



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

**ESTUDO DE CHALCONAS COMO INIBIDORES DE
CORROSÃO METÁLICA EM MEIO BIODIESEL**

JÉSSICA JULIANNE PORFIRIO NASCIMENTO

FORTALEZA-CE
2023

JÉSSICA JULIANNE PORFIRIO NASCIMENTO

ESTUDO DE CHALCONAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO METÁLICA EM MEIO BIODIESEL

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia e ciência de materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de mestre em engenharia e ciência de materiais. Área de conhecimento: Processos de Transformação e degradação dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
Coorientadora: Prof.^a Dra. Maria Alexsandra de Sousa Rios.

FORTALEZA-CE
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N195e Nascimento, Jéssica Julianne Porfirio.
Estudos de chalconas como inibidores de corrosão metálica em meio biodiesel / Jéssica Julianne Porfirio Nascimento. – 2023.
58 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
Coorientação: Profa. Dra. Maria Alexsandra de Sousa Rios.
1. Biodiesel. 2. Aço Carbono. 3. Inibidores de Corrosão. 4. Antioxidantes. 5. DFT. I. Título.
CDD 620.11
-

ESTUDO DE CHALCONAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO METÁLICA EM MEIO BIODIESEL

JÉSSICA JULIANNE PORFIRIO NASCIMENTO

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Marcelo Silva (Membro interno)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Emmanuel Silva Marinho (Membro externo)
Universidade Estadual do Ceará

A Deus e a santa Ana.

Ao meu amado filho, esposo, pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio. Ao prof. Dr. Pedro de Lima Neto e a profa. Dra. Maria Alexsandra, pelo tempo e orientação dedicados. A todos do grupo GRINTEQUI e GELCOOR que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Nesta pesquisa, as chalconas (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one, (E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one e (2E,4E)-1-(2-hidroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one, foram investigadas como inibidores de corrosão do aço carbono AISI 1020 em biodiesel de soja. Todos os testes de corrosão foram feitos medindo a perda de massa dos corpos de prova após imersão em biodiesel na temperatura de 43 °C, por 1320 horas. As atividades antioxidantes de todas as chalconas em meio de biodiesel também foram avaliadas. A chalcona (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one apresentou melhor desempenho anticorrosivo, seguida pela chalcona (E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one, enquanto a chalcona (2E,4E)-1-(2-hidroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one apresentou maior estabilidade oxidativa. A morfologia superficial das amostradas ensaiadas foram verificadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Por fim, através de estudos computacionais, utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT), calculou-se parâmetros quânticos que foram correlacionados aos resultados experimentais. Os valores da energia de ionização (I), afinidade eletrônica (A), eletronegatividade (χ), dureza (η), fração de elétrons transferidos (ΔN) e eletrofilicidade (ω) indicaram que a chalcona (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one deve apresentar melhor desempenho anticorrosivo. Na morfologia das superfícies ensaiadas houve o surgimento de produtos de corrosão e regiões escuras, menos evidentes nas superfícies do aço carbono AISI 1020 exposto ao biodiesel aditivado com a chalcona (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one.

Palavras-chave: biodiesel; aço carbono; inibidores de corrosão; antioxidantes; DFT.

ABSTRACT

In this research, the chalcones (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one, (E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one and (2E,4E)-1-(2-hydroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one have been investigated as inhibitors of corrosion of AISI 1020 carbon steel in soybean biodiesel. All corrosion tests were performed by measuring the mass loss of the specimens after immersion in biodiesel at a temperature of 43 °C for 1320 hours. The antioxidant activities of all chalcones in biodiesel were also evaluated. Chalcone (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one showed the best anticorrosive performance, followed by chalcone (E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one, while chalcone (2E,4E)-1-(2-hydroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one showed greater oxidative stability. The surface morphology of the specimens tested was verified by a scanning electron microscope (SEM). Finally, through computational studies, using the density functional theory (DFT), quantum parameters were calculated that were correlated to the experimental results. The values of ionization energy (I), electronic affinity (A), electronegativity (χ), hardness (η), fraction of electrons transferred (ΔN) and electrophilicity (ω) indicated that chalcone (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one should show better anti-corrosion performance. In the morphology of the surfaces tested, there was the appearance of corrosion products and dark regions, less evident on the surfaces of the AISI 1020 carbon steel exposed to biodiesel added with chalcone (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one.

Keywords: biodiesel; carbon steel; corrosion inhibitors; antioxidants; DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Caminho percorrido pelo biodiesel em um automóvel com motor do ciclo diesel, componentes básicos do motor diesel e seus respectivos materiais de fabricação.	18
Figura 2 - Reação de esterificação. O sentido inverso da reação corresponde a reação de hidrólise.	19
Figura 3 - Reação de transesterificação.	19
Figura 4 - Estrutura básica da chalcona, 1,3-difenil-2-propen-1-ona, contendo dois anéis aromáticos A e B, respectivamente.	25
Figura 5 - A) Reação de transesterificação em reator de escala piloto com controle de temperatura através de um banho termostático, B) separação dos ésteres metílicos, (b.1) biodiesel; (b. 2) glicerina, C) filtração do produto final.	28
Figura 6 - Sistema utilizado para os ensaios de corrosão por perda de massa do aço carbono.	33
Figura 7 - Corpo de prova usinado em de aço carbono 1020 seguido de jateamento abrasivo.	34
Figura 8 - Efeito do BHT e chalconas 1, 2 e 3 (1000 mg/ kg, cada) na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.	40
Figura 9 - Estruturas moleculares das moléculas de (A) BHT, (B) chalcona 1 (C) 2 e (D) 3.	41
Figura 10 - Comportamento corrosivo do AISI 1020 após exposição ao biodiesel puro (Branco), aditivado com o BHT e com as chalconas 1, 2 e 3.	42
Figura 11 - Microscopias das superfícies dos cupons de AISI 1020 não exposto e na presença do biodiesel puro e aditivado com as chalconas 1, 2 e 3. Nos cupons expostos ao biodiesel verifica-se a formação de produtos de corrosão nas superfícies metálicas.	48
Figura 12 - Microscopias das superfícies dos cupons de AISI 1020 não exposto e na presença do biodiesel puro e aditivado com as chalconas 1, 2 e 3. Nos cupons expostos ao biodiesel verifica-se o surgimento de regiões escuras ao longo das superfícies.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Designações, nomenclaturas e estrutura das chalconas ensaiadas.....	32
Tabela 2 - Resultados das caracterizações físico-químicas no biodiesel antes da imersão e depois da remoção dos cupons de AISI 1020.	38
Tabela 3 - Estabilidade oxidativa do biodiesel puro (Branco), aditivado com BHT e com as chalconas (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one, (E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one, (2E,4E)-1-(2-hidroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one.	42
Tabela 4 - Taxas de corrosão (mm/ ano) do AISI 1020 após 1320 horas de exposição ao biodiesel puro (Branco), aditivado com BHT e com as chalconas 1, 2 e 3. ..	43
Tabela 5 - Eficiência das chalconas como inibidores de corrosão.	44
Tabela 6 - Parâmetros quânticos das chalconas 1, 2 e 3.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Afinidade eletrônica
ABNT NBR	Associação Brasileira de técnicas padrão
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHT	2,6-di-ter-butil-hidroxitolueno
CNPE	Conselho Nacional de Políticas Energéticas
DBE	Entalpia de Dissociação de Ligação
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
EN	Padrões Europeus
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I	Energia de ionização
PI	Período de indução (h)
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ΔE	Diferença de energia (eV)
ΔN	Fração de elétrons transferidos
ω	Eletrofilicidade (eV)
χ	Eletronegatividade (eV)
η	Dureza (eV)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Biodiesel em motores a diesel	17
3.2	Química do biodiesel	18
3.3	Corrosão	20
3.3.1	<i>Mecanismo de corrosão do aço carbono em biodiesel</i>	21
3.4	Inibidores de corrosão	22
3.5	Antioxidantes	23
3.6	Chalconas	25
4	METODOLOGIA	27
4.1	Fabricação do biodiesel de soja.....	27
4.2	Caracterização Físico-QuímicaS do biodiesel	29
4.2.1	<i>Índice de Acidez</i>	29
4.2.2	<i>Índice de Saponificação</i>	29
4.2.3	<i>Massa específica e Viscosidade Cinemática</i>	30
4.2.4	<i>Teor de Éster</i>	30
4.2.5	<i>Teor de água</i>	31
4.3	Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	31
4.4	Preparação das chalconas.....	31
4.5	Ensaio de imersão por perda de massa.....	32
4.6	Preparação dos corpos de prova	33
4.7	Preparação das superfícies dos corpos de prova	34
4.8	Caracterização do aço carbono	35
4.9	Limpeza dos cupons de corrosão	35
4.10	Morfologia dos corpos de prova.....	36
4.11	Eficiência do inibidor de corrosão	36
4.12	Modelagem molecular.....	36

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Caracterizações físico-químicas do biodiesel de soja	38
5.2	Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	40
5.3	Taxa de corrosão por perda de massa.....	42
5.4	Parâmetros quânticos	45
5.5	Morfologias das superfícies metálicas	47
6	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	51
	ANEXO A - DADOS DE RMN ¹ H E ¹³ C DAS CHALCONAS EM CDCL ₃ . OS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS EM δ_C E δ_H ESTÃO EM PPM.	56
	ANEXO B – DADOS DO ESPECTRO DA AMOSTRA DE AÇO CARBONO.	57
	ANEXO C - IMAGENS HOMO E LUMO E ΔE (GAP) DAS ESTRUTURAS NEUTRAS DA CHALCONAS 1 (A), CHALCONA 2 (B) E CHALCONA 3 (C), CALCULADO NO NÍVEL 6–311 + G (D, P) DA TEORIA DFT.	58

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, tem-se buscado bases energéticas alternativas e renováveis na tentativa de solucionar o esgotamento de fontes fósseis e redução das emissões de poluentes liberados no meio ambiente, os quais são agravados, dentre outras formas, pela indústria automobilística, que, no Brasil, cresce continuamente (HASEEB et al., 2011). O uso de energia proveniente da biomassa é uma alternativa que pode contribuir com o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, econômica e social (TREVISANI et al., 2007). O biodiesel é um exemplo, já implementado, do uso da biomassa para geração de energia, o qual apresenta diversas vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico, melhora a qualidade dos gases emitidos durante o processo de combustão e é proveniente de uma fonte renovável (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Entretanto, o biodiesel apresenta muitas insaturações em sua estrutura molecular, tornando suscetível a oxidação. Por esse motivo, o mesmo pode promover aspectos deletérios da sua aplicação final, como por exemplo: incompatibilidade com os materiais do motor do ciclo diesel; formação de produtos insolúveis, provenientes da reação de polimerização que resulta em espécies de peso molecular mais alto, levando a um aumento na viscosidade do biodiesel, ocasionando problemas de formação de depósitos; entupimento de filtros de sistemas de injeção; surgimento de corrosão metálica em bombas de abastecimento, em tanques de combustível; dentre outras (FAZAL et al., 2018). Em geral, o biodiesel é conduzido por um longo percurso até ser convertido em energia. Este percurso é constituído basicamente por três subsistemas: a alimentação de combustível, que consiste em tanques de diesel, filtro preliminar de combustível, bomba de alimentação, filtro, bomba injetora, injetores e linhas de conexão; subsistema de combustão, que consiste no bloco de cilindros, camisa de cilindro, cabeçote, válvula de admissão, válvula de escape, pistão, anéis de pistão, pino do pistão e biela; e subsistema de exaustão, constituído de coletor de escape, conversor catalítico e silenciado (HASEEB et al., 2011).

O contato constante com os diversos materiais metálicos ao longo desse percurso pode desencadear processos corrosivos e/ou a degradação do material de diferentes formas e intensidades (HASEEB et al., 2011). A indústria automobilística vem investigando formas de prever o comportamento de desgaste na presença de biodiesel, para fabricação de componentes mais duradouros e confiáveis, contudo, as explicações sobre as reações entre o metal e o biodiesel ainda são bastante incompletas, limitando soluções assertivas, dado que em contato

com o biodiesel até mesmo metais considerados resistentes, como o cobre, podem exibir elevadas taxas de corrosão (CETIN; MALEQUE; MASJUKI, 2022).

Um dos materiais metálicos comumente utilizado na fabricação de sistemas de combustível de motor a diesel é o aço carbono. Este, que possui o ferro como principal constituinte, quando em contato com diferentes meios aquosos, como água e soluções salinas, devido à presença de íons e gases dissolvidos, como oxigênio e dióxido de carbono, apresenta elevada propensão a sofrer corrosão (AL-RAWAJFEH; AL-SHAMAILEH, 2007). Adicionalmente, quando exposto ao biodiesel, ele pode formar produtos de corrosão como o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hidróxido de ferro III) e Fe_2O_3 (óxido de ferro III) (FAZAL et al., 2018).

Uma das formas de reduzir a velocidade da corrosão em materiais metálicos expostos a meios agressivos é a adição de moléculas orgânicas que possam ter a capacidade de inibir a corrosão metálica na presença do biodiesel (SCHOBER; MITTELBAACH, 2004). Além disso, estas moléculas também podem atuar como antioxidantes, promovendo maior estabilidade oxidativa. A oxidação é proveniente de sucessivas reações radicalares que ocorrem nas insaturações dos ésteres de cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico. Essa é acelerada pela presença de íons metálicos, luz, temperatura e outros agentes oxidantes, dando origem, inicialmente, aos peróxidos e com o decorrer do tempo são formados outros produtos de oxidação, como os ácidos orgânicos de baixa massa molecular (PULLEN; KHIZER, 2012).

