



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CAMPUS CARAÚBAS
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

FERNANDA BEATRIZ AIRES DE FREITAS

**ESTUDO DA CORROSÃO EM PISTÃO DE MOTOR DIESEL POR BIODIESEL DE
SOJA E SUAS MISTURAS**

CARAÚBAS – RN

2016

FERNANDA BEATRIZ AIRES DE FREITAS

**ESTUDO DA CORROSÃO EM PISTÃO DE MOTOR DIESEL POR BIODIESEL DE
SOJA E SUAS MISTURAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), como parte dos requisitos para obtenção do Título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins.

Co-orientador: Prof. Dr. André Moreira de Oliveira.

CARAÚBAS – RN

2016

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

F862 Freitas, Fernanda Beatriz Aires de.
Estudo da corrosão em pistão de motor diesel por biodiesel de soja e suas misturas / Fernanda Beatriz Aires de Freitas. - 2016.
102 f. : il.

Orientador: Daniel Freitas Freire Martins.
Co-orientador: André Moreira de Oliveira.

Monografia (graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e Tecnologia, 2016.

1. Óleo de soja. 2. Biodiesel. 3. Corrosão. 4. Motor de ciclo diesel. 5. Pistão. I. Martins, Daniel Freitas Freire , orient. II. Oliveira, André Moreira de, co-orient. III. Título.

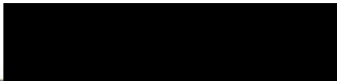
O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

FERNANDA BEATRIZ AIRES DE FREITAS

**ESTUDO DA CORROSÃO EM PISTÃO DE MOTOR DIESEL POR BIODIESEL DE
SOJA E SUAS MISTURAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), como parte dos requisitos para obtenção do Título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

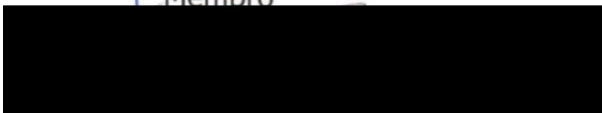
APROVADO EM: 11/11/2016



Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins
Presidente



Prof^a. Me. Ana Cláudia de Melo Caldas Batista
Membro



Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira
Membro

*Aos grandes amores da minha vida, meus
irmãos, por sempre acreditarem em mim e
pelo amor sem limites.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida, pelo caminho que pude traçar até aqui e por todas as pessoas que pude conhecer e conviver.

À minha família, por todo amor, compreensão e apoio.

Ao meu orientador, prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins, pela orientação, oportunidade, confiança, lições de vida e amizade, que foram fundamentais para minha formação acadêmica e acima de tudo para meu crescimento pessoal.

Ao Grupo de Pesquisa em Química Ambiental e Tecnológica, por toda ajuda, companheirismo e por se tornarem minha segunda família.

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) pela oportunidade de realização deste trabalho e todos os seus funcionários.

À Alex Silva, Bruno Fernandes e Jairo pela ajuda na realização de algumas análises e Raphael pela ajuda em desenho.

À todos os amigos desde a infância, em especial, Barbara, Éllen, Isabela, Jaynne, Lorena, Rayslane, Shainey, e Thaize, por todos os momentos vividos e paciência. Ao meu grande amigo Galdencio Moraes, por está ao meu lado em todos os momentos de minha vida e minha amiga Layane Érica, por todo apoio, confiança e amizade verdadeira.

Aos grandes amigos que a UFERSA me deu que irei levar para vida toda, em especial Arthur Batista, por está ao meu lado desde o primeiro momento nessa instituição e me ajudar sempre que preciso, além de me apoiar em tudo e sempre confiar nas minhas decisões.

A duas pessoas que me ajudaram muito em todos esses meses de estudo e antes disso também, Myrelle Câmara e Anderson Millano, meus companheiros de laboratório, de conversas, de greve, férias. Pessoas que serei sempre grata por tudo que fizeram e fazem por mim.

Aos JUAPODI (Anderson, Aeferson, Arthur, Enilson, Helder, Isnara, Italo e Laynara) que além de amigos se tornaram verdadeiros irmãos, companheiros de todas as horas.

Aos “Malucos da UFERSA” (Alexandre, Anderson, Dennys, João, Marcos, Tulio, Hallyson e Webert) por todos os momentos, ensinamentos, e amizade durante esse período.

À Toinho Fernandes, pessoa maravilhosa e prestativa, que foi fundamental na realização deste trabalho e a toda a sua família, pessoas que quero sempre por perto.

Aos demais amigos e colegas, por todos os momentos que vivemos juntos.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho e para que eu chegasse até aqui.

“A persistência é o melhor caminho para o
êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

O alto custo de energia e a crescente preocupação com a dependência de combustíveis fósseis têm levado diversos países a buscar fontes renováveis de energia que sejam menos poluentes e com a mesma eficiência dos derivados de petróleo. Nesse âmbito, se destaca o biodiesel, uma fonte de energia limpa, renovável e bastante promissora, que atualmente já está sendo adicionada em pequenas quantidades no diesel comercial, usados em motor de ciclo diesel. Entretanto, é necessário avaliar diversos fatores, para que a quantidade do biodiesel no diesel seja aumentada, dentre eles as propriedades físico-químicas do biodiesel e suas misturas com o diesel comercial, para que estejam conforme especificação da Agência Nacional de Petróleo (ANP), além da corrosão que o mesmo pode causar aos constituintes do motor, quando em contato. Assim, este trabalho teve como objetivo principal verificar a existência de processo corrosivo em pistão do motor diesel quando em contato com diesel comercial, biodiesel e suas misturas, em diferentes proporções e temperaturas. Para isto, inicialmente realizou-se a síntese do biodiesel e as caracterizações físico-químicas do mesmo. Posteriormente, obteve-se quarenta e quatro corpos de prova os quais foram imersos no biodiesel puro (B100) e suas misturas com diesel comercial nas proporções de 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%, e em diferentes temperaturas. Após os testes de imersão, foi calculada a taxa de corrosão presente e análise dos corpos de prova com o auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que foram analisadas por meio do programa ImageJ. Dessa forma, concluiu-se que o biodiesel sintetizado estava com as propriedades dentro dos limites estabelecidos pela ANP, que a corrosão no material que compõe o pistão do motor no período estudado foi baixa para todas as misturas utilizadas. Sendo assim, sugere-se que o biodiesel obtido neste trabalho e suas respectivas misturas são viáveis como fontes alternativas renováveis para serem aplicados como combustíveis em motores do ciclo diesel.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de soja, Biodiesel, Corrosão, Motor de ciclo diesel, Pistão.

ABSTRACT

The high cost of the power supply and the growing concern with the dependence on fossil fuels has led several countries to seek renewable energy sources that being less pollutants and with the same efficiency of the derivatives of petroleum. In this scope, it stands out the biodiesel, a clean energy source, renewable and enough promising, that is already being added in small quantities in the commercial diesel, used in diesel cycle engine. However, it is necessary to evaluate several factors for that amount of the biodiesel in the diesel be increased, among them the properties physiochemical of the biodiesel and their mixtures with commercial diesel, for that being according specification of the Agência Nacional de Petróleo (ANP), beyond of the corrosion that the same can cause to constituents of the engine, when in contact. Thus, this study has as main objective to verify the existence of the corrosive process in piston of the diesel engine when in contact with commercial diesel, biodiesel, and its mixtures, in different proportions and temperatures. For this, initially accomplished the biodiesel synthesis and the characterizations physiochemical of the same. Posteriorly, got it forty-four samples, which were immersed in the pure biodiesel (B100) and its mixtures with commercial diesel in the proportions of 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 90% in different temperatures, after the immersion tests, it was calculated the corrosion rate present and analysis of the samples with the help of the scanning electron microscopy (MEV), that were analyzed through of the ImageJ program. In this way, it concluded that the synthesized biodiesel was with properties within of the limits settled down by ANP, that the corrosion in the material that consists the engine piston in the period studied was low for each one of the used mixtures. Therefore, it suggests that the biodiesel got in this study and its respective mixtures are viable as alternative renewable sources for being applied as fuels in diesel cycle engines.

KEYWORDS: Soy oil, Biodiesel, Corrosion, Diesel cycle engines, Piston.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões barris/dia) – 2014...	22
Figura 2 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.	25
Figura 3 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (Perfil nacional).....	25
Figura 4 - Soja	26
Figura 5 - Produção mundial de soja.....	27
Figura 6 - Reação Geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo.....	29
Figura 7 - Etapas da reação de transesterificação.....	30
Figura 8 - Esquema do perfil cinético da transesterificação de um triglicerídeo.	31
Figura 9 - Pontos mortos do motor Diesel.....	32
Figura 10 - Esquema dos quatro tempos do motor Diesel.....	32
Figura 11 - Curso do pistão	33
Figura 12 - Pistão do motor	34
Figura 13 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.	48
Figura 14 - Agitação.....	52
Figura 15 - Biodiesel + glicerina	53
Figura 16 - Fluxograma	54
Figura 17 - Esquema ilustrativo para mistura biodiesel e diesel comercial (B7).....	55
Figura 18 - Corpo de prova.	60
Figura 19 - Amostras submetidas a temperatura controlada	61
Figura 20 - Amostras submetidas a temperatura ambiente.	61
Figura 21 - TG/DTG do óleo de soja.	66
Figura 22 - TG/DTG do biodiesel de soja.....	67
Figura 23 - Taxa de corrosão (mpy) – Temperatura ambiente.....	73

Figura 24 - Taxa de corrosão (mpy) – Temperatura controlada.....	73
Figura 25 - Taxa de corrosão (mm/ano) – Temperatura ambiente.....	74
Figura 26 - Taxa de corrosão (mm/ano) – Temperatura controlada.....	74
Figura 27 - Amostra inicial. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	93
Figura 28 – B7 – Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	93
Figura 29 - B7 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	94
Figura 30 - B10 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	94
Figura 31 - B10 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	94
Figura 32 - B20 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	95
Figura 33 - B20 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	95
Figura 34 - B30 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	95
Figura 35 - B30 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	96
Figura 36 - B40 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	96
Figura 37 - B40 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	96
Figura 38 - B50 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	97
Figura 39 - B50 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	97
Figura 40 - B60 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	97
Figura 41 - B60 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	98
Figura 42 - B70 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	98
Figura 43 - B70 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	98
Figura 44 - B80 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	99
Figura 45 - B80 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	99
Figura 46 - B90 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	99
Figura 47 - B90 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	100
Figura 48 - B100 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.	100
Figura 49 - B100 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Número de iodo e composição química em ácidos graxos de algumas materias-primas para a produção de biodiesel.....	24
Tabela 2 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em maio de 2016.	26
Tabela 3 - Principais problemas e falhas em motores dieseis que utilizam o biodiesel como combustível.....	38
Tabela 4 - Especificação do Biodiesel.....	43
Tabela 5 - Reagentes utilizados nas análises e seus respectivos fabricantes.....	50
Tabela 6 - Equipamentos utilizados para a realização das análises seguidos da marca e modelo.	50
Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos determinados para o óleo de soja.....	63
Tabela 8 - Perdas de massa para o óleo de Soja.	66
Tabela 9 - Perdas de massa para o Biodiesel de Soja.	67
Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do biodiesel de soja.	68
Tabela 11 - Propriedades físico-químicas das misturas biodiesel/diesel comercial.	71
Tabela 12 - Poros temperatura ambiente e controlada.....	77
Tabela 13 - Perda de massa na temperatura ambiente.....	87
Tabela 14 - Perda de massa na temperatura controlada.....	88
Tabela 15 - Área temperatura ambiente.....	89
Tabela 16 - Área temperatura controlada.	90
Tabela 17 - Taxa de corrosão (mpy) - TA	91
Tabela 18 - Taxa de corrosão (mpy) - TC	91
Tabela 19 - Taxa de corrosão (mm/ano) - TA	92
Tabela 20 - Taxa de corrosão (mm/ano) - TC	92

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Especificação do óleo diesel B8 a B30.	101
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL – Ácidos graxos livres.

AIE – Agência Internacional de Energia.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

B2 – Diesel com 2% de biodiesel.

B5 – Diesel com 5% de biodiesel.

B7 – Diesel com 7% de biodiesel.

B10 – Diesel com 10% de biodiesel.

B20 – Diesel com 20% de biodiesel.

B30 – Diesel com 30% de biodiesel.

B40 – Diesel com 40% de biodiesel.

B50 – Diesel com 50% de biodiesel.

B60 – Diesel com 60% de biodiesel.

B70 – Diesel com 70% de biodiesel.

B80 – Diesel com 80% de biodiesel.

B90 – Diesel com 90% de biodiesel.

B100 – Biodiesel puro.

CO – Monóxido de carbono.

d – Densidade.

DTG – Análise termogravimétrica derivada.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

HC – Hidrocarboneto.

IA – Índice de acidez.

IS – Índice de saponificação.

KOH – Hidróxido de potássio.

M1 – Mês 1.

M2 – Mês 2.

M3 – Mês 3.

M4 – Mês 4.

M5 – Mês 5.

M6 – Mês 6.

M7 – Mês 7.

M8 – Mês 8.

M9 – Mês 9.

M10 – Mês 10.

Máx. – Máximo.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

Mín. – Mínimo.

mm/ano – Milímetro por ano.

mpy – Milésimo de polegada por ano.

NaOH – Hidróxido de sódio.

PMI – Ponto morto inferior.

PMS – Ponto morto superior.

RCF – Relativa força centrífuga.

TA – Temperatura ambiente.

TC – Temperatura controlada.

TG – Análise termogravimétrica.

TU – Teor de umidade.

VCC – Viscosidade cinemática.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3 REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1 Situação energética atual	22
3.2 Biodiesel como uma alternativa para a matriz energética atual	23
3.3 Matéria prima	24
3.3.1 Soja.....	26
3.4 Processo de produção do biodiesel	28
3.4.1 Reação de transesterificação.....	29
3.5 Motor diesel.....	31
3.5.1 Pistão	33
3.6 Alumínio e suas ligas	34
3.7 Utilização do biodiesel em motores	35
3.7.1. Vantagens do uso do biodiesel em motores de combustão interna.....	36
3.7.2 Precauções de uso	37
3.8 Corrosão	38
3.8.1 Mecanismo de corrosão	39
3.8.2 Formas de corrosão.....	40
3.9 Corrosão ocasionada por combustíveis e bicom bustíveis	41
3.10 Propriedades físico – químicas do biodiesel.....	42
3.10.1 Água e sedimentos.....	45
3.10.2 Sódio e potássio	45

3.10.3 Massa específica	45
3.10.4 Teor de umidade	45
3.10.5 Índice de acidez	45
3.10.6 Índice de saponificação	46
3.10.7 Ponto de fulgor e combustão	46
3.10.8 Viscosidade.....	46
3.11 MEV	47
3.12 Análise termogravimétrica	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 Materiais.....	50
4.2 Métodos	51
4.2.1. Síntese do biodiesel	51
4.2.2 Determinação da taxa de conversão	54
4.2.3 Preparação das misturas Biodiesel/diesel	55
4.2.4 Caracterização físico-química do óleo de soja, biodiesel e misturas (Biodiesel/diesel) ..	55
4.2.4.1 Água e sedimentos	55
4.2.4.2 Sódio e potássio	56
4.2.4.3 Massa específica.....	56
4.2.4.4 Teor de umidade.....	56
4.2.4.5 Índice de acidez.....	57
4.2.4.6 Índice de saponificação	57
4.2.4.7 Ponto de fulgor e combustão.....	58
4.2.4.8 Viscosidade	58
4.2.4.9 Ácidos graxos livres.....	59
4.2.5 Obtenção das amostras	60
4.2.6 Ensaio de imersão	60

4.2.7 Taxa de corrosão.....	61
4.2.8 Densidade do metal	62
4.2.9 Análise de Microscopia Eletrônica de varredura.....	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 Propriedades físico-químicas do óleo de soja.....	63
5.2 Síntese do biodiesel e Determinação da Taxa de conversão	65
5.3 Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico	68
5.4 Propriedades físico-químicas das misturas biodiesel/diesel	70
5.5 Ensaio de imersão	72
5.6 Taxa de corrosão.....	72
5.7 - Análise por microscópio eletrônico de varredura	76
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
8. APÊNDICE A – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES	87
9. APÊNDICE B – RESULTADOS DO MEV	93
10. ANEXO.....	101

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis apresentam grande importância na matriz energética brasileira, já que os mesmos são utilizados em vários segmentos da sociedade. Tal fato é comprovado pela produção de derivados de petróleo no ano de 2014, que chegou a 140.855 milhões de m³ desses produtos, segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Porém, alguns fatores, como questões energéticas, ambientais, entre outros, têm levado a se buscar fontes renováveis de combustíveis, menos poluentes e com a eficiência dos derivados de petróleo. Nesse contexto, o Brasil iniciou pesquisas sobre o tema, desde a década de 20, para a produção do biodiesel (VALENTE, 2007).

O biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel) (EMBRAPA, 2008).

O uso de óleo vegetal no motor diesel não é uma novidade. As primeiras experiências com motores de combustão por compressão foram conduzidas com óleo de amendoim. Em 1900, o inventor do motor diesel, Rudolf Diesel, conduziu um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris com uso do óleo de amendoim, mas o desenvolvimento dos derivados de petróleo e a ampla oferta de combustíveis de origem fóssil tornaram essa alternativa desinteressante do ponto de vista econômico. Em 1937, o cientista belga G. Chavenne descobriu e patenteou o processo de transesterificação, o qual diminuía a viscosidade do óleo vegetal e melhorava seu processo de combustão no interior do motor (KNOTHE, 2001). Assim, o nome “biodiesel” foi dado ao óleo vegetal transesterificado para descrever seu uso como combustível em motores do ciclo diesel (CERBIO, 2006).

O uso do biodiesel permite controlar as emissões de poluentes, aumentar a eficiência e substituir o combustível de origem fóssil, o que é promissor para a investigação voltada ao aperfeiçoamento dos motores diesel. Por isso, o estudo da substituição parcial do óleo diesel por combustíveis renováveis é de grande relevância, sendo o biodiesel uma alternativa promissora para tal substituição (BUENO, 2006).

Do ponto de vista econômico, o biodiesel apresenta grande viabilidade, visto que pode ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional, além de gerar empregos e renda nas regiões mais carentes, desenvolvendo assim o setor primário (SANTOS, 2010).

Levando em consideração as questões ambientais, a utilização do biodiesel em motores de combustão interna, resultara em uma redução de emissões de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono, sulfatos, compostos aromáticos e materiais particulados. Efeito que aumenta de acordo com a quantidade de biodiesel na mistura com o diesel, sendo que no biodiesel puro a redução é ainda maior (CORTEZ et al., 2008). Além disso, a adição do biodiesel em proporções acertadas na mistura do combustível traz benefícios quanto ao desempenho no motor e ao consumo específico de combustível (BUENO, 2006).

Entretanto, mesmo a utilização desses combustíveis sendo melhor do ponto de vista ambiental, quando em contato com materiais metálicos, constituintes do motor, podem provocar a corrosão dos mesmos, trazendo enormes prejuízos econômicos.

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia (GENTIL, 2007). Assim, se faz necessário o estudo dos processos corrosivos, principalmente quando a mesma está relacionada ao uso de combustíveis, o que gera perdas econômicas significativas.

Em motores de ciclo diesel, por exemplo, tem-se a corrosão do pistão do motor, que possui grande importância para seu funcionamento, já que tem por função a transmissão de força por meio de um movimento alternativo devido a pressão interna dos gases em expansão para o virabrequim, através do pino e da biela, dando movimento ao motor (ROLIM et al, 2007).

Nesse âmbito, surge a necessidade de estudos referentes aos processos corrosivos em motores a diesel, para que se possa utilizar o biodiesel, uma fonte de energia limpa, renovável e muito promissora, sem que tenham perdas significativas para os mesmos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Verificar a existência de processo corrosivo em pistão do motor diesel quando em contato com diesel comercial, biodiesel e suas misturas, em diferentes proporções e temperaturas.

2.2 Objetivos específicos

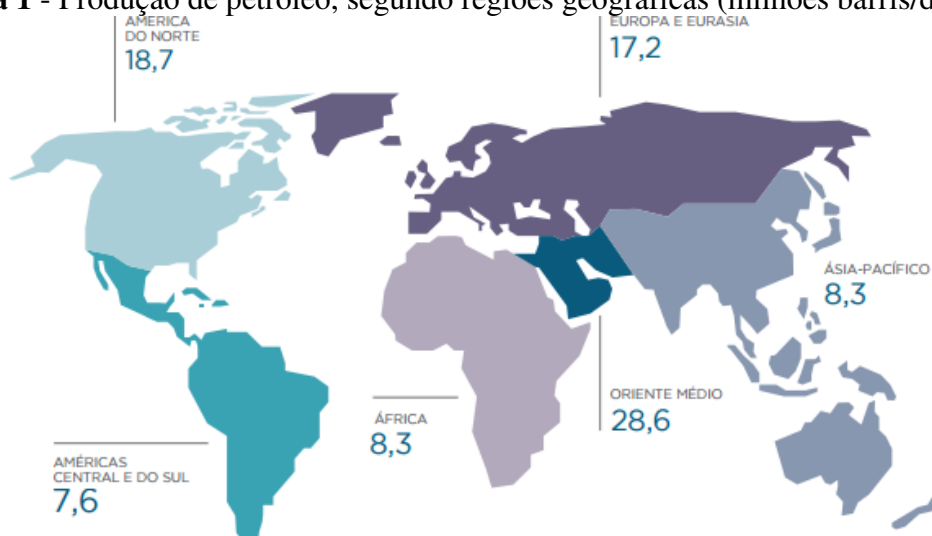
- a) Sintetizar o biodiesel a partir do óleo de soja pela reação de transesterificação;
- b) Determinar a taxa de conversão do óleo em biodiesel através de análise termogravimétrica;
- c) Caracterizar através de parâmetros físico-químicos o diesel comercial, o biodiesel e suas misturas;
- d) Realizar testes de imersão dos corpos de prova no diesel comercial, biodiesel e suas misturas à temperatura ambiente (aproximadamente 30°C) e com aquecimento (aproximadamente 100°C) durante 10 meses;
- e) Determinar a taxa de corrosão nos corpos de prova a cada 30 dias e ao final dos 10 meses;
- f) Realizar análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos de prova no início ao final dos 10 meses de experimento;
- g) Determinar o número de poros nos corpos de prova.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Situação energética atual

O sistema energético global é dominado pelos combustíveis, fato que pode ser comprovado pelo volume de petróleo produzido no mundo em 2014, que chegou a 88,7 milhões de barris/dia (Figura 1), onde se destaca o oriente médio com a maior produção de petróleo, atingindo o valor de 28,6 milhões de barris/dia.

Figura 1 - Produção de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões barris/dia) – 2014



Fonte: BP Statistical Review of World Energy 2015: ANP/SDP

Além disso, a utilização do petróleo apresenta uma das maiores causas da poluição do ar, onde sua queima contribui para o efeito estufa (FARIAS, 2011). Dessa forma, diversas pesquisas mostram fontes alternativas que podem competir com as existentes e que possui energia de alta qualidade. Sendo uma delas a biomassa, que pode ser usada como combustível. Já que tem origem em resíduos sólidos urbanos, como animais, vegetais, industriais e florestais, sendo voltada para fins energéticos, fazendo uso desses vários resíduos para geração de fontes alternativas de energia (CORTEZ et al., 2008).

Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE) em aproximadamente 20 anos cerca de 30% do total de energia consumida pela humanidade será oriunda de fontes renováveis, valor que hoje apresenta 14% da energia produzida no mundo, onde a biomassa tem 11,4% na participação da oferta (Ministério de Minas e Energia, 2004).

Pesquisas apresentam uma crescente participação da biomassa para fins energéticos, na matriz energética mundial, estimando-se que até 2050 a biomassa disponível deve dobrar (FISCHER, 2001). Onde se destaca combustíveis oriundos da agricultura, como o biodiesel.

3.2 Biodiesel como uma alternativa para a matriz energética atual

O biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, sendo produzido por fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (Fritura) (KUCEK, 2004). É definido pela Lei nº 11.097, de janeiro de 2005 como sendo 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 parcialmente ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

É regulamentado no Brasil pela Lei nº 11.097, de janeiro de 2005, que além de tratar da regulação no mercado, dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera a lei do petróleo e ainda trata da fiscalização. A partir da publicação desta lei, a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX).

Com isso a ANP edita normas de especificação do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel, promove a adaptação das normas regulatórias e ainda realiza leilões, onde é possível fazer a comercialização do biodiesel, assim as distribuidoras e refinarias adquirem o combustível para misturar ao diesel mineral. Desde novembro de 2014, todo diesel comercializado no Brasil passou a ter 7% de biodiesel, mistura essa denominada óleo diesel B7.

Essa contínua elevação do percentual de adição do biodiesel no diesel mostra o sucesso que esta fonte está fazendo no Brasil, já que o “Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros”(ANP, 2016).

Segundo o National Biodiesel Board - NBB, órgão responsável pela implementação do Biodiesel nos Estados Unidos, o Brasil tem condições de substituir a demanda anual de óleo diesel em pelo menos 60%, liderando assim a produção de Biodiesel (BIODIESELBR, 2016).

A ANP (2016) ainda afirma que a produção e o uso do biodiesel no Brasil proporciona desenvolvimento ambiental, econômico e social, trazendo redução das importações de óleo

diesel e assim gerando divisas para o País. Reduzindo as principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo. Melhorando a economia local e regional, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Desta forma, muitas famílias são beneficiadas com a ampliação do mercado do biodiesel, principalmente os agricultores das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. Onde destaca-se algumas espécies vegetais, que são elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-mansão.

3.3 Matéria-prima

Existem diversas opções de fontes de matéria-prima para produção dos combustíveis renováveis, nas quais se destacam os óleos vegetais, gorduras de animais, óleos usados e gorduras residuais (CANDEIA, 2008). Entretanto, segundo Kucek 2004, para a produção do biodiesel não se pode utilizar qualquer óleo vegetal, devido algumas propriedades não ideais presentes em alguns tipos de óleos, como elevado índice de iodo, tornando o biocombustível inadequado para utilização direta em motores de ciclo diesel (Tabela 1).

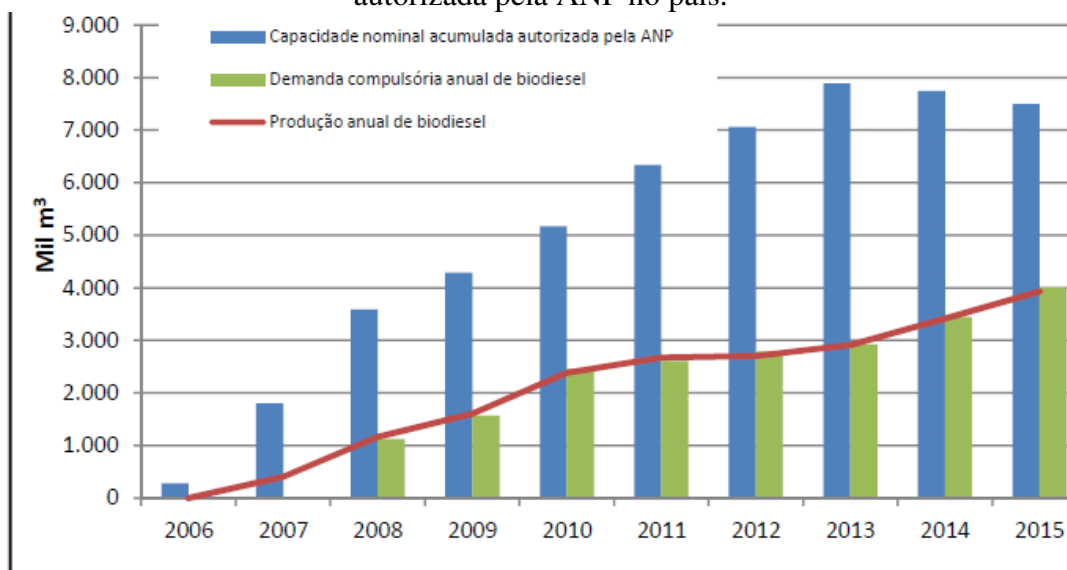
Tabela 1- Número de iodo e composição química em ácidos graxos de algumas materias-primas para a produção de biodiesel

FONTE	IODO							
		Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Sebo bovino	38-46	-	2,0	29,0	24,5	44,5	-	-
Banha suína	46-70	-	-	24,6	15,0	50,4	10,0	-
Côco	8-10	45,0	20,0	5,0	3,0	6,0	-	-
Oliva	79-88	-	-	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	83-100	-	-	8,5	6,0	51,6	26,0	-
Algodão	108-110	-	-	23,4	-	31,6	45,0	-
Milho	111-130	-	-	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Flax	173-201	-	3,0	6,0	-	-	74,0	17,0
Soja	137-143	-	-	11,0	2,0	20,0	64,0	3,0

Fonte: Kucek, 2004

Segundo a Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (2016), existe atualmente 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no País, o que corresponde a 19.976,81 m³/dia. E ainda possui duas plantas de biodiesel autorizadas para o aumento da capacidade de produção, que elevará em 12,59% da capacidade atual, que a cada ano aumenta (Figura 2) (ANP, 2016).

Figura 2 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.

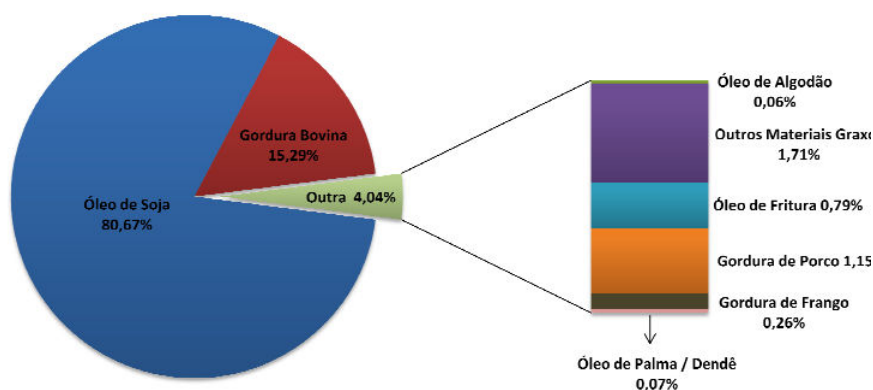


Fonte: Boletim mensal ANP, junho de 2016

Segundo a ANP, através do boletim mensal do biodiesel, publicado em maio de 2016, das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, a que apresenta maior destaque é o óleo de soja, visto que apresenta uma porcentagem de 80,67%, enquanto que a gordura bovina apresenta 15,29% (Figura 3). Ainda se faz necessário analisar estes valores por região, já que a produção irá variar em cada uma delas, nesse âmbito o óleo de soja tem maior produção na região centro-oeste (Tabela 2).

Figura 3 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (Perfil nacional).

maio/2016



Fonte: Boletim mensal ANP, junho de 2016

Tabela 2 - Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em maio de 2016.

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja		68,41%	91,26%	36,41%	77,82%
Gordura Bovina		31,21%	6,66%	47,99%	16,88%
Óleo de Algodão			0,13%		
Outros Materiais Graxos			1,74%	1,56%	2,10%
Óleo de Fritura usado		0,04%	0,07%	10,09%	0,12%
Gordura de Porco			0,07%	0,16%	3,07%
Gordura de Frango				3,61%	
Óleo de Palma / Dendê		0,34%	0,06%	0,18%	

Fonte: Boletim mensal ANP, junho de 2016

Assim, o óleo de soja se trata da principal matéria-prima produzida em escala industrial para obtenção do biodiesel. Apresentando o maior potencial para servir de modelo ao desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel (KUCEK, 2004).

3.3.1 Soja

A soja (Figura 4) é um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece. Seu cultivo originou-se na região leste da China, passando por uma evolução entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas desta região. Sua importância era tanta, que os chineses a consideravam como um grão sagrado (CANDEIA, 2008).

