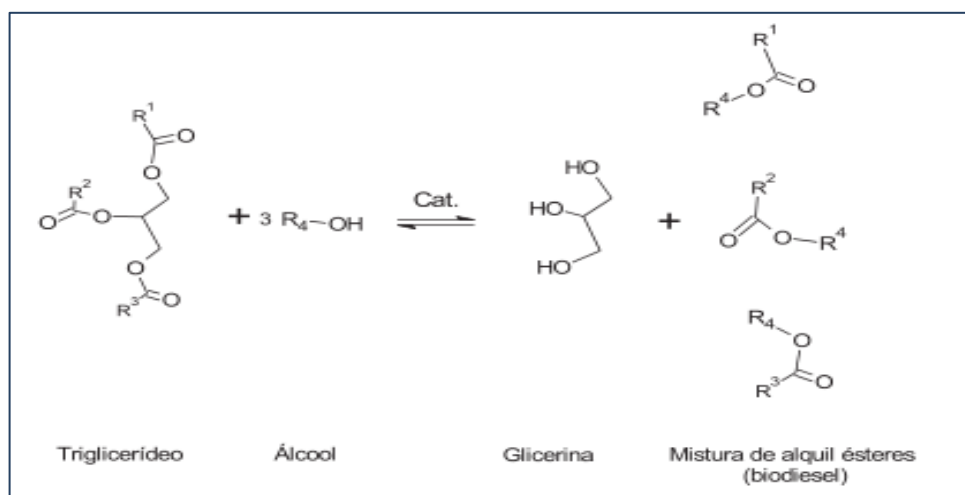


Figura 3 - Reação de transesterificação de triglicerídeos
Fonte: Luo et al. (2012)

Segundo Lôbo et al. (2009), a aplicação do metanol é ampla no processo reacional de obtenção do biodiesel devido sua alta reatividade, implicando em temperatura e tempo menores de reação. Embora o etanol seja um recurso renovável, menos tóxico e produzir um maior número de cetanos, seu uso na transesterificação é menos indicado devido ao fato de promover maior dispersão do subproduto glicerina, dificultando a sua separação. A glicerina resultante do processo de obtenção do biodiesel ainda não possui uma aplicação em larga escala, sendo um problema neste mecanismo de produção. Uma forma de destina-la é o seu uso na indústria de sabões. Entretanto, é necessário estimular pesquisas científicas que lhe viabilizem outros aproveitamentos, evitando o seu acúmulo no ambiente.

A corrosão associada ao bio(combustíveis) é um campo que desperta em muitos pesquisadores interesse e inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas.

Fazal, Masjuki e Haseeb (2010) compararam o comportamento de corrosão do alumínio, cobre e aço inoxidável em petróleo, diesel e biodiesel de palma. Realizaram testes de imersão em biodiesel (B100) e diesel (B0) à temperatura de 80°C para 1200h. A corrosão foi investigada por medição de perda de massa e alterações na superfície do metal exposto.

Para caracterizar a morfologia superficial foi utilizada a microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com análise de raios-X de energia dispersiva.

Rios (2011), desenvolveu um estudo de caracterização da corrosão do aço ASI 1020 em petróleo. Entretanto, devido à alta resistividade elétrica do petróleo, foram utilizadas técnicas de Espectroscopia de Impedancia Eletroquímica (EIE), e Ruído Eletroquímico (RE), para realização das medidas de corrosão do aço. As análises dos sinais de ruído eletroquímico mostraram uma maior tendência à corrosão por pites nos meios com maior concentração de água, gerando sinais de corrente com maior intensidade de ruídos indicando maior atividade corrosiva do aço. Os espectros de impedância eletroquímica confirmam tais resultados, pois houve uma diminuição da resistência de transferência de carga, consequentemente elevando a taxa de corrosão.

2.4 Oxidação do biodiesel

O biodiesel pode substituir, de maneira parcial ou integral, o petrodiesel por agregar algumas propriedades que o torna competitivo à comercialização do petrodiesel, porém seu uso de maneira mais ampla é limitado devido à sua suscetibilidade natural à oxidação e sua instabilidade térmica, principalmente durante o período de estocagem (SHAHABUDDIN et al., 2012). Dessa forma, pode-se concluir que estabilidade oxidativa representa a resistência do material à oxidação, podendo ser aferida em período de indução (PI), que é dado, geralmente, em horas (PULLEN; SAEED, 2012).

Diversas são as matérias primas fornecedoras de ácidos graxos que podem ser utilizadas para obtenção do biodiesel. Esses ácidos graxos são convertidos em ésteres e definirão as propriedades físico-químicas do biocombustível, caracterizando maior ou menor estabilidade à oxidação. Os ésteres de ácidos graxos linoleicos ou linolênico, por exemplo, são mais facilmente oxidados que os ácidos saturados devido aos sítios de instaurações (BORSATO et al., 2012). O número e a posição das ligações duplas definirão a taxa de oxidação dos óleos vegetais, assim como de seus derivados, entre eles o biodiesel. Na figura 4, é apresentado os principais pontos de interação dessas moléculas com o oxigênio atmosférico (PULLEN; SAEED, 2012).

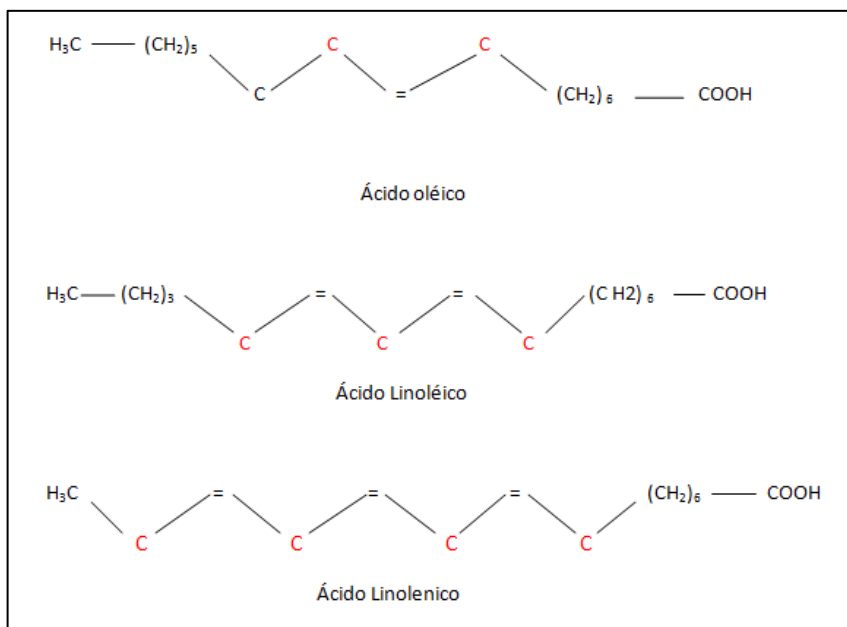


Figura 4 – Principais pontos de interação dos ácidos graxos na sua oxidação.
 Fonte: SAEED, 2012

Jain e Sharma (2010) incluem a oxidação, a estabilidade térmica e o armazenamento como parâmetros para avaliar a estabilidade do biodiesel. A instabilidade desses parâmetros causa, respectivamente, formação de substâncias insolúveis, elevação da velocidade de oxidação e alterações nas características físicas e químicas do biocombustível, distanciando-os das especificações aceitáveis. Dividem o mecanismo do processo oxidativo em primário e secundário. O mecanismo primário é dividido em três etapas: iniciação, propagação e término, conforme Figura 5. (SHAHABUDDIN et al., 2012).

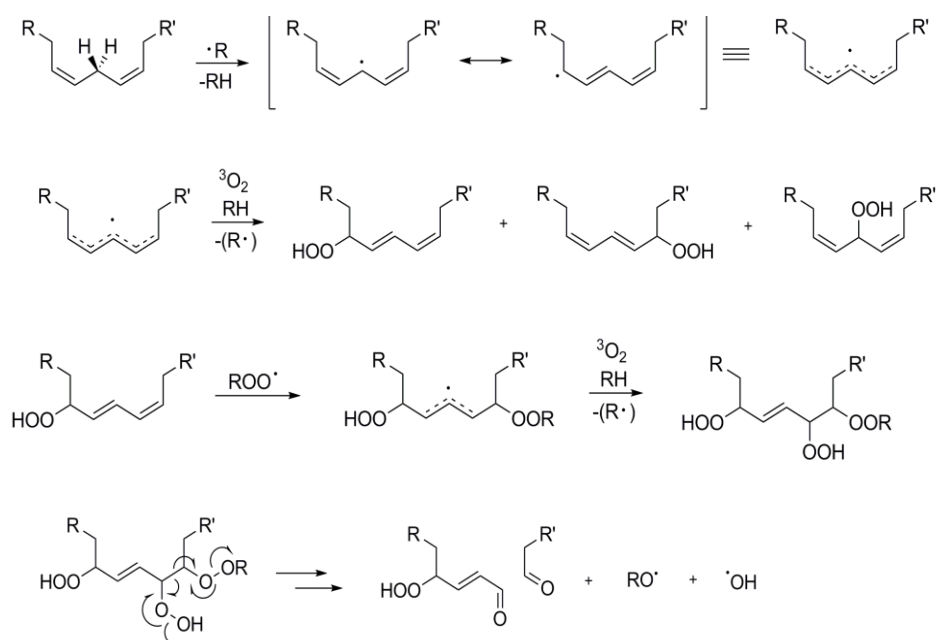


Figura 5 - Reação geral de oxidação do biodiesel.
 Fonte: Dantas (2010).

No mecanismo seguinte, denominado oxidação secundária, os radicais hidroperóxidos (ROOH) são formados e podem ser convertidos a aldeídos como hexanal, heptanal, propanal ou 2,4- heptanodienal. O aumento da acidez fica por conta da formação de ácidos graxos de cadeia mais curta. A polimerização pode também ocorrer caso sejam formadas moléculas de peso molecular mais elevado devido à decomposição do hidroperóxido e consequente união das moléculas de ácidos graxos resultantes dessa decomposição, tendo como consequência o aumento da viscosidade.

A oxidação do biodiesel é mais suscetível quando em sua constituição predominam ácidos graxos de cadeia poliinsaturada, segundo Chakraborty e Baruah (2012), os ácidos graxos insaturados são quase duas vezes mais reativos que os monoinsaturados, isto se deve ao fato de suas estruturas apresentarem pontos capazes de serem atacados por radicais livres. A afinidade química entre o oxigênio do ar e o próprio combustível favorece a auto-oxidação do biodiesel, produzindo substâncias como aldeídos, alcoóis, ácidos graxos, gomas insolúveis e sedimentos.

No mecanismo seguinte, denominado oxidação secundária, os radicais hidroperóxidos (ROOH) são formados e podem ser convertidos a aldeídos como hexanal, heptanal, propanal ou 2,4- heptanodienal. O aumento da acidez fica por conta da formação de ácidos graxos de cadeia mais curta. A polimerização pode também ocorrer caso sejam formadas moléculas de peso molecular mais elevado devido à decomposição do hidroperóxido e consequente união das moléculas de ácidos graxos resultantes dessa decomposição, tendo como consequência o aumento da viscosidade (JAIN; SHARMA, 2010).

2.5 Sistemas Microemulsionados (SME's)

Geralmente, as emulsões, que são sistemas heterogêneos compostos por gotas de óleo em água ou por gotas de água em óleo, podem ser convertidas em SME, através da adição de tensoativos que diminuem a tensão superficial homogeneizando o sistema inicial. Algumas propriedades básicas permitem diferenciar os SME's de outros sistemas coloidais, são elas: espalhamento da luz, condutividade elétrica, sedimentação e birrefringência (BORGES, 2011).

Do ponto de vista eletroanalítico, os sistemas emulsionados não são adequados à execução de certas análises, por serem na maioria das vezes opacas, de transparência limitada e não necessariamente isotrópicas. As emulsões são sistemas instáveis, com separação de fases; o tamanho das gotas está entre 1 a 10 μm e são relativamente estáveis; suas gotículas

têm tamanho entre 0,5 e 50µm; em consequência do efeito Tyndal, as emulsões tem aparência “nublada” com espalhamento da luz entre as interfaces das fases; são colóides metaestáveis com floculação e coalescência (BURGUERA; BURGUERA, 2012). A coalescência pode ocorrer em longo prazo, mas as fases aquosa e oleosa se separam devido à falta de estabilidade termodinâmica. (WASAN et al., 1998; GANESH; LAKSHMINARAYANAN, 2010).

Abaixo, estão elencadas as principais diferenças entre os dois sistemas acima citados.

Tabela 1 - Características das emulsões e Sistemas microemulsionados.

PARAMETROS	EMULSÃO	SME
APARÊNCIA	OPACA	TRANSPARENTE
TAMANHO DAS GOTAS	0,5-50 MICROMETRO	$10^{-2} - 10^{-1}$ MICROMETRO
ESTABILIDADE	CINETICAMENTE	TERMODINAMICAMENTE
FORMAÇÃO	AGITAÇÃO MECÂNICA	ESPONTÂNEA
TIPO DE SISTEMA	A/O, O/A E BICONTÍNUOS.	A/O, O/A OU A/O/A E O/A/O.

Fonte: Adaptada de Burguera e Burgera (2012)

2.6 Definição de Sistemas Microemulsionados (SME's)

Várias são as definições encontradas na literatura científica para Sistema Microemulsionado (SME). Entretanto, todas convergem para uma mesma conclusão: SME podem ser definidos como sistemas homogêneos, isotrópicos, transparentes, termodinamicamente estáveis de dois líquidos imiscíveis que apresentam solubilização espontânea quando a eles são agregados moléculas de tensoativos e por vezes um cotensoativo, que geralmente são álcoois de cadeia carbônica média (BURGUERA; BURGUERA, 2012; FANUN, 2012; BALLOTE et al., 2009).

Em 1943 Hoar e Schulman introduziram o termo SME definindo-o como um sistema transparente, formado espontaneamente a partir da mistura de óleo e água contendo quantidades apropriadas de surfactantes iônicos misturados a um álcool de cadeia média (ROBERTO, 2010).

2.7 Composição dos Sistemas Microemulsionados (SME's)

Os SME's, geralmente são formados a partir da combinação de três a cinco componentes, entre eles: água, óleo, surfactantes e, por vezes, um cosurfactante e sal. A adição do cosurfactante justifica-se pelo fato do aumento significativo da extensão da região isotrópica do sistema microemulsionado, particularmente naquele em que a estrutura do surfactante é de natureza iônica (KAWACHI, 2002). Tal fenômeno pode ser explicado pelo fato de que ocorre uma interação do cosurfactante com a parte apolar do surfactante, proporcionando adequação da interface que separa a fase oleosa da fase aquosa (OLLA; MONDUZZI; AMBROSONE, 1999). Os surfactantes favorecem a solubilização dos líquidos imiscíveis água e óleo, devido a uma característica única em sua estrutura molecular: são moléculas anfifílicas, ou seja, com dupla polaridade molecular que diminuem a tensão superficial e aumentam a adsorção nas interfaces (GANESH; LAKSHMINARAYANAN, 2010; BALLOTE et al., 2009).

Estruturalmente existem três tipos de SME: as diretas (O/A), ilustrados na Figura 6 (a) cujos domínios de óleo são envolvidos por uma região contínua de água; as indiretas ou inversas (A/O), conforme Figura 6 (b) cujos domínios aquosos são envolvidos pelo componente óleo e as bicontínuas (Figura 7) cuja estrutura apresenta ambos os componentes interagindo como domínios contínuos paralelos, de modo que nenhum dos dois esteja rodeando o outro (SATHISHKUMAR et al., 2010; DAMASCENO et al., 2011; FORMARIZ et al., 2005). Neste tipo de estrutura, as grandezas de uma gota de óleo ou água, bem como de um domínio bicontínuo, é da ordem de 10-100 nm, pequenas para padrões macroscópicos, mas grandes em escala molecular (MISHRA et al., 1991).

