

CORROSÃO METÁLICA ASSOCIADA AO USO DE COMBUSTÍVEIS MINERAIS E BIOCMBUSTÍVEIS

Alessandra Regina Pepe Ambrozin e Sebastião Elias Kuri

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

Marcos Roberto Monteiro*

Laboratório de Combustíveis, Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13560-971 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 10/11/08; aceito em 19/3/09; publicado na web em 31/8/09

METALLIC CORROSION RELATED TO MINERAL FUELS AND BIOFUELS UTILIZATION. Fuels and biofuels have a major importance in the transportation sector of any country, contributing to their economic development. The utilization of these fuels implies their closer contact to metallic materials, which comprise vehicle, storage, and transportation systems. Thus, metallic corrosion could be related to fuels and biofuels utilization. Specially, the corrosion associated to gasoline, ethanol, diesel, biodiesel, and their mixtures is discussed in this article. Briefly, the ethanol is the most corrosive and gasoline the least. Few investigations about the effect of biodiesel indicate that the corrosion is associated to their unsaturation degree and the corrosion of diesel is related to its acidity.

Keywords: fuels; biofuels; corrosion.

INTRODUÇÃO

O mercado de combustíveis tem contribuído para o desenvolvimento econômico e social do Brasil. Ele movimentava aproximadamente R\$ 70 bilhões por ano, gerando uma receita de impostos de cerca de R\$ 35 bilhões. Em muitos estados, a arrecadação de ICMS sobre combustíveis é uma das principais fontes de recursos das secretarias de fazenda.¹

A importância dos combustíveis minerais na matriz energética brasileira é evidente quando se analisam os dados relativos aos volumes de produção e aos valores movimentados na comercialização desses produtos. Considerando-se todos os derivados do petróleo, foram produzidos 105 milhões de m³ desses produtos no ano de 2008, gerando uma receita com exportação de aproximadamente US\$ FOB 12,5 bilhões.² Entretanto, vários fatores (questões ambientais, de sustentabilidade energética etc) têm promovido a busca por combustíveis alternativos renováveis e menos poluentes que os derivados do petróleo. Neste contexto, o Brasil utiliza desde a década de 70, o etanol proveniente da cana-de-açúcar como combustível de veículos leves e, mais recentemente, estabeleceu o uso de biodiesel, um biocombustível originário de óleos vegetais ou gorduras animais, em motores ciclo diesel. O etanol, além de ser empregado na sua forma hidratada (AEHC – álcool etílico hidratado combustível), é adicionado à gasolina brasileira. Atualmente, utiliza-se o álcool etílico anidro combustível (AEAC) na proporção de 25 (±1)% na gasolina, conforme portaria MAPA nº 143 de 27/06/2007 e resolução MAPA nº 37 de 27/06/2007. Além da sua incorporação à gasolina, estudos indicam que o seu uso em mistura com diesel é viável.^{3,4} Neste sentido, o biodiesel tem se configurado como importante alternativa ao uso do diesel, podendo ser utilizado puro ou em mistura. No Brasil, a lei 11.097/2005 de 13/01/2005 estabeleceu a obrigatoriedade da adição de 2% (v/v) de biodiesel ao diesel comercializado no país a partir de janeiro de 2008. Entretanto, essa proporção passou para 4% (v/v) em julho de 2009.

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de álcool do mundo. Na safra brasileira de 2007/2008, foram produzidos 22 bilhões de litros de álcool.⁵ Em 2006, dos 51 bilhões

de litros de etanol produzidos no mundo, 35% foram produzidos no Brasil, 37% nos Estados Unidos, 8% na China, 4% na Índia e 16% em outros países.⁶ Há uma tendência de aumento da produção brasileira de álcool decorrente de alguns fatores, tais como, aumento da frota de carros bicombustível e do preço dos derivados do petróleo, assim como o estabelecimento do Protocolo de Quioto. Estima-se que a taxa de crescimento da produção brasileira de álcool seja de 7,4% ao ano. Até o final de 2010, espera-se que a produção de álcool atinja os 26 bilhões de litros, dos quais 21 bilhões para o mercado interno e 5 bilhões para exportação.⁷ Só nos últimos 8 anos, o uso do etanol propiciou uma economia de US\$ 61 bilhões na importação de petróleo, que corresponde aproximadamente ao total da dívida externa pública do Brasil.⁸

A produção mundial de biodiesel em 2005 foi de 4,1 bilhões de litros, comparados aos 960 bilhões de diesel.⁹ A produção brasileira de biodiesel passou de 404 milhões de litros em 2007 para 1 bilhão de litros em 2008, quando a utilização do biodiesel em mistura com o diesel mineral se tornou compulsória.²

O uso de combustíveis derivados de petróleo e de biocombustíveis em máquinas e equipamentos implica no seu contato com os diversos materiais metálicos constituintes dos sistemas veiculares, de transporte e armazenamento etc. Essa interação pode ocasionar a corrosão metálica. Brummett *et al.*¹⁰ citam, por exemplo, que a utilização de combustíveis com alto conteúdo de enxofre pode causar a corrosão do bronze utilizado em bombas de combustíveis. De fato, a corrosão metálica é responsável por enormes prejuízos econômicos. Estima-se que US\$ 30 bilhões poderiam ser economizados, caso medidas economicamente viáveis de prevenção de corrosão fossem adotadas.¹¹

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia.¹² A corrosão química ocorre em altas temperaturas, na ausência de água. O processo de corrosão eletroquímica é mais frequente na natureza, envolvendo necessariamente a presença de água e a transferência de elétrons. Esse processo espontâneo ocorre devido à diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo a reação desses materiais com substâncias não-metálicas (O₂, H₂S, CO₂ etc) presentes no meio.^{11,13}

*e-mail: monteiro@ccdm.ufscar.br

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, realizamos uma ampla pesquisa bibliográfica sobre o tema e descrevemos nesse artigo os principais resultados obtidos nessa área assim como os principais métodos descritos para avaliação da corrosão.