Figura 4 - Soja

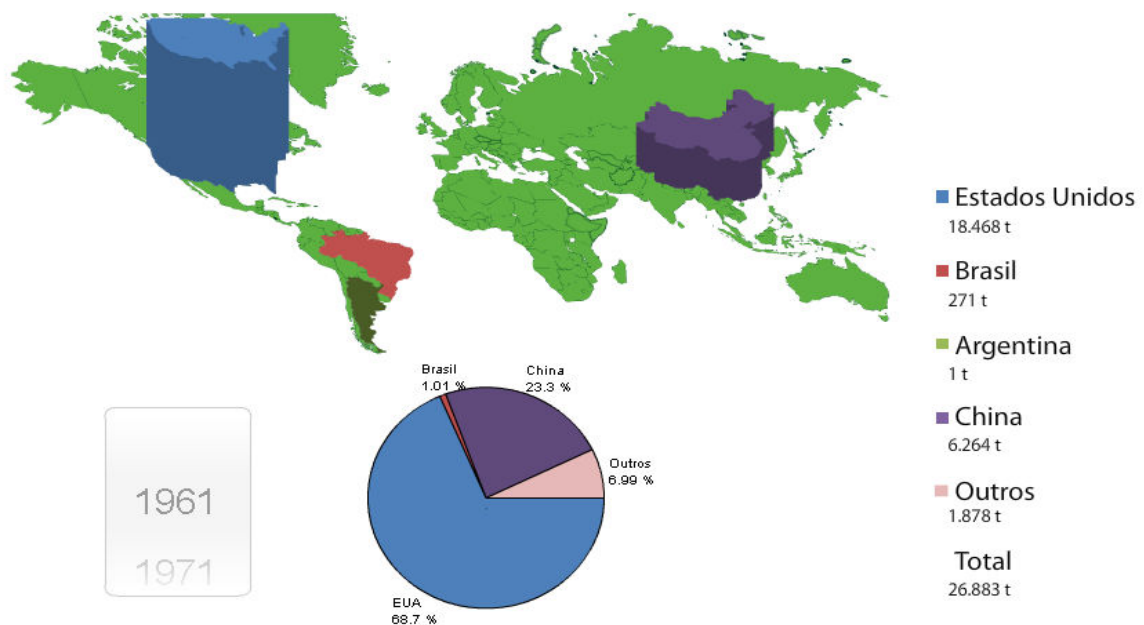


Fonte: Portal do agronegócio, 2016.

A produção da soja se limitava à China até aproximadamente 1894. Sendo introduzida na Europa no final do século XV. Apenas na segunda década do século XX, que o teor de óleo e proteína do grão começou a despertar o interesse das indústrias mundiais (EMBRAPA, 2008).

No Brasil, o interesse por este grão só surgiu no final da década de 60, quando começaram a enxergar a soja como um produto comercial. Nesta época, a soja surgiu apenas como uma opção de verão, já que o trigo era a principal cultura do Sul do Brasil. Porém, em 1996 a soja passou de uma opção para uma necessidade estratégica, com produção de 500 mil toneladas no País. Assim, o país começou a investir em tecnologia para adaptação da cultura às condições brasileiras, processo liderado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2008). Atualmente, os líderes mundiais na produção mundial de soja (Figura 5) são os Estados Unidos, Brasil, Argentina, China.

Figura 5 - Produção mundial de soja



Fonte: EMBRAPA, 2008.

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a soja é uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. E seu grão tem sido componente essencial na fabricação de rações animais e na alimentação humana por milênios. Cultura que

pode ser usada como alternativa na produção de biodiesel, que tem a capacidade de reduzir em 78% emissões de gases causadores do efeito estufa.

Devido a grandeza do agronegócio da soja no Brasil, a mesma apresenta o maior potencial para servir de modelo ao desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel, tendo capacidade de atender a demanda nacional pelo produto para utilização em combustíveis (KUCEK, 2004).

3.4 Processo de produção do biodiesel

O biodiesel é produzido baseado na reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos dos óleos são transformados em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, de acordo com a reação a seguir (DANTAS, 2006):



Após a fase de transesterificação é obtido uma massa reacional final constituída por duas fases: um éster (biodiesel) e glicerina, que é bastante valorizada no mercado de sabões. Essas duas fases são separadas pelo processo de decantação ou centrifugação (PARENTE, 2003).

Para sua produção se faz necessária a escolha da matéria-prima a ser utilizada, bem como o catalisador e álcool. A escolha da matéria-prima depende de vários fatores, dentre eles destacam-se a disponibilidade, custo, propriedades de armazenamento, bem como o desempenho enquanto combustível. Dentre as matérias-primas mais utilizadas tem-se os óleos vegetais refinados, porém é necessário analisar os fatores já mencionados anteriormente (KNOTHE et al., 2006). Os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos de sódio e hidróxidos de potássio (DANTAS, 2006). Já na escolha do álcool, a reação por metanol é mais vantajosa que a reação por etanol, no ponto de vista técnico e econômico (PARENTE, 2003).

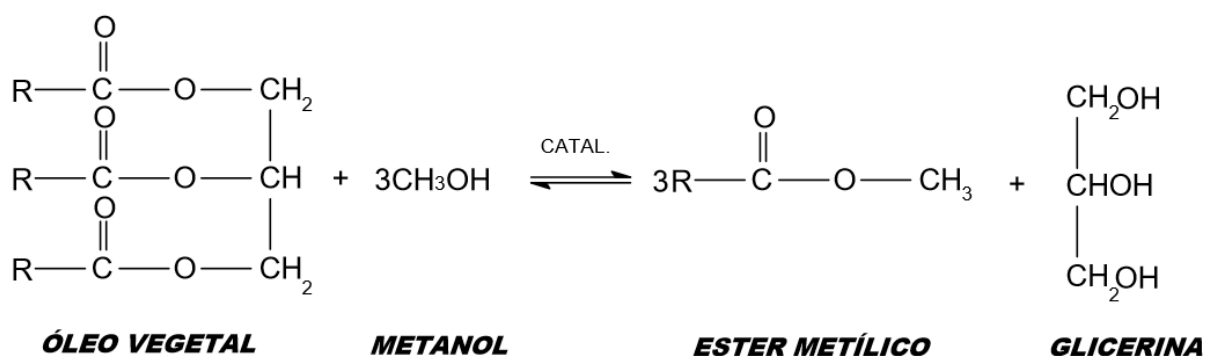
Na formação das duas fases, temos que a fase mais pesada é a composta por glicerina bruta, contendo o excesso de álcool que foi utilizado, água e impurezas provenientes da matéria prima, sendo esta a fase que fica na parte inferior. A fase menos densa, é composta de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, além dos excessos reacionais de álcool e de outras impurezas, sendo esta o biodiesel, fase que fica na parte superior no processo de separação de fases (PARENTE, 2006).

Posteriormente é feita a separação das fases, onde a glicerina bruta é separada da fase do éster (biodiesel). O éster que é obtido passa por um processo de lavagem, resultando, assim, no biodiesel, o qual para ser utilizado comercialmente deve estar de acordo com as especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3.4.1 Reação de transesterificação

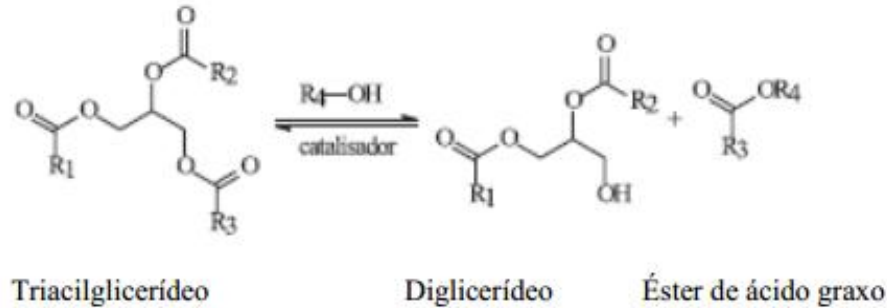
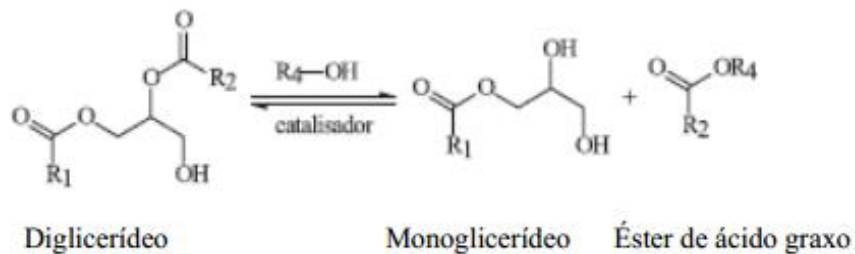
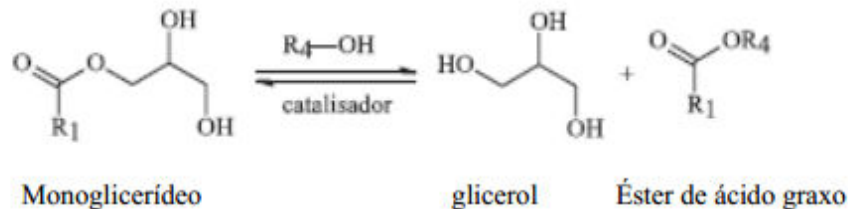
O processo químico considerado mais viável para a produção do biodiesel é através da reação de transesterificação. Esta reação consiste em reagir um lipídeo (óleo vegetal) – mais conhecido como triglicerídeos ou triacilglicerídeos – com um mono-álcool de cadeia curta, podendo ser metílico ou etílico, onde na presença de um catalisador, resulta na produção do biodiesel, que é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (glicerina), como pode-se observar na Figura 6. Neste processo se faz necessário 3 moles do álcool para cada mol de triacilglicerídeo. No entanto, é possível utilizar um excesso de álcool, para aumentar o rendimento em ésteres, favorecendo assim o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, e assim a separação do glicerol formado (SUAREZ et.al, 2007).

Figura 6 - Reação Geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo.



Fonte: Santos, 2008.

Na reação de transesterificação se tem a quebra da molécula do triacilglicerídeo, por uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas. Nesta, os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. O processo inicia quando a molécula de triglicerídeo se converte em diglicerídeo, posteriormente em monoglicerídeo e por fim em glicerol (CANDEIA, 2008). As etapas de reação são mostradas na Figura 7.

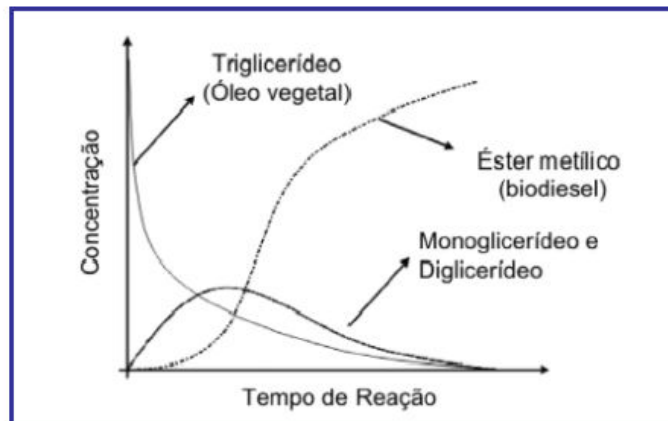
Figura 7 - Etapas da reação de transesterificação.**1ª Etapa****2ª Etapa****3ª Etapa**

Fonte: Suarez et al., 2007.

Ainda se faz necessário investigar alguns fatores na reação de transesterificação como: catalisador a ser usado, propriedades físico-químicas do óleo, razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, temperatura, tempo de reação, tipo de álcool, grau de refino do óleo, presença de umidade e ácidos graxos livres (KNOTHE, 2006).

Outro parâmetro interessante é o perfil cinético (Figura 8) apresentado na transesterificação de óleos vegetais, onde os triglicerídeos rapidamente transformam-se em diglicerídeos e o monoglicerídeos. Posteriormente ocorre uma etapa lenta, na conversão de monoglicerídeo em éster metílico ou etílico (KNOTHE, 2006).

Figura 8 - Esquema do perfil cinético da transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: Gondim, 2009.

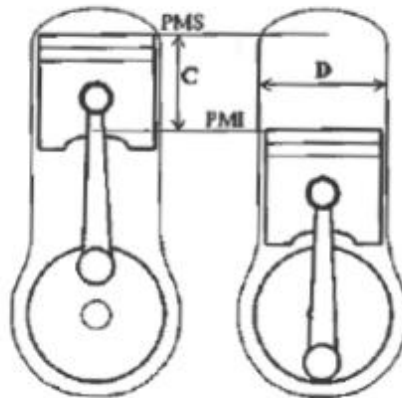
A grande vantagem da utilização do óleo vegetal transesterificado é a possibilidade de substituir o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor (DANTAS, 2006).

3.5 Motor diesel

O motor diesel foi patenteado por Rudolf Diesel em 23 de fevereiro de 1897, também chamado de motor de ignição por compressão. É uma máquina térmica que possui a capacidade de transformar a energia térmica, liberada durante a combustão de uma mistura ar-combustível, em energia mecânica. Este motor possui um sistema mecânico que com o aumento da pressão originada pela combustão, da mistura ar combustível, no interior de um cilindro, provoca movimento linear do pistão que ligado ao sistema biela-manivela é capaz de obter o movimento de rotação desejado (PIMENTA, 2008).

O ponto mais alto e mais baixo que o pistão atinge dentro do cilindro é denominado de ponto morto superior (PMS) e ponto morto inferior (PMI), respectivamente. A distância que ele percorre entre os dois pontos mortos é chamado de curso (C) (Figura 9).

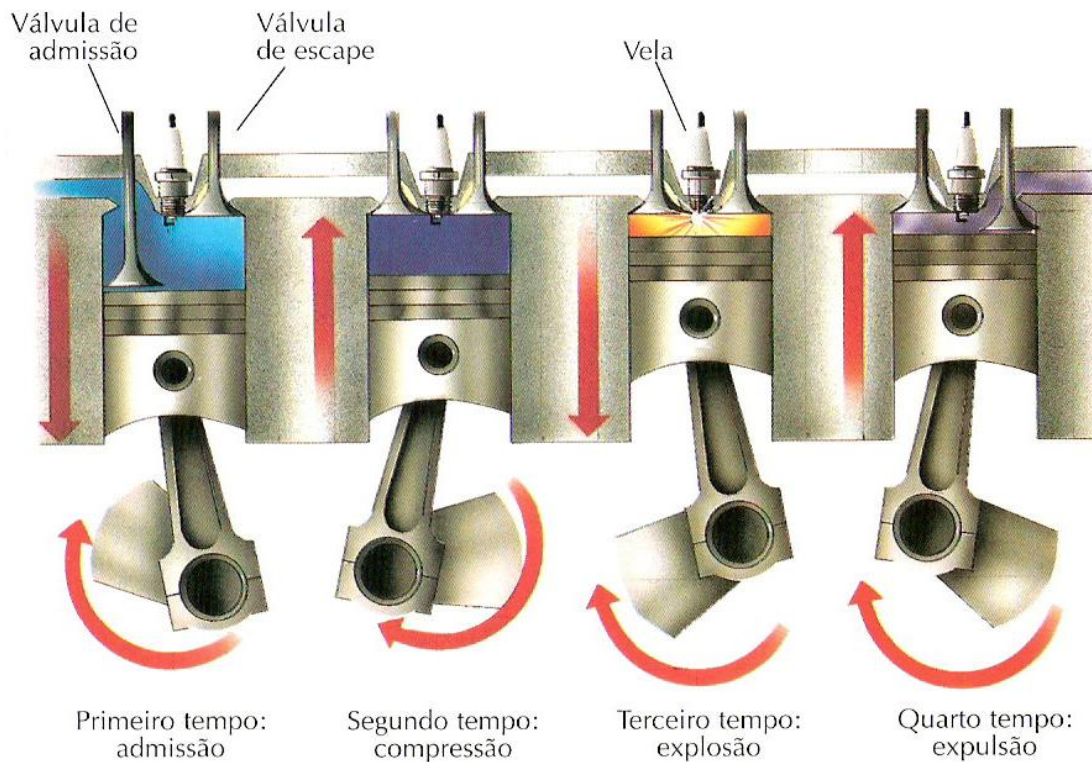
Figura 9 - Pontos mortos do motor Diesel.



Fonte: Martins, 2006.

A grande maioria dos motores Diesel opera segundo o ciclo de 4 tempos, onde se tem os tempos de admissão, compressão, expansão e escape (Figura 10).

Figura 10 - Esquema dos quatro tempos do motor Diesel.



Fonte: Mecânica Solique, 2011.

