

---

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE ARTIGOS E PATENTES SOBRE INIBIDORES DE  
CORROSÃO METÁLICA EM MEIO CORROSIVO DE COMBUSTÍVEL OU  
BIOCOMBUSTÍVEL

Saionara Luna<sup>1</sup>, Cliciane L. Silva<sup>2</sup>, Alexandre S. Araújo<sup>2</sup>, Hugo T. Ferreira<sup>2</sup>, Italo Lima<sup>2</sup>, Josafat  
Leal<sup>2</sup>, Marilena Meira<sup>2</sup>, Cristina M. Quintella<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Bahia  
(saionaraluna@gmail.com).*

<sup>2</sup>*Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Campus Simões Filho-Bahia.*

RESUMO

O biodiesel está atualmente em uso como um combustível alternativo adicionado ao diesel. A meta do governo brasileiro é aumentar gradativamente a concentração do biodiesel à medida que crescer a produção deste biocombustível no país. Considerando que o biodiesel é mais corrosivo que o diesel, este aumento em sua concentração tornará o problema da corrosão metálica cada vez maior, podendo levar a grandes prejuízos econômicos. Este trabalho apresenta um mapeamento de patentes e artigos relacionados às tecnologias para inibir a corrosão causada aos metais por combustíveis. A metodologia de busca de artigos na base de dados *Scopus* utilizou as palavras-chave *fuel\**, *corrosion\* inhibitor\**. Para a busca de patentes na base de dados *Espacenet* utilizou o cruzamento de dois códigos, C23F11 que se refere ao uso de inibidores de corrosão metálica e C10L1 que diz respeito a combustíveis líquidos carbonáceos quando foram encontradas inicialmente 856 patentes.

Palavras Chave: corrosão, inibidores, biodiesel, diesel.

ABSTRACT

Biodiesel is currently in use as an alternative fuel added to diesel. The goal of the Brazilian government is to increase the concentration of biodiesel as well as the production in the country. Considering that biodiesel is more corrosive than diesel, this rise in concentration may become a problem of metal corrosion and, therefore, increase the potential of economic losses. This paper presents an assessment of the technology through articles and patents referring inhibition of the corrosion caused by fuels to metals. The science was mapped through articles in *Scopus* searching by the keywords *fuel\**, *corrosion\* inhibitor\**. The patent documents were search in *Espacenet* where two codes were crossed, C23F11 which refers to the use of inhibiting corrosion of metallic material, and C10L1 related to liquid carbonaceous fuels, being retrieved 856 patents.

Key words: corrosion, inhibiting corrosion, biodiesel, diesel.

Área tecnológica: Química, engenharia mecânica.

## INTRODUÇÃO

Como resultado da crescente preocupação ambiental, diminuição das reservas de petróleo e conseqüentemente aumento no preço nos combustíveis fósseis, há atualmente uma tendência mundial para substituir gradativamente o diesel pelo biodiesel, considerado um combustível ecológico por contribuir para minimizar o efeito estufa, ter menor emissão de material particulado, ser renovável, biodegradável, não inflamável e não tóxico (MEIRA, 2011). Estudos mostram que o uso do biodiesel em misturas com diesel reduz as emissões de monóxido e dióxido de carbono e a de enxofre apesar de se observar um leve aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio. Neste contexto, as grandes vantagens da utilização do biodiesel como combustível são os benefícios ambientais (NABI, 2006). O aspecto social também é muito importante. Nesse sentido, a produção do biodiesel contribui para o fortalecimento da agricultura familiar e fixação do homem no campo, assim como permite a exploração de potencialidades regionais. Com base nestas considerações, o biodiesel constitui na atualidade uma das mais importantes alternativas para os combustíveis derivados do petróleo.