ENSAIOS DE CORROSÃO METÁLICA PELOS COMBUSTÍVEIS

A Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), por meio de sua Comissão de Estudo de Corrosão pelos Combustíveis, estabelece algumas normas (NBR 8265/1983, NBR 8645/1984, NBR 8756/1984 e NBR 10517/1988) para avaliação da corrosão associada ao uso de combustíveis.¹⁴ Em geral, na literatura são descritos testes de imersão para esse tipo de avaliação, especialmente baseados no procedimento estabelecido na norma ASTM G31 e na SAE J1747. Recentemente, Klokova *et al.*¹⁵ desenvolveram um método, baseado na ASTM D 665, de avaliação da corrosão ocasionada por gasolina contendo compostos oxigenados. Entretanto, técnicas eletroquímicas,¹⁶ tais como polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, também podem ser utilizadas.

A avaliação pode ser ainda realizada através de testes em bancada com motores ou outros componentes veiculares, mimetizando as condições reais, ou nos chamados testes de campo, nos quais veículos ou tanques de transporte e armazenamento são avaliados após um certo período de uso.

Em especial, alguns estudos avaliam a corrosão cíclica dos sistemas de exaustão automotivos, que está associada às condições de uso do veículo, principalmente durante suas partidas e paradas. Esse tipo de corrosão pode ser ocasionado pela condensação dos gases de combustão dos combustíveis em partes frias do sistema. A avaliação desse tipo de corrosão é geralmente realizada nas chamadas câmaras de corrosão cíclica, disponíveis comercialmente.

CORROSÃO ASSOCIADA À GASOLINA

A gasolina é um combustível utilizado nos motores de combustão interna com ignição por centelha, constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos (C_5 - C_{12}) parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, cuja faixa de destilação varia entre 30-220 °C. Possui também compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais em pequenas concentrações. Suas propriedades são influenciadas pelos processos de refinamento e pela natureza do petróleo que a originou. À gasolina podem ser adicionados ainda tolueno, xilenos, álcoois anidros e aditivos com finalidades específicas (antioxidantes, antidetonantes, anticongelantes, detergentes etc).^{1,17,18} No Brasil, a mistura de etanol anidro e gasolina é uma prática comum desde a década de 30¹⁹ e, atualmente, a gasolina tipo C contém 25 (\pm 1)% de AEAC. A adição de etanol à gasolina aumenta sua octanagem e diminui as emissões de CO_2 , CO, SO_2 e hidrocarbonetos.^{11,20} Além disso, com o advento da tecnologia *flex fuel*, misturas gasolina-álcool com composições variadas, assim como álcool ou gasolina puros, podem ser utilizadas. Os carros *flex* são equipados com sensores que detectam automaticamente o tipo de combustível e a composição das suas misturas, permitindo o ajuste automático do motor, sem qualquer prejuízo ao desempenho do veículo.²¹ A utilização dessa tecnologia requer cuidados em relação ao desenvolvimento e à escolha dos materiais utilizados, por exemplo, nos componentes do sistema de injeção eletrônica de combustível.²²

Na literatura, alguns trabalhos de avaliação da corrosão ocasionada pela gasolina indicam que a corrosão está especialmente relaciona-

da com a quantidade de compostos de enxofre, ácidos, bases e água presentes na gasolina. Especialmente alguns aditivos oxigenados da gasolina levam à formação de ácidos e à oxidação de alguns dos seus hidrocarbonetos, aumentando a acidez do meio e, por consequência, a corrosividade desse combustível.¹⁵ A corrosão pela gasolina também aumenta com a concentração de etanol presente.²³

Foulkes *et al.*,²⁴ por exemplo, mostraram que gasolina contendo 15% de metanol causa corrosão de cobre, latão, aço carbono, Zn e aços recobertos com Pb-Sn. Verificaram ainda que a presença de água, sais e ar aumenta consideravelmente a corrosão ocasionada pela gasolina. Paraminova e Filatova²⁵ demonstraram que a passivação com Cr de chapas de aço recobertas com Pb-Sn, utilizadas em tanques automotivos, aumenta em 20 vezes a sua resistência à corrosão em gasolina. Resultados similares foram obtidos por Cho *et al.*,²⁶ que estudaram a resistência à corrosão de aço galvanizado, recoberto com Cr. Esse trabalho mostrou que o recobrimento do aço galvanizado aumenta a sua resistência à corrosão, mesmo em presença de gasolina não-conforme e de misturas álcool-gasolina. Duarte *et al.*²⁷ mostraram que é viável o uso de PET (polietileno tereftalato) como material de recobrimento dos aços utilizados nos tanques automotivos, já que não ocorre ataque corrosivo do material metálico na presença de gasolina, álcool combustível ou diesel. Os produtos associados à corrosão das placas de aço galvanizado foram identificados como óxidos e carbonatos de ferro e zinco.²⁸ A inibição da formação de tais produtos é essencial desde que eles podem causar erosão e problemas no funcionamento de algumas partes do automóvel, por exemplo, no sistema de injeção.²⁹ Recentemente, vários materiais têm sido desenvolvidos com o objetivo de diminuir a corrosão dos componentes de tanques automotivos.³⁰

CORROSÃO ASSOCIADA AO ETANOL E SUAS MISTURAS COM GASOLINA E DIESEL

No Brasil, o uso de etanol como combustível teve início em 1931, quando a adição de 5% (v/v) de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tornou-se obrigatória. A partir de 1966, essa quantidade aumentou para 10%. Posteriormente, como resposta à crise mundial do petróleo, foi proposto o uso direto de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) em veículos automotivos leves e criado, em 1975, o Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL. Em meados da década de 80, como a produção de álcool combustível excedia o consumo, foi proposta a adição de 22% de AEAC à gasolina. Esse percentual diminuiu para 13% no início da década de 90, quando ocorreu uma redução na produção de álcool. A situação quanto ao percentual de AEAC adicionado à gasolina se mostrou bastante confusa até 1994, quando, então, se oficializou a adição de 22%. Este percentual foi posteriormente aumentado para 24%, em 1997, e para 25%, no ano de 2003.^{18,19} Atualmente, alguns países (Canadá, Peru, Colômbia, Paraguai, Venezuela, Japão, Estados Unidos, Índia e países membros da União Européia) já utilizam 5-10% de álcool na gasolina⁷ e também etanol em mistura com diesel mineral.³