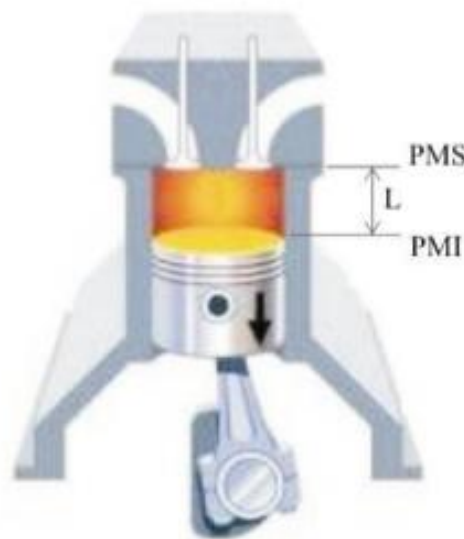
No primeiro tempo, de admissão, a válvula de admissão é aberta, admitindo ar puro para dentro do cilindro. Neste, o pistão sai do PMS até o PMI. No segundo tempo, de compressão, o pistão sobe até o PMS, estando ambas as válvulas fechadas e assim comprime o ar que foi

admitido. No terceiro tempo, de combustão/explosão, o combustível é injetado, ocorrendo assim à explosão devido a alta temperatura e alta pressão gerada pela compressão. Por fim, tem-se o quarto tempo, de escape/expulsão, que ocorre quando o pistão chega ao PMI e a válvula de escape é aberta, permitindo que os gases queimados sejam descarregados para a atmosfera, através do sistema de escape, durante a subida do pistão (RAMOS, 2009).

3.5.1 Pistão

Os pistões de motores são projetados seguindo o mesmo princípio para todos os ciclos de motores de combustão interna, como ciclo Otto e ciclo diesel. Têm forma cilíndrica, são fabricados geralmente de liga de alumínio ou ferro fundido, é fechado na parte superior e aberto na inferior. Movimenta-se linearmente no interior do cilindro percorrendo sempre uma mesma distância denominada de curso (Figura 11) e “tem como função a transmissão de força por meio de um movimento alternado devido à pressão interna dos gases em expansão por intermédio do pino e da biela, para o virabrequim” (ROLIM et. al., 2007).

Figura 11 - Curso do pistão

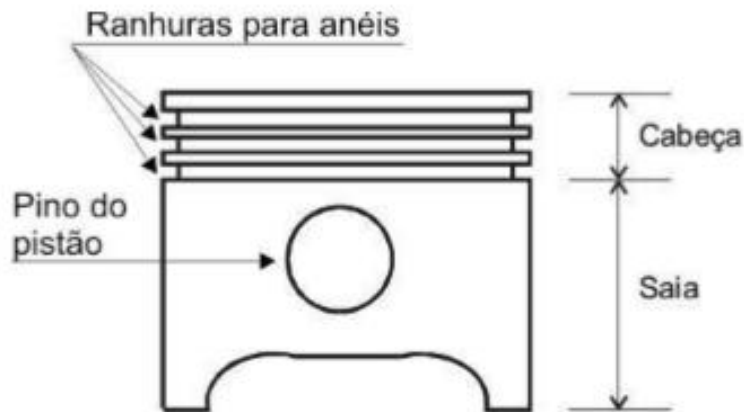


Fonte: Varella; Santos, 2010.

Na figura 12, é possível ver o pistão, bem como as partes que o constituem. Onde na parte superior se tem as ranhuras, que são usadas para fixação dos anéis de segmento (VARELLA; SANTOS, 2010). A saia do pistão, que corresponde a área mais baixa do pistão,

servindo como guia do pistão dentro do cilindro ou camisa. E o furo do pino do pistão que tem como função o alojamento do pino para o travamento do pistão com a biela.

Figura 12 - Pistão do motor



Fonte: Varella; Santos, 2010.

3.6 Alumínio e suas ligas

O alumínio é obtido da bauxita, que passa por um processo de mineração, posteriormente de refinação para que se possa obter a alumina e então a redução da alumina em alumínio metálico. É um dos metais não ferrosos mais abundantes da crosta terrestre, favorecendo assim o seu uso, devido suas propriedades de baixo custo, baixa densidade, elevada razão resistência mecânica/densidade e aparência (SANTOS, 2011).

Outra característica que os materiais feitos de alumínio ou ligas de alumínio apresentam, é a resistência aos meios agressivos, visto que sobre a sua superfície se tem a formação de uma película de óxido de alumínio devido esse material ser muito reativo com o meio ou atmosfera, que é bastante estável em muitas soluções ácidas, e são atacadas nos meios álcalis e ácidos fortes. Essa camada é formada naturalmente em alguns meios agressivos, mas podem ser produzidos artificialmente pela passagem de corrente elétrica, ou anodização (ROLIM et. al, 2007).

As ligas de alumínio ainda apresentam propriedades mecânicas superiores a do metal puro, por isso, sua utilização na indústria aeronáutica e automobilística vêm aumentando (SANTOS, 2011). Entretanto, são sensíveis à corrosão por pitting e meios que contenham íons cloreto. Por isto, não são utilizados em tubulações de águas potáveis ou industriais com presença de íons de metais pesados (ROLIM et. al, 2007).

3.7 Utilização do biodiesel em motores

A proposta de utilização de biocombustíveis em motores de combustão interna não data de agora, ela é praticamente contemporânea com a construção dos primeiros protótipos de motores. Em 1900, na exposição de Paris, um motor diesel foi apresentado operando com óleo de amendoim por Rudolf diesel. Porém, apenas em 1912, manifestou-se sobre a viabilidade do uso de óleos vegetais em motor diesel, indicando sua perspectiva como combustível alternativo (CORTEZ, 2008).

No Brasil, iniciou-se o uso de motores de ciclo diesel, em 1957, com a instalação das primeiras montadoras (CORTEZ, 2008). Entretanto, o biodiesel puro ainda não está sendo usado comercialmente, devido uma série de preocupações relacionadas a falhas de componentes automotivos resultantes de desgaste, corrosão e problemas associados (FAZAL et al., 2014).

Assim, diversos trabalhos estão sendo realizados para se avaliar a viabilidade de se utilizar o biodiesel e suas misturas em motores. Dentre eles tem-se Barbosa (2006), que realizou estudos com o objetivo de avaliar o desempenho de um motor diesel, com misturas de biodiesel e diesel em proporções de 2% de biodiesel (B2), 5% (B5), 20% (B20) e com o biodiesel puro (B100). O autor observou uma pequena variação na potência do motor utilizando o biodiesel puro e suas misturas em comparação com o diesel. Com relação a rotação, obteve que as misturas B5 e B20 apresentaram potência superior ou igual ao diesel. Constatou ainda que o torque do motor utilizando diesel foi maior que do biodiesel, e que a eficiência térmica do motor aumentou quando foram utilizadas misturas de biodiesel com diesel. A eficiência térmica ao se utilizar 100% de biodiesel foi maior do que quando se utilizou diesel mineral, e o consumo energético obtido foi diminuindo seus valores nas misturas de combustíveis utilizadas, a medida que se aumentava a quantidade de biodiesel misturada ao diesel.

Conde (2007) testou o desempenho de um motor de ciclo diesel utilizando biodiesel de óleo de soja e oliva em comparação com o diesel. Analisou a potência efetiva e reduzida, torque, consumo específico e energético de combustível, eficiência termomecânica e volumétrica. Com isso, mostraram a viabilidade de operação de motor de ciclo diesel com o biodiesel de soja e oliva.

Juliato (2006) comparou o desempenho dos motores de ciclo diesel com o biodiesel, além do consumo específico e emissão de gases. Para isto, usou misturas de biodiesel de soja e nabo forrageiro em proporções de até 20% em seu volume. Não foram observadas

diferenças significativas no desempenho do motor ao funcionar com misturas de biodiesel comparada com diesel padrão. O consumo específico de combustível mostrou-se sensível à adição de biodiesel, sendo maior proporcionalmente às taxas de biodiesel utilizadas.

Mosafof et al. (2015) realizaram estudos com o óleo de palma e suas misturas, para melhorar as características anti-desgaste dos componentes do motor, obtendo bons resultados. Entretanto, o problema encontrado está relacionado às questões econômicas, devido o custo de produção e economia de combustível.

Diante disso, é possível perceber que o biodiesel tem se apresentado como um combustível viável para motores a diesel.

3.7.1. Vantagens do uso do biodiesel em motores de combustão interna

O biodiesel ainda esta em fase de desenvolvimento, onde pesquisadores buscam sua melhoria, para que seja garantida sua viabilidade, com isso muitos fatores devem ser levados em conta, para que ele seja visto como a melhor opção na substituição dos derivados do petróleo. Sua utilização em motores de combustão interna é bastante viável, já que não se faz necessárias modificações nos motores para usar este combustível, apresentando algumas vantagens (BRUNETTI, 2012):

- a) São perfeitamente miscíveis ao óleo diesel;
- b) Os números de cetano dos ésteres de óleos vegetais são, em geral, mais elevados que o do óleo diesel comercial;
- c) Trata-se de um composto oxigenado que, potencializa a redução da produção de CO e de material particulado no escapamento, promovendo assim facilidade para uso de catalisadores;
- d) Os teores de enxofre e de aromáticos são praticamente nulos, o que torna os ésteres indicados ao desenvolvimento de sistemas de pós-tratamento dos gases de escapamento;
- e) As lubricidades do biodiesel são mais elevadas que as do óleo diesel, o que reduz o desgaste nos componentes do sistema de injeção;
- f) O ponto de fulgor é mais elevado que o do óleo diesel, tornando o biodiesel um combustível seguro.

Além disso, Brunetti (2012) cita a redução que se espera de poluentes com o uso do biodiesel:

- a) Emissão de CO: Redução
- b) Emissão de HC: Redução significativa

- c) Emissão de NO_x: Manutenção ou aumento. Redução com alteração do ponto de injeção;
- d) Fumaça preta: redução;
- e) Fumaça branca: aumento;
- f) Eliminação do enxofre e redução da mutagenicidade pela não existência dos compostos aromáticos.

3.7.2 Precauções de uso

Para emprego de biodiesel em motores é necessário tomar algumas precauções (BRUNETTI, 2012):

- a) Alguns tipos de tintas são “atacadas” por biodiesel;
- b) Alguns elastômeros não têm afinidade química com o biodiesel;
- c) Tem que se observar a válvula de admissão, pois é comum a formação de depósitos nesta região;
- d) O ponto de entupimento é mais alto que o do óleo diesel;
- e) Alguns tipos são higroscópicos;
- f) Os biodieseis se oxidam e degradam rapidamente, o que é bom no ponto de vista ambiental, porém dificulta seu armazenamento;
- g) São produzidas grandes quantidades de glicerina na reação de transesterificação.

É importante observar todas essas precauções para que possa evitar problemas e falhas em motores que utilizam o biodiesel como combustível, na Tabela 3 está listada os principais problemas encontrados.

Tabela 3 - Principais problemas e falhas em motores dieiseis que utilizam o biodiesel como combustível.

Características do Combustível	Efeito	Falha
Ésteres metílicos de ácidos graxos	Causa a corrosão e ruptura dos elastômeros	Fuga de combustível
Metanol livre	Corrói o alumínio e o zinco; baixa o ponto de inflamação.	Corrosão
Catalisador	Composto de sódio e potássio; partículas sólidas	Entupimento dos injetores
Água dissolvida	Formação de ácidos graxos.	Entupimento dos filtros
Água livre em misturas	Corrosão; permite a existência de bactérias; aumenta a condutividade elétrica.	Corrosão e formação de depósitos.
Glicerina livre, mono e diglicerídeos	Corrói metais não ferrosos; ensopa os filtros de celulose; sedimentação em partes móveis.	Entupimento dos filtros e coquefação nos injetores.
Ácidos graxos livres	Promove a corrosão do zinco; formação de sais de ácidos graxos e de outros compostos orgânicos	Corrosão, entupimento dos filtros e formação de depósitos
Alta viscosidade	Gera excessivo calor, localizado nas bombas de distribuição; maior tensão entre componentes.	Falhas em bombas e pobre atomização do combustível
Impurezas sólidas	Problemas de lubricidade	Reduzido tempo de serviço
Produtos de envelhecimento		
Ácidos corrosivos (Fórmico e acético)	Corrói todas as partes metálicas.	Corrosão.
Produtos de polimerização	Forma depósitos	Entupimento dos filtros e formação de depósitos.

Fonte: Candeia, 2008.

3.8 Corrosão no setor automobilístico

Segundo Gentil (2012), a corrosão é em geral um processo espontâneo e pode ser definida como “a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos”.

Problemas associados à corrosão são frequentes e está presente em diferentes setores, como por exemplo, no petrolífero, construção civil, automobilístico, dentre outros, de modo que se estima que dentro dos problemas de falhas nas indústrias, cerca de um terço estão

relacionadas a processos corrosivos (RIOS, 2012). A indústria petrolífera dedica vários estudos nesse âmbito, já que o rompimento de um oleoduto gera danos irreparáveis para o meio ambiente e, conseqüentemente, prejuízos econômicos (RIOS, 2012). No setor de construção civil, destaca-se a corrosão em concreto (SANDRES, 2004).

No setor automobilístico, o primeiro levantamento realizado para avaliação de custos da corrosão data de 1975, onde comprovou que 40% destes eram relacionados com a produção, uso e manutenção de motores automotivos que estavam diretamente em contato com combustíveis fósseis. A partir daí se intensificou o investimento de pesquisa nessa área, visando a redução da corrosão, através de métodos que melhorassem a resistência dos materiais a ambientes corrosivos (ROBERGE, 1999). A corrosão nesses materiais além de provocar falhas diretas quando em serviço, torna-os suscetíveis a romper outro mecanismo, gerando perdas ainda maiores (CHIAVERINI, 1986).

As perdas econômicas devido à corrosão podem ser classificadas em diretas e indiretas, onde as perdas diretas seriam os custos de substituição das peças ou equipamentos, o que iria gastar mão de obra; e os custos de manutenção dos processos de proteção. As perdas indiretas seriam as paralisações acidentais, perda de produto, perda de eficiência, contaminação de produto e superdimensionamento nos projetos (GENTIL, 2012).

3.8.1 Mecanismo de corrosão

Segundo Gentil (2012), diferentes mecanismos são apresentados para os processos corrosivos, de acordo com o material e o meio corrosivo que se encontrem, podendo ser eletroquímico ou químico.

O mecanismo eletroquímico é aquele em que se tem a ocorrência de reações químicas envolvendo a transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito. Já o mecanismo químico é aquele que se tem reações químicas diretamente entre o material metálico, ou não metálico (GENTIL, 2012).

Ainda podemos dizer que a corrosão química “é um processo que corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, metálico ou não, sem a presença de água e sem a transferência de elétrons de uma área para outra” (SANDRES, 2004).

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, que ocorre quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, ocorrendo reações catódicas e anódicas simultaneamente. Nesta se tem transferência de elétrons da região anódica para a catódica, por meio de um

condutor metálico e o circuito é fechado por meio de uma difusão de ânions e cátions (SANDRES, 2004).

3.8.2 Formas de corrosão

Existem inúmeros fatores que influenciam diretamente na corrosão, onde por meio destes, é possível estabelecer o tipo ou forma de corrosão que o material sofreu (CHIAVERINI, 1986). Estas formas podem ser apresentadas usando diferentes critérios, como a morfologia da superfície, as causas ou mecanismos do processo corrosivo, os meios corrosivos, a localização do ataque e os fatores com que a corrosão ocorre (GENTIL, 2012).

Existem diferentes classificações para os tipos de corrosão. As principais formas são descritas a seguir (GENTIL, 2012).

- Uniforme, que se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura, é chamada por alguns corrosão generalizada;
- Em placas, localizada em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações;
- Alveolar, que acontece na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro;
- Puntiforme ou por pite, que ocorre na forma de pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro;
- Intergranular, que se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos;
- Transgranular, que se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor solicitação mecânica;
- Filiforme, ocorre geralmente em superfícies e acontece sob a forma de finos filamentos, que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam;
- Por esfoliação, ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados. Se processa de forma paralela à superfície metálica, nesta o produto de corrosão, ocasiona a separação das camadas contidas entre as regiões que sofrem ações corrosivas, ocorrendo a desintegração do material em forma de placas paralelas à superfície;

- Corrosão gráfitica, que se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produto de corrosão, restando a grafite, que dá um aspecto escuro na área corroída;

- Empolamento pelo hidrogênio, no qual o hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente em regiões com descontinuidades (inclusões e vazios) e transforma-se em hidrogênio molecular, H_2 , exercendo pressão e originando a formação de bolhas.