As moléculas orgânicas podem agir como antioxidantes, proporcionando o retardamento do início da oxidação, ou seja, estendendo o período de indução (PI), que é o tempo decorrente até a detecção de ácidos orgânicos, até que o antioxidante se esgote. A eficácia de um antioxidante pode depender de uma variedade de fatores, como o perfil dos ácidos graxos presentes no biocombustível, a quantidade de antioxidante e as condições de armazenamento do meio aditivado (DUNN, 2005). Um grande grupo de antioxidantes, que possuem estruturas polifenólicas, são os flavonoides, neste grupo estão situadas as chalconas. Estas. Por apresentarem grupos fenóis, as chalconas possuem pelo menos um átomo de hidrogênio que pode ser doador para interromper a formação de radicais livres, uma reação em cadeia, provenientes da auto-oxidação do biodiesel (MALEQUE; ABDULMUMIN, 2014; KNOTHE, 2007).

Além da capacidade antioxidante das chalconas, suas propriedades como inibidores de corrosão também estão sendo investigadas, pois além de terem a capacidade de inativar radicais livres evitando a formação de uma série de subprodutos indesejados, reduzindo os níveis de acidez e peróxidos, retardando, conseqüentemente, processos corrosivos, também podem

formar complexos metálicos com íons metálicos (BIRT; HENDRICH; WANG, 2001; SHERIF; ALMAJID, 2010). De acordo com Robinson e colaboradores (2005), as propriedades inibitórias das chalconas estão relacionadas com a estrutura das moléculas, sendo dependente da posição e do tipo de grupos substituintes adicionados a estas. Dessa forma, as chalconas podem sofrer modificações estruturais, como a adição de hidroxilas, halogênios e grupos metoxi, em seus anéis aromáticos, em posições variadas, para intensificar essas propriedades. Adicionalmente, Nerya e colaboradores (2004), verificaram que a presença de um grupo substituinte em um anel aromático pode favorecer mais a intensificação das propriedades do que a presença do mesmo em outros, além disso a posição em que esses grupos substituintes são adicionados é um fator relevante. Portanto, é interessante investigar estas moléculas como inibidores da corrosão metálica em meio de biodiesel para avaliar o potencial de aplicação destes compostos como aditivos para o biodiesel.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Essa pesquisa teve como objetivo estudar o efeito das chalconas como inibidor de corrosão metálica no aço carbono AISI 1020 em meio biodiesel de soja para, conseqüentemente, redução das taxas de corrosão.

2.2 Objetivos específicos

- Fabricação de biodiesel a partir do óleo de soja;
- Realização de caracterizações físicas e químicas no biodiesel, determinando especificamente índice de acidez, teor de ésteres, teor de água, massa específica, pH e viscosidade cinemática;
- Avaliação da solubilidade nas chalconas em meio de biodiesel;
- Análise da estabilidade oxidativa do biodiesel aditivado na presença das chalconas;
- Avaliar as chalconas como inibidores de corrosão metálica medindo a perda de massa de cupons de aço carbono AISI 1020 após imersão em biodiesel;
- Análise das morfologias das superfícies metálicas após os testes de corrosão por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Caracterizar eletroliticamente utilizando parâmetros quânticos, utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT).

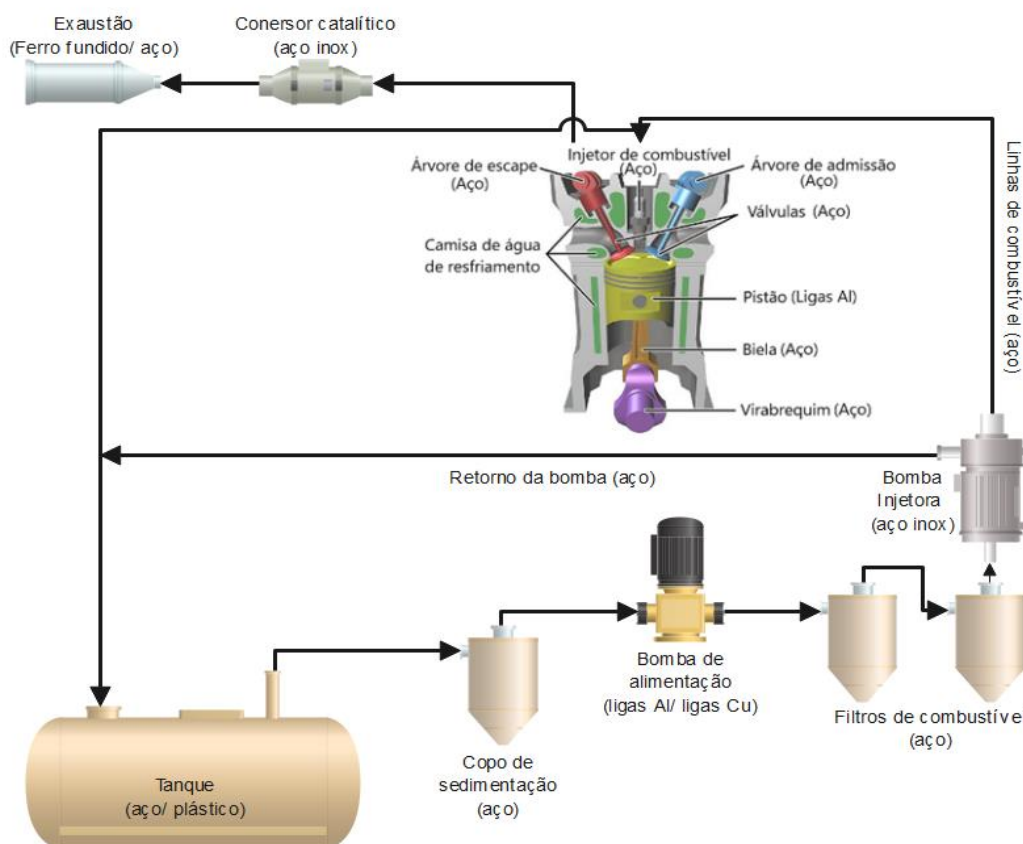
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel em motores a diesel

A utilização do biodiesel em motores do ciclo diesel pode ocorrer em sua forma pura (B100) ou misturado ao diesel de petróleo em porcentagens admitidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). No Brasil, a Lei 13.263 de 23 de março de 2016 instituiu a obrigatoriedade da adição de 10 % de biodiesel ao diesel (mistura B10) e o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), prevê a obrigatoriedade de um percentual de mistura de 15% (B15) em 2023 (GAUDARDE, 2022; LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Para geração de energia, o biodiesel percorre o seguinte caminho em um automóvel com motor do ciclo diesel: ao ser injetado, no tanque de combustível, a bomba de alimentação trabalha para enviá-lo para bomba injetora através do filtro, esta, por sua vez, alimenta os bicos de combustível para injeção nos cilindros. O pistão trabalha no ar injetado dentro da camisa do cilindro, através da válvula de admissão, elevando sua temperatura acima dos 500 °C. Como o pistão é ligeiramente menor do que o cilindro, anéis são instalados para evitar o espaço durante a compressão. Após a combustão, as válvulas de escape se abrem e os gases são rejeitados e enviados ao conversor catalítico, que converte a maior parte dos gases em substâncias inofensivas. Neste percurso, o biodiesel entra em contato com vários componentes fabricados em material metálico, como aço, ferros fundidos, ligas de alumínio e cobre, figura 1. Por apresentar maior higroscopicidade, maior condutividade elétrica e maior teor de oxigênio do que o diesel o biocombustível pode ter um alto efeito corrosivo sobre esses componentes (CETIN; MALEQUE; MASJUKI, 2022; HASEEB et al., 2011)

Figura 1 - Caminho percorrido pelo biodiesel em um automóvel com motor do ciclo diesel, componentes básicos do motor diesel e seus respectivos materiais de fabricação.



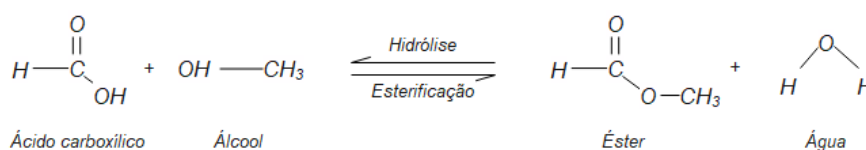
Fonte: adaptado de Haseeb et al., 2011 e Neiva, 2015.

3.2 Química do biodiesel

Diversas matérias-primas podem ser utilizadas na fabricação do biodiesel, estas incluem vários tipos de óleos vegetais e gorduras de origem animal. Atualmente, o biodiesel mais largamente produzido e utilizado é originário de óleo de soja. Contudo, pode ser utilizado como matéria graxa a mamona, a palma, o óleo de frituras, o de frango, dentre outros (HE et al., 2010). Algumas propriedades podem sofrer variações conforme a matéria prima escolhida, devido as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes, podendo variar de tamanho da cadeia carbônica, quantidade e posição de insaturações e a presença de agrupamentos na cadeia. Por exemplo, o biodiesel de mamona apresenta uma hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

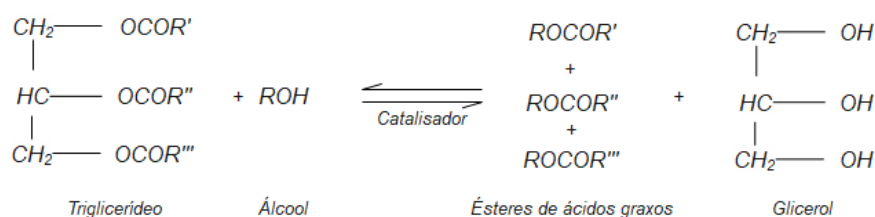
A reação de formação de ésteres, principal componente do biodiesel, é denominada esterificação (o subproduto é água) (Figura 2) ou transesterificação (o subproduto é glicerina) (Figura 3) nesse tipo de reação os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais/ animais reagem com um álcool, na presença de um catalisador, dando origem a ésteres e álcool (FERNANDO et al., 2007).

Figura 2 - Reação de esterificação. O sentido inverso da reação corresponde a reação de hidrólise.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Figura 3 - Reação de transesterificação.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Durante o período de armazenamento, o biodiesel tende a absorver a umidade do ar presente no ambiente, aumentando o teor de água. A água é indesejada no biodiesel pois promove o crescimento microbiano que corroem os componentes do sistema de combustível (KAMISNKI; KURZYDLOWSKI, 2008). Além disso, pode iniciar um processo denominado hidrólise de ésteres ou degradação hidrolítica (Figura 2), neste processo forma-se um ácido carboxílico que tende a acelerar o processo de oxidação, aumentando a agressividade do combustível contra metais (FONSECA et al., 2019).

Além disso, a presença de impurezas resultantes da reação de transesterificação, como água, glicerol, álcool e catalisador, afetam negativamente as propriedades do bicomcombustível, para tanto após fabricação e durante estocagem características físicas e químicas do biodiesel devem ser monitoradas (SCHOBER; MITTELBAACH, 2004). Para garantir a qualidade do biodiesel foram fixados teores limites dos contaminante, os quais não sejam capazes de prejudicar a qualidade das emissões na queima, bem como o desempenho e integridade do

motor (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Uma forma autorizada de biocombustível deve seguir as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustível (ANP), seguindo a resolução nº 45/2014. Esta norma estabelece uma viscosidade cinemática a 40°C de 3,0-6,0 mm²/s, teor de éster de no mínimo 96,5%, índice de acidez máximo de 0,50 mg KOH/g e massa específica a 20° C de 850 a 900 kg/m³ (ANP, 2022).

3.3 Corrosão

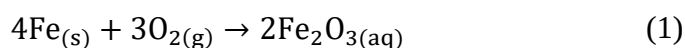
A maioria dos elementos metálicos apresentam uma tendência a liberar íons em solução eletrolíticas, como álcalis, ácidos e soluções salinas, caracterizando um processo corrosivo. A extensão da corrosão irá depender, dentre outras coisas, do potencial de oxidação, da natureza das espécies metal/ íons e das propriedades do meio (SINGH; KORSTAD; SHARMA, 2012). Atualmente, a corrosão é uma das principais preocupações associadas ao uso do biodiesel como combustível alternativo, devido as suas propriedades. Apesar do biodiesel apresentar propriedades semelhantes às do diesel de petróleo suas características corrosivas quando em contato com materiais metálicos têm sido investigadas, pois podem gerar reações adversas e indesejadas, reduzindo a vida útil de peças e componentes dos motores (HOANG; PHAM, 2019). Por exemplo, um dos catalisadores utilizados para reação de transesterificação ácida é o ácido sulfúrico, este é um composto que confere características corrosivas ao biodiesel (AGHBASHLO et al., 2017). Além disso, o processo corrosivo em metais pode causar o desprendimento de produtos de corrosão, deixando-os em suspensão e levando a instabilidade e/ ou degradação do biocombustível reduzindo sua eficiência na conversão de energia (HOANG; PHAM, 2019).