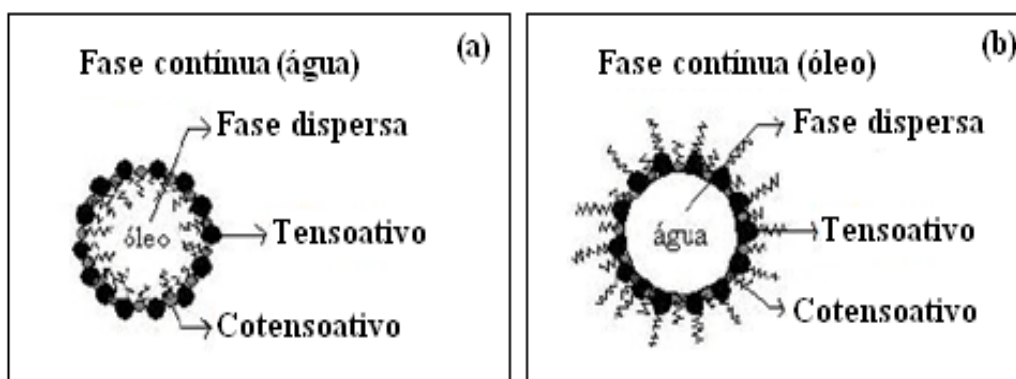


Figura 6 - Estrutura de uma micela :a)direta e b) inversa.
 Fonte: Roberto (2010)

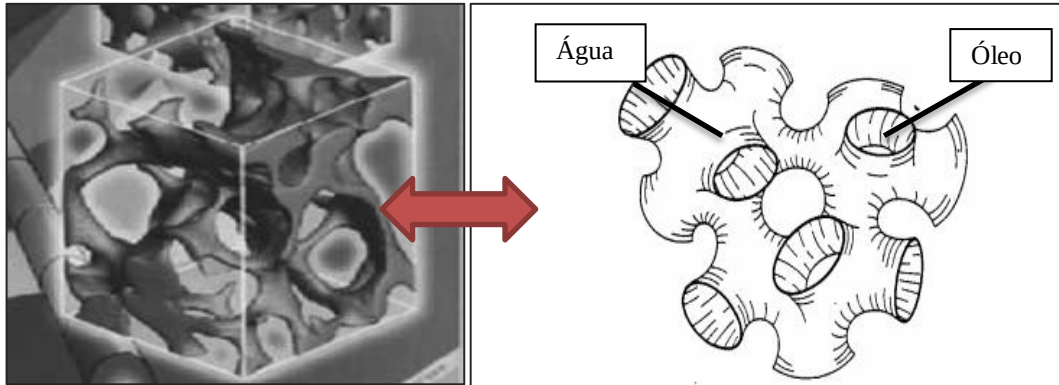


Figura 7 - Estruturas de organização de um Sistema microemulsionado bicontínuo.
Fonte: Fanun (2008).

Independente do tipo de SME, podemos representa-los através de diagramas de fases (ROSSI et al, 2007), conforme Figura 8. Os diagramas de fases são ferramentas que auxiliam na determinação de regiões de microemulsão. Neste tipo de diagrama, o tensoativo/cotensoativo, óleo e água representam os vértices um triângulo ou de um tetraedro, dependendo de sua classificação. Os pontos contidos no interior indicam uma mistura ternária e /ou quaternária em proporções específicas de seus componentes

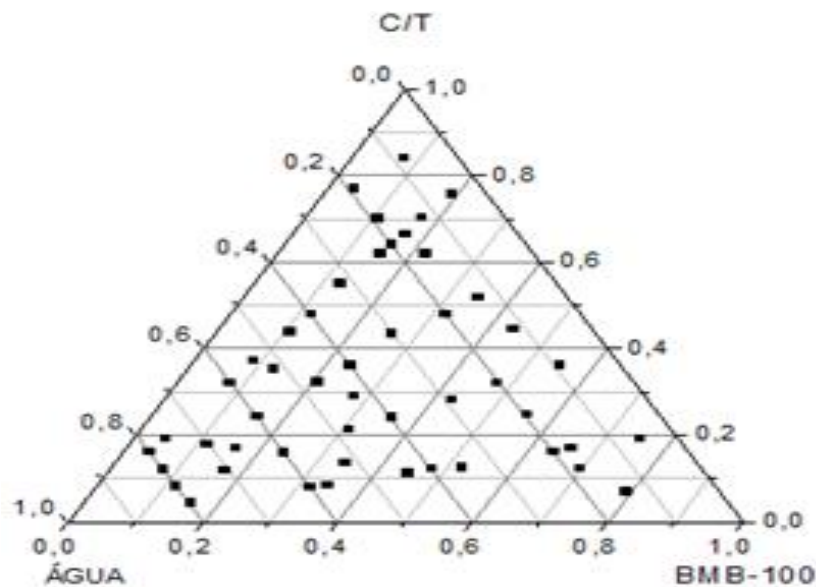


Figura 8 - Representação do triângulo equilátero denominado Diagrama de fases determinando os pontos com diferentes composições em massa da fase oleosa, aquosa e mistura de tensoativo/cotensoativo em cada lado.
Fonte: Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA).

Ao contrário das emulsões, que são sistemas instáveis, conforme mostra tabela 1, os sistemas microemulsionados (SME), apresentam propriedades físico-químicas que possibilitam aplicação de técnicas eletroquímicas em pesquisas que avaliam os fenômenos corrosivos em materiais metálicos. Entre essas propriedades ocorrem a elevada resistência à

sedimentação, estabilidade termodinâmica, favorecem solubilização elevada de tensoativos, apresentam melhores condições interfaciais, além de possuírem maior área de contato interfacial devido ao tamanho das microestruturas formadas (MOURA et al., 2009; BARBOSA et al., 2011; GANESH; LAKSHMINARAYANAN, 2010).

O caráter homogêneo dos SME é possibilitado devido ao uso dos tensoativos ou surfactantes que são substâncias compostas por moléculas anfifílicas. Em sua estrutura molecular há duas regiões de polaridades contrárias que viabilizam a adsorção nas interfaces ar-água, óleo-água (BURGUERA, 2012). Os surfactantes ou tensoativos são usados com o objetivo de melhorar a estabilidade cinética dos sistemas emulsionados, possuindo boa atividade de superfície, formando filmes interfaciais condensados (ROSSI et al., 2007).

Os SME's são dispersões termodinamicamente estáveis devido à redução da tensão interfacial, diminuindo a energia livre de formação das gotículas. Além disso, são compostas por no mínimo três componentes: água, óleo e um tensoativo que frequentemente é associado a um cotensoativo (alcoóis alifáticos). Quando os SME's são formados pelos três primeiros componentes acima citados, são denominadas de sistemas ternários. Quanto à estrutura, Figura 9, os SME's podem ser divididos em três tipos: SME's bicontínuo em que microdomínios de óleo e água são aleatoriamente reunidos em volumes iguais; água/óleo (A/O) e óleo/água (O/A) (BURGUERA, 2012).

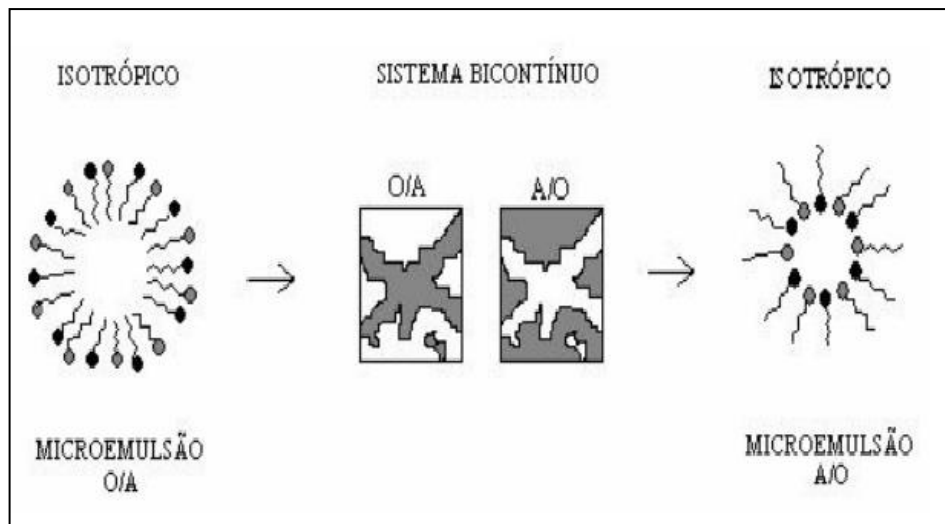


Figura 9 - Representação esquemática dos tipos de sistemas microemulsionados.
Fonte: Rossi (2007).

2.8 Algumas propriedades físicas dos SME's

Os Sistemas Microemulsionados (SME's) apresentam como propriedades físicas de acordo com Wasan (1998):

- Dispersão da luz: os sistemas microemulsionados têm a propriedade do espalhamento das ondas eletromagnéticas. Este fenômeno é função do tamanho das gotículas, assim como do comprimento de ondas aplicado. Para avaliar a dispersão da luz nos sistemas microemulsionados é usada a técnica denominada “espalhamento dinâmico da luz” que fornece informações a respeito do movimento translacional das gotículas.
- Sedimentação: os SME's, ao contrário das emulsões, apresentam elevada resistência à sedimentação, quando submetidos à ação de uma força física. Para o teste de sedimentação pode-se usar uma centrifuga durante de 5 minutos, não havendo sedimentação, provavelmente o sistema é microemulsionado.
- Condutividade elétrica: as medidas de condutividade são importantes, pois permitem determinar os domínios aquosos e oleosos do sistema microemulsionados, assim como, está relacionada às microestruturas presentes no meio analisado.
- Inversão de fase: transformação de um SME em outro devido uma mudança de preferencia de solubilidade do surfactante.

2.9 SME: representação através do Diagrama de Fases

A quantidade e natureza química dos constituintes (óleo e tensoativo) interferem diretamente na formação de áreas de SME que podem ser maiores ou menores. Deste modo, os diagramas de fases permitem representar em forma de gráficos em que condições experimentais são possíveis a obtenção dos diversos tipos de sistemas microemulsionados. Podem ser classificados em: sistemas ternários, quaternários e pseudoternários. A Figura 10 ilustra os três tipos de diagrama de fases, os quais são definidos por Rossi et al. (2007), como:

- Sistema ternário: tensoativo, água e óleo são constituintes deste sistema, conferindo aspecto triangular equilátero ao diagrama, sendo que cada constituinte ocupam dos vértices do triângulo equilátero.
- Sistema quaternário: considerado prolongamento do sistema ternário, sendo constituído por tensoativo, cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa. Neste sistema cada constituinte ocupa o vértice de um tetraedro ocorrendo representação tridimensional.

– Sistema pseudoternário: são formados por quatro componentes, porém há agrupamento de dois constituintes em um dos vértices do triângulo mantendo constantes a relação água/tensioativo ou tensioativo/cotensioativo.

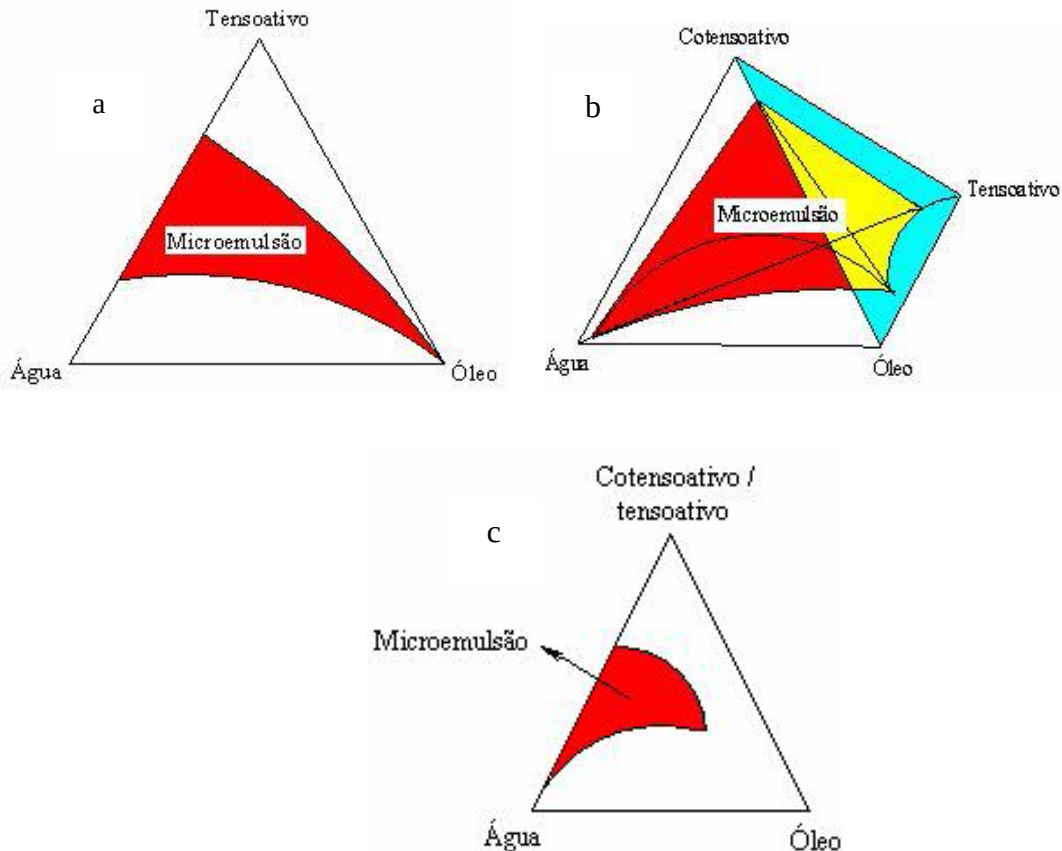


Figura 10 – Representação dos sistemas microemulsionados através de três tipos de digramas: a) Sistema ternário, b) Sistema quaternário e c) Sistema pseudoternário.

Fonte: Rossi et al. (2007)

2.10 Aplicações dos Sistemas Microemulsionados (SME's)

Além de ter aplicação prática como meio eletrolítico nos estudos relacionados à corrosão de materiais metálicos, possibilitando o uso de técnicas eletroquímicas, os sistemas microemulsionados ainda podem ser usados em pesquisas na área da saúde como transportadores de fármacos.

Mendonça et al. (2009) analisou as interações entre o aço carbono e óleo diesel ou Biodiesel puro de soja bem como misturas com diesel B5 e B20 (mistura de 5% de biodiesel para 95% de diesel e 20% de biodiesel e 80% de diesel, respectivamente). Os ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica

foram possibilitados através do uso de microemulsões de água em Biodiesel puro e em misturas com óleo diesel.

Lobo et al (2011) consideram que dificilmente uma reação química é completa, portanto na reação de transesterificação, os produtos que formam o biodiesel, os ésteres alquílicos, estão contaminados por outros compostos. Além dos metais sódio e potássio provenientes de catalisadores, outros metais (Ni, Cu, Pb, etc) , podem ocorrer no biodiesel, uma vez que a própria planta absorve do solo esses metais e/ ou porque durante o transporte e armazenamento eles foram incorporados. Desta forma, propuseram o desenvolvimento de um método analítico para determinar concentrações de Ni e Cd em amostra de biodieseis por espectrometria de absorção atômica (GFAAS), usando microemulsões e tungstênio como modificador químico.

Moura et al. (2013) avaliaram o potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em microemulsão para isto, os compostos 4-4-N-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC), 4-N(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC) e 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona (HMBTSC) foram solubilizados no sistema microemulsionados ME- OCS para aplicabilidade como inibidores de corrosão. As eficiências dos sistemas microemulsionados contendo as tiossemicarbazonas CTSC-ME-OCS MCTSC-ME-OCS e HMBTSC-ME-OCS foram avaliadas em aço carbono ASI 1020, em meio salino, pelo método galvanostático.

2.11 Tensoativos

Os tensoativos são moléculas que solubilizam líquidos imiscíveis do tipo água e óleo, devido a uma característica única em estrutura molecular: são moléculas anfifílicas, ou seja, com dupla polaridade molecular que diminuem a tensão superficial e aumentam a adsorção nas interfaces (NORO et al., 2012). A solubilização é possível devido à orientação da parte hidrofílica que fica voltada para a fase aquosa e a parte hidrofóbica para a fase oleosa. Devido a esta característica, os tensoativos vêm sendo aplicados como inibidores de corrosão metálica (MOURA et al., 2009). As Figuras 11 e 12 ilustram a estrutura molecular geral do surfactante e sua adsorção.