3.9 Corrosão ocasionada por combustíveis e bicomcombustíveis

Devido à crescente utilização do biodiesel como combustível, estudos voltados para a avaliação da corrosividade do mesmo quando em contato com metais se tornam cada vez mais frequentes, pois este é um tema relevante na consolidação do biodiesel como combustível, para que se possa avaliar sua compatibilidade com os materiais que compõem os motores a diesel.

Os motores a diesel possuem partes feitas de ligas ferrosas e não ferrosas, que são resistentes a corrosão. Entretanto, ainda podem sofrer danos que são acelerados pela degradação do combustível, devido a processos de oxidação ou absorção de umidade (ARENAS, 2014).

Assim, vários fatores precisam ser analisados para uma utilização mais segura desse combustível, destacando-se a estabilidade oxidativa. Quando o biodiesel é oxidado pode conduzir a formação de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, que são responsáveis pelo ataque corrosivo das peças do motor (VIANA, 2013).

Karamangil e Taflan (2011) estudaram o efeito da corrosão na quantidade de combustível injetado nos bicos de injeção de diesel, expondo peças do bocal à corrosão. Para isto, foi exposto experimentalmente ao ambiente corrosivo que o injetor fica exposto quando em funcionamento e observou-se alguns buracos (devido a corrosão) no material em estudo após o tempo de ensaio, o que afeta negativamente a combustão e o desempenho do motor. Ainda foi visto que a quantidade de combustível injetado diminuía devido a corrosão.

Strömberg, et al. (2012) analisaram se a frequência de reabastecimento influenciava a taxa de degradação do biodiesel, obtendo resultados satisfatórios, visto que não foi encontrado a presença de efeitos negativos de combustíveis que sobram após o reabastecimento

Kaul et al. (2007) fizeram ensaios gravimétricos durante 300 dias usando partes do motor a diesel (pistão e camisa do pistão) em contato com biodiesel obtido de diferentes óleos

vegetais (*Pongamia glabra*, *Salvadora oleides*, *Jatropha curcais* e *Mahua*). Neste, realizaram medidas de índice de acidez e ensaios gravimétricos. Com o estudo foi mostrado que o *Salvadora oleides* foi quem provocou as maiores velocidades de corrosão e menor aumento de índice de acidez, devido em sua composição conter grande quantidade de ácidos graxos. Já nos outros biodieseis, a corrosão apresentada foi devido à oxidação do biodiesel na presença dos metais, pois apresentam ao menos 50% de ácidos graxos insaturados na sua composição.

Fazal et al. (2014) estudaram a corrosividade do diesel e do biodiesel do óleo de palma em contato com cobre, alumínio e aço inoxidável, avaliando a velocidade que a corrosão dos metais ocorriam mediante ensaios de imersão por 600 horas e 1200 horas a 80° C. Eles perceberam maior velocidade de corrosão para o cobre e o alumínio, que é ainda mais acentuada com o aumento do tempo de imersão.

Aquino (2012) avaliou por meio de ensaios gravimétricos a corrosividade do biodiesel obtido do óleo de soja e etanol, para diferentes materiais como aço carbono, aço inoxidável, alumínio, cobre, estanho, latão, níquel e zinco. Os corpos de prova foram expostos ao biodiesel durante 17 dias a temperatura ambiente, no qual obteve-se maior velocidade de corrosão e perda de espessura média para o zinco, latão e cobre.

Díaz-Ballote et al. (2008) analisaram a corrosão do alumínio quando em contato com o biodiesel, onde o alumínio foi exposto ao biodiesel com diferentes níveis de contaminantes e impurezas, avaliando essa corrosão por técnicas eletroquímicas convencionais. Com os resultados obtidos, constatou-se que a corrosão do alumínio pode ser utilizada como uma indicação quantitativa do grau de pureza do biodiesel, determinando a qualidade do mesmo.

3.10 Propriedades físico – químicas do biodiesel

Em função da importância do biodiesel na matriz energética, se faz necessário que o mesmo esteja dentro das normas vigentes, para poder garantir sua qualidade, assegurando os direitos dos consumidores, além de evitar problemas quando entrarem em contato com os constituintes do motor.

No Brasil essas normas são estabelecidas pela ANP – Agência Nacional de Petróleo, de acordo com a Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 (Tabela 4). Por meio desta, a ANP procurou estabelecer um padrão de qualidade para o biodiesel, considerando várias propriedades físico-químicas, para que o bicomcombustível esteja de acordo com os limites especificados. Dentre elas tem-se:

Tabela 4 - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO EN 14108
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	(5) EN 14109 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5) EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 - 15771	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)

Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	H	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

Fonte: RESOLUÇÃO ANP Nº 45 de 25/8/2014.

3.10.1 Água e sedimentos

A determinação do teor de água e sedimentos mostra a quantidade de água e contaminantes sólidos contido na amostra. É importante se ter essa análise, pois os sólidos podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos, além de prejudicarem o funcionamento adequado dos motores e contribuir para o entupimento de válvulas e bicos injetores. A água em excesso pode tornar o combustível corrosivo, devido à elevação da acidez (SANTOS, 2010).

3.10.2 Sódio e potássio

No processo de produção do biodiesel se usa como catalisadores hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), porém, a presença do sódio ou potássio no produto final pode induzir a saponificação do produto, causando problemas nos motores de veículos. Por isso, é necessário sua quantificação, para que o valor não ultrapasse o permitido pela norma em vigor (JESUS, 2008).

3.10.3 Massa específica

A massa específica esta diretamente ligada à quantidade de energia de combustível injetada no motor, pois com o aumento da massa específica do combustível, se tem um aumento de energia. Porém, isso também implica em aumento das emissões nos gases de exaustão. A redução na faixa de massa específica prevista em norma, possibilita ganhos nas emissões e no desempenho de motores (VALENTE, 2007).

3.10.4 Teor de umidade

O biodiesel possui como tendência natural absorver umidade com o tempo, assim os níveis de água aumentam constantemente com o passar do tempo, visto que são proporcionais à idade média do biodiesel (STROMBERG et al., 2012). Pode causar corrosão nos componentes do motor, se este valor for elevado, pois a água tende a se condensar na superfície do metal (ARENAS, 2014).

3.10.5 Índice de acidez

O índice de acidez indica a quantidade de ácidos graxos minerais que se encontram na amostra de diesel. Ainda pode-se dizer que é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de amostra de biodiesel (PEGADO, 2008). É este parâmetro que indica a conservação do óleo. Se este valor for maior do que o permitido pela norma, afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, além de ter ação corrosiva nos componentes metálicos do motor (GALVÃO, 2007).

3.10.6 Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como sendo o número de mg de hidróxido de potássio (KOH), que são necessários para saponificar os ácidos graxos, onde quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o valor do índice de saponificação (MORETTO e FETT, 1998). Com este índice, ainda se pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade dos combustíveis, verificando se as propriedades estão de acordo com a norma (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

3.10.7 Ponto de fulgor e combustão

O ponto de fulgor é a menor temperatura que o combustível deve obter para inflamar, quando aquecido em condições controladas, enquanto que o ponto de combustão é a menor temperatura para que o combustível fique em combustão após inflamar. Serve de indicativo de precauções no manuseio, transporte e armazenamento de combustíveis. No biodiesel, ainda serve para limitar a quantidade de álcool residual presente (MENEZES et al., 2006).

3.10.8 Viscosidade

A viscosidade é a medida da resistência dos combustíveis ao escoamento, sendo considerada uma das mais importantes, pois influencia na operação de injeção do combustível no motor (SANTOS, 2010). Com o valor adequado desse parâmetro, pode-se garantir a lubrificação das partes móveis do sistema de alimentação de combustível e o tamanho das gotas de combustível na saída do bico injetor. Ela varia com a massa específica e temperatura. (VALENTE, 2007)

A viscosidade do biodiesel é um pouco maior que do diesel mineral, porém é consideravelmente menor que a dos óleos ou gorduras de origem animal, sendo esta a razão para não usar óleos puros como combustíveis (KNOTHE, 2006).

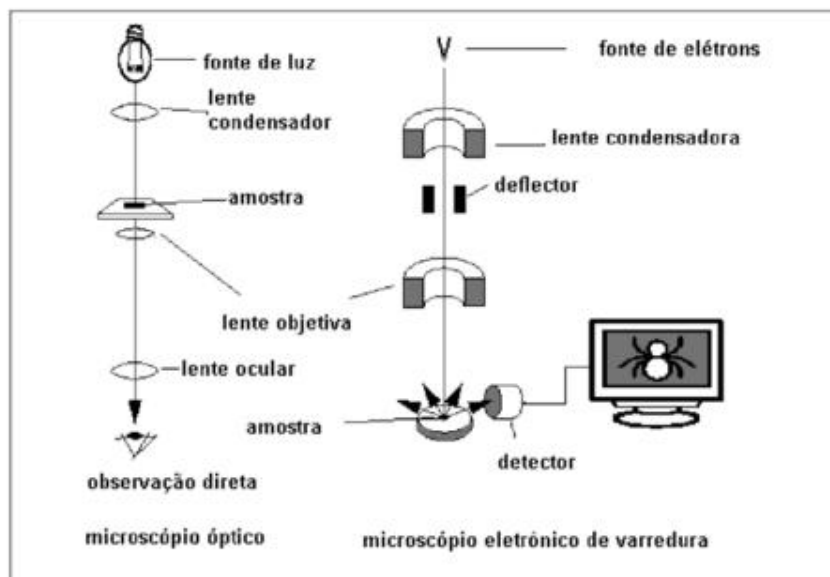
3.10.9 Ácidos graxos livres

Este método consiste na determinação da porcentagem de ácidos graxos livres na amostra, o que determina a qualidade do óleo para consumo ou como carburante (GONDIM, 2009). Os ácidos graxos livres são um problema para os combustíveis, pois indica que o combustível está em acelerado grau de deterioração, tornando o produto mais ácido. Assim, se faz necessário a avaliação desse parâmetro, para que se possa verificar a deterioração do biodiesel (PEGADO, 2008).

3.11 MEV

O microscópio eletrônico de varredura tem a capacidade de aumento de até 300000x. Utiliza feixe de elétrons para solucionar problema de resolução, o que aumenta sua capacidade de resolução e conseqüentemente precisão, enquanto que os microscópios ópticos convencionais utilizam fótons, não tendo tanta precisão, pois seu aumento é bem menor em relação ao MEV (DEDAVID, 2007). Na figura 13 é possível ver o desenho esquemático entre esses dois microscópios.

Figura 13 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Dedavid, 2007

O MEV pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, sendo amplamente utilizado na biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. Além de alta capacidade de aumento das imagens, o MEV ainda mostra tridimensionalmente a imagem da amostra, examinando os pequenos detalhes e com grandes profundidades de foco (DEDAVID, 2007).

3.12 Análise termogravimétrica

Segundo Machado (2008), a análise termogravimétrica (TG) é uma técnica em que a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. É empregada em diversas áreas, destacando-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e dessorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;

- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Determinação do grau de conversão do óleo em biodiesel;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;
- Taxas de evaporação e sublimação.

Esta técnica ainda permite uma fácil visualização do ponto inicial e final da decomposição (SANTOS, 2008). Entretanto, não existe normatização ou padronização disponível na literatura para o uso dessa técnica na determinação da estabilidade termo-oxidativa de biocombustíveis, já que o biodiesel tende a apresentar maior estabilidade térmica e menor estabilidade à oxidação. Sua degradação apresenta dentre outros comportamentos, alterações de cor, desenvolvimento de sedimentos ou depósitos, modificações na composição química e mudanças nas propriedades físico-químicas (XIN e SAKA, 2010). Daí a necessidade de avaliação deste parâmetro nesse trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico é composto por duas seções, onde serão apresentados os materiais, reagentes e equipamentos necessários para a realização dos experimentos, bem como o procedimento experimental de todas as técnicas utilizadas

4.1 Materiais

Os reagentes e os equipamentos utilizados para a realização do presente trabalho estão listados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente, seguidos pelo fabricante, marca e modelo.

Tabela 5 - Reagentes utilizados nas análises e seus respectivos fabricantes.

Item	Reagentes	Fabricante
1	Acido Clorídrico	Dinâmica Química
2	Etanol	Caal
3	Éter Etílico	Proquimios
4	Hidróxido de potássio	Proquimios
5	Hidróxido de sódio	Alphatec
6	Indicador de fenolftaleína	Dinâmica
7	Metanol	Dinâmica

Tabela 6 - Equipamentos utilizados para a realização das análises seguidos da marca e modelo.

Item	Equipamentos	Marca/modelo
1	Agitador Mecânico	EDUTEC/EEQ-9034
2	Balança Analítica	SHIMADZU/AUY220
3	Chapa aquecedora	LUCADEMA/N1040
4	Estufa com circulação forçada de ar	SOLAB/SL-102
5	Viscosímetro	SAYBOLT/ASTMD 88
6	Fotômetro de chama	TECNOW/7000
7	Centrifuga	QUIMIS/K222T216
8	Microscópio eletrônico de varredura	Tescan/VEJA3 LMU
9	Analizador térmico	Shimadzu/TGA-50

Além dos reagentes e equipamentos utilizados, foram usadas algumas vidrarias e alguns utilitários comuns no laboratório, como béqueres, cápsula de porcelana, dessecador, erlenmeyers, funis de vidro, funil de decantação, papel filtro, pipetas graduadas e volumétricas, provetas, dentre outros.

4.2 Métodos

No presente trabalho foi analisada a influência do biodiesel derivado do óleo de soja, na corrosão do pistão de motor diesel, em diferentes proporções com o diesel comercial, sendo de: 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% que foram identificadas por B7, B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70, B80, B90 respectivamente. Ainda foi analisada a corrosão do biodiesel puro, identificado por B100.

Inicialmente, sintetizou-se e caracterizou-se o biodiesel de óleo de soja e em seguida suas misturas com o diesel. Todas essas misturas de biodiesel/diesel e biodiesel puro, foram colocadas em contato com o pistão do motor. Para isto, o pistão foi cortado em pequenos corpos de prova, que foram lavados, lixados, medidos, pesados e identificados, para assim serem imersos com as misturas citadas em béquer de 50 mL.

Obtiveram-se quarenta e quatro amostras, que foram divididas em dois grupos com vinte e duas amostras cada um, já que as análises foram feitas em duplicata, em que um deles foi submetido a temperatura ambiente (aproximadamente 30°C) e o outro com aquecimento (aproximadamente 100°C). Assim, o procedimento foi iniciado, realizando-se mensalmente a troca dos combustíveis, com o objetivo de garantir boa qualidade do biodiesel e suas misturas. Foi realizada ainda a lavagem, pesagem e medição dos corpos de prova mensalmente, até o décimo mês de estudo. Por fim, foi calculada a taxa de corrosão presente e análise qualitativa dos corpos de prova com o auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.2.1. Síntese do biodiesel

A síntese de biodiesel foi feita com óleo de soja da marca Soya, adquirido comercialmente. Com isto, se realizou a reação de transesterificação pela rota metílica com catálise básica, ou seja, com hidróxido de potássio (KOH).

As condições de síntese do biodiesel foram as descritas por Marques (2016). Neste trabalho, o mesmo utilizou um planejamento fatorial 2³ com repetição para a otimização do processo de síntese. Assim, baseado nos resultados obtidos em seu estudo, considerou-se para

o presente trabalho a razão molar óleo/álcool metílico de 1:6, tempo de reação de três horas e 2% de catalisador (KOH).

- Procedimento experimental

Inicialmente, o óleo foi colocado em um béquer de 1L e aquecido na temperatura de 70°C por uma hora, com a finalidade de retirar a umidade presente no mesmo, posteriormente foi colocado no dessecador, para chegar a temperatura ambiente. Ao chegar na temperatura ideal adicionou-se o hidróxido de potássio e o metanol, mantendo esse sistema em agitação constante, a 450 rpm, durante três horas, para ocorrer a reação de transesterificação (Figura 14).

Figura 14 - Agitação



Fonte: O autor.