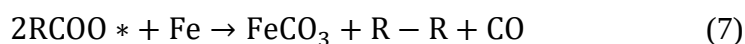
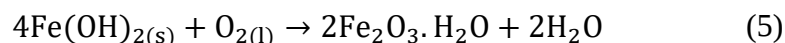
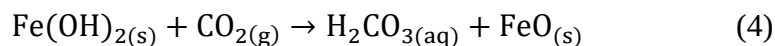
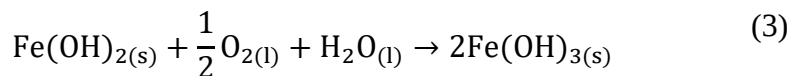
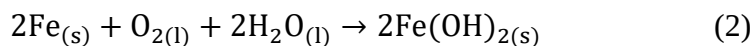
Apesar do aço carbono ser um dos materiais metálicos mais utilizados na construção de motores a diesel, estudos sobre a corrosão e degradação na superfície do aço carbono após exposição ao biodiesel ainda são escassos (HASEEB et al., 2011). Por exemplo, Jin e colaboradores (2015) estudaram o comportamento corrosivo do aço carbono 1045 em temperaturas distintas, 27 °C, 50 °C e 80 °C, por diferentes períodos, 30, 60 e 120 dias, através de ensaios de imersão em biodiesel de palma e diesel de petróleo. Os resultados demonstraram que as taxas de corrosão dos cupons em biodiesel aumentaram com a temperatura e com o tempo de exposição, enquanto as taxas de corrosão em diesel foram menores. A morfologia das superfícies foi analisada através de MEV, demonstrando ataques corrosivos tanto nos cupons imersos em diesel como em biodiesel, contudo, no biodiesel verificou-se o surgimento de covas

na superfície que se espalharam e aumentaram mais rapidamente com a temperatura e tempo de imersão do que nos cupons em diesel. Concluíram ainda que o biodiesel é mais suscetível a oxidação do que o diesel. Cursaru e colaboradores (2014) investigaram o comportamento corrosivo do aço carbono, cobre e alumínio após exposição ao diesel de petróleo (B0), diesel contendo 20 % de biodiesel (B20) e ao biodiesel (B100), por 3000 horas em temperatura ambiente (22 – 28 °C) e a 60 °C. Verificaram que, para cada metal, as taxas de corrosão aumentaram com o aumento da concentração de biodiesel na mistura, ademais, quando expostos a 60 °C as taxas de corrosão quase dobraram. Concluíram ainda, através de MEV, que não houve ataque corrosivo no alumínio a temperatura ambiente e a 60 °C houve a formação de um filme protetor. Enquanto o cobre e o aço carbono, a temperatura ambiente demonstrou propensão a corrosão por pite, assim como a exposição a temperaturas mais elevadas acelerou e intensificou a formação de pite. Por fim, Fazal e colaboradores (2011) analisaram a corrosão do aço carbono em diesel (B0), mistura de 50% diesel em biodiesel (B50) e biodiesel (B100), através de ensaios de imersão em três diferentes temperaturas, 27 °C, 50 °C e 80 °C, durante 1200 horas. Verificaram que o biodiesel se mostrou mais corrosivo que o diesel, as taxas de corrosão de ambos aumentaram com o aumento da temperatura. As superfícies foram analisadas por EDS (espectroscopia por energia dispersiva) demonstrando que os ataques foram mais severos e mais profundos em superfícies expostas ao biodiesel.

3.3.1 Mecanismo de corrosão do aço carbono em biodiesel

Ao expor o aço carbono ao biodiesel, produtos de corrosão podem ser gerados, como o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hidróxido de ferro III) FeCO_3 (carbonato de ferro III) e Fe_2O_3 (óxido de ferro III). Contudo, presença de água, CO_2 (dióxido de carbono) e oxigênio, absorvidos pelo biodiesel, podem levar a formação de H_2CO_3 (ácido carbônico) na superfície do aço carbono (HASEEB et al., 2011). O ácido na forma aquosa dissociada, quando em contato com superfícies metálicas pode desencadear a dissolução anódica do metal e a evolução catódica do hidrogênio (COVRE, 2017). De acordo com Oni e colaboradores (2022), os mecanismos de corrosão para ligas a base de ferro, como o aço carbono, em contato com o biodiesel podem ser propostos de acordo com as equações 1-7. A geração dos radicais RCOO^* é responsável pela formação do FeCO_3 através da decomposição do éster.





3.4 Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão, por definição, são aditivos químicos adicionados ao meio corrosivo que, em concentração adequada e sem alterar sua concentração, podem fornecer proteção contra perda de metais proveniente do processo corrosivo através da diminuição da agressividade do meio por meio de mecanismo de inibição catódica, anódica, inibição por barreira ou sequestradores de oxigênio (SCHMOELLER; LIMA, 2021). Dentre as diversas técnicas de prevenção contra corrosão, a utilização de inibidores orgânicos é uma das principais, sendo considerados a primeira linha de defesa contra o processo corrosivo, devido a sua ampla aplicabilidade, podendo ser utilizado em formulações de soluções de limpeza, para aplicação industrial, composição de pré-tratamento de poços de petróleo, dentre outros (AL-OTAIBI et al., 2014).

Muitos dos compostos orgânicos utilizados como inibidores são compostos heterocíclicos que contêm grupos funcionais polares, como $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{C} = \text{N} -$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{NH}_2$, esses compostos heterocíclicos adsorvem na superfície metálica através de seus centros ativos. A presença de insaturações (duplas e triplas) podem funcionar como centros de adsorção usando o par desemparelhado ou elétrons π . Geralmente, a adsorção da maioria das moléculas, principalmente as que contêm heteroátomos, ocorre por quimissorção (adsorção química) que é frequentemente precedida por interações eletrostáticas entre a molécula inibidora e o substrato metálico (fisissorção). A tendência de adsorção depende de diversas propriedades da molécula, como fatores estéricos, densidade de elétrons em átomos/grupos doadores, planaridade e aromaticidade. A eficiência de uma molécula como inibidor de corrosão depende da sua capacidade de doar elétrons, do tamanho da molécula e da

solubilidade, os quais são dependentes da natureza dos grupos substituintes no anel aromático. Além disso, a resistência da ligação está associada a natureza do metal (VERMA et al., 2018).

Estudos relatam que a presença de grupos substituintes doadores de elétrons, como $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{NH}_2$, melhoram a atividade inibitória, pois aumentam a densidade eletrônica nos centros de adsorção e conseqüentemente aumenta a interação entre a molécula e substrato metálico. Enquanto a presença de grupos substituintes retiradores, como $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ e $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, diminuem a eficiência das moléculas, devido à redução na densidade eletrônica, o que diminui a tendência a adsorção na superfície do metal (YADAV et al., 2014). Dentro do estudo do efeito dos substituintes no anel aromático, um fator de grande relevância é o efeito do tamanho da molécula na eficiência de inibição, pois uma molécula com um ou mais substituintes ocupa maior área de superfície e conseqüentemente atuará melhor como inibidor, em comparação a uma molécula de inibidor semelhante sem qualquer substituinte (MCCAFFERTY, 2010). Além disso, os grupos substituintes contribuem no aumento da planaridade da molécula, uma molécula plana tende a apresentar maior eficiência de inibição, pois se adsorvem a superfície do substrato metálico em uma orientação plana e conseqüentemente cobrem uma área de superfície maior do que as não planares. A eficiência de adsorção e a inibição da corrosão também são afetados pela temperatura do meio agressivo, pelo meio eletrolítico (corrosivo) e pela concentração de moléculas (VERMA et al., 2018).

3.5 Antioxidantes

Os antioxidantes são substâncias que retardam a deterioração e/ ou impedem a oxidação do meio. Quimicamente, são compostos aromáticos que contêm pelo menos uma hidroxila, podendo ser classificados em primários, agente quelantes/ sequestradores, antioxidantes mistos, dentre outros (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os antioxidantes primários apresentam uma estrutura fenólica e têm a capacidade de promover a remoção ou inativação de radicais livre através da doação de um átomo de hidrogênio para este radical, assim são formadas espécies inativas para uma reação em cadeia (sequência de reações idênticas até esgotamento da matéria prima) e um radical livre que não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas, as equações 8 e 9 ilustram o mecanismo geral. Os principais antioxidantes pertencentes a este grupo são o butilhidroxianisol (BHA), o 2,6-di-ter-butil-hidroxitolueno (BHT) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ), os

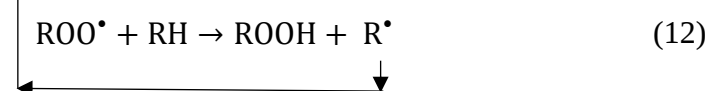
sintéticos mais utilizados na indústria alimentícia, e os tocoferóis, que são naturais (RAMALHO; JORGE, 2006).



Nas equações 8 e 9, $ROO^{\bullet}$ e $R^{\bullet}$ são radicais livres; AH equivalem a antioxidantes com um átomo de hidrogênio e $A^{\bullet}$ corresponde ao radical inerte.

Os agentes quelantes/ sequestradores têm a capacidade de complexar íons metálicos, principalmente o ferro e o cobre, onde um par de elétrons não compartilhado promove a ação de complexação, um exemplo é o etileno diamino tetra acético (EDTA). Enquanto os antioxidantes mistos incluem compostos provenientes de plantas e animais, dentre os principais estão os flavonóides e derivados de ácido cinâmico (ácido caféico) (HEIM; TAGLIAFERRO; BOBILYA, 2002).

No biodiesel, os antioxidantes contribuem, em geral, para aumentar a estabilidade oxidativa por meio da elevação do período de indução (PI), este que é um indicativo do tempo de armazenamento do biodiesel sem sofrer a auto-oxidação, quando esse ponto é atingido a acidez e o valor de peróxidos começam a aumentar significativamente, alterando outras características físicas e químicas, levando a degradação (TANG; WANG; SALLEY, 2008). A auto-oxidação é uma reação em cadeia que ocorre basicamente em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Inicialmente, o hidrogênio presente no biodiesel é facilmente removido para formar um radical à base de carbono ($R^{\bullet}$), este, por sua vez, reage com o oxigênio em uma etapa de propagação para formar um radical peroxi ($ROO^{\bullet}$) e um hidroperóxido ($ROOH$). O radical peróxido cria imediatamente um radical a partir do biodiesel, que se liga ao oxigênio do ar. Durante este ciclo até 100 novos radicais são criados rapidamente a partir de um único radical, o que significa que a decomposição ocorre a uma taxa exponencialmente rápida e resulta na formação de uma série de subprodutos, essa reação em cadeia termina quando dois radicais livres reagem entre si em uma etapa de terminação. Quando é atingida a fase de propagação os níveis de hidroperóxidos começam a aumentar rápido indicando o início do processo de oxidação, a partir disso podem ser formados ácidos carboxílicos de cadeia curta, cetonas, aldeídos, compostos mono e dihidroxi, polímeros ou sedimentos (WAYNICK, 2005).

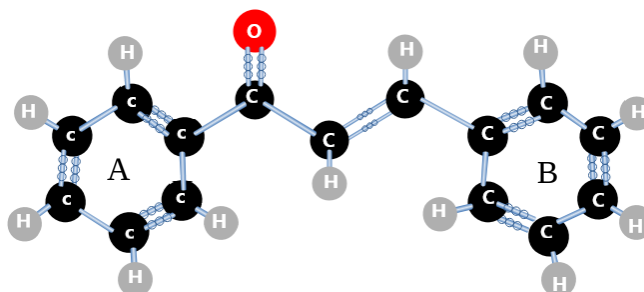


Na equação 10, I equivale ao iniciador.

3.6 Chalconas

As chalconas, quimicamente, são definidas como cetonas α - β -insaturadas onde tanto a carbonila quanto a porção olefínica estão ligadas a agrupamentos aromáticos. Estas pertencem a classe dos flavonoides e apresentam uma estrutura básica de 1,3-difenil-2-propen-1-ona, figura 4 (SIVAKUMAR; PRABHAKAR; DOBLE, 2011).

Figura 4 - Estrutura básica da chalcona, 1,3-difenil-2-propen-1-ona, contendo dois anéis aromáticos A e B, respectivamente.

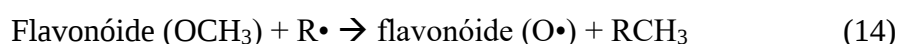
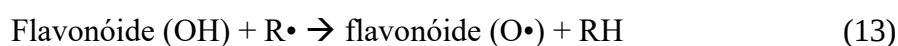


Fonte: adaptado de Sivakumar, Prabhakar e Doble, 2011.

As chalconas são substâncias de uso difundido em várias áreas de atuação, como a química, a medicina e a farmácia, não apresentam toxicidade, possuem elevada seletividade, geralmente são produzidas a partir de plantas o que confere bom custo-benefício, possuem alta estabilidade química e geralmente apresentam coloração amarelo brilhante (RAMMOHAN et al., 2020). Estas podem ser utilizadas como antioxidantes e inibidores de corrosão, pois têm a capacidade de formar complexos metálicos com íons metálicos, por reagirem e inativarem ânions superóxido, oxigênio singleto (espécie eletroquímica excitada do oxigênio), radicais peróxido de lipídios e estabilizar radicais livres envolvidos no processo oxidativo através da

hidrogenação ou complexação com espécies oxidantes (BIRT; HENDRICH; WANG, 2001; SHERIF; ALMAJID, 2010).

Por ser uma classe dos flavonóides, o mecanismo de ação das chalconas pode ser expresso de acordo com as equações 13 e 14, a Equação 13 ocorre por polihidroxilação (que tem radicais -OH) e a Equação 14 por polimetoxilação (que tem radicais -OCH₃), as diferenças na ação antioxidante por meio desses mecanismos ocorrem, provavelmente, devido a diferenças nas configurações estruturais dos radicais livres. Após a doação de grupos hidroxila e metila pelos flavonóides esses radicais livres perdem a reatividade (HEIM; TAGLIAFERRO; BOBILYA, 2002). A partir da estrutura base, figura 4, podem ser formados derivados de chalconas por meio de substituições no anel aromático, as quais devem ser realizadas preferencialmente por grupos ou átomos doadores de elétrons, como grupos alquila, metila, átomos de enxofre (S) e nitrogênio (N). Dessa forma, a densidade do anel tende a aumentar tornando-o mais reativo e potencializando as propriedades da molécula (HASEEB et al., 2011). As moléculas podem ser modificadas naturalmente ou sintetizadas pela reação de Claisen-Schmidt, que é a condensação de uma cetona com um aldeído (GAONKAR; VIGNESH, 2017). A presença de hidroxilas aumenta a atividade antioxidante das chalconas, devido ao aumento na quantidade de hidrogênios disponíveis para redução (SIVAKUMAR; PRABHAKAR; DOBLE, 2011).



4 METODOLOGIA

4.1 Fabricação do biodiesel de soja

A síntese do biodiesel foi feita no laboratório do grupo de inovações tecnológicas e engenharia química da UFC (Grintequi-UFC), a partir do processo de transesterificação metílica, utilizando a via básica, a qual utiliza hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Como o índice de acidez e o índice de saponificação são importantes parâmetros para quantificar a formação de ácidos graxos na amostra, estes foram incluídos na Equação para determinação da massa de álcool utilizada no processo, Equação 15:

$$m_{\text{metanol}}(\text{g}) = \frac{2 * m_{\text{OSR}} * MM_{\text{metanol}} * (\text{IS} - \text{IA})}{MM_{\text{KOH}} * 1000} \quad (15)$$

Na Equação 15: M_{OSR} é a massa do óleo de soja refinado, IS corresponde ao Índice de saponificação, IA é o índice de acidez e o fator multiplicador x2 refere-se a uma simplificação da razão molar 1:6 de óleo de soja/ metanol.