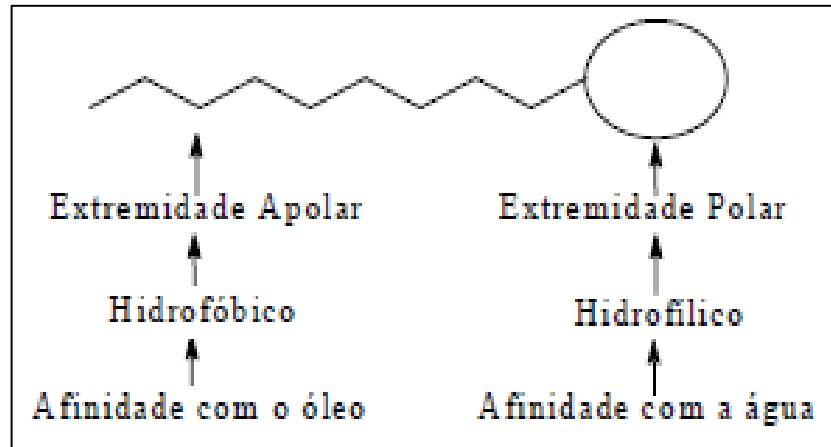


Figura 11 - Representação geral de uma molécula de um tensoativo.
Fonte: Rossi et al. (2007).

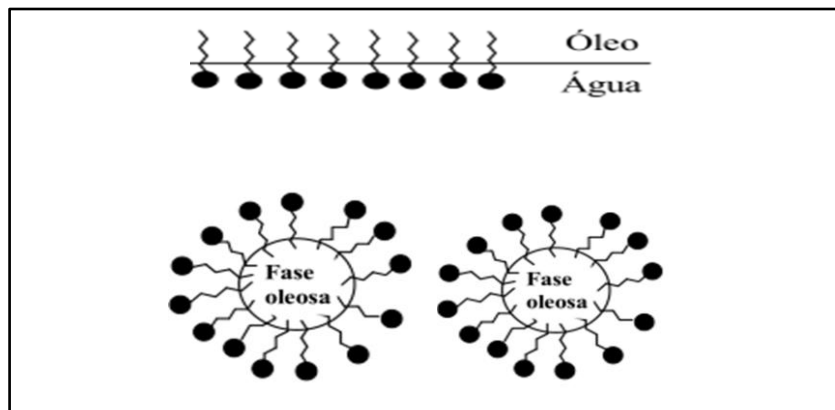


Figura 12 - Representação da adsorção nas interfaces.
Fonte: Rossi et al. (2007).

2.12 Classificação dos tensoativos

A partir da região hidrofílica existente na estrutura molecular dos tensoativos é possível estabelecer uma classificação, conforme Figura 13.

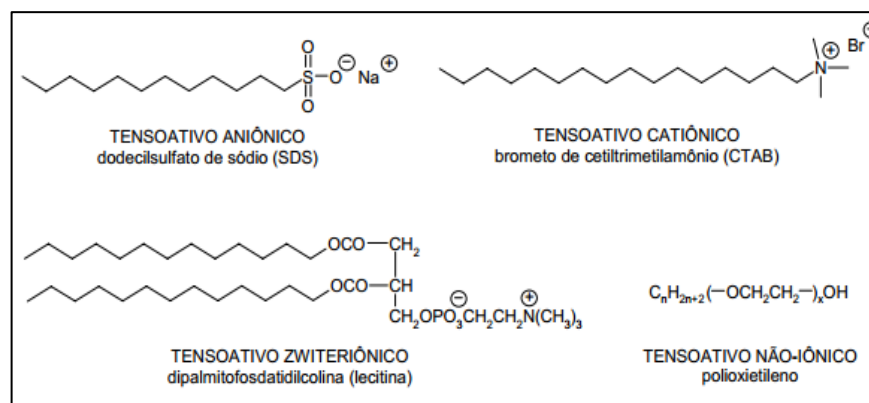


Figura 13 - Representação da estrutura molecular de alguns tensoativos.
Fonte: Rossi et al. (2007).

Em conformidade com a Figura 13, Rossi et al. (2007), apresenta a seguinte classificação dos tensoativos:

- Tensoativos iônicos: são moléculas que quando dissolvidas em água, sofrem a dissociação, podendo originar íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos). Os tensoativos catiônicos em solução aquosa produzem íons positivos em sua superfície ativa. Entretanto, os tensoativos aniônicos apresentam em sua extremidade polar, grupos sulfatos, carboxilato ou fosfato, que em solução se ioniza negativamente.
- Tensoativos não iônicos: suas moléculas em meio aquoso não se ionizam, ou seja, apresentam-se como estruturas moleculares e de modo geral, suas propriedades não são alteradas pelo pH. Sua maior ou menor polaridade está condicionada ao número de carbonos na cadeia lipofílica (menos átomos de carbono, maior a polaridade) e ao número de subgrupos polares (quanto maior o número, maior a polaridade).
- Tensoativos anfóteros ou Zwitteriônico: são moléculas que dependendo do pH da solução apresentam cargas positivas ou negativas. Em meio ácido, comportam-se como tensoativos catiônicos e em meio básico atuam como tensoativos aniônicos, sendo compatíveis com as demais classes de tensoativo.

2.13 Uso de inibidores de corrosão metálica

Os inibidores de corrosão são substâncias que, adicionadas ao meio corrosivo, tem a propriedade de diminuir sua ação corrosiva perante a superfície metálica, devido à diminuição das velocidades das reações anódicas e catódicas. Dentre os inibidores à corrosão de superfícies metálicas, têm-se destacado em estudos científicos, o uso de surfactantes dispersos em sistemas microemulsionados (SME's). Isto se deve ao fato de as moléculas dos surfactantes terem a propriedade de se adsorverem na superfície metálica. O uso dos surfactantes em SME's, como inibidores de corrosão, torna-se mais vantajoso devido à redução dos efeitos corrosivos e de um maior contato do surfactante com a superfície metálica (NETO et al., 2012).

A adsorção das moléculas dos surfactantes na superfície metálica depende da topografia, das propriedades físico-químicas e uniformidades da superfície do metal, da estrutura química dos surfactantes, formando uma película que atue como uma barreira física, polarizando o metal (GHAREBA, 2001). O filme interfacial que se forma nas vizinhanças entre as duas fases (metal / líquida), é constituído de micelas diretas ou inversas que surgem

devido à diminuição da tensão superficial.

A facilidade e a intensidade de adsorção do surfactante devem-se ao efeito da penetração da fase óleo e do cosurfactante que favorecerem a junção micelar devido à diminuição da repulsão entre as moléculas de surfactantes, permitindo a formação de grandes aglomerados de maior área de contato interfacial. É importante considerar que este comportamento adsorativo do surfactante no metal é caracterizado por interações químicas que se assemelham às que ocorrem entre moléculas de uma substância e pode ser afetado por alguns fatores, tais como: natureza do surfactante; adição de eletrólito; efeito do pH; efeito da temperatura e efeito do adsorvente (DANTAS et al., 2002; FLORENCE, 2005).

2.14 Técnicas eletroquímicas usadas no estudo da corrosão

Nos estudos sobre corrosão, as técnicas ou métodos eletroquímicos são amplamente utilizados por disponibilizarem ferramentas que permitem o entendimento do processo corrosivo, avaliação de rendimento de inibidores, bem como fornecer dados sobre a cinética das reações características de corrosão em meios específicos. Algumas técnicas ou métodos usados no monitoramento e avaliação da corrosão são: potencial de corrosão, resistência à polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Em sistemas de baixa condutividade e elevada viscosidade como o biodiesel, o emprego direto de métodos eletroquímicos, torna-se difícil. Diante disto, é necessário o preparo de amostras de biodiesel na forma de sistema microemulsionado como alternativa para o emprego de métodos eletroanalíticos que não são aplicáveis nesses meios (FERRARI; SOUZA, 2009).

2.15 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica cujo princípio básico consiste em estudar a resposta em frequências mediante um estímulo elétrico de pequena magnitude e de natureza senoidal de corrente alternada (diferença de potencial ou de corrente) aplicado a uma amostra em investigação (HAMDY; EL-SHENAWY; EL-BITAR, 2006; CAPELA; CAPELA; MAGNANI, 2003), conforme Figura 14.

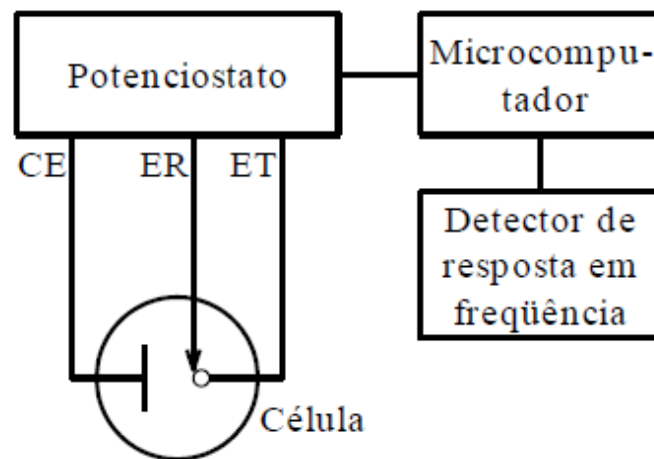


Figura 14 - Modelo experimental para a realização das medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos.
Fonte: Wolyneq (2003)

Com esta técnica é possível caracterizar o comportamento elétrico de sistemas que não se altera no tempo e que possui uma série de processos que estão fortemente intercorrelacionados. Nesses ensaios, a resposta da corrente senoidal que é obtida devido ao potencial senoidal aplicado, é feita através de um analisador de resposta de frequência (um potenciostato e um PC com software específico para EIS) acoplado a uma interface eletroquímica que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância (Z) do sistema eletroquímico (eq. 1).

$$Z = \frac{E}{I} \quad (1)$$

É importante observar que a perturbação inicial imposta ao sistema em estudo deve ser feita em estado estacionário e que a corrente obtida possui uma diferença de fase em relação ao potencial aplicado (CHAKRABORTY; BARUAH, 2012). Os resultados dos ensaios de EIE são, geralmente, monitorados e registrados na forma do gráfico de Nyquist e o gráfico de Bode. Os gráficos de Nyquist e Bode são complementares e permitem avaliação do comportamento dos ensaios eletroquímicos quanto à proteção à corrosão.

O diagrama de Nyquist, Figura 15, um dos mais usados para demonstrar as medidas de impedância, também é conhecido como representação de Argand ou Cole – Cole. Esta representação relaciona a impedância real (Z_r que corresponde aos valores de resistência) com a impedância imaginária (Z_{im} que corresponde à parte de reatâncias indutiva e capacitiva) medida à diferentes frequências(ω) (CAPELA; CAPELA; MAGNANI, 2003; GIROTTI, 1999).

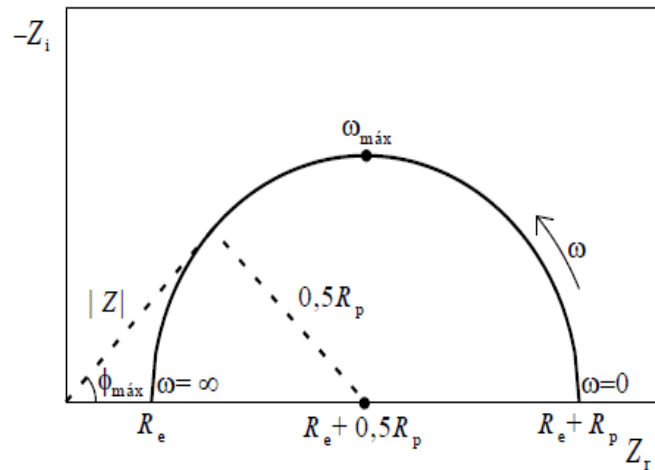


Figura 15 - Representação genérica do gráfico de Nyquist.
Fonte: Wolyneec (2003)

Nesta representação R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo, obtida pelo primeiro intercepto do semicírculo com o eixo real. O segundo intercepto do semicírculo com o eixo real indica-se o valor de $R_e + R_{tc}$, em que R_{tc} é a resistência de transferência de carga associada à interface eletrodo/eletrolito. A frequência máxima ($\omega_{max.}$), pode ser obtida da relação:

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{R_{tc}C_d} \quad (2)$$

Em que C_d é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface (GIROTTI; DE PAOLI, 1999).

Os diagramas de Bode, representados na figura 16, relaciona o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência. Desta maneira é possível acompanhar a dependência da impedância em relação à frequência.

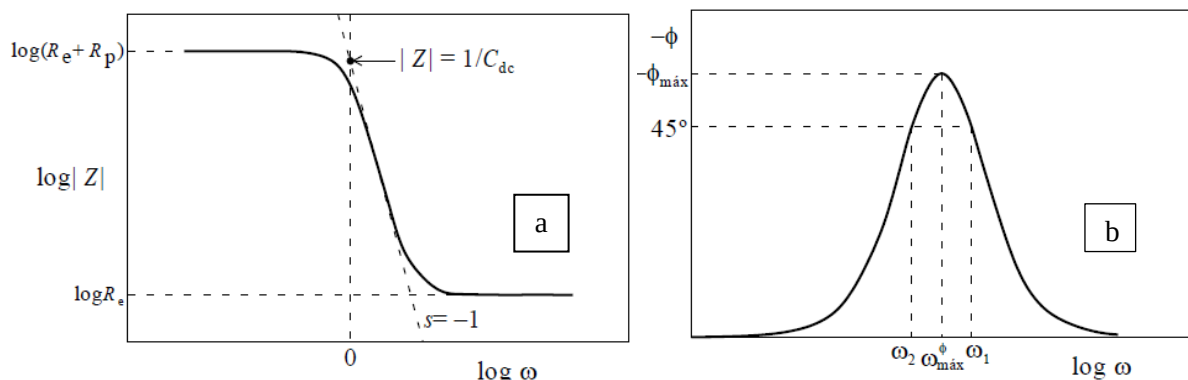


Figura 16 - Representação genérica dos gráficos de Bode: a) representação do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$, e b) representação do ângulo de fase vs $\log \omega$.
Fonte: Wolyneec (2003)

A interface do eletrodo do sistema eletroquímico que está sofrendo reações de oxidação e redução contem combinações de resistores, capacitores e indutores (Figura 17), assemelhando-se a um circuito elétrico. Diante disto, é possível representar o sistema eletroquímico através de circuitos elétricos equivalentes, conforme Figura 17 (a) (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

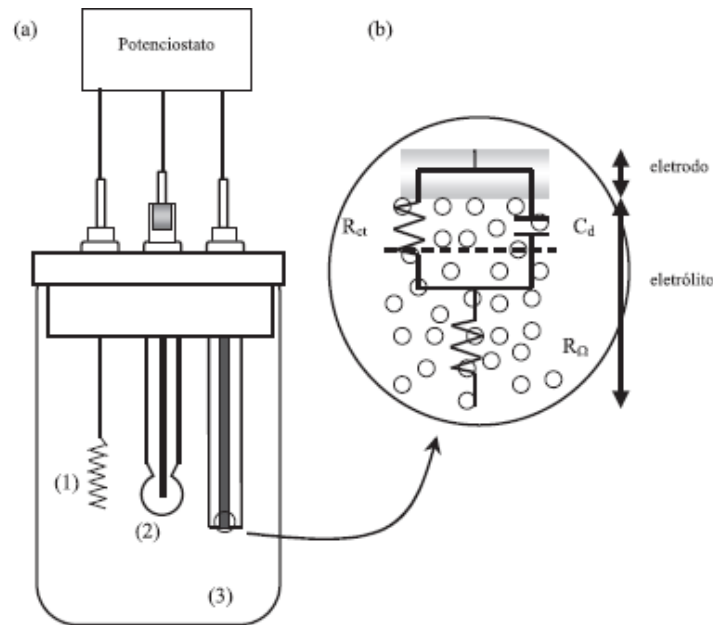


Figura 17 - Representação esquemática de célula eletroanalítica de três eletrodos; (b) representação esquemática de um circuito Randles.
Fonte: Damos, Mendes e Kubota (2004)

As impedâncias real (Z') e imaginária (Z'') para sistemas como representados em 17b, tem-se:

$$Z' = R_\Omega + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{ct}^2} \quad \text{e} \quad Z'' = \frac{\omega C_2 R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{ct}^2} \quad (3)$$

2.16 Potencial de Circuito Aberto (Eca)

A imersão de um metal em uma solução eletrolítica estabelece formação de íons na solução e permanência de elétrons dentro do metal, criando um campo elétrico na solução que após equilíbrio ou estado estacionário caracteriza-se por uma distribuição homogênea de cargas. Como consequência, ocorre uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de equilíbrio eletrodo. Se este potencial é medido em relação a um

eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados é denominado potencial de circuito aberto (OCP). A determinação desse potencial é dada pela intersecção das curvas de polarização anódica e catódica (WOLYNEC, 2003; SILVA, 2013).