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas em relação ao diesel, o biodiesel é significativamente menos estável que o diesel, o que significa que o biodiesel é mais susceptível à oxidação que o derivado do petróleo (MEIRA, 2011). O biodiesel é cerca de 30 vezes mais higroscópico do que o diesel o que faz com que seja mais corrosivo que o combustível derivado do petróleo (AMBROZIN, 2009). A água absorvida promove diretamente a corrosão dos metais, além de promover a proliferação microbiana e, conseqüentemente, a corrosão microbiana. Neste sentido, a degradação do biodiesel é causada principalmente por absorção de água, reações de auto-oxidação ou biodegradação por microrganismos durante o transporte, estocagem e uso do biodiesel. Se por um lado, esta é uma vantagem que torna o biodiesel biodegradável, por outro, as reações de oxidação tornam o biodiesel mais corrosivo que o diesel. De fato, alguns estudos mostram que o biodiesel é mais corrosivo aos metais do que o diesel. Esta desvantagem está relacionada a prejuízos aos cofres públicos e aos interesses particulares desde quando os metais são os principais materiais usados nos sistemas de transporte/distribuição e nos motores dos automóveis. Em geral, as companhias distribuidoras de combustíveis utilizam tanques de cobre, aço carbono leve, alumínio ou aço inoxidável para o armazenamento de biocombustíveis; entretanto há poucos estudos sobre a corrosividade do biodiesel.

Um dos processos ao qual o biodiesel está sujeito é a degradação oxidativa, também conhecida como rancificação oxidativa, que diminui sua qualidade como combustível além de aumentar sua corrosividade. Os processos de degradação oxidativa do biodiesel dependem também da natureza dos ácidos graxos constituintes da matéria prima utilizada na sua produção, do grau de insaturação dos ésteres que o compõem, do processo de produção adotado, além da umidade, da temperatura, presença de luz e de antioxidantes intrínsecos, como por exemplo, o tocoferol (MEIRA, 2011). Dentre as implicações negativas do processo de oxidação do biodiesel podem-se destacar o aumento da viscosidade do biodiesel, a elevação da acidez e conseqüentemente a sua corrosividade, a formação de gomas e compostos poliméricos indesejáveis (FERRARI, 2005).

O biodiesel está atualmente em uso como um combustível alternativo adicionado ao diesel. No entanto, a meta do governo brasileiro é aumentar gradativamente a concentração do biodiesel à medida que cresce a produção deste biocombustível no país, o que tornará o problema da corrosão metálica pelo biodiesel cada vez maior e, conseqüentemente, a geração de grandes prejuízos

econômicos desde quando os metais são os principais materiais usados nos sistemas de transporte/distribuição, nos motores dos automóveis e nos tanques para o armazenamento de biocombustíveis. Neste sentido os prejuízos causados pela corrosão podem atingir custos extremamente altos, tanto diretos quanto indiretos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; isto sem falar dos acidentes, incêndios e mortes provocadas pela falta de segurança em equipamentos, motores e tubulações devido à corrosão.

O biodiesel é constituído por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos a partir de fontes renováveis de natureza graxa, como óleos vegetais ou gordura animal (MEIRA, 2011). Este biocombustível, quando recém produzido, é considerado um combustível relativamente inerte. Entretanto, como ele possui baixa estabilidade oxidativa, seu padrão de qualidade é alterado relativamente rápido com o tempo de armazenagem, o que aumenta sua corrosividade a metais principalmente quando exposto a altas temperaturas. Como o biodiesel tende a sofrer alterações nas suas propriedades ao longo do tempo devido a reações de natureza hidrolítica, microbiológica e oxidativa com o meio ambiente, isto pode dar origem a processos corrosivos, tais como, interação com superfície metálica e ao mesmo tempo degradação nas propriedades do combustível. Os principais produtos formados na oxidação do biodiesel são ácidos orgânicos e hidroperóxidos os quais agravam os processos corrosivos. Estes processos de degradação podem ainda ser acelerados pela exposição ao ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo a ambientes contaminados por microrganismos (MEIRA, 2011).

A corrosão metálica pode ser definida como a deterioração do material por ação química, bioquímica ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão provoca alterações prejudiciais ou indesejadas no metal, tais como, desgaste e variações químicas ou estruturais (GENTIL, 2007). A corrosão metálica pelo biodiesel depende do potencial de oxidação do metal e da presença de oxigênio dissolvido no biocombustível que pode acelerar a reação de oxidação.

## DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo visam evitar, prevenir ou impedir a ocorrência da corrosão, se adicionados em baixa concentração a um meio corrosivo, seja ele, gasoso, aquoso ou oleoso. A proteção oferecida pelos inibidores depende do tipo do metal ou liga metálica, bem como, do meio corrosivo (RANGEL, 2009).