No Brasil, o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) é obtido principalmente da cana-de-açúcar com pureza na faixa de 92,6-94,7%, e conteúdo de água de 5,3-7,4%.²¹ No início da sua utilização como combustível automotivo, vários estudos de compatibilidade de materiais foram realizados. Verificou-se que a qualidade do etanol é um aspecto de suma importância no seu efeito corrosivo, já que ele puro não ocasiona corrosão.⁴ Em geral, a corrosão ocasionada pelo álcool combustível está associada a algumas impurezas presentes e ao uso de determinados aditivos.³¹

Nos primeiros estudos, os materiais eram principalmente avaliados por ensaios de imersão e investigava-se a relação entre as impurezas presentes no álcool e o seu efeito corrosivo em diferentes

materiais metálicos (zamak, aço de baixo carbono, ligas de alumínio etc).³² Os resultados destes estudos indicaram o pH³³⁻³⁷ como um fator determinante de corrosão e os íons cloreto,^{33,34,38-42} sulfato,^{34,36,43,44} acetato^{35,38,39,42} e a água^{34,36,37,39,41,42,44-46} como as principais impurezas associadas ao processo corrosivo. A partir desses estudos, verificou-se a necessidade de substituição de vários materiais metálicos ou do seu recobrimento. Com a substituição/recobrimento de mais de 300 componentes de veículos leves, os problemas de corrosão foram diminuídos.⁴⁷ Especialmente os recobrimentos de Zn foram substituídos por Cd. O uso de inibidores de corrosão também foi proposto a fim de diminuir o problema de deterioração dos materiais associado à utilização de AEHC e misturas álcool-gasolina.^{31,48-50}

Além dos testes por imersão, também foi proposto o uso de técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão ocasionada por etanol ou por suas misturas com gasolina e diesel. Em geral, as medidas eletroquímicas em meios pouco condutores, ou com alta impedância, tais como os combustíveis, são bastante trabalhosas.^{51,52}

Os primeiros estudos utilizando-se técnicas eletroquímicas confirmaram a influência de impurezas presentes no álcool sobre sua corrosividade.^{53,54} Posteriormente, a técnica de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliação da corrosão de aço comum em etanol, contendo ou não etanolaminas como inibidores.⁵¹ A corrosão de aço inoxidável, aço comum e uma liga Fe-Cr foi estudada em solução etanólica contendo ácido sulfúrico.⁵⁵ Verificou-se que a taxa de corrosão aumenta com a diminuição da quantidade de álcool e com o aumento da quantidade de Cr presente no material. Duarte *et al.*⁵⁶ verificaram o poder corrosivo do álcool combustível sobre aço doce, associado provavelmente à presença de cloretos. A resistência à corrosão de ligas de Al-Si-Cu em etanol, puro ou com adição de ácido e cloretos, foi avaliada através de testes de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica.^{57,58} Essa liga, que é usada em cilindros automotivos, não apresentou corrosão significativa em etanol. Posteriormente, obteve-se resultado similar ao se testar a compatibilidade entre esse tipo de liga e um condensado de combustível, que simula o produto da combustão de combustível com alto teor de álcool.⁵⁹ Trassatti *et al.*⁶⁰ avaliaram o efeito do conteúdo de água sobre a corrosão de uma liga Al-Si em soluções etanólicas, utilizando ensaios de perda de massa e técnicas de polarização. Os resultados indicaram que com até 2% de água, a corrosão é desprezível; com 10%, a taxa de corrosão aumenta; e, com 20% de água, a taxa de corrosão diminui, devido à passivação do material. Lins *et al.*⁶¹ realizaram ensaios de imersão de ligas de Fe-Mn-Al-Si-C em álcool combustível e gasolina. As ligas imersas em álcool combustível apresentaram corrosão por pites, com aumento da concentração de Fe, Mn, Cl⁻ e SiO₂ na solução alcoólica. Entretanto, as ligas imersas em gasolina não sofreram nenhum processo corrosivo. A corrosão do zinco em diferentes soluções de água destilada e álcool, em diferentes temperaturas, também foi avaliada através de medidas de polarização potenciodinâmica.⁶² Os resultados indicaram que a corrosão aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da concentração do álcool. A avaliação da corrosão por técnicas eletroquímicas em meio alcoólico também foi proposta através do uso de microeletrodos.⁶² O estudo de Vivanco⁶² mostra que o uso de microeletrodos de aço AISI 1020 com diâmetros de aproximadamente 50 µm é adequado para medidas de parâmetros de corrosão sem que a influência da queda ôhmica seja significativa.

Recentemente, determinou-se que a presença de cloro e água no álcool etílico aumenta significativamente o processo corrosivo em aço carbono, que também está associado com alta condutividade, baixo pH e alta massa específica desse combustível.⁶³ Avaliou-se também a corrosão galvânica associada ao uso de AEAC e AEHC.⁶⁴ Neste trabalho, determinou-se que o contato entre zamak e alguns materiais (aço carbono, aço inoxidável e liga de Al) deve ser evitado na presença de soluções alcoólicas.

A corrosão sob tensão fraturante (*stress corrosion cracking*) também foi determinada em soluções alcoólicas.^{65,66} A influência de diversos parâmetros sobre este tipo de corrosão foi investigada através do uso de técnicas eletroquímicas.⁶⁵ Determinou-se que oxigênio e cloretos são os principais fatores que afetam a corrosão sob tensão fraturante de aço em etanol. Jiang *et al.*⁶⁷ também apontam que o ácido acético presente no etanol ocasiona a diminuição do pH e, por consequência, maior suscetibilidade de corrosão sob tensão.

Nie *et al.*⁶⁸ avaliaram a corrosão de duas ligas de alumínio (A16061 e A1319), puras e recobertas, de aço carbono 304 e de ferro em misturas de álcool-gasolina, através de polarização potenciodinâmica cíclica. Apenas a liga A1319 não foi compatível com a mistura de combustíveis, os demais apresentaram resistência à corrosão. Para misturas de álcool-gasolina, determinou-se que a taxa de desgaste de um aço é proporcional à sua taxa de corrosão, que atinge um valor máximo quando a mistura contém 20% de álcool.⁶⁹ Botha *et al.*⁷⁰ desenvolveram um sistema de medida semiquantitativa de corrosão, o qual utilizaram para avaliação da corrosão de uma liga de Al em misturas binárias e ternárias de álcoois e *blends* gasolina-álcool. A temperatura de ebulição das misturas parece ser um fator crítico ao processo corrosivo de ligas de Al, embora o fator principal seja a temperatura.

