

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

Dissertação de Mestrado

**"Avaliação da corrosão do aço carbono  
ASTM A-36 quando em contato com  
biodiesel de variadas matrizes e  
diesel aditivado com 5% de biodiesel"**

**Autor: Milene Adriane Luciano**  
**Orientadora: Prof. Geralda Cristina Godoy**  
**Co-orientadora: Prof. Vânia M. Duarte Pasa**

**Fevereiro / 2011**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Milene Adriane Luciano

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM A-36  
QUANDO EM CONTATO COM BODIESEL DE VARIADAS MATRIZES  
E DIESEL ADITIVADO COM 5% DE BODIESEL

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientadora: Prof. Geralda Cristina Godoy  
Co-orientadora: Prof. Vânia M. Duarte Pasa

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2011

**DEDICATÓRIA**

*Aos meus filhos, Daniel e André.*

*“Somente a força do conhecimento pode  
permitir ao homem realizar até as mais altas  
aspirações, porque ela é o maior estímulo  
a que pode ele aspirar.  
Quanto mais conhecimentos possua,  
mais força terá  
e mais formosos serão os frutos de  
sua realização.”*

*Pensamento Logosófico*

## AGRADECIMENTOS

À DEUS por todo amparo em minha vida.

À Marcos por todo carinho, disponibilidade e segurança.

À Daniel e André pelo amor incondicional.

Ao meu pai, Edson, por todo incentivo.

À minha mãe, Sônia, que partiu antes do final...

À Cristina Godoy e Vânia Pasa pela amizade, oportunidades e orientação.

À Fernanda Wasner por todo apoio e confiança.

Aos amigos e companheiros do LEC e da UNATEC por todos os momentos.

Aos amigos e familiares por entenderem a minha ausência.

À Thiago Ornelas pelos ensaios de perfilometria.

À Cida e Nelson pelo suporte administrativo.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica (UFMG), Departamento de Química (UFMG) e à FIAT pelo suporte técnico nas análises de TG, MEV, Viscosidade e Densidade.

À Petrobrás pelas amostras de diesel e biodiesel.

*Sem vocês, este trabalho não poderia ter sido realizado...*

*Muito obrigada!*

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVO GERAL.....	03
2.1. <i>Objetivos específicos</i> .....	03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1. <i>Diesel</i> .....	04
3.2. <i>Óleos vegetais</i> .....	05
3.3. <i>Biodiesel</i> .....	09
3.4. <i>Aço Carbono</i> .....	12
3.5. <i>Tanques para armazenamento de combustíveis</i> .....	13
3.6. <i>Corrosão</i> .....	16
3.6.1. <i>Formas de corrosão</i> .....	16
3.6.2. <i>Processos e fatores que influenciam a corrosão</i> .....	17
3.6.3. <i>Testes para avaliação da corrosão</i> .....	19
3.6.4. <i>Ação corrosiva de diesel e biodiesel</i> .....	20
3.7. <i>Métodos instrumentais de análises</i> .....	22
3.7.1. <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i> .....	22
3.7.2. <i>Análise Elementar (CHN)</i> .....	23
3.7.3. <i>Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> .....	24
3.7.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	24
3.7.5. <i>Perfilometria</i> .....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1. <i>Amostras combustíveis - óleos vegetais, biodiesel, diesel e diesel aditivado com 5% de biodiesel</i> .....	35
5.1.1. <i>Síntese do biodiesel de macaúba e biodiesel de pinhão-manso</i> .....	35
5.1.2. <i>Avaliação dos parâmetros físico-químicos das amostras combustíveis</i> .....	35
5.2. <i>Avaliação das lâminas de aço carbono</i> .....	58
6. CONCLUSÕES.....	79
7. REFERÊNCIAS.....	81
8. RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	85
9. TRABALHOS FUTUROS.....	85
APÊNDICE I.....	86
APÊNDICE II.....	87

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Exemplos de ácidos graxos saturados. (A) ácido láurico e (B) ácido palmítico.....	05
<b>Figura 3.2.</b> Exemplo de ácido graxo monoinsaturado (ácido oléico).....	05
<b>Figura 3.3.</b> Exemplos de ácidos graxos poli-insaturados. (A) ácido linoléico e (B) ácido linolênico.....	06
<b>Figura 3.4.</b> Grãos da soja.....	06
<b>Figura 3.5.</b> Fruto da macaúba.....	07
<b>Figura 3.6.</b> Fruto do pinhão-manso.....	08
<b>Figura 3.7.</b> Equação da reação de transesterificação. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos.....	09
<b>Figura 3.8.</b> Etapas do mecanismo de auto-oxidação de óleos insaturados.....	11
<b>Figura 3.9.</b> Equação da reação de hidrólise dos triacilglicerídeos.....	12
<b>Figura 3.10.</b> Modelo de um tanque jaquetado construído conforme <i>ABNT 13785</i> .....	14
<b>Figura 3.11.</b> Tanques atmosféricos horizontais (A) e (B) e verticais (C) e (D).....	15
<b>Figura 3.12.</b> Tanques aéreos de grande capacidade.....	19
<b>Figura 3.13.</b> Morfologia de alguns tipos importantes de corrosão sobre uma peça plana.....	20
<b>Figura 3.14.</b> Principais tipos de curvas de TG (a) Ausência de decomposição com liberação de voláteis em baixas temperaturas. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa.....	21
<b>Figura 3.15.</b> Ponteira de diamante com raio maior (A), igual (B) e menor (C) que a fenda.....	26
<b>Figura 3.16.</b> Principais tipos de curvas de TG (a) Ausência de decomposição com liberação de voláteis em baixas temperaturas. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa.....	27
<b>Figura 3.17.</b> Ponteira de diamante com raio maior (A), igual (B) e menor (C) que a fenda.....	31

<b>Figura 5.1.</b> Cor e aspecto das amostras dos óleos vegetais (A), dos biodieseis (B), das amostras de B5 (C) e do diesel (D) antes (1) e após (2) o teste de envelhecimento acelerado.....	36
<b>Figura 5.2.</b> Teor da água das amostras combustíveis, antes e após o teste de envelhecimento acelerado.....	37
<b>Figura 5.3.</b> Variação percentual do teor da água das amostras combustíveis após teste de envelhecimento acelerado.....	38
<b>Figura 5.4.</b> Índice de peróxido das amostras combustíveis, antes e após teste de envelhecimento acelerado.....	39
<b>Figura 5.5.</b> Variação percentual do índice de peróxido das amostras combustíveis após envelhecimento acelerado.....	40
<b>Figura 5.6.</b> Índice de acidez das amostras combustíveis, antes e após teste de envelhecimento acelerado.....	41
<b>Figura 5.7.</b> Variação percentual do índice de acidez das amostras combustíveis após envelhecimento acelerado.....	42
<b>Figura 5.8.</b> Massa específica das amostras combustíveis, antes e após teste de envelhecimento acelerado.....	44
<b>Figura 5.9.</b> Variação da massa específica das amostras combustíveis após teste de envelhecimento acelerado.....	45
<b>Figura 5.10.</b> Viscosidade das amostras combustíveis antes e após teste de envelhecimento acelerado.....	46
<b>Figura 5.11.</b> Viscosidade das amostras combustíveis antes e após teste de envelhecimento acelerado.....	47
<b>Figura 5.12.</b> Curva TG/DTG/DTA de diesel aditivado com 5% de biodiesel de macaúba antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	48
<b>Figura 5.13.</b> Curva TG/ DTG/DTA de diesel aditivado com 5% de biodiesel de soja antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	49
<b>Figura 5.14.</b> Curva TG/ DTG/DTA de diesel aditivado com 5% de biodiesel de pinhão-manso antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	50
<b>Figura 5.15.</b> Curva TG/ DTG/DTA do óleo de macaúba antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	52
<b>Figura 5.16.</b> Curva TG/ DTG/DTA do biodiesel de macaúba antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	53
<b>Figura 5.17.</b> Curva TG/DTG/DTA do óleo de soja antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	54
<b>Figura 5.18.</b> Curva TG/DTG/DTA do biodiesel de soja antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	55

<b>Figura 5.19.</b> Curva TG/DTG/DTA do óleo de pinhão-manso antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	56
<b>Figura 5.20.</b> Curva TG/DTG/DTA do biodiesel de pinhão-manso antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.....	57
<b>Figura 5.21.</b> Lâminas do aço carbono antes do teste de envelhecimento acelerado (A), e após o teste de envelhecimento do diesel (B).....	58
<b>Figura 5.22.</b> Lâminas do aço carbono após teste de envelhecimento acelerado das amostras de óleo de soja (OS), biodiesel de soja (B100S), B5 soja (B5S), óleo de macaúba (OM), biodiesel de macaúba (B100M), B5 macaúba (B5M), óleo de pinhão-manso (OP), biodiesel de pinhão-manso (B100P) e B5 de pinhão-manso (B5P).....	59
<b>Figura 5.23.</b> Imagens da região submersa das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado das amostras de óleos, biodiesel e diesel aditivado com biodiesel.....	60
<b>Figura 5.24.</b> Imagens da região da interface das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado das amostras de óleo, biodiesel e diesel aditivado com biodiesel.....	61
<b>Figura 5.25.</b> Imagens das regiões submersa e interface, das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado das amostras de biodiesel de macaúba (B100M) e de pinhão-manso (B100P) e do aço antes do teste com aumento de 50x.....	63
<b>Figura 5.26.</b> Imagens das regiões submersa e interface, das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado das amostras de biodiesel de soja (B100S) e diesel (D) com aumento de 50x.....	64
<b>Figura 5.27.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono antes do teste de envelhecimento acelerado das amostras combustíveis.....	65
<b>Figura 5.28.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do diesel (D) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	66
<b>Figura 5.29.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do óleo de macaúba (OM) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	67
<b>Figura 5.30.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do biodiesel de macaúba (B100M) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	68
<b>Figura 5.31.</b> Perfil axonométrico da rugosidade de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do diesel aditivado com 5% de biodiesel de macaúba (B5M) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	69



<b>Figura 5.32.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do óleo de soja (OS) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	70
<b>Figura 5.33.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do biodiesel de soja (B100S) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	71
<b>Figura 5.34.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado do diesel aditivado com 5% de soja (B5S) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	72
<b>Figura 5.35.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do óleo de pinhão-manso (OP) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	73
<b>Figura 5.36.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do biodiesel de pinhão-manso (B100P) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	74
<b>Figura 5.37.</b> Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do diesel aditivado com 5% de biodiesel de pinhão-manso (B5P) nas regiões da interface (A) e submersa (B).....	75

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 4.1.</b> Condições de síntese para produção de biodiesel de macaúba e biodiesel de pinhão-mansão.....	29
<b>Tabela 4.2.</b> Metodologias para avaliação da qualidade das amostras combustíveis	32
<b>Tabela 4.3.</b> Código de identificação das amostras combustíveis para cada grupo matriz (macaúba, pinhão-mansão, soja e diesel).....	34
<b>Tabela 5.1.</b> Teor de éster das amostras de biodiesel de macaúba e de pinhão-mansão.....	35
<b>Tabela 5.2.</b> Composição percentual de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio das amostras de óleos vegetais e biodiesel bem como o aumento percentual da razão atômica O/C e redução percentual da razão atômica de H/C.....	43
<b>Tabela 5.3.</b> Parâmetros de rugosidade da superfície de cada lâmina, em contato com a respectiva amostra combustível, obtidos por perfilometria, nas regiões da interface (inter) e submersa (sub).....	76
<b>Tabela 5.4.</b> Variação percentual dos parâmetros Sa, Sv e St das lâminas após o teste de envelhecimento acelerado em relação aos parâmetros obtidos para as lâminas antes dos testes e variação da rugosidade das regiões de interface e submersas (resultados apresentados em módulo).....	77

## LISTA DE NOTAÇÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
B100M	Biodiesel de macaúba
B100MO	Biodiesel de macaúba oxidado
B100P	Biodiesel de pinhão-manso
B100PO	Biodiesel de pinhão-manso oxidado
B100S	Biodiesel de soja
B100SO	Biodiesel de soja oxidado
B5M	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de macaúba
B5MO	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de macaúba oxidado
B5P	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de pinhão-manso
B5PO	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de pinhão-manso oxidado
B5S	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de soja
B5SO	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de soja oxidado
CHN	Análise elementar – carbono, hidrogênio e nitrogênio
D	Diesel
DO	Diesel oxidado
EDX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
IA	Índice de acidez
IP	Índice de peróxido
ME	Massa específica
OM	Óleo de macaúba
OMO	Óleo de macaúba oxidado
OP	Óleo de pinhão-manso
OPO	Óleo de pinhão-manso oxidado
OS	Óleo de soja
OSO	Óleo de soja oxidado

## RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o potencial corrosivo das amostras de óleos vegetais de soja, de macaúba e de pinhão-manso, seus respectivos biodieseis (B100), as misturas de diesel com 5% destes biodieseis (B5) e do diesel puro quando em contato com lâminas de aço carbono ASTM A-36 utilizados na fabricação de tanques de reservatórios de combustíveis. O teste de envelhecimento acelerado das amostras combustíveis em contato com o aço consistiu na imersão parcial das lâminas em cada amostra combustível em uma auto-clave individual a 100°C e pressão de oxigênio de aproximadamente 720kPa. As lâminas foram avaliadas por perda de massa, microscopia de varredura eletrônica (MEV) e perfilometria. Os parâmetros de índice de acidez, índice de peróxido, teor de água, massa específica e viscosidade das amostras combustíveis foram avaliados antes e após os testes de envelhecimento acelerado. Também foram utilizadas as técnicas de análise elementar e termogravimetria para avaliação das amostras combustíveis após os testes. Os resultados indicam que o processo de corrosão do aço carbono ASTM A-36 é seletivo e termodinamicamente favorável em contato com todas as amostras combustíveis, mas a velocidade das reações é muito lenta resultando em uma alteração da rugosidade na ordem de 0,5µm. A presença de biodiesel no diesel aumentou seu potencial corrosivo, principalmente quando se utilizou a matriz macaúba. A adição de antioxidantes no biodiesel de soja e no óleo de soja foi eficiente para retardar a velocidade das reações de oxidação, tornando-os menos agressivos.

## ABSTRACT

The main objective of this study is to assess the corrosive potential of samples of vegetable oil from soybeans, macaúba and jatropa, their biodieseis (B100), blends of diesel with 5% of biodiesel (B5) and diesel when pure in contact with carbon steel blades ASTM A-36 used in the manufacture of fuel tanks. The accelerated aging test samples of fuel in contact with the steel consisted of the partial immersion of slides in each sample fuel in a single autoclave at 100°C and oxygen pressure of about 720kPa. The samples were examined by weight loss, scanning electron microscopy (SEM) and perfilometry. The parameters of acid value, peroxide value, water value, density and viscosity of the fuel samples were evaluated before and after the accelerated aging tests. Also we have used elemental analysis and thermogravimetry to evaluate the fuel samples after the tests. The results indicate that the corrosion process of carbon steel ASTM A-36 is selective and thermodynamically favorable in touch with all the fuel samples, but the reaction speed is very slow resulting in a change in roughness of 0.5 micrometers. The presence of biodiesel in diesel fuel has increased its potential corrosive, especially when using the matrix macaúba. The addition of antioxidants on biodiesel from soybeans and soybean oil was effective in slowing the rate of oxidation reactions, making them less aggressive.

## 1. INTRODUÇÃO

A perspectiva da escassez do petróleo em um horizonte próximo preocupa governos do mundo todo, uma vez que o petróleo e seus derivados representam a maior parte das atuais fontes energéticas. Apesar das descobertas brasileiras de petróleo na camada do pré-sal, há que se considerar o elevado custo da sua extração em relação ao valor destinado para a produção de biocombustíveis.

Como energia é um aspecto extremamente estratégico para o desenvolvimento e a auto-suficiência de qualquer país, a idéia de se plantar e colher fontes energéticas que permitam o suprimento das reais demandas de uma nação parece ser o modelo ideal.

A idéia de aproveitar óleos vegetais para uso em veículos foi proposta por Rudolf Diesel ao utilizar óleo de amendoim como combustível há cerca de 100 anos, quando apresentou em Paris o projeto que o imortalizou. (SANT'ANNA, 2003)

O óleo vegetal, entretanto, apresenta algumas propriedades físicas como alta viscosidade, elevado ponto de névoa e baixa volatilidade, e características químicas, como o alto grau de insaturação, cujos efeitos no motor limitam a sua possibilidade de uso. Perda de potência, combustão incompleta e a ocorrência de depósitos de carbono e entupimentos no motor são apenas alguns dos problemas que ocorrem. Sendo assim, alternativas têm sido buscadas tentando modificar as propriedades dos óleos vegetais prejudiciais ao motor.

Nesse contexto surge o biodiesel, um combustível alternativo, competitivo economicamente, ambientalmente correto e de fácil disponibilidade. (KNOTHE, 2005)

O biodiesel também gera postos de trabalho beneficiando a sociedade. Conforme a oleaginosa utilizada para produção do biodiesel, pode-se aumentar a oferta de fração protéica, que é um importante insumo para a indústria de alimentos e de ração animal. Além disso, revigoram o solo durante seu crescimento, pela viabilidade de plantio de outras culturas concomitantemente.

No Brasil existe uma grande variedade de oleaginosas que são potenciais fontes de óleos vegetais para biodiesel, destacando-se os óleos de soja, de algodão, de

mamona, de girassol e de dendê. Além dessas alternativas, porém de menor domínio tecnológico, podem ser citados como fonte de matéria-prima o babaçu, o pinhão-manso e a macaúba. (PERES, 2006)

Uma das grandes vantagens do biodiesel é dispensar adaptações dos motores a diesel podendo, então, atender a frota já existente movida a óleo diesel. (OLIVEIRA, 2001)

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, aprovou a adição de 2% de biodiesel ao diesel automotivo – B2 (ANP - Portaria nº 41). Este teor foi ampliado para 5% - B5, a partir de janeiro de 2010, visando reduzir a emissão de gases, preservar as reservas brasileiras de petróleo, como também aquecer a economia agrícola regional no país. Pretende-se, assim, consolidar a produção e o uso do biodiesel no país como substituto parcial (em motores veiculares) ou total (em motores estacionários) do óleo diesel.

Os volumes de biodiesel necessários, para atender à mistura de 5% de biodiesel no diesel (B5), estão na ordem de 2,5 bilhões de litros/ano, o que faz do Brasil um dos maiores produtores mundiais de biodiesel. Diante destes grandes volumes, há que se estocar para garantir o abastecimento do produto.

Existem diversas normas ABNT que estabelecem os pré-requisitos para a construção dos variados tipos de tanques reservatórios de combustíveis, sendo que estas normas especificam a utilização de aço carbono ASTM A-36 para a fabricação dos mesmos.

O aço carbono é uma liga de ferro e carbono e geralmente coexistem quatro elementos residuais que permanecem em sua composição durante o processo de fabricação (manganês até 1,65%, silício até 0,30%, fósforo até 0,040% e enxofre até 0,050%). Como não possui elemento de liga em sua composição é muito suscetível à corrosão, o que pode se tornar um problema caso o óleo, o biodiesel ou suas misturas com diesel a serem estocados, sejam corrosivos ou se encontrem fora da especificação para comercialização. (SOUZA, 1989)

## **2. OBJETIVO GERAL**

Avaliar a corrosão do aço carbono ASTM A-36 após contato com diferentes amostras combustíveis, cujas propriedades também serão analisadas. As amostras combustíveis utilizadas serão óleos vegetais, biodiesel derivados destes óleos, diesel e diesel aditivado com 5% de biodiesel.

### **2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1) Avaliar a corrosão das lâminas de aço carbono ASTM A-36 por perfilometria, por microscopia eletrônica de varredura e por perda de massa, após envelhecimento acelerado das amostras combustíveis:

a) óleo de soja, óleo de macaúba e óleo de pinhão-manso;

b) biodiesel de soja, de macaúba e de pinhão-manso;

c) diesel;

d) diesel aditivado com 5% de biodiesel de soja, de macaúba e de pinhão-manso.

2) Determinar e avaliar as possíveis alterações dos parâmetros físico-químicos - teor de água, índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade, densidade, aspecto e cor - das amostras combustíveis antes e após envelhecimento acelerado.

3) Utilizar as técnicas de termogravimetria e análise elementar (CHN) para avaliar a oxidação dos combustíveis.

4) Correlacionar as alterações físico-químicas do biodiesel com o grau de corrosão no aço, caso exista.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Diesel

O diesel é obtido pela destilação do petróleo, na faixa de temperatura compreendida entre 250°C e 370°C. É constituído basicamente por hidrocarbonetos (parafinas, naftênicos, olefinas e aromáticos) com o número de carbono nas cadeias variando de 12 a 18. (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000)

No Brasil, o diesel desempenha um papel importante na economia industrial sendo utilizado no abastecimento das frotas de ônibus, de caminhões, de locomotivas, de geradores de eletricidade, de equipamentos agrícolas, dentre outros.

A Resolução ANP Nº 42 de 16/12/2009, define variados tipos de diesel que se diferenciam quanto à adição de biodiesel e à quantidade de enxofre presente.

Quanto à adição de biodiesel:

- a) óleo diesel A: não possui adição de biodiesel.
- b) óleo diesel B: possui adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

Quanto ao teor de enxofre:

- a) Óleo diesel A S50 e B S50: teor de enxofre 50 mg/kg.(máximo).
- b) Óleo diesel A S500 e B S500: teor de enxofre 500 mg/kg (máximo).
- c) Óleo diesel A S1800 e B S1800: teor de enxofre 1800 mg/kg (máximo).

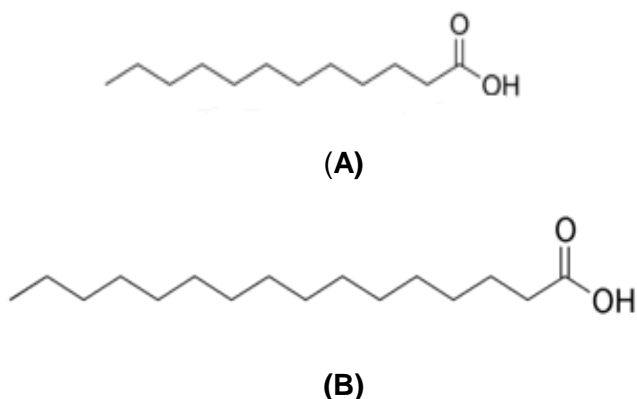
Cada tipo de diesel está destinado a regiões específicas do país, conforme determinação da ANP. Os dieseis com menores teores de enxofre são comercializados nos grandes centros urbanos, com o intuito de diminuir a poluição atmosférica gerada por óxidos de enxofre liberados durante a queima enquanto que os dieseis com maiores teores são comercializados em regiões com menores problemas ambientais. Isto devido ao alto custo do processo de dessulfuração.

### 3.2. Óleos vegetais

Os triglicerídeos, também denominados óleos vegetais, são produtos naturais constituídos da mistura de ésteres derivados do glicerol. Dependendo da oleaginosa, são encontrados diferentes ácidos graxos em tipo e teor. Peróxidos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, caratenóides, terpenos e tocoferóis também se encontram associados aos glicerídeos em quantidades inferiores a 5%.

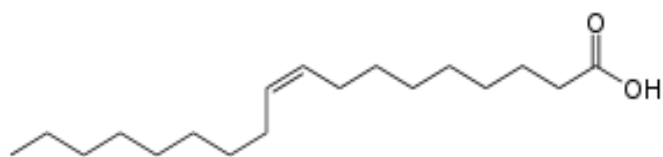
Conforme o grau de insaturação (presença de duplas ligações nas cadeias do glicerídeo) os óleos vegetais são classificados em três grupos distintos descritos em seguida: (CIT, 1985)

◆ Saturados: não possuem duplas e nem triplas ligações na cadeia carbônica. Normalmente são derivados do ácido láurico ou palmítico. Geralmente são sólidos à temperatura ambiente.



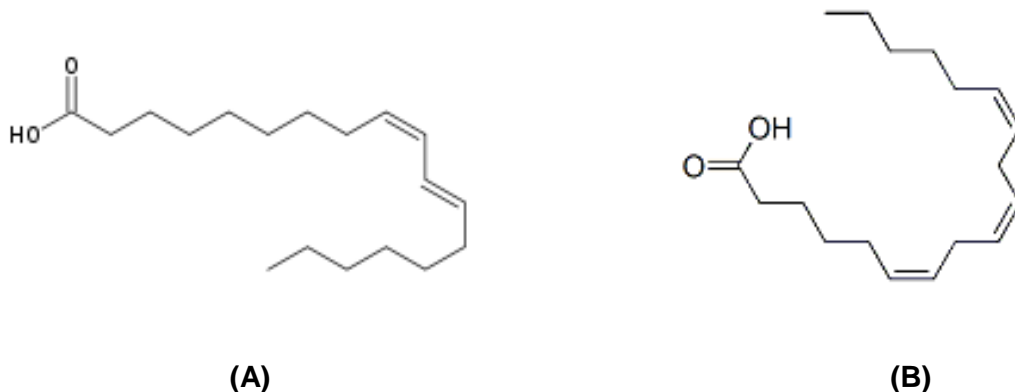
**Figura 3.1.** Exemplos de ácidos graxos saturados (A) ácido láurico e (B) ácido palmítico.

◆ Monoinsaturados: líquidos à temperatura ambiente, possuem somente uma dupla ligação na cadeia carbônica (derivados do ácido oléico).



**Figura 3.2.** Exemplo de ácido graxo monoinsaturado (ácido oléico).

♦ Poli-insaturados: possuem duas ou mais duplas ligações que oxidam facilmente. São derivados dos ácidos linoléico e linolênico.



**Figura 3.3.** Exemplos de ácidos graxos poli-insaturados ácido linoléico (A) e ácido linolênico (B).

Para esta pesquisa, foram utilizados os óleos de soja, de macaúba e de pinhão-manso. Estes foram escolhidos baseados em importantes pilares do segmento agrícola, dentre os quais se destacam:

#### **A) Óleo de soja**

É o óleo e, conseqüentemente, o biodiesel mais produzido e comercializado no Brasil, em conseqüência da grande disponibilidade e alta produtividade - 600kg/ha - desta oleaginosa. Segundo VALLE e colaboradores (2009), a soja (*Glycine max* (L.) Merrill) (Figura 3.4) é a principal *commodity* agrícola disponível no país. Plantada no Brasil em qualquer latitude, com limitações apenas em agroecossistemas adversos como a caatinga, ou a preservar, como a Amazônia e o Pantanal, ou áreas com excesso de declividade. O Brasil é praticamente auto-suficiente no desenvolvimento tecnológico para a cultura da soja em regiões subtropicais e tropicais.



**Figura 3.4.** Grãos da soja. Fonte: [clientes.netvisao.pt/vivamelhor/VIVAMELHOR](http://clientes.netvisao.pt/vivamelhor/VIVAMELHOR)

Segundo BELTRÃO e colaboradores (2007 e 2008), a soja possui baixo teor de óleo em suas sementes (em torno de 18%). Com relação à composição de ácidos graxos a soja apresenta: ácido linoléico (55,3%), ácido oléico (23,6%), ácido palmítico (12,7%), ácido linolênico (4,5%) e esteárico (3,9%). Os ácidos graxos insaturados (linoléico, oléico e linolênico), são os que se destacam da fração lipídica, por serem facilmente oxidados, característica que inevitavelmente é repassada aos correspondentes ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) obtidos a partir do óleo de soja.

### **B) Óleo de macaúba**

A macaúba (*acrocromia aculeata*) é uma palmeira nativa e pode atingir de 10 a 16 metros de altura. É conhecida como o dendê mineiro, sendo o pedúnculo do cacho recoberto por espinhos finos e agudos. É a oleaginosa com maior potencial comercial, pois seus frutos (Figura 3.5) fornecem de 20 a 30% de óleo, e seu rendimento gira em torno de 4 a 6 mil quilos de óleo por hectare, quantidade superior das demais oleaginosas. Seu aproveitamento, tanto para combustíveis quanto para outras áreas como a alimentícia, tende a ser intensificado. Pode ser plantada em áreas de pastagens, podendo ter produção consorciada com gado de corte e leite, o que tem atraído atenção de investidores do setor de agroenergia.



**Figura 3.5.** Fruto da macaúba. Fonte: <http://polodeflorestas.ning.com>

O fruto possui 35% de umidade e é composto de quatro partes distintas: 19,77% de casca externa (epicarpo), 41,17% de massa oleosa (mesocarpo), 28,97% casca lenhosa do endocarpo e 10,09% de amêndoa oleosa. O óleo da amêndoa é de cor clara e de alta qualidade podendo substituir o azeite de oliva no tempero de saladas. O mais importante de seus glicerídeos é o ácido láurico (cerca de 45%), seguindo-se o

oléico (16%) o que facilita as reações de transesterificação com etanol, resultando em eficiência na obtenção do biodiesel de macaúba. Um grande problema é a sua elevada acidez. O epicarpo pode ser utilizado para fazer carvão, de alto poder calórico em função de sua composição química. (BELTRÃO e colaboradores, 2007 e 2008)

### **C) Óleo de pinhão- manso**

Devido ao seu grau de toxicidade, não compete com a alimentação humana. Visando a sustentabilidade do setor agrícola, a torta que resta é um fertilizante rico em nitrogênio, potássio, fósforo e matéria orgânica. Após sua desintoxicação, pode ser transformada em ração, (como tem sido feito com a torta de mamona). A sua casca pode ser usada como carvão vegetal e matéria-prima na fabricação de papel. (VALLE e colaboradores, 2009)

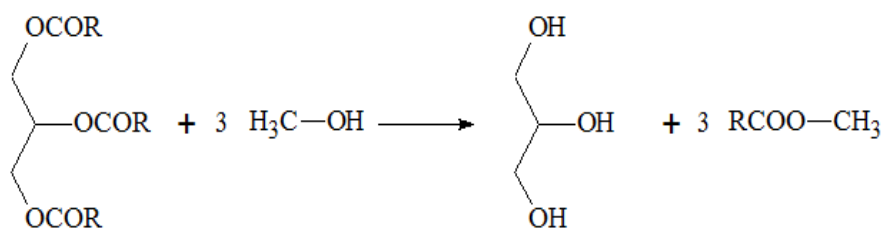
No Brasil, o pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) (Figura 3.6) ocorre praticamente em todas as regiões, sempre de forma dispersa, adaptando-se a condições edafoclimáticas variáveis, propagando-se, sobretudo, em áreas de vegetação da caatinga e do cerrado. As sementes de cor negra possuem um albúmen branco rico em óleo (60,8%) composto basicamente por 14,3% de ácido palmítico, 5,1% de ácido esteárico, 41, 1% de ácido oléico e 38,1% de ácido linoléico. Entre as principais substâncias tóxicas presentes no pinhão-manso destacam-se a curcina - proteína semelhante à ricina (encontrada na mamona) e o éster de forbol - 12-deoxi-16-hidroxforbol. (BELTRÃO e colaboradores, 2007 e 2008)



**Figura 3.6.** Fruto do pinhão-manso. Fonte: <http://visaoglobal.org/wp-content/uploads/2008/01/sementes-pinhao.jpg>

### 3.3. Biodiesel

O biodiesel é definido quimicamente como sendo mono- ou di-álquil ésteres de óleo vegetal ou gordura animal, obtido geralmente pela reação dos triglicerídeos, constituintes destas matérias primas, com metanol ou etanol, na presença de um catalisador. A reação é denominada de transesterificação e sua equação é apresentada na Figura 3.7. O álcool metílico está representado por ser o álcool mais utilizado industrialmente em nível nacional e mundial, mas tem sido substituído pelo álcool etílico, que é um álcool de origem renovável, capaz de gerar um biodiesel 100% verde. (KNOTHE, 2005)



**Figura 3.7.** Equação da reação de transesterificação, onde *R* representa cadeias de ácidos graxos.

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel pode ser classificado como um “*biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*”.

Todo biodiesel produzido no país deve atender às especificações da Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (Resolução nº7, 2008), condição fundamental para sua comercialização. Produtos fora de especificação podem causar danos muito graves aos motores como a formação de resíduos e corrosão que comprometem o seu funcionamento. Para tal o produto deve ser produzido e principalmente, purificado de forma eficiente, atendendo aos requisitos da especificação brasileira, que é baseada nas especificações americana e européia. A especificação do biodiesel é baseada em vinte e cinco itens, dentre eles pode-se destacar o índice de acidez, teor de água, estabilidade oxidativa, teor de ésteres, glicerina total, ponto de fulgor, dentre outros.