Para determinação da massa do catalisador KOH considerou-se 1,5% da massa de óleo de soja. Contudo, é relevante inserir nos cálculos a pureza correspondente ao catalisador, dessa forma, considera-se o quanto de uma determinada amostra realmente corresponde ao composto que vai reagir e o quanto corresponde a impurezas. Os cálculos foram realizados de acordo com a Equação 16:

$$m_{\text{KOH}} = \frac{(0,015) * m_{\text{OSR}}}{\text{Pureza}_{\text{KOH}}} \quad (16)$$

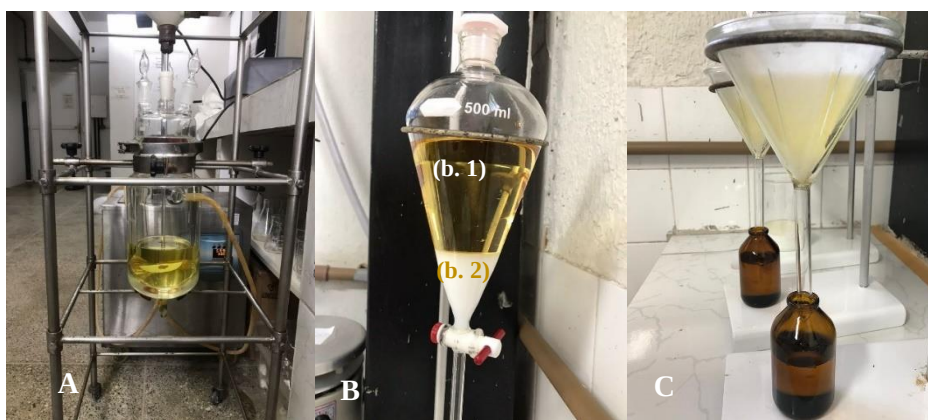
A síntese foi realizada por meio de duas etapas, objetivando aumentar a eficiência da conversão em ésteres metílicos: a primeira etapa consistiu na realização da transesterificação com as massas de metanol e KOH (1,5 % m/m), determinadas nas equações 15 e 16, respectivamente. Enquanto a segunda etapa foi realizada com 15% m/m do metanol e 0,5 % m/m do KOH utilizadas na primeira etapa. Ambas ocorreram em um reator de vidro de unidade piloto com capacidade para 2 L, munido com camisa de circulação de água e agitação mecânica, por 1 (uma) hora e à 60 °C. A temperatura foi mantida através de um banho termostático.

O primeiro processo da síntese consistiu no aquecimento do óleo, este foi adicionado ao reator pré-aquecido à 60 °C durante 30 minutos, dessa forma, quando a reação de transesterificação fosse iniciada o óleo estaria na temperatura adequada. Simultaneamente, preparou-se a solução catalisadora. Em um Erlenmeyer, pesou-se a massa do KOH e ao mesmo adicionou-se o volume de metanol, a mistura foi submetida a agitação para completa miscibilidade dos reagentes. No reator, o catalisador foi adicionado ao óleo e o tempo de reação cronometrado.

Decorrido a primeira hora de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e aguardou-se a separação das fases, ésteres metílicos e glicerina. Para segunda etapa preparou-se uma nova solução catalisadora, contendo 15% das massas iniciais de metanol e KOH, que foi adicionada ao mesmo sistema reacional permanecendo sob agitação por 1 hora à 60 °C. Após finalização desta etapa, a mistura foi novamente transferida para um funil de separação e iniciou-se o processo de lavagem, pois vestígios de glicerina e catalisador ainda permaneciam presentes. Para remover impurezas adicionou-se 15% de água destilada, com relação a massa inicial de óleo de soja. O pH da água retirada foi aferido a cada lavagem, até obtenção de um pH 7,00, neutro.

Finalizada a lavagem, a mistura de ésteres metílicos foi transferida para um rotaevaporador, no qual foi mantida a 90 °C durante 30 minutos. Dessa forma, vestígios de metanol e água foram removidos.

Figura 5 - A) Reação de transesterificação em reator de escala piloto com controle de temperatura através de um banho termostático, B) separação dos ésteres metílicos, (b.1) biodiesel; (b. 2) glicerina, C) filtração do produto final.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

4.2 Caracterização Físico-QuímicaS do biodiesel

As determinações foram feitas no laboratório do grupo de inovações tecnológicas e engenharia química da UFC (Grintequi-UFC), de acordo com a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz.

4.2.1 Índice de Acidez

Esta análise consistiu em pesar 2 gramas da amostra em um erlenmeyer de 125 ml seguida da adição de 25 ml da solução éter-álcool (2:1) e com que foi homogeneizada suavemente. Em seguida, forma adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína e a mistura foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 M até o aparecimento da coloração levemente rósea, que persistiu por 30 segundos.

O volume médio de NaOH gasto na titulação e os resultados foram substituídos na equação 17. As titulações foram realizadas em triplicata.

$$IA = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot f_{NaOH} \cdot 28,2}{m} \quad (17)$$

Na equação 17, V_{NaOH} corresponde ao volume de NaOH gasto na titulação, N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH, f_{NaOH} é o fator de correção da solução padronizada de NaOH e m corresponde a massa da amostra, em gramas.

4.2.2 Índice de Saponificação

Esta análise consistiu em pesar 4 gramas da amostra em um erlenmeyer de 250 ml, adicionar 50 ml da solução alcoólica de KOH 4% (m/v). A preparação do branco foi realizada simultaneamente com a amostra. Após preparação da amostra e do branco, o erlenmeyer foi conectado ao condensador, deixando a solução ferver suavemente duração uma hora. Decorrido uma hora, o Erlenmeyer foi desconectado do condensador, esperou-se esfriar a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 1 ml do indicador fenolftaleína e procedeu-se a titulação com solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) 0,5 M, até o desaparecimento da cor rósea.

As análises foram realizadas em duplicata, determinou-se o volume médio de HCl gasto na titulação e os resultados foram substituídos na Equação 18 (KOH/ g de óleo):

$$IS = \frac{28,05 \cdot f_{HCl} \cdot (V_B - V_A)}{m} \quad (18)$$

Na equação 18, f_{NaOH} corresponde ao fator de correção da solução padronizada de HCl, V_B é o volume gasto na titulação do Branco, V_A é o volume gasto na titulação da amostra e m corresponde a massa da amostra, em gramas.

4.2.3 Massa específica e Viscosidade Cinemática

A massa específica a 20°C e viscosidade cinemática a 40°C foram determinadas utilizando um viscodensímetro digital Anton Paar (modelo SVM 3000, Stabinger), de acordo com a ASTM D7042.

4.2.4 Teor de Éster

O teor de éster foi determinado através do método de cromatografia gasosa. Utilizou-se um cromatógrafo gasoso CG-FID, modelo GC 450, Varian, munido com coluna CP-Wax 52 CB. Esta análise foi realizada visando determinar a composição de ácidos graxos presente na amostra, ou seja, obter a conversão da reação de transesterificação. De acordo com a ABNT NBR 15764 a conversão mínima deve ser de 96,5%.

O procedimento consistiu na pesagem de aproximadamente 250 mg de amostra, diluída em 5 ml da solução padrão de heptadecanoato de metila com hexano. O resultado foi fornecido em percentual de ésteres totais da amostra. Os ensaios foram realizados em triplicata. As condições para o procedimento das análises estão listadas a seguir:

- Volume injetado de amostra: 1,0 µl;
- Temperatura do injetor: 250 °C;
- temperatura do forno: 200 °C por 28 min;
- Vazão do gás de arraste (nitrogênio): 1,0 ml/min;
- Temperatura do detector: 250 °C;
- Vazão do gás de make-up (nitrogênio): 25,0 ml/min;
- Vazão dos gases de combustão: 30 ml/min (hidrogênio) e 300 ml/min (ar).

4.2.5 Teor de água

O teor de água foi determinado utilizando o equipamento Karl Fisher, segundo a ASTM D 6304 (2007). Os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando aproximadamente 1 g de óleo.

4.3 Estabilidade oxidativa do biodiesel

A estabilidade oxidativa do biodiesel foi feita no laboratório de combustíveis e lubrificantes da UFC (LCL-UFC), utilizando o aparelho Rancimat (893 Professional Biodiesel Rancimat, Metrohm), de acordo a norma EN 14112. Para tanto, seguiu-se as seguintes condições: taxa de injeção de ar atmosférico na amostra de 10 L min^{-1} ; temperatura de aquecimento constante em $110 \pm 0,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$; ensaios realizados em duplicata com $3,0 \pm 0,1 \text{ g}$, por amostra; a água contida no vaso de medição apresentava condutividade inicial menor que $5,0 \mu\text{S}$. A adição de antioxidantes ao biodiesel foi feita imediatamente após a produção do biocombustível, como sugerem Varatharajan e Pushparani (2018). Os ensaios foram realizados em triplicata.

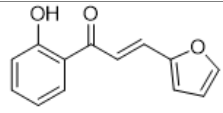
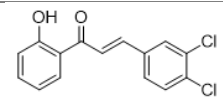
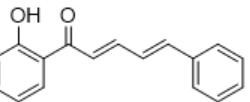
4.4 Preparação das chalconas

As chalconas foram sintetizadas e cedidas pelo Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Vale do Acaraú. Estas foram sintetizadas usando uma reação de condensação de Claisen-Schmidt. Uma solução de etanol de 2-hidroxi-acetofenona (2 mmol) foi adicionada a uma solução de aldeídos (2 mmol), seguida da adição de 10 gotas de NaOH aquoso 50% p/v e agitada por 48 h à temperatura ambiente $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Silva et al., 2020). As chalconas foram pesadas e armazenadas em um dessecador, suas respectivas designações, estruturas moleculares e nomenclaturas são apresentadas na tabela 1.

Para evitar a formação de resíduos, espumas ou a perda de inibidor, devido a uma solubilidade deficiente, realizou-se ensaios de solubilidade com as três chalconas ensaiadas. Os ensaios foram realizados em uma concentração de 1000 mg/kg , que consistiu, inicialmente, na pesagem de 3 mg de cada chalcona em béqueress de 100 mL munidos com um agitador magnético e por fim adicionou-se 3 g de biodiesel. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, as amostras permaneceram sob agitação, cerca de 15 minutos. Utilizou-se como

inibidor referência o 2,6-di-ter-butil-hidroxitolueno (BHT). Todas as chalconas foram solúveis em biodiesel.

Tabela 1 – Designações, nomenclaturas e estrutura das chalconas ensaiadas.

Designações	Nomenclatura	Estruturas
1	(E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one	
2	(E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one	
3	(2E,4E)-1-(2-hidroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one	

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

4.5 Ensaio de imersão por perda de massa

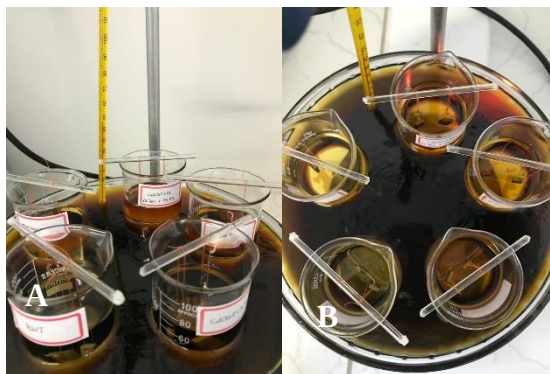
O material selecionado para estudo foi o Aço carbono AISI 1020 (AISI 1020).

Os ensaios de imersão foram realizados no laboratório do grupo de inovações tecnológicas e engenharia química da UFC (Grintequi-UFC), guiados pela norma ASTM G31-72 (1999), a qual estabelece as condições adequadas para realização dos ensaios de corrosão em laboratório. Realizou-se:

- Controle dos fatores das soluções de testes: concentração, temperatura, pH, viscosidade, densidade, umidade e acidez;
- Ensaio em duplicata;
- Carimbação nas hastes de vidro, para identificar os cupons de corrosão;
- Exposição de apenas um tipo de material metálico, para que os produtos de corrosão não influenciassem na taxa de corrosão de diferentes metais expostos;
- A confecção de hastes de vidro para suspensão dos cupons por meio de uma linha, para que os corpos de prova não entrassem em contato com outros corpos de prova.
- Imersão dos cupons de corrosão em um banho de glicerina a 43 °C, durante 1320 horas (figura 6), conforme adaptado de Fazal e colaboradores (2011) e ASTM G31-72. Os testes foram mantidos a essa temperatura pois devem ser conduzidos na temperatura mais alta

prevista para estagnação de armazenamento nos meses de verão. Assim, em algumas regiões do Brasil a temperatura pode atingir 40-45 °C, como ocorre no estado do Ceará;

Figura 6 - Sistema utilizado para os ensaios de corrosão por perda de massa do aço carbono.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

- Controle de viscosidade das soluções, não sendo necessário utilização de agitação controlada, pois os meios não apresentavam viscosidade elevada;
- Cálculo do volume de solução, sendo necessário que este, fosse grande o suficiente para evitar qualquer alteração apreciável da possível agressividade corrosiva durante o ensaio, seja por esgotamento dos constituintes corrosivos ou pela acumulação de produtos de corrosão que possam afetar ainda mais a corrosão. Para tanto, utilizou-se a razão mínima, para volume de solução por área de amostra, para meios de baixa agressividade:

$$20 \text{ mL} \rightarrow 1 \text{ cm}^2$$

- A aditivação na concentração de 1000 mg/kg: 66 mg de inibidor para 71 ml de biodiesel;
- A consideração acerca do tempo real de contato metal/ solução;
- Antes e depois da imersão, os corpos de prova foram pesados até o quarto algarismo significativo.