A avaliação do efeito corrosivo de misturas etanol/diesel sobre diversos materiais constituintes de veículos a diesel e de tanques de armazenamento através de ensaios de imersão indicou que apenas as ligas de cobre apresentaram oxidação superficial.⁷¹ Posteriormente, verificou-se que algumas ligas de alumínio sofrem corrosão química na presença de misturas de diesel contendo 10% de etanol em temperaturas próximas a 130 °C.⁷²

Testes em bancada com bombas elétricas de combustível, utilizando-se misturas álcool-gasolina e AEHC durante 3 meses mostraram que a carcaça externa da bomba é corroída apenas quando se emprega AEHC. São formados especialmente produtos advindos da corrosão do Zn.²²

CORROSÃO ASSOCIADA AO DIESEL

O diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, cujas cadeias carbônicas variam de C₈-C₄₀, contendo também compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e diferentes aditivos.^{17,18} Atualmente, há uma tendência mundial do seu uso em mistura com alguns biocombustíveis, tais como etanol e biodiesel. De fato, a adição de biodiesel no diesel já é realizada em diversos países do mundo. No Brasil, a lei 11.097/2005 de 13/01/2005 estabeleceu sua incorporação ao diesel mineral. A adição de 10% de álcool ao diesel mostrou-se tecnicamente viável em estudos realizados na década de 80.⁴

Existem poucos relatos de corrosão metálica relacionada à utilização do diesel mineral. Um desses relatos⁷³ mostrou que o metal deve ser exposto durante um longo período de tempo para que o processo corrosivo do aço de baixo carbono possa ser observado. Determinou-se que o recobrimento de algumas partes metálicas de motores a diesel com liga Ni-Cr-Al-Y aumenta a resistência à corrosão.⁷⁴ Além disso, novas tecnologias de recobrimento permitem o aumento da resistência ao desgaste e à corrosão das partes metálicas constituintes dos motores a diesel. Especialmente, as ligas de Al e Mg, muito utilizadas na indústria automotiva, tornam-se mais resistentes quando são recobertas utilizando-se a tecnologia de *thermospray*.⁷⁵ Uma liga Fe-C-Ni-Cr-Cu-V-B também aumenta a resistência à corrosão e desgaste de cilindros automotivos quando é utilizada para recobrimento.⁷⁶

Devido ao fato do diesel conter compostos de enxofre em sua composição, a corrosão pode ocorrer por ação dessas substâncias ou ela pode, por exemplo, estar associada com a degradação microbiana do diesel, que ocasiona a diminuição do seu pH. Especialmente, os

aços constituintes de tanques podem ser corroídos por diesel degradado por *Penicillium* sp., *Candida* sp. e *Aspergillus* sp.⁷⁷ De fato, a degradação microbiana do diesel e outros combustíveis constituídos por hidrocarbonetos é a principal causa da corrosão de gasodutos. A corrosão microbiana causa enormes prejuízos econômicos, alterando a qualidade do combustível e prejudicando a produção, estocagem e transporte de combustíveis. Em geral, os principais micro-organismos associados com esse tipo de corrosão são bactérias anaeróbicas reductoras de sulfato, bactérias aeróbicas e fungos.^{78,79} A influência da degradação microbiana do diesel, ocasionada pelas bactérias *Bacillus cereus* e *Serratia marcescens*, sobre sua ação corrosiva em aço foi estudada através de ensaios de imersão e por técnica de polarização potenciodinâmica.^{78,80} Observou-se que a corrosão por pites do aço é acelerada na presença de diesel contaminado com *B. cereus*, já que os compostos orgânicos, oriundos da biodegradação do diesel, aceleram a formação de óxido férrico e a bactéria promove, subsequentemente, o processo corrosivo.⁷⁸ O mecanismo de corrosão do aço na presença de diesel e *S. marcescens* envolve o favorecimento da formação de Fe³⁺ ocasionado por peróxidos oriundos da biodegradação do diesel. Nesse processo, é formado um complexo organo-férrico na superfície do metal.⁸⁰ Posteriormente, avaliou-se o uso de inibidores de corrosão na presença de diesel contaminado com *S. marcescens*.⁸¹ Entretanto, observou-se que o inibidor orgânico serviu como fonte de alimento da bactéria, acelerando a formação de óxido férrico.

Muthukumar *et al.*⁸² também avaliaram o uso de inibidores de corrosão de aço em misturas diesel-água através de testes por imersão e polarização potenciodinâmica. Os derivados 1-aminoantraquinona mostraram-se bastante eficientes, proporcionando até 92% de inibição do processo corrosivo.

O diesel mineral, assim como os demais (bio)combustíveis, apresenta baixa condutividade elétrica, o que dificulta o uso de técnicas eletroquímicas para a realização de estudos de avaliação de corrosão. Entretanto, em um trabalho similar ao de Vivanco,⁵² de Oliveira⁸³ propôs o uso de microeletrodos como forma de obter parâmetros de corrosão por técnicas de polarização. Nesse trabalho foi determinada que a utilização de um microeletrodo de 36 µm de diâmetro é viável na determinação da taxa de corrosão de aço 1020 em diesel mineral. Recentemente, Villamizar *et al.*⁸⁴ utilizaram técnicas de polarização potenciodinâmica, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão em diesel contendo 3% de NaCl. Entre os inibidores testados, o mais eficiente foi a imidazolina de amidoetila. Casales *et al.*⁸⁵ também utilizaram técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar a corrosão de aço na presença de diesel contendo quantidades variadas de água (3-60%). Os resultados mostraram que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da quantidade de água, atingindo um valor máximo com 30-40% de água.

CORROSÃO ASSOCIADA AO BIODIESEL E SUAS MISTURAS COM DIESEL

De acordo com a lei 11.097/2005 de 13/01/2005, o uso de 2% de biodiesel no diesel mineral tornou-se obrigatório no Brasil a partir de janeiro de 2008. Em julho de 2009, o percentual de biodiesel adicionado ao diesel passou para 4%, conforme estabelecido pela legislação em vigor. A utilização desse biocombustível possui diversas vantagens, especialmente em relação a questões técnicas e ambientais.³

O biodiesel é constituído por ésteres monoalquílicos graxos derivados de óleos vegetais e gorduras animais, novos ou reciclados.⁸⁶ Existem poucos estudos de avaliação da sua corrosividade sobre materiais metálicos constituintes dos veículos a diesel e dos sistemas de

transporte e armazenamento. Alguns potenciais problemas oriundos da utilização de biodiesel puro nos sistemas automotivos referem-se a: entupimento de filtros, formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível, ruptura de anéis dos pistões, desgaste da bomba de combustível, corrosão de partes metálicas por ação de água, ácidos etc.