A medida do potencial de corrosão do circuito aberto é uma técnica eletroquímica importante e amplamente utilizada no monitoramento do potencial de corrosão ao longo do tempo dos sistemas eletroquímicos. Esta técnica é baseada em mecanismos de corrosão e fornece informações sobre o processo corrosivo, bem como uma possível proteção à superfície metálica.

2.17 Polarização

Quando um metal está em equilíbrio com uma solução que contenha seus próprios íons, reações eletroquímicas de oxidação e redução se desenvolvem com a mesma velocidade i_0 (corrente de troca), originando uma situação de estado estacionário (ou equilíbrio), denominado dupla camada. Esta dupla camada implica em distribuição de cargas elétricas na interface eletrodo/solução, gerando uma diferença de potencial, que pode ser aferido através do eletrodo padrão de Hidrogênio. Caso ocorra uma interferência de corrente, de potencial ou variação de concentração no eletrodo, o potencial de equilíbrio do metal sofrerá alteração. A este desvio de equilíbrio estabelecido denomina-se polarização e a medida de sua extensão é a sobretenção.

A inércia de um sistema em desencadear fenômenos eletroquímicos, recebe o nome de resistência de polarização (R_p). Deste modo, quanto maior for a resistência à polarização, ou seja, quanto menos o processo eletroquímico de corrosão se desenvolve, menos intensas serão as velocidades de corrosão.

A resistência de polarização (R_p) é a resistência elétrica que resulta de reações eletroquímicas decorrentes da passagem de corrente elétrica através da interface eletrodo/eletrólito, cuja função é dificultar a passagem de corrente elétrica, limitando sua intensidade através de uma resistência elétrica, distribuindo-a aos demais componentes e pode ser definida de acordo com a equação 4.

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (4)$$

Em que, ΔE é a variação do potencial aplicado e Δi é a corrente de polarização.

As curvas de polarização experimentais são obtidas quando há imposição, através de um potenciostato, de um potencial diferente do potencial de corrosão (E_{corr}) livre do metal em análise e a partir daí registram-se os incrementos de corrente originados da polarização imposta, desta forma é possível avaliar o comportamento do metal em função da mudança no potencial e a corrente de corrosão. A partir desses dados, traça-se um gráfico de potencial versus corrente, denominado curva de polarização, Figura 18, que simboliza o resultado de reações anódicas e catódicas que ocorrem sobre o eletrodo, tornando-se ferramentas importantes na investigação de processos corrosivos, permitindo a quantificação da taxa de corrosão, declives de Tafel entre outros parâmetros eletroquímicos (MANSFELD et al., 1994; WOLYNEC, 2003).

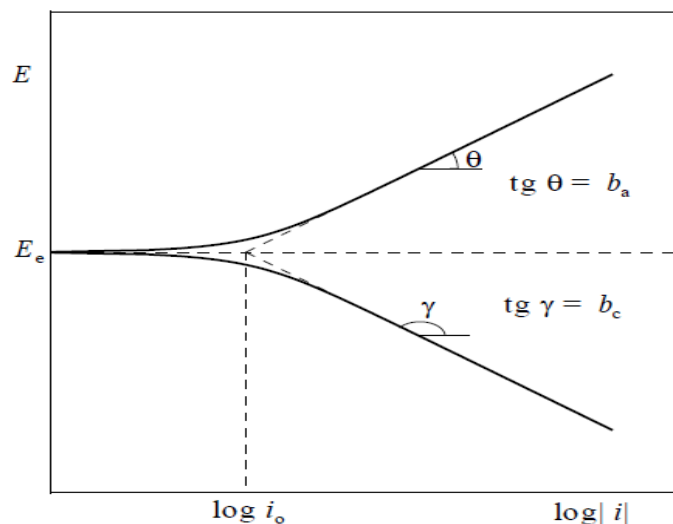


Figura 18 - Curva de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c).
Fonte: Wolyneec (2003).

2.18 Condutividade elétrica dos SME's(k)

Medidas de condutividade elétrica, k , apresentam-se como um importante meio na determinação de domínios contínuos aquosos ou oleosos em um sistema microemulsionado (FERRARI; SOUZA, 2009).

Para análises mais aprofundadas do estudo, foi realizado um estudo da condutividade elétrica dos sistemas microemulsionados. Esta propriedade está correlacionada com os tipos de microestruturas presentes no meio podendo caracterizar uma possível migração de cargas elétricas no interior do meio analisado (WASAN, 1998; GANESH; LAKSHMINARAYANAN, 2010). A equação 1 indica que a condutividade depende da

viscosidade e da permissividade do meio. Em que K é a condutividade, ε é a permissividade do solvente e η é a viscosidade do solvente.

$$k = \frac{\varepsilon}{\eta} \quad (5)$$

Avaliar o comportamento do sistema microemulsionado como inibidor de corrosão no aço;

Verificar possíveis alterações na microestrutura do aço carbono promovidas pelo sistema microemulsionado em função do tempo de exposição.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Material metálico utilizado

Nos experimentos foi utilizado o aço carbono 1020, fornecidos pelo Laboratório de Solidificação e Usinagem da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). O aço carbono foi usado na forma de chapa. Esses corpos de prova tiveram sua superfície tratada em uma politriz, com lixas d'água de SiC, as quais foram lixadas a partir da lixa mais grossa até a mais fina, ou seja, da 600 mesh até a 1200 mesh, sendo posteriormente, lavadas em acetona, enxaguadas com água deionizada e secas com ar quente para serem usadas nos ensaios eletroquímico em diferentes sistemas microemulsioados com biodiesel puro de babaçu.

3.2 Síntese do biodiesel Babaçu

As amostras do biodiesel puro de babaçu (BBM100) utilizadas neste trabalho foram cedidas e preparadas no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão (LPQA), seguindo procedimentos experimentais propostos em estudo realizados por Santos (2008). Nesta síntese, além do óleo de babaçu comercial, foram também empregados os seguintes reagentes de grau de pureza P.A.: metanol (Merck P.A., pureza 99,8%) e o catalisador hidróxido de potássio (Merck P.A., pureza 84,5%). Através da reação de transesterificação alcalina do óleo de babaçu comercial, os ésteres metílicos foram obtidos.

Os ésteres formados foram separados da glicerina após um dia de decantação, observando-se neste período um sistema bifásico em que as fases apresentam coloração e densidades distintas: a fase de cor mais clara, de volume maior e menos densa, corresponde aos ésteres formados e outra mais densa e escura (glicerina). Após a separação da glicerina, o biodiesel é lavado com solução de ácido clorídrico (HCl) 1%, efetuando-se em seguida lavagens sucessivas com água deionizada até que o pH se aproxime de 7, sendo que a cada adição da solução ácida ou água, a mistura foi deixada em repouso por 30 minutos.

3.3 Caracterizações do biodiesel Puro de Babaçu

A caracterização do biodiesel, utilizado neste trabalho, foi realizada pelo grupo de pesquisa do LPQA, coordenado pela da Prof^a Maira Ferreira. Essa caracterização foi efetuada durante o estudo sobre a construção de diagrama de fases pseudoternários utilizando biocombustíveis (SOUZA, 2013). Foram observados parâmetros, tais como: cor, teor de metanol, ponto de fulgor, viscosidade, índice de iodo, estabilidade oxidativa e índice de acidez. Essas análises objetivaram a avaliação da qualidade do biodiesel e seguiu métodos da Resolução da Agência Nacional de Petróleo Biocombustíveis e Gás Natural 14/2012; da *American Society for Testing and Materials* D1298 e D130, da Associação Brasileira de Normas e Técnicas NBR 1041 e da Norma Europeia ISO 1411 e 1412. Abaixo estão descritos os parâmetros analisados.

- Densidade: medida realizada em densímetro Anton Paar DMA 4500.
- Ponto de Fulgor: usou-se o equipamento *Nerzoo Ensky-Martens HFP 360*. Classicamente aplica-se uma chama padronizada na amostra de biodiesel que fica confinada em um vaso fechado e submetido ao aquecimento controlado. O ponto de fulgor é a temperatura em que os vapores gerados da amostra se inflamam.
- Teor de Metanol: o teor de metanol foi medido com *Cromatógrafo Gasoso Varian 450 GC*, este é equipado com uma coluna capilar de gás de arraste Hélio, utilizando um detector de ionização de chama. Uma parte da fase gasosa de um recipiente hermeticamente fechado contendo a amostra estabilizada a 80°C é injetada no cromatógrafo, o isopropanol foi usado para calibração interna.
- Espectrometria de Infravermelho: feito em *Thermo Scientific Nicolet IR200 FT-IR*.
- Índice de Acidez: para o índice de acidez prepara-se o titulante: 0,56 g de hidróxido de potássio e solubiliza em 250 ml de isobutanol, para à padronização coloca-se 50 ml de água e 4 ml de biftalato em um erlenmeyer e titula-se, para titular as amostras coloca-se no erlenmeyer 50 ml de isobutanol, 2g da amostra e 2 gotas de fenolftaleína.
- Estabilidade Oxidativa: o equipamento utilizado foi o *Metrohm Biodiesel Rancimat 873* que deve estar estabilizado a 110 °C. Nos tubos colocam-se 3g da amostra e 50 ml de água e cautelosamente conectam-se os capilares. Para a lavagem usa-se Extran, que deve ficar em contato por um dia, depois se enxagua, passa-se etanol e depois água.
- Viscosidade Cinemática: para esta medida foi utilizado o viscosímetro *Nerzoo*

Visco Bath hvb 328. Estabiliza-se a máquina em 40 °C coloca-se 10 ml da amostra em um capilar viscosímetro e com uma pera eleva-se o nível da amostra até a segunda marcação e com um cronômetro contabilizam-se os segundos até a amostra passar da outra marcação, multiplica-se os segundos pela constante 0,008275 mm²/s² então a viscosidade é dada em mm²/s².

3.4 Análises do biodiesel metílico de Babaçu

O biodiesel BBM100 elaborado e caracterizado no Laboratório de pesquisa em Química Analítica – LPQA, pelo grupo pesquisa da Prof. Dra. Maira Ferreira, apresentou um rendimento de 96% em relação à quantidade de óleo utilizada. Parâmetros como cor, teor de metanol, ponto de fulgor, viscosidade, índice de iodo, estabilidade oxidativa e índice de acidez, foram analisados a fim de avaliar a qualidade do biodiesel produzido. Quanto aos parâmetros de qualidade analisados, estes seguiram as normas estabelecidas pela Resolução nº 07 de 2008 propostas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Padrões de Qualidade do Biodiesel BBM-100

CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL BBM - 100			
CARACTERÍSTICAS	BBM-100	LIMITE ANP	MÉTODO
Aspecto	Límpido e sem particulados	Límpido e isento de impurezas	RANP07/08
Metanol e Etanol	0,01% de massa	< 0,20	RANP07/08
Massa específica	0,875 g/cm ³	850-900 a 20 °C	ASTMD1298
Viscosidade cinemática a 40 °C	3,420 mm ² /s	3,0-6,0	ABNTNBR 10441
Ponto de fulgor	118 °C	100	ASTM D93
Índice de iodo	29,9 mg/100g	<120 g I ₂ /100 g	ENISO1411
Estabilidade à oxidação a 110 °C	24h	6	EM 14112
Índice de acidez	1,12 mgKOH/g	<0,5	RANP07/08
Corrosividade ao cobre 50 °C, Max.	1	1	ASTM D 130

Fonte: LPQA

Diante da análise dos resultados de caracterização físico-química e do estudo da espectroscopia de infravermelho a que foi submetido o BBM-100, o grupo do LPQA concluiu que a amostra do BBM-100 encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP 14/2012.

3.5 Formulação das amostras dos SME's

Para os ensaios eletroquímicos fez-se necessário o uso de sistemas microemulsionados - SME's, uma vez que o biodiesel puro de babaçu apresenta elevada viscosidade e baixa condutividade. Um teor de óleo elevado compromete à aplicação das técnicas eletroquímicas, pois o sistema comporta-se de modo altamente resistivo à aplicação das técnicas eletroquímicas, dificultando, desta forma, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Considerando esse comportamento e o fato de que o SME do tipo óleo em água (O/A) e bicontínuos têm maior condutividade que às do tipo água em óleo (A/O) foram preparadas amostras de SME bicontínuos com os álcoois etanol, isopropanol e butanol que possuem cadeia carbônica curta e desta forma conferem maior condutividade elétrica e menor viscosidade ao sistema (RIOS, 2011).

Para a determinação das medidas de massa de cada constituinte formador dos SME's, utilizou-se um diagrama de fase pseudoternário padrão em que os eixos x, y e z, representam respectivamente, os componentes: razão cotensoativo/tensoativo (C/T); biodiesel; água, conforme Figura 19. Neste diagrama cada interseção na região interior do diagrama representa um ponto de um possível SME.

Os diagramas de fases pseudoternários foram obtidos com o objetivo de identificar as regiões de SME. Na elaboração dos diagramas de fases, usou-se o software Origin. As linhas de fronteiras que delimitam a região de SME's bifásicos ou trifásicos foram desenhadas, pontilhadas e representam uma estimativa entre o limite das fases.

Três cotensoativos de cadeia carbônica curta (etanol, isopropanol e butanol) foram utilizados no preparo das amostras com o objetivo de comparar qual forneceria melhores resultados para o estudo, na razão $C/T=2$ cotensoativo/tensoativo. Na Figura 19, são apresentados os diagramas de fase obtidos em composições diversas na razão $C/T=2$ para os sistemas micromulsionados SM1, SME2 e SME3.

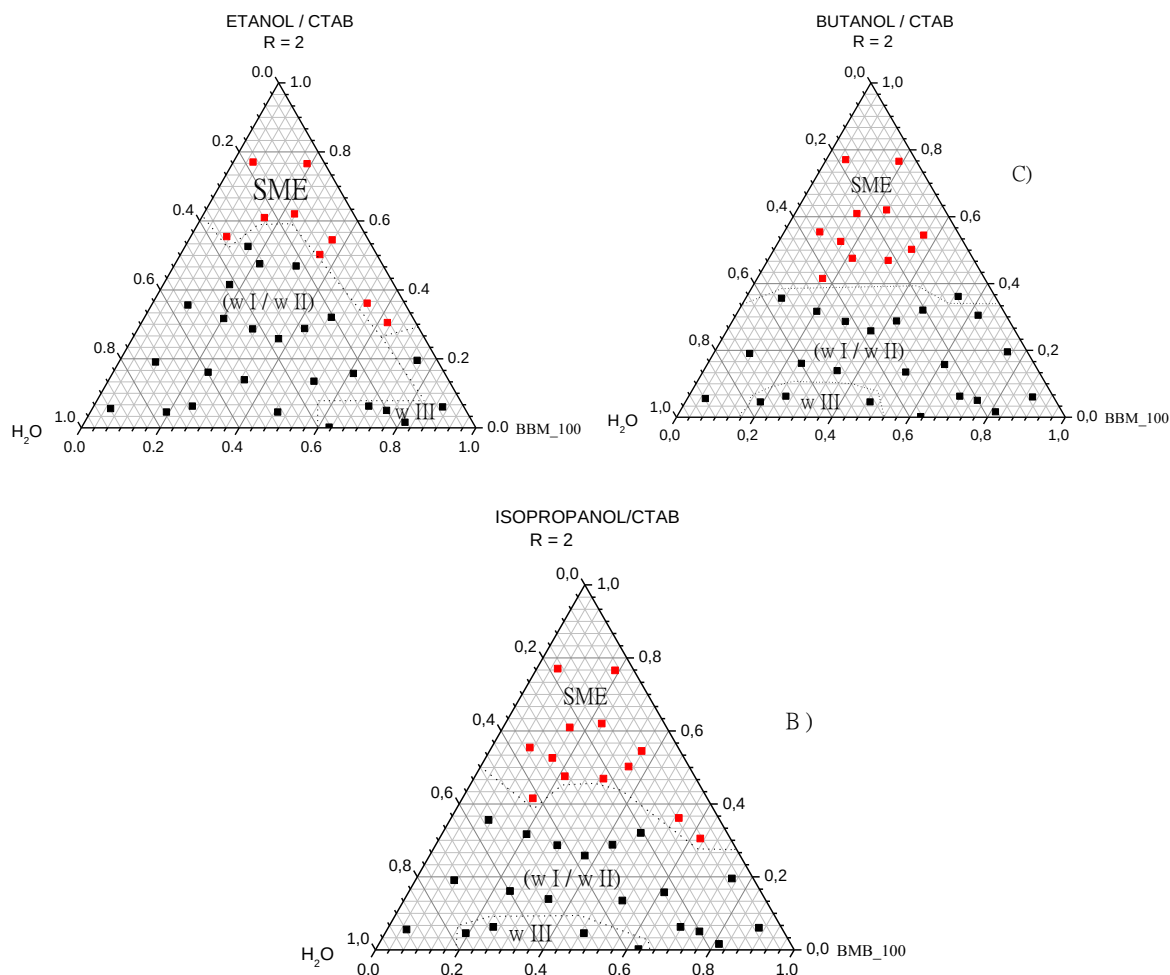


Figura 19 - Diagramas de fases pseudoternários dos sistemas microemulsionados: a) SM1, b) SM2 e c) SM3, constituídos de água, BBM-100 em diferentes razões C/T. Amostras de microemulsão (■). Amostras bifásicas e trifásicas (■).