Os inibidores podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo que os primeiros, em geral, são os mais eficientes na inibição da corrosão eletroquímica. A eficiência de um composto orgânico na inibição da corrosão eletroquímica é geralmente dependente da natureza dos substituintes presentes capazes de formar ligações com a superfície do metal por transferência de elétrons, no qual o metal é o eletrófilo e o inibidor orgânico o nucleófilo, e da planaridade da molécula. Estas características determinam a capacidade de adsorção destas moléculas na superfície do metal formando um filme aderente que protege a superfície do metal. Este filme é constituído pelo quelato ou complexo formado com a superfície metálica. A eficiência do inibidor depende da estabilidade deste quelato formado (RANGEL, 2009).

Os centros nucleofílicos do inibidor orgânico, em geral, são átomos de oxigênio ou nitrogênio que possuem pares de elétrons livres e disponíveis para serem compartilhados com metais. Mas, existem outros que contêm fósforo ou enxofre na composição conforme mostrado na Figura 1.

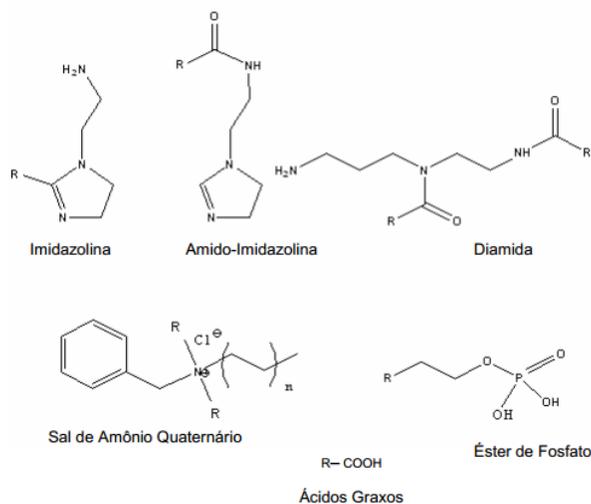


Figura 1: Tipos de substâncias usados nas formulações de inibidores de corrosão. Fonte: RANGEL, 2009.

## METODOLOGIA OU ESCOPO

A metodologia do trabalho consistiu na busca de patentes usando a base de dados do Espacenet através do uso de palavras-chave e códigos específicos conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Palavras-chave e códigos da classificação internacional de patentes (CIP) utilizados para a busca e número de documentos de patentes encontrados na base de dados europeia.

Corrosion Inhibitor*	Corros*	Fuel*	Biodiese*	C23F11	C10L1	No. de patentes
X						9087
X		X				40
X			X			5
	X	X				7398
	X		X			64
			x	x		1
		x		x		259
				x	x	856
			x		x	1460

Tabela 1: Palavras-chave e códigos da classificação internacional de patentes (CIP) utilizados para a busca e número de documentos de patentes encontrados na base de dados europeia.

Corrosion Inhibitor*	Corros*	Fuel*	Biodiese*	C23F11	C10L1	No. de patentes
	x				x	1449

C23F11: Inibição de corrosão de materiais metálicos por aplicação de inibidores de corrosão na superfície ou adicionando o inibidor ao meio corrosivo.

C10L1: Combustíveis líquidos carbonáceos.

Fonte: Autoria própria, 2012.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na busca apenas pela palavra chave “*corrosion inhibitor*” em *title or abstract* foram encontradas 9087 patentes. Quando na busca se acrescenta a palavra chave “*fuel\**” em *title or abstract* são encontrados 40 documentos de patentes. No entanto, são encontrados apenas cinco documentos de patentes na busca da palavra-chave “*corrosion inhibitor*” associada a “*biodiese\**”.

Em outra busca optou-se pela associação de dois códigos, C23F11 que se refere ao uso de inibidores de corrosão metálica e C10L1 que diz respeito a combustíveis líquidos carbonáceos, quando foram encontradas inicialmente 856 patentes. Estas foram exportadas para o Excel para a elaboração dos gráficos.