Em virtude do biodiesel ser relativamente inerte e imiscível com água, a sua corrosividade poderia ser considerada baixa. Entretanto, ele possui baixa estabilidade oxidativa e hidrolítica, que alteram o seu padrão de qualidade e aumentam a sua ação corrosiva. Ele oxida quando exposto ao ar e às altas temperaturas, formando ácidos orgânicos e hidroperóxidos, que prejudicam a qualidade do produto e promovem processos corrosivos. Além disso, ele é 30 vezes mais higroscópico do que o diesel. A água absorvida pode agir diretamente sobre a corrosão dos materiais; pode causar reações de hidrólise do biodiesel, aumentando, por consequência, a corrosão metálica; e, promover o crescimento microbiano e, consequentemente, a corrosão microbiana.⁸⁷ Lutterbach *et al.*⁸⁸ estudaram o crescimento microbiano em biodiesel, em condições similares às de estocagem. Os resultados mostraram que tal crescimento é semelhante em biodiesel, diesel e misturas B5. Dessa forma, assim como para o diesel, a corrosão microbiana pode ocorrer tanto nos sistemas de armazenagem e transporte, quanto nos veículos.

Geralmente, a corrosão por desgaste, que se origina do contato metálico de qualquer sistema mecânico, é diminuída em motores ciclo diesel quando biodiesel é adicionado ao diesel.⁸⁹ Shukla *et al.*⁹⁰ avaliaram a resistência à corrosão por desgaste de alguns recobrimentos de titânio (TiN, TiAlN, TiCN) sobre aço que constitui o sistema de injeção, quando em contato com diesel e biodiesel, contendo 1% de água. Os resultados desse trabalho dão subsídios para o desenvolvimento de materiais mais resistentes à ação de (bio)combustíveis.

Também foi realizado um estudo de avaliação da ação corrosiva de biodiesel metílico de *Pongamia glabra*, *Salvadora oleoides*, *Madhuca indica* e *Jatropha curcas* sobre materiais constituintes dos pistões de motores. Os testes foram realizados por imersão estática, durante 300 dias, a temperatura ambiente.⁹¹ Os resultados qualitativos indicaram que o biodiesel de *S. oleoides* foi bastante corrosivo aos materiais testados e o biodiesel de *J. curcas* foi moderadamente corrosivo. Os autores sugerem que a corrosividade do primeiro biodiesel se deva ao seu alto conteúdo de compostos de enxofre e do biodiesel de *J. curcas* esteja associada à alta quantidade de ácido linoleico (C_{18:2}).

Recentemente, o efeito do biodiesel etílico de canola, contendo diferentes níveis de contaminantes, sobre alumínio puro foi avaliado empregando-se técnicas eletroquímicas.⁹² Este trabalho mostrou que a corrosão do alumínio em biodiesel está intimamente relacionada ao grau de pureza desse biocombustível.

Os resultados obtidos até o momento indicam que aços inoxidáveis e alumínio são materiais compatíveis com biodiesel, enquanto que bronze, latão, cobre, chumbo, estanho, zinco, ferro e níquel são incompatíveis, diminuindo a estabilidade do biodiesel e aumentando o seu poder corrosivo. Além disso, determinou-se que a corrosividade do biodiesel está associada com o seu grau de insaturação e com a quantidade de metanol e água presentes, podendo também estar relacionada com sua degradação microbiana, analogamente ao diesel.^{91,93} Recentemente foi proposto o uso de inibidores de corrosão em biodiesel e em misturas biodiesel-diesel.⁹⁴

Estudos de avaliação da corrosividade de diferentes tipos de biodiesel oriundos de oleaginosas brasileiras sobre diversos materiais metálicos e poliméricos estão em execução. O objetivo é estudar a compatibilidade dos diferentes materiais com biodiesel, etanol e suas misturas com combustíveis minerais.⁹⁵ Acredita-se que misturas diesel/biodiesel sejam menos corrosivas que o diesel mineral. Cra-

wshaw *et al.*,⁹⁶ por exemplo, estabeleceram que o biodiesel pode ser utilizado como aditivo anti-corrosão (5-25%) no diesel. A Cummins Engine Co., após uma série de ensaios, autorizou o uso de B5 em seus motores e está avaliando atualmente o uso de concentrações maiores de biodiesel no diesel.⁹⁷ O mesmo percentual foi aprovado pela Iveco; MWM/International, Mercedes-Benz e Scania aprovaram o uso de B2 e, a Volvo de B30. Também a Caterpillar aprovou o uso de B20 em seus motores compactos e médios e de B30 para outros dos seus motores.⁹⁸ Todos os tratores da Valtra têm garantia com o uso de B20 e o uso de B100 está sob avaliação.⁹⁹ Em estudos de campo, misturas biodiesel-diesel mostraram-se corrosivas a materiais contendo Cr e apresentaram aumento de acidez após o contato com os materiais metálicos.¹⁰⁰

Além disso, sob a supervisão do Ministério da Ciência e Tecnologia brasileiro, foi criado um programa de testes em motores utilizando-se biodiesel e suas misturas com diesel mineral. Atualmente, testes de campo com 36 veículos e máquinas agrícolas estão em fase de execução ou estruturação. Nesta primeira etapa, os veículos operam com mistura de 5% de biodiesel de soja ou de mamona em diesel. Também estão em processo de execução ou estruturação ensaios de bancada.¹⁰¹

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de combustíveis minerais e biocombustíveis desempenha um importante papel para a economia mundial, e as perdas associadas aos processos de corrosão, que envolvem o efeito dos (bio) combustíveis sobre materiais metálicos, trazem grandes prejuízos ao setor produtivo.