Várias pesquisas estão sendo realizadas para tentar resolver problemas importantes seja na área de processo de produção, certificação de produto ou desenvolvimento de novas metodologias analíticas e de novas aplicações para os resíduos gerados pelo setor. Destacam-se o desenvolvimento de aditivos que previnam a oxidação dos óleos e do biodiesel, quando armazenados. Estes aditivos não impedem a oxidação, apenas retardam o processo. (CORGOZINHO, 2010)

Os óleos vegetais e, conseqüentemente seus biodieseis, degradam com maior velocidade que os combustíveis fósseis, uma vez que os triacilglicerídeos de ácidos graxos insaturados apresentam sítios reativos sensíveis à oxidação. Os principais agentes de degradação são: o oxigênio, a temperatura e a umidade. (MORETTO, FETT, 1998)

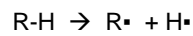
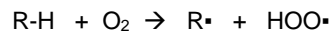
A reatividade dos óleos vegetais/biodiesel com o oxigênio atmosférico aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia. O mecanismo é radicalar, conforme apresentado na Figura 3.8.

O processo se inicia num átomo de carbono em posição alfa do grupo acila insaturado, com formação de um radical livre, por perda de um átomo de hidrogênio (fase de indução), podendo também reagir com o oxigênio do ar para formar o mesmo radical e o radical peróxido. Ambos necessitam de um catalisador, que pode ser o calor, a luz ou traços de metais. (PRANKL, SCHINDLBAUER, 1998)

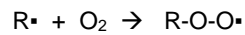
Na fase de propagação, o radical livre reage com o oxigênio, formando o radical peróxido e hidroperóxidos (produtos primários) que podem polimerizar com outros radicais produzindo moléculas de elevada massa molar, sedimentos insolúveis e gomas ou podem se decompor em álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (produtos secundários). (PRANKL, SCHINDLBAUER, 1998)

Quando os radicais livres reagem entre si, inicia-se a terceira fase da reação (fase de terminação). Como na etapa inicial, a reação dos radicais livres necessita de um catalisador que pode ser energia luminosa ou metais como ferro ou cobre, por exemplo. (MORETTO, FETT, 1998)

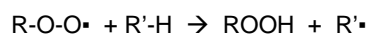
a) formação do radical livre – fase inicial na presença de catalisadores



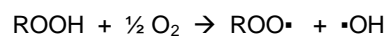
b) formação do radical peróxido – propagação



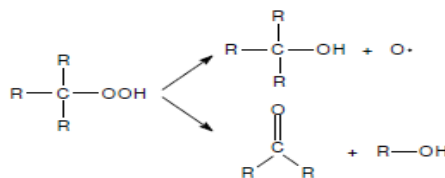
c) formação de hidroperóxidos – propagação



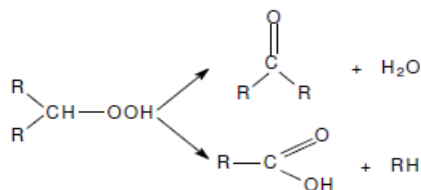
d) transformação de hidroperóxido em radical peróxido – propagação



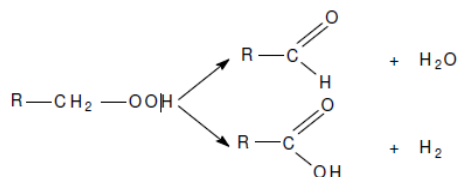
e) formação de álcool e cetona a partir de hidroperóxidos terciários



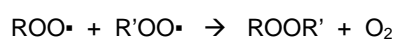
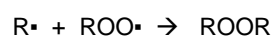
f) formação de cetona e ácidos a partir de hidroperóxidos secundários



g) formação de aldeídos e ácidos a partir de hidroperóxidos primários



h) combinação dos radicais formados – fase de terminação

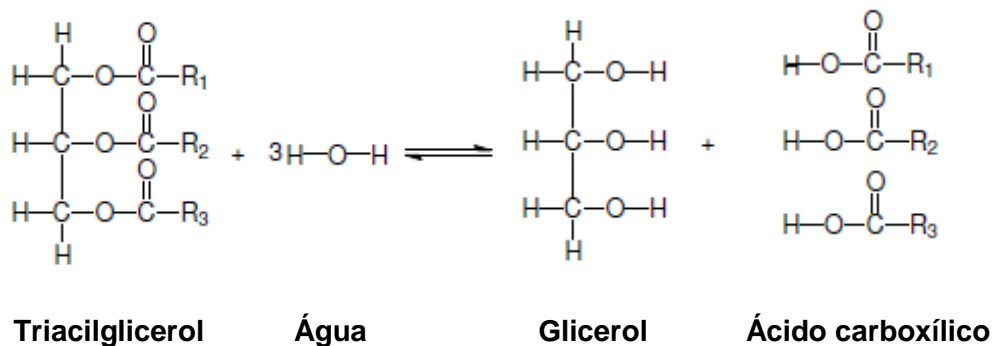


**Figura 3.8.** Etapas do mecanismo de auto-oxidação de óleos insaturados. (PRANKL, SCHINDLBAUER, 1998)



Por possuir grupo oxigenado polar (carboxila), o biodiesel é um meio higroscópico (cerca de 30 vezes superior à capacidade de absorção de água do diesel comum), o que altera a sua tendência natural à oxidação e, por conseguinte, eleva o seu potencial corrosivo. (MONTEIRO, 2009)

Na presença de umidade, a degradação dos óleos vegetais e do biodiesel se dá preferencialmente pela hidrólise destes levando à produção de ácidos graxos livres, o que aumenta a acidez do meio, tornando-os mais corrosivos (Figura 3.9). (MORETTO, FETT, 1998)



**Figura 3.9.** Equação da reação de hidrólise dos triacilglicerídeos.

A presença da água livre induz a formação de depósitos abióticos, que podem causar problemas nos motores, desgaste nos sistemas de injeção e entupimentos de filtros e tubulações. A água livre é também responsável pelo estabelecimento de um terceiro conjunto de processos associados a atividades metabólicas de microrganismos (fungos, leveduras e bactérias) promovendo a biocorrosão e a formação de sedimentos de origem biológica (biodepósitos). (BENTO, 2006)

### 3.4. Aço Carbono

O aço é uma liga de ferro e carbono, com teor de carbono de até 2,11%. Segundo Souza (1989), um aço pode ser classificado quanto à sua composição química, sendo:

- a) Aço carbono
- b) Aço de baixa liga (teor de liga < 10%)
- c) Aço de alta liga (teor de liga ≥ 10%)

Em aços carbono geralmente coexistem quatro principais elementos residuais que permanecem em sua composição durante o processo de fabricação (manganês até 1,65%, silício até 0,30%, fósforo até 0,040% e enxofre até 0,050%). São utilizados quando não existem requisitos de resistência à corrosão muito severa ou quando a temperatura de utilização não é muito elevada, uma vez que são pouco resistentes à corrosão por não conterem elementos de liga. São utilizados como aços estruturais na construção civil e na indústria. (CHIAVERINI, 1965)

Devido a essas características aliado ao seu baixo custo, estes aços são utilizados na fabricação de reservatórios de líquidos inflamáveis, combustíveis e óleos vegetais.

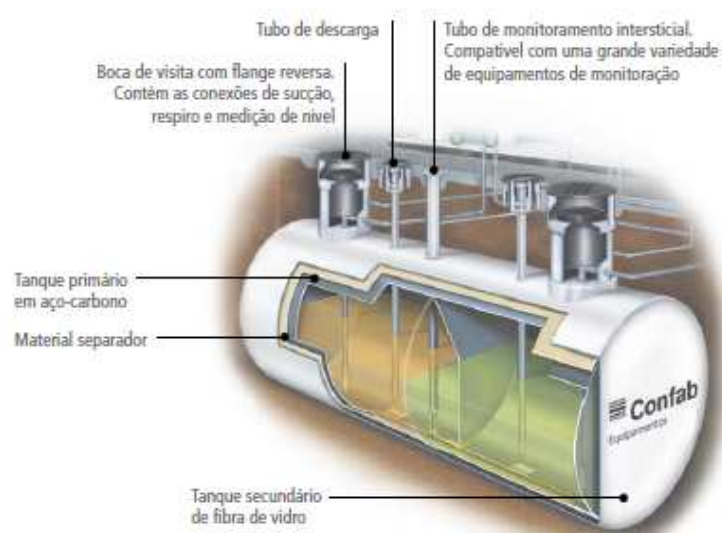
A presença de elementos de liga nos aços modifica as suas propriedades em geral podendo, então, serem utilizados em ambientes oxidantes, abrasivos, corrosivos, elétricos ou magnéticos. Para tornar um aço mais resistente à corrosão, adiciona-se cobre, cobalto, cromo ou níquel, dentre outros. O aço inoxidável possui cromo em sua composição, o que lhe confere grande resistência à corrosão. No aço 304, adiciona-se níquel para auxiliar na regeneração da camada passiva caso seja deteriorada. Já o aço 316 tem a adição de molibdênio que reduz a efetividade de íons cloreto na destruição localizada (pite) da camada passiva. (SOUZA, 1989)

### **3.5. Tanques para armazenamento de combustíveis**

No Brasil, a norma ABNT NBR 17505 especifica os tipos de tanques utilizados para armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis. Dentre os mais utilizados comercialmente podemos citar os tanques atmosféricos, os tanques jaquetados e os tanques subterrâneos.

Os tanques subterrâneos devem possuir sistemas de proteção catódica (ABNT NBR 13788) ou aplicação de materiais ou sistemas resistentes à corrosão (ABNT NBR 13782). A seleção do tipo de proteção deve ser baseada no histórico de corrosão da área. No geral, os tanques de armazenamento são pintados externamente com tinta primária que inibe a corrosão e o acabamento é feito em tinta de esmalte acrílico. O seu interior geralmente não recebe proteção.

Os tanques jaquetados (NBR 13785) representam um grande avanço no controle de vazamentos. Eles são construídos com duas paredes e com um sensor especial, instalado no espaço intersticial com pressão negativa (Figura 3.10). A parede interna é em aço carbono e a parede externa, é construída em fibra de vidro. Este revestimento é recomendado para retenção secundária de todos os combustíveis de veículos motorizados, inclusive metanol.



**Figura 3.10.** Modelo de um tanque jaquetado construído conforme ABNT NBR 13785. Fonte: [http://www.tenaris.com/ConfabEquipamentos/pt/files/Tanques\\_Port\\_V06](http://www.tenaris.com/ConfabEquipamentos/pt/files/Tanques_Port_V06).

Os tanques atmosféricos também são cilíndricos e podem ser horizontais ou verticais (Figura 3.11). A capacidade desses tanques é determinada através de um volume que permita o estoque de quatro até quinze dias. Ambos não possuem parede dupla. Os horizontais ficam sobre berço metálico ou uma estrutura feita de concreto armado. Entre o berço e o tanque deve existir uma manta de borracha ou asfalto. Entre a parte inferior do tanque e o chão deve existir uma distância de pelo menos sessenta centímetros, esse afastamento possibilitará que seja feita pintura ou drenagem. Além disso, é imprescindível que os tanques sejam aterrados. Todos estes cuidados devem ser tomados no intuito de minimizar os efeitos da corrosão galvânica ou atmosférica.



(A)



(B)



(C)



(D)

**Figura 3.11.** Tanques atmosféricos horizontais (A) e (B) e verticais (C) e (D). Fonte: [www.passafaro.com.br](http://www.passafaro.com.br).

Os tanques cilíndricos verticais de grande capacidade podem ser colocados sobre uma base de concreto armado, onde a base do tanque deve ser selada com asfalto (Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Tanques aéreos de grande capacidade. Fonte: [www.mfrural.com.br](http://www.mfrural.com.br).

Todas as normas de fabricação de tanques utilizam o aço carbono sem adição de elementos de liga como matéria prima para fabricação dos tanques. Uma das normas citadas como referência para produção deste aço é a ASTM A-36.

Como o aço carbono não é muito resistente à corrosão e, geralmente, os tanques não possuem revestimento interno, começam a sofrer a corrosão pela presença de oxigênio ou outros contaminantes ou conforme o tipo de líquido estocado. A vida útil de reservatórios em aço carbono gira em torno de 20 anos.

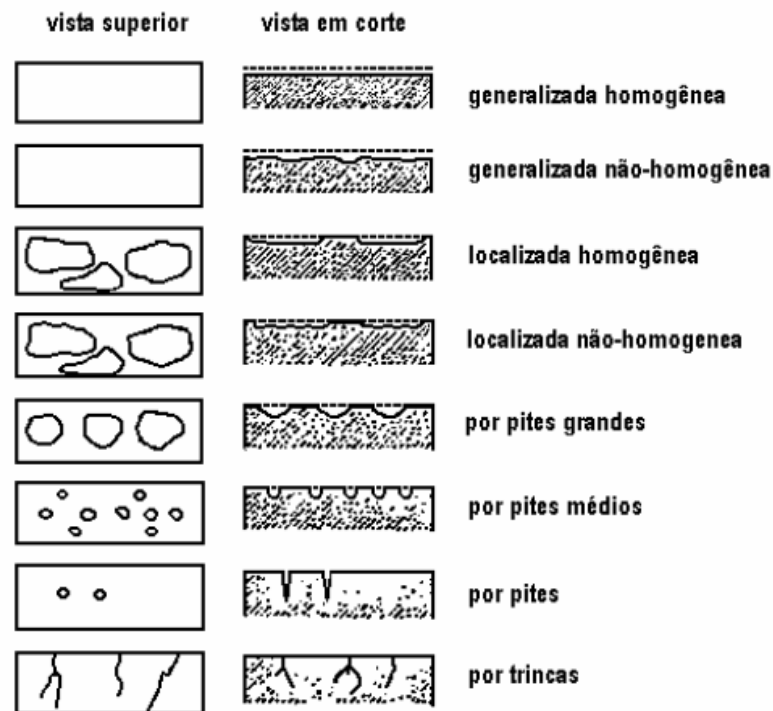
### **3.6. Corrosão**

Corrosão é a deteriorização espontânea de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos. Esta deteriorização pode ser observada pelo desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado ao uso. (GENTIL, 2007)

#### **3.6.1. Formas de corrosão**

As formas de corrosão geralmente são apresentadas considerando a sua morfologia. Na figura 3.13, estão exemplificados alguns tipos mais característicos como: corrosão

generalizada ou uniforme, corrosão localizada (placas ou alveolar), por pite e trincas. (HECK, DEMET/UFRGS)



**Figura 3.13.** Morfologia de alguns tipos importantes de corrosão sobre uma peça plana.

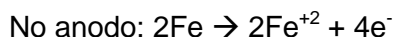
A corrosão pode gerar perdas econômicas diretas ou indiretas, estas são estimadas em cerca de 3% do PIB em países desenvolvidos (NUNES, 2003). Existem vários problemas associados à corrosão como: aparência; manutenção do revestimento utilizado na proteção do metal; interrupção de um processo produtivo ou contaminação do produto; perda de material devido a vazamentos de dutos e tanques, podendo causar contaminação ambientais e problemas de saúde e de segurança.

### 3.6.2. Processos e fatores que influenciam a corrosão

A termodinâmica das reações envolvidas durante a corrosão permite avaliar o curso do processo corrosivo. Seus princípios conduzem a informações sobre os produtos intermediários das reações parciais complementares anódicas e catódicas que juntas constituem o processo global. As estruturas e características desses produtos intermediários podem controlar a resistência da superfície do metal. (TALBOT, 1998)

Do ponto de vista cinético, o maior interesse do processo é a taxa de corrosão do sistema. Quando a cinética da reação é lenta, a velocidade da destruição de um material pode ser tão baixa que, quando monitorada, não seja causa de grande preocupação. (GENTIL, 2007)

A corrosão em ambiente úmido é provavelmente o tipo mais comum. Isso porque a corrosão devido à presença de água quase sempre se deve ao processo galvânico. Seja um metal exposto ao tempo e, portanto, sujeito à ação da umidade do ar e da chuva. Nestas condições, as reações serão:



Assim, no anodo ocorre uma reação de oxidação (corrosão do material) e no catodo, uma reação de redução. Para que a célula galvânica ocorra, é necessário que os materiais do anodo e catodo sejam diferentes, ou melhor, apresentem potenciais de oxidação (tensão gerada por cada em relação a um eletrodo neutro de referência) diferentes. (GENTIL, 2007)

A corrosão atmosférica é definida como a degradação de um material exposto ao ar e seus poluentes, ao invés de imerso em um líquido (METALS, 1987). Tem sido considerada a mais danosa em termos de custos e quantidade de material danificado que qualquer outro tipo de ambiente de corrosão.

O principal agente corrosivo da atmosfera é o oxigênio, que reage espontaneamente com a maioria dos metais. Porém, sua ação pode ser influenciada por fatores tais como umidade relativa, gases, conteúdo e tipo de poeira, temperatura, etc.

A degradação de metais e ligas na atmosfera é também um processo eletroquímico. Essa degradação usualmente envolve um eletrólito aquoso formado na superfície do metal pelos diversos componentes da atmosfera. O potencial químico e de oxidação dessa superfície eletrolítica será governado pela composição do ar e pelas interações entre os constituintes do sistema. Esses parâmetros variam significativamente dependendo do tipo de atmosfera (CHAWLA, 1991).

A corrosão resulta do efeito combinado de formação e quebra da camada de óxido metálico. O ar, atuando sobre a superfície metálica produz uma camada de óxido. Essa camada, quando contínua e aderente, protege o metal e reduz a velocidade de corrosão do sistema. Porém, essa camada geralmente adsorve umidade, o que cria todas as condições para um ataque eletroquímico. A intensidade desse ataque será função das características do metal, da proteção conferida pela camada de óxido formada e da condutividade da camada líquida em contato com o metal. Se a camada protetora se trinca ou apresenta descontinuidades, áreas frescas do metal estarão expostas à atmosfera úmida, o que acarretará a formação de células locais ou de concentração diferencial onde a corrosão será mais acentuada. (DUNCAN, 1984)

Em temperaturas mais elevadas, usualmente as reações de corrosão ocorrem mais rapidamente devido ao aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão de íons. Temperaturas da água acima de 80°C, quando em contato com o aço de baixo teor de carbono, diminuem o efeito corrosivo devido à diminuição da solubilidade do oxigênio nessa temperatura. O aumento da pressão do sistema possibilita a maior solubilidade dos gases na água, podendo acelerar o processo de corrosão. (GENTIL, 2007)

A aeração diferencial ocorre quando um material metálico está imerso em regiões diferentemente aeradas. Como geralmente o oxigênio é que intervém no processo de aeração, é também chamada de pilha por oxigenação diferencial, sendo o anodo a área menos aerada e o catodo, a mais aerada. (GENTIL, 2007)

### **3.6.3. Testes para avaliação da corrosão**

Vários tipos de testes podem ser realizados em materiais para avaliar a corrosão atmosférica de um material. Estes podem ser divididos em três categorias: (GENTIL, 2007)

#### **a) Teste em uso**

Avalia as alterações do material ao longo do seu uso e nas mesmas condições. O tempo necessário para obter a informação real é longo e, conforme a diversidade a que é exposto, gera resultados diferentes para um mesmo material, dificultando a repetitividade dos testes.



### **b) Exposição estática**

Exposição do material em lugares fixos, em variadas atmosferas por longos períodos. Geralmente, para testes de imersão de metais em soluções, utiliza-se a norma ASTM G3. Esta determina que após limpeza da superfície e determinação prévia da sua massa, o metal é imerso na solução a ser estudada permanecendo assim por um período de 42 a 168 horas. Em seguida, o metal é novamente limpo e pesado, visando verificar a perda de massa do metal.

### **c) Testes acelerados**

São úteis para se estimar a durabilidade de materiais usados em diversos ambientes, em termos de taxas de corrosão e morfologia dos produtos de corrosão em um curto intervalo de tempo. Esses métodos fornecem informações importantes em relação aos efeitos dos parâmetros meteorológicos e de poluição, na cinética de corrosão e nas propriedades protetivas dos materiais em determinados ambientes, por isso são muito utilizados. Porém, não reproduzem com fidelidade as condições ambientais naturais, não apresentando, portanto, resultados que possam ser comparados e correlacionados com os relativos aos ensaios de campo. Os ensaios acelerados incluem os ensaios de névoa salina, de câmara úmida e ensaios ciclados (ciclos de umedecimento e secagem), dentre outros.

Nenhum teste dá uma resposta clara se a peça irá ou não resistir à corrosão em qualquer atmosfera. É impossível projetar um teste que satisfaça todas as condições e todas as variedades de corrosão média, especialmente no campo de testes acelerados. (GENTIL, 2007)

#### **3.6.4. Ação corrosiva de diesel e biodiesel**

O aço carbono quando em contato prolongado com diesel, sofre corrosão devido à presença de enxofre e degradação microbiana do diesel que ocasiona a diminuição do seu pH. (AMBROZIM e colaboradores, 2009)

Pouco se conhece sobre a ação corrosiva do biodiesel sobre os materiais metálicos que constituem os veículos além de seus sistemas de transporte e de armazenamento.

Sabe-se que o aço inoxidável sofre corrosão induzida microbiologicamente (MIC) por junção de microorganismos/bactérias à sua superfície. São particularmente vulneráveis quando ocorre uma região de depleção de cromo. Este tipo de corrosão pode se manifestar na forma de pite, dissolução seletiva de aço inoxidável ferrítico ou austenítico, etc (LO, 2009). Apesar destas características, se mostraram compatíveis com biodiesel. (AMBROZIM e colaboradores, 2009)

FAZAL e colaboradores (2010), estudaram as características da corrosão do alumínio, bronze, cobre e aço inox quando em contato com diesel e com biodiesel de palma. Chegaram à conclusão que o biodiesel é mais agressivo aos metais que o diesel, e que o cobre é mais suscetível à corrosão que o bronze.

S. KAUL e colaboradores (2007) utilizaram biodiesel de pinhão-manso, *pongamia*, *salvadora oleoides*, *madhuca indica* e diesel para avaliar a corrosão de partes do motor. Verificaram que biodiesel de *madhuca indica* e de *pongamia* não provocam corrosão nos pistões dos motores, ao contrário do biodiesel de *salvadora* que possui grande quantidade de compostos contendo enxofre.

MARU e colaboradores (2009) estudaram a corrosão de aço carbono em contato com biodiesel de soja e de girassol, sendo este um pouco mais agressivo.

Nos três trabalhos apresentados acima foram utilizados testes de imersão estática de longa duração com período médio de 300 dias.

DIAZ-BALLOTE e colaboradores (2009), estudaram o efeito corrosivo do biodiesel de canola, conforme o número de lavagens durante a sua produção, sobre o alumínio. Utilizaram principalmente a impedância eletroquímica para esta avaliação. O potencial corrosivo foi diretamente proporcional à quantidade de impurezas presentes.

Tais fatos, aliados à recente utilização de biodiesel como combustível, indicam a necessidade de estudos de avaliação do efeito corrosivo de biodiesel e de suas misturas com diesel sobre aço carbono ASTM A-36 utilizados na fabricação de tanques de estocagem de combustíveis, uma vez que ainda não foi realizado nenhum estudo sobre a corrosão deste material em contato com biodiesel.

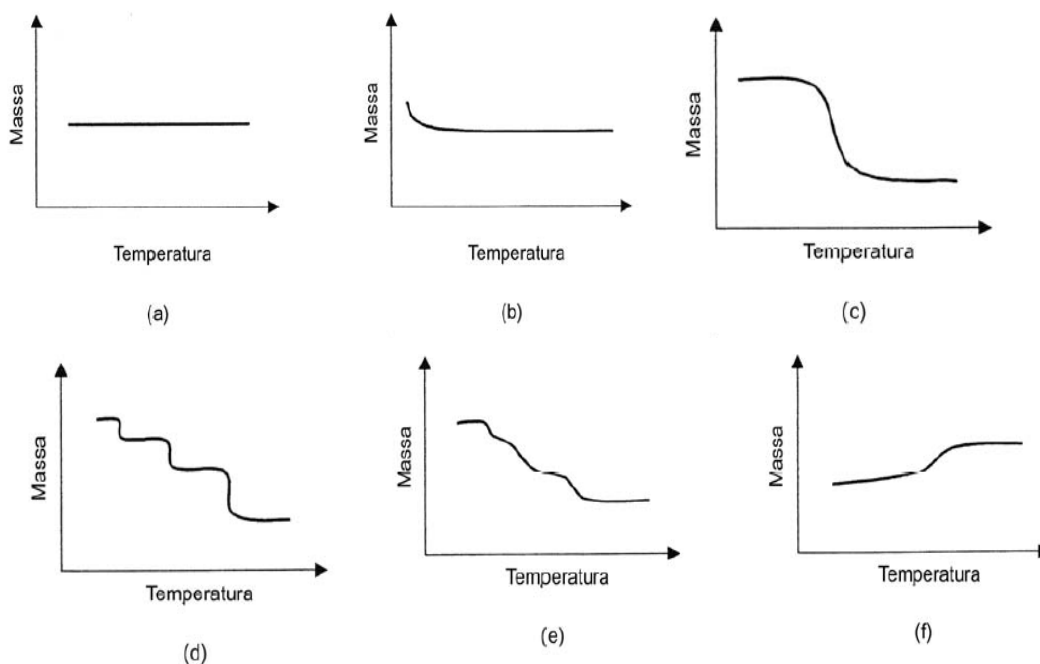
### 3.7. Métodos instrumentais de análises

A seguir serão apresentados alguns conceitos básicos sobre as técnicas analíticas utilizadas nesta dissertação de mestrado, permitindo, assim, um melhor acompanhamento dos resultados pelo leitor.

#### 3.7.1. Análise Termogravimétrica (TG)

Esta técnica consiste em medir a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em uma atmosfera controlada. O gráfico da massa (ou percentagem da massa) em função da temperatura é chamado de curva termogravimétrica. (SKOOG, 2002)

As curvas podem possuir diferentes aspectos como mostra a Figura 3.14. (MANSUR, 2002)



**Figura 3.14.** Principais tipos de curvas de TG (a) Ausência de decomposição com liberação de voláteis em baixas temperaturas. (b) Curva característica de processos de dessecagem e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa.

A aplicação da TG é limitada a reações de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e dessecagem na medida em que nem todos os eventos térmicos, possíveis de ocorrer no material em análise, ocorrem

acompanhados de variações de massa como, por exemplo, transições de fase no estado sólido, fusão e polimerização. (SKOOG, 2002)

As curvas DTG (curva termogravimétrica diferencial) aperfeiçoam a resolução com a localização mais precisa do pico de variação de massa e são mais facilmente comparadas a outras medidas.

Na análise térmica diferencial (DTA), as temperaturas da amostra em estudo e um padrão, que é termicamente inerte na faixa de temperatura em que se realiza a análise, são medidas simultaneamente, dentro de um mesmo forno. A DTA mostra picos ou bandas onde houve absorção ou fornecimento de energia térmica no sistema amostra-ambiente, sempre em relação ao padrão. Assim têm-se picos exotérmicos e endotérmicos. A análise é essencialmente qualitativa.

### **3.7.2. Análise Elementar (CHN)**

O método consiste na combustão completa de um material gerando gás carbônico, óxidos de nitrogênio e água como produtos.

A massa da amostra é determinada com precisão de  $10^{-6}$ g e colocada dentro de uma cápsula de estanho a qual é submetida a elevadas temperaturas (aproximadamente 1000°C) e atmosfera de oxigênio, promovendo assim a sua combustão completa. Posteriormente os gases da amostra fluem por um tubo de redução, conduzidos por um gás de arraste, geralmente hélio, que remove todo o oxigênio não utilizado e converte os óxidos de nitrogênio formados em  $N_2$ .

Conhecendo-se a massa inicial das amostras e através das leituras registradas no detector é possível calcular as porcentagens relativas de C, H e N presentes na composição do material. (ISEPS, 2010)

Trata-se de análise adequada para se avaliar reações de oxidação (aumento da razão atômica O/C) e reações de aromatização/condensação (redução da razão atômica H/C).

### **3.7.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)**

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. (SKOOG, 2002)

A técnica de EDX é muito versátil permitindo a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes em vários tipos de amostras com grande precisão. Baseia-se no princípio de que a absorção de raios X, por parte do material, provoca a excitação dos átomos que emite radiação secundária que é denominada fluorescência de raios X. Os raios emitidos têm comprimento de onda característico e bem definido para cada elemento químico que constitui o material irradiado (análise química qualitativa), sendo possível por meio da comparação com amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos químicos presentes (análise química qualitativa e quantitativa). (DANTAS, 1995)

Esta técnica destina-se a analisar amostras sólidas, líquidas e gasosas, detectando elementos com número atômico superior a 11 até o urânio (último elemento natural existente na tabela periódica), em concentração variando de traços até a sua máxima concentração na amostra analisada.

### **3.7.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV ou na sigla inglesa SEM – Scanning Electron Microscope) permite a obtenção de uma imagem ampliada (de 10 até 200.000 vezes) e tridimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, permitindo a observação de superfícies irregulares. (MENEGAZZO, 2001)

No MEV, um feixe de elétrons com energia entre 5 e 40keV gerado por efeito termo-iônico em um filamento de tungstênio, é acelerado por meio de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna óptico-eletrônica sendo conduzida à câmara que contém a amostra. Este feixe incide sobre a superfície, dissipando energia através de colisões inelásticas com os átomos do alvo. Elétrons secundários com energias menores que 50eV são gerados como resultado do choque do feixe de

elétrons sobre a superfície (por serem de baixa energia, somente escapam de uma região muito próxima à superfície da amostra). Estes elétrons são ejetados da amostra e coletados por um detector. O sinal gerado é analisado em fase com o feixe de varredura formando assim a imagem da superfície da amostra. (RIBAS, 1996)

A topografia da amostra interfere na possibilidade dos elétrons secundários atingirem o detector, permitindo assim a observação de detalhes topográficos. (COLPAERT, 2008)

Embora a iluminação da amostra seja feita com um feixe de elétrons com diâmetro da ordem de 1mm a 1 $\mu$ m, a área varrida na superfície da amostra é relativamente grande. A relação entre a dimensão varrida sobre a amostra e a varrida na tela, representa o aumento nesse microscópio.

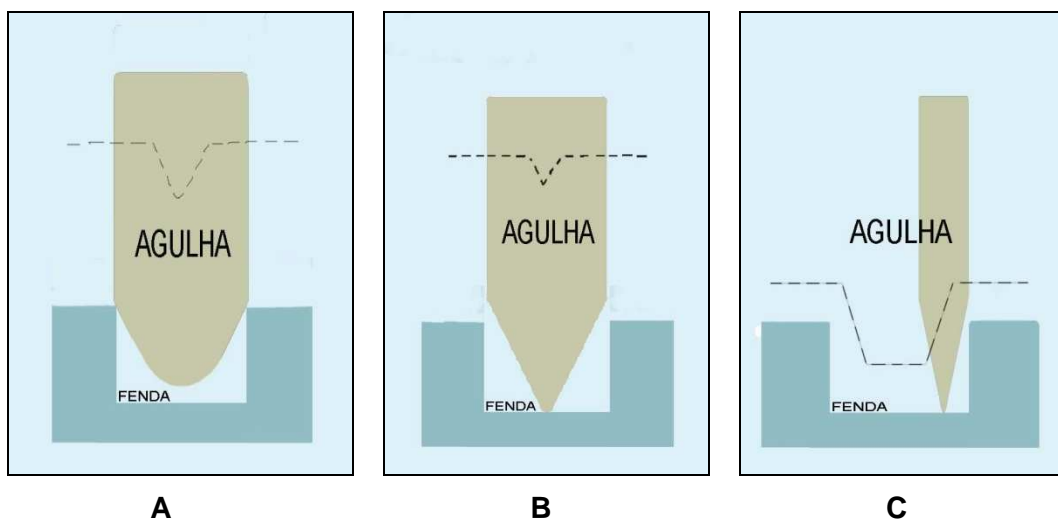
Os elétrons retroespalhados (BSE - Backscattered Electrons) são decorrentes de interações elásticas (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia), com o núcleo dos átomos da amostra. Estes elétrons de alta energia resultam em um elevado volume específico de interação e em uma imagem com menos resolução que a originada pelos elétrons secundários. O coeficiente de retroespalhamento varia diretamente com o número atômico do material focalizado, possibilitando obter, além de imagens tridimensionais, informações quanto à composição química da zona irradiada. Permitem obter imagens com controle de tonalidades, indicando composição química diferenciada dando idéia da heterogeneidade da amostra. Materiais com número atômico mais alto (Fe, Ti, Mn, Cr) se apresentam com tonalidades mais claras que aqueles com número atômico mais baixo (Si, Al, e Mg). São indicados aumentos de até 2.000 vezes (MANSUR, 2001).