Após a obtenção do diagrama de fase pseudoternário, utilizou-se cada ponto, contido em seu interior para a preparação experimental dos SME's. Esses pontos foram resultantes das interseções de diagonais traçadas no interior do diagrama. Posterior a este procedimento, enumerou-se cada ponto, observando-se as massas de cada componente (biodiesel metílico de babaçu, água deionizada, tensoativo iônico brometo de hexadeciltrimetamônio - CTAB e os cotensoativos etanol, isopropanol e butanol) dos possíveis SME's que deveriam ser pesadas e misturadas.

Em seguida, cada sistema foi homogeneizado tendo permanecido em repouso por uma semana, a fim de verificar aqueles que formaram SME. Nos diagramas de fases estes pontos estão marcados em vermelho, conforme Figura 20. Entretanto, os SME's de razão 2 proporcionaram melhores resultados eletroquímicos quando comparados aos de razão 0,5 e 1,5.

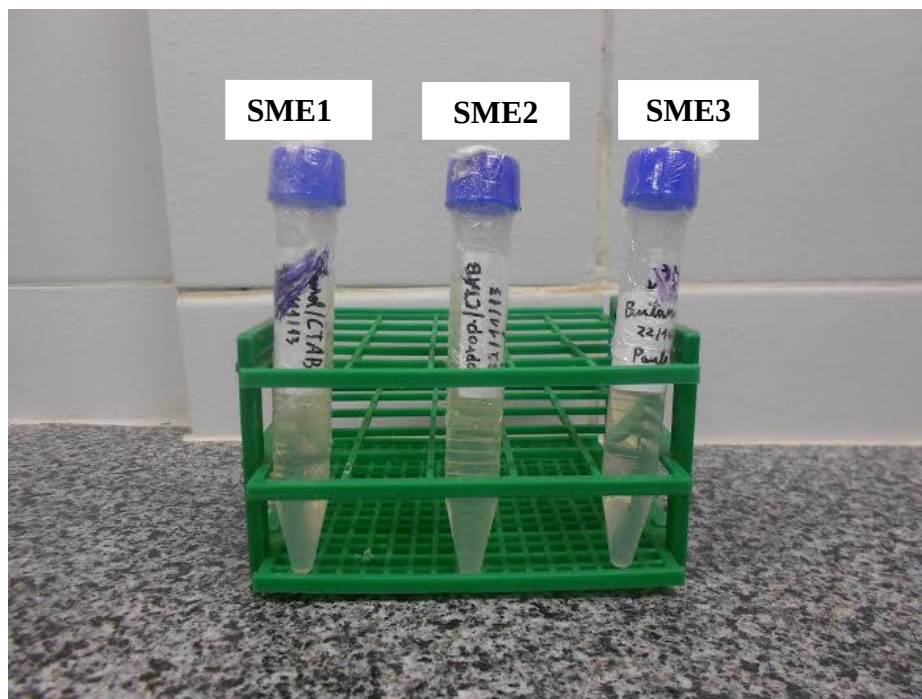


Figura 20 - Amostras dos sistemas microemulsionados usados nos ensaios eletroquímicos.

Após este procedimento, as amostras dos sistemas microemulsionados foram deixadas em repouso durante uma semana a 25°C, objetivando comprovar quais amostras de fato havia resultado em SME's através de mudanças em seu aspecto físico, como cor, opacidade etc.

Quanto à separação de fases dos SME's foram preparadas conforme composição mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição percentual dos SME's bicontínuos preparados com cotensoativos etanol, isopropanol e butanol.

COMPONENTES DOS SME's	COMPOSIÇÃO
Óleo	20%
Água	20%
Tensoativo/Álcool	40%

3.6 Ensaios eletroquímicos

Com o objetivo de avaliar a influência dos SME's com biodiesel puro de babaçu (BBM 100) na corrosão do aço carbono 1020, procederam-se ensaios de Potencial de Circuito Aberto (Eca), Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE) e Polarização.

Antes dos ensaios eletroquímicos, as amostras do aço carbono foram limpas, conforme procedimento descrito anteriormente. Em seguida, a amostra do aço carbono (eletrodo de trabalho) foram mantidas em contato com 5 mL de SME numa célula

eletroquímica de vidro, juntamente com um contra eletrodo retangular de Platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl, conforme representado na Figura 21. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 302 N, acoplado a um computador para registro de dados de EIE através do software FRA (Análise de Resposta em Frequência) e registro dos dados de Eca e Polarização através do software GPES (General Purpose Electrochemical System).

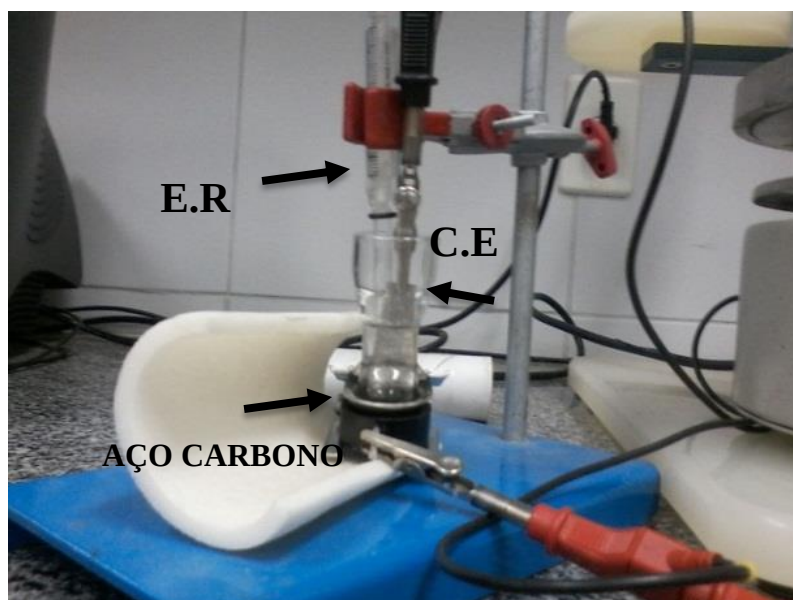


Figura 21 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

3.6.1 Ensaio de potencial de circuito aberto (Eca)

As medidas de Potencial de Circuito Aberto (Eca) foram obtidas para um tempo de 1800 seg. Este tempo foi suficiente para analisar o potencial do aço carbono bem como a estabilidade do sistema eletroquímico, proporcionando as melhores condições para o estudo de impedância eletroquímica e polarização (SHAHABUDDIN et al., 2012).

3.6.2 Ensaio de (EIE)

A técnica de EIE é utilizada nos estudos sobre corrosão por fornecer dados que auxiliam na caracterização da interface metal/solução do sistema, mediante uma perturbação no meio eletroquímico (AQUINO, 2012; BORGES, 2011).

Neste estudo, as medidas de impedância eletroquímica foram conduzidas com o campo de frequência entre 10^4 a 10^{-2} Hz com taxa de aquisição de dados de 10 pontos/década e com amplitude de perturbação de 15 mV em potencial de circuito aberto (Eca). Todas as

medidas foram realizadas a temperatura ambiente de $26^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ com área exposta do aço carbono de $1,00 \text{ cm}^2$.

3.6.3 Ensaio de Polarização

Os ensaios de polarização foram conduzidos com uma taxa de varredura de 2 mV/s de $-0,9\text{V}$ para $+0,5\text{V}$ em relação ao potencial de circuito aberto. Usando o sistema automático de aquisição de dados GPES, as curvas de Tafel foram plotadas e a taxas de corrosão dos potenciais de corrosão, eram estimados pelo método de extrapolação Tafel.

3.7 Ensaio de Condutividade elétrica dos SME's (k)

Medidas de condutividade apresentam-se como um importante meio na determinação de domínios contínuos aquosos ou oleosos em um SME (FERRARI; SOUZA, 2009). Para análises mais aprofundadas, foi realizado um estudo da condutividade elétrica dos SME's. Esta propriedade está correlacionada com os tipos de microestruturas presentes no meio podendo caracterizar uma possível migração de cargas elétricas no interior do meio analisado (WASAN, 1998; GANESH; LAKSHMINARAYANAN, 2010). As medidas de condutividade dos SME's foram realizadas em condutivímetro modelo Metrohn, modelo 712, calibrado com padrão de condutividade solução de KCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,3 \text{ }\mu\text{S/cm}$ a 25°C a fim de observar possíveis mudanças na condutividade dos SME's. A equação 1 indica que a condutividade depende da viscosidade e da permissividade do meio. Em que K é a condutividade, ϵ é a permissividade do solvente e η é a viscosidade do solvente.

$$k = \frac{\epsilon}{\eta} \quad (1)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises dos ensaios de condutividade elétrica dos SME's (k)

Com os resultados das análises de condutividade elétrica dos sistemas microemulsionados, foi possível estabelecer diagramas de condutividade, conforme apresentado na Figura 22.

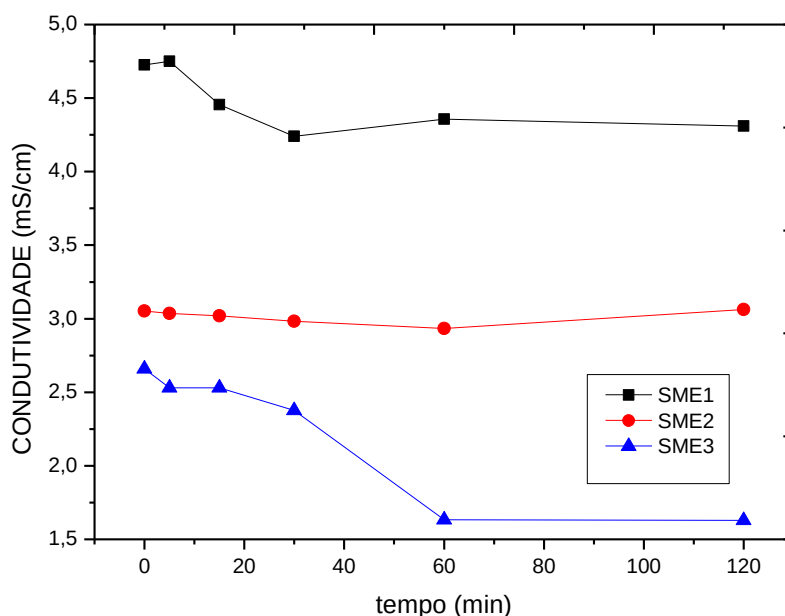


Figura 22 - Condutividade elétrica em mS/cm versus tempo em minutos obtidos para os SME's

De maneira geral, observa-se uma diminuição na condutividade dos sistemas microemulsionados com o aumento do tempo de imersão. A esta diminuição na condutividade pode-se relacionar o tamanho da cadeia carbônica dos referidos álcoois. De acordo com a Figura 22, verifica-se que os valores de condutividade do SME1, são maiores que os dos sistemas SME2 e SME3 em todos os valores de tempo na faixa avaliada. Não se pode descaracterizar a interferência da água para justificar a maior condutividade do SME1, uma vez que os três sistemas microemulsionados são bicontínuos, pois contêm tanto óleo e água como fases contínuas (BALLOTE et al., 2009). Entretanto, tal situação pode ser explicada pelo fato de o Etanol/CTAB apresentar uma região de maior polaridade em sua estrutura molecular, deste modo, pode-se apresentar o etanol (álcool de cadeia curta) como cotensoativo que provavelmente sinaliza maior solubilidade na fase aquosa, sendo este um dos fatores determinantes para o aumento da condutividade. Para o butanol/CTAB, observa-se menor condutividade, quando comparada aos sistemas SME1 e SME2, isto explicado pela

maior viscosidade e menor solubilidade do cotensoativo butanol em água. Conforme Figura 22, pode-se observar uma súbita diminuição na condutividade do sistema SME3 a partir do tempo de 60 minutos.

4.2 Resultados dos ensaios de Potencial de circuito aberto Eca

Estão apresentados na Figura 23 os Eca obtidos para os diferentes SME's em função do tempo. Observa-se que os três sistemas microemulsionados (SME1, SME2 e SME3) apresentaram valores negativos ao longo do tempo de imersão. Tal comportamento indica que as reações de oxidação do metal estão se sobrepondo às de redução (GENTIL, 1996; WOLYNEC. 2003).

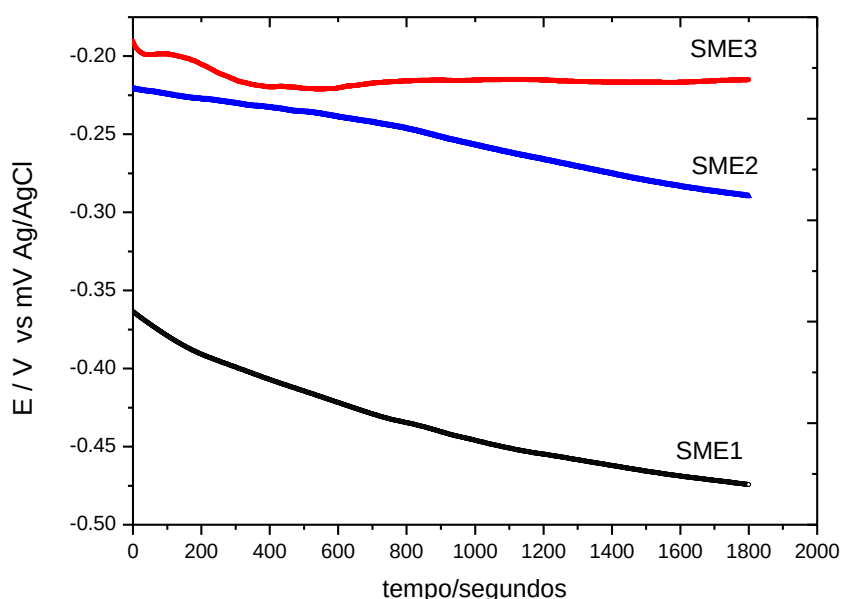


Figura 23 - Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão obtidas para o aço carbono nos sistemas microemulsionados.

A partir de 1200 segundos, pode-se observar que o sistema apresentou pequenas variações de potencial, mas mantendo o potencial sempre negativo, como é observado na Figura 23. Pode-se ainda observar que os sistemas SME2 e SME3 atingiram o estado estacionário após 1800 segundos, sendo que o SME1 continua diminuindo o seu valor de potencial. Não foi observado nenhum processo de corrosão generalizada no aço carbono durante e após o ensaio de potencial de circuito aberto.