Gasolina, etanol, diesel, biodiesel e as respectivas misturas desses combustíveis apresentam ação corrosiva sobre alguns materiais. O etanol é o mais corrosivo; especificamente, algumas impurezas presentes no álcool (cloretos, acetatos, água etc) provocam a corrosão metálica. Já a corrosão ocasionada pelo diesel mineral está especialmente relacionada com os compostos de enxofre e com o pH. A corrosividade da gasolina, apesar de ser baixa, está relacionada com a quantidade de compostos de enxofre, ácidos, bases e água. Em relação ao biodiesel, os poucos estudos de avaliação da sua ação corrosiva indicam que esta esteja associada ao grau de insaturação desse biocombustível e à presença de água e álcoois residuais.

A substituição gradual dos combustíveis minerais pelos biocombustíveis implica no uso de misturas gasolina/etanol, diesel/biodiesel e diesel/etanol. A avaliação dessas misturas sobre os metais indica que o aumento da concentração de álcool aumenta a corrosividade do combustível. Em relação às misturas de biodiesel/diesel, existem poucos estudos, mas acredita-se que o biodiesel aja como um aditivo de lubrificidade nos motores a diesel, aumentando a vida útil dos motores a diesel. Entretanto, novas avaliações são necessárias.

Um campo bastante desafiador na área de corrosão metálica associada à utilização de (bio)combustíveis é o desenvolvimento de técnicas que permitam a avaliação rápida de processos corrosivos em meios com baixa condutividade. O uso de técnicas eletroquímicas foi proposto, mas exige, na maioria dos casos, a utilização de eletrólitos suporte, que podem "mascarar" o resultado. A técnica que parece ser mais promissora é a espectroscopia de impedância eletroquímica. Além disso, o uso de microeletrodos é bastante apropriado, já que o problema resultante da queda ôhmica é minimizado.

Portanto, a corrosão metálica associada ao uso de (bio)combustíveis constituiu-se em uma ampla área de pesquisa, que envolve o desenvolvimento de novos materiais, recobrimentos e formas de fabricação assim como a descoberta de novos inibidores de corrosão, o estabelecimento de padrões de qualidade dos (bio)combustíveis e o desenvolvimento de ensaios de avaliação de corrosão de resposta rápida.

AGRADECIMENTOS

Ao CCDM, FAPESP, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet18.shtml>, acessada em Dezembro 2007.
2. http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp, acessada em Fevereiro 2009.
3. Agarwal, A. K.; *Prog. Energ. Combust.* **2007**, *33*, 233.
4. Hansen, A. C.; Zhang, Q.; Lyne, P. W. L.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 277.
5. Goldemberg, J.; Nigro, F. E. B.; Coelho, S. T.; *Bioenergia no Estado de São Paulo. Situação atual, perspectivas, barreiras e propostas*, Imprensa Oficial do Estado de São Paulo: São Paulo, 2008.
6. *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável*, BNDES: Rio de Janeiro, 2008.
7. <http://www.iea.sp.gov.br/OUT/verTexto.php?codTexto=4010>, acessada em Dezembro 2007.
8. http://www.mre.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=1795&Itemid=61, acessada em Dezembro 2007.
9. http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodieselp/biodieselp.htm, acessada em Dezembro 2007.
10. Brummett, C.; Kanezaki, N.; Maruyama, T.; Shimizu, T.; *Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP* **2004**, *SP-1847*, 37.
11. Sandres, G. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2004.
12. Gentil, V.; *Corrosão*, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.
13. http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm, acessada em Novembro 2007.
14. <http://www.abraco.org.br/pnorma.htm>, acessada em Novembro 2007.
15. Klokova, I. V.; Klimova, T. A.; Emel'yanov, V. E.; Krylov, I. F.; *Chem. Tech. Fuels Oils* **2005**, *41*, 319.
16. Wolynec, S.; *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, 1ª ed., EdUSP: São Paulo, 2003.
17. Gaylarde, C. C.; Bento, F. M.; Kelley, J.; *Rev. Microbiol.* **1999**, *30*, 1.
18. Takeshita, E. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2006.
19. Santos, A. S.; Valle, M. L. M.; Giannini, R. G.; *Economia Energia* (19): 2000, acesso www.ecen.com.
20. Pereira, E. A.; Tavares, M. F. M.; Stevanato, A.; Cardoso, A. A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 66.
21. Delgado, R. C. O. B.; Araújo, A. S.; Fernandes Jr., V. J.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 365.
22. Rovai, F. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005.
23. Deshmukh, G. M.; Randive, S. N.; Shekh, M. M.; *Chem. Eng. World* **2003**, *38*, 75.
24. Foulkes, F. R.; Kalia, R. K.; Kirk, D. W.; *Can. J. Chem. Eng.* **1980**, *58*, 654.
25. Paramonov, V. A.; Filatova, N. G.; *Prot. Met.* **2004**, *40*, 82.
26. Cho, S.; Lee, J.; Noh, S.; *Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings* **2000**, *38*, 295.
27. Duarte, L. T.; Silva, E. M. P.; Branco, J. R. T.; Lins, V. F. C.; *Surf. Coat. Tech.* **2004**, *182*, 261.
28. Colombari, P.; Cherifi, S.; Despert, G.; *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 881.
29. Abbasi, E.; Salmani, M.; *Adv. Mater. Res.* **2008**, *41-42*, 491.
30. Yazawa, Y.; Kato, Y.; Furukimi, O.; Hasuno, S.; *Review Automotive Engineering* **2005**, *26*, 59; Takahashi, A.; Sakamoto, S.; Koyama, Y.; Kato, K.; Komori, T.; Ono, N.; Abe, M.; *Eur. Pat.* **2002**, *1,179,608*; Pillet, G.; Guillemet, J.; Dif, R.; Henon, C.; Ribes, H.; *US pat.* **2004**, *2004003872*; Ono,