### **3.7.5. Perfilometria**

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos através do movimento horizontal de uma agulha com ponta de diamante deslizando sobre a superfície da amostra. Esta agulha é acoplada mecanicamente a um transdutor de posição e obrigada a percorrer a superfície da amostra. O alto grau de precisão do equipamento permite a detecção de variações ou defeitos na superfície do material. (STOUT e colaboradores, 2000)

Os resultados são apresentados numericamente ou graficamente, mas nem sempre a representação gráfica gerada como resultado da medição reproduz exatamente a mesma forma real da superfície, por diversas razões. (HUTCHINGS I. M., 1992)

A geometria da ponteira da agulha é um fator que contribui para a distorção da medida. Ela possui uma forma cônica com o raio variando de 1,5 a 12,5mm. Na figura 3.15 estão ilustrados os diferentes perfis adquiridos conforme a geometria da ponteira utilizada, onde a linha pontilhada descreve o caminho da ponteira. Uma ponteira com um raio maior (A) ou igual (B) à fenda, proporciona um erro significativo na medida, uma vez que não consegue fazer a leitura correta da dimensão desta. Uma ponteira com raio menor (C) minimiza esta distorção, uma vez que consegue percorrer com maior precisão toda a área da fenda. Resultados relativos a uma mesma superfície podem ser diferentes quando se utiliza ponteiros diferentes. (MUMMERY, 1992)



**Figura 3.15.** Ponteira de diamante com raio maior (A), igual (B) e menor (C) que a fenda.

Para podermos medir a profundidade de uma fenda, o ângulo da haste da ponteira é muito importante. O ângulo mais usado é o de 60°, embora existam também os ângulos de 45° e 70°.

As interferências externas (acústica, térmica e mecânica) também causam erros nas medidas. As correntes de ar podem gerar sinais da ordem de nanômetros. A variação de temperatura destas correntes faz com que haja um aquecimento ou esfriamento diferencial sobre o substrato em estudo, gerando um sinal de erro ou ruído que

interfere nas medidas. Para que não ocorram vibrações mecânicas, a mesa, onde o instrumento está colocado, deve ser isolada por plataformas antivibratórias.

Um problema em pesquisa de superfície é encontrar parâmetros que caracterizem as suas propriedades, de modo que as correlacionem com seus mecanismos de formação e comportamento. As caracterizações podem ser realizadas em duas dimensões (2D) ou três (3D). (STOUT e colaboradores, 2000)

A maioria dos sistemas de medida utilizado em análises 3D está em sistema digital enquanto nas análises 2D está em sistema analógico. A vantagem dos sistemas digitais é que se têm poderosas funções para trabalhar os dados, são flexíveis na sua habilidade de processar e estocar dados, e são fáceis de operar através de softwares como o Windows. (STOUT e colaboradores, 2000)

A inspeção visual tem um importante papel na análise topográfica 3D. As representações visuais mais comuns são:

- a) Projeção axonométrica (representação de uma figura em três dimensões por projeção ortogonal ou oblíqua);
- b) Mapeamento de contorno;
- c) Inversão;
- d) Truncamento (corte em determinada altura);
- e) Mapeamento em escalas de cinza.

Os parâmetros 3D são avaliados dentro de uma área de amostragem em vez de uma linha de amostragem. Para se referir aos parâmetros 3D utiliza-se a letra S (*surface*);

As desvantagens da medição e análise 3D estão no tempo necessário para realização das medidas e o custo dos equipamentos.

Para uma medida ser estatisticamente válida, é preciso “filtrar” o perfil da superfície da amostra. O comprimento do filtro selecionado deve ter pelo menos 2,5 picos e o comprimento varrido pela agulha deve ser de seis vezes o comprimento do filtro. (MUMMERY, 1992).

A grande vantagem da filtragem é que ela não assume a forma geral da superfície como alguma forma ondulatória particular. A melhor técnica de filtragem digital é a



adoção de filtro de fase linear com uma função Gaussiana. Estes filtros são bidimensionais (2D). Para a caracterização da superfície 3D utiliza-se um procedimento similar para a filtragem. Estes filtros Gaussianos são, idealmente, adaptados para suavizar as características superficiais. (STOUT e colaboradores, 2000)

O filtro que é utilizado para separar o que é ondulação do que é rugosidade é denominado de comprimento de *cut off*. A filtragem não altera o perfil original da peça, simplesmente modifica. Somando-se o perfil de ondulação ao perfil de rugosidade obteremos o perfil original novamente.

Existem vários parâmetros para caracterização dos principais aspectos topográficos. Segundo STOUT e colaboradores (2000), destacam-se:

a) Rugosidade média ( $S_a$ ): é a soma das alturas médias dos picos e das profundidades médias dos vales a partir de uma linha média que separa as áreas médias dos picos das áreas médias dos vales.

b) Máxima altura de pico ( $S_p$ ) e máxima profundidade de vale ( $S_v$ ): é a distância medida do maior pico (ou vale) até a linha média (determinada no cálculo do  $S_a$ ).

c) Distância máxima entre maior vale e maior pico ( $S_t$ ): é a soma de  $S_p$  e  $S_v$ .

d) Kurtosis ( $S_{ku}$ ): é um parâmetro estatístico que mostra o modo de distribuição de amplitudes. O parâmetro revela se o perfil de rugosidade apresenta picos e/ou vales agudos e grandes. Um valor de  $S_{ku}$  maior que três indica perfis com esta característica. Se for menor que três, há a presença de muitos picos e/ou vales pequenos e arredondados na superfície.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras combustíveis utilizadas no desenvolvimento desta dissertação foram:

a) O biodiesel de macaúba e o biodiesel de pinhão-manso - ambos produzidos por catálise básica homogênea e rota etílica, sob agitação contínua, em escala laboratorial. As condições de síntese, bem como a proporção do catalisador utilizado e a razão molar etanol:óleo encontram-se na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Condições de síntese para produção de biodiesel de macaúba e biodiesel de pinhão-manso.

<b>Parâmetros</b>	<b>B100M</b>	<b>B100P</b>
<b>Razão molar etanol:óleo</b>	6:1	6:1
<b>Catalisador – etóxido de sódio</b>	1,3% m/m	1,0% m/m
<b>Temperatura</b>	30°C	60°C
<b>Tempo</b>	80 minutos	90 minutos

b) O biodiesel de soja, com teor de éster de 99,6% m/m, foi cedido pela Petrobrás. Por ser uma amostra comercial, possui antioxidantes que minimizam e retardam a sua oxidação. Não foi possível obter o nome do antioxidante utilizado.

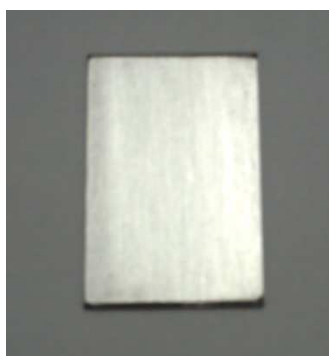
c) O diesel também foi cedido pela Petrobrás. A amostra não possui adição de biodiesel e o teor de enxofre presente é de 500mg/kg.

d) As amostras de B5 foram obtidas através da mistura de 95% de diesel e 5% de biodiesel. Para cada tipo de biodiesel, foi obtida uma amostra de B5.

As amostras de biodiesel de macaúba e de pinhão-manso foram submetidas ao ensaio para determinação do teor de éster que indica o grau de pureza do biodiesel obtido. O ensaio foi realizado por cromatografia gasosa em um cromatógrafo marca Perkin Elmer, modelo Clarus 600, utilizando uma coluna Alltech ECtm-wax com 30 metros de

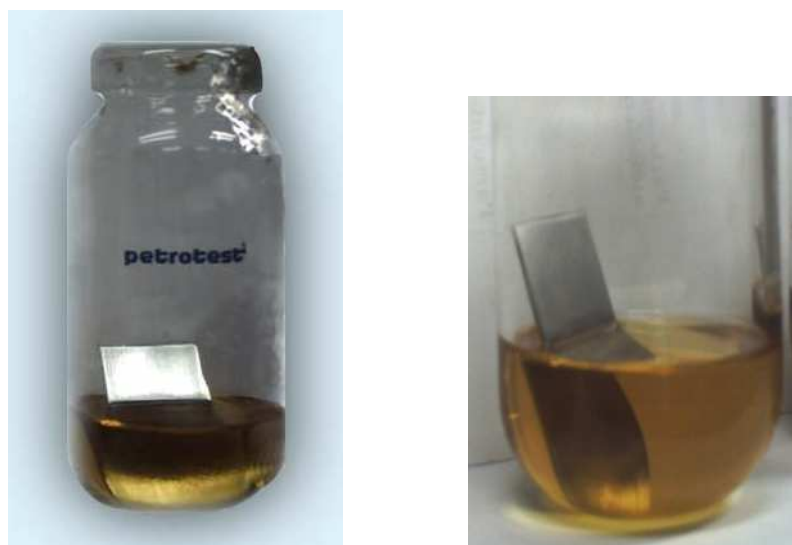
comprimento e 0,32mm de diâmetro interno, split 50:1, temperatura do injetor de 250°C, isoterma de 200°C com fluxo de hidrogênio de 1,5mL/min.

As amostras do aço foram retiradas de uma mesma chapa de aço carbono ASTM A-36 e cortadas em formato de lâminas com dimensão aproximada de 20x40mm. Em seguida foram previamente lixadas e polidas com carbeto de silício no sentido do eixo principal e desengorduradas com isoctano ficando com aparência final conforme a Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Lâmina de aço carbono previamente lixada e desengordurada para teste de corrosão.

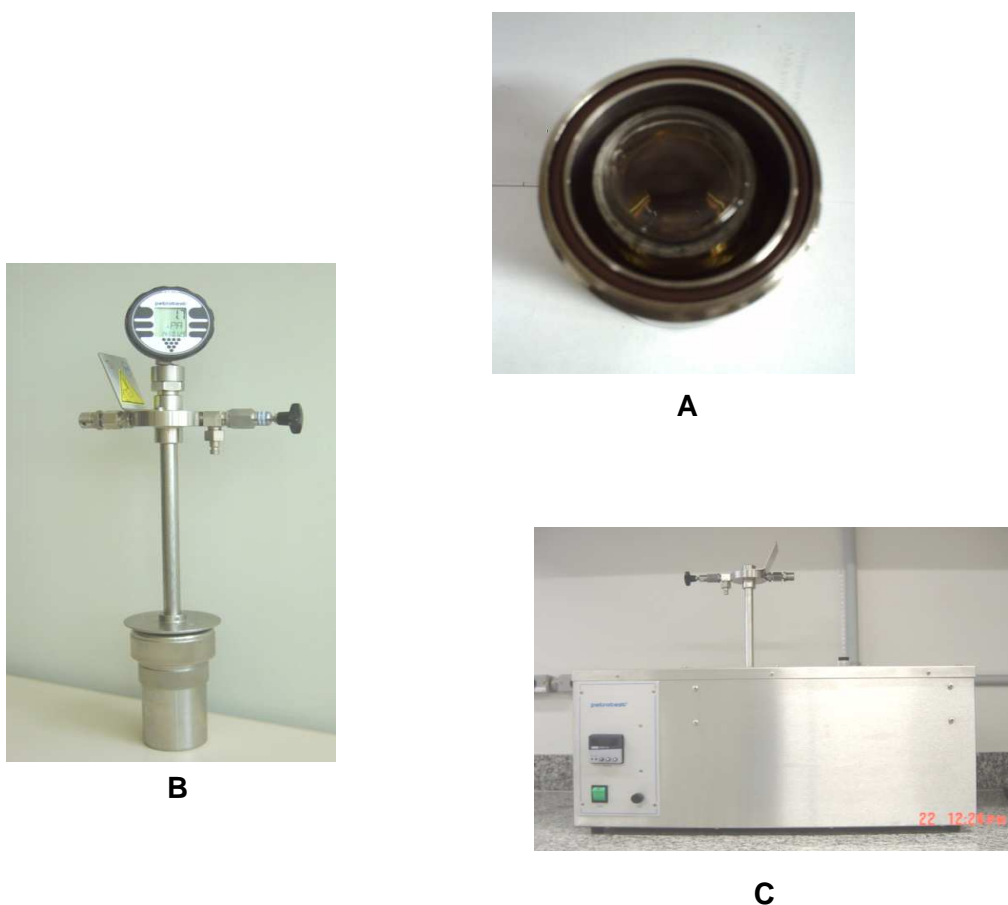
Após este procedimento, determinou-se a massa das lâminas com precisão de 0,1mg em uma balança analítica, marca Shimadzu – modelo AY-220, e submergiu-as, parcial e individualmente, em amostras de diesel, óleo vegetal, biodiesel e diesel aditivado com 5% de biodiesel de cada matriz (de soja, de macaúba e de pinhão-mansão), conforme Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Lâmina parcialmente submersa em amostra combustível.

A parte superior das lâminas de aço carbono utilizadas nos testes (aproximadamente  $\frac{1}{3}$ ) ficou em contato com a atmosfera de oxigênio, e o restante, submersa nas amostras combustíveis.

Em seguida, os conjuntos de amostras combustíveis/aço foram colocados individualmente em autoclaves (Petrotest) com atmosfera de oxigênio a alta pressão (aproximadamente 720kPa) e temperatura (100°C) por um período de 168 horas (1 semana) para envelhecimento acelerado conforme Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Conjunto das amostras combustíveis/aço dentro da autoclave (A), autoclave com manômetro acoplado (B) e Banho Petrotest termostatizado (C).

Após o envelhecimento acelerado das amostras combustíveis, as lâminas de aço que estavam em contato com estas amostras foram limpas e desengorduradas com isoctano e em seguida foram determinadas as massas finais de cada uma.

Foram realizadas diversas análises para comparar as alterações físico-químicas das amostras combustíveis antes e após o teste de envelhecimento acelerado devido à

oxidação destas. A Tabela 4.2 indica qual o método utilizado em cada parâmetro estudado. Todos os testes foram realizados em duplicata e os resultados apresentados foram calculados pela média aritmética.

**Tabela 4.2.** Metodologias para avaliação da qualidade das amostras combustíveis.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>
Cor	Método visual
Aspecto	Método visual
Índice de acidez	ASTM D664
Índice de peróxido	AOCS Cd 8b
Teor de água	ASTM E203
Massa específica	ASTM D 4052
Viscosidade	ASTM D7042

A cor e o aspecto foram determinados pelo método visual.

O índice de acidez foi determinado por potenciometria em um titulador automático da Kyoto, modelo AT- 500N acoplado com eletrodo de Ag/AgCl. Cerca de dois gramas das amostras combustíveis foram previamente pesados e solubilizados em álcool isopropílico anidro e titulados com solução de KOH 0,01 mol/L alcoólica até o ponto final.

O índice de peróxido foi determinado por contra-titulação, em método iodométrico com indicação visual. Cerca de um grama das amostras combustíveis foram pesadas e solubilizadas em clorofórmio e em seguida foi adicionado iodeto de potássio que, após descanso aproximado de 5 minutos, foi titulado com tiosulfato de sódio 0,1M utilizando solução de amido como indicador.

O teor de água foi determinado automaticamente em um Karl Fischer Potenciométrico Mettler-Toledo, modelo: DL 18, utilizando eletrodo de prata/cloreto de prata. A amostra foi dissolvida em metanol anidro e titulada com reagente de Karl Fischer (iodo, piridina, metanol e dióxido de enxofre) sob agitação. Em presença de água, o iodo é reduzido a iodeto. Quando toda água é consumida, a reação chega ao final.

A massa específica e viscosidade cinemática foram determinadas em um densímetro/viscosímetro automático Anton Paar modelo SVM 3000 (Stabinger). Cerca de 3mL das amostras combustíveis foram injetadas individualmente no equipamento programado para leituras da densidade a 20,0°C e viscosidade a 40,0°C. Aguardou-se a estabilização de cada temperatura para leitura e registro dos resultados.

Também foram realizados os testes de análise elementar e análise térmica nas amostras combustíveis com o intuito de certificar as possíveis alterações dos parâmetros físico-químicos.

A análise elementar foi realizada em um equipamento CHNS/O Analyser - series II 2400 - Perkin Elmer. Cerca de dois miligramas foram pesados em cadinhos de estanho e submetidos à combustão à temperatura elevada. Este teste quantifica a quantidade de carbono, nitrogênio e hidrogênio das amostras.

As curvas TG foram obtidas em módulo simultâneo TG/DSC/DTA, em uma balança termogravimétrica, marca Shimadzu, modelo TGA50H, nas seguintes condições: razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio. Cerca de 15mg das amostras foram submetidas à variação temperatura entre 25 e 800°C.

Para certificar a presença ou não de elementos de liga na amostra do aço, foi realizada a análise qualitativa dos elementos químicos presentes nas lâminas em um espectrômetro de raios-X com energia dispersiva Shimadzu, modelo EDX-800.

A corrosão das lâminas de aço carbono ASTM A-36 foi analisada através da alteração da superfície destas. O método escolhido foi a perfilometria, por ser capaz de detectar alterações da superfície em escala micrométrica e a formação de pites. A obtenção dos perfis axonométricos foram obtidos em um Perfilômetro Hommelwerke, modelo T4000, acoplado com ponteira TKE de diamante com 2µm de raio e 60° de inclinação. A área de varredura foi de 10mm<sup>2</sup>, tanto na região da interface (atmosfera O<sub>2</sub>/amostras combustíveis) quanto na região submersa nas amostras combustível. A análise qualitativa da corrosão das lâminas foi realizada pela imagem obtida da rugosidade após uso do filtro gaussiano de 0,8mm e a quantitativa, analisando-se os parâmetros Sa (rugosidade média), o Sv (maior profundidade de vale) para avaliar o

desenvolvimento da corrosão e  $S_{ku}$  que é a distribuição normal das amplitudes na superfície.

Também foram obtidas imagens da superfície das lâminas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura JEOL / modelo JSM35C. As imagens topográficas foram feitas com elétrons secundários e aumentos diferenciados.

Na Tabela 4.3 estão dispostas as legendas criadas com seus respectivos significados para melhor identificar as amostras combustíveis. Cada matriz (macaúba, soja, pinhão-manso e diesel) foi identificada por uma cor (verde, amarelo, azul e bege respectivamente), que é respeitada em todas as tabelas e figuras.

**Tabela 4.3.** Código de identificação das amostras combustíveis para cada grupo matriz (macaúba, pinhão-manso, soja e diesel).

macaúba	<b>OM</b>	Óleo de macaúba
	<b>OMO</b>	Óleo de macaúba oxidado
	<b>B100M</b>	Biodiesel de macaúba
	<b>B100MO</b>	Biodiesel de macaúba oxidado
	<b>B5M</b>	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de macaúba
	<b>B5MO</b>	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de macaúba oxidado
soja	<b>OS</b>	Óleo de soja
	<b>OSO</b>	Óleo de soja oxidado
	<b>B100S</b>	Biodiesel de soja
	<b>B100SO</b>	Biodiesel de soja oxidado
	<b>B5S</b>	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de soja
	<b>B5SO</b>	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de soja oxidado
pinhão-manso	<b>OP</b>	Óleo de pinhão-manso
	<b>OPO</b>	Óleo de pinhão-manso oxidado
	<b>B100P</b>	Biodiesel de pinhão-manso
	<b>B100PO</b>	Biodiesel de pinhão-manso oxidado
	<b>B5P</b>	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de pinhão-manso
	<b>B5PO</b>	Diesel aditivado com 5% de biodiesel de pinhão-manso oxidado
Diesel	<b>D</b>	Diesel
	<b>DO</b>	Diesel oxidado

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Amostras combustíveis - óleos vegetais, biodiesel, diesel e diesel aditivado com 5% de biodiesel

#### 5.1.1. Síntese do biodiesel de macaúba e biodiesel de pinhão-manso

Após a realização das sínteses do biodiesel de macaúba e de pinhão-manso conforme condições descritas na Tabela 4.1, foram obtidos os seguintes resultados para teor de éster (Tabela 5.1):

**Tabela 5.1.** Teor de éster das amostras de biodiesel de macaúba e de pinhão-manso.

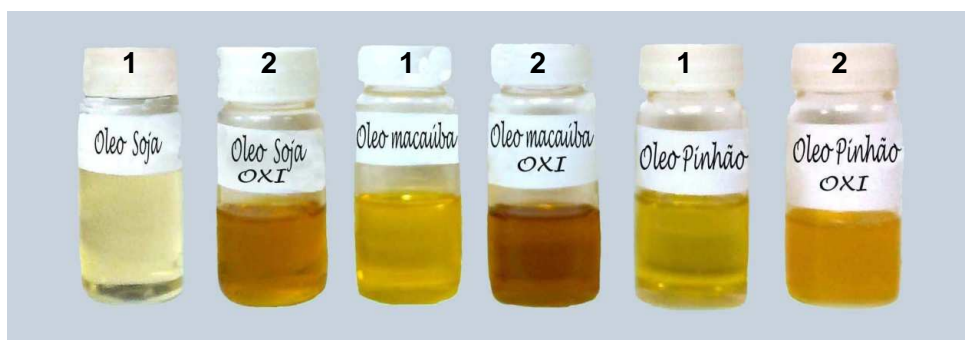
Amostras	Teor de éster
<b>Biodiesel de pinhão-manso (B100P)</b>	70,0% m/m
<b>Biodiesel de macaúba (B100M)</b>	99,5% m/m

A resolução ANP nº7 (2008), estipula um valor mínimo de 96,5% m/m para teores de éster, neste caso somente o biodiesel de macaúba encontra-se dentro da especificação quanto a este parâmetro. O elevado valor do teor de éster para o biodiesel de macaúba (B100M) correspondeu à expectativa pelo fato de possuir elevados teores de ácido láurico (saturado) e de oléico (monoinsaturado) que facilitam as reações de transesterificação por rota etílica. Quanto ao biodiesel de pinhão-manso, era esperado um rendimento maior que o biodiesel de macaúba. O resultado ficou 27,5% abaixo do permitido, provavelmente existindo muitos produtos intermediários (mo-, di- e triglicerídeos) que não reagiram totalmente e que por serem moléculas menores podem oxidar com mais facilidade. Como o teor de éster das amostras de biodiesel foi determinado após o início dos testes de envelhecimento acelerado, demos continuidade à pesquisa para avaliar a influência da presença de produtos intermediários no processo corrosivo do aço ASTM A-36.

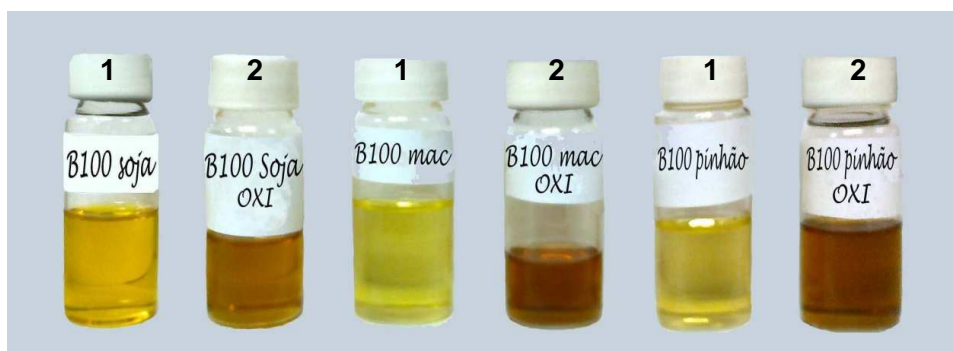
#### 5.1.2. Avaliação dos parâmetros físico-químicos das amostras combustíveis

Após o teste de envelhecimento acelerado das amostras combustíveis, foi observado a alteração da cor e do aspecto de todas as amostras, como mostra a Figura 5.1.

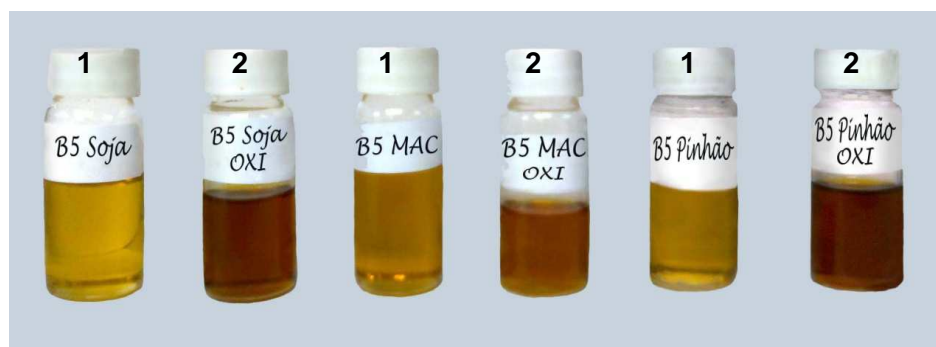




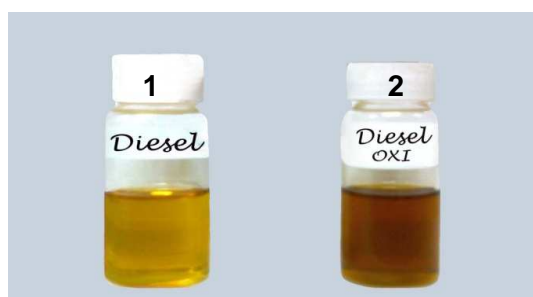
(A)



(B)



(C)

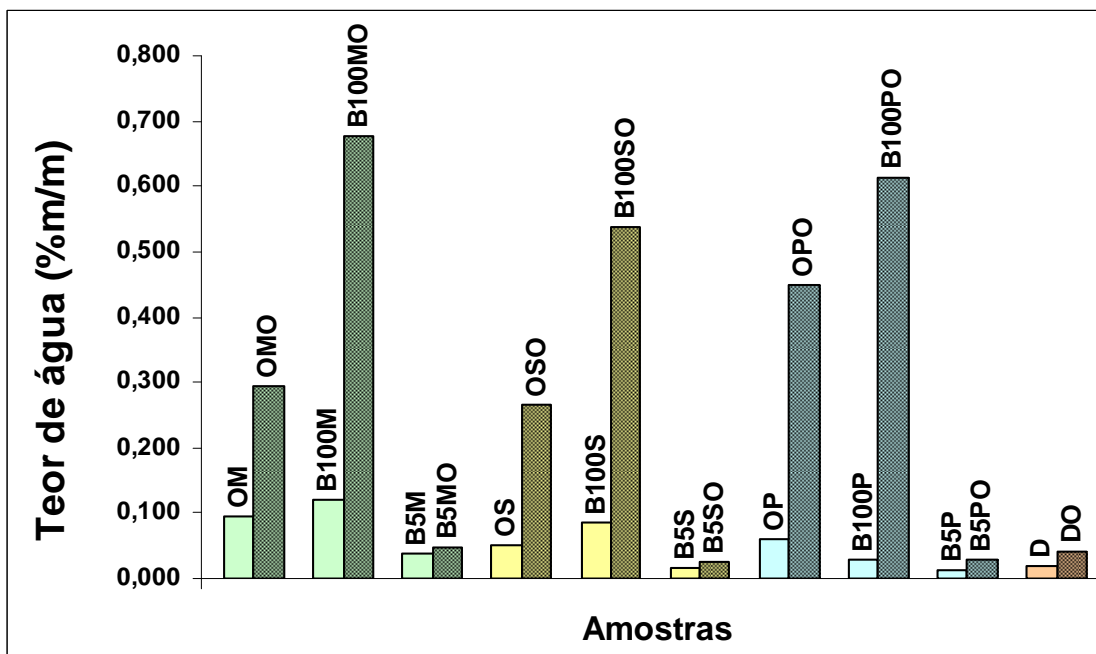


(D)

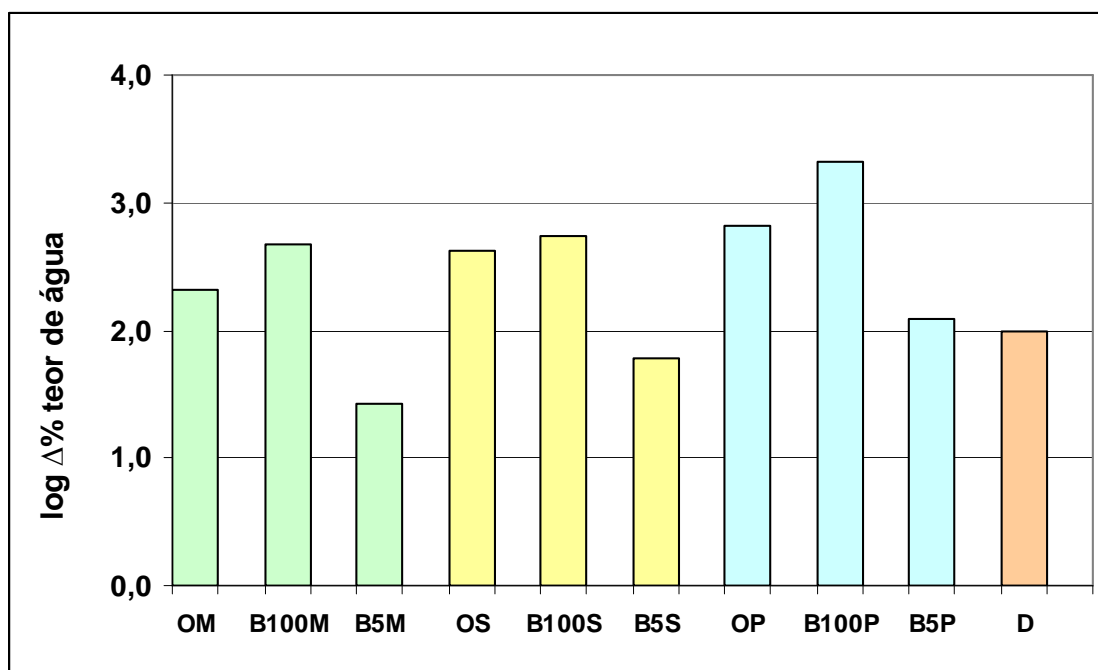
**Figura 5.1.** Cor e aspecto das amostras dos óleos vegetais (A), dos biodieséis (B), das amostras de B5 (C) e do diesel (D) antes (1) e após (2) o teste de envelhecimento acelerado.

A alteração da cor, assim como do aspecto, era esperada após o envelhecimento acelerado das amostras combustíveis, uma vez que, durante o processo de envelhecimento destas ocorrem reações de oxidação em consequência da exposição prolongada em uma atmosfera de alto teor de oxigênio e elevada temperatura (100°C).

O aspecto inicial das amostras era límpido e isento de impurezas e após o envelhecimento, apresentaram-se turvas permanecendo isentas de impurezas em suspensão ou depositadas no fundo dos frascos, indicando que não foram produzidos sólidos insolúveis durante as reações de oxidação. A turbidez nas amostras oxidadas é relativa à presença de água. O aumento da umidade ocorreu devido à formação de moléculas de água durante as reações de oxidação, conforme mostram as reações das etapas f e g da Figura 3.8, quando da formação de aldeídos e cetonas. Este fato foi confirmado através do ensaio de teor de água que indicou um acentuado aumento nas amostras dos biodieseis e dos respectivos óleos e um aumento mais discreto nas amostras de diesel e B5 (Apêndice I e Figuras 5.2 e 5.3). Para melhor visualização dos resultados, foi feito o cálculo logarítmico destas variações percentuais.



**Figura 5.2.** Teor da água das amostras combustíveis, antes e após o teste de envelhecimento acelerado.



**Figura 5.3.** Variação percentual do teor da água das amostras combustíveis após teste de envelhecimento acelerado.

O biodiesel de macaúba (B100M) possui uma maior quantidade de água que o biodiesel de pinhão-mansão (B100P) e o biodiesel de soja (B100S), apesar do B100P ter tido um maior aumento percentual. Com relação aos óleos, o óleo de pinhão-mansão (OP) gerou mais água durante o processo de oxidação que óleo de soja (OS) e este o que óleo de macaúba (OM).