Pode-se observar que existe uma relação entre os resultados de Eca com os de condutividade elétrica, Figura 22. Dos três sistemas microemulsionados, SME3 apresentou a menor condutividade, o que pode ser confirmado através dos resultados de Eca em que este

sistema demonstrou um potencial menos negativo, ou seja, mais nobre, sinalizando uma possível formação de camada passiva no aço 1020. De maneira análoga para os SME1 e SME2, temos que quanto maior a condutividade, menor o Eca.

4.3 Análises das medidas Impedância eletroquímica

4.3.1 Teste de Kramers - Kronig

A validação dos dados de impedância para o aço carbono 1020, nos domínios da frequência de 10^4 a 10^{-2} Hz, foi realizada através do teste de Kramers Kronig. Neste teste os valores de dispersão da parte real e imaginária estão em função da faixa de frequência utilizada. Valores de dispersão inferiores a 5% são aceitos como normais.

Na figura 24(b) estão representados os erros em percentagens para as partes real e imaginária do SME2. Para a componente real os erros apresentaram mínimo em torno de 0,5% e máximo próximo de 4%, para altas e baixas frequências. Para a componente imaginária as percentagens de erro oscilaram em 3%, tendo mínimo de em torno de 1% e máximo de 4%. A Figura 24(c) apresenta os resultados para o SME3. Observa-se que para a componente real em frequências abaixo de 10^2 Hz, as percentagens de erros oscilaram próximas a 0,25% com valor máximo próximo de 1,25% e mínimo de 0,25%. Já para a parte imaginaria, os erros ficaram em torno de 0,5%, tendo máximo de 1,5% e mínimo próximo a 0%. A Figura 24(c) demonstra os resultados para o SME1. A análise dos resultados é semelhante àqueles da Figura 24(a), considerando – se a parte real. Para a parte imaginaria podemos observar que em altas ou baixas frequências, as percentagens de erro oscilaram próximo de 2%, tendo mínimo em torno de 0,25%.

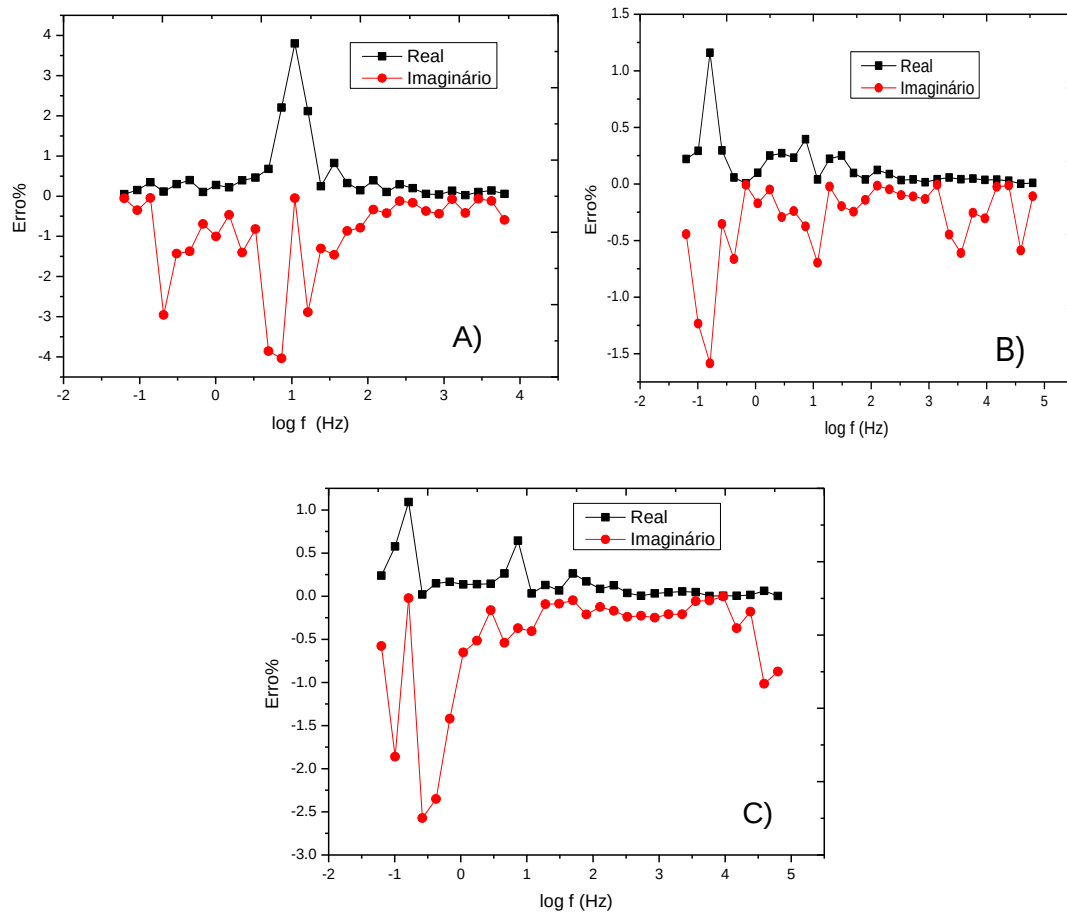


Figura 24 - Validação das medidas eletroquímicas para o aço carbono 1020 em sistemas microemulsionados, a) SME1, b) SME2 e c) SME3, todos com amplitude de 15mV.

4.3.2 Ensaios de EIE

Nas figuras 25 a 27 são apresentados os resultados de impedância eletroquímica obtidos para o aço carbono 1020 em diferentes SME's (Etanol/CTAB, Isopropanol/CTAB e Butanol/CTAB) contendo biodiesel de babaçu, água em C/T=2.

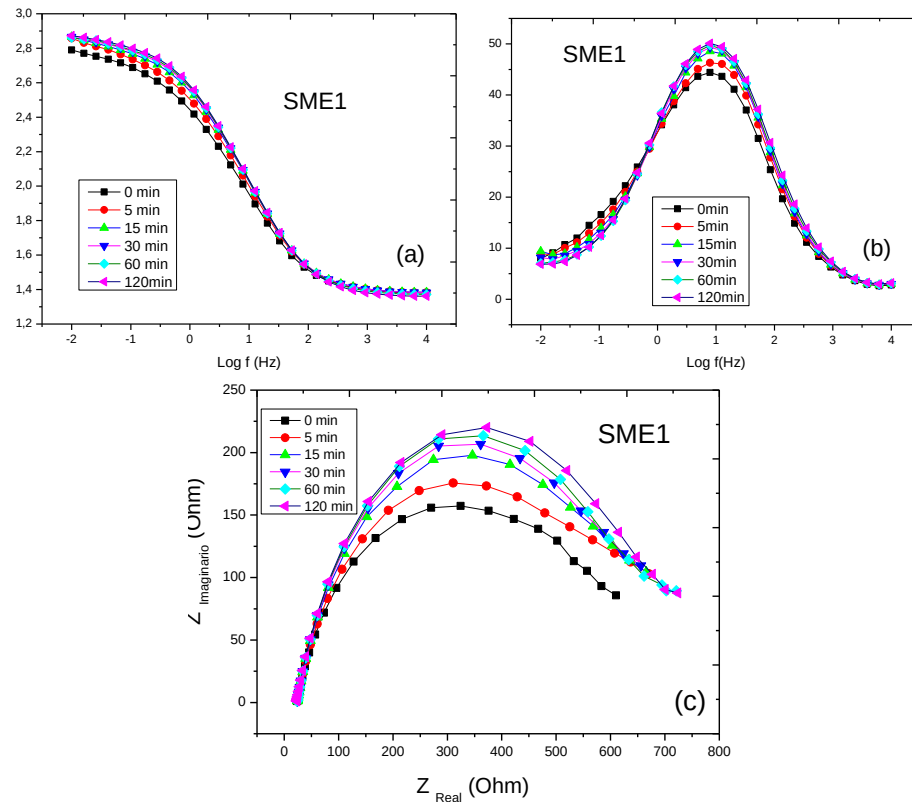


Figura 25 - Diagramas de bode (a e b) e Nyquist (c) obtidos para o aço carbono 1020 em meio sistema microemulsionado com Etanol/CTAB.

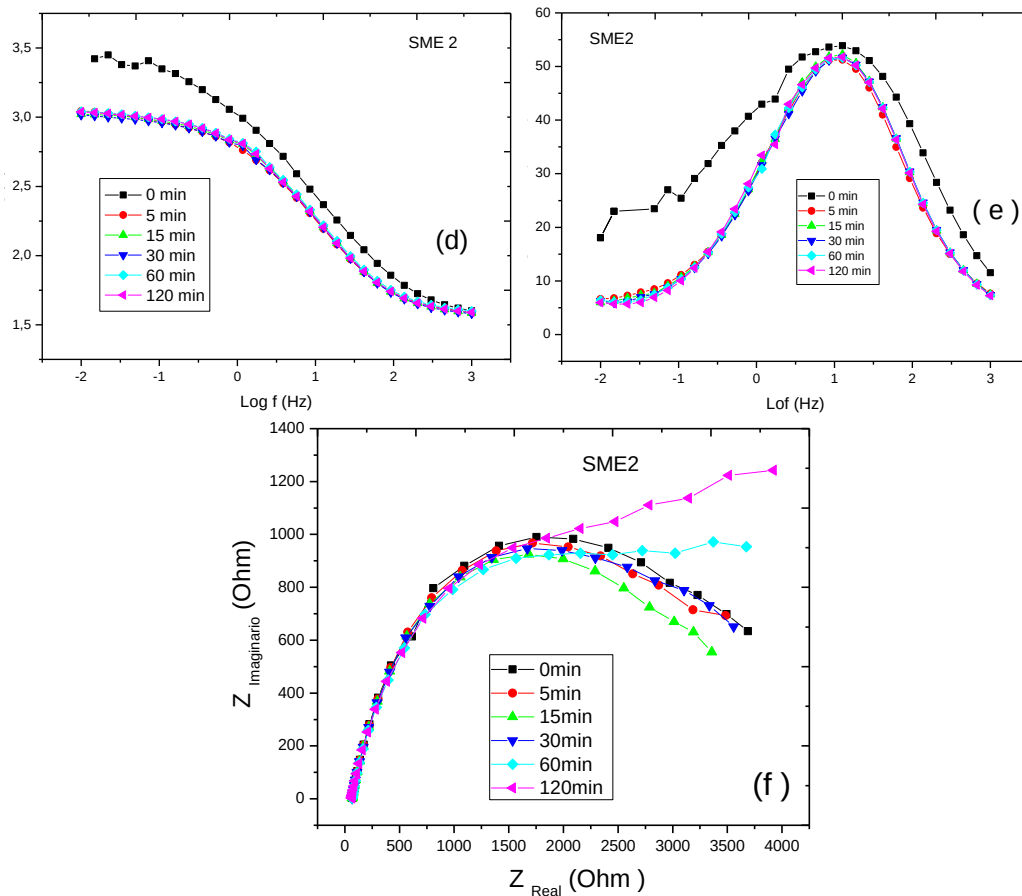


Figura 26 - Diagramas de bode (d e e) e Nyquist (f) obtidos para o aço carbono 1020 em meio sistema microemulsionado com Isopropanol/CTAB.

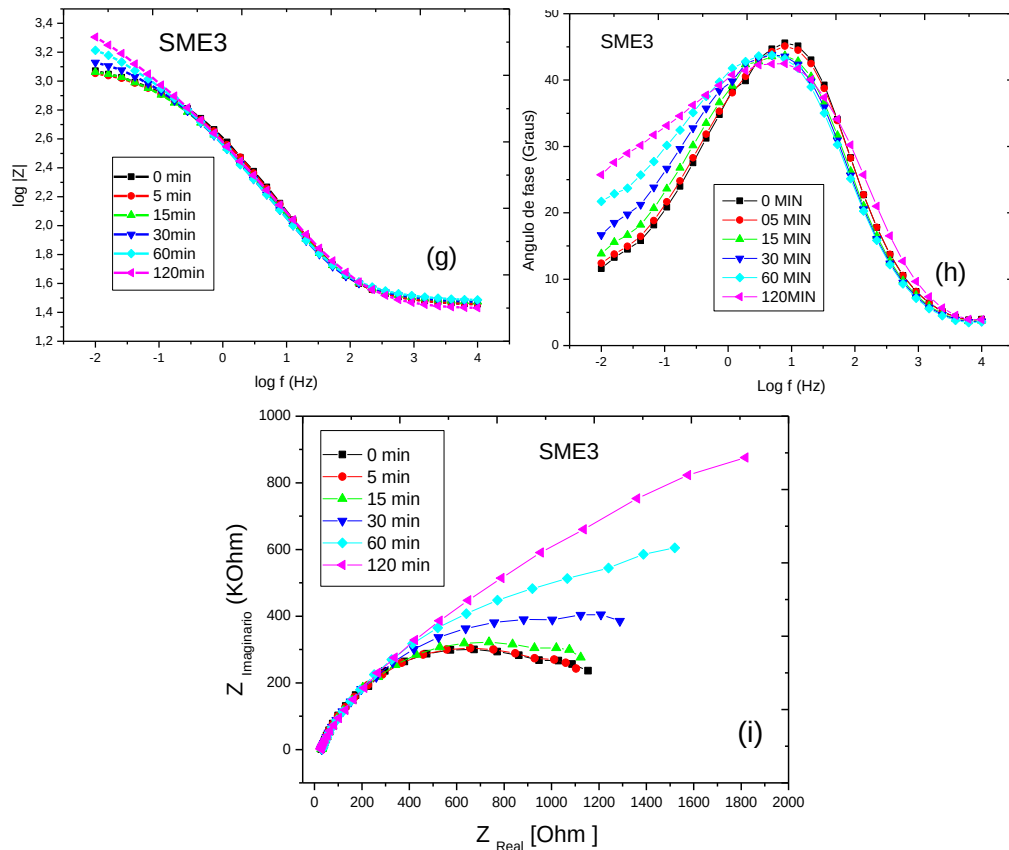


Figura 27 - Diagramas de bode (g e h) e Nyquist (i) obtidos para o aço carbono 1020 em meio sistema microemulsionado com Butanol/CTAB.

Nas figuras 25c e 26f, observa-se que os diagramas de Nyquist para as amostras SME1 e SME2 apresentaram uma forma semelhante, com pequenas variações no arco capacitivo ao longo do tempo. Contudo pode-se visualizar que o arco capacitivo para o sistema SME2 mostra-se bem superior, implicando que o meio é menos corrosivo em relação ao sistema SME1 e estas observações podem ser confirmadas quando analisamos os resultados da condutividade elétrica (Figura 22) e os resultados de transferência de carga (Tabela 4). Pode-se perceber que o sistema SME2 possui menor condutividade e maior resistência de transferência de carga que o sistema SME1.

O aumento da capacitância, durante os tempos de imersão, possivelmente ocorre devido ao aumento da formação de um filme de óxido formado na superfície do aço. Esse comportamento foi observado por Silva (2009), que em seu trabalho de pesquisa, relata que tal comportamento é devido à presença de pentanol na composição das microemulsões que pode ser tão ou mais agressivo do que a água.

É possível verificar também, que para o sistema SME3, Figura 27i, a presença de um arco capacitivo que não se fecha para os tempos de 30, 60 e 120 minutos, apresentando um elevado valor de resistência, este comportamento foi observado por (ROBERTO, 2010), o

mesmo não ocorrendo com os sistemas SME1 e SME2. Esse comportamento caracteriza a formação de um filme protetor na superfície do aço carbono correspondendo a um semicírculo não perfeito, sugerindo a presença de pelo menos duas constantes de tempo, uma correspondente à relaxação da dupla camada elétrica e outra à presença de um intermediário adsorvido com o aumento do tempo, para esses sistemas.

À medida que o tempo de imersão aumenta é observado um aumento da componente real da impedância para os sistemas estudados. Também é observado que os valores de resistência R_{ct} de transferência de carga (isto é, o diâmetro do semicírculo) aumentam com o tempo de imersão. Disto pode-se sugerir um aumento na inibição à corrosão do aço com a formação de um filme sobre a sua superfície. Tal comportamento é mais acentuado para o sistema SME3, confirmando a ação inibidora desse sistema na superfície do aço carbono.

Analisando-se as curvas de Bode obtidas, é possível observar que o módulo de impedância aumenta para os três SMe's em contato com o aço 1020, tendo o seu maior valor para o sistema SME3. De modo geral, este comportamento indica um caráter protetivo que os SMe's proporcionam ao aço 1020.