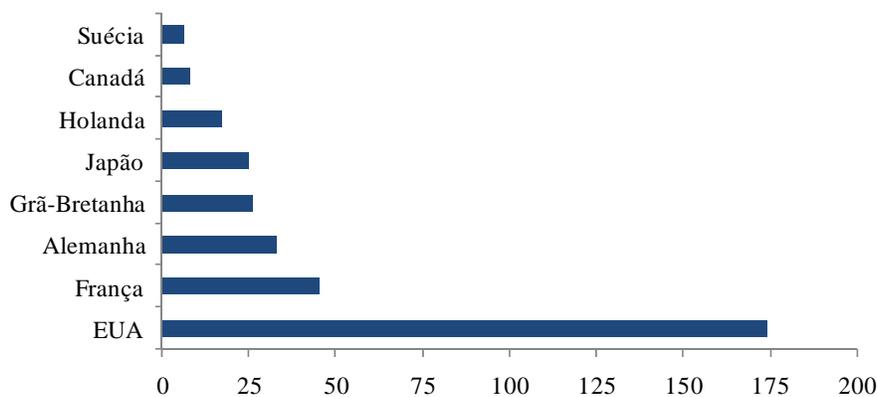


Figura 2: Distribuição dos depósitos de patentes por país de origem. Fonte: Autoria própria, 2012.

Conforme mostrado na Figura 2 observa-se que os Estados Unidos possuem o maior número de patentes depositadas. Na sequência aparecem a França, Alemanha e Grã-Bretanha. Verifica-se também que entre os maiores depositantes não está incluído o Brasil. A posição dos Estados Unidos entre os maiores depositantes de patentes na área de inibidores de corrosão pode ser explicada por se estar incluindo em sua matriz energética o biodiesel, apesar de ser o segundo maior produtor mundial de petróleo.

A Figura 3 mostra a evolução anual dos depósitos de patentes. Verifica-se uma banda de crescimento dos depósitos de patentes entre 1960 a 1972 que coincide com a primeira crise do petróleo. Com isso os países passaram a buscar combustíveis alternativos ao petróleo impulsionando com isso o desenvolvimento de tecnologias relacionadas como ocorreu com os inibidores de corrosão.

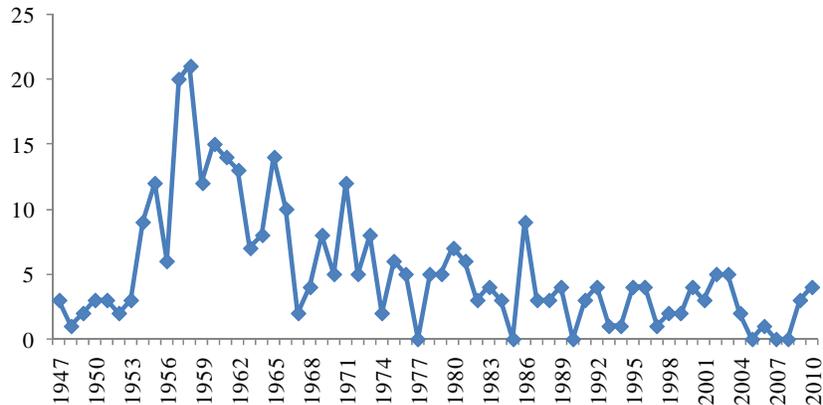


Figura 3: Evolução anual do depósito de patentes no Escritório Europeu de Patentes entre 1947 e 2010. Fonte: Autoria própria, 2012.

A Figura 4 mostra os maiores inventores de patentes nesta área. Entre estes destaca-se Nottes Guenther com 9 patentes, seguido por Hughes William B. e Stromberg Verner L. com 5 patentes.

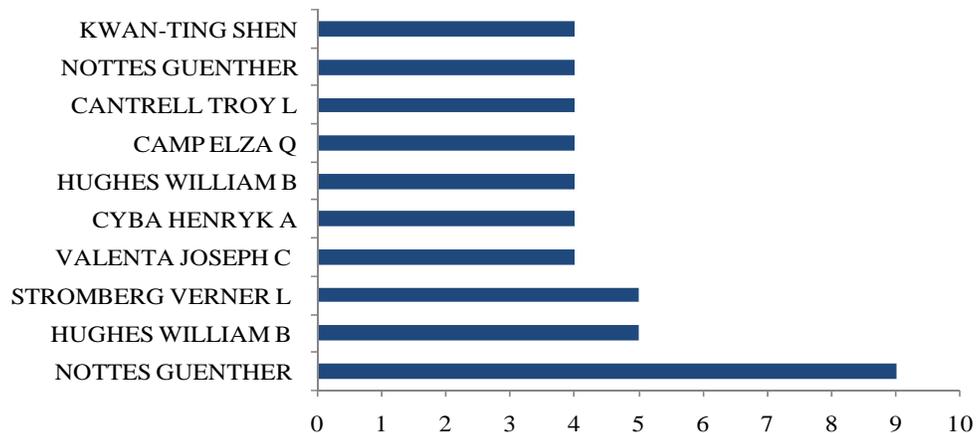


Figura 4: Maiores inventores. Fonte: Autoria própria, 2012.