4.6 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de imersão foram usinados no laboratório de pesquisa em corrosão da UFC (LPC-UFC). Os cupons foram usinados de forma retangular, em uma das extremidades foi usinado um orifício de 2 mm, possibilitando a conexão com a haste de vidro para suspensão dos cupons de corrosão. As medidas dos cupons de AISI 1020 foram:

10,2 mm de comprimento, 8,0 mm de largura e 2 mm de espessura. Esse modelo apresenta uma área exposta de 2,30 cm².

$$A_{\text{exposta}} = A_{\text{cupom}} - A_{\text{orifício}} \quad (19)$$

$$A_{\text{exposta}} = 2 * [(a * b) + (a * c) + (b * c)] - 2 * (\pi * r^2) \quad (20)$$

Na equação 20, A_{exposta} corresponde a área de superfície exposta do cupom, A_{cupom} é a área do retângulo, na qual a é o comprimento, b equivale a largura e c é a espessura, e $A_{\text{orifício}}$ é a área da esfera, na qual r corresponde ao raio da mesma.

4.7 Preparação das superfícies dos corpos de prova

Os corpos de prova foram expostos a técnica de jateamento abrasivo, realizado no laboratório de pesquisa em corrosão da UFC (LPC-UFC), visando, além de remover a carepa de laminação, a abertura o perfil de rugosidade. Para tanto, dentro de um gabinete para jateamento, lançou-se o abrasivo granalha de aço sob alta pressão em todas as superfícies dos corpos de prova. Após jateamento os corpos de prova foram embalados em plástico filme e armazenadas em um mini dessecador.

Figura 7 - Corpo de prova usinado em de aço carbono 1020 seguido de jateamento abrasivo.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

4.8 Caracterização do aço carbono

O ensaio de determinação de composição do aço carbono foi realizado no laboratório de caracterização de materiais da UFC (LACAM-UFC), em um espectrômetro Shimadzu modelo PDA-7000. Para tanto preparou-se uma amostra de aço carbono nas dimensões 20,5 mm de comprimento, 10,2 mm de largura e 2 mm de espessura, a qual foi lixada com folhas de lixa Ferro 221T cobertas com mineral abrasivo. De acordo com os componentes químicos identificados na amostra, o aço carbono utilizado nos ensaios de imersão possui a classificação SAE 1020.

4.9 Limpeza dos cupons de corrosão

O processo de limpeza química para remoção dos produtos de corrosão foi realizada no laboratório do grupo de inovações tecnológicas e engenharia química da UFC (Grintequi-UFC) e seguiu as indicações da Tabela A1.1, constante no anexo da ASTM G1-03.

Os cupons de aço carbono 1020 foram removidos da imersão em meio biodiesel, secos em ar quente, utilizando um secador, e posteriormente pesados até o quarto algarismo significativo. Para decapagem, preparou-se a solução Clark, 20 g de trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e 50 g de cloreto estanoso (SnCl_2) diluídos em 1000 ml de ácido clorídrico (HCl). Os corpos de prova, pesados, passaram por uma leve escovação, com escova de cerdas não metálicas, e posteriormente foram imersos na solução Clark, à uma temperatura de 25°C onde permaneceram por 25 minutos. Depois de retirados da solução, os cupons foram secos e pesados até o quarto algarismo significativo. Esse processo foi repetido até estabilização das massas. Finalizado o processo de decapagem, o AISI 1020 foi armazenado em um minidessecador, para manutenção das superfícies e bloqueio da umidade.

Finalizada a limpeza, calculou-se a taxa de corrosão por meio da Equação 21, conforme ASTM G31-72:

$$\text{TC (mpy)} = \frac{3,45 \cdot 10^6 \cdot w}{DtA} \quad (21)$$

Na equação 21, TC é a taxa de corrosão, mils por ano; w corresponde a perda de massa, em mg (miligramas); D equivale a massa específica do material, em mg/cm^3 ; t é o tempo de exposição, em dias e A é a área exposta do corpo de prova, em cm^2 .

4.10 Morfologia dos corpos de prova

As morfologias das superfícies foram analisadas na central analítica da UFC (campus do Pici), por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (FEI-Quanta 450), operando a tensão de 20 kV. Os histogramas das estruturas observadas via MEV foram coletados por meio do software ImageJ®.

4.11 Eficiência do inibidor de corrosão

A eficiência de cada chalcona, como inibidor de corrosão, foi determinada de acordo com Equação 22.

$$E_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100 \quad (22)$$

Na equação 22, E_f corresponde a eficiência em porcentagem, T_s é a taxa de corrosão sem o uso de inibidor e T_c é a taxa de corrosão com o uso de inibidor.

4.12 Modelagem molecular

A metodologia para modelagem molecular e cálculos quânticos foi proposta e executada pelo grupo de química teórica da UFC (GQT). A otimização das estruturas do BHT e das chalconas 1, 2 e 3 foram realizadas utilizando a teoria da densidade funcional (DFT) com o conjunto de funções de base 6-311+G(d,p). Enquanto os cálculos quânticos foram realizados utilizando o software Gaussian 09 com uma combinação de funcional híbrido B3LYP. Os parâmetros quânticos correlacionados com a eficiência de inibição tais como: E_{HOMO} (orbital ocupado de maior energia), E_{LUMO} (orbital molecular desocupado de menor energia), diferença de energia (ΔE) (PEARSON, 1963), afinidade eletrônica (A) (CHERMETTE, 1999), energia de ionização (I) (KOOPMANS, 1934), eletronegatividade (χ) (ICZKOWSKI, 1961; JANAK, 1978), dureza (η) (YANG, PARR, 1985; PEARSON, 1987; VON SZENTPÁLY, 1991), fração de elétrons transferidos (ΔN) (OBOT *et al.* 2015) e eletrofilicidade (ω) (PARR, VON SZENTPÁLY, LIU, 1999) foram calculados e suas respectivas equações constam na Tabela 2.

De acordo com o teorema de Koopman (1933), o potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A), a eletronegatividade (χ) e a dureza (η), podem ser definidos em termos da energia do HOMO e do LUMO.

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (23)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (24)$$

$$\Delta E_{\text{GAP}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (25)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (26)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (27)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (28)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_M + \eta_{\text{inh}})} \quad (29)$$

Para determinação da entalpia de dissociação de ligação (DBE), um parâmetro importante no estudo de chalconas como antioxidantes, estas que apresentam pelo menos uma hidroxila em sua estrutura molecular, fez-se necessário determinar o valor da entalpia da molécula, que é dada pela Equação 30, da termodinâmica clássica.

$$H = U + PV \quad (30)$$

Na equação 23, H é a entalpia, U é a energia interna, P é a pressão e V corresponde ao volume do sistema.

Para estimar a energia interna (U) utilizou-se a Equação 31:

$$U = E_0 + \text{ZPE} + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \quad (31)$$

Na equação 31, E_0 é a energia eletrônica total calculada, ZPE significa energia de ponto zero, E_{trans} , E_{rot} e E_{vib} são as contribuições translacionais, rotacionais e vibracionais para a entalpia, respectivamente.

$$BDE = H(ArO\bullet) + H(H\bullet) - H(ArOH) \quad (32)$$

As entalpias das fases gasosas ($H\bullet$) e ($O\bullet$) foram obtidas a partir das referências com o seguinte valor: ($H\bullet$): $-312.28 \text{ kcal mol}^{-1}$. Todas as energias foram obtidas em 298.15 K e 1 atm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações físico-químicas do biodiesel de soja

Foram realizadas análise físico-químicas no biodiesel visando determinar especificamente o índice de acidez, teor de ésteres, teor de água, massa específica, pH e viscosidade cinemática, estes parâmetros analíticos foram adotados visando o controle do efeito corrosivo do mesmo. A NBR 7148 e NBR 14065 estabelecem que decorrido um mês, da data de produção, os parâmetros de qualidade do biodiesel devem ser reavaliados. Dessa forma, o teor de água e o índice de acidez foram novamente analisados após finalização dos ensaios de imersão. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das caracterizações físico-químicas no biodiesel antes da imersão e depois da remoção dos cupons de AISI 1020.

Características	Resultados			Norma
	Antes da imersão	Depois da imersão	Máximo	
Massa específica (20°C, Kg/m ³)	880,0	—	850 – 900	ASTM D4052
Viscosidade (40°C, mm ² /s)	4,13	—	3,0 – 6,0	ASTM D445
Índice de Acidez (mg KOH/kg)	0,16	1,09	0,50	ASTM D664
Teor de ésteres (% massa)	85,6	—	96,5	EN ISO 14103
Teor de água (%)	0,00014	0,00017	0,05	ASTM D6304
pH	5,00	—	7,00	ANP 45/2014

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

A norma ASTM não considera relevante a massa específica como parâmetro de qualidade. Contudo, a presença de muitas impurezas pode influenciar negativamente neste parâmetro. Em geral, o biodiesel tem uma densidade maior do que o diesel de petróleo, sendo a densidade do S500 é cerca 837,0 (PEIXOTO et al., 2015; LOBO; FERREIRA, 2009). Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura e dentro da faixa exigida pela ASTM D4052.

A viscosidade tem influência na queima de combustível no motor, uma elevada viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, resultando na deposição de resíduos nas partes internas do motor. Os sabões residuais, os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa aumentam a viscosidade. O biodiesel produzido apresentou valores dentro do intervalo aceitável da ASTM D445 (LOBO; FERREIRA, 2009).

Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água foi monitorado, valores elevados deste parâmetro podem indicar à proliferação de microrganismos, além da formação de ácidos graxos livres, os quais podem causar corrosão nos tanques de estocagem com deposição de sedimentos (LOBO; FERREIRA, 2009). O teor de água atendeu aos limites regulamentares. Verificou-se uma variação de apenas 0,00003 no teor de água após ensaios de imersão.

O índice de acidez foi monitorado durante o período de estocagem pois alterações nos valores deste parâmetro podem significar a presença de água. Além disso, um biodiesel com alto índice de acidez tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (LOBO; FERREIRA, 2009; SHAN et al., 2018). Antes dos ensaios de imersão, imediatamente após fabricação, o índice de acidez atendeu ao limite máximo especificado pela ASTM D664. Contudo, após o período de 1320 horas, este parâmetro apresentou um aumento de quase sete vezes.

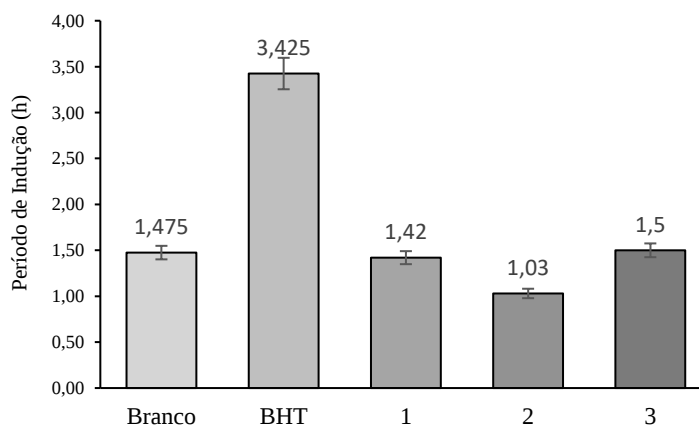
O teor de ésteres é o principal parâmetro para avaliar a taxa de conversão do óleo vegetal em biodiesel, cuja porcentagem mínima para comercialização é 96,5 %. Uma baixa conversão pode ocorrer devido a presença de impurezas residuais, como álcool, glicerina e/ ou água (SHAN et al., 2018). A norma EN ISO 14103 indica que o teor de ésteres seja determinado através do método cromatográfico imediatamente após a fabricação do biodiesel, devido a sua propensão a oxidação. Entretanto, devido à alta demanda do equipamento, este parâmetro foi determinado após decorridos 5 meses da data de fabricação, interferindo diretamente no resultado final.

5.2 Estabilidade oxidativa do biodiesel

A estabilidade oxidativa está associada ao grau de insaturação dos alquilésteres e a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. Então, quanto maior o número de insaturações, mais suscetível está a molécula a sofrer degradação térmica e oxidativa, dando origem a produtos insolúveis que resultam em depósitos e entupimento do sistema de injeção do motor a diesel (LOBO; FERREIRA, 2009). Para promover uma maior estabilidade oxidativa, antioxidantes foram adicionados ao biodiesel, foram eles: as chalconas (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one, (E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one, (2E,4E)-1-(2-hidroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one e o BHT.

Os resultados demonstraram um maior potencial antioxidante na ordem: BHT (3,425 horas) > chalcona 3 (1,500 horas) > Branco (1,475 horas) > chalcona 1 (1,420 horas) > chalcona 2. Na figura 8 e na tabela 3 são exibidos os resultados dos períodos de indução obtidos pelo método Rancimat, para cada aditivo.