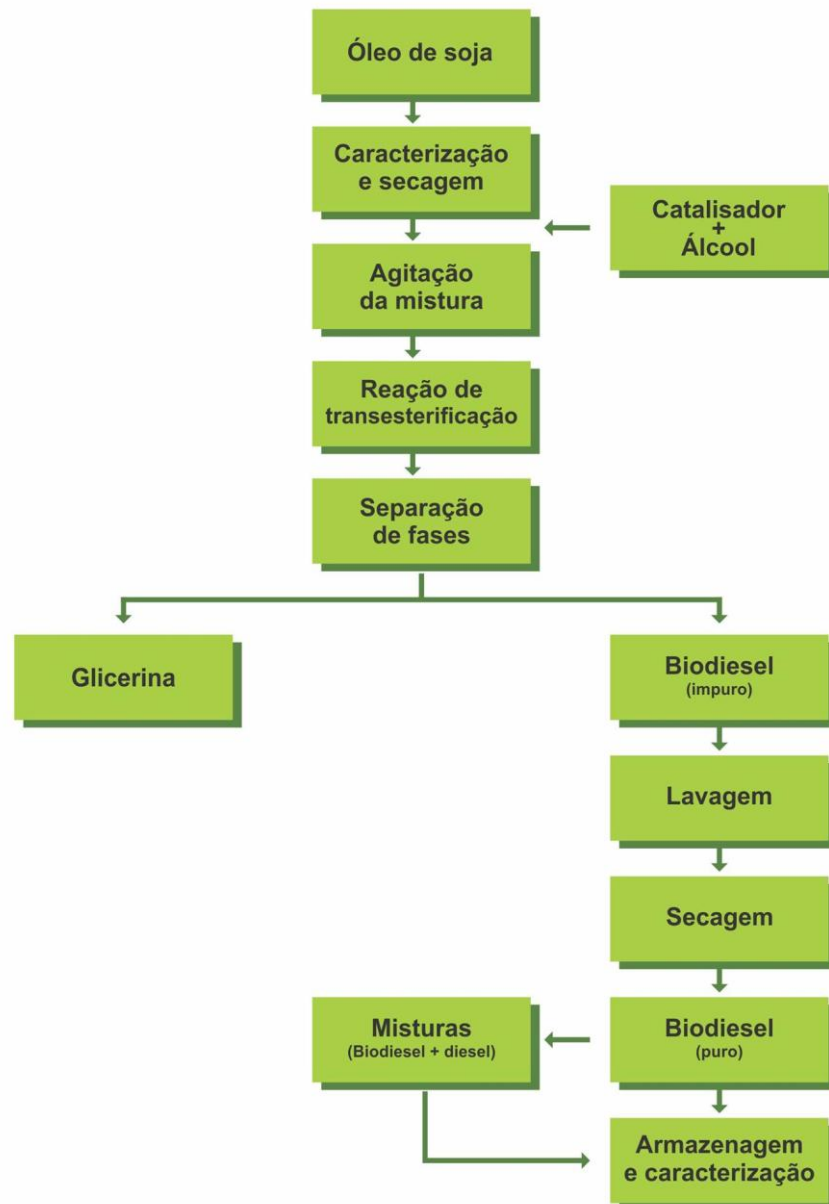
Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, para assim separar as fases. Após 24 horas em repouso, pode-se observar a formação de duas fases, sendo a fase superior menos densa e mais clara - os ésteres metílicos (Biodiesel) – e a inferior mais densa e mais escura - a glicerina – (Figura 15). Com as fases formadas, realizou-se a separação das mesmas, em que se retirou a glicerina que ficou na parte inferior do funil de decantação.

Figura 15 - Biodiesel + glicerina



Fonte: O autor.

Em seguida, o biodiesel passou por um processo de lavagem com água a 70° C até o pH ficar neutro, removendo, assim, algum excesso de KOH presente na mistura; depois disso, foi posto para secar durante uma hora em estufa a 70 °C para se eliminar a umidade presente e armazenados em frascos plásticos para posterior análise. Todo o procedimento é descrito na figura 16.

Figura 16 - Fluxograma

Fonte: O autor.

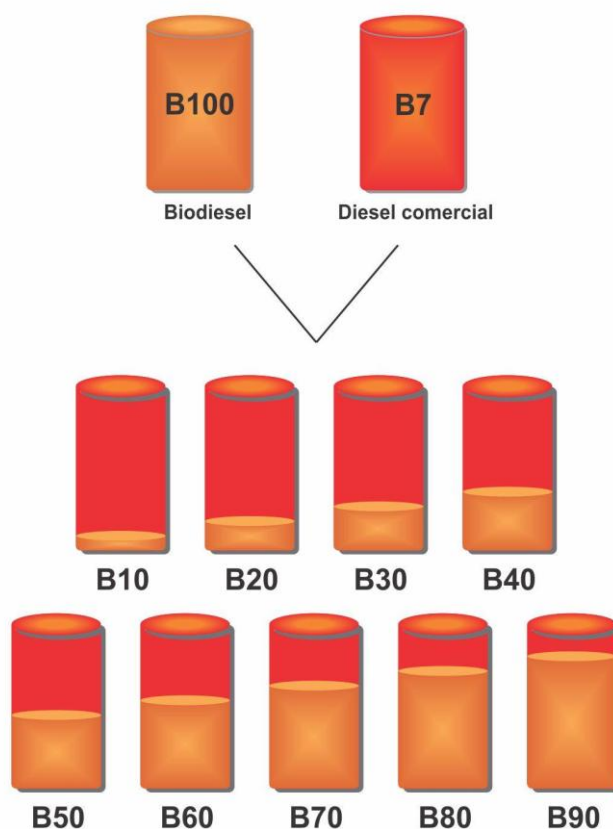
4.2.2 Determinação da taxa de conversão

Para análise da taxa de conversão do óleo em biodiesel usou-se a técnica de análise termogravimétrica. Para isso, cerca de 5 mg da amostra, foi pesada em cadinho de platina e submetido a faixa de temperatura de 30 a 800°C, com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de 50 mL/min de nitrogênio como gás de arraste. Primeiramente fez-se a análise do óleo de soja e, em seguida, do biodiesel sintetizado.

4.2.3 Preparação das misturas Biodiesel/diesel

As misturas de biodiesel foram preparadas em diferentes proporções de diesel comercial adicionado ao biodiesel, onde inicialmente se tinha o biodiesel puro (B100) e 7% de biodiesel com 93% de diesel, denominado pela simbologia B7; nesta representação o numero indica a porcentagem de biodiesel contida na mistura. O mesmo foi realizado para as demais porções necessárias - B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70, B80, B90 - (Figura 17).

Figura 17 - Esquema ilustrativo para mistura biodiesel e diesel comercial (B7).



Fonte: O autor.

4.2.4 Caracterização físico-química do óleo de soja, biodiesel e misturas (Biodiesel/diesel)

4.2.4.1 Água e sedimentos

A determinação do teor de água e sedimentos é feita de acordo com a norma da ASTM D 2709, que consiste na utilização de 10 mL da amostra em tubo de escala legível até 0,1 mL, que é centrifugada em uma força de 800 RCF, durante 10 min. Depois de centrifugado verifica-se o volume de água e sedimentos que precipitou na ponta do tubo, indicando assim o percentual de água e sedimentos presentes na amostra.

4.2.4.2 Sódio e potássio

Os teores de sódio e potássio foram determinados por fotometria de chama utilizando soluções padrão de sódio e potássio para calibração do equipamento. Para a análise foi necessária a solubilização das amostras de biodiesel em solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L, sendo esta a concentração máxima recomendada para evitar danos ao equipamento.

4.2.4.3 Massa específica

Na verificação da massa específica utilizou-se a técnica de picnometria. Inicialmente foi feita a calibração do picnômetro, pesando-se o mesmo vazio e cheio com água a temperatura previamente determinada. Assim foi possível encontrar a massa da água com a diferença entre as massas do picnômetro vazio e cheio; utilizou-se a Tabela 3 para verificar qual a densidade que a mesma se encontrava e, por fim, foi calculado o volume da água através da Equação 1, sendo o volume da água igual o volume do picnômetro utilizado.

$$d = \frac{m}{v}$$

Equação 1

Dessa forma, para a obtenção da densidade das amostras, encheu-se o picnômetro previamente calibrado com a amostra e pesou-se. Em seguida, pode-se obter a massa do biodiesel através da diferença entre o picnômetro vazio e cheio de cada amostra. Portanto, conhecendo a massa da amostra e o volume obteve-se sua densidade/massa específica através da Equação 1.

4.2.4.4 Teor de umidade

Para determinação do teor de umidade foi utilizado o método descrito pela AOCS Bc 2-49 (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 1985), que determina umidade em porcentagem a partir da perda de peso sobre a amostra.

Inicialmente pesou-se 5 g da amostra em uma cápsula de porcelana (50 mL), que foi previamente aquecida por uma hora em estufa a 105° C, resfriada no dessecador até temperatura ambiente e pesada. Em seguida a amostra foi aquecida na estufa a 105° C por

uma hora, resfriada no dessecador e pesada novamente, para obter o valor de peso perdido e assim a umidade presente, através da Equação 2.

$$\%TU = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$$

Equação 2

Onde: M1 é o peso (g) da amostra pesada e M2 é o peso (g) da amostra pesada após o aquecimento.

4.2.4.5 Índice de acidez

Para se determinar o índice de acidez presente na amostra, utilizou-se a norma ASTM D14448, onde foram pesados 2 g da amostra em um erlemmeyer de 125 mL e adicionados 25 mL de solução de éter-álcool (2:1), previamente neutralizada em uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 N até ficar com a coloração rósea. O cálculo do índice de adidez foi realizado a partir da Equação 3.

$$IA = \frac{(Va - Vb) \times FC \times 5,61}{M}$$

Equação 3

Onde:

IA = índice de acidez;

Va = volume (mL) da solução de NaOH 0,1 gastos na solução;

Vb = volume (mL) da solução de NaOH 0,1 N gastos na solução branco;

FC = fator de correlação da solução de NaOH; M é a massa (g) da amostra.

4.2.4.6 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado utilizando-se o método recomendado pela Cd 3c – 91 (AOCS, 1993). Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/m. Em seguida, o erlenmeyer foi adaptado

a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante um período de 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa. Realizou-se o mesmo procedimento para o branco, com exceção da adição da amostra.

A Equação 4, foi usada para a determinação do índice de saponificação.

$$IS = \frac{(V_a - V_b) \times C_t \times 28}{M}$$

Equação 4

Onde:

IS = Índice de saponificação de koettstorfer;

V_a = Volume (mL) do HCL 0,5 N gastos na titulação;

V_b = Volume (mL) do HCL 0,5 N gastos na titulação do branco;

C_t = Concentração da solução de HCL;

M = Massa (mg) da amostra

4.2.4.7 Ponto de fulgor e combustão

A determinação do ponto de fulgor foi realizada seguindo a norma ASTM D93, que consiste em utilizar o equipamento de Ponto de fulgor, composto por uma fonte de aquecimento, fonte de ignição (gás butano) e cuba de teste. Colocou-se aproximadamente 75mL da amostra – até a marca registrada na parte interna da cuba -, posteriormente colocou-se o termômetro (até 350°C) no local determinado pelo equipamento e a chama teste foi acesa. A fonte de ignição foi aplicada e assim pode-se determinar o ponto de fulgor, que é notado quando a fonte de ignição aplicada provoca um lampejo distinto no interior da cuba teste. Já o ponto de combustão foi verificado com a mesma metodologia do ponto de fulgor, a única diferença é que a temperatura deste só é marcada, quando a amostra permanecer em combustão.

4.2.4.8 Viscosidade

A determinação da viscosidade cinemática foi feita de acordo com a norma ASTM D455, na qual é estabelecida que o capilar para medição da viscosidade deve ser preenchido

com 70 mL da amostra, deixando aquecer até a temperatura de 40°C, controlada através de um termômetro de mercúrio, enquanto que a temperatura do óleo de aquecimento é controlada pelo aparelho. Após a amostra atingir a temperatura, foi feito o escoamento da mesma, cronometrando o tempo que toda a amostra leva para deixar o aparelho através do furo universal. Em seguida, foi realizado o cálculo para sua determinação usando a equação 5.

$$VCC = \frac{(0,224 \times (SSU) - 185)}{(SSU)}$$

Equação 5

Onde:

SSU = Tempo de escoamento em segundos.

4.2.4.9 Ácidos graxos livres

Na determinação dos ácidos graxos livres utilizou-se o método AOCS Ca 5^a – 406. Inicialmente pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95%, previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1N, com 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. Posteriormente, a solução foi aquecida até o início da ebulição; em seguida, titulou-se a quente com solução aquosa de NaOH 0,1N, até a cor rosa persistir por 15 segundos. Por fim, calculou-se o teor de ácidos graxos livres com a Equação 6.

$$AGL = \frac{V \cdot FC \cdot 28,2}{M}$$

Equação 6

Onde:

AGL = Ácidos graxos livres;

V = Volume (mL) da solução de hidróxido de sódio a 0,1N gasto na solução;

FC = Fator da solução de hidróxido de sódio;

M = Massa (g) da amostra.

4.2.5 Obtenção das amostras

Para a realização do corte dos corpos de prova utilizou-se torno e serra. O torno, foi utilizado para lixar a parte a ser cortada e para cortar o pistão em uma medida determinada, obtendo-se assim um anel da parte inferior do mesmo. Depois disso realizaram-se alguns cálculos para determinar a melhor maneira de cortar os pistões, visando um melhor aproveitamento da peça e se marcou o local à ser cortado. A serra foi usada para serrar o pistão no local indicado, obtendo-se os corpos de prova (Figura 18) necessários para a análise, com dimensões de, aproximadamente, 20 mm de base, 20 mm de altura e 6 mm de espessura.

Figura 18 - Corpo de prova.



Fonte: O autor.

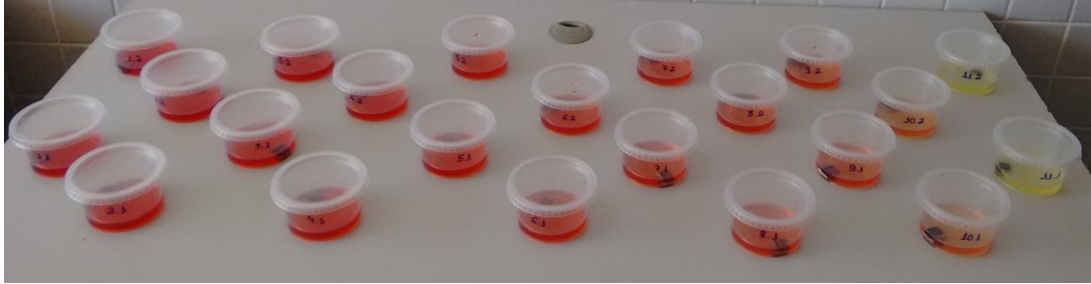
4.2.6 Ensaio de imersão

O ensaio de imersão foi utilizado com a finalidade de avaliar os possíveis danos gerados pela corrosão do material em contato com o biodiesel e suas misturas, ao longo de dez meses de ensaio.

Após a caracterização do biodiesel e suas misturas, se deu início ao ensaio nos tempos de 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 dias. Para isto, colocou os combustíveis em béquer de 50mL e em potes plásticos, para os ensaios de temperatura controlada e ambiente respectivamente. Por fim, as amostras retiradas do pistão do motor diesel foram inseridas em seus devidos combustíveis (Figura 19 e Figura 20). O procedimento foi realizado em duplicata. No final de cada mês foi feito a troca do combustível, lavagem, pesagem e medição dos corpos de prova para poder fazer o cálculo da taxa de corrosão.

Figura 19 - Amostras submetidas a temperatura controlada

Fonte: O autor.

Figura 20 - Amostras submetidas a temperatura ambiente.

Fonte: O autor.

4.2.7 Taxa de corrosão

Na determinação da taxa de corrosão a perda de massa é um importante fator, visto que é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, que quando combinadas expressam a taxa de corrosão. Assim, com o auxílio da Equação 7, pode-se determinar a taxa de corrosão presentes nos corpos de prova em mpy (milésimo de polegada por ano) e na Equação 8 em mm/ano (milímetro por ano) (GENTIL, 2007).

$$\text{mpy} = \frac{\text{massa perdida} \times 534}{\text{área} \times \text{tempo} \times \text{densidade do metal}}$$

Equação 7

Onde a massa perdida será expressa em miligramas, a área exposta da superfície em polegadas quadradas e o tempo em horas.

$$T = \frac{\text{massa perdida} \times 365 \times 1000}{\text{área} \times \text{tempo} \times \text{densidade do metal}}$$

Equação 8

Onde a massa perdida será expressa em gramas, a área exposta da superfície em milímetros quadrados, tempo em dias e a densidade em g/cm³.