A Figura 5. Mostra os maiores depositantes de patentes, destacando-se a Petrolite Corp. dos Estados Unidos, a Universal Oil Prod. Co. e a Shell Dev.

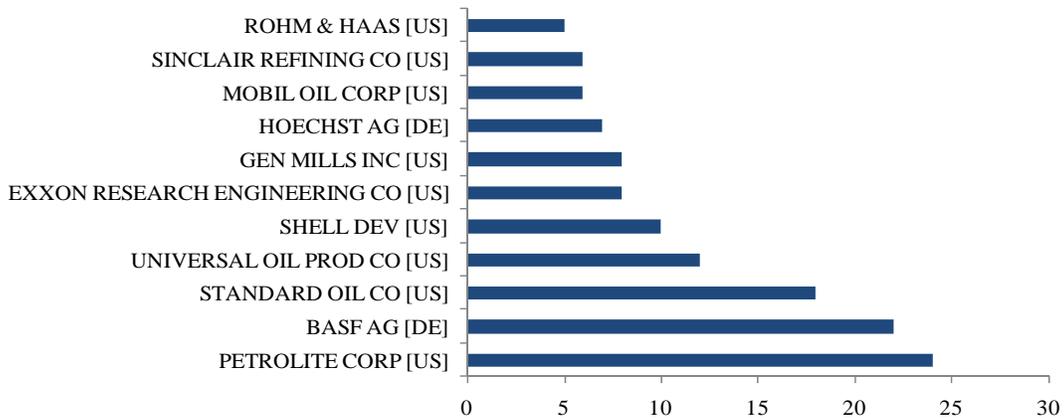


Figura 5. Número de patentes por depositantes de maior relevância. Fonte: Autoria própria, 2012.

Com relação a artigos, livros e outros documentos, a busca na base de dados Scopus encontra 15496 documentos usando a palavra chave “corrosion inhibitor”. Quando se especifica a busca apenas para artigo ou reviews são encontrados 10636 documentos na mesma base de dados. Quando se acrescenta a palavra chave *fuel\** às palavras-chave *corrosion\* inhibitor\** também na base de dados Scopus são encontrados 459 artigos ou reviews. Estes 459 artigos foram analisados resultando os gráficos das Figuras 7 a 10. No entanto, apenas 13 artigos ou reviews são encontrados nesta base de dados na busca associando a palavra chave “corrosion inhibitor” com *biodiese\**.

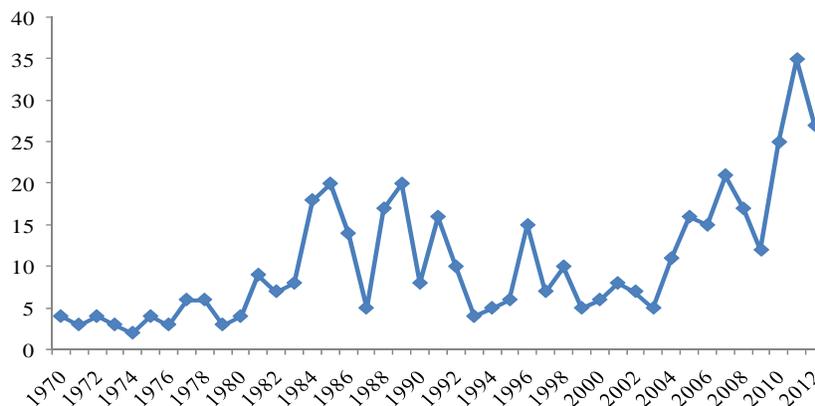


Figura 6: Evolução anual de artigos ou reviews encontrados na busca pela associação da palavra chave *fuel\** à palavra-chave *corrosion\* inhibitor* na base de dados scopus. Fonte: Autoria própria, 2012.