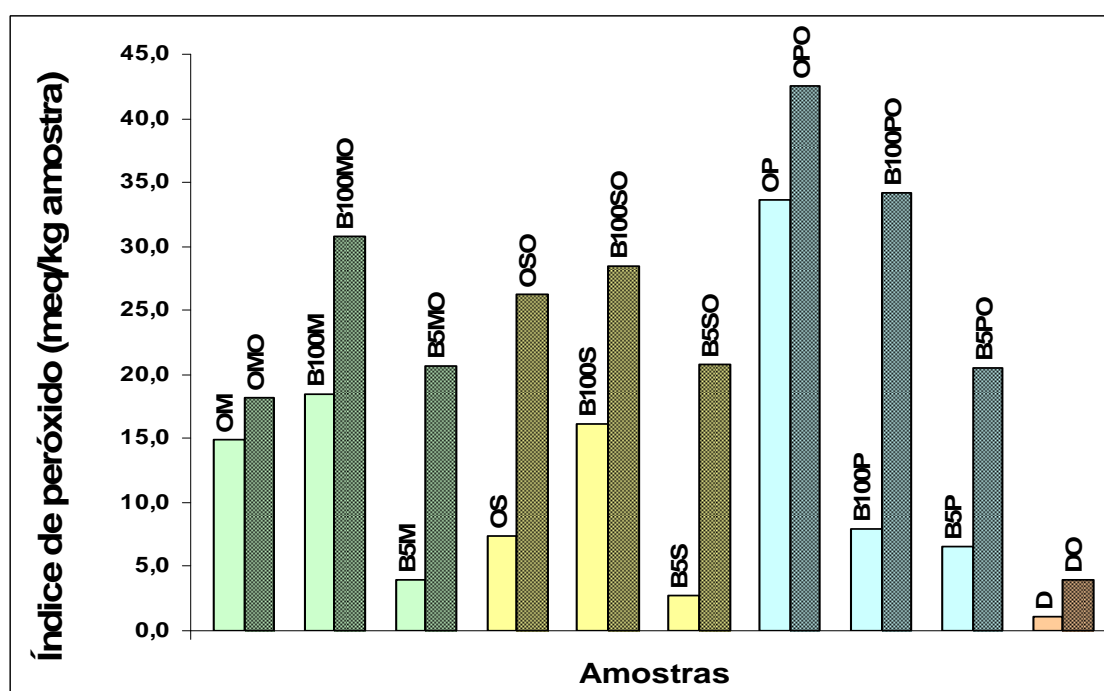
A composição química do óleo de soja é parecida com o óleo de pinhão-mansão apresentando maior número de insaturações devido à presença dos ácidos graxos oléico e linoléico, quando comparados com o óleo de macaúba que possui 45% de ácidos graxos saturados. Como OP e B100P não possuem antioxidantes, o processo de oxidação destas amostras deve ter sido mais acelerado que o de biodiesel de soja, formando mais água durante o processo de envelhecimento acelerado.

Pelo fato das moléculas do biodiesel serem mais polares que as do diesel elas se tornam mais higroscópicas que este. A presença de 5% de biodiesel no diesel não favorece o aumento do teor de água no diesel.

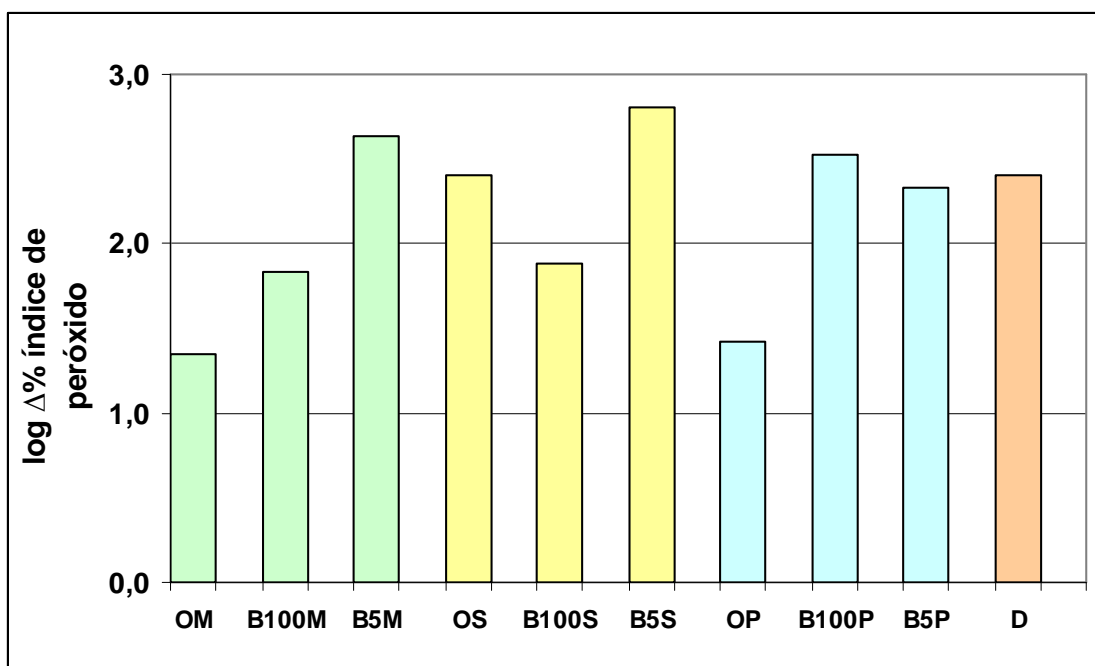
Pelo mecanismo proposto para a oxidação das amostras combustíveis (Figura 3.8), teremos a formação peróxidos (reações b e d) e hidroperóxidos (reação c) e

consequentemente de ácidos carboxílicos (reações f e g), que podem elevar a acidez do meio e favorecer o processo corrosivo do aço. Os ácidos carboxílicos também podem ser formados pela hidrólise dos triglicerídeos ou do próprio biodiesel caso o teor de água presente no meio seja alto.

Para determinar a presença destas espécies, foram realizados os testes de índice de peróxido e índice de acidez, os resultados estão apresentados no Apêndice I e Figuras 5.4 a 5.7.



**Figura 5.4.** Índice de peróxido das amostras combustíveis, antes e após teste de envelhecimento acelerado.

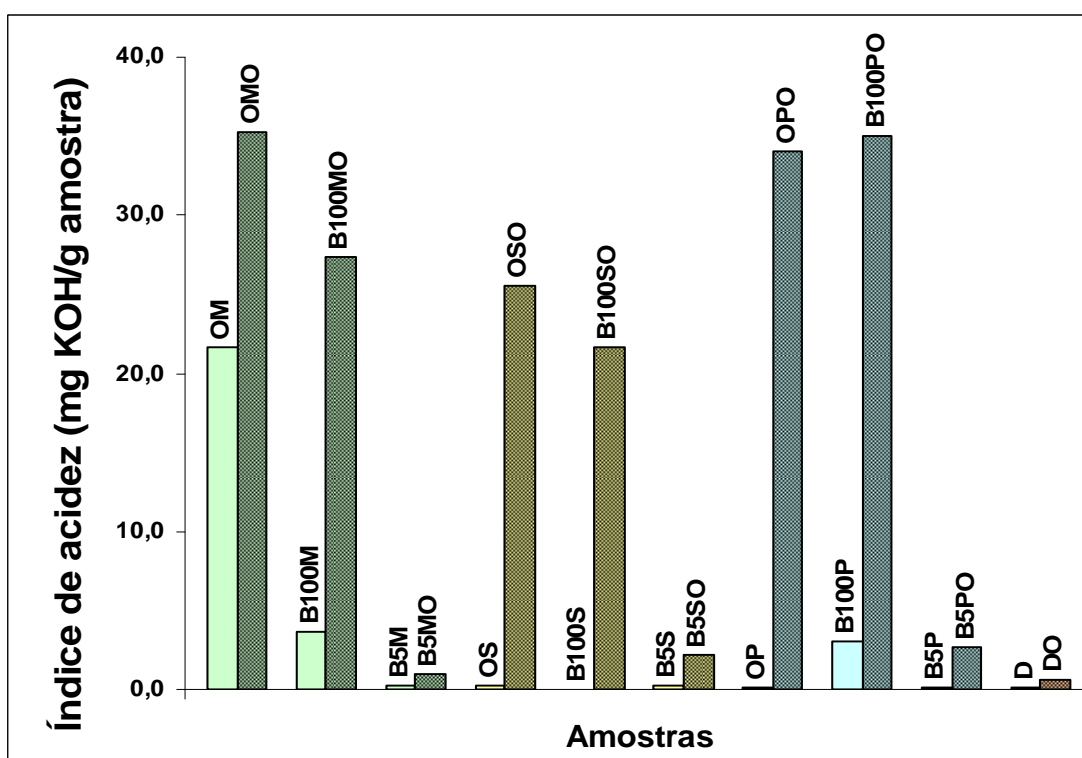


**Figura 5.5.** Variação percentual do índice de peróxido das amostras combustíveis após envelhecimento acelerado.

Após o teste de envelhecimento acelerado, as amostras de óleo de pinhão-manso oxidado (OPO) e de biodiesel de pinhão-manso oxidado (B100PO) alcançaram os índices de peróxido mais elevados, a amostra de OPO teve uma variação percentual pequena quando comparado com as outras amostras combustíveis, pois antes mesmo do envelhecimento acelerado, já era observado elevados teores de peróxido. Estes resultados demonstram que o óleo de pinhão-manso já se encontrava em nível de oxidação mais avançado que as demais amostras.

Constatou-se que todas as amostras de B5 tiveram um elevado aumento percentual no índice de peróxido, independente do tipo de biodiesel adicionado (Figura 5.5) mostrando que a presença de pequena quantidade de biodiesel adicionada ao diesel pode contribuir para acelerar a oxidação deste.

A acidez das amostras é relativa à formação de ácidos graxos (Figuras 3.8 e 3.9), consequência da degradação dos hidroperóxidos formados durante as reações na fase de propagação da auto-oxidação dos óleos. A Figura 5.6 mostra que os derivados do pinhão-manso possuem índice de acidez mais elevado que os de macaúba e estes que os de soja.



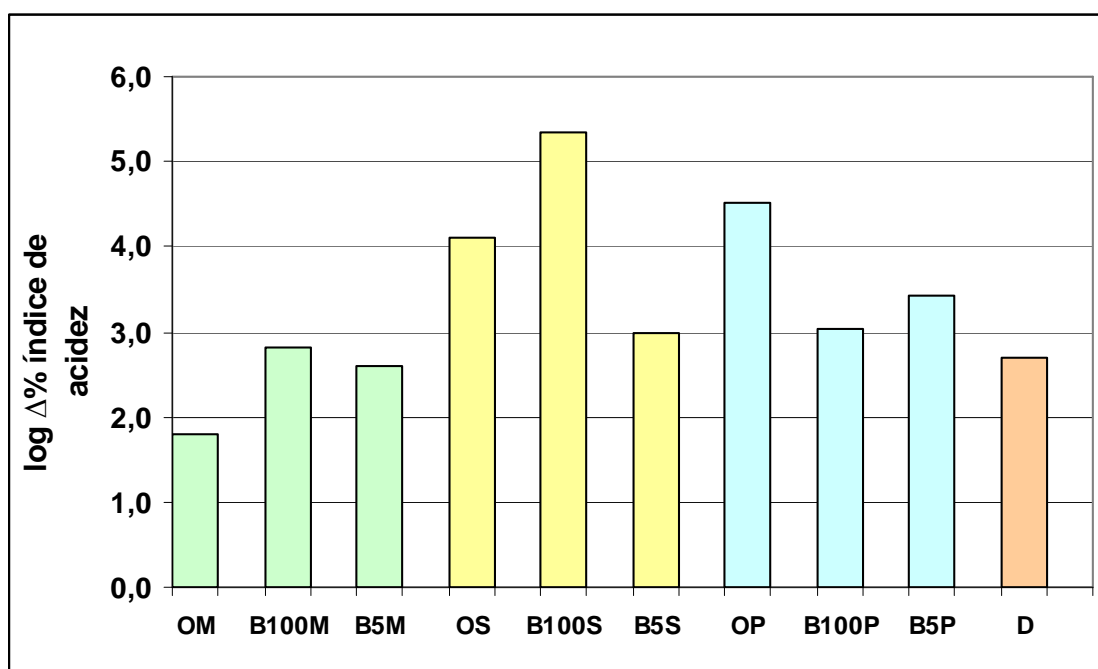
**Figura 5.6.** Índice de acidez das amostras combustíveis, antes e após teste de envelhecimento acelerado.

A amostra do óleo de macaúba (OM) teve uma variação percentual no índice de acidez muito pequena (Figura 5.7) fato este explicado pela sua elevada acidez antes mesmo do envelhecimento acelerado. A amostra de biodiesel de macaúba (B100M) possui acidez menor que OM indicando que a reação de transesterificação foi eficiente para diminuir a acidez inicial do óleo de macaúba devido ao uso do catalisador básico na síntese. O catalisador neutraliza parte dos ácidos graxos livres presentes no óleo, diminuindo seu potencial corrosivo. O elevado teor de acidez das amostras derivadas da macaúba pode ser explicado pelas reações de hidrólise ocorridas durante a auto-oxidação dos triglicerídeos, uma vez que possuem elevado teor de água.

Os derivados da soja tiveram menores valores de índice de acidez quando comparado com as outras oleaginosas. O índice de acidez, apesar de ter tido maior alteração após o teste de envelhecimento, ainda ficou com valores inferiores aos dos derivados da macaúba e do pinhão-manso. Estes resultados mostram a eficiência dos antioxidantes adicionados para comercialização do biodiesel de soja (B100S) e óleo de soja (OS).

Os derivados do pinhão-manso já apresentavam estado de oxidação adiantado confirmado pelos altos valores do índice de peróxido (Apêndice I), portanto, o processo de degradação dos hidroperóxidos contribuiu para a formação de ácidos graxos. Paralelamente podem ter ocorrido reações de hidrólise (Figura 5.2) favorecendo também o aumento da acidez do meio.

As amostras de B100 tiveram os índices de acidez alterados de forma mais significativa que as de B5 (Figura 5.6), demonstrando que quando o biodiesel está presente em pequenas quantidades no diesel há um efeito de diluição dos ácidos graxos gerados pelas reações de oxidação do biodiesel.



**Figura 5.7.** Variação percentual do índice de acidez das amostras combustíveis após envelhecimento acelerado.

A oxidação das amostras após o teste de envelhecimento acelerado também foi avaliada por análise elementar (CHN). Os resultados para as amostras contendo diesel (B5 e diesel puro) não foram conclusivos, possivelmente pela perda de massa devido à presença de substâncias muito voláteis. O teor de oxigênio foi calculado por diferença, uma vez que a presença de minerais nas amostras de óleos vegetais e de biodiesel é praticamente nula.

O aumento percentual da razão atômica oxigênio/carbono após o envelhecimento acelerado das amostras de óleos vegetais e dos biodieseis (Tabela 5.2) indica o aumento do grau de oxidação destas amostras devido ao aumento percentual do teor de oxigênio presente nas moléculas após as reações de oxidação.

**Tabela 5.2.** Composição percentual de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio das amostras de óleos vegetais e biodiesel bem como o aumento percentual da razão atômica O/C e redução percentual da razão atômica de H/C.

Amostras	%C	%H	%N	%O	O/C	\Delta% O/C	H/C	\Delta%H/C
<b>OM</b>	78,01	13,55	0,4	8,04	0,077	<b>58,44</b>	2,084	<b>5,60</b>
<b>OMO</b>	74,1	12,15	1,69	12,06	0,122		1,968	
<b>B100M</b>	78,04	13,57	0,86	7,53	0,072	<b>80,56</b>	2,087	<b>0,25</b>
<b>B100MO</b>	73,62	12,77	0,84	12,77	0,130		2,081	
<b>OS</b>	78,25	12,65	0,81	8,29	0,079	<b>115,19</b>	1,940	<b>12,40</b>
<b>OSO</b>	71,46	10,12	2,21	16,21	0,17		1,699	
<b>B100S</b>	78,61	13,61	0,63	7,15	0,068	<b>113,24</b>	2,078	<b>5,04</b>
<b>B100SO</b>	73,17	12,03	0,62	14,18	0,145		1,973	
<b>OP</b>	77,6	11,44	0,07	10,89	0,105	<b>52,53</b>	1,769	<b>0,04</b>
<b>OPO</b>	72,88	10,74	0,78	15,6	0,161		1,768	
<b>B100P</b>	77,38	13,09	0,00	9,53	0,092	<b>71,54</b>	2,030	<b>1,90</b>
<b>B100PO</b>	72,61	12,05	0,00	15,34	0,158		1,991	

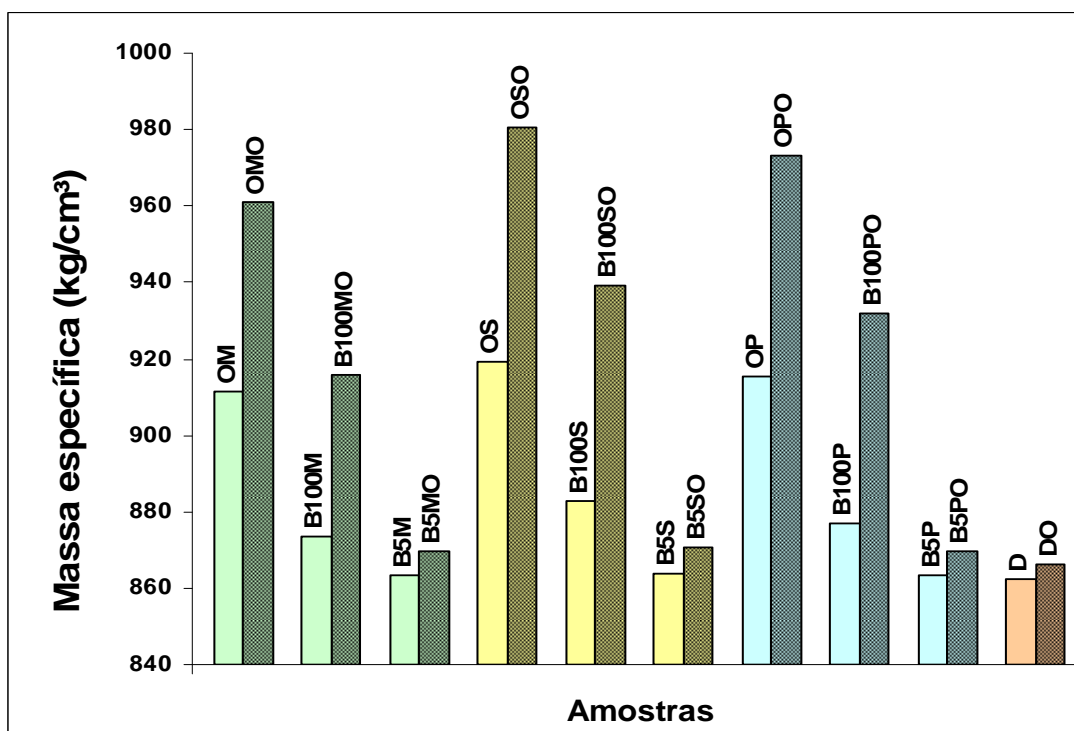
Os resultados revelaram que as amostras combustíveis de óleo de soja (OS) e seu respectivo biodiesel (B100S) sofreram maiores variações no padrão de oxigenação percentual, mesmo contendo antioxidantes. Era esperado que as amostras do óleo de pinhão-manso e seu biodiesel possuíssem valores próximos os dos derivados da soja devido à similaridade da composição química - alta concentração de sítios ativos (monoinsaturação e diinsaturações) - fato que não ocorreu provavelmente devido ao alto grau de oxidação que já se encontrava o óleo de pinhão-manso (OP) e consequentemente seu biodiesel (B100P). Mesmo possuindo baixa concentração de ácidos graxos monoinsaturados em sua composição, o óleo de macaúba e o seu biodiesel tiveram variações na razão atômica O/C próxima à dos derivados do pinhão-manso. As amostras de biodiesel sofreram maior oxidação que os seus respectivos



óleos vegetais, provavelmente devido ao menor impedimento estérico das suas moléculas quando comparadas com as moléculas dos triglicerídeos.

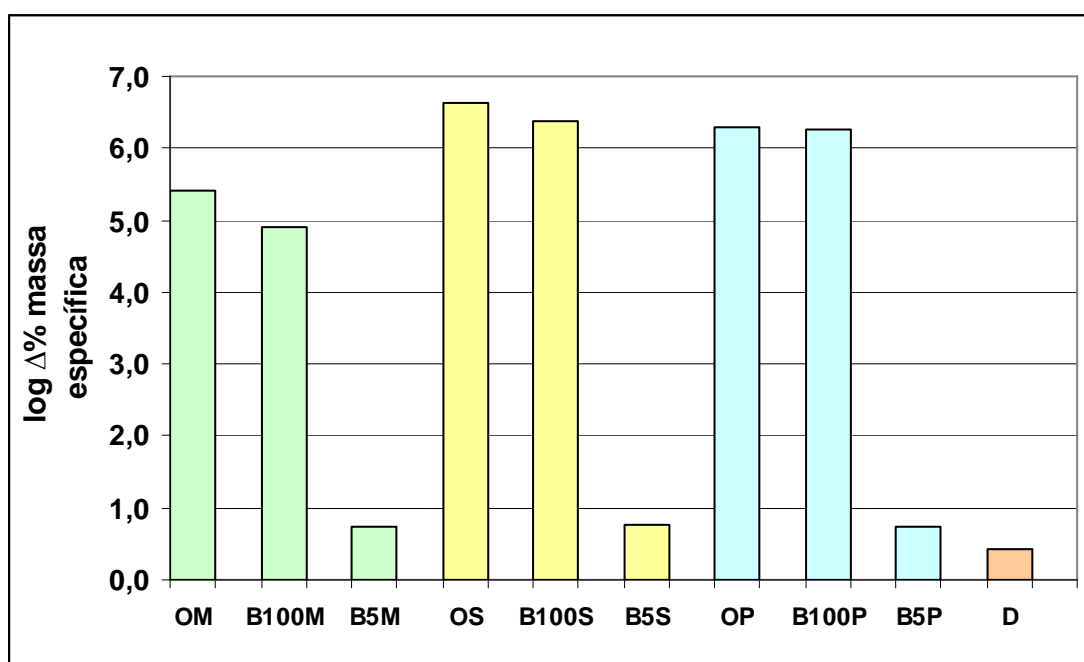
Na fase terminal do processo de oxidação dos óleos vegetais e de seus biodieseis ocorrem formação de moléculas de elevada massa molar em consequência das reações de condensação. A diminuição da razão atômica hidrogênio/carbono das amostras após o envelhecimento (Tabela 5.2) comprova a ocorrência destas reações. Quanto maior for a variação percentual da razão H/C, maior o grau de condensação das moléculas após o seu envelhecimento acelerado.

A amostra de óleo de soja (OS) foi quem mais sofreu condensação, o valor da variação percentual foi cerca de duas vezes maior que a do óleo de macaúba. Este possui valores próximos ao do biodiesel de soja. Dentre os biodieseis, o de macaúba foi o que menos condensou. O elevado estágio de oxidação do óleo de pinhão-manso pode ter influenciado no pequeno valor encontrado para a variação percentual da razão atômica H/C. O aumento da massa molar pode ser confirmado pelo aumento da massa específica das amostras combustíveis após o envelhecimento acelerado, conforme mostra o Apêndice II e as Figuras 5.8 e 5.9.



**Figura 5.8.** Massa específica das amostras combustíveis, antes e após teste de envelhecimento acelerado.

Os óleos vegetais sofreram maior aumento da massa específica, que os biodieseis, após o envelhecimento, provavelmente por já possuírem cadeias de maior massa molar. Estes resultados eram esperados devido à maior variação percentual da razão H/C. A Figura 5.9 mostra que a amostra de óleo de soja (OS) teve um aumento ligeiramente mais acentuado que o óleo de pinhão-manso (OP), que por sua vez foi maior que o óleo de macaúba (OM). O mesmo comportamento foi observado para as amostras de B100, estas formaram produtos de menor massa molar quando comparadas com os óleos devido ao menor valor da massa molar dos ésteres. O aumento da massa específica da amostra de diesel (D) foi abaixo de 0,5% indicando que a sua composição química não favorece as reações de condensação. A adição de 5% de biodiesel no diesel fez com que o aumento da massa específica dessas amostras fosse proporcional a esta adição.



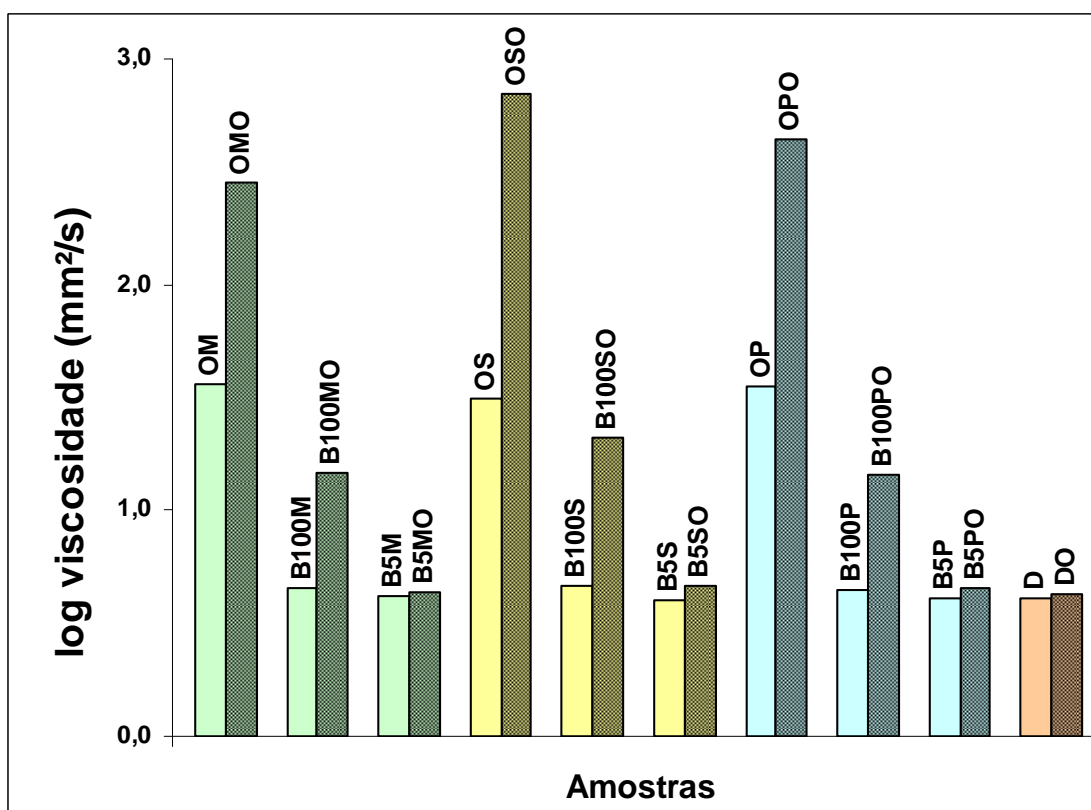
**Figura 5.9.** Variação da massa específica das amostras combustíveis após teste de envelhecimento acelerado.

O aumento da massa específica favorece o aumento da viscosidade das amostras combustíveis devido à maior superfície de contato e, conseqüentemente, maior interação entre elas, conforme mostrado nas Figuras 5.8 e 5.10.

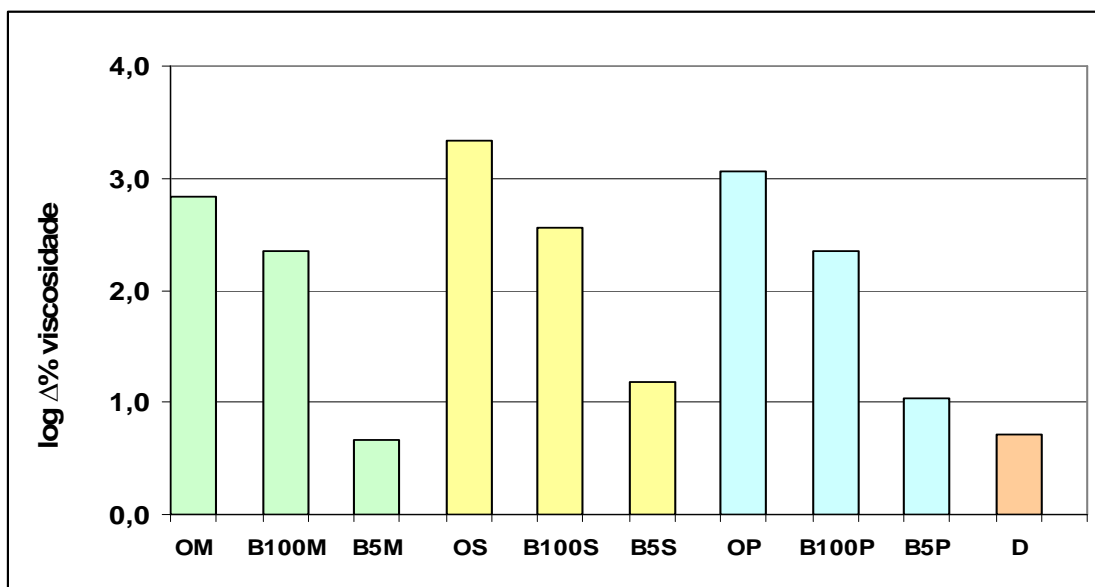
Conforme esperado, após o teste de envelhecimento acelerado, foi observado um elevado aumento da viscosidade dos óleos, uma vez que já possuíam elevada massa

específica. Estes resultados foram superiores aos observados para os biodieseis (Figura 5.11).

A produção de biodiesel via reação de transesterificação dos óleos, é principalmente realizada para que haja a diminuição da viscosidade do biodiesel em relação aos óleos aproximando-se da viscosidade do diesel podendo, então, substituí-lo sem a necessidade de alterações ou ajustes nos motores (Figura 5.10). Como o tamanho médio das cadeias do biodiesel é muito parecido com o tamanho médio das cadeias do diesel, terão valores de viscosidade muito próximos. Mesmo após a oxidação das amostras de biodiesel os valores das suas viscosidades foram inferiores aos óleos de origem antes do envelhecimento.



**Figura 5.10.** Viscosidade das amostras combustíveis antes e após teste de envelhecimento acelerado.

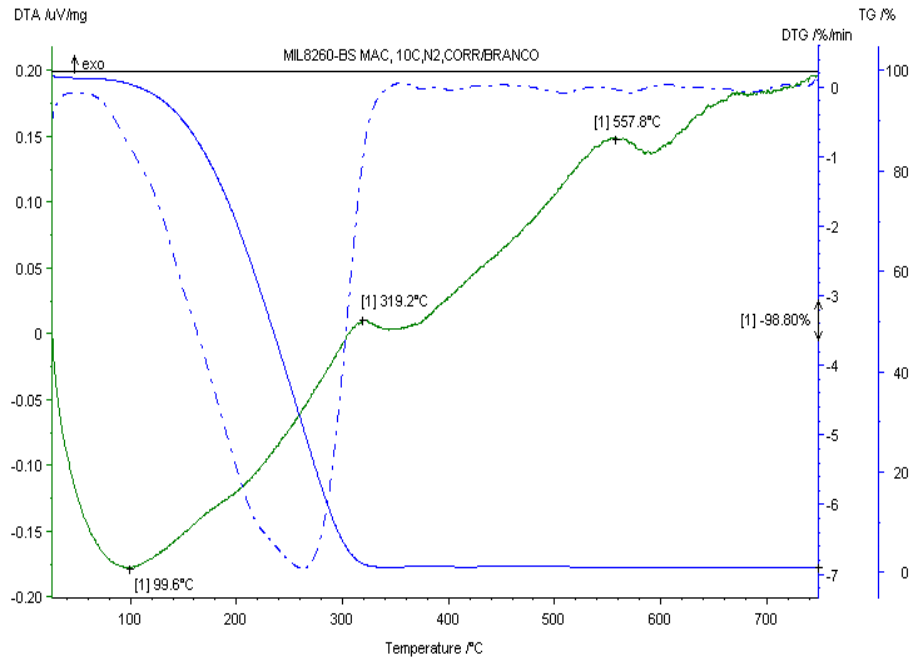


**Figura 5.11.** Viscosidade das amostras combustíveis antes e após teste de envelhecimento acelerado.

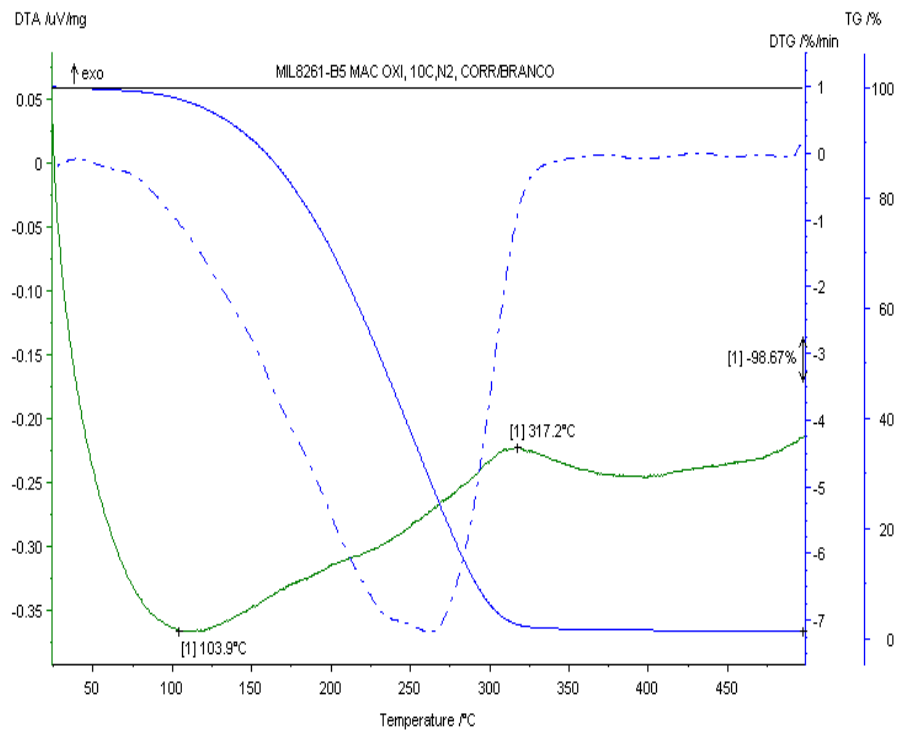
O comportamento térmico das amostras combustíveis também foi avaliado antes e após o envelhecimento acelerado por TG/DTG e por DTA. A seguir serão apresentadas as curvas TG/DTG/DTA das amostras combustíveis antes e após o teste de envelhecimento acelerado para podermos avaliar a formação de compostos de menor e de maior massa molar produzidos durante as reações de auto-oxidação das amostras combustíveis conforme mecanismo proposto na Figura 3.8.