4.3.3 Resistência à transferência de carga (R_{ct})

Como o objetivo de analisar o comportamento elétrico dos sistemas microemulsionados, com relação a uma possível formação de filme protetor, devido à adsorção de tensoativos, na superfície do aço carbono, além de verificar a resistividade dos sistemas microemulsionados, foram retirados dos diagramas de Nyquist valores de R_s (resistência da solução), Z_r (impedância real), que permitem determinar valores de R_{ct} (resistência de transferência de carga), através da equação abaixo.

$$Z_r = R_s + \frac{R_{ct}}{2} \quad (4)$$

R_s representa a resistência da solução e o Z_r , a impedância real, corresponde ao máximo da frequência (KAWACHI, 2002; OLLA; MONDUZZI; AMBROSONE, 1999).

Para determinar os valores de resistência à transferência de carga R_{ct} em cada tempo estudado, utilizou-se a resistência da solução R_s e a resistência do sistema Z_r (impedância real). Estes valores foram obtidos a partir da leitura de dois pontos distintos (1 e 30) do diagrama de Nyquist, Figura 25, para cada SME estudado neste trabalho e substituídos

na equação 4. A frequência de 1000 kHz (ponto 1) representa a resistência da solução e 1000 mHz, a impedância real (Z_r). Apenas para efeito de comparação, estão representados na Tabela 4, os valores destes parâmetros para os tempos 0, 60 e 120 minutos. Esta comparação possibilita verificar de modo geral que o sistema SME3 apresenta comportamento resistivo mais elevado quando confrontado aos sistemas SME1 e SME2.

$$Z_r = R_s + \frac{R_{ct}}{2} \quad (4)$$

Tabela 4 - Relação entre o tempo e a resistência nas frequências 10^3 kHz e 10^3 mHz obtidos para os sistemas microemulsionados.

SISTEMA MICROEMULSIONADO	TEMPO (MINUTOS)	R_s ohm	Z_R ohm	R_{CT} ohm
SME1	0	23,96	610	1172,3
	60	23,54	721	1394,7
	120	22,96	741	1436,1
SME2	0	3,909	1239	2470,2
	60	3,95	1095	2182,1
	120	3,861	1060	2112,33
SME3	0	28,55	1154	2250,9
	60	30,58	1520	2978,8
	120	26,93	1818	3582,14

Estão apresentados de forma comparativa na Figura 28 os valores R_{ct} em função do tempo, para os sistemas. É possível verificar nesta Figura 28, uma diminuição dos valores de R_{ct} até aproximadamente 20 minutos para o sistema SME3, depois disso os valores aumentam gradativamente com 120 minutos de imersão ficando em aproximadamente 3500 Ω . Esses resultados mostram que o sistema SME3 atua na diminuição da velocidade de corrosão do aço carbono 1020. Tal fato pode ser confirmado quando se observa através da Figura 25 que a impedância deste sistema aumenta com o tempo de estudo. A mudança complexa de comportamento pode ser atribuída, não somente às modificações nas propriedades elétricas do solvente, como também, na estrutura da interface metal-solução. Por outro lado, através da Figura 28, percebe-se que o sistema SME1 mostra-se um comportamento resistivo mais estável.

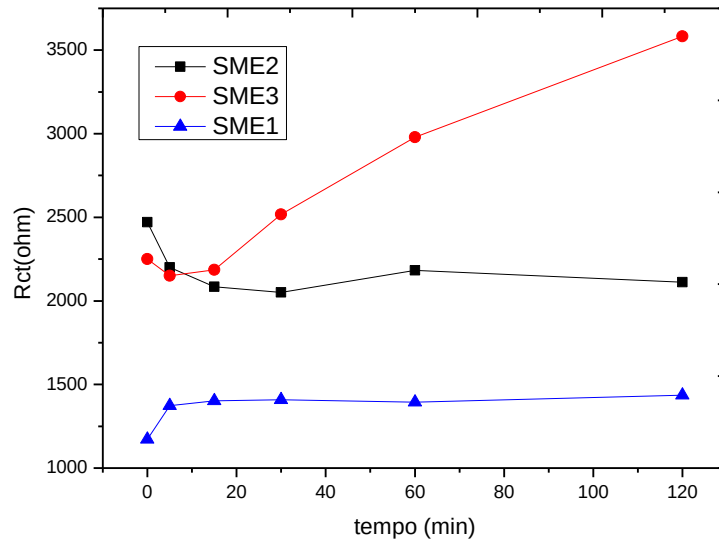


Figura 28- Resistência à transferência de carga, obtidos para o aço carbono 1020 em sistema microemulsionado em função do tempo de imersão.

Quando se analisa o gráfico de Nyquist da Figura 25, tem-se a mesma tendência observada para a R_{ct} , isto é, seus valores passam por um máximo e diminuem com o aumento de tempo de exposição, nos sistemas SME1 e SME2. O decréscimo termina quando o estado estacionário é atingido ou devido ao rompimento ou queda do filme.

4.3.4 Circuito elétrico equivalente do SME1

A aplicação da técnica de EIE permite analisar os resultados obtidos através de circuitos elétricos. A obtenção do circuito equivalente do SME1, a partir de ensaios de Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}), com uma amplitude de perturbação de potencial de 15 mV, na faixa de frequências de 10^4 Hz até 10^{-2} Hz, com dez pontos por década.

Nas Figuras 29 (a, b e c), estão representados os ajustes dos resultados experimentais de EIE para o SME1. Já na Figura 29 (d), tem-se a simulação do modelo de circuito elétrico equivalente para o sistema o SME3 com o ajuste dados experimentais de EIE, para uma descrição dos processos interfaciais, Figura 29 (a, b e c).

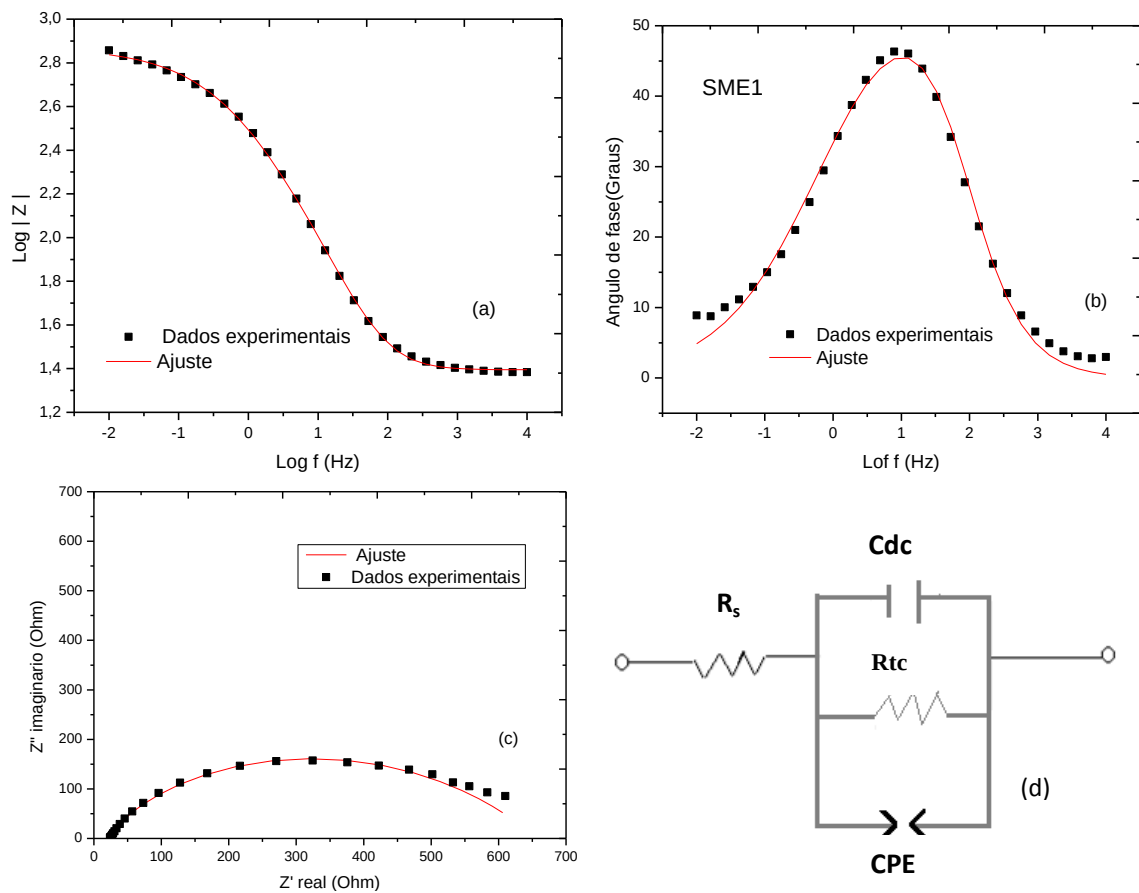


Figura 29 – Diagramas de Bode (a e b) e Nyquist (c) com os valores experimentais e curva de ajuste, obtidos com o software FRA e (d) simulado do circuito equivalente proposto, obtidos para o SME1 com Etanol/CTAB.

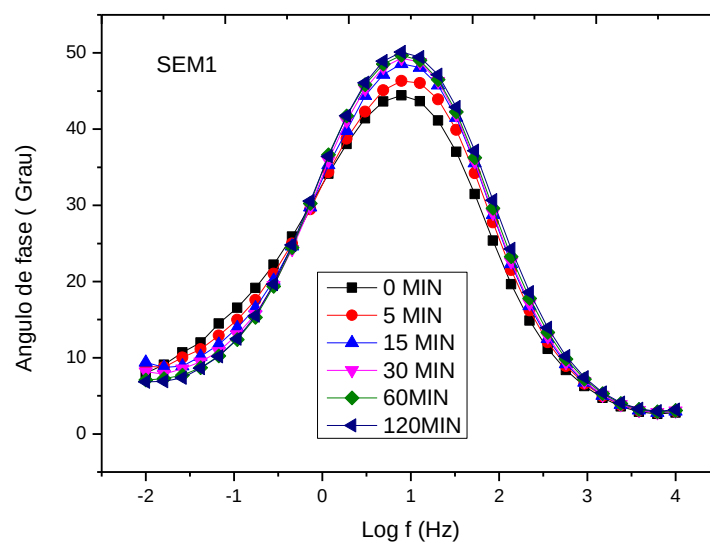


Figura 30 - Diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs log. da frequência (Hz), obtidos para o aço carbono no SME1, com amplitude de 15mV.

Esta simulação do circuito equivalente apresenta uma correlação com os dados experimentais em que a resistência da solução (R_s) está em série com a resistência à

transferência de carga (R_{tc}), com a capacitância da dupla camada (C_d) e um elemento de fase constante (CPE). Apesar de o sistema SME1 apresentar menor valor de R_{ct} quando comparado aos sistemas SME2 e SME3, conforme Tabela 4, pode-se perceber através da Figura 25 a capacitância aumenta com o tempo, evidenciando a formação de um filme, possivelmente constituído por produtos resultantes de uma oxidação inicial do aço carbono. Os elementos do circuito CPE e R_{tc} estão relacionados com caráter de proteção que o filme proporciona ao aço 1020, presença evidenciada pelo aumento do arco capacitivo. Observa-se também que, Figura 30, em regiões de baixas frequências a diminuição do ângulo de fase, demonstrando melhor condição de proteção à superfície metálica (RODRIGUES, 2012).

4.4 Análises dos estudos eletroquímicos de Polarização

Embora os resultados experimentais do ensaio de EIE sejam confiáveis, levantaram-se curvas de polarização para confirmação da tendência apresentada nos ensaios de EIE. A partir das curvas de polarização, utilizando-se do método de extrapolação das curvas de Tafel, obtêm-se dois parâmetros, a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{Corr}), que são importantes e que retratam a resistência à corrosão dos materiais. Nas figuras 31 (a, b e c) são apresentadas as curvas de polarização obtidas para o aço carbono nos sistemas microemulsionados SME1, SME2 e SME3.

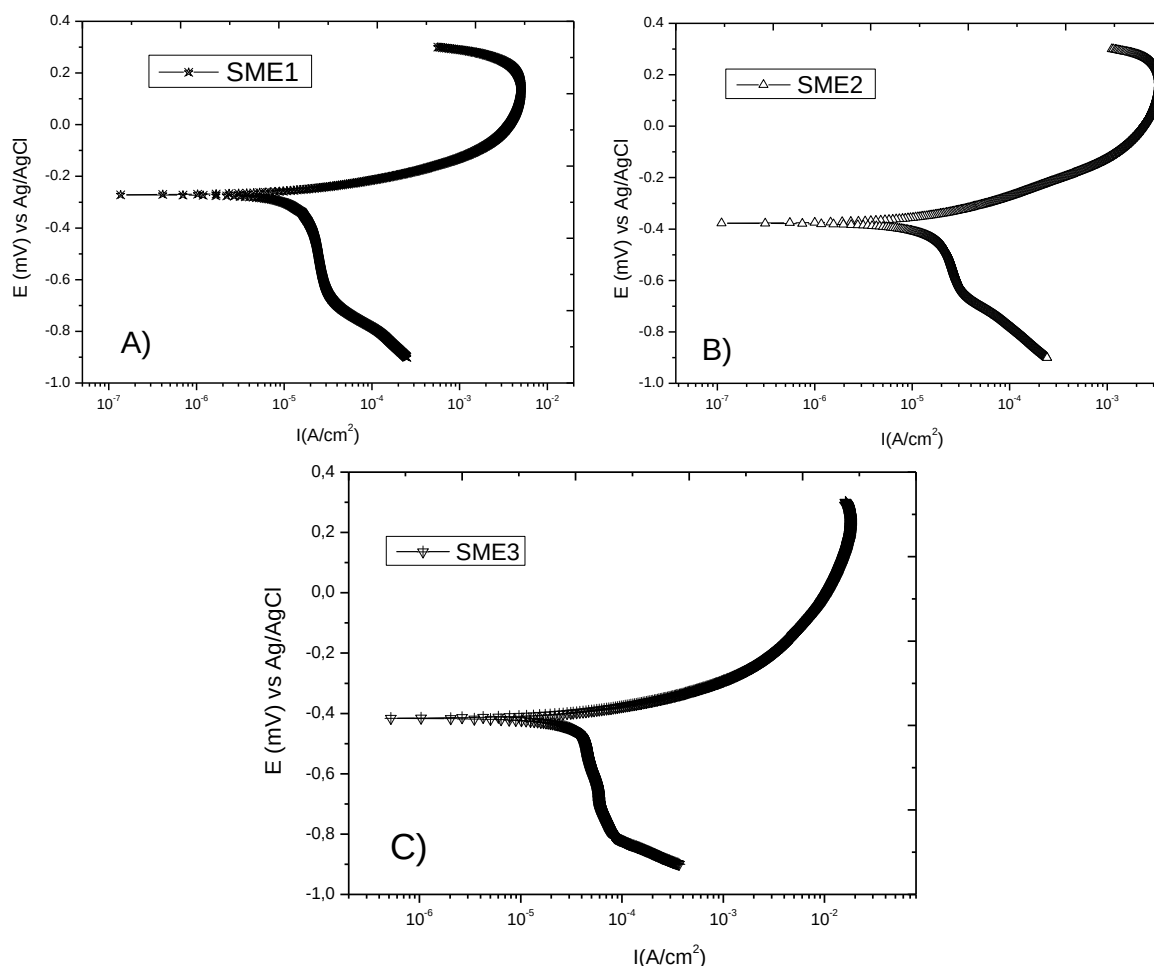


Figura 31 - Curvas de polarização obtidas para o aço carbono em meio sistemas microemulsionados: a) SME1, b) SME2 e c) SME3.

Nas figuras 31 (a, b e c), observa-se que o aço carbono SAE 1020 apresenta um comportamento mais nobre no sistema SME1, se comparado aos sistemas SME2 e SME3. Pode-se relacionar esse comportamento com as suas caracterizações químicas decorrentes dos processos cinéticos deste sistema, que proporcionam a formação de uma película fina de produtos de corrosão sobre a superfície do aço carbono. Essa película diminui o fluxo de elétrons para a interface eletrodo/eletrólito, garantindo um potencial mais nobre e aumentando a impedância do sistema, o que pode ser constatado através da Figura 25, em que observamos um aumento do arco capacitivo. O tensoativo CTAB passa a inibir a dissolução do metal e as reações de hidrogênio, tal comportamento é verificado por (BUENO, 2008).