A Figura 6 mostra a evolução anual de artigos ou reviews na busca da palavra-chave *fuel\** associada às palavras-chave *corrosion\* inhibitor\**. Verifica-se um aumento no número de artigos ou reviews a partir de 1965 com quatro picos de crescimento nos anos de 1985, 1989, 1991 e 1996.

A Figura 7 mostra a relação entre patentes e artigos de 1980-2012. Observa-se que o número de artigos supera o número de patentes, em geral, em 1-3 vezes. No entanto, em alguns anos, como entre 1983-1985 e 1989-1991 o número de artigos superou em cerca de 6 vezes o número de patentes. Entre 2007-2009 o número de artigo foi cerca de 16,7 vezes maior que o número de patentes. Entre 2010-2012 o número de artigos foi cerca de 21,8 maior que o número de patentes. Estas observações mostram que a cultura de publicação de artigos, não só no Brasil, mas, em outros países do globo é ainda mais disseminada que a de depósitos de patentes.

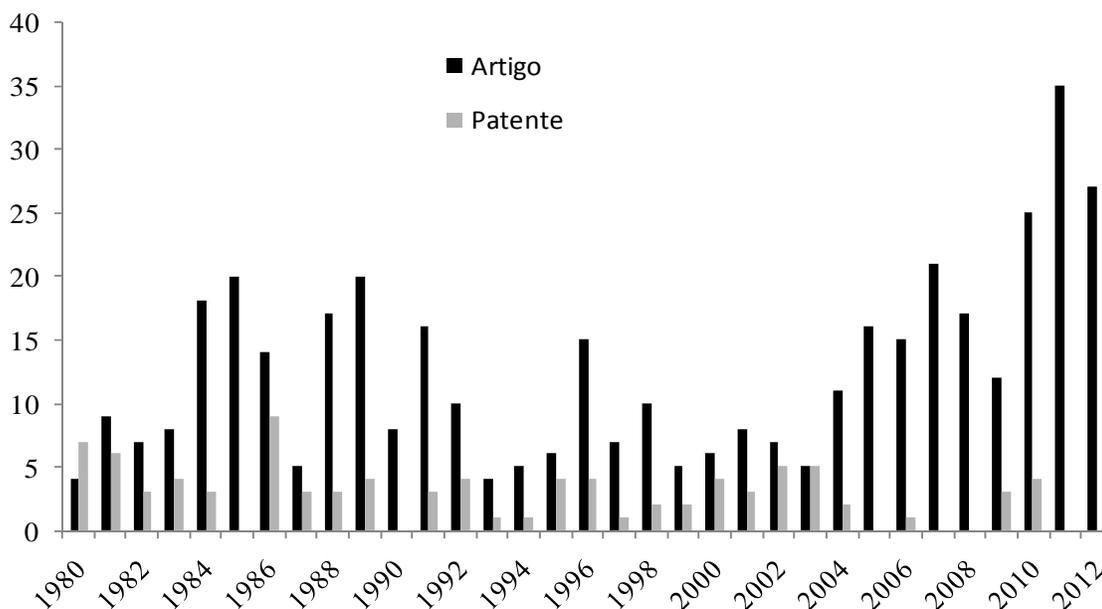


Figura 7: Evolução anual de artigos e patentes de 1980- 2012 ambos encontrados na busca por associação da palavra chave *fuel\** às palavras-chave *corrosion\* inhibitor* respectivamente nas bases de dados Scopus e Espacenet. Fonte: Autoria própria, 2012.

As Figuras 8 e 9 mostram respectivamente os autores e as afiliações com maiores números de publicações de artigos ou reviews relacionados à inibidores de corrosão metálica para uso onde o meio corrosivo é um combustível líquido. Entre os autores destacam-se Shekhter, Y. N e Churshukov, E.S. e Maiko, L. P., respectivamente com 43, 20 e 17 artigos ou reviews. Entre as instituições afiliadas destacam-se a All-Union Scientific-Research Institute for Petroleum Processing e Rossijskij Gosudarstvennyj Universitet respectivamente com 41 e 18 artigos. A Figura 10 mostra os países com maiores número de patentes. Entre os maiores depositantes estão os Estados Unidos, Rússia e a China respectivamente com 83, 60 e 47 patentes. O Brasil conta com apenas 7 artigos ou *reviews* nesta área.