As curvas DTA mostraram que a maioria dos eventos foram endotérmicos, ou seja, as moléculas presentes nas amostras combustíveis absorveram energia para passarem do estado líquido para o estado de vapor durante sua evaporação térmica.

Através da análise das Figuras 5.12 a 5.14 observa-se que não houve alteração significativa nos eventos térmicos antes e após os testes de envelhecimento acelerado das amostras de diesel aditivadas com 5% de biodiesel (independente do biodiesel adicionado). Como o teor de diesel presente nestas amostras é muito alto (95%), todas tem o comportamento muito parecido com o diesel. As temperaturas de estabilidade inicial das amostras ( $T_{on-set}$ ) são em torno de 100°C, indicando a presença de moléculas pequenas e voláteis a estas temperaturas. Através da curva DTG, verifica-se que a decomposição dessas amostras combustíveis (B5) ocorrem em um único estágio em temperaturas inferiores a 300°C.

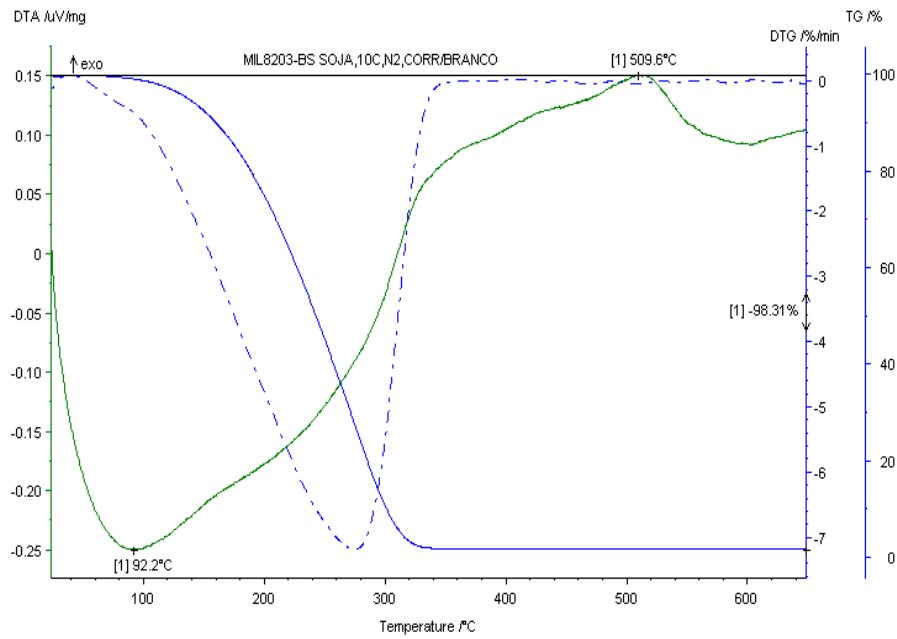


(A)

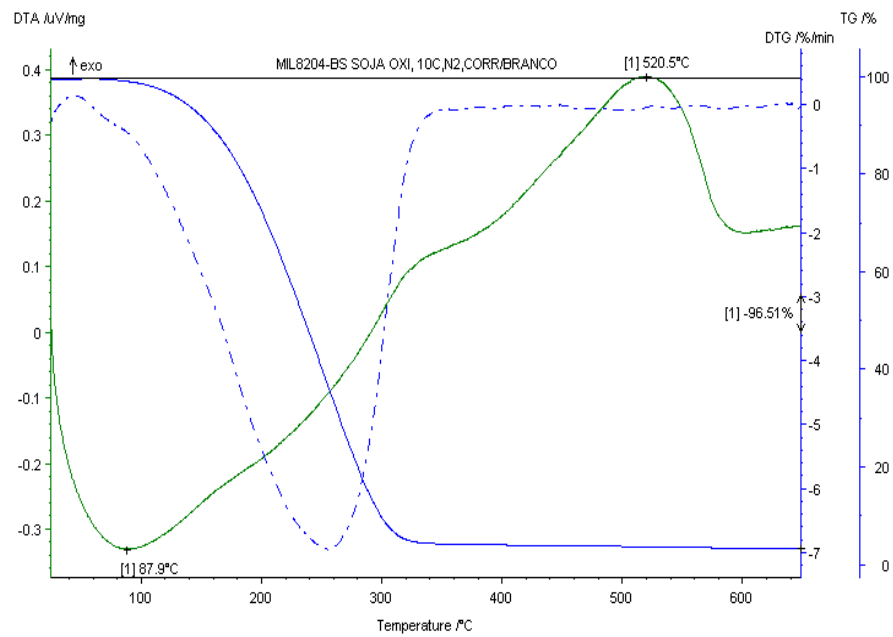


(B)

**Figura 5.12.** Curva TG/DTG/DTA de diesel aditivado com 5% de biodiesel de macaúba antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.

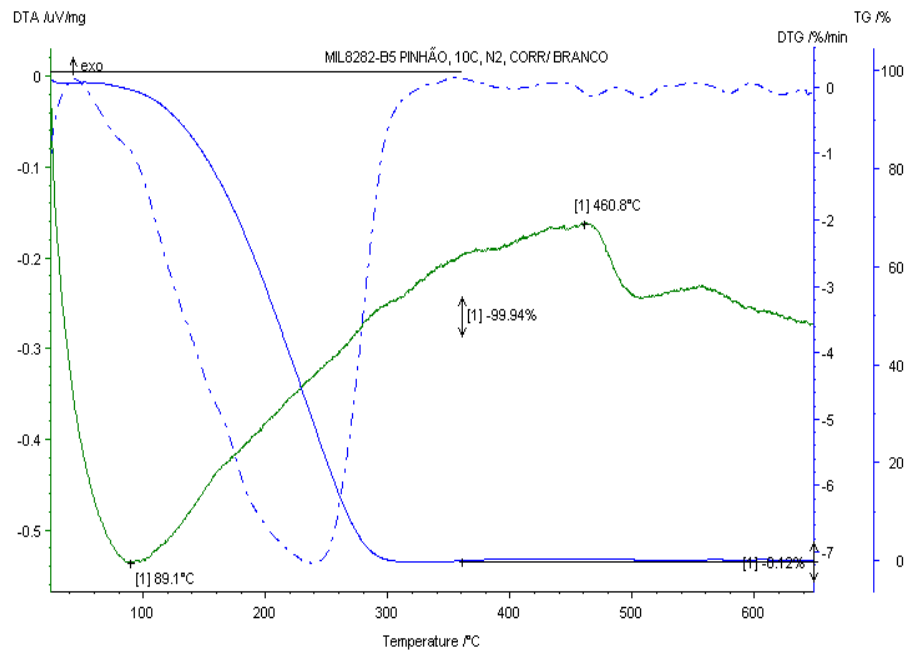


(A)

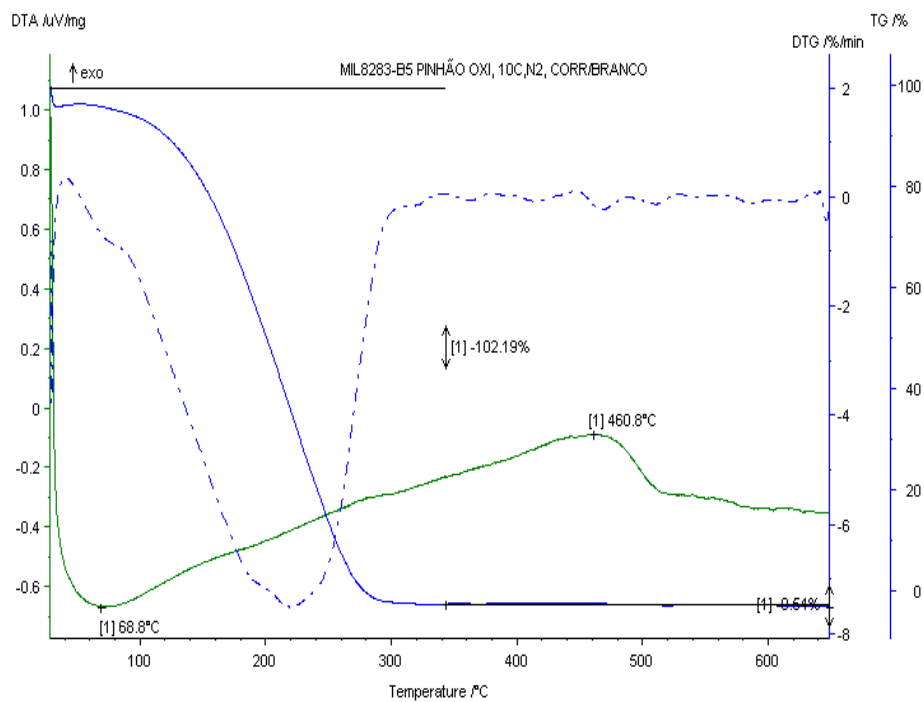


(B)

**Figura 5.13.** Curva TG/ DTG/DTA de diesel aditivado com 5% de biodiesel de soja antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.



(A)

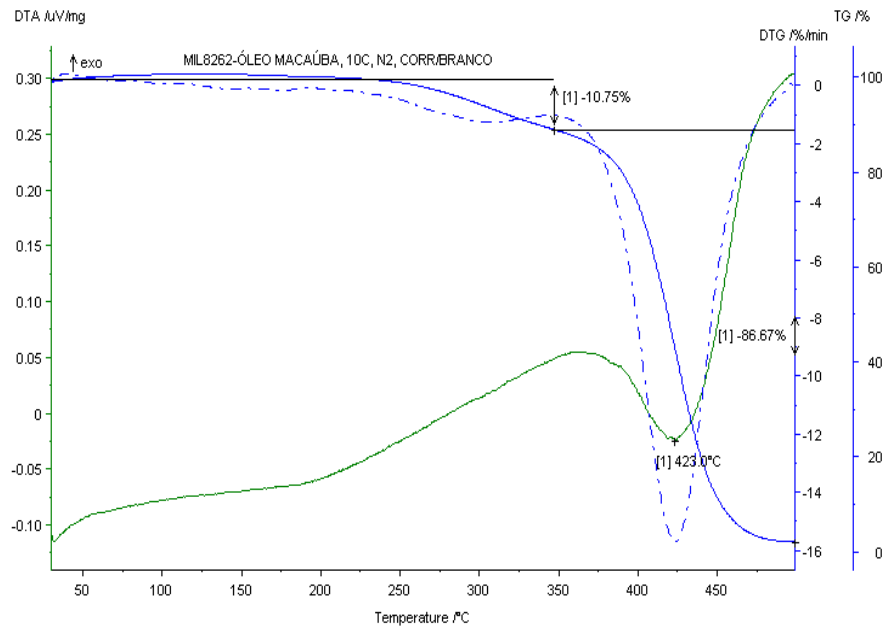


(B)

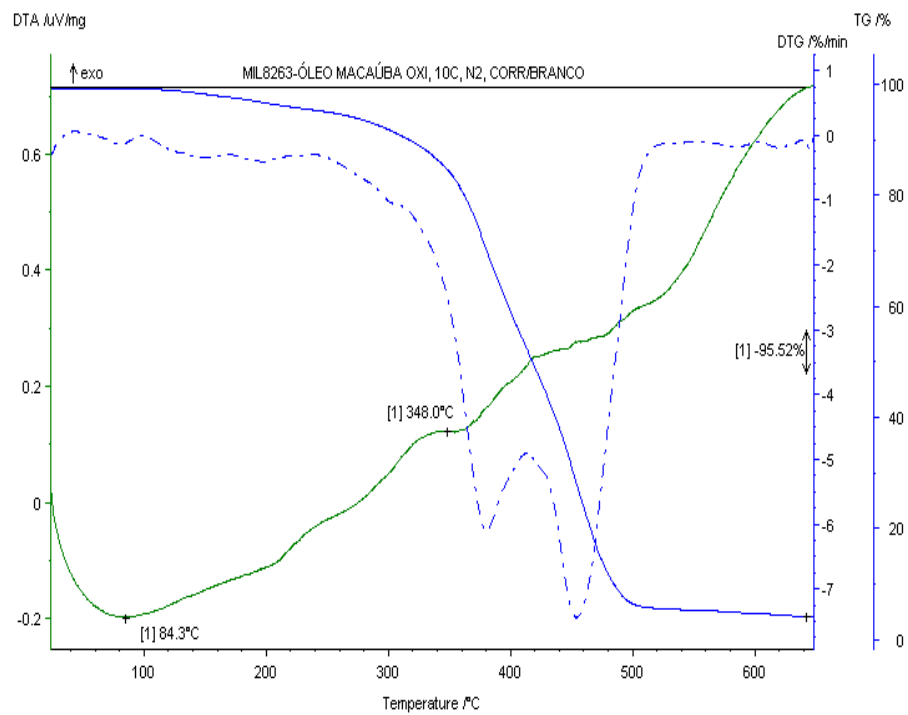
**Figura 5.14.** Curva TG/ DTG/DTA de diesel aditivado com 5% de biodiesel de pinhão-manso antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.

As curvas DTG das Figuras 5.15 e 5.16 mostram que as temperaturas de estabilidade ( $T_{on-set}$ ), são mais elevadas para amostras de óleo de macaúba e seu biodiesel antes da oxidação. Os valores aproximados da  $T_{on-set}$  para a amostra do óleo de macaúba (OM) é 250°C e para o biodiesel de macaúba (B100M), 180°C. Após a oxidação, estes valores caem aproximadamente pela metade devido à formação de moléculas de baixa massa molar durante o processo de oxidação das amostras conforme reações *e*, *f* e *g* da Figura 3.8. A decomposição de OM e B100M ocorre em um único estágio, mas a temperatura para OM é em torno de 425°C, enquanto que para B100M é 320°C, indicando que as moléculas formadas após a reação de transesterificação são menores e, conseqüentemente, possuem temperaturas de evaporação mais baixa. Após o envelhecimento acelerado das amostras, ambas apresentaram decomposição térmica em dois estágios. As novas substâncias produzidas possuem mesma massa molar, pois tiveram a temperatura de evaporação em torno de 348°C em ambos os casos.



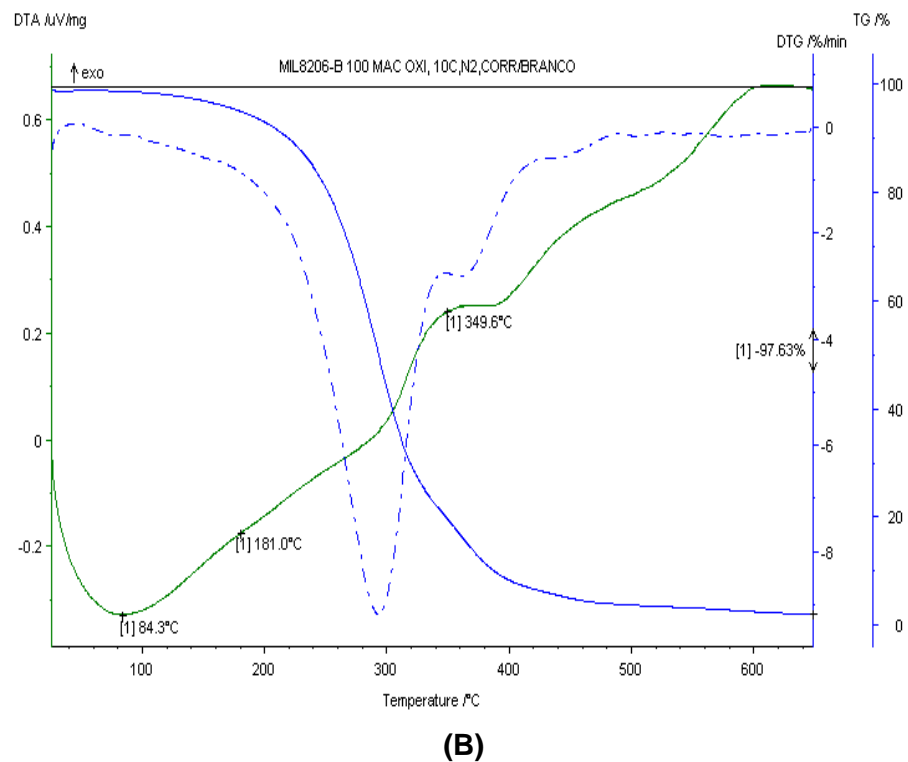
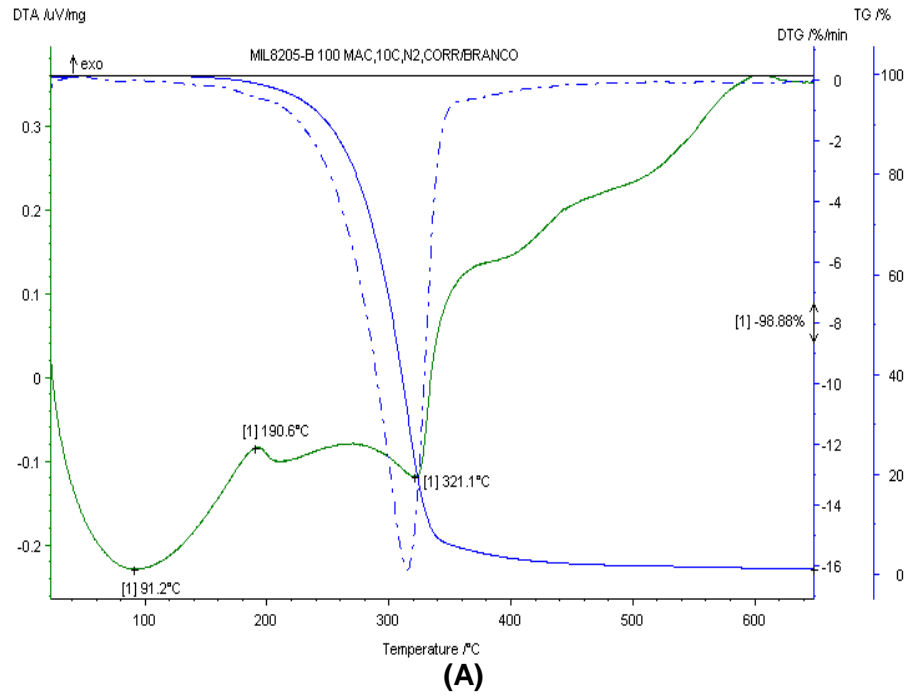


(A)



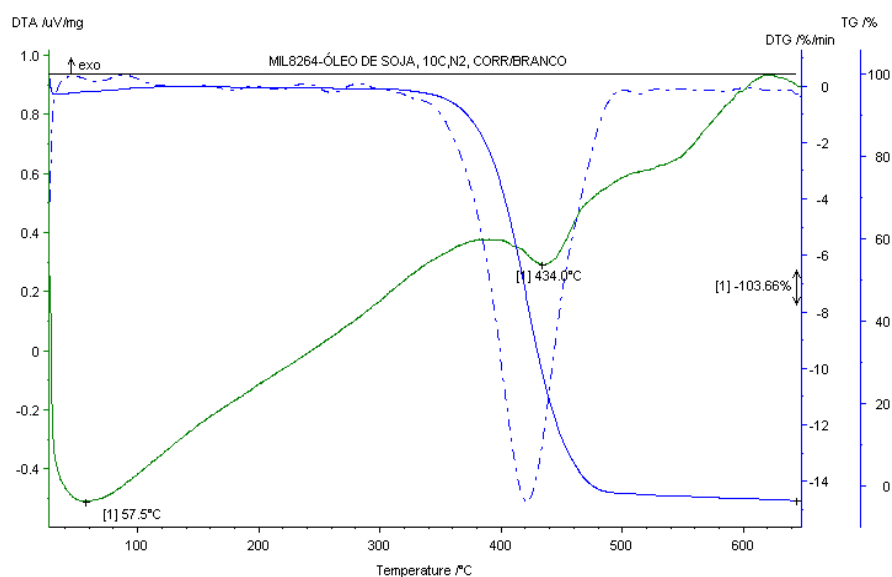
(B)

**Figura 5.15.** Curva TG/ DTG/DTA do óleo de macaúba antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.

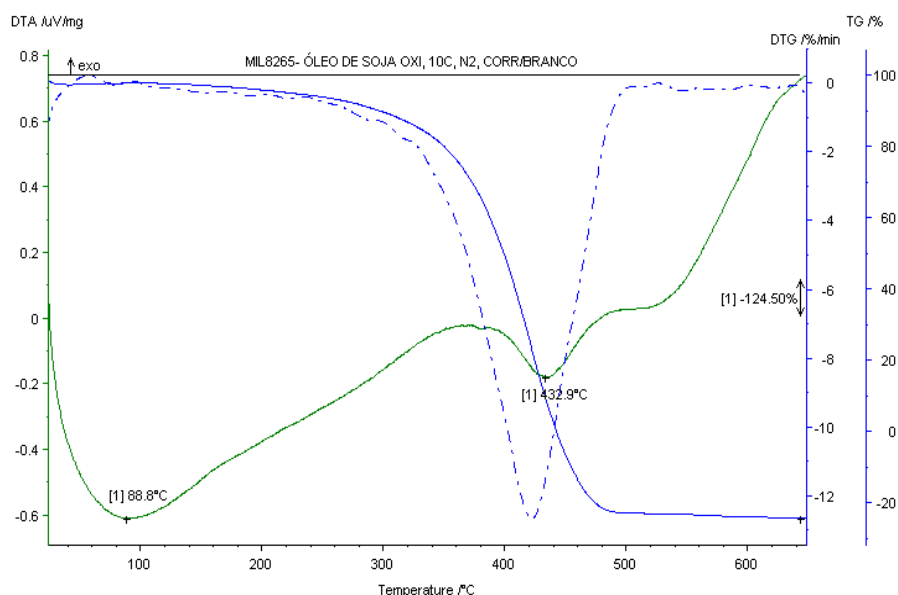


**Figura 5.16.** Curva TG/ DTG/DTA do biodiesel de macaúba antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.

A presença de anti-oxidantes, na amostra de óleo de soja (OS), não permitiu a variação da temperatura do principal evento térmico (420°C) nem o aparecimento de outros eventos sobrepostos após o teste de envelhecimento acelerado, mas a sua  $T_{on-set}$  teve uma diminuição acentuada após o teste, passando de 340°C para 140°C. (Figura 5.17) provavelmente devido à formação de moléculas menores (álcoois e água) que evaporam a temperaturas mais baixas.



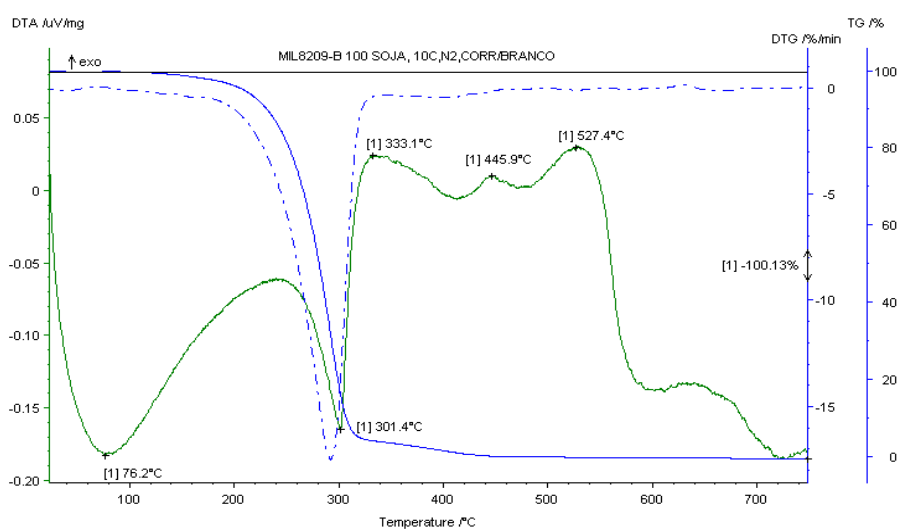
(A)



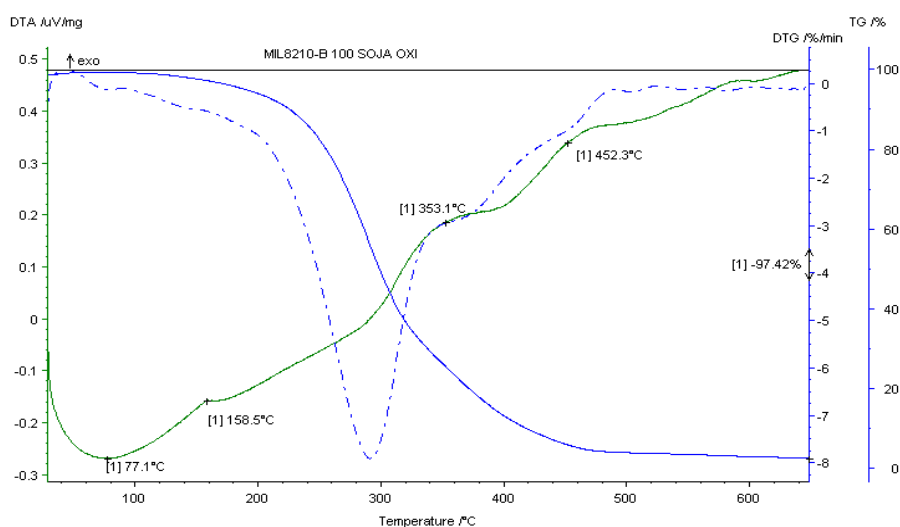
(B)

**Figura 5.17.** Curva TG/DTG/DTA do óleo de soja antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.

Comparando a amostra de óleo de soja com a amostra de biodiesel de soja (Figuras 5.17 e 5.18) observou-se que após a reação de transesterificação, a temperatura do principal evento térmico teve redução de 420°C para 290°C indicando a formação de moléculas de massa molar menor. Após o teste de envelhecimento acelerado da amostra de biodiesel de soja (B100S), surgiram eventos sobrepostos de temperatura mais elevada (353°C e 452°C) devido à polimerização dos radicais livres formados durante o processo de envelhecimento acelerado. A degradação ocorreu em faixa mais larga de temperatura indicando grandes mudanças nas estruturas das moléculas.



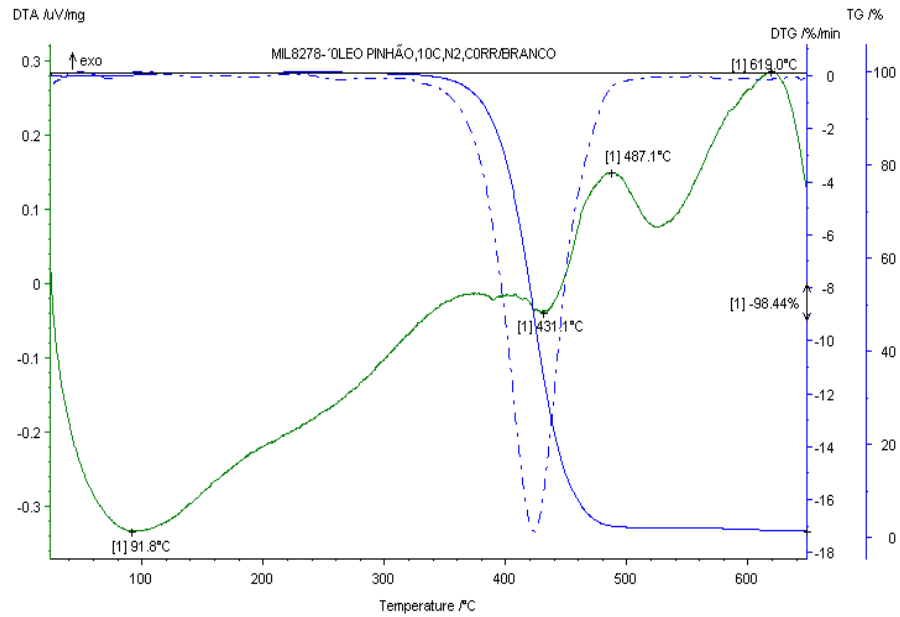
(A)



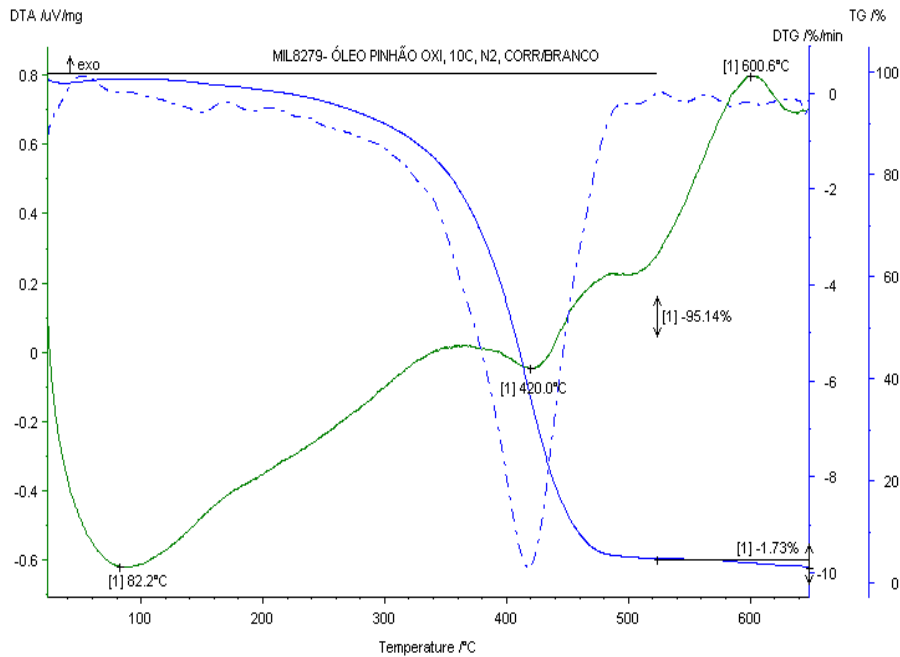
(B)

**Figura 5.18.** Curva TG/DTG/DTA do biodiesel de soja antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.

Após a oxidação do óleo de pinhão-manso (OP) (Figura 5.19), observa-se somente a diminuição da  $T_{on-set}$  de 350°C para 120°C indicando a formação de moléculas de baixa massa molar que evaporam em temperaturas mais baixas. Estas moléculas devem ser água, álcool e cetonas formadas durante a fase de propagação das reações de oxidação (Figura 3.8).