Figura 8 - Efeito do BHT e chalconas 1, 2 e 3 (1000 mg/ kg, cada) na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

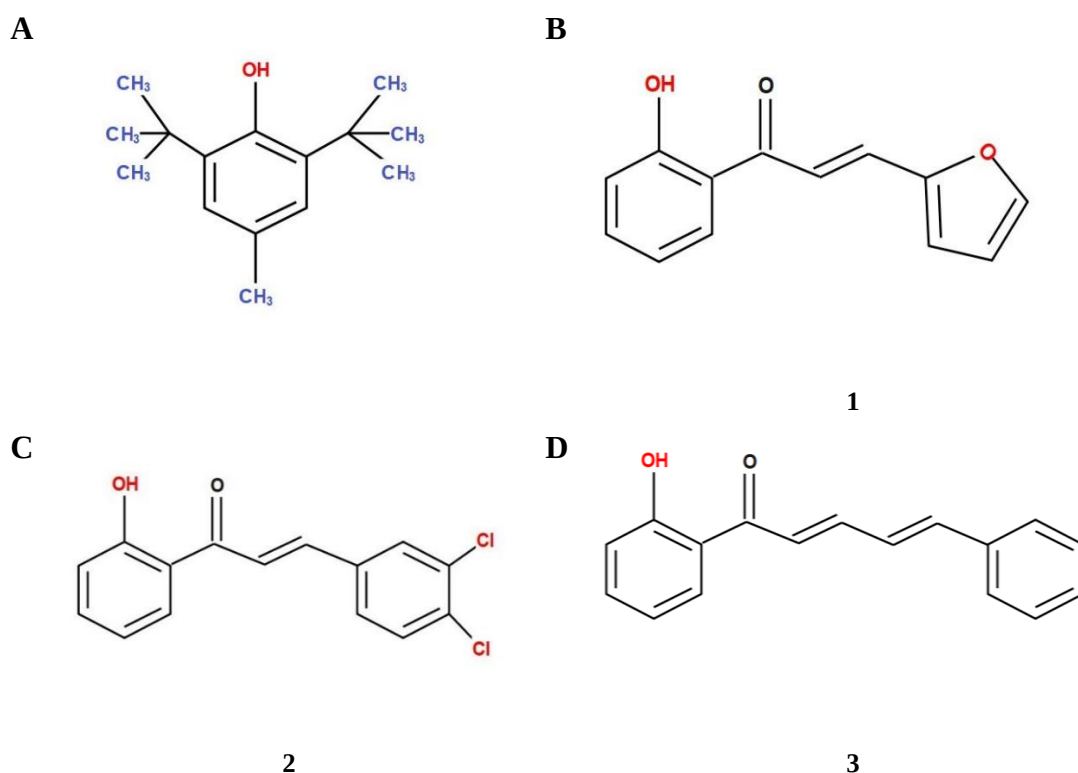


Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

A explicação para estes resultados pode ser atribuída ao tipo e quantidade de grupos doadores de elétrons. Todas as moléculas investigadas possuem um grupo OH, figura 9, que pode reagir com radicais livres. No entanto, a molécula de BHT contém sete grupos metila, enquanto as moléculas 1 e 2 contêm apenas um oxigênio e dois cloros, respectivamente. Moléculas com maior número de grupos doadores de elétrons proporcionam maior eficácia

antioxidante (RANGEL et al., 2021). A molécula 3 apresenta um pequeno aumento na cadeia carbônica. De acordo com a Resolução nº 789/2019, que estabelece o método Rancimat como padrão, para comercialização, o biodiesel deve apresentar um período de indução mínimo de 12 horas, tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos. Nenhuma amostra atingiu o limite regulamentar brasileiro.

Figura 9 - Estruturas moleculares das moléculas de (A) BHT, (B) chalcona 1 (C) 2 e (D) 3.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

A atividade antioxidante pode ser afetada pelo contato com altas temperaturas e a exposição ao ar, contudo, essa é ainda mais afetada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo. Além disso, a água é outro fator preponderante, no entanto, em menor extensão (LOBO; FERREIRA, 2009).

Tabela 3 - Estabilidade oxidativa do biodiesel puro (Branco), aditivado com BHT e com as chalconas (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one, (E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one, (2E,4E)-1-(2-hidroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one.

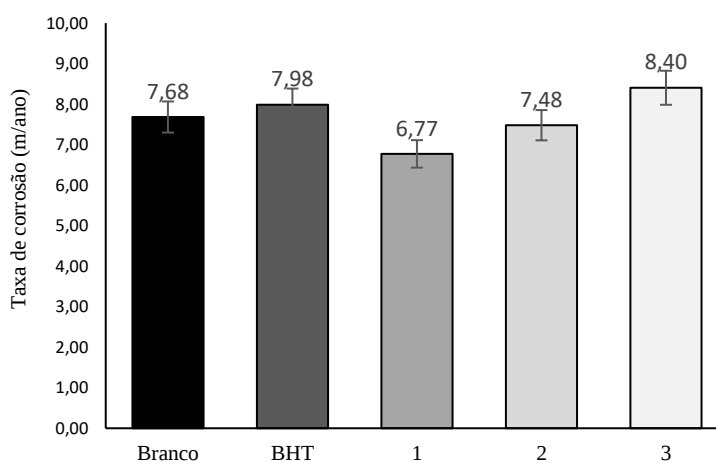
Designação	Amostra	Período de Indução (PI) (horas)
Branco	Branco	1,475
BHT	BHT	3,425
1	(E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one	1,420
2	(E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one	1,030
3	(2E,4E)-1-(2-hidroxyphenyl)-5-phenylpentaprop-2,4-dien-1-one	1,500

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

5.3 Taxa de corrosão por perda de massa

A Figura 10 mostra o comportamento corrosivo do AISI 1020 após exposição ao biodiesel puro (Branco), aditivado com o BHT e com as chalconas 1, 2 e 3, na temperatura de 43°C por 1320 horas. Na Tabela 4 são exibidos os valores calculados para as taxas de corrosão (m/ ano).

Figura 10 - Comportamento corrosivo do AISI 1020 após exposição ao biodiesel puro (Branco), aditivado com o BHT e com as chalconas 1, 2 e 3.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Tabela 4 - Taxas de corrosão (mm/ ano) do AISI 1020 após 1320 horas de exposição ao biodiesel puro (Branco), aditivado com BHT e com as chalconas 1, 2 e 3.

Amostra	Taxa de corrosão (m/ano) ± Erro padrão¹
Branco	7,68 ± 0,0007
BHT	7,98 ± 0,0013
Chalcona 1	6,77 ± 0,0004
Chalcona 2	7,48 ± 0,00027
Chalcona 3	8,40 ± 0,00009

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

Os resultados demonstraram que as taxas de corrosão diminuíram na ordem: chalcona 3 (8,40 m/ano) > BHT (7,98 m/ ano) > branco (7,68 m/ ano) > chalcona 2 (7,48 m/ ano) > chalcona 1 (6,77 m/ ano). A explicação para a elevada taxa de corrosão apresentada pelo AISI 1020 imerso em biodiesel aditivado com BHT pode ser atribuída, possivelmente, a natureza do metal. O BHT é um antioxidante que tem a função de inativar radicais livres doando um átomo de hidrogênio (H) para o radical, contudo, existe a possibilidade dessa função ter sido interrompida pelo AISI 1020, pois o ferro, principal constituinte do aço carbono, posicionado acima do hidrogênio (H) na tabela de potenciais eletroquímicos, tem a capacidade de deslocar átomos de H por meio do envio de íons de ferro (Fe^{2+}), dessa forma, o meio que circunda o metal passa a conter íons Fe^{2+} e íons 2OH^- , ou seja, a solução passa a conter $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido de ferro II) dissociado, assim como outros compostos formados a partir deste em contato com o oxigênio (O_2) (ATKINS; JONES, 2011; BRADY; HUMISTON, 1996; JONES, 1996). De acordo com Fazal, Haseeb e Masjuki (2014), alguns componentes são mais reativos na presença de alguns metais do que outros, assim, esses podem acabar atuando como catalisadores, acelerando as reações de degradação.

A adição das chalconas 1 e 2 possibilitou a redução da taxa de corrosão do AISI 1020 em 11,84 % e 2,62 %, respectivamente, demonstrando o maior potencial inibitório da chalcona 1. Esses resultados estão coerentes com a literatura, visto que as chalconas 1 e 2 possuem átomos de oxigênio (O) e cloro (Cl), respectivamente, ligados diretamente ao anel aromático, ambos têm a capacidade de doar elétrons por ressonância possibilitando o aumento da

¹ Erro tolerável de 5%.

densidade do anel tornando-o conseqüentemente mais reativo. O oxigênio possui o atributo de doar elétrons por ressonância e retirar elétrons por indução, entretanto, este elemento doa elétrons por ressonância mais fortemente e de maneira mais eficiente do que retira indutivamente. Enquanto o cloro, um halogênio, apresenta pares de elétrons não ligantes em sua estrutura molecular e também pode doar elétrons por ressonância, contudo, por ser um elemento muito eletronegativo, estes irão gerar contribuintes de ressonância pouco estáveis, tornando-o um elemento mais fortemente retirador de elétrons indutivamente (ATKINS; JONES, 2011; BRADY; HUMISTON, 1996; JONES, 1996).

Enquanto a chalcona 3 não possui grupos substituintes no anel aromático, essa configuração proporciona uma menor ocupação na superfície do substrato, quando comparado as moléculas 1 e 2, fato que reduz a eficiência da molécula como inibidor (MCCAFFERTY, 2010; NOOR; AL-MOUBARAKI, 2008)

Ao realizar um comparativo entre a estabilidade oxidativa e a taxa de corrosão, figuras 8 e 10, verifica-se que os resultados não apresentaram coerência, o BHT e a chalcona 3 foram mais eficazes na redução da auto-oxidação do biodiesel, entretanto, apresentaram as taxas de corrosão mais elevadas. Contudo, de acordo com (FAZAL; SUHAILA; HASEEB; RUBAIEE, 2018), não há evidências claras de que os antioxidantes atuam como inibidores de corrosão ou se eles apenas sequestram radicais livres formados durante a oxidação do biodiesel sob condições de armazenamento.

A Tabela 5 mostra a eficiência das chalconas como inibidores de corrosão.

Tabela 5 - Eficiência das chalconas como inibidores de corrosão.

Designação	Chalcona	Eficiência
		Inibitória (%)
1	(E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one	11,84
2	(E)-3-(3,4-dichlorophenyl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one	2,63

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

5.4 Parâmetros quânticos

Os parâmetros quânticos das chalconas 1, 2 e 3 foram calculados e constam na Tabela 6, estes foram comparados com os resultados experimentais das taxas de corrosão.

Tabela 6 - Parâmetros quânticos das chalconas 1, 2 e 3.

Molécula	I (eV)	A (eV)	ΔE (eV)	χ (eV)	η (eV)	$\Delta N_{\text{émax}}$	ω (eV)	BDE
1	6,33	2,70	3,63	4,52	1,82	2,26	5,61	103,08
2	6,59	2,99	3,61	4,79	1,80	1,99	6,36	95,86
3	6,28	2,82	3,46	4,55	1,73	2,12	5,99	95,92

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

O potencial de ionização (I) fornece informações sobre o HOMO: quanto maior o valor da energia desse orbital de fronteira (E_{HOMO}), menor o potencial de ionização e melhores as condições para doar densidade eletrônica ao orbital desocupado do metal, que melhora a eficiência da inibição. A chalcona 2 obteve o maior valor de I (6,59 eV) entre as moléculas investigadas, o que está relacionado ao menor efeito de inibição da corrosão. Por outro lado, as chalconas 1 e 3 apresentaram uma diferença de 0,05 eV neste descritor quântico.

A afinidade Eletrônica (A) revela a tendência das moléculas receberem densidade eletrônica usando o LUMO, portanto quanto maior o valor de A, maior a capacidade de receber densidade eletrônica da superfície metálica e maior a eficiência de inibição (VERMA, 2018). Portanto, a chalcona 1 apresentou valores menores para A (2,82 eV), espera-se que esta chalcona tenha um caráter de inibição mais significativo.

O gap de energia HOMO-LUMO (ΔE_{GAP}) é a energia necessária para excitar o elétron do orbital HOMO para o LUMO; este é um dos parâmetros mais relevantes para estudos de inibidores de corrosão, pois tem uma relação intrínseca com a reatividade química da molécula. Quanto menor o valor de ΔE_{GAP} , mais reativa é a molécula, resultando em melhor eficiência de inibição (PAES; SILVA, 2018). Pela Tabela 6, pode-se observar que a Chalcona 3 apresentou um valor menor para ΔE_{GAP} (3,46 eV). Portanto, espera-se que essa chalcona tenha a maior reatividade química ao comparar essas três moléculas. A chalcona 1 exibiu um gap de energia de 0,17 eV maior que a chalcona 3 e a chalcona 2 um gap de energia de 0,15 eV maior que a

chalcona 3. Portanto, espera-se que a chalcona 1 e a chalcona 2 tenham uma reatividade semelhante.

De acordo com a Tabela 6, a ordem crescente da eletronegatividade é a seguinte: chalcona 1 < chalcona 3 < chalcona 2. A diferença entre os valores desse descritor quântico para chalcona 1 e 3 foi de apenas 0,03 eV. No caso da chalcona 2, a diferença foi de 0,27 eV para a chalcona 1 e 0,24 eV para a chalcona 3. Conforme descrito anteriormente, a eletronegatividade do ferro foi considerada 7,0 eV; portanto, foi encontrada a diferença entre esse valor e o valor de eletronegatividade para cada chalcona: 2,48 eV para a chalcona 1, 2,21 eV para a chalcona 2 e 2,45 eV para a chalcona 3.

Usando essa diferença e a dureza global de cada chalcona, foi possível calcular a fração de elétrons transferidos usando a equação 29. Pelos resultados da Tabela 6, é possível ver que a chalcona com maior valor de dureza global exibiu o maior valor para a fração de elétrons transferidos (ΔN). Esse descritor quântico corresponde aos elétrons que fluem da molécula inibidora (menor eletronegatividade) para a superfície do metal (maior eletronegatividade), então quanto maior o valor de ΔN , maior a reatividade e, consequentemente, a eficiência inibitória aumenta (PEARSON, 1988). Como todos os resultados computados foram inferiores a 3,6 (OBOT et al., 2015), o poder de inibição da corrosão aumentará com o caráter nucleofílico da chalcona. O índice de eletrofilicidade confirma esse cenário, pois o menor valor para esse descritor indica o maior caráter nucleofílico: chalcona 1 e chalcona 3 podem ter poder nucleofílico semelhante, pois seus potenciais de ionização são semelhantes; no entanto, o índice de eletrofilicidade para a chalcona 1 é 0,38 eV menor que este descritor para a chalcona 3. Portanto, a chalcona 1 deve exibir o melhor poder de inibição de corrosão, pois possui um menor valor de eletronegatividade e índice de eletrofilicidade.

Por fim, a entalpia de dissociação de ligação (BDE) foi calculada para cada chalcona na fase gasosa, e os resultados também são exibidos na Tabela 6. O BDE foi medido para a atividade antioxidante das moléculas, portanto, o radical formado pela clivagem homolítica da ligação O-H pode ser significativamente estabilizada pela ressonância do anel aromático da molécula para cada chalcona. Assim, o $H^\bullet$ liberado pode neutralizar um radical livre mais prejudicial e as chalcons podem ser consideradas antioxidantes. Dos valores calculados para o BDE, a Chalcona 2 apresentou o menor valor, indicando maior eficácia antioxidante entre as chalcons investigadas (VERMA, 2018).