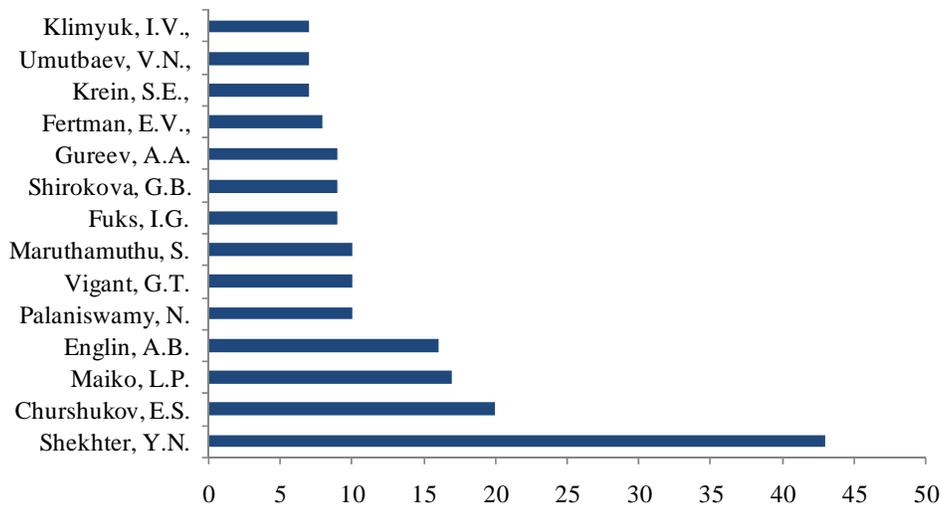


Figura 8: Autores com maior número de publicações (artigo ou reviews) na busca pela associação da palavra chave *fuel\** à palavra-chave *corrosion\* inhibitor* na base de dados Scopus. Fonte: Autoria própria, 2012.

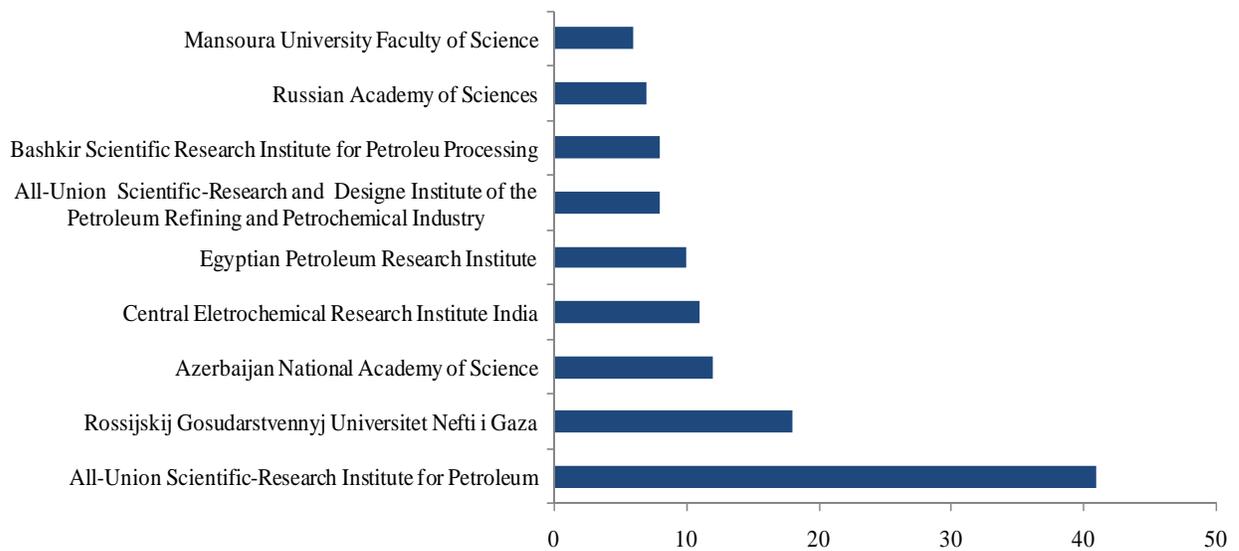


Figura 9: Afiliação dos autores com maior número de publicações (artigo ou reviews) na busca pela associação da palavra chave *fuel\** à palavra-chave *corrosion\* inhibitor* na base de dados Scopus. Fonte: Autoria própria, 2012.