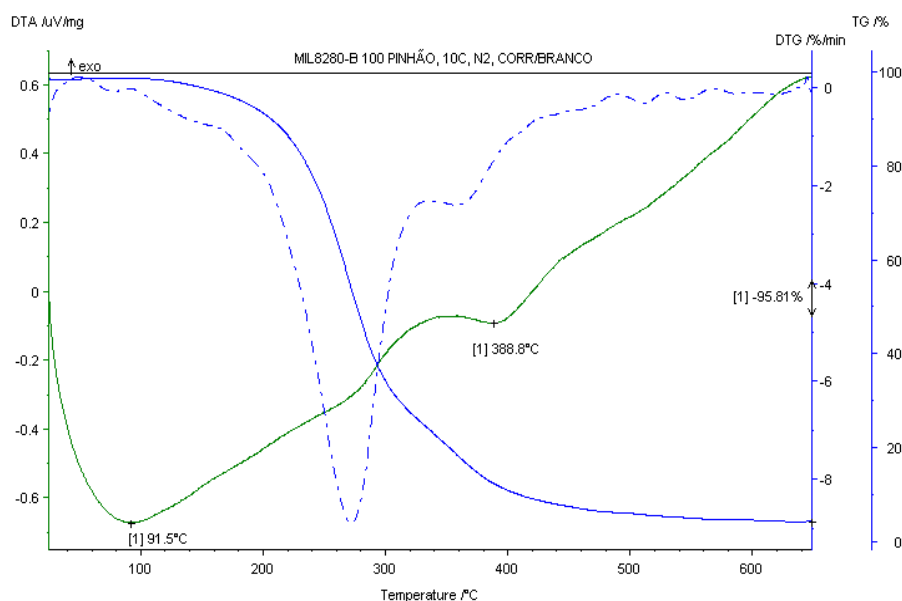
(A)



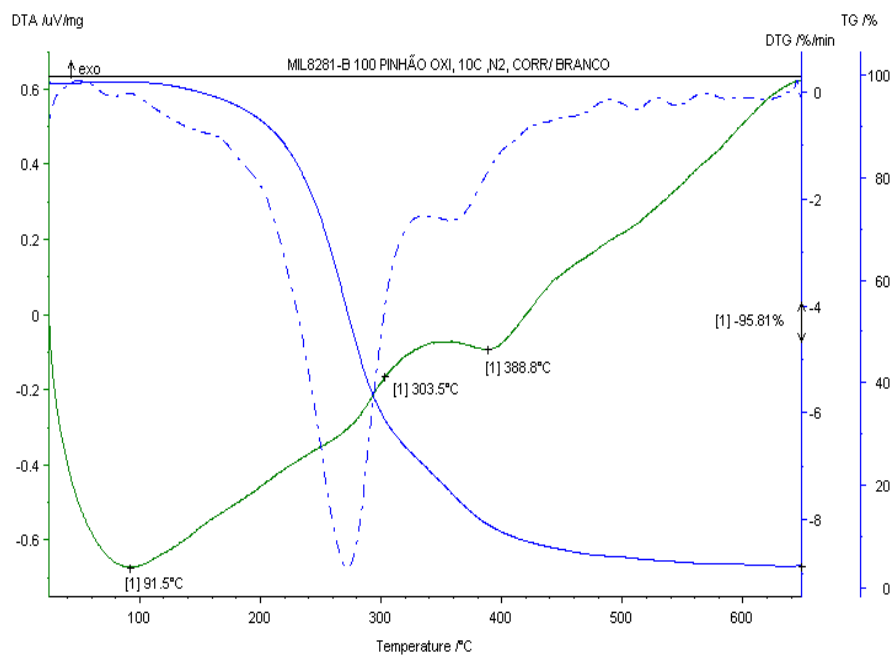
(B)

**Figura 5.19.** Curva TG/DTG/DTA do óleo de pinhão-manso antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.

A ausência de novos eventos térmicos durante a evaporação das amostras de óleo de pinhão-manso oxidado (OPO) (Figura 5.19) e de biodiesel de pinhão-manso oxidado (B100PO) (Figura 5.20) mostra que não houve formação de novas substâncias durante o teste de envelhecimento acelerado, fato que pode ser explicado pelo elevado grau de oxidação de OP, previamente comprovado pelo alto teor de índice de peróxido, índice de acidez e água.



(A)



(B)

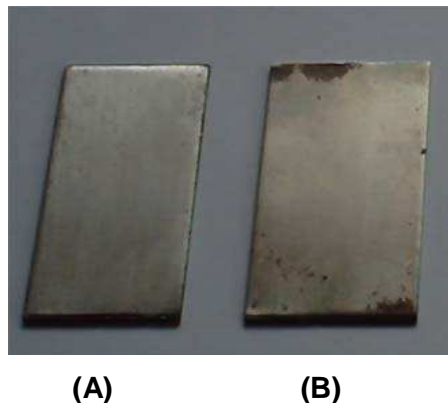
**Figura 5.20.** Curva TG/DTG/DTA do biodiesel de pinhão-manso antes (A) e após (B) teste de envelhecimento acelerado.

## 5.2. Avaliação das lâminas de aço carbono

Através da técnica de EDX, foi possível detectar a presença de ferro e manganês com porcentagens relativas de 99,46% de ferro e 0,47% de manganês.

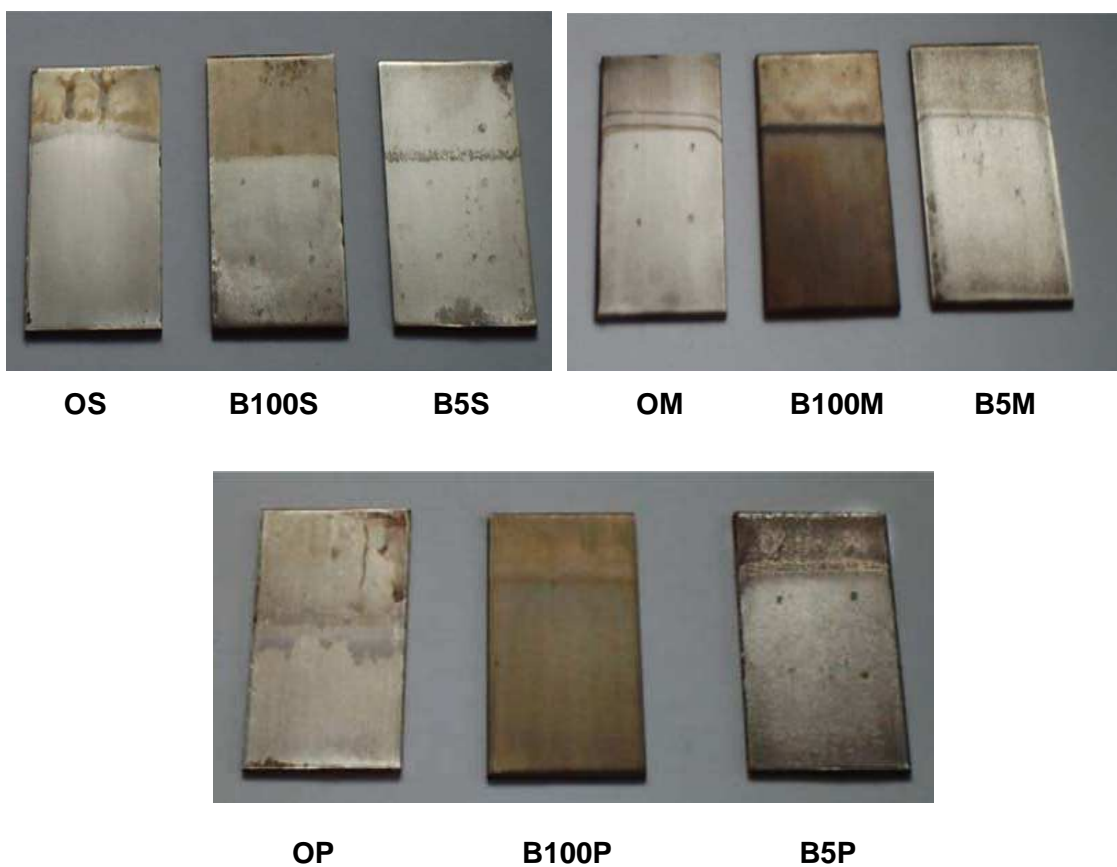
A ausência de outros elementos químicos presentes e o baixo valor relativo de manganês indicam ser um aço sem adição de elementos de liga e, portanto, suscetível à corrosão.

A Figura 5.21 mostra as imagens das lâminas de aço antes do teste de envelhecimento acelerado (A) e após o teste de envelhecimento do diesel (B). Neste caso, a lâmina ficou ligeiramente mais escurecida por toda a superfície, sendo impossível visualizar a linha da interface.



**Figura 5.21.** Lâminas do aço carbono antes do teste de envelhecimento acelerado (A), e após o teste de envelhecimento do diesel (B).

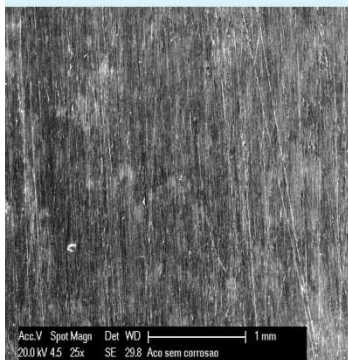
A Figura 5.22 mostra a alteração visual das lâminas após o teste de envelhecimento das amostras combustíveis derivadas dos óleos vegetais indicando a presença de processos corrosivos no aço.



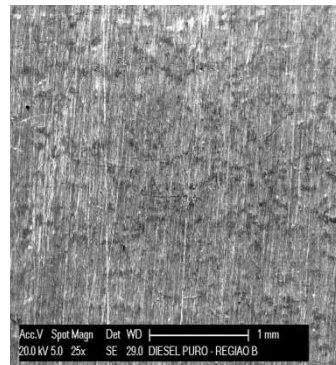
**Figura 5.22.** Lâminas do aço carbono após teste de envelhecimento acelerado das amostras de óleo de soja (OS), biodiesel de soja (B100S), B5 soja (B5S), óleo de macaúba (OM), biodiesel de macaúba (B100M), B5 macaúba (B5M), óleo de pinhão-mansão (OP), biodiesel de pinhão-mansão (B100P) e B5 de pinhão-mansão (B5P).

As imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram as alterações das superfícies das lâminas após os testes de envelhecimento acelerado com mais detalhes. As diferenças de tonalidade cinza revelam que a topografia da superfície é diferenciada. As regiões mais escuras estão em um plano inferior ao das regiões mais claras, indicando terem sido mais suscetíveis à oxidação. Essa diferença de comportamento frente à tendência a corrosão é relativa às diferentes fases do aço presentes em cada região. As Figuras 5.23 e 5.24 mostram as imagens das lâminas de aço, com aumento de 25x, antes e após os testes de envelhecimento acelerado das amostras combustíveis na região da interface e na região submersa.

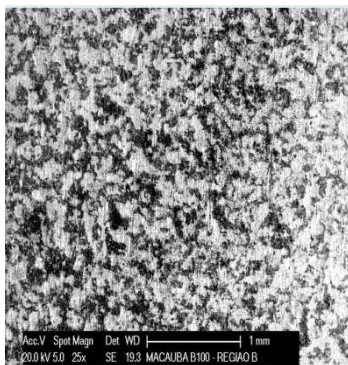




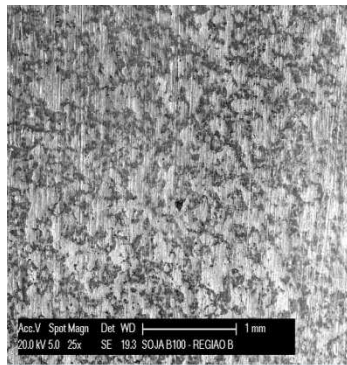
**aço antes do teste**



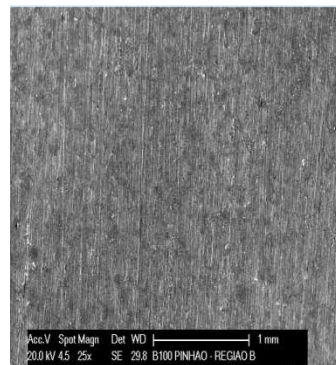
**D**



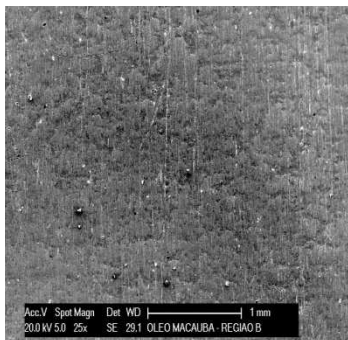
**B100M**



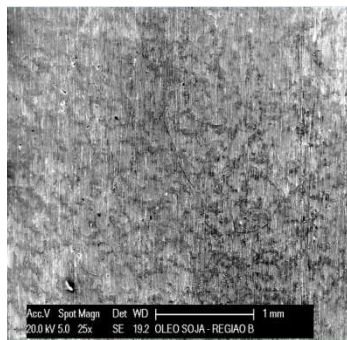
**B100S**



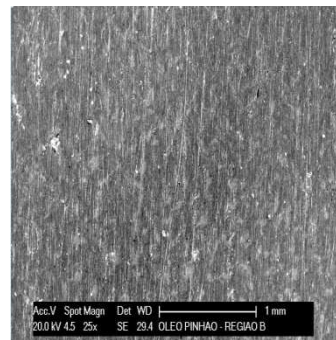
**B100P**



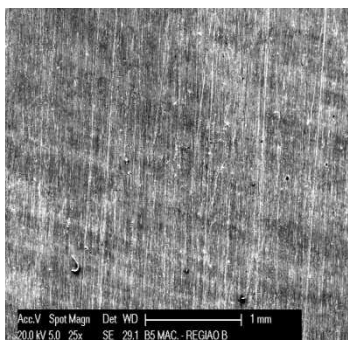
**OM**



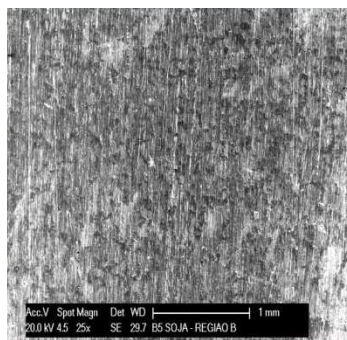
**OS**



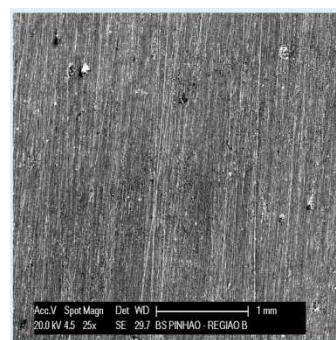
**OP**



**B5M**

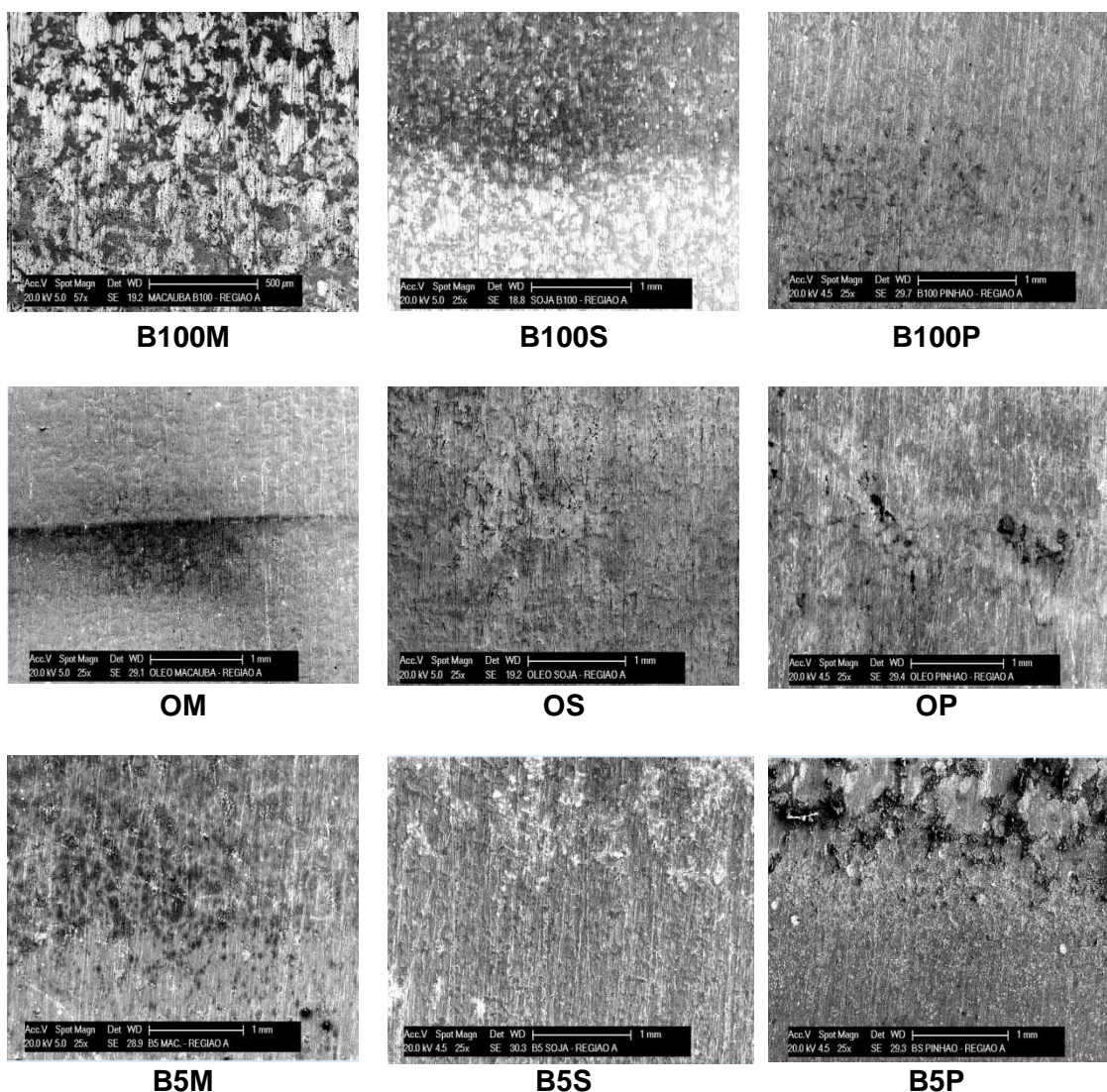


**B5S**



**B5P**

**Figura 5.23.** Imagens da região submersa das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado das amostras de óleos, biodiesel e diesel aditivado com biodiesel.



**Figura 5.24.** Imagens da região da interface das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado das amostras de óleo, biodiesel e diesel aditivado com biodiesel.

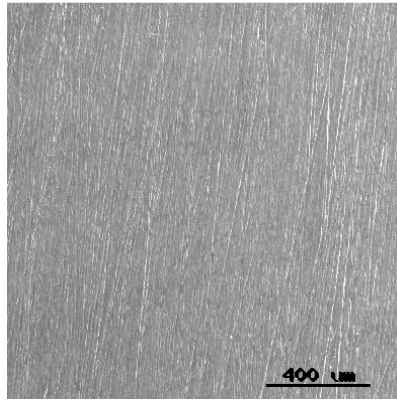
A imagem da lâmina de aço antes do teste de envelhecimento não revela a presença das diferentes fases. Todas as outras lâminas apresentaram alterações na topografia em ambas as regiões submersa e interface.

Através da análise visual e da análise das imagens com aumento de 25x foi observado que as lâminas em contato com B5P e B5M sofreram oxidação mais acentuada na região em contato com a atmosfera de oxigênio onde foi detectada a presença de pequenos pontos pretos, indicando que o aço foi mais suscetível à corrosão

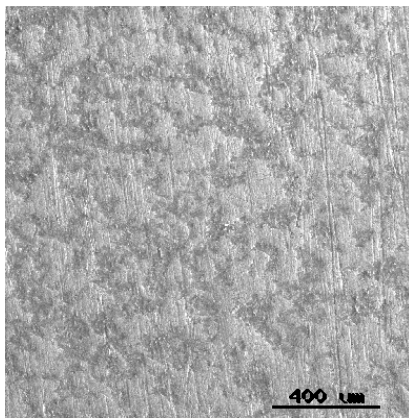
atmosférica que ao contato com as amostras. Quanto à lâmina que ficou em contato com B5S, a região da interface  $O_2$ /combustível foi mais suscetível à oxidação.

As lâminas que ficaram em contato com os óleos de macaúba (OM), de soja (OS) e de pinhão-manso (OP) mostram a linha de interface bem definida (Figuras 5.22 e 5.24). Em todos os casos, a região em contato com a atmosfera de oxigênio sofreu uma oxidação mais significativa que a região submersa assim como as amostras de B5. O óleo de macaúba se mostrou mais agressivo devido à sua elevada acidez (Figura 5.6).

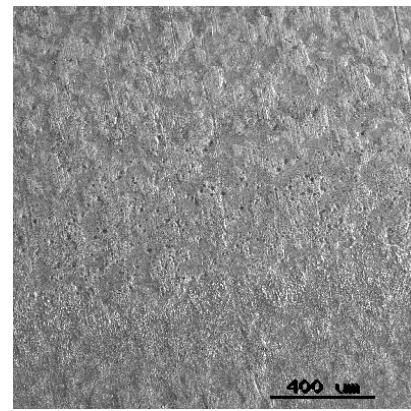
A alteração visual das lâminas na região submersa indica que as amostras de biodiesel de macaúba (B100M) e de soja (B100S) foram mais agressivas do que seus óleos de origem e estes que as misturas de B5. Estes resultados eram esperados devido ao elevado teor de água destas amostras (Apêndice I) e da acentuada alteração de cor (Figura 5.22). Já o biodiesel de pinhão-manso (B100P) pareceu ser menos agressivo que seu óleo de origem, fato que pode ser justificado pelo baixo rendimento da reação de transesterificação (Tabela 5.1) e o elevado grau de oxidação (Figura 5.4) da amostra do óleo de pinhão-manso (OP). Visualmente também pareceu ser menos agressivo que o diesel. Estes resultados foram visualizados com maior precisão quando aumentamos a resolução das imagens para 50x (Figuras 5.25 e 5.26) mas, ainda assim, não foi possível ter certeza destas observações.



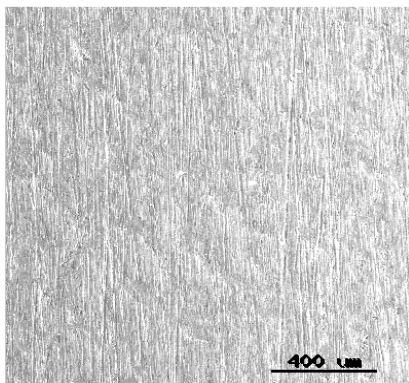
**aço antes do teste**



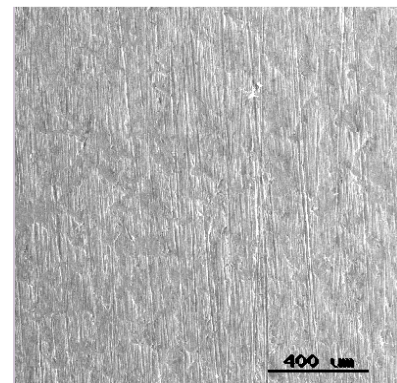
**B100M submersa**



**B100M interface**

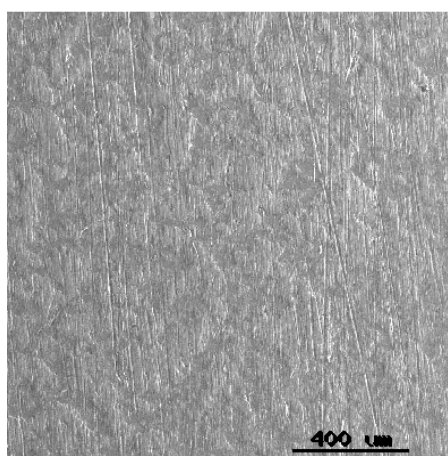


**B100P submersa**

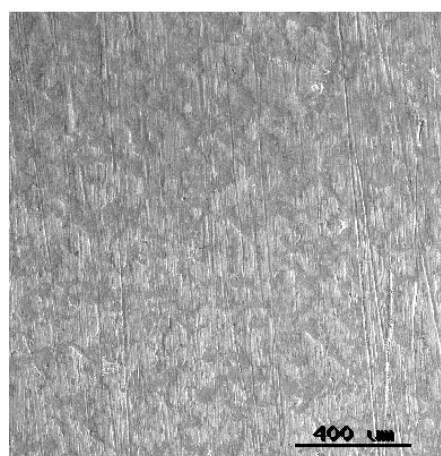


**B100P interface**

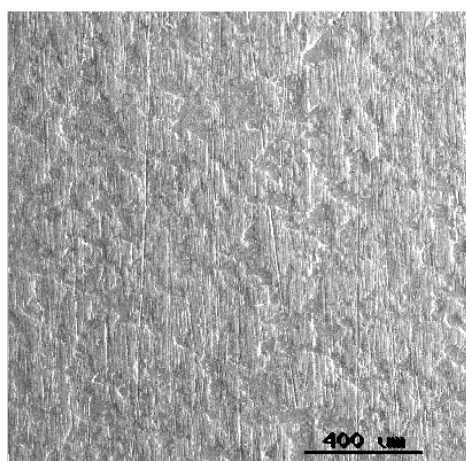
**Figura 5.25.** Imagens das regiões submersa e interface, das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado das amostras de biodiesel de macaúba (B100M) e de pinhão-mansão (B100P) e do aço antes do teste com aumento de 50x.



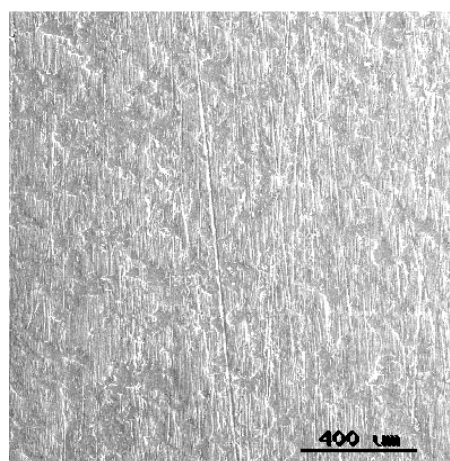
**B100S submersa**



**B100S interface**



**Diesel submersa**



**Diesel interface**

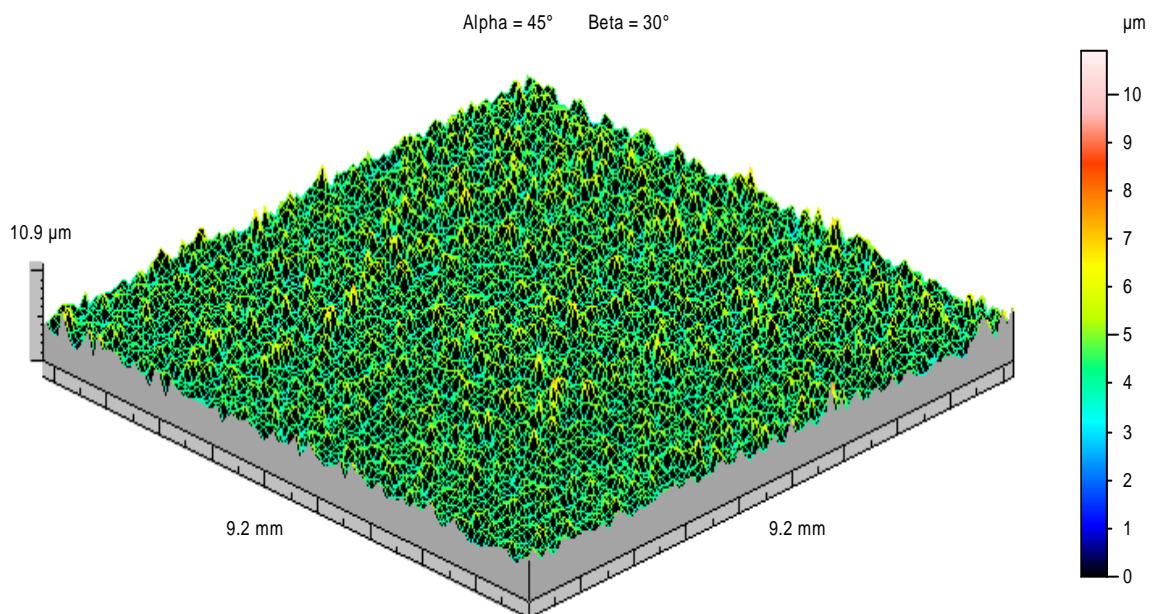
**Figura 5.26.** Imagens das regiões submersa e interface, das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado das amostras de biodiesel de soja (B100S) e diesel (D) com aumento de 50x.

Mesmo observando a alteração visual das lâminas após os testes de envelhecimento das amostras combustíveis, não foi possível determinar variações de massa em nenhuma delas utilizando, como instrumento, uma balança analítica com precisão de 0,1mg.

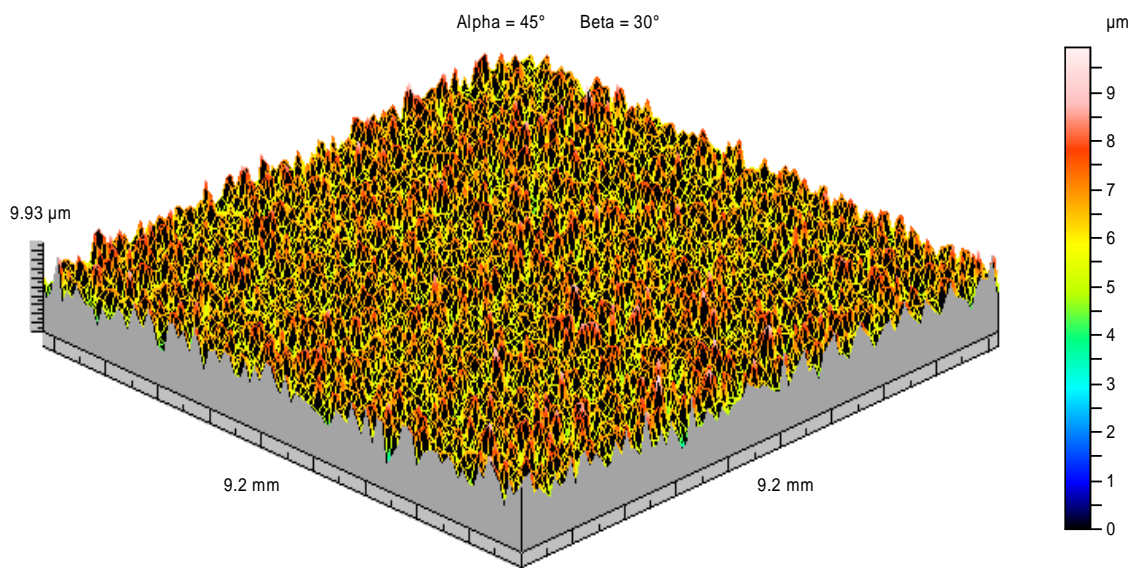
Como a observação visual das lâminas é um método qualitativo, foram obtidos por perfilometria os parâmetros quantitativos da alteração das superfícies para ranquear o grau de agressividade das amostras combustíveis frente ao aço carbono. A varredura na região da interface foi realizada por ser a região mais suscetível à corrosão devido à aeração diferencial. Entretanto ao analisar estes parâmetros, na realidade estamos

partindo do princípio que os dados são relativos a uma parte da região exposta à atmosfera de oxigênio, a interface propriamente dita e uma parte da região submersa. Com isso, os resultados gerados são influenciados pelas três regiões, enquanto que os parâmetros obtidos da região submersa serão mais homogêneos.

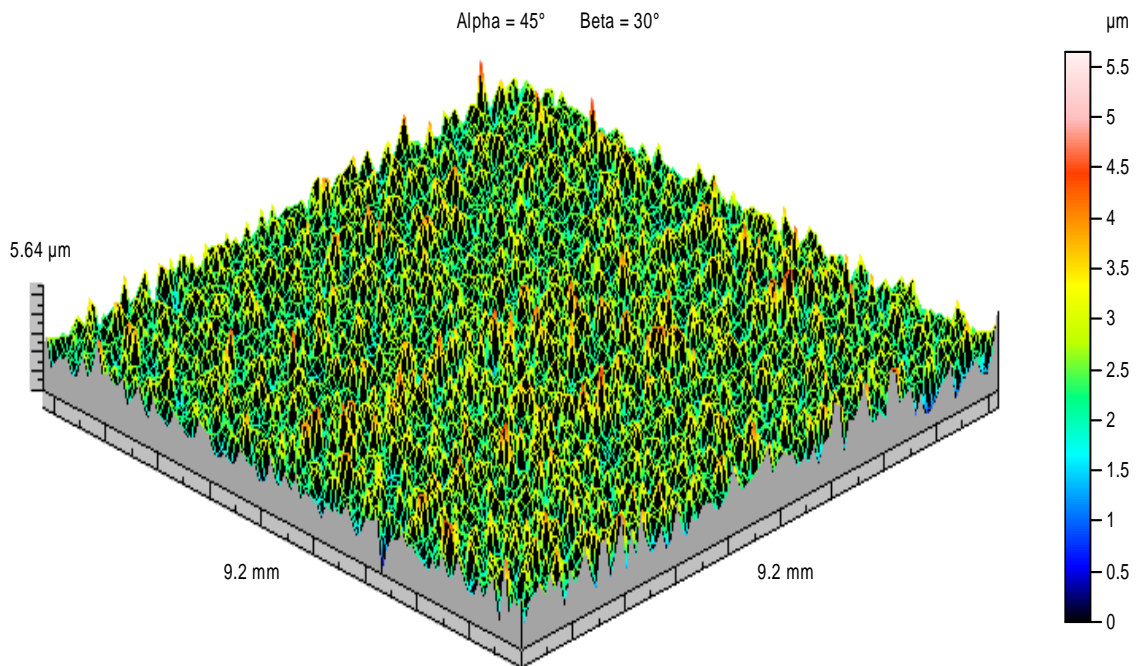
As Figuras de 5.27 à 5.37 mostram os perfis axonométricos das lâminas de aço antes e após corrosão. Os perfis foram invertidos no eixo Y para melhor avaliação da presença de pites uma vez que assim, se transformam em picos.



**Figura 5.27.** Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono antes do teste de envelhecimento acelerado das amostras combustíveis.