- N.; Takahashi, A.; Tanoue, T.; Sakamoto, S.; Matsushashi, R.; Kikuchi, M.; *Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP* **2005**, SP-1951, 119; Lee, J.; Chang, Sa.; Noh, S.; Cho, S.; *WO pat.* 2001038606 **2001**; Izaki, T.; Sueki, Y.; Mizuguchi, T.; Kurosaki, M.; *Revue de Metallurgie/Cahiers d'Informations Techniques* **2005**, 102, 613
31. Jahnke, H.; Schoenborn, M.; *Werkst. Korros.* **1985**, 36, 561.
 32. Tanaka, D. K.; Wolyneć, S.; *Anais do 10º Seminário Nacional de Corrosão e 2º Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool*, Rio de Janeiro, Brasil, 1983; Tanaka, D. K.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1984; Knoblauch, U. L.; Heitz, E.; *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 901; Dille, K. L.; Dille, M. E.; *BrPI* 8.007.802, **1981**; Castro, C. M. A.; Araujo, O.; Adam, A. M. M. M.; *Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão e 2º Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool*, Rio de Janeiro, Brasil, 1982.
 33. Wanderley, V. G.; Bastos, S. M.; Cavalcanti, E. H. S.; de Miranda, T. R. V.; da Silva, L. A. G.; Uller, L.; *Anais do 3º Congresso Ibero-Americano de Corrosão e Proteção*, Rio de Janeiro, Brasil, 1989.
 34. Vargas, J. L.; Uller, L.; *Anais do 12º Seminário Nacional de Corrosão*, Salvador, Brasil, 1985.
 35. Schieler, L.; *BrPI* 8.600.369, **1986**.
 36. Cavalcanti, E.; Wanderley, V. G.; Miranda, T. R. V.; Uller, L.; *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 935.
 37. Bastos, S. M.; Wanderley, V. G.; Cavalcanti, E. H. S.; Uller, L.; *Anais do 3º Congresso Ibero-Americano de Corrosão e Proteção*, Rio de Janeiro, Brasil, 1989.
 38. Weidig, C. F.; *US pat.* 4,448,586 **1984**.
 39. Perilstein, W. L.; *US pat.* 4,521,219 **1985**.
 40. Guastaldi, A. C.; Benedetti, A. V.; Ribeiro, S. J. L.; *Ecl. Quím.* **1983**, 8, 43.
 41. Carbonel, N.; Sathler, L.; *Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão e 2º Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool*, Rio de Janeiro, Brasil, 1982.
 42. Carbonel, N.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1983.
 43. Wanderley, V. G.; Bastos, S. M.; Uller, L.; *Anais do 3º Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool*, Rio de Janeiro, Brasil, 1983.
 44. Uller, L.; Bastos, S. M.; Wanderley, V. G.; de Miranda, T. R. V.; *International Congress on Metallic Corrosion*, Toronto, Canadá, 1984.
 45. Oliveira, M. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1983.
 46. Nigam, R. S.; Sanyal, B.; *Labdev, Part A: Physical Sciences* **1971**, 9, 63.
 47. Wolyneć, S.; Tanaka, D. K.; *Proceedings of International Congress on Metallic Corrosion*, Toronto, Canadá, 1984.
 48. Wanderley, V. G.; Bastos, S. M.; Wexler, S.; Uller, L.; *Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão e 2º Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool*, Rio de Janeiro, Brasil, 1982; Knepper, J. I.; Garrecht, R. J.; Dear, J. W.; *BrPI* 8.306.454 **1985**; Gonçalves, R. S.; Coradini, N. M.; Oliveira, W. X.; *Corros. Sci.* **1992**, 33, 1667; Bastos, S. M.; Wanderley, V. G.; Wexler, S. B.; Abud, I. C.; Uller, L.; *Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão e 2º Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool*, Rio de Janeiro, Brasil, 1982.
 49. Wang, S. L.; Meyer, G. R.; Brinkman, K. C.; *US pat.* 5024677 **1991**; Walker, M. S.; Chance, R. L.; *Society of Automotive Engineers, Proceedings* **1983**, P-136, 171; Thornton, L. P.; *ZA pat.* 8,508,039 **1986**; Lorke, H.; Sauerwald, G.; *Ger. pat. DE* 3,032,549 **1982**.
 50. Hosseini, S. M. A.; Islami, M. R.; Mohammadi, F.; *Asian J. Chem.* **2005**, 18, 365; Gonçalves, R. S.; de Oliveira, W. X.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, 3, 92; de Souza, J. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1987; Chagas, L. V.; Gonçalves, R. S.; *Corrosion* **1996**, 52, 653; Adeyemi, O. O.; Ayediran, D.; *Global J. Pure Appl. Sci.* **2006**, 12, 509.
 51. De Souza, J. P.; Mattos, O. R.; Sathler, L.; Takenouti, H.; *Corros. Sci.* **1987**, 27, 1351.
 52. Vivanco, M. J. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
 53. Wiggle, R. R.; Hospadaruk, V.; Styloglou, E. A.; Chui, G. K.; Tallent, W. D.; Fairbanks, S.; *Proceedings of 4th Proc. Int. Symp. Alcohol Fuels Technol.*, São Paulo, Brasil, 1981; Oliveira, M.; Sathler, L.; Miranda, L. R.; *Anais do 7º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1980; Nogueira, C. L.; Cecchini, M. A. G.; *Anais do 11º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1984.
 54. Maciel, D. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1985; D'Alkaine, C. V.; Ruvolo-Filho, A.; Bulhões, L. O. S.; *Anais do 2º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, São Paulo, Brasil, 1980; Cunha, M. R.; D'Alkaine, C. V.; *Anais do 8º Seminário Nacional de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1981.
 55. Sekine, I.; Yuasa, M.; Kohara, K.; *Corros. Sci.* **1990**, 31, 579.
 56. Duarte, H. P.; Costa, I.; Wolyneć, S.; *Anais do 20º Congresso Brasileiro de Corrosão*, Fortaleza, Brasil, 2000.
 57. Traldi, S. M.; Rossi, J. L.; Costa, I.; *Rev. Metal. Madrid* **2003**, 86.
 58. Traldi, S. M.; Costa, I.; Rossi, J. L.; *Key Eng. Mat.* **2001**, 189-191, 352; de Oliveira, W. F.; Rossi, J. L.; Costa, I.; *Anais do 21º Congresso Brasileiro de Corrosão*, São Paulo, Brasil, 2001.
 59. Santos, H. O.; dos Reis, F. M.; Rossi, J. L.; Costa, I.; *Anais do 59º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, São Paulo, Brasil, 2004.
 60. Trasatti, S. P.; Sivieri, E.; Mazza, F. Em *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century*; Brillias, E.; Cabot, P., eds.; Publicacions de la Universitat de Barcelona: Barcelona, 2004, p. 1083-1095.
 61. Lins, V. F. C.; Freitas, M. A.; Silva, E. M. P.; *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 250, 124.
 62. Abdel-Gaber, A. M.; Abdel-Rahman, H. H.; Ahmed, A. M.; Fathalla, M. H.; *Anti-Corros. Method. Mat.* **2006**, 53, 218.
 63. Monteiro, M. R.; Kuri, S. E.; *Anais da 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, 2007; Monteiro, M. R.; Batocchio, M. R.; Copete, E.; Kuri, S. E.; *Anais da 29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.
 64. Monteiro, M. R.; Ambrozín, A. R. P.; Santos, A. O.; Contri, P. P.; Kuri, S. E.; *Resumos do 11º Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais*, São Carlos, Brasil, 2008.
 65. Sridhar, N.; Price, K.; Buckingham, J.; Dante, J.; *Corrosion* **2006**, 62, 687.
 66. Kane, R. D.; Sridhar, N.; Brongers, M. P.; Beavers, J. A.; Agrawal, A. K.; Klein, L. J.; *Mater. Performance* **2005**, 44, 50; Heitz, E.; Kalsch, E. W.; *Korrosion Verstehen--Korrosionsschaeden Vermeiden* **1994**, 1, 277.
 67. Jiang, Y.; Wu, Y.; Wang, K.; *Mater. Corros.* **2006**, 57, 418.
 68. Nie, X.; Li, X.; Northwood, D.; *Mater. Sci. Forum* **2007**, 546, 1093.
 69. Yahagi, Y.; Mizutani, Y.; *Wear* **1984**, 97, 17.
 70. Botha, J.; Myburgh, I.; Roets, P.; Van Tonder, E.; Viljoen, C.; *Proceedings of 12th International Symposium on Alcohol Fuels*, Pequim, China, 1998.
 71. Villela, T. R. S.; Souza, S. M. C.; Ferraz, O. B.; Small, A. L. T.; Bonelli, R. S.; Cavalcanti, E. H. S.; *Anais do 19º Congresso Brasileiro de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
 72. Scholz, M.; Ellermeier, J.; *Materialwiss. Werkst.* **2006**, 37, 842.
 73. Wheat, H. G.; Thakar, M.; *J. Corros. Sci. Eng.* **2003**, 6, C124.
 74. Kvernes, I.; Fartum, P.; *Thin Solid Films* **1978**, 53, 259.
 75. Barbezat, G.; *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 200, 1990; Barbezat, G.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 201, 2028.
 76. Uozato, S.; Nakata, K.; Ushio, M.; *Surf. Coat. Tech.* **2005**, 200, 2580.
 77. Mohanan, S.; Rajasekar, A.; Muthukumar, N.; Maruthamuthu, S.; Palaniswamy, N.; *Corros. Prevent. Control* **2005**, 52, 123.
 78. Rajasekar, A.; Babu, T. G.; Pandian, S. K.; Maruthamuthu, S.; Palaniswamy, N.; Rajendran, A.; *Corros. Sci.* **2007**, 49, 2694.