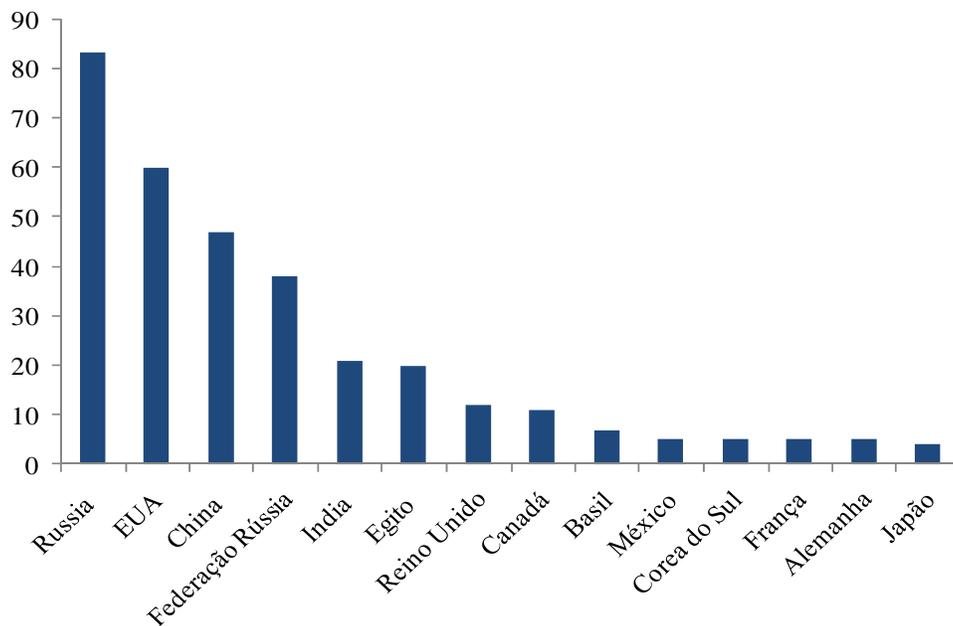


Figura 10: Países com maior número de publicações (artigo ou reviews) na busca pela associação da palavra chave *fuel\** à palavra-chave *corrosion\* inhibitor* na base de dados Scopus. Fonte: Autoria própria, 2012.

### CONCLUSÃO OU COMENTÁRIOS FINAIS

Com este trabalho pode-se concluir que há muito poucos trabalhos de pesquisa que tratam do uso de inibidores de corrosão para minimizar a corrosividade de combustíveis. Problema que ganha dimensão crescente à medida que aumenta o percentual de biodiesel que é adicionado ao diesel, considerando que o biodiesel é mais corrosivo que o derivado do petróleo. Na prospecção de artigos verificou-se um aumento crescente em artigos relacionados a inibidores de corrosão em meio corrosivo de combustíveis líquidos.

### PERSPECTIVAS

Com base no exposto as perspectivas para as próximas décadas é um aumento crescente no número de artigos e patentes relacionadas a inibidores de corrosão para uso em combustíveis e biocombustíveis.

### AGRADECIMENTOS

Projeto PFRH da Petrobras, Fapesb e CNPq.

---

## REFERÊNCIAS

AMBROZIN, A.R.P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Quím. Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.

FERRARI R.A., OLIVEIRA V.S., SCABIO A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agrícola**, v.62, n.3, p. 291-295, 2005.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C.M.; FERRER, T.M.; SILVA, H.R.G.; GUIMARÃES, A.K.; SANTOS, M.A.; PEPE, I.M.; COSTA NETO, P.R. Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais. **Quím. Nova**, v. 34, n. 4, p. 621-624, 2011.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C.M.; TANAJURA, A.A.; SILVA, H.R.G.; FERNANDO, J.E.S.; COSTA NETO, P.R.; PEPE, I.M.; SANTOS, M.A.; NASCIMENTO, L.L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v.85, n. 1, p. 430-434, 2011.

NABI MN, AKHTER MS, ZAGLUL SHAHADAT MM. NABI. Improvement of engine emissions with convencional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. **Bioresource Technology**, v.97, p. 372-378, 2006.

RANGEL, H.A. **Emprego da técnica de emissão por fluorescência de ultravioleta no monitoramento de inibidores de corrosão em água produzida**. 2009. 169f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.