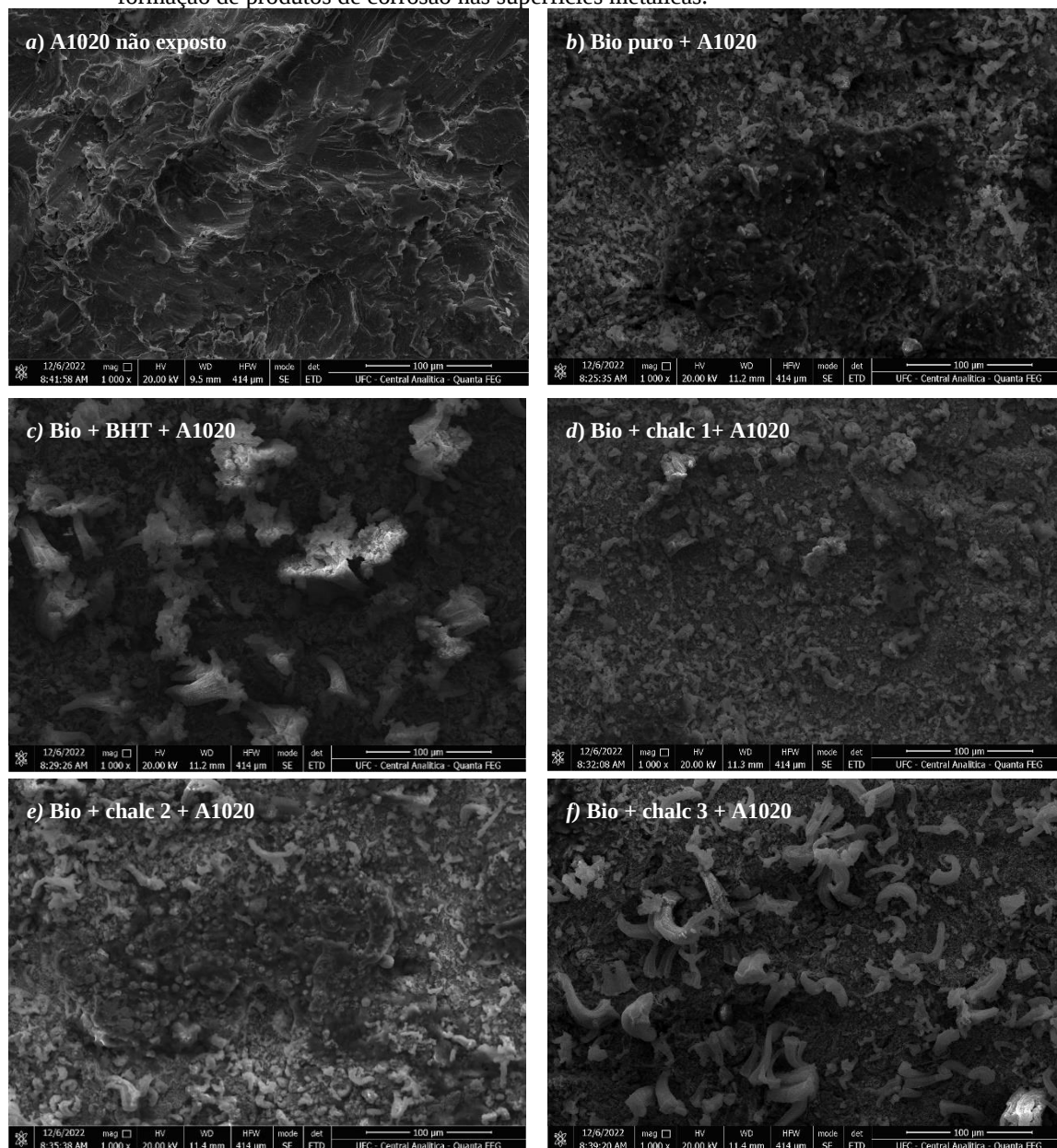
5.5 Morfologias das superfícies metálicas

Após cada ensaio de imersão, os cupons de AISI 1020 foram limpos, através de decapagem química, e a morfologia das superfícies foram investigadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 11 mostra as microscopias das superfícies dos cupons de aço carbono não exposto, no qual não foi realizado o processo de decapagem, realizou-se apenas jateado, servindo como cupom de referência, AISI 1020 na presença do biodiesel puro e aditivado com as chalconas 1, 2 e 3.

Na Figura 11 (*a*) verificou-se que o AISI 1020 não exposto ao biodiesel apresenta uma superfície irregular e limpa. Por outro lado, o aço que foi exposto ao biodiesel puro e aditivado com as chalconas apresentaram partículas que indicam, possivelmente, a formação de produtos de corrosão na superfície, Figura 11 (de *b* a *f*).

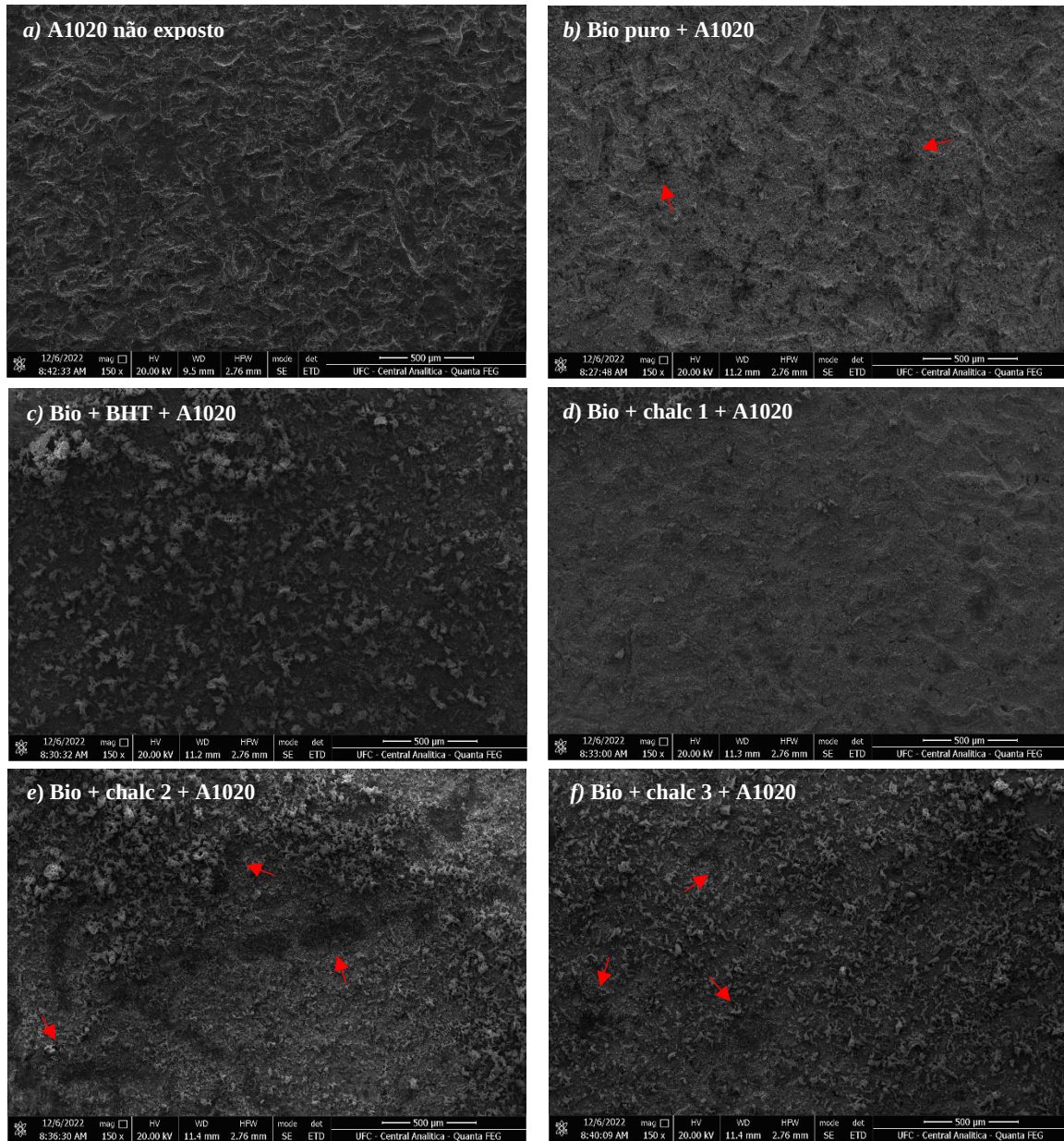
Figura 11 - Microscopias das superfícies dos cupons de AISI 1020 não exposto e na presença do biodiesel puro e aditivado com as chalconas 1, 2 e 3. Nos cupons expostos ao biodiesel verifica-se a formação de produtos de corrosão nas superfícies metálicas.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

De acordo com a figura 12, é possível observar que o processo corrosivo causou alterações evidentes nas morfologias das superfícies do AISI 1020, principalmente nos corpos de prova expostos ao biodiesel puro, aditivado com BHT e com as chalconas 2 e 3, figura 12 (b, c, e e f). Em todos os cupons analisados verificou-se o surgimento de regiões escuras ao longo das superfícies metálicas, contudo, o cupom exposto a chalcona 1 apresentou regiões menos evidentes. Esses resultados reforçam que a molécula (E)-3-(Furan-2-yl)-1-(2-hidroxyphenyl)prop-2-en-1-one proporcionou maior eficiência inibitória frente as demais.

Figura 12 - Microscopias das superfícies dos cupons de AISI 1020 não exposto e na presença do biodiesel puro e aditivado com as chalconas 1, 2 e 3. Nos cupons expostos ao biodiesel verifica-se o surgimento de regiões escuras ao longo das superfícies.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

6 CONCLUSÃO

Como antioxidante, a chalcona 3 proporcionou maior estabilidade oxidativa para o biodiesel. Contudo, a eficiência anticorrosiva para o AISI 1020 imerso em biodiesel de soja se deu na ordem: chalcona 1 > chalcona 2. Com base nos resultados experimentais a chalcona 1 apresentou melhor desempenho anticorrosivo. Esses resultados demonstram que esses aditivos não possuem bifuncionalidade como agentes antioxidantes e anticorrosivos em biodiesel de soja e que a presença e a posição de grupos substituintes no anel aromático podem alterar as densidades eletrônicas da molécula proporcionando melhor atividade oxidante ou inibitória. Com base nos parâmetros quânticos, a chalcona 1 apresentou o melhor desempenho como anticorrosivo, encontrando-se de acordo com os dados experimentais. As microscopias das superfícies exibiram produtos de corrosão formados na superfície dos corpos de prova, assim como o surgimento de regiões escuras, que foram menos evidentes nas superfícies expostas ao biodiesel dopado com a chalcona 1. Além disso, a eficiência de inibição das moléculas pode estar associada a natureza do metal e ao uso de biodiesel como meio eletrolítico. Estudos futuros devem levar em consideração a alteração das estruturas moleculares das chalconas, sintetizando-as de tal forma que possibilite a adição do maior número de grupos substituintes doadores de elétrons no anel aromático.

REFERÊNCIAS

- AGHBASHLO, M. *et al.* Neat diesel beats waste-oriented biodiesel from the exergoeconomic and exergoenvironmental point of views. **Energy Conversion and Management**, Iran, v. 148, p. 1–15, 2017.
- AL-OTAIBI, *et al.* Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Arabian Journal of chemistry**, Arábia Saudita, v. 7, p. 340-346, 2014.
- AL-RAWAJFEH, A. E., AL-SHAMAILEH, E. M., Inhibition of corrosion in steel water pipes by ammonium pyrrolidine sithiocarbamate (APDTC), **Desalination**, Jordânia, v. 206, p. 169-178, 2007.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Biodiesel**, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 3 jun. 2022.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G31-72 (1999): Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. Estados Unidos da América, 2002.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Canadá: Bookman Companhia Ed., 2011.
- BIRT, D. F.; HENDRICH, S.; WANG, W. Dietary agents in cancer prevention: flavonóides and isoflavonoids. **Pharmacology. Therapeutics.**, USA, v. 90, p. 157-177, 2001.
- BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- CETIN, S. Y.; MALEQUE, M. A.; MASJUKI, H. H. Simulation of wear map for biodiesel interacted automotive materials. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, Malásia, v. 1244, p. 1-8, 2022.
- CHALLEN, B., BARANESCU, R. **Diesel engine reference book**. 2. ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann Ltd, 1999.
- CHERMETTE, H. Chemical reactivity indexes in density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, França, v. 20, p. 129 – 154, 1999.
- COVRE, Z. R. Corrosão por CO₂. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestre em engenharia química e materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- CURSARU, D. L.; BRĂNOIU, G.; RAMADAN, I.; MICULESCU, F. Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel. **Industrial Crops and Products**, Romênia, v. 54, p. 149-158, 2014.

DUNN, R. O. Effect of antioxidants on the oxidation stability of methyl soyate (biodiesel), **Fuel Process. Technol.**, EUA, v. 86, p. 1071–1085. 2005.

FAZAL, M. A.; SUHAILA, N. R.; HASEEB, A. S.; RUBAIEE, S. Sustainability of additivedoped biodiesel: analysis of its aggressiveness toward metal corrosion, **J. Clean. Prod.**, Arábia Saudita, v. 181, p. 508-516, 2018.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. **Energy**, Arábia Saudita, v. 36, p. 3328–3334, 2014.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S.; MASJUKI, H. H. Biodiesel feasibility study: an evaluation of material compatibility, performance, emission and engine durability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Arábia Saudita, v. 15, p. 1314-1324, 2011. DOI:10.1016/j.rser.2010.10.004.

FERNANDO, S.; KARRA, P.; HERNANDE, R.; KUMAR, S. J. Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. **Energy**, EUA, v. 32, p. 844-851, 2007.

FONSECA, J. M. *et al.* Biodiesel from waste frying oils: methods of production and purification. **Energy Convers. Manag.**, Brasil, v. 184, p. 205-218. 2019.