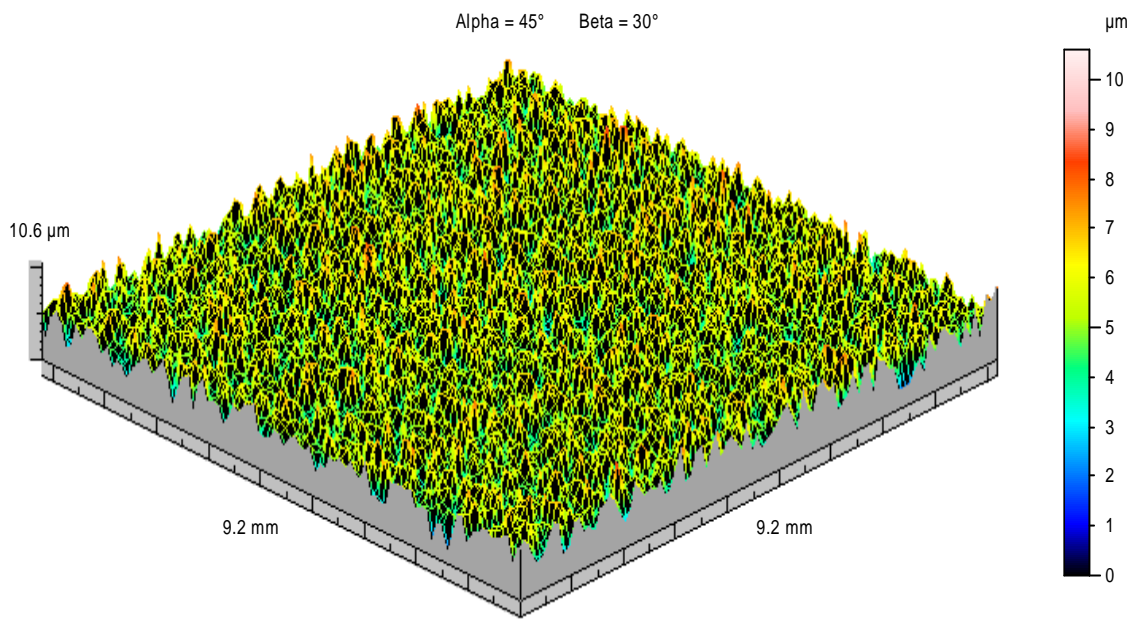


**A**

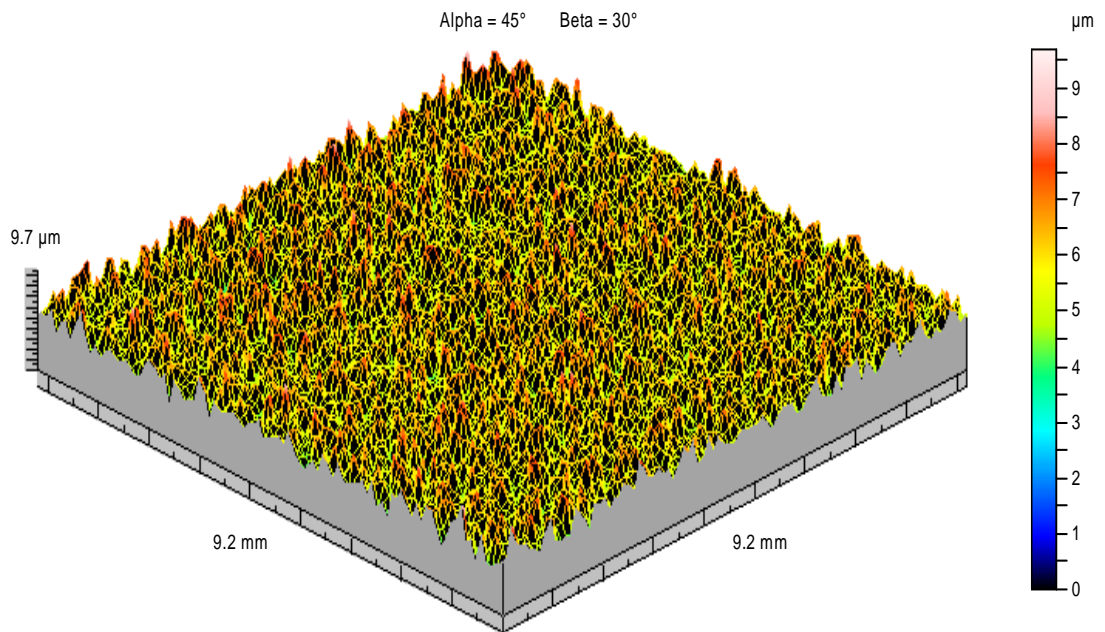


**B**

**Figura 5.28.** Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do diesel (D) nas regiões da interface (A) e submersa (B).



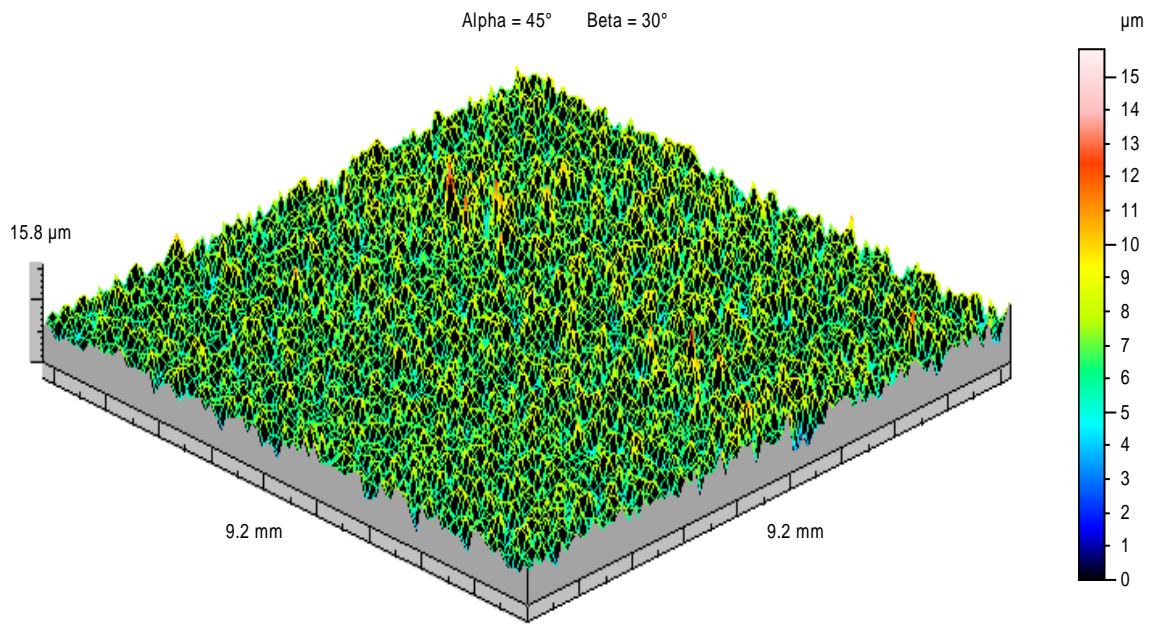
**A**



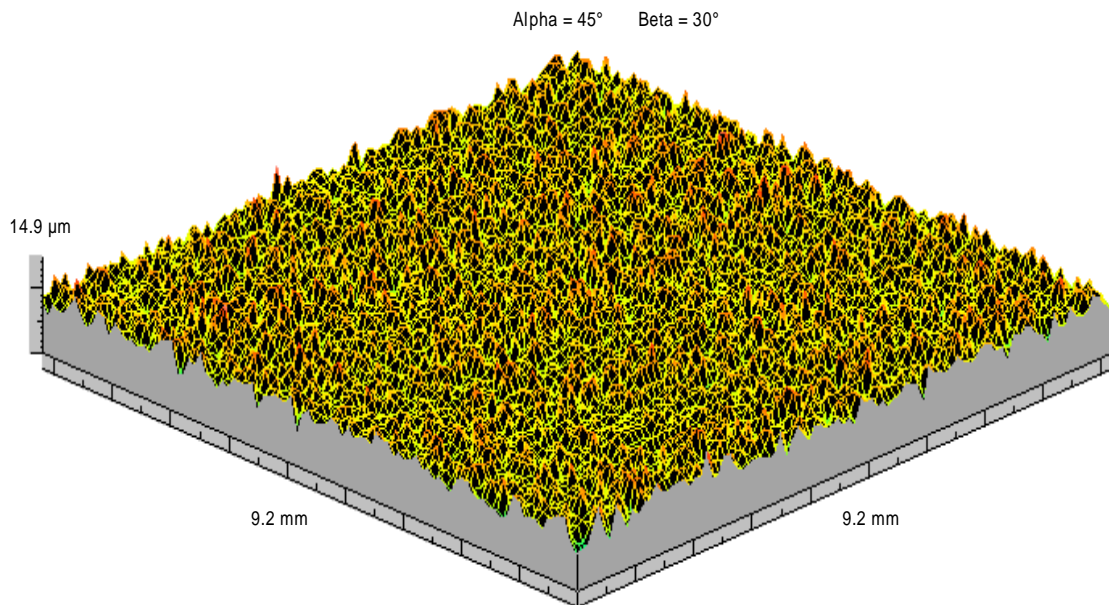
**B**

**Figura 5.29.** Perfil axonômico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do óleo de macaúba (OM) nas regiões da interface (A) e submersa (B).



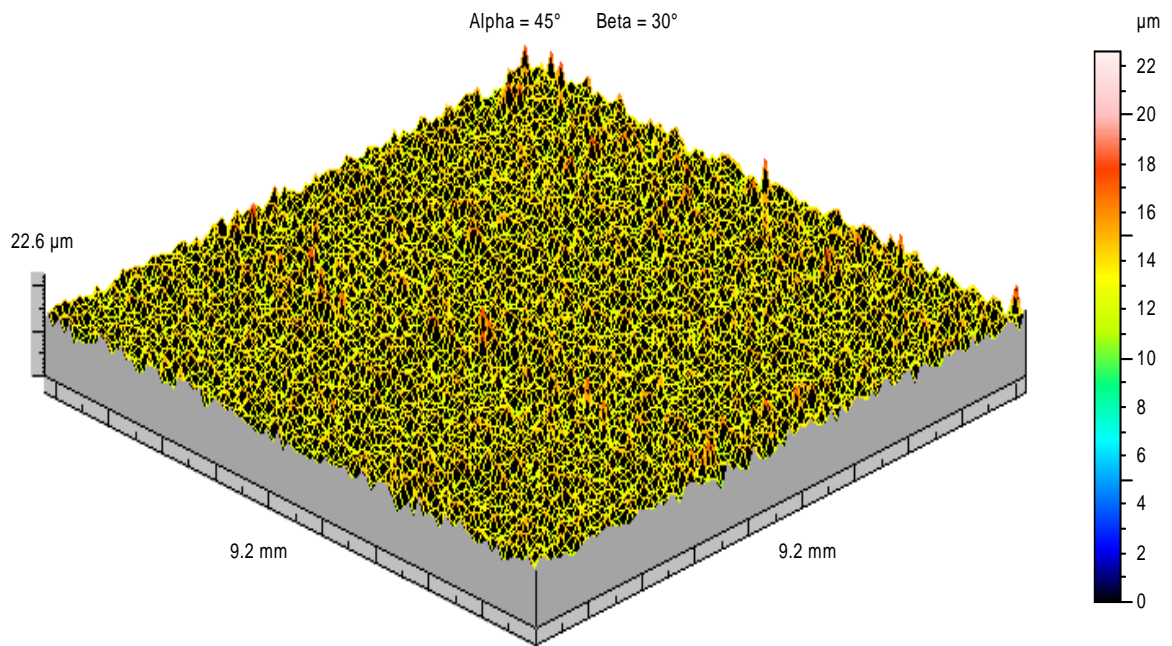


**A**

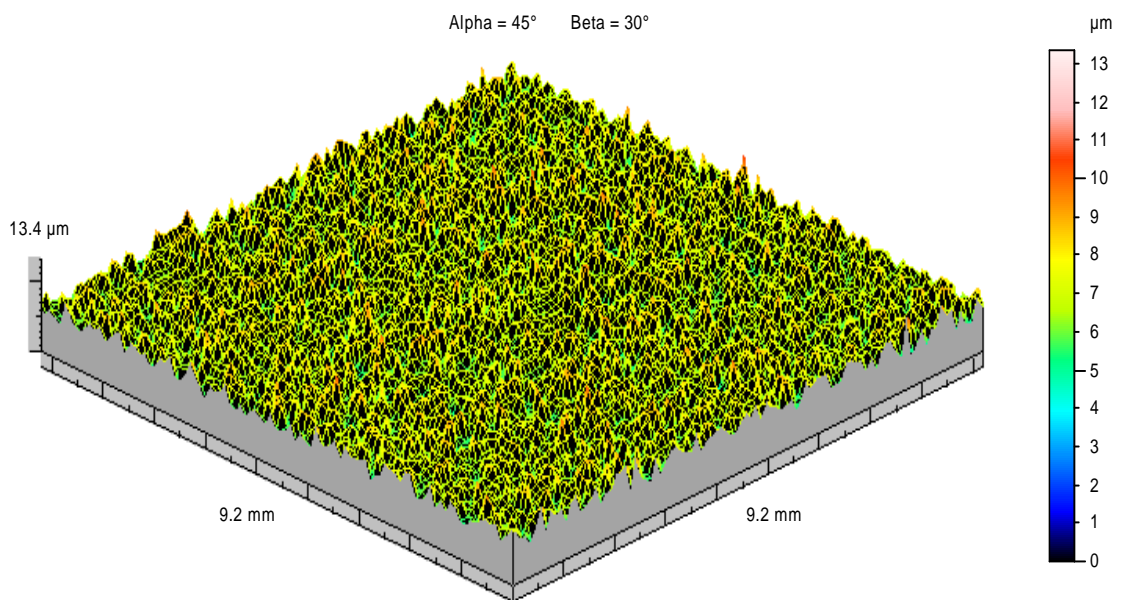


**B**

**Figura 5.30.** Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do biodiesel de macaúba (B100M) nas regiões da interface (A) e submersa (B).

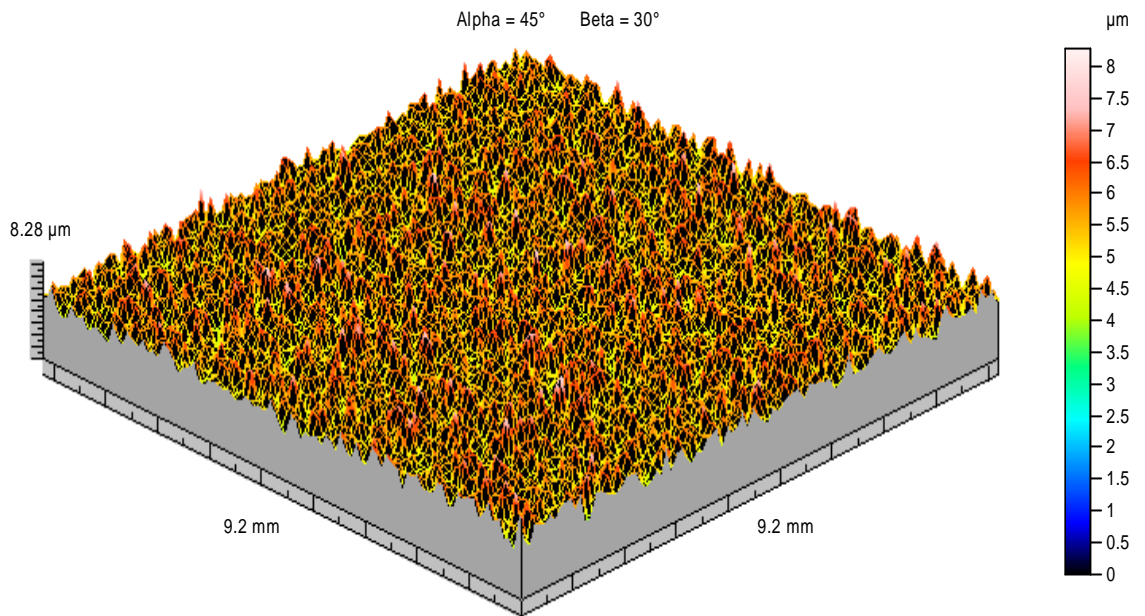


**A**

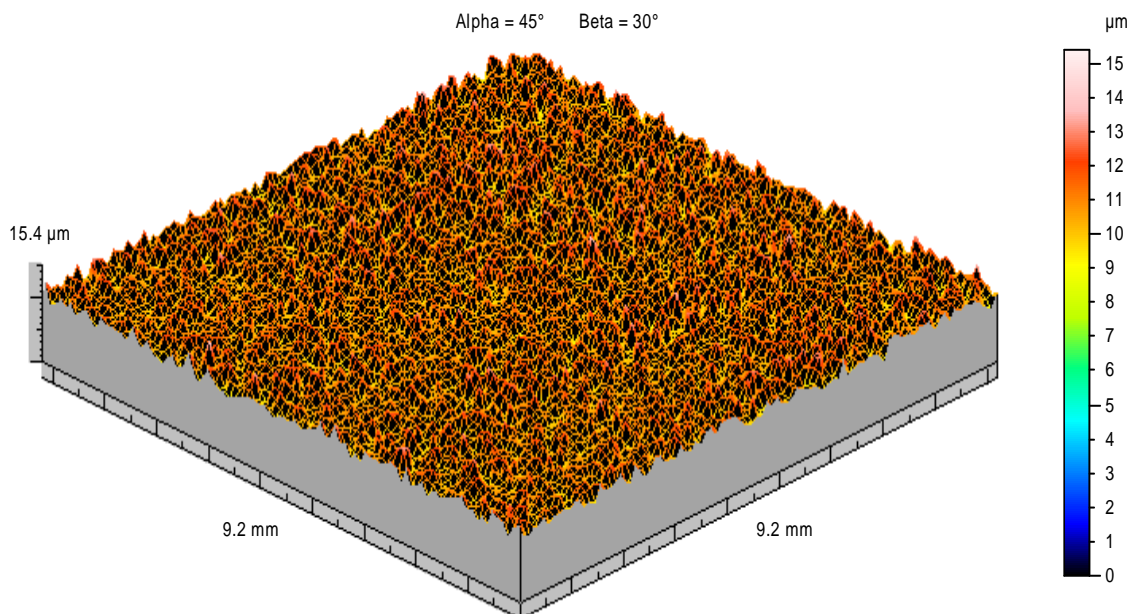


**B**

**Figura 5.31.** Perfil axonométrico da rugosidade de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do diesel aditivado com 5% de biodiesel de macaúba (B5M) nas regiões da interface (A) e submersa (B).

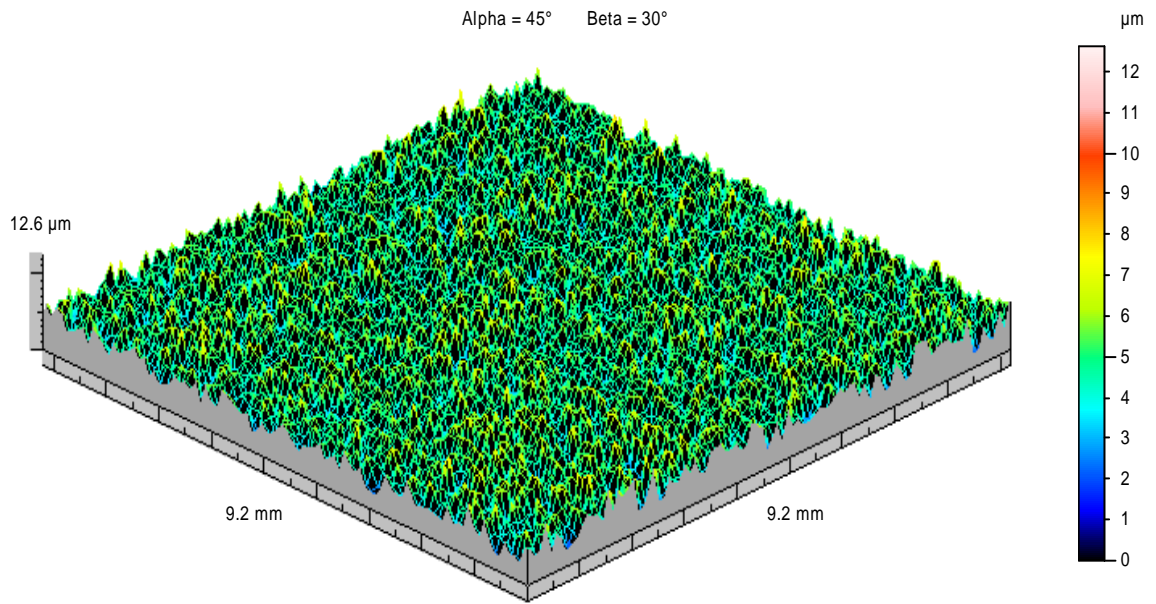


**A**

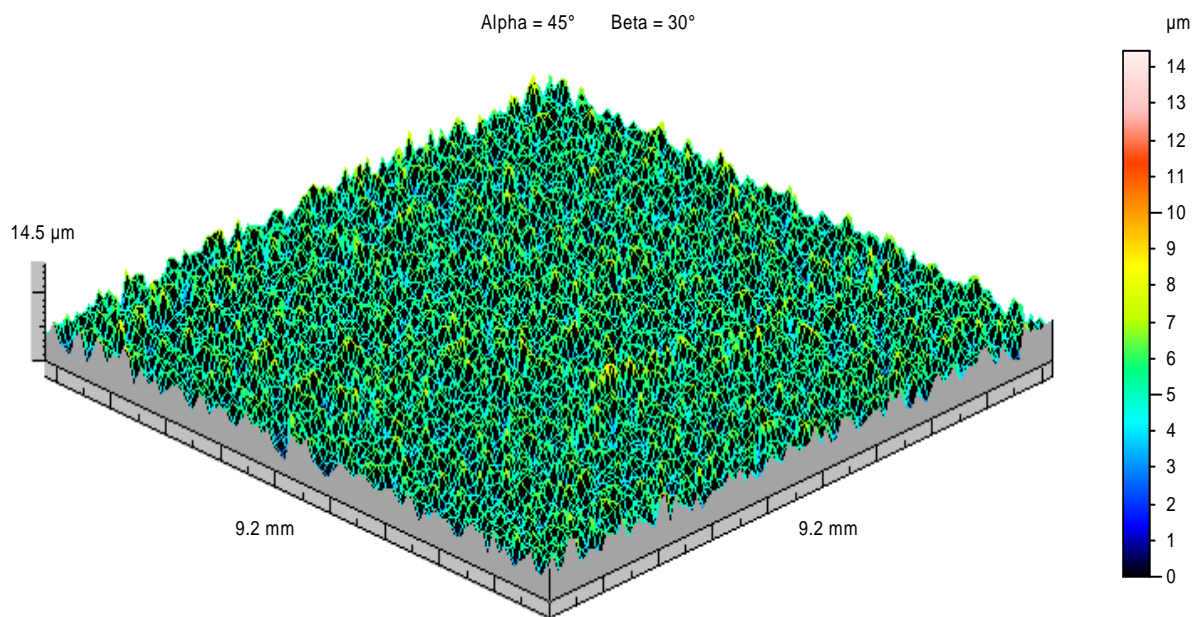


**B**

**Figura 5.32.** Perfil axonômtrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do óleo de soja (OS) nas regiões da interface (A) e submersa (B).

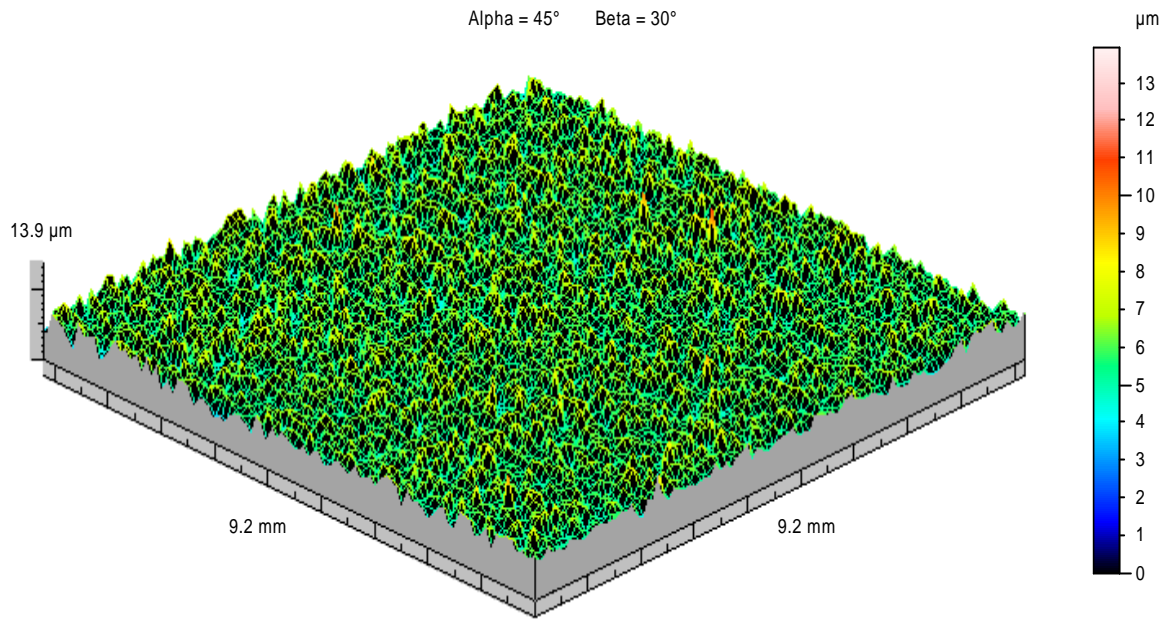


**A**

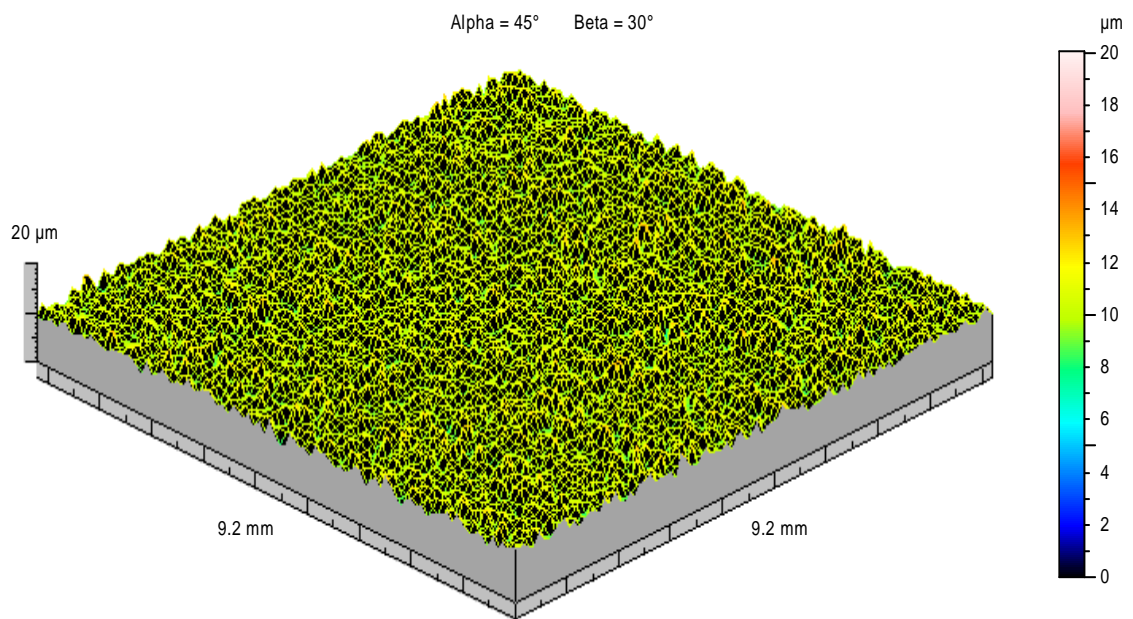


**B**

**Figura 5.33.** Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do biodiesel de soja (B100S) nas regiões da interface (A) e submersa (B).

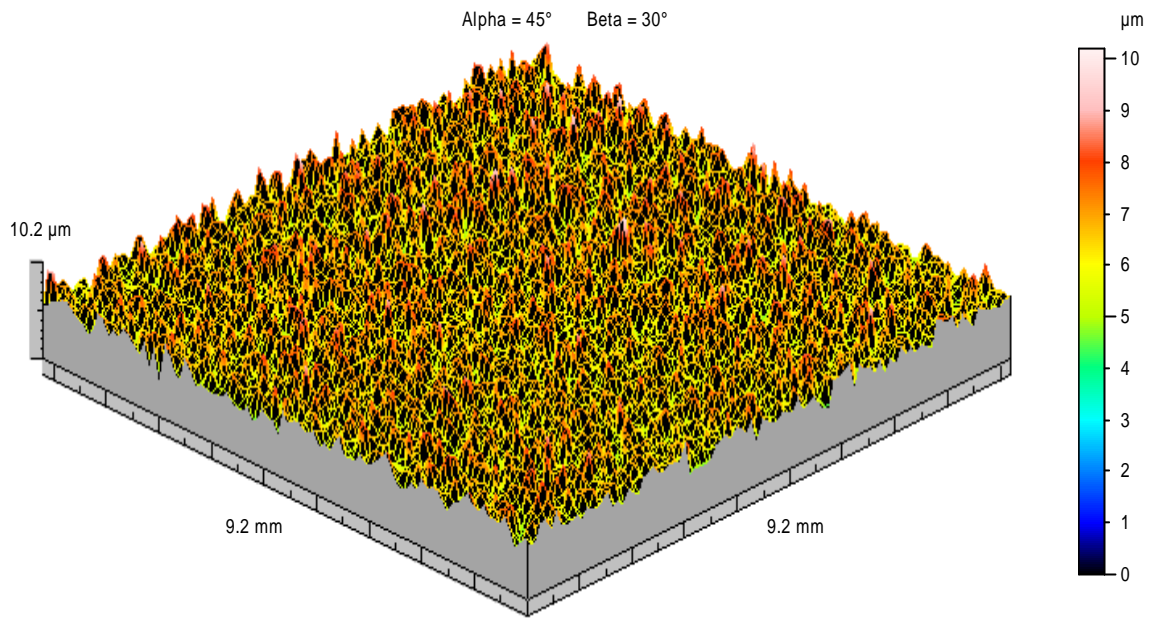


**A**

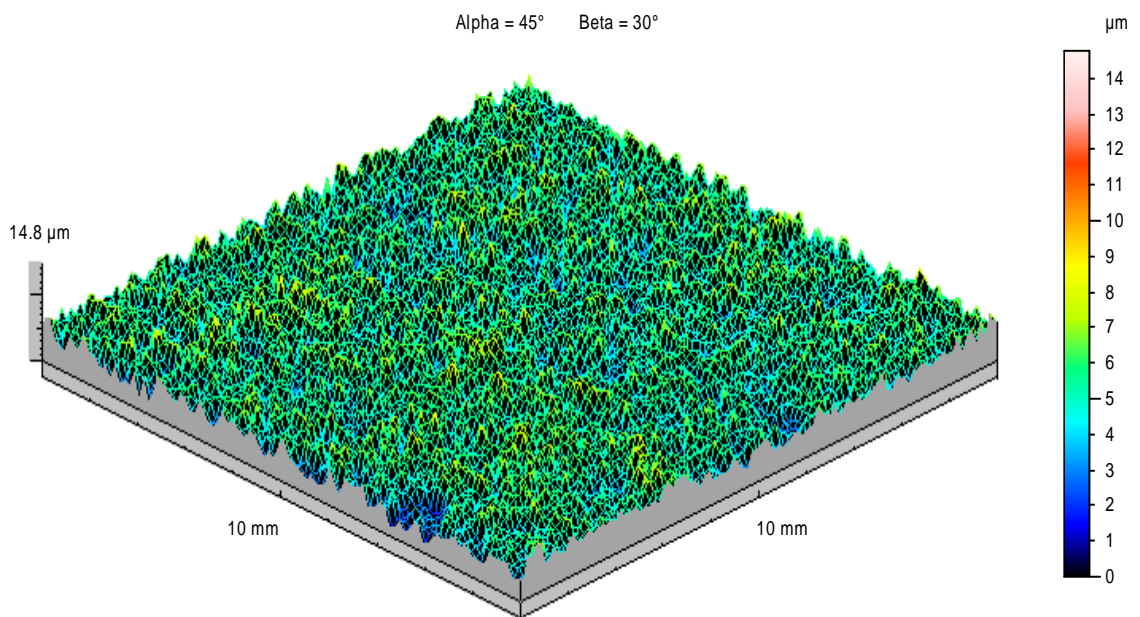


**B**

**Figura 5.34.** Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço após teste de envelhecimento acelerado do diesel aditivado com 5% de soja (B5S) nas regiões da interface (A) e submersa (B).