4.2.8 Densidade do metal

Para se calcular a taxa de corrosão é necessário o uso da densidade do material que está sendo exposto a corrosão. A determinação da densidade volumétrica foi realizada usando os parâmetros da norma ASTM D 792-08, onde se usou três amostras, previamente lavadas, medidas e pesadas em uma balança digital com capacidade de 210g. O cálculo foi feito utilizando a Equação 9.

$$\rho = \frac{a \times \eta}{(a + w - b)}$$

Equação 9

Onde:

ρ = Densidade volumétrica (g/cm³);

a = Peso da amostra seca (g);

η = Densidade da água na temperatura de ensaio a 28°C (0,992g/cm³);

w = Peso do afundador parcialmente imerso em água (g);

b = Peso da amostra imersa com o afundador em água (g).

4.2.9 Análise de Microscopia Eletrônica de varredura

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de varredura (LMEV), do Departamento de Ciências Vegetais da UFERSA. Para realização destas, foram utilizadas amostras de liga de alumínio, retiradas do pistão do motor diesel, cortadas em pedaços de aproximadamente 0,2 cm de largura. As amostras foram montadas em suporte de alumínio “stubs” com fita de carbono, e posteriormente foram observados em microscópio eletrônico de varredura, intensidade de feixe de 20 kv, detectores BSE e SE, nas ampliações de 100x, 500x e 3kx

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos no presente trabalho, bem como as discussões que norteiam os mesmos. Inicialmente, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização físico-química do óleo de soja, seguido da síntese e caracterização do biodiesel e suas misturas. Em seguida, será dada ênfase aos testes de imersão e determinação da taxa de corrosão. Por fim, serão discutidas as análises de microscopia eletrônica de varredura bem como a quantificação do número de pites presentes nos corpos de prova após 10 meses de imersão no biodiesel e suas misturas em diferentes temperaturas.

5.1 Propriedades físico-químicas do óleo de soja

A síntese de biodiesel ocorre após uma reação de transesterificação, que pode ser influenciada pelas propriedades do óleo, podendo gerar ou não um produto de má qualidade (CANDEIA, 2008). Desta forma, foram determinadas algumas propriedades físico-químicas do óleo utilizado, as quais são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos determinados para o óleo de soja.

Análises	Óleo de soja	Unidade
Ácidos graxos livres	0,53	%
Água e sedimentos	0	%
Índice de acidez	0,61	mg KOH/g
Índice de saponificação	97,95	mgKOH/g
Massa específica	914,5	kg/m ³
Ponto de fulgor	299	°C
Ponto de combustão	> 310	°C
Sódio e potássio	0	mg/kg
Teor de umidade	0,49	% de água
Viscosidade	36,00	mm ² /s

De acordo com os resultados expostos na Tabela 7, foi possível verificar a ausência de água e sedimentos no óleo em estudo, o que era esperado, já que se trata de um óleo comestível, que passa por processos de purificação antes de serem disponibilizados para os consumidores.

Em relação aos ácidos graxos livres se obteve um valor satisfatório, visto que, segundo Santos (2010), para que se tenha máximo rendimento na reação, o valor tem que ser inferior a

0,5%. Este parâmetro é de grande importância, já que a quantidade de ácidos graxos livres influencia diretamente na reação de transesterificação, se comportando como indicativo de impurezas, podendo afetar no rendimento da reação e na maior formação de subprodutos.

O índice de acidez foi menor que 1 mg KOH/g, indicando, segundo Farias (2011), que não é necessária a neutralização do óleo, pois, deste modo, a reação procederá com maior eficiência, estando o mesmo adequado para a produção do biodiesel.

Com relação ao índice de saponificação, o resultado obtido foi de 97,95 mgKOH/g que está de acordo com o resultado encontrado por Marques (2016) de 95,83 mgKOH/g. Sabe-se que altos valores deste parâmetro implicam na ocorrência de reações indesejáveis na transesterificação, o que pode dificultar o processo de lavagem do biodiesel, afetando, assim, o rendimento final da reação (SANTOS, 2010).

A massa específica foi de 914,5 kg/m³, estando este valor de acordo com o encontrado por Marques (2016), que obteve valor de 913,7 kg/m³. Este valor ainda está diretamente relacionado com o ponto de fulgor e combustão, onde quanto maior a massa específica, maior a energia necessária para se produzir fulgor e entrar em combustão.

Elevados ponto de fulgor e combustão são prejudiciais aos motores, já que assim o motor terá que operar com temperaturas mais elevadas que o convencional, o que pode ocasionar problemas, como a degradação de seus componentes. Sendo este um dos motivos para não se utilizar o óleo como fonte de combustível. Em trabalho realizado por Santos (2010), foi encontrado valores de 317,0°C, 314,6°C, 264,0°C e 297,0°C para ponto de fulgor do óleo de algodão, de girassol, de dendê e sebo bovino, respectivamente. E de 319,3°C, 320,0°C, 269,3°C e 303,0°C para ponto de combustão desses mesmos óleos. Já para o óleo de soja neste trabalho, encontrou-se valor de 299°C e de maior que 310°C para ponto de fulgor e combustão, respectivamente. Resultados coerentes com a literatura, em trabalho realizado por Marques (2016), no qual se obteve valores iguais aos do presente trabalho.

Em relação a umidade, Silva (2005) afirma que óleo ideal para a reação de transesterificação deve apresentar valor abaixo ou igual de 0,5%. Este, quando em excesso, promove a desativação do catalisador e a formação de ácidos graxos livres que, por sua vez, favorece a reação de saponificação, transformando os ácidos graxos em sabão e formando moléculas de água (CANDEIA, 2008). Assim, em função do valor obtido, para evitar a ocorrência de reações indesejáveis, antes da síntese, o óleo a ser usado foi seco na estufa para se retirar qualquer percentual de umidade presente.

A viscosidade do óleo de soja apresentou valor bastante elevado, 36 mm²/s, devido ao elevado peso molecular que apresentam, sendo essa a principal razão para que os óleos não

sejam utilizados diretamente como combustível. Este resultado está coerente com a literatura, já que Candeia (2008) e Farias (2011), realizaram estudos também com o óleo de soja e obtiveram valores de 38,4 e 33,7 mm²/s, respectivamente. Essa propriedade ainda pode servir como indicativo do tempo que se gastará para fazer a síntese, onde quanto maior a viscosidade, maior o tempo de reação (SANTOS, 2010).

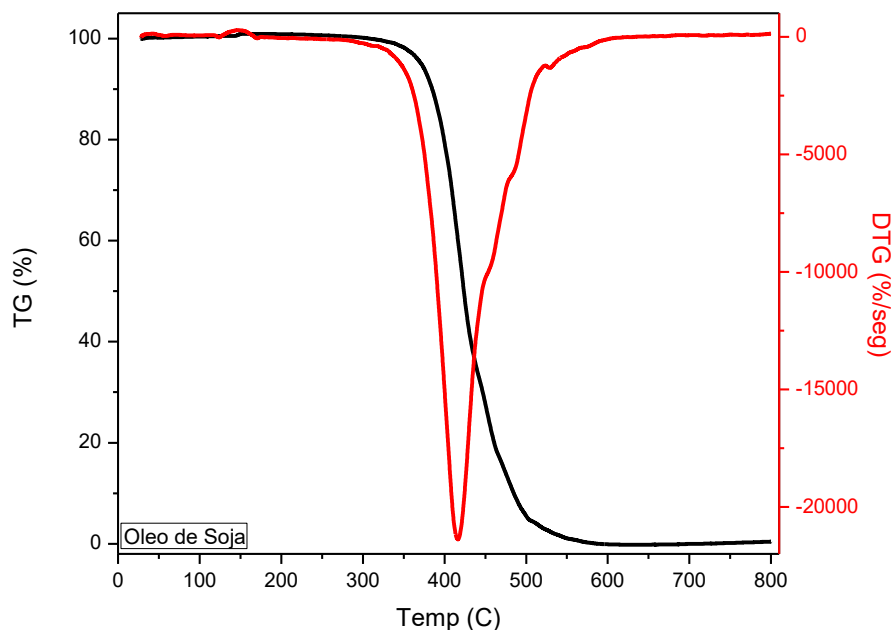
Em relação ao valor de sódio e potássio, nada foi constatado, o que era esperado, visto que o óleo de soja se trata de um óleo comercial, que passa por diversos procedimentos antes de serem comercializados.

De acordo com o exposto, se pode constatar que o óleo de soja não apresentou nenhuma alteração que pudesse comprometer a qualidade do biodiesel. Sendo assim, viáveis para a obtenção do biodiesel.

5.2 Síntese do biodiesel e Determinação da Taxa de conversão

Para a síntese do biodiesel, inicialmente foi necessário a determinação das condições necessárias para as mesmas, que foram descritas por Marques (2016), no qual em seu trabalho usou o planejamento fatorial 2³ com repetição para a otimização do processo de síntese. Com os resultados obtidos em seu estudo, foi constatado que as melhores condições de síntese foram de razão molar óleo/álcool metílico de 1:6, tempo de reação de três horas e 2% de catalisador (KOH). Sendo estas as condições usadas neste trabalho.

A análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada foi realizada com a finalidade de se estudar o comportamento térmico das amostras, observando, assim, a temperatura de decomposição que ela apresenta. As curvas de TG/DTG do óleo de soja e do biodiesel sintetizado podem ser vistas nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Nota-se que o óleo de soja apresentou uma única perda de massa na temperatura de 415 °C, que pode ser atribuída à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos (SANTOS, 2010).

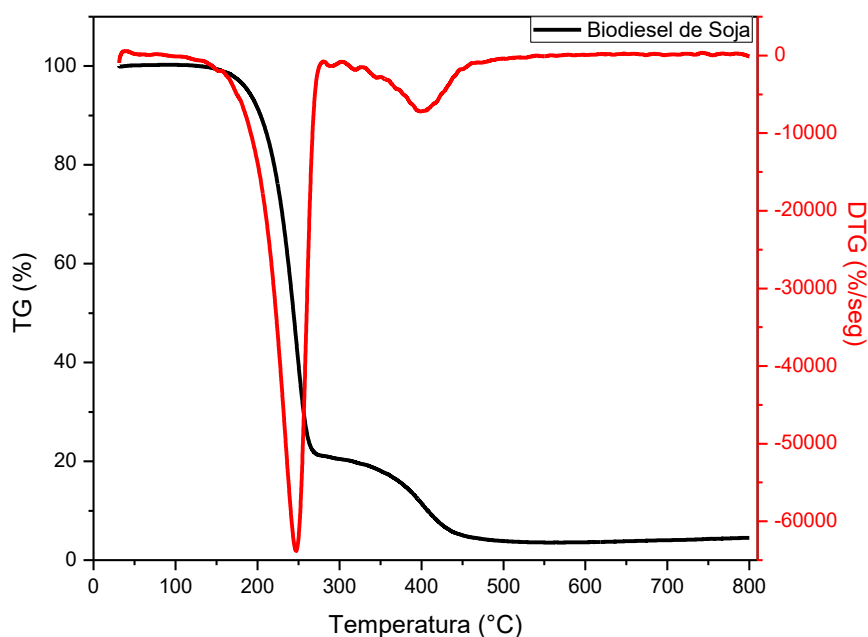
Figura 21 - TG/DTG do óleo de soja.

Na tabela 8 está representado o intervalo de temperatura, percentual de perda de massa e massa residual referente ao óleo de soja, onde quanto maior a temperatura inicial e final da perda de massa, maior será a estabilidade do óleo (SANTOS, 2010).

Tabela 8 - Perdas de massa para o óleo de Soja.

Amostras	Perda de massa	Faixa de Temp. (°C)	Temp. Máxima (°C)	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
Óleo de Soja	1	292 – 610	417	100	0,0

Em relação ao biodiesel proveniente do óleo de soja observou-se duas perdas de massa. Sendo a primeira, quando atingiu a temperatura de 120°C até a temperatura de 278°C, tendo seu pico máximo na temperatura de 248 °C, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos e perda de massa de 78,9%, e a segunda, observada na temperatura de 417°C, que corresponde à presença de óleo não convertido em biodiesel. Ainda pode-se obter um percentual de 21,1% de triglicerídeos não convertidos em ésteres metílicos. Como podemos ver na figura 22.

Figura 22 - TG/DTG do biodiesel de soja.

É possível observar que a volatilização ocorre em temperaturas menores que a do óleo de soja, indicando assim que a reação foi executada, pois uma diminuição na temperatura de volatilização após a reação indica a formação de biodiesel.

Na Tabela 9, encontram-se os valores obtidos na análise termogravimétrica do biodiesel (B100) em estudo. Ainda é possível correlacionar a perda de massa com a cromatografia gasosa, no qual esta técnica serve como uma análise quantitativa da conversão de ácidos graxos a ésteres metílicos, já que os valores encontrados na perda de massa são próximos aos percentuais de ésteres totais medidos na cromatografia (SANTOS, 2010). Em relação a perda de massa referente à amostra de biodiesel mostra que a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos não foi satisfatória, mostrando que a conversão está abaixo dos padrões exigidos na legislação que é de maior que 96 % (BRASIL, 2012).

Tabela 9 - Perdas de massa para o Biodiesel de Soja.

Amostras	Perda de massa	Faixa de Temp. (°C)	Temp. Máxima (°C)	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
Biodiesel de soja	1	120 – 278	248	78,9	0,0
	2	278 – 539	400	21,1	

5.3 Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico

A qualidade do biodiesel produzido é de extrema importância para o bom funcionamento e maior tempo de vida útil do motor. Assim, é necessário que esteja dentro das especificações aceitas para o seu uso. Neste sentido, as análises físicas e químicas dos bicom bustíveis derivados do óleo de soja neste trabalho, foram comparadas com as especificações estabelecidas pela ANP, como pode-se observar na Tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do biodiesel de soja.

Análises	Biodiesel	Especificações da ANP	Unidade
Água e sedimentos	0	NC	%
Índice de acidez	0,2589	< 0,5 mg KOH/g	mg KOH/g
Índice de saponificação	92,12	NC	mgKOH/g
Massa específica	876,5	850 a 900 kg/m ³	kg/m ³
Ponto de fulgor	180	>100 °C min	°C
Ponto de combustão	194	NC	°C
Sódio e potássio	0 e 2,2	5 mg/kg	mg/kg
Teor de umidade	0,0930	NC	% de água
Viscosidade	3,6343	3,0 a 6,0 mm ² /s	mm ² /s

¹NC – Não consta especificação na resolução.

Analisando a Tabela 10, observou-se que o biodiesel encontra-se dentro das normas estabelecidas pela ANP.

O teor de água e sedimentos presentes no biodiesel foi analisado em triplicata, porém nada foi constatado, mostrando, assim, que o processo de lavagem e secagem usada na síntese do biodiesel foi eficiente.

Em relação ao índice de acidez, foram obtidos valores aceitáveis e de acordo com as normas que o limitam. O valor obtido de 0,2589 mg KOH/g, é inferior ao valor máximo estipulado pela ANP. Este resultado ainda está de acordo com a literatura, onde se encontram valores de 0,2379, 0,28 e 0,26 mg KOH/g para Cunha (2008), Fagundes (2011) e Farias (2011), respectivamente.

Com relação ao índice de saponificação, pode-se observar que o valor obtido deste parâmetro para o biodiesel possui comportamento semelhante ao óleo usado como matéria-prima, sendo assim, um valor coerente para o mesmo.

No que diz respeito a massa específica, Cunha (2008) realizou estudos sobre o biodiesel de óleo de soja, obtendo valor de 883,5 kg/m³ sendo próximo ao encontrado nesse trabalho, que foi de 876,5 kg/m³, e de acordo com a norma da ANP que limita este valor entre 850 e 900 kg/m³. Comparando o valor obtido no biodiesel com o do óleo, observa-se que houve

uma diminuição, o que indica a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres metílicos foi eficiente.

O ponto de fulgor apresentou valor de 180°C, que é acima do mínimo permitido pela ANP de 100 °C, significando assim, maior segurança de armazenamento, manuseio e utilização deste combustível. Segundo Galvão (2007), quando se tem alto ponto de fulgor tem-se mais segurança nos parâmetros citados anteriormente. Este resultado ainda está de acordo com Farias (2011) e Cunha (2008), que em seus trabalhos obtiveram valores de 168 °C e 190 °C respectivamente.