A partir do balanço e interação entre I_{Corr} e E_{Corr} , verifica-se que a tendência de comportamento dos SME2 e SME3, apresentada nos ensaios de EIE, repete-se nos ensaios de polarização, as curvas de polarização mostram que há uma variação no potencial de corrosão e que há mudança nos valores de corrente de corrosão, indicando que ocorre inibição.

Observa-se também, que o SME3 apresenta o potencial de corrosão mais negativos comparado a curvas dos SME1 e SME2, em contra partida a curva de polarização do SME3, encontra-se mais polarizada, principalmente a curva catódica, o que significa que o potencial do metal se torna menos nobre, assim tem-se um suprimento de elétrons e a reação procederá no sentido de deposição catódica, ou seja, ele age inibindo as reações de hidrogênio. Dessa forma, verifica-se que o SME3, garante uma melhor resistência a corrosão ao aço em comparação com SME1.

5 CONCLUSÕES

A partir deste estudo inicial, é possível concluir que o biodiesel de babaçu produzido, encontra-se dentro das normas estabelecidas tornando-o uma amostra real do que é utilizado como combustível, validando aplicações deste estudo. As análises realizadas mostram que os sistemas microemulsionados apresentam-se estáveis podendo ser utilizadas por mais tempo. Entretanto, dos diversos sistemas microemulsionados àquele que apresentou melhores resultados de comportamento eletroquímico para o sinal de impedância eletroquímica foi de razão C/T=2.

Neste trabalho mostrou-se ainda que é possível formar sistemas microemulsionados clássicas de água, cotensoativo/tensoativo com o biodiesel de babaçu, bem como, utilizá-las como meio eletrolítico nos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, na investigação do seu comportamento na resistência à corrosão do aço carbono SAE 1020, pois as mesmas diminuem a resistividade do biodiesel. Os resultados eletroquímicos obtidos geraram dados e informações que permitiram chegar aos objetivos propostos por este trabalho.

Em relação aos tempos de imersão, a superfície do aço carbono 1020 apresentou melhores comportamentos de proteção à corrosão quando foi utilizado o sistema microemulsionado butanol/CTAB, conforme resultados expressos através dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Este bom comportamento de proteção à corrosão pode ser atribuído à passivação da superfície do aço carbono SAE 1020 devido à formação de um filme durante 120 minutos de imersão.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Eduardo S.; PORTELA, Flaysner M.; SOUSA, Raquel M. F.; DANIEL, Daniela; TERRONES, Manuel G. H.; RICHTER, Eduardo M.; MUÑOZ, Rodrigo A. A. Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 3480–3484, nov. 2011.

AMIN, Mohammed A.; KHALED, K. F. Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part I. Tafelpolarisation, ICP-AES and EFM studies. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1762–1770, 2010.

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

BALLOTE, L. Díaz; SANSORES, J. F. López; LOPEZ, L. Maldonado; MESSIAS, L.F. Garfias. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. **Electrochemistry Communications**, v. 11, 41-44, 2009.

BARBOSA, D.A.B.; PASCHOAL, C.W.A.; LOUZEIROB, H.C., MENDONC K.K.M.; MACIELB, A.P.; SILVA, F.C.; OLIVEIRA, H.P. de. Impedance spectroscopy investigation of the water-in-oil microemulsions Formation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 325–328, 2011.

BORGES, Vinícius Raphael de Almeida. **Desenvolvimento de novas microemulsões de Dapsona para o tratamento tópico da hanseníase**. 2011. 136f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Faculdade de Farmácia, Rio de Janeiro, 2011.

BORSATO, Dionisio; MAIA, Elaine Cristina R.; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique; SILVA, Hágata Cremasco da; PEREIRA, Jaqueline Laís. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com tbhq: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**. 2012; v. 35, n. 4, p. 733-737, 2012.

BRADBURY, Christopher R.; GOMON, Jaana-Kateriina; KOLLO, Lauri; KWON, Hansang; LEPAROUX, Marc. Hardness of Multi Wall Carbon Nanotubes reinforced aluminium matrix composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 362–367, 2014.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 14**, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 20 maio 2014.

BURGUERA, José Luis; BURGUERA, Marcela. Analytical applications of emulsions and microemulsions. **Talanta**, v. 96 , p. 11-20, jul. 2012.

CAPELA, J. M. V.; CAPELA, M. V.; MAGNANI, R.. Generalização de um modelo linear de impedância eletroquímica. **Eclet. Quím.**, v.2 8, n. 1, p. 63-67, 2003.

CARVALHO, Joaquim Francisco de. Combustíveis fósseis e insustentabilidade. **Cienc. Cult.**, v. 60, n. 3, p. 30-33, 2008.

CHAKRABORTY, Maumita; BARUAH, D. C. Investigation of oxidation stability of terminalia belerica biodiesel and its blends with petrodiesel. **Fuel processing technology**, v. 98, p. 51-58, jun. 2012.

DAMASCENO, B.P.G.L.; SILVA, J.A.; OLIVEIRA, E.E.; SILVEIRA, W.L.L.; ARAÚJO, I.B.; OLIVEIRA, A.G.; EGITO, E.S.T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Rev Ciênc Farm Básica Apl.**, v. 32, n. 1, p. 9-18, 2011.

DAMOS, Flavio Santos; MENDES, Renata Kelly; KUBOTA, Lauro Tatsuo. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Quím. Nova**, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.

DANTAS, M. B.. **Blendas de Biodiesel**: propriedades de fluxo, estabilidade termo-oxidativa e monitoramento durante armazenamento. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2010.

DANTAS, T. N. C.; MOURA, E. F.; SCATENA, H.; DANTAS NETO, A. A. Microemulsion system as a steel corrosion inhibitor. **Corrosion**, v. 58, n. 9, p. 723-727, 2002.

DANTAS, T. N. Castro; MOURA, E. F.;JUNIOR, H. S.; NETO,A .A. Dantas; GURGEL, A. A. Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interfaces. **Physicochemical and Engineering Aspects** , v. 207, p. 243-252, 2002.

FANUN, Monzer. Microemulsions as delivery systems. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**,v. 17, , n. 5, p. 306-313, 2012.

FANUN, Mozer. **Microemulsions**: properties and applications. London: CRC Press, 2008.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1308–1315, oct. 2010.

FERRARI, Roseli Aparecida; SOUZA, Walesca Leme de. Avaliação da etabilidade oxidativa de biodiesel de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1. 2009.

FLORENCE, A. T. Nanoparticle uptake by the oral route: fulfilling is potential? **Drud discovery today**: technologies, v. 2, p. 75 -81, 2005.

FORMARIZ, Thalita Pedroni; URBAN, Maria Cristina Cocenza; SILVA JÚNIOR, Arnóbio Antônio da; GREMIÃO, Maria Palmira Daflon; OLIVEIRA, Anselmo Gomes de. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, 2005.

GANESH, V.; LAKSHMINARAYANAN, V. Microemulsion phase as a medium for electrodeposition of nickel and electron-transfer study of ferrocyanide–ferricyanide redox system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, p. 300–306, sep. 2010.

GHAREBA, Saad. **Inhibition of carbon steel corrosion by long alkyl-chain amino acid corrosion inhibitors**. 2011.162f. Tese (Doutorado) - McGillUniversity, Montreal Canadá, 2001.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos. S.A.,1996.

GIROTTTO, Emerson M.; DE PAOLI, Marco-A.. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Quím. Nova**, v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.

GOMES, Geraldo Francisco; UEDA, Mario, BELOTO, Antonio Fernando; NAKAZATO, Roberto Zenhei; REUTHER, Helfried. Corrosion resistance enhancement of SAE 1020 steel after Chromium implantation by nitrogen ion recoil. **Mat. Res**, v. 8, n. 4, p. 387-389, oct./dec. 2005.

HAMDY, Abdel Salam; EL-SHENAWY, E.; EL-BITAR, T. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the. Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 1, p. 171-180, 2006.

HOUYI, Ma; SHENHAO, Chen;BINGSHENG, Yin; SHIYONG, Zhao; XIANGQIAN, Liu. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions. **Corrosion Science**, v. 45, p. 867-882, 2003.

JAIN, Siddarth; SHARMA, M. P. Effect of metal contaminants and antioxidants on the storage stability of Jatropha curcas biodiesel. **FUEL**, v. 109, p. 379-383, jul. 2013.

JAIN, Siddarth, SHARMA, M. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable And Sustainable Reviews**, v. 14, p. 667-678, 2010.

KAWACHI, E. Y. **Síntese de nanopartículas de fosfatos de cálcio em ambientes confinados no sistemaRenex-100®/cicloexano/ “brine”**. 2002. 72f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Departamento de físico-química, Capinas, 2002.

KUNG-CHIN, Chang; MIN-HSIANG, Hsu; HSIN-I, Lu, MEI-CHUN, Lai; PEI-JU, Liu; CHIEN-HUA, Hsu; WEI-FU, Ji ; TSAO-LI, Chuang ; YEN, Wei; JUI-MING, Yeh; WEI-REN, Liu. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel. **Carbon**, v. 66, p. 144-153, 2014.

LOBO, Fabiana A.; GOUVEIA, Danielle; OLIVEIRA, Adriana P.; ROMÃO, Luciane P. C.; FRACETO, Leonardo F.; FILHO, Newton L. Dias; ROSA, André H. Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Fuel**, v. 90, p. 142-146, jan. 2011.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LUO, Min; ZHANG, ; Ren-Yu ; ZHENG, Zhi; WANG, Jian-li; JI, ian-Bing. Impact of some natural derivatives on the oxidative stability of soybean oil based biodiesel. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 2, p. 241-246, 2012.

MANSFELD, F.; LIU, G.; XIAO, H.; TSAI, C. H.; LITTLE, B. J. The Corrosion Behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in sea water. **Corrosion Science**, v. 36, n. 12, 1994.

MENDONÇA, Carla R.B. , SILVA, Yara P.; BÖCKEL, Wolmir J.; SIMÓ-ALFONSO Ernesto F. ; RAMIS-RAMOS, Guillermo; PIATNICKI, Clarisse M.S.; BICA, Clara I.D.. Role of the cosurfactant nature in soybean w/o microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, p. 579–585, sep. 2009.

MIRANDA, Eurico Fernando de. **Comportamento quanto à corrosão de aços inoxidáveis na produção de biodieses**. 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2009.

MISHRA, B. K.; MUKHERJEE, T.; C. MANOHAR, C. Probing microemulsion structure through excimer formation. **Colloids and Surfaces**, v. 56, p. 229-238, 1991.

MOURA, Elaine Cristina M. de; SOUZA, Adna Dornelles N.; ROSSI, Cátia Guaraciara F. T.; SILVA, Djalma R. da; MACIEL, Maria Aparecida M. Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em microemulsão. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 59-62, 2013.

MOURA, Everlane Ferreira; NETO, Alcides de Oliveira Wanderley; DANTAS, Tereza Neuma de Castro; JÚNIOR, Hélio Scatena; GURGEL, Alexandre. Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 340, p. 199-207, 2009.

NETO, Alcides de Oliveira Wanderley; MOURA, Everlane Ferreira; JÚNIOR, Hélio Scatena; DANTAS, Tereza Neuma de Castro; NETO, Afonso Avelino Dantas; GURGEL, Alexandre. Preparation and application of self-assembled systems containing dodecylammonium bromide and chloride as corrosion inhibitors of carbon-steel. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 398, p. 76- 83, mar. 2012.

NORO, Greice de Bem, NORONHA, Kenia Bavaresco; FROZZA, Mateus; LENGLER, Leticia. Análises de práticas sustentáveis na produção de biodiesel: um estudo de caso. **IX Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, 24 a 26 out., Alagoas, 2012.

OLLA, Maurizio; MONDUZZI, Maura; AMBROSONE, Luigi. Microemulsions and emulsions in DDAB/W/oil systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.160, n. 1, p.23-36,dec. 1999.

OLAYA-FLÓREZ, Jairo; TORRES-LUQUE, Magda Marcela. Resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica. **Ingeniería y Universidad**, v. 16, n. 1, p. 43-58, ene.-jun. 2012.

OLIVEIRA FILHO, Djalma Batista; FRANÇA, Fernanda Rocha Moraes; SAN'TANA, Mikele Cândida Sousa; LEITE, Nadjma Souza; GAMA, Genaro Junior; SILVA, Gabriel Francisco da. Utilização de aditivos naturais a partir da Moringa olifera lam para o melhoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel. **Revista GEINTEC**, v. 2, n. 5, p. 490-504, 2012.

OLSON, G. B. Beyond Discovery: Design for a New Material World. **Calphad**, v. 25, n. 2, p. 175-190, 2001.

PONTE, Haroldo de Araújo. **Fundamentos da corrosão**. Departamento de Engenharia Química. Curitiba: Universidade do Paraná, 2003. Disponível em: <<http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Apostila%20Corrosao.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2014

PULLEN, James; SAEED, Khizer. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, p. 5924-5950, oct. 2012.

QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S; SILVA, J. A, TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em biodiesel e controle de qualidade. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 376-384, nov. 2011.

RIOS, Emerson da Costa. **Estudo da Corrosão de Aço ASI 1020 em meio de petróleo**. 2011. 112f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

ROBERTO, Erileide Cavalcante. **Caracterização e aplicação de sistemas micelares e microemulsionados como inibidor de corrosão**. 150 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte -UFRN, Rio Grande do Norte, 2010.

RODRIGUES, Ciro Jose Ferreira. **Estudo da eficácia do tensoativo sorbitano tween 80 veiculado em nanoemulsão contendo óleo de soja, como inibidor de corrosão**. 2012. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2012.

ROSSI, Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira; DANTAS, Tereza Neuma de Castro; NETO, Afonso Avelino Dantas; MACIEL, Maria Aparecida Medeiros. Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Rev. Univ. Rural. Sér.Ci. Exatas e da Terra**, Seropédica, Rj, EDUR, v. 26, n. 1-2, p. 45-66, jan-dez 2007.

SANTOS, Anderson Oliveira. Estudo da resistência a corrosão em aço e revestimentos visando a aplicação em hastes de bombeio e petróleo. 2008. 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008.

SANTOS, Anne Gabrielle Dias. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 183f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2010.

SATHISHKUMAR, M.; JAYABALAN, R.; MUN, S.P.; YUN, S. E. Role of bicontinuous microemulsion in the rapid enzymatic hydrolysis of (R,S)-ketoprofen ethyl ester in a micro-reactor. **Bioresource Technology** , v. 101, n. 20, p. 7834–7840, oct. 2010.

SHAHABUDDIN, M.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; BHUIYA, M. M. K.; MOFIJUR, M. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy**, v. 44, p. 616-622, aug. 2012.

SILVA, Verônica Diniz da. Desenvolvimento de método eletroanalítico para determinação de glicerol em amostras de biodiesel. 2013. 73f. Dissertação (Mestrado em Química), – Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Programa de Pós-Graduação em Química, São Luís, 2013.

SILVA, Yara Patrícia da. **Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono**. 2009. 59f. Dissertação (Mestrado em Química), - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 2009.

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

SOUSA, P. R. L. ; QUEIROZ JUNIOR, A. G. ; RIBEIRO, P. H. N. C. ; CONCEICAO, C. A. F. ; FREITAS, A. C. R. ; **FERREIRA, M. S.** ; RODRIGUES, J. R. P. . Formulação e Análise do Comportamento Eletroquímico de Sistemas Microemulsionados. In: 65ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 2013, Recife. Livro de Resumos da SBPC, 2013.

WASAN, D. T. et al. **Surfactants in Chemical/Process Engineering**, v. 28. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998.

WATERS, Brian W.; TATUM, Jessica M.; HUNG, Yen-Con. Effect of chlorine-based sanitizers properties on corrosion of metals commonly found in food processing environment. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 159-165, jan. 2014.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

YANG, Zeyu; HOLLEBONE, Bruce P.; WANG, Zhendi; YANG, Chun; LANDRIAULT, Mike. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366–375, 2013.

ZHANG, Feng Liu; KYLE Brinkman; KENNETH L. Reifsnider; ANIL V. Virkar. A study of gadolinia-doped ceria electrolyte by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 247, p. 947-960, feb. 2014.