79. Maruthamuthu, S.; Mohanan, S.; Rajasekar, A.; Muthukumar, N.; Ponmarippan, S.; Subramanian, P.; Palaniswamy, N.; *Indian J. Chem. Technol.* **2005**, *12*, 567.
80. Rajasekar, A.; Babu, T. G.; Pandian, S. T. K.; Maruthamuthu, S.; Palaniswamy, N.; Rajendran, A.; *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *34*, 589.
81. Rajasekar, A.; Babu, T. G.; Maruthamuthu, S.; Pandian, S. T. K.; Mohanan, S.; Palaniswamy, N.; *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *23*, 1065.
82. Muthukumar, N.; Ilangovan, A.; Maruthamuthu, S.; Palaniswamy, N.; *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7183.
83. de Oliveira, P. C. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000.
84. Villamizar, W.; Casales, M.; Rodríguez, J. G. G.; Martínez, L.; *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 619.
85. Casales, M.; Martínez, L.; Bravo, V. M. S.; Nunez, M. A. G.; Rodríguez, J. G. G.; *Rev. Fac. Ing. UCV* **2003**, *18*, 19.
86. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
87. Cavalcanti, E. H.; *Anais do 28º Congresso Brasileiro de Corrosão e 2ª International Corrosion Meeting*, Recife, Brasil, 2008.
88. Lutterbach, M. T. S.; de Oliveira, A. L. C.; Cavalcanti, E. H. S.; *Anais do 24º Congresso Brasileiro de Corrosão*, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.
89. Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; *Biomass Bioenerg.* **2002**, *23*, 471.
90. Shukla, M. K.; Agarwal, A. K.; Garg, A.; *Proceedings of Spring Technical Conference of the ASME Internal Combustion Engine Division, Proceedings*, Aachen, Germany, 2006.
91. Kaul, S.; Saxena, R. C.; Kumar, A.; Negi, M. S.; Bhatnagar, A. K.; Goyal, A. B.; Gupta, A. K.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 303.
92. Díaz-Ballote, L.; López-Sansores, J. F.; Maldonado-López, L.; Garfias-Mesias, L. F.; *Electrochem. Comm.* **2009**, *11*, 41.
93. Knothe, G.; Dunn, R. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 1021; Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 823; Graboski, M. T.; McCormick, R. L.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 125; Cvengros, J.; *Fett/Lipid* **1998**, *100*, 41.
94. Gernon, M. D.; Martyak, N. M.; Dowling, C. M.; Alford, D.; *WO pat. 2007018782* **2007**.
95. Monteiro, M. R.; Ambrozin, A. R. P.; Kuri, S. E.; *Anais do 16º Encontro da SBQ Regional*, Franca, Brasil, 2007.
96. Crawshaw, E. H.; Lilley, L. C.; Van Sluis, B.; *EP pat. 1,674,553*, **2006**.
97. Faraj, L. C.; *Apresentação no I Simpósio Internacional de Combustíveis, Biocombustíveis e Emissões*, São Paulo, Brasil, 2008.
98. <http://brasil.cat.com>, acessada em Outubro 2008.
99. <http://brasilagro.com.br>, acessada em Abril 2008.
100. Bessee, G. B.; Fey, J. P.; *Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP 1997, SP-1274*, 221.
101. <http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>, acessada em Dezembro 2007.