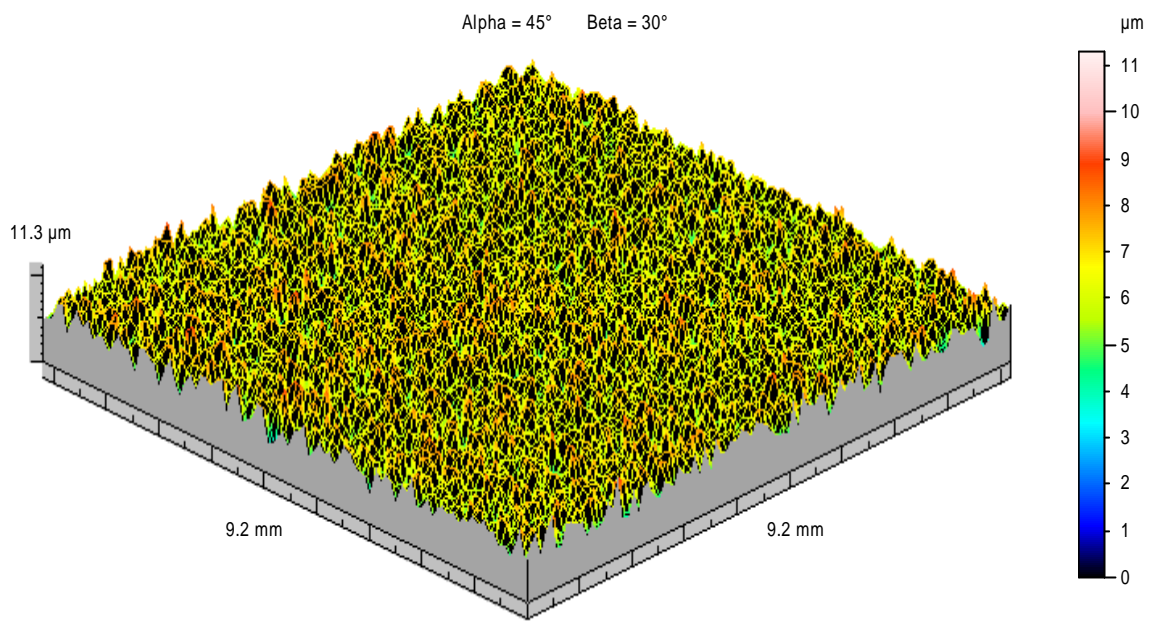


**A**

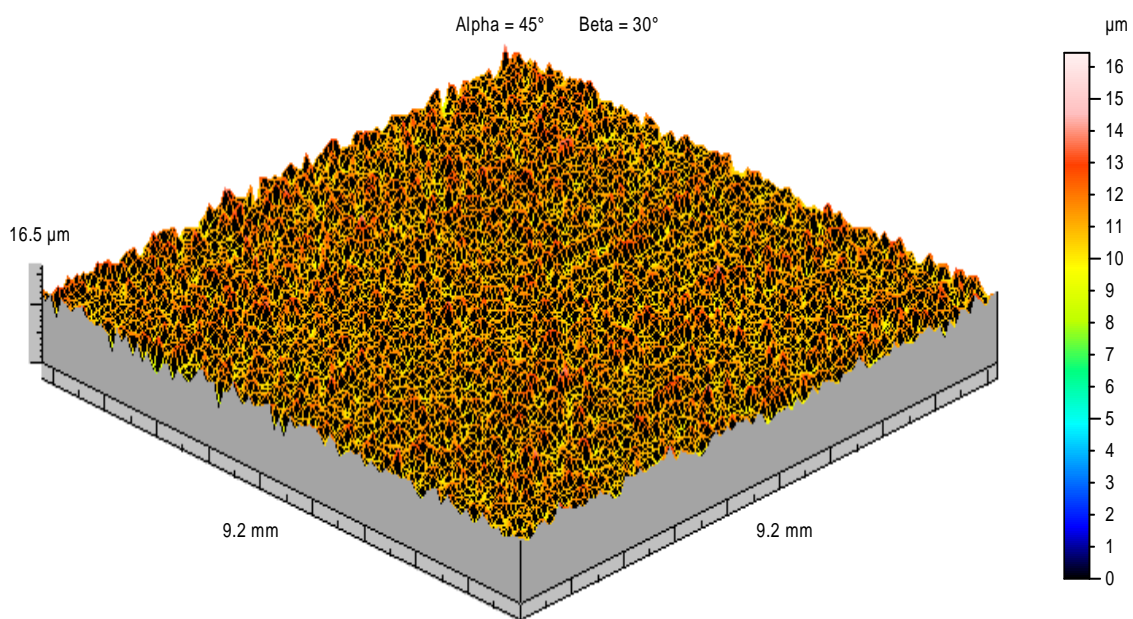


**B**

**Figura 5.35.** Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do óleo de pinhão-mansão (OP) nas regiões da interface (A) e submersa (B).

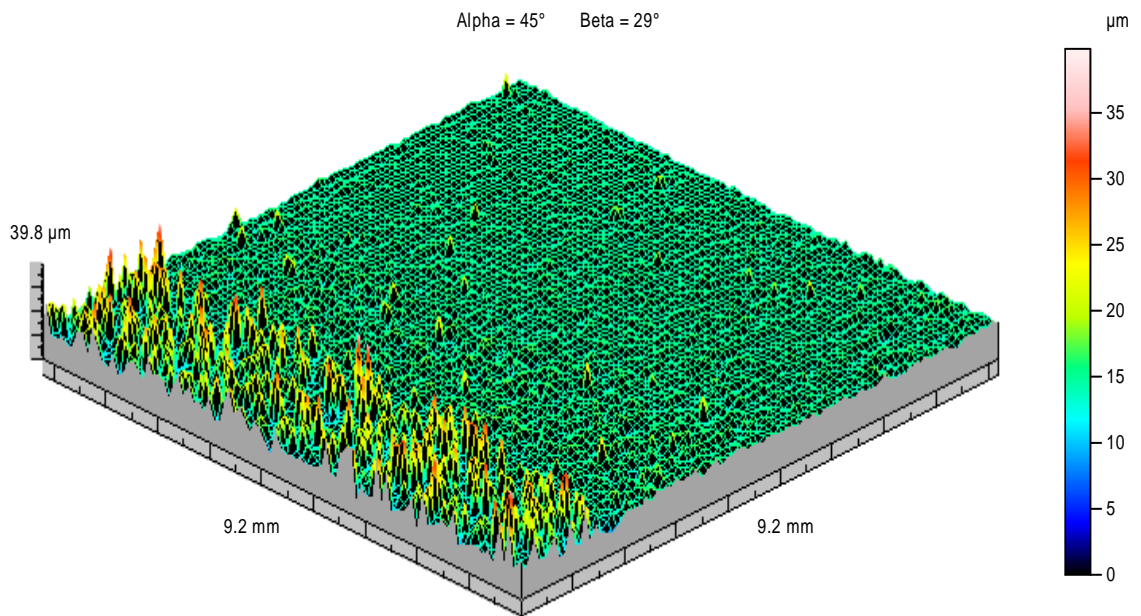


**A**

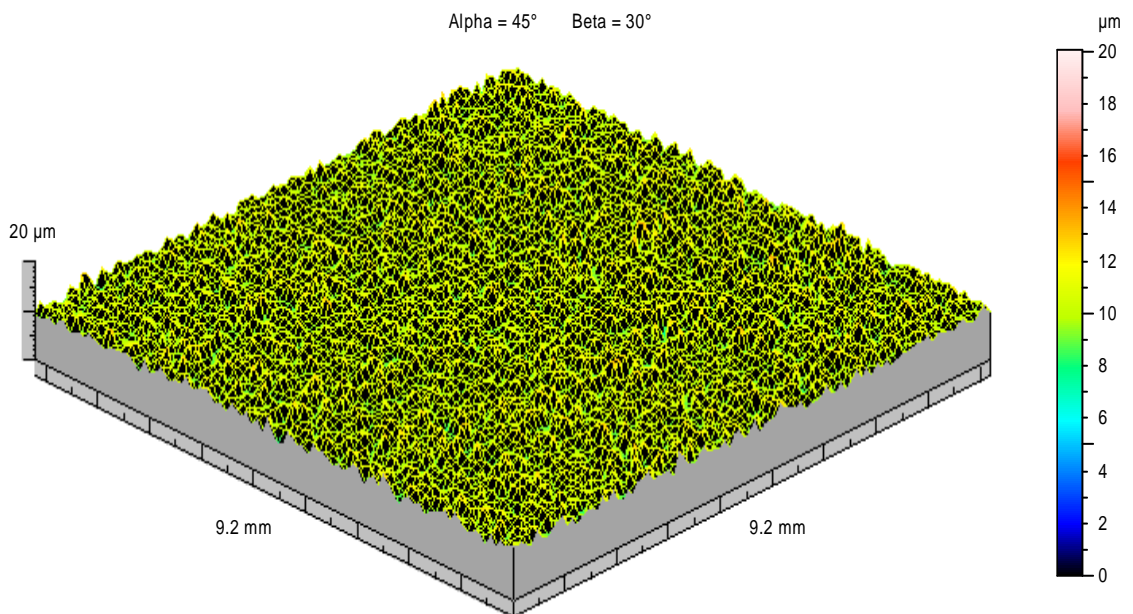


**B**

**Figura 5.36.** Perfil axonômico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do biodiesel de pinhão-mansó (B100P) nas regiões da interface (A) e submersa (B).



**A**



**B**

**Figura 5.37.** Perfil axonométrico da rugosidade das lâminas de aço carbono após teste de envelhecimento acelerado do diesel aditivado com 5% de biodiesel de pinhão-mansô (B5P) nas regiões da interface (A) e submersa (B).



Na Tabela 5.3 encontram-se os resultados quantitativos obtidos a partir dos perfis axonométricos na região da interface e da região submersa. Os parâmetros avaliados foram de rugosidade ( $S_a$ ), máxima profundidade dos vales ( $S_v$ ), distância máxima entre o maior vale e maior pico ( $S_t$ ) e kurtosis ( $S_{ku}$ ).

**Tabela 5.3.** Parâmetros de rugosidade da superfície de cada lâmina, em contato com a respectiva amostra combustível, obtidos por perfilometria, nas regiões da interface (inter) e submersa (sub).

Lâmina de aço carbono em contato com	$S_a$ ( $\mu\text{m}$ ) inter	$S_a$ ( $\mu\text{m}$ ) sub	$S_v$ ( $\mu\text{m}$ ) inter	$S_v$ ( $\mu\text{m}$ ) sub	$S_t$ ( $\mu\text{m}$ ) inter	$S_t$ ( $\mu\text{m}$ ) sub	$S_{ku}$ inter	$S_{ku}$ sub
*	0,520		16,80		22,70		6,24	
D	0,846	0,634	4,00	3,38	9,93	5,64	2,64	3,20
OM	1,060	0,718	5,82	4,20	10,6	9,70	2,33	2,94
B100M	1,210	0,991	9,56	6,30	15,8	14,9	2,68	2,59
B5M	1,020	0,885	9,55	6,66	22,6	13,4	3,57	2,55
OS	0,705	0,739	3,60	4,73	12,5	15,4	2,99	3,12
B100S	0,965	0,992	8,22	9,72	12,6	14,5	2,41	2,43
B5S	0,782	0,792	12,30	9,72	17,9	20,0	3,40	2,93
OP	0,804	0,822	9,88	4,14	14,5	10,2	2,70	2,73
B100P	0,833	0,802	5,26	5,59	11,3	16,5	2,54	4,39
B5P	1,370	0,792	24,9	9,72	39,8	20,0	17,5	2,93

\* parâmetros da lâmina antes do ensaio de envelhecimento acelerado.

Para avaliação do grau de alteração da superfície das lâminas após os testes de envelhecimento acelerado foram calculadas as variações percentuais de cada parâmetro em relação aos parâmetros obtidos para o aço antes dos testes de envelhecimento acelerado ( $\Delta\%$   $S_a$  inter e sub;  $\Delta\%$   $S_v$  inter e sub;  $\Delta\%$   $S_t$  inter e sub). Também foram avaliadas as variações percentuais relativas à rugosidade da região da interface e região submersa para cada lâmina ( $\Delta\%$   $S_a$  inter/sub). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4.** Variação percentual dos parâmetros Sa, Sv e St das lâminas após o teste de envelhecimento acelerado em relação aos parâmetros obtidos para as lâminas antes dos testes e variação da rugosidade das regiões de interface e sumersas (resultados apresentados em módulo).

Amostras	$\Delta\% Sa$ inter/sub	$\Delta\% Sa$ inter	$\Delta\% Sa$ sub	$\Delta\% Sv$ inter	$\Delta\% Sv$ sub	$\Delta\% St$ inter	$\Delta\% St$ sub
D	25,1	38,5	18,0	320,0	397,0	128,6	302,5
OM	32,3	50,9	27,6	188,7	300,0	114,2	134,0
B100M	18,1	57,0	47,5	75,7	166,7	43,7	52,3
B5M	13,2	49,0	41,2	75,9	152,3	0,4	69,4
OS	4,8	26,2	29,6	366,7	255,2	81,6	47,4
B100S	2,8	46,1	47,6	104,4	72,8	80,2	56,6
B5S	1,3	33,5	34,3	36,6	72,8	26,8	13,5
OP	2,2	35,3	36,7	70,0	305,8	56,6	122,5
B100P	3,7	37,6	35,2	219,4	200,5	100,9	37,6
B5P	42,2	62,0	34,3	32,5	72,8	43,0	13,5

Em relação à rugosidade inicial do aço ( $0,520\mu\text{m}$ ), todas as lâminas apresentaram acréscimos neste parâmetro após os testes de envelhecimento acelerado, independente se a análise foi realizada na região da interface ou na região submersa. Estes resultados indicam que ocorreu alteração da superfície das lâminas quando em contato prolongado com as amostras combustíveis.

As lâminas de aço que estavam em contato com as amostras de B5P, OM, D tiveram uma variação da rugosidade (Sa) acima de 25% em relação às duas regiões varridas (interface e submersa). As outras lâminas tiveram variações abaixo de 18,1%, indicando não haver diferença significativa entre as rugosidades das duas regiões provocadas tanto pelo oxigênio como pela amostra combustível.

Ao analisar os motivos da diferença dos parâmetros de rugosidade entre as duas regiões, verifica-se que as lâminas em contato com B100P, B5P, OM, B100M, B5M e D tiveram uma rugosidade maior na região da interface que na submersa, indicando que a corrosão atmosférica e/ou por aeração diferencial foi maior que a corrosão ocorrida em contato com as amostras combustíveis. O elevado teor de água nas amostras de biodiesel (Figura 6.5) aliado ao elevado valor de acidez (Figura 6.9)

podem ter contribuído para o aumento da corrosão na interface e, conseqüentemente, favorecido o aumento da rugosidade nesta região.

As lâminas que estavam em contato com as amostras derivadas da soja apresentaram os menores valores de rugosidade quando comparadas com as outras oleaginosas, sendo menos agressivas provavelmente devido à adição dos antioxidantes que retardam a sua degradação minimizando o teor de ácidos livres (Figura 5.6). O biodiesel de soja (B100S) se mostrou mais agressivo que o seu respectivo óleo (OS), provavelmente por possuir teores de peróxido e água mais elevados (Figura 5.2 e 5.4).

O parâmetro Sv, que indica a profundidade dos vales, teve uma diminuição do seu valor (nas duas regiões) em todas as lâminas, exceto na região da interface da lâmina em contato com B5P, conforme mostram as Tabelas 5.3 e 5.4. Era esperado que estes valores aumentassem, uma vez que o aumento da rugosidade evidencia o aumento da corrosão e conseqüentemente uma profundidade maior nestes vales. A região submersa apresentou vales menores que a região da interface. Isto mostra que a limpeza das lâminas, após os testes de envelhecimento acelerado, não foi eficiente ocorrendo impregnação dos produtos gerados pela oxidação das amostras combustíveis no fundo destes vales devido à formação das gomas (moléculas de elevada massa molar). A diminuição dos vales na região da interface também pode ter ocorrido pela deposição de óxidos formados na superfície das lâminas. Conseqüentemente os valores do parâmetro St, que indicam a distância entre os vales e picos, também foram afetados.

Provavelmente a perda de massa ocorrida durante os testes de envelhecimento acelerado pode ter sido compensada pela impregnação das gomas na superfície das lâminas tornando a variação nula.

Através da análise do parâmetro estatístico Sku, pode-se avaliar a forma dos vales e picos da superfície das lâminas. As lâminas de aço antes da corrosão possuem vales e picos grandes e agudos, uma vez que seu valor é acima de três. Após o contato prolongado com as amostras combustíveis todas as lâminas apresentaram valores de Sku reduzidos em relação aos valores adquiridos antes dos testes mostrando que houve alteração no formato dos picos e vales, com exceção da interface do aço em

contato com B5P. Os valores abaixo de três indicam que os vales e picos estão menores e arredondados, concordando com os valores de Sv, que também reduziram.

A corrosão atmosférica em B5P foi maior que em qualquer outra lâmina (Figura 6.16 e Tabelas 5.3 e 5.4). Os óxidos depositados na superfície da lâmina após o teste de envelhecimento acelerado favoreceram o aumento da altura máxima dos picos e dos vales e conseqüentemente aumentou a rugosidade desta região. Neste caso, o aumento de quase três vezes do parâmetro Sku em relação ao aço antes do teste sugere a deposição de óxidos provenientes da oxidação do aço, mas não detectáveis por diferença de massa. Este fato pode ser justificado pela presença de uma maior concentração de oxigênio, a alta pressão, injetado na autoclave, uma vez que a temperatura e o tempo foram iguais para todos os ensaios.

Os resultados apontam que o aço é mais suscetível à corrosão atmosférica do que à presença de diesel e que a adição de qualquer um dos biodieseis ao diesel, leva ao aumento da sua rugosidade devido às propriedades do biodiesel. Em todos os casos não houve evidências de formação de pites.

## **6. CONCLUSÕES**

O parâmetro de rugosidade obtido pela técnica de perfilometria, aliado ao parâmetro estatístico Sku, foi eficiente para avaliar a alteração das superfícies das lâminas de aço e indicar qual sistema (aço ASTM A-36/amostra combustível) é mais suscetível à corrosão após teste de envelhecimento acelerado das amostras combustíveis.

As imagens obtidas por MEV indicaram que a oxidação das lâminas do aço ASTM A-36 é seletiva, somente uma das fases presentes é que sofre a oxidação.

As técnicas de análise elementar e de termogravimetria foram eficientes para avaliar o grau de oxidação e polimerização das amostras combustíveis.

Os óleos vegetais utilizados nesta pesquisa, seus respectivos biodieseis e a adição de 5% destes no diesel favorecem o aumento da rugosidade da superfície das lâminas de aço, indicando possuírem maior potencial corrosivo que o diesel.

Dentre os óleos vegetais, o óleo de macaúba se mostrou mais agressivo devido aos elevados valores iniciais de acidez e água. Em seguida, o óleo de pinhão-manso devido ao seu elevado grau de oxidação comprovado pelos elevados índices de peróxido, acidez, massa específica e viscosidade.

Quanto às amostras de biodiesel, o de macaúba se mostrou mais corrosivo que o biodiesel de soja. Os elevados valores encontrados para os parâmetros de teor de água, peróxidos e acidez no início do teste de envelhecimento acelerado contribuíram para o aumento do processo corrosivo dos aços. A presença dos antioxidantes no biodiesel de soja e no óleo de soja foi eficiente para retardar a velocidade das reações de oxidação, tornando-os menos agressivos. Apesar dos parâmetros físico-químicos do biodiesel de pinhão-manso indicar que o seu potencial corrosivo é maior que o biodiesel de soja, este se mostrou menos agressivo, provavelmente o baixo teor de éster obtido na sua síntese contribuiu para a obtenção destes resultados.

A adição de 5% de biodiesel no diesel aumenta o potencial corrosivo deste em escala proporcional à quantidade adicionada.

O processo de corrosão do aço carbono ASTM A-36 é termodinamicamente favorável em contato com todas as amostras combustíveis, mas a velocidade das reações é muito lenta resultando em uma alteração da rugosidade na ordem de  $0,5\mu\text{m}$ . Como cada seis horas do teste de envelhecimento acelerado correspondem a três meses de estocagem das amostras combustíveis, podemos fazer a previsão da oxidação das lâminas de aço carbono ASTM A-36 para um período de sete anos, uma vez que o teste foi realizado por um período de 168 horas. Com base nestes dados as amostras de óleos vegetais e seus respectivos biodieseis podem ser estocados em tanques de aço carbono sem prejuízo de uma corrosão acelerada.

## 7. REFERÊNCIAS

ABNT NBR 13782 - Posto de serviço - Sistemas de proteção externa para tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono.

ABNT NBR 13788 - Proteção catódica para sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis.

ABNT NBR 13785 - Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico de parede dupla, jaquetado.

ABNT NBR 17505 - Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 1: Disposições gerais.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria nº 41**, de 13.03.2001 – DOU.03.05.2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 7**, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 42**, de 16.12.2009 – DOU.

AMBROZIM, A., Kuri, A. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-7. São Paulo, 2009

ASTM A-36 - Standard Specification for Carbon Structural Steel.

ASTM G3 - Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

BELTRÃO, N; OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel**. Embrapa - Campina Grande, PB. 2007.

BELTRÃO, N; OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**. Embrapa - Campina Grande, PB. 2008.

BENTO, F. M. **Suscetibilidade do Óleo Diesel com 2 e 5% de biodiesel à contaminação microbiana durante a estocagem**. Rev.Biodiesel, 2006.

CHAWLA, S. K.; PAYER, J. H. **Atmospheric corrosion: a comparison of indoor vs outdoor**. *La Metallurgia Italiana*, v.84, n.2, p. 135-138, 1991.

CHIAVERINI, V. **Aços carbono e aços liga**, 2º edição - Publicação da associação brasileira de metais, São Paulo, 1965.

CIT - COORDENADORIA DE INFORMAÇÕES TECNOLÓGICAS. **Obtenção de combustível de Óleo Vegetal a Nível de Propriedade Rural** – Brasília, 1985.

COLPAERT, H., **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns** - Editora Blucher - 4º edição, SP, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA - RESOLUÇÃO nº 273, de 29/11/2000.

CORGOZINHO, C.N.C; RANINIERI, K.; PASA, V.M.D. **Estudo de antioxidantes naturais para biodiesel**. 4º Congresso RBTB – 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, óleos, Gorduras e Biodiesel, V. 3, pg 1441, 2010.

DANTAS, Elizabeth Sonocia Keiko; **Introdução à Absorção Atômica**. Curso IPEN, São Paulo, 1995.

DÍAZ-BALLOTE, L. et al; **Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel**, *Electrochemistry Communications*, 2009, 11, 41-44.

DUNCAN, J.R. **Corrosion in the Atmosphere** – Corrosion (Industrial problems, treatment and control techniques). Proceedings of the 1<sup>st</sup> Arabian Conference on Corrosion, Kuwait, 1984.

FAZAL, M.A. et al; **Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials**, *Fuel processing Technology*, 2010, 91, 1308-1315.

FAZAL, M.A. et al; **Corrosion characteristics of cooper and leaded bronze in palm biodiesel**, *Fuel processing Technology*, 2010, 91, 329-334.

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. 3 ed., New York, McGraw-Hill, 1986, 566p.

GENTIL, V.; **Corrosão**. LTC Livros técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2007.

HECK, N. C. **Introdução à engenharia metalúrgica** – DEMET/UFRGS.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology - Friction and Wear of Engineering Materials**. London: Edward Arnold, 1992.

ISEPS, **Index of School of Engineering e Physical Sciences**  
<http://www.che.hw.ac.uk/research/services/theory.html>; acesso em dez 2010.

KAUL, S. et al; **Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts**, *Fuel Processing Technology*, 2007, 88, 303-307.

KNOTHE, Gerhard. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**. *Fuel Process Tech*, 2005, 86, 1059-1070.

**LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005.**

LO, K. H. et al; **Recent developments in stainless steels**, *Material Scienc and Engeneering R*, 2009, 65, 39-104.

MAINIER, F.B.; FERREIRA, J.C.; NUNES, L. P., **Uma visão crítica da importância da proteção catódica nos projetos de tanques de armazenamento de combustíveis e produtos químicos com relação à proteção de aquíferos**. Anais: 4º Seminário de Proteção Catódica e Controle de Interferência, Associação Brasileira de Corrosão, São Paulo, 1994, p.200.

MANSUR, A.P.M. **Avaliação da Expansão por Umidade em Placas Cerâmicas de Revestimento**. Belo Horizonte: UFMG, 2002. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

MANSUR, H.S. **Notas de Aula de Caracterização de Superfícies e Interfaces**. Curso de Pós-graduação em Eng. Metalúrgica e Minas. Belo Horizonte: UFMG, 2001.

MARU, M.M., **Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts**, Fuel processing Technology, 2009, 90, 1175-1182.

MENEGAZZO, A.P.M. **Estudo da Correlação entre a Microestrutura e as Propriedades Finais de Revestimentos Cerâmicos do Tipo Grês Porcelanato**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. São Paulo, Brasil, 2001.

METALS Handbook; **Corrosion**, Volume13, 9 ed. Metals Park, Ohio. ASM International, 1987, 1415p.

MONTEIRO, M. R. et al; **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Quim. Nova, 2009, Vol. 32, No. 7, 1910-1916.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**, São Paulo: Varela, 1998. 150p

MUMMERY, L. **Surface Texture Analysis - The Handbook**. [S.l.]: Hommelwerke GmbH, 1992.

NUNES, V. M. B., **ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO**, 2003.

OLIVEIRA,L.B. e COSTA, A.O. **Biodiesel, uma experiência de desenvolvimento sustentável**. IVIG/COPPE/UFRJ,2001.

PERES, J. R. R.; **Oleaginosas para biodiesel: situação e potencial**. O Futuro da Indústria: Biodiesel, série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior - Brasília, 2006.

PRANKL, X.; SCHINDLBAUER, X. **Oxidation stability of fatty acid methyl esters**. In: European Conference on Biomass for Energy and Industry, 10, Würzburg, Germany. Anais. Würzburg: BLT, 1998. p. 1-5.

REDÁ, S. Y. **Óleos e gorduras: aplicações e implicações**. Analytica, 2007, 27, 60.

RETTORE, R. P.; **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais : estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais**, CETEC – BH, v. 1, 1983.

RIBAS SILVA, M. **Técnicas de observação e análise**. Brasília: UNB, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, 1996. 22 p. (Notas de Aula)

RODRIGUES, G.V., MARCHETTO O., **Apostila Análises térmicas**, Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina (sem data).



RUDEK JUNIOR, R ; COSTACURTA, R. F.; BAIÃO, M. R **Solução para substituição de tetos fixos em tanques sujeitos à corrosão, com uso do aço inoxidável**, Petrobras/UN-REPAR.

SANT'ANNA, J.P. **Biodiesel alimenta motor da economia**. Química e Derivados. São Paulo, [www.quimica.com.br/revista/qd414/biodiesel3.htm](http://www.quimica.com.br/revista/qd414/biodiesel3.htm), abril de 2003. V. 414.

SKOOG, A.D.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, S. A. **Composição química dos aços**, Ed. Edgar Blucher, São Paulo, 1989.

STOUT, K. J. The development of methods for the characterization of roughness in 3 dimensions. Comission of the european communities, BCR-3374/1/0/170 90 2, 1993.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R., **Triglycerides-based diesel fuels**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 4, p. 111-133, 2000.

SPINELLI, D. J. C., **Testes de corrosão**, SurTec do Brasil Ltda, Abril/2000.

TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion Science and Technology**. CRC Press, USA, 1998, 406p.

VALLE, P.W.A.; COSTA, M. A.; SILVA, P. S. C.; **Bioenergia – Cadeia Produtiva e Co-produtos em Minas Gerais**. Instituto de Estudos Pró-cidadania/SECTES, 2009.

VIANI, R.; BRAZ-FILHO, R.; **Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos**. Química. Nova, 1996, 19, 400.

VILAS BOAS, M. A.; **Aproveitamento de resíduos de macaúba para produção de carvão vegetal**. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, UFLA, Lavras; 2008. p. 963-969.

## **8. Relevância do trabalho**

A introdução do biodiesel, derivado de óleos vegetais e de gordura animal, na matriz energética do Brasil e do mundo, favoreceu um leque de pesquisas voltadas para produção, qualidade, aplicação, dentre outras, deste biocombustível.

O estudo da corrosão de aços carbono sem elementos de liga quando em contato com os óleos e gorduras de origem, seus biodieseis, com o diesel e com este aditivado com os biodieseis é importante para avaliar a durabilidade de reservatórios encontrados comercialmente para estocagem de combustíveis. Estes aços são muito mais baratos que os aços resistentes à corrosão.

Se o aço carbono sem elementos de liga são resistentes ao contato com estas amostras, não há necessidade de estocá-los em tanques de aço inox, por exemplo, o que elevaria os custos da sua produção.

## **9. Trabalhos futuros**

- Comparar os resultados obtidos neste trabalho com resultados obtidos para álcool combustível.
- Correlacionar os resultados do teste de corrosão acelerada com os resultados obtidos em testes de imersão estática.
- Avaliar a corrosão microbiana do aço carbono em contato com as mesmas amostras combustíveis.

## APÊNDICE I

Matriz	Amostras	log $\Delta\%$ teor de água	índice de peróxido (meq/kg amostra)	$\Delta\%$ índice de peróxido	log $\Delta\%$ índice de peróxido	índice de acidez (mg KOH/g amostra)	$\Delta\%$ índice de acidez	log $\Delta\%$ índice de acidez
macaúba	OM	2,3	14,9	22	1,3	21,60	63	1,8
	OMO		18,2			35,20		
	B100M	2,7	18,4	67	1,8	3,70	641	2,8
	B10MO		30,8			27,40		
	B5M	1,4	3,9	428	2,6	0,20	400	2,6
	B5MO		20,6			1,00		
soja	OS	2,6	7,4	255	2,4	0,20	12650	4,1
	OSO		26,3			25,50		
	B100S	2,7	16,1	77	1,9	0,01	215900	5,3
	B100SO		28,5			21,60		
	B5S	1,8	2,8	643	2,8	0,20	1000	3,0
	B5SO		20,8			2,20		
pinhão-manso	OP	2,8	33,6	26	1,4	0,10	33900	4,5
	OPO		42,5			34,00		
	B100P	3,3	7,9	333	2,5	3,00	1067	3,0
	B100PO		34,2			35,00		
	B5P	2,1	6,5	215	2,3	0,10	2600	3,4
	B5PO		20,5			2,70		
diesel	D	2,0	1,1	255	2,4	0,10	500	2,7
	DO		3,9			0,60		

## APÊNDICE II

Matriz	Amostras	viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	log viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Δ% viscosidade	log Δ% viscosidade	massa especi- fica (kg/cm <sup>3</sup> )	Δ% massa especifica
macaúba	OM	35,97	1,6	683	2,8	911,7	5,4
	OMO	281,53	2,4				
	B100M	4,56	0,7	221	2,3	873,4	4,9
	B100MO	14,65	1,2				
	B5M	4,16	0,6	5	0,7	863,5	0,7
	B5MO	4,35	0,6				
soja	OS	31,43	1,5	2139	3,3	919,5	6,6
	OSO	703,66	2,8				
	B100S	4,62	0,7	356	2,6	882,7	6,4
	B100SO	21,04	1,3				
	B5S	4,04	0,6	15	1,2	863,9	0,8
	B5SO	4,65	0,7				
pinhão-manso	OP	35,54	1,6	1133	3,1	915,5	6,3
	OPO	438,11	2,6				
	B100P	4,46	0,6	224	2,4	876,8	6,3
	B100PO	14,45	1,2				
	B5P	4,08	0,6	11	1,0	863,5	0,7
	B5PO	4,52	0,7				
diesel	D	4,06	0,6	5	0,7	862,5	0,4
	DO	4,28	0,6				

L937a

Luciano, Milene Adriane.

Avaliação da corrosão do aço carbono ASTM A-36 quando em contato com biodiesel de variadas matrizes e diesel aditivado com 5% de biodiesel [manuscrito] / Milene Adriane Luciano. – 2011.  
xii, 100 f., enc. : il.

Orientador: Geralda Cristina Godoy.

Co-orientadora: Vânia M. Duarte Pasa

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.81-84

Inclui apêndices

1. Engenharia Metalúrgica – Teses. 2. Engenharia de Minas – Teses. 3. Aço-carbono – Corrosão - Teses. 4. Ciência dos materiais – teses. 5. Biodiesel – Teses. I. Godoy, Geralda Cristina. II. Pasa, Vânia Márcia Duarte. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)