Com relação ao ponto de combustão, o mesmo apresentou valor de 194 °C. Para este parâmetro, quanto maior for o peso molecular, maior será a energia necessária para produzir fulgor ou entrar em combustão. Valores elevados do ponto de combustão implicam em maiores dificuldades para os motores queimarem o combustível, provocando maior desgaste nas peças, já que o motor passará a operar em temperaturas mais elevadas (SANTOS, 2010).

Sódio e potássio apresentaram valores de 0 e 2,2 mg/kg respectivamente. Provavelmente o valor de potássio encontrado foi devido a algum problema no processo de lavagem do biodiesel após o processo de síntese, restando alguma pequena quantidade de hidróxido de potássio que foi utilizado como catalisador. Entretanto, a soma desses dois parâmetros ainda está inferior ao permitido, já que segundo a ANP este valor pode chegar, no máximo, a 5 mg/kg.

Por fim, se tem a viscosidade, que é uma propriedade de grande importância, pois possui relação direta com o mecanismo de atomização (pulverização) das moléculas no estágio inicial da combustão e é um ponto determinante no comportamento do motor, no qual se apresentar valores superiores ao estabelecido pela norma em vigor pode prejudicar o funcionamento do sistema de injeção, interferindo na combustão e potência máxima do motor. Além de poder causar o entupimento e formação de depósitos prejudicando as peças do motor (FARIAS, 2011).

Neste trabalho, a viscosidade apresentou valor de 3,6343 mm²/s, ficando dentro do permitido pela norma que é entre 3,0 a 6,0 mm²/s. Cunha (2008), também analisou a viscosidade do biodiesel de óleo de soja, obtendo valor de 4,6 mm²/s, também dentro do limite estabelecido pela ANP e semelhante ao obtido no presente trabalho.

Ainda se faz necessário destacar que o valor obtido para o biodiesel foi bem menor que o do óleo de soja, indicando que houve conversão do óleo em biodiesel, também indicado pela redução no valor de massa específica discutido anteriormente. Segundo Zheng et al. (2006), este resultado é algo muito positivo, pois altos valores podem gerar problemas como desgaste

das partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento da bomba de combustível e atomização incorreta na câmara.

5.4 Propriedades físico-químicas das misturas biodiesel/diesel

A caracterização das misturas de biodiesel com diesel comercial é necessária para que se possa conhecer como todas elas se comportam. Na Resolução CNPE nº 03/2015 consta que para comercialização dessas misturas é necessário que atendam as especificações estabelecidas pela ANP. Ainda foi incluído nesta resolução o uso experimental, específico ou em eventos do óleo diesel com biodiesel em proporções superiores a 20% (B20) e igual ou inferior a 30% (B30), em frotas cativas ou consumidores rodoviários atendidos por posto de abastecimento, tendo que está dentro dos valores permitidos (Ver Quadro 1, Anexo 1).

Neste trabalho foi usado o diesel comercial e biodiesel nas proporções de 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%, denominadas de B7, B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70, B80 e B90, respectivamente. Conforme mencionado anteriormente, a Resolução CNPE nº 03/2015 trata apenas as misturas B8 a B30, não existindo, assim, uma especificação para as demais.

Sendo assim, mesmo não havendo uma norma para as demais, os resultados obtidos nas caracterizações de todas as misturas e que estão dispostos na Tabela 12, foram comparados e estão de acordo com as especificações da ANP e a Resolução CNPE nº 03/2015, as quais não diferem significativamente entre si em nível de valores estabelecidos para cada parâmetro em comum.

Entretanto, observa-se elevado índice de acidez no B7 (diesel comercial), havendo uma redução deste índice com o aumento da porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel, o que mostra que essa acidez não se deve ao biodiesel sintetizado, mas sim ao diesel comercial utilizado para análise.

Tabela 11 - Propriedades físico-químicas das misturas biodiesel/diesel comercial.

Misturas	Água e sedimentos (%)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de saponificação (mg KOH/g)	Massa específica (kg/m ³)	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de combustão (°C)	Sódio (Na) (mg/kg)	Potássio (K) (mg/kg)	Viscosidade (mm ² /s)
B7	0	0,8073	4,5499	837,4	62	75	0	0	3,9240
B10	0	0,5407	11,0689	839,6	68	79	0	0,4	3,8615
B20	0	0,5320	26,1701	842,1	71	82	0	1	3,8598
B30	0	0,5397	32,1537	846,6	76	84	0	1,2	3,8032
B40	0	0,5376	37,2971	850,5	76	92	0	1,3	3,7759
B50	0	0,5151	49,8208	855,3	81	98	0	1,4	3,7728
B60	0	0,5409	54,8519	859,2	88	102	0	1,6	3,6899
B70	0	0,5332	68,0301	862,9	95	115	0	1,8	3,6873
B80	0	0,4419	74,8876	867,5	115	140	0	2	3,6872
B90	0	0,2639	83,7258	871,7	131	159	0	2,1	3,6864

5.5 Ensaio de imersão

Com a finalidade de avaliar os possíveis danos gerados pela corrosão do material (liga de alumínio) quando imerso em biodiesel B100 e suas misturas com o diesel comercial B7 no decorrer do tempo, foi realizado o ensaio de imersão com os corpos de prova a serem analisados a temperatura ambiente e sob aquecimento a 100°C.

Após o tratamento das amostras e obtenção da massa e área, deu-se início ao ensaio no período de 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 dias. Para isto, utilizou-se béquer de 100 mL (testes com aquecimento) e potes plásticos (testes a temperatura ambiente), recipientes usados para colocar 50 mL dos combustíveis. Em seguida os corpos de prova foram imersos no biodiesel e suas respectivas misturas com o diesel comercial e esperou-se o tempo de ensaio definido inicialmente.

Ao final de cada mês de estudo foi feita a medição da área do corpo de prova e sua pesagem, obtendo assim, os valores de perda de massa e a área para temperatura ambiente e controlada. No Apêndice A, pode-se observar as Tabelas 13, 14, 15 e 16 onde são mostrados os resultados obtidos para estas medições de todos os corpos de prova.

5.6 Taxa de corrosão

Após o tempo de imersão e com os valores obtidos de perda de massa e a área superficial, foi feito o cálculo da taxa de corrosão por meio de equações (Equação 7 e Equação 8, página 61) em mpy (milésimo de polegada por ano) e em mm/ano (milímetro por ano). Nas Figuras 23, 24, 25 e 26 é possível visualizar os resultados encontrados no ensaio de corrosão por imersão no período de dez meses, nas duas condições de temperaturas estudadas (temperatura ambiente e temperatura controlada. Os valores numéricos para os mesmos estão dispostos no Apêndice A, nas tabelas 17, 18, 19 e 20.

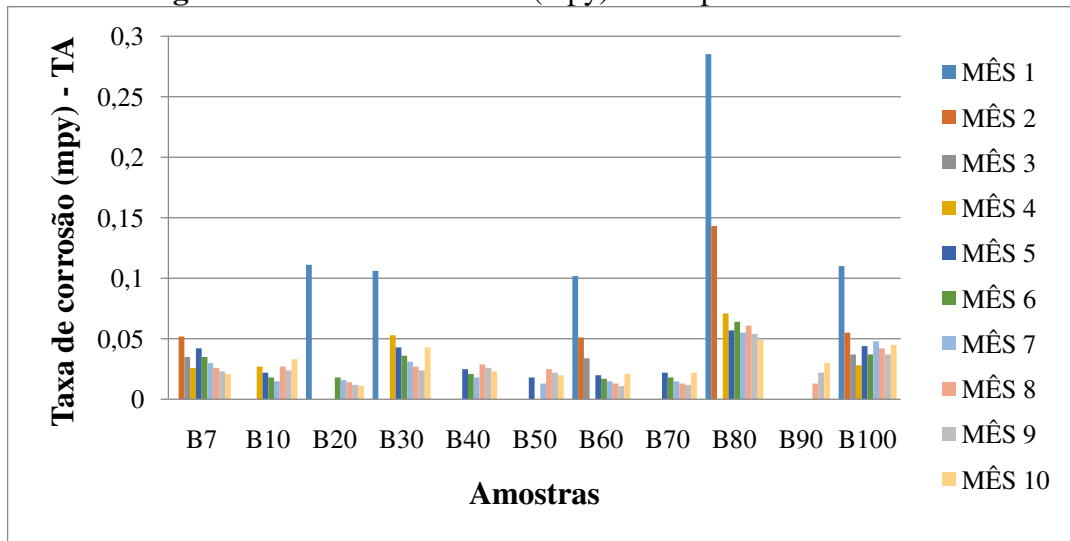
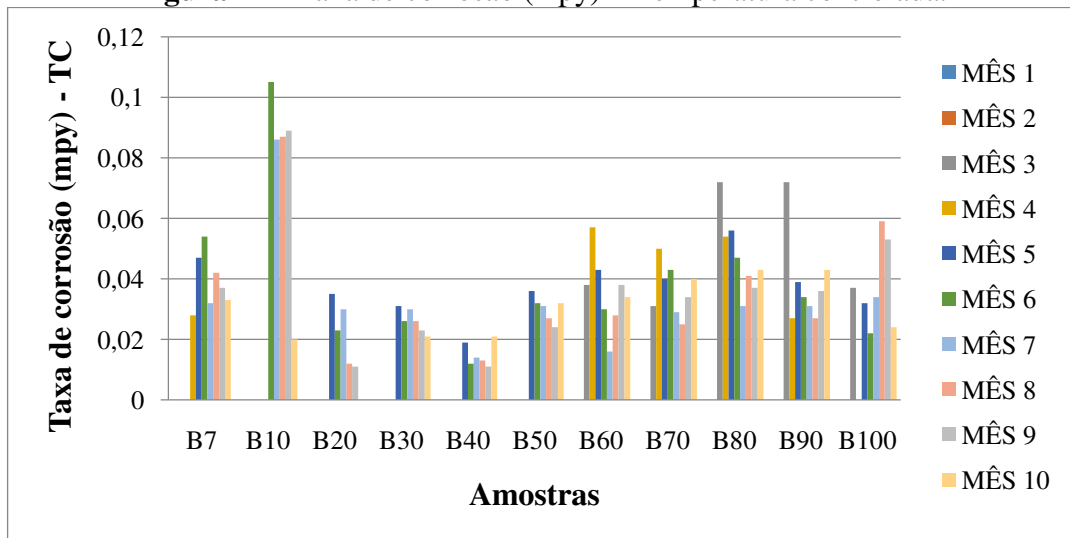
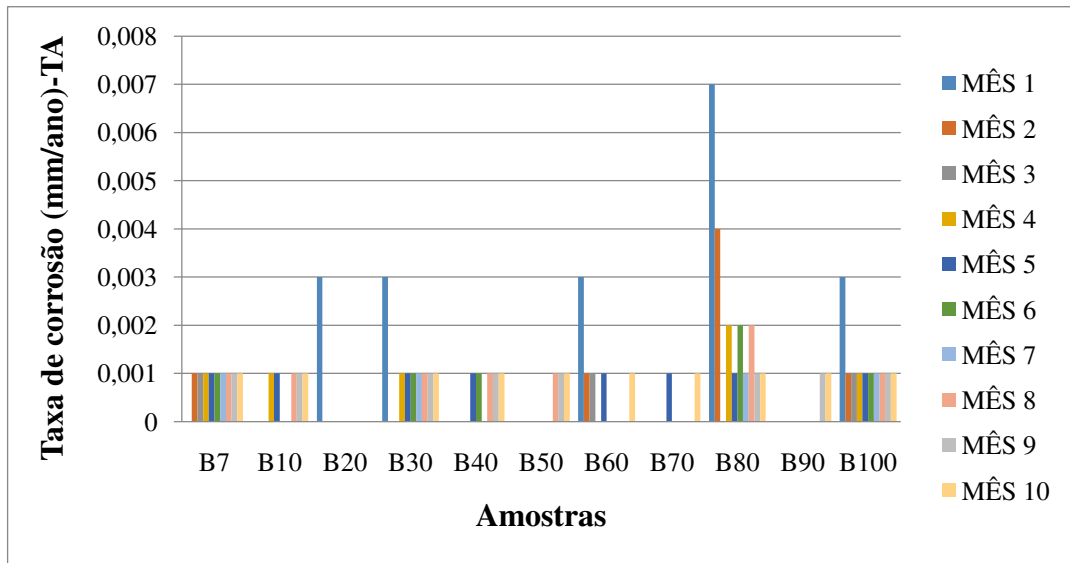
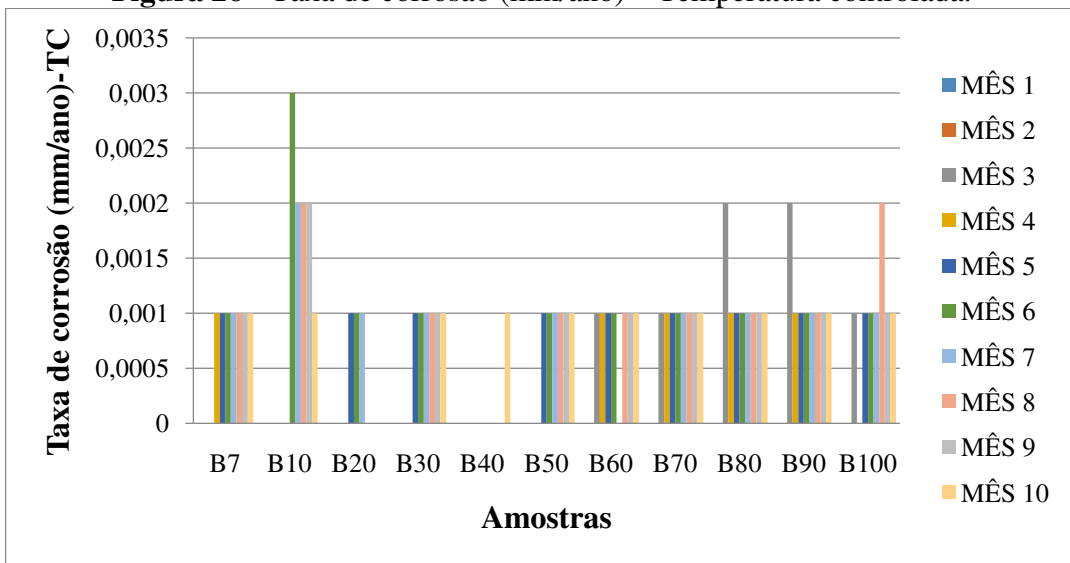
Figura 23 - Taxa de corrosão (mpy) – Temperatura ambiente.**Figura 24** - Taxa de corrosão (mpy) – Temperatura controlada.

Figura 25 - Taxa de corrosão (mm/ano) – Temperatura ambiente.**Figura 26** - Taxa de corrosão (mm/ano) – Temperatura controlada.

De acordo com os resultados obtidos é possível constatar que não houve um comportamento padrão, mostrando-se independente do percentual da mistura a qual a liga metálica foi submetida, do tempo de exposição e da temperatura o qual o sistema foi submetido. Os valores obtidos foram muito pequenos, não permitindo a constatação de que realmente houve corrosão durante os 10 meses de exposição.

A variação apresentada se deve, muito provavelmente, em função de erros experimentais no procedimento de pesagem, no qual, na maioria das vezes, a variação na massa do corpo de prova se deu na terceira casa decimal. Portanto, problemas de estabilização, variação na corrente elétrica, centralização do corpo de prova no prato da

balança, são ações que podem causar pequenas alterações nos resultados obtidos no processo de pesagem.

No entanto, não deve-se descartar a existência, mesmo que pequena, de algum processo corrosivo no material em estudo. Segundo Gentil (2007), quando o ataque é uniforme e em meio químico, os metais podem ser divididos em três grupos, de acordo com a taxa de corrosão e aplicação, onde a taxa de corrosão menor que 5 mpy são de materiais com boa resistência à corrosão e são apropriados para uso em partes críticas de equipamentos; metais com valores entre 5 e 50 mpy podem ser utilizados nos casos em que uma alta taxa de corrosão é tolerada como em tanques, tubulações, corpos de válvulas. Quando é maior que 50 mpy os metais são poucos resistentes a corrosão, não sendo recomendado o seu uso. Comparando os valores encontrados nos meses em estudo, percebe-se que em todos os meses, temperaturas e misturas a taxa de corrosão foi inferior a 5 mpy, portanto o material