GAN, L. H. *et al.* Effects of epoxidation on the thermal oxidative stabilities of fatty acid esters derived from palm olein, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, EUA, v. 72, p. 439–442. 1995.

GAONKAR, S. L.; VIGNESH, U.N. Synthesis and pharmacological properties of chalcones: a review, **Res. Chem. Intermed.** Índia, v. 43, p. 6043–6077. 2017.

GAUDARDE, G. **B15 será implementado em 2023**. Brasília: 2022. Disponível em:<<https://epbr.com.br/sem-previsao-para-aumento-de-mistura-de-biodiesel/>>. Acesso em: 24 de setembro de 2022.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

HASEEB, A. S. M. A. *et al.* Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**, Malásia, v. 90, p. 922-931. 2011.

HE, C. *et al.* Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. **Fuel**, China, v. 89, n. 8, p. 2040–2046, 2010.

HEIM, E. K.; TAGLIAFERRO, R. A.; BOBILYA, J. D. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. **Journal of Nutritional Biochemistry**, EUA, v. 13, n.1, p. 572-584. 2002.

HOANG, A. T.; PHAM V. V. A study of emission characteristic, deposits, and lubrication oil degradation of a diesel engine running on preheated vegetable oil and diesel oil. **Energy Sources**, Vietnã, v. 41, n. 5, p. 611–625, 2019.

JONES, D. A. **Principles and prevention of Corrosion**. 2. ed. Nevada: Prentice Hall. 1996.

JIN, D. *et al.* Comportamento à corrosão do aço macio 1045 em biodiesel de palma. **Energias Renováveis**, China, v. 81, p. 457-463, 2015.

KAMISNKI, J.; KURZYDLOWSKI, K. J. Use of impedance spectroscopy on testing corrosion resistance of carbon steel and stainless steel in water–biodiesel configuration. **J Corros Meas**, Polônia, v. 6, p. 1–5, 2008.

KNOTHE, G. Review: Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, EUA, v. 88, p. 669–677, 2007.

KOOPMAN, T. **Physica**, EUA, v. 1, p. 104-113, 1933.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova.**, Brasil, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MALEQUE, A., ABDULMUMIN, A. A. Comportamento de Tribocorrosão do Biodiesel: Uma Revisão. **Tribologia Online**, Nigéria, v. 9, p. 10-20, 2014.

MCCAFFERTY, E.; **Introduction to Corrosion Science**. Nova York: Springer 2010.

NERYA, O. *et al.* Chalcones as potent tyrosinase inhibitors: the effect of hydroxyl positions and numbers. **Phytochemistry**, Israel, v. 65, p. 1389-1395, 2004.

NOOR, E. A.; AL-MOUBARAKI, A. H. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems. **Mater. Chem. Phys.**, Arábia Saudita, v. 110, p. 145–154, 2008.

OS ANTIOXIDANTES. **Food ingredientes Brasil**, São Paulo, v. 6, p. 16-30, 2009. Disponível em: <http://www.unirio.br/ib/dmp/nutricao-integral/arquivos/fontes-de-consulta-complementar/Antioxidantes%20-%20FOOD%20INGREDIENTS%20BRASIL%20No6%20-%202009.pdf>. Acesso em: 02 de agosto 2022.

OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. **Corrosion Science**. EUA, v. 99, p. 1–30, 2015.

PAES, L. W.; SILVA, F. M. Estudo teórico da eficiência de inibidores orgânicos de corrosão derivados do benzimidazol. **Journal of experimental techniques and instrumentation**, Brasil, v. 1, n. 1, p. 11-26, 2018.

PARR, R. G.; VON SZENTPÁLY, L. V. Electrophilicity index. **Journal of the American Chemical Society**, Carolina do Norte, v. 121, p. 1922 – 1924, 1999.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. **Inorg. Chem**, EUA, v. 27, n. 4, p. 734-740, 1988.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, EUA, v. 85, p. 3533 – 3539, 1963.

PEIXOTO, C. G. *et al.* Caracterização físico-química de óleo diesel rodoviário e marítimo por técnicas convencionais e destilação simulada por cromatografia gasosa. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 1., 2015, Campina Grande. **Anais [...]** Campina Grande: Conepetro, 2015. p. 1-7.

PORTER, D.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase transformation in metals and alloys**. 2. Ed. UK: Springer-Science+Business Media, B.Y., 1992.

PULLEN J., KHIZER S. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Reino Unido, v.16, p.5924-5925, 2012.

RAMMOHAN, A. *et al.* Chalcone synthesis, properties and medicinal applications: a review, **Environ. Chem. Lett.** Índia, v. 18, p. 433–458, 2020.

ROBINSON, T. P. *et al.* Synthesis and biological evaluation of aromatic enones related tyo curcumin. **Bioorg. Med. Chem.**, EUA, v. 13, p. 4007- 4013, 2005.

SCHOBBER, S.; MITTELLBACH, M. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability, **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, Áustria, v. 106, p. 382–389. 2004.

SHAN, *et al.* Catalysts from renewable resources for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, China, v. 178, p. 277–89, 2018.

SHERIF, E. M.; ALMAJID, A. A. Surface protection of copper in aerated 3.5 % sodium chloride solutions by 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole as a copper corrosion inhibitor. **J. Appl. Electrochem**, Egito, v. 40, p. 1555–1562, 2010.

SINGH, B.; KORSTAD, J; SHARMA, Y. C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, EUA, v. 16, p. 3401–08, 2012.

SIVAKUMAR, P.M.; PRABHAKAR, P. K.; DOBLE, M. Synthesis, antioxidante evaluation, and quantitative structure–activity relationship studies of chalcones. **Med. Chem. Res.**, Índia, v. 20, p. 482-492, 2011.

SQUISSATO, A. L.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Voltammetric determination of copper and tert-butylhydroquinone in biodiesel: a rapid quality control protocol. **Talanta**, Brasil, v. 201, p. 433-440, 2019.

TANG, H. *et al.* The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, EUA, v. 85, p. 373–382, 2008.

TREVISANI, L. *et al.* Advanced energy recovery systems from liquid hydrogen. **Energy Convers. Manage.**, Itália, v. 48, p. 146-154, 2007.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D.S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Índia, v. 82, p. 2017-2028. 2018.

VERMA, C. *et al.* Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: a review. **Journal of Molecular Liquids**, África do Sul, v. 251, p. 100–118. 2018.

VERMA, D. K. Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing Corrosion Inhibitors in Aqueous Phase. **Advanced Engineering Testing**, África do Sul, p. 87-100, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.78333.

VON SZENTPÁLY, L. V. Studies on electronegativity equalization. Part 1. Consistent diatomic partial charges. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, Jamaica, v. 233, p. 71 – 81, 1991.

WAYNICK, J. A. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products, **National Renewable Energy Laboratory**, San Antonio, p. 3–5. 2005.

YADAV, M. *et al.* Corrosion inhibition effect of spiropyrimidinethiones on mild steel in 15% HCl solution: insight from electrochemical and quantum studies. **RSC Advances**, Índia, v. 5, p. 70832–70848, 2015.

YANG, W.; PARR, R. G. Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, EUA, v. 82, p. 6723–6726, 1985.

**ANEXO A - DADOS DE RMN¹H E ¹³C DAS CHALCONAS EM CDCL₃. OS
DESLOCAMENTOS QUÍMICOS EM δ_C E δ_H ESTÃO EM PPM.**

Chalconas		1		2		3	
C	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	
1'	120,1		123,2		120,2		
2'	163,6		163,8		163,7		
3'	117,6	7,10 (d, $J = 8,4$ Hz)	119,2	7,04 (d, $J = 8,0$ Hz)	118,7	7,03 (d, $J = 8,5$ Hz)	
4'	131,2	7,54-7,79 (m)	136,9	7,45-7,54 (m)	136,1	7,46-7,51 (m)	
5'	118,8	7,02 (t, $J = 7,5$ Hz)	118,9	6,95 (t, $J = 7,6$ Hz)	118,9	6,93 (t, $J = 8,1$ Hz)	
6'	129,6	8,00 (d, $J = 11,2$ Hz)	130,5	7,88 (d, $J = 8,0$ Hz)	129,6	7,83-7,86 (m)	
C=O	193,4		193,4		193,9		
1	151,6		130,4		136,4		
2			136,9		127,6	7,52 (d, $J = 7,5$ Hz)	
3	112,9	6,85 (d, $J = 3,4$ Hz)	129,9	7,71(s)	129,6	7,38 (d, $J = 7,4$ Hz)	
4	117,1	6,62(dd, $J = 8,3; 2,6$ Hz)	136,9		129,7	7,43 (m)	
5	145,4	7,54-7,79 (m)	128,8	7,45-7,51 (m)	129,6	7,38 (d, $J = 7,4$ Hz)	
6			127,8	7,54 (m)	127,6	7,52 (d, $J = 7,5$ Hz)	
C $_{\alpha}$	118,5	7,56 (d, $J = 14,0$ Hz)	118,9	7,62 (d, $J = 15,5$ Hz)	127,3	7,70 (d, $J = 14,7$ Hz)	
C $_{\beta}$	136,1	8,00 (d, $J = 15,6$ Hz)	140,0	8,22 (d, $J = 15,5$ Hz)	145,7	7,72 (d, $J = 14,1$ Hz)	
					127,0	7,37 (d, $J = 15,6$ Hz)	
					143,1	7,40 (d, $J = 14,8$ Hz)	

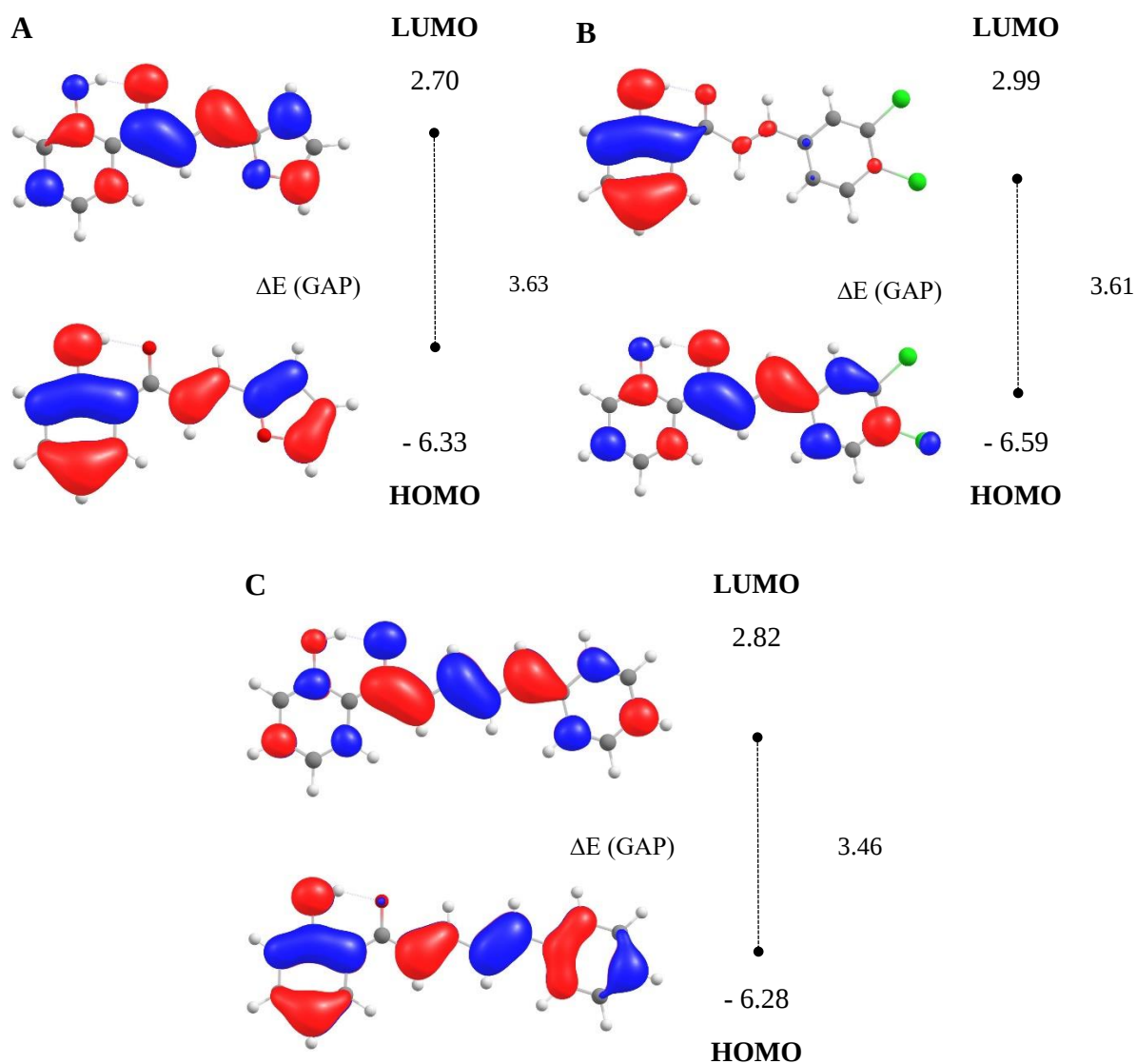
Fonte: Santos, 2023.

ANEXO B – DADOS DO ESPECTRO DA AMOSTRA DE AÇO CARBONO.

AISI 1020			
Carbono	Manganês	Fósforo	Enxofre
(0,18 – 0,23 %)	(0,3 – 0,6 %)	(≤ 0,04 %)	(≤ 0,05 %)
0,19273	0,41593	0,00335	0,00329

Fonte: elaborado pelo autor, 2023.

ANEXO C - IMAGENS HOMO E LUMO E ΔE (GAP) DAS ESTRUTURAS NEUTRAS DA CHALCONAS 1 (A), CHALCONA 2 (B) E CHALCONA 3 (C), CALCULADO NO NÍVEL 6-311 + G (D, P) DA TEORIA DFT.



Fonte: elaborado pelo autor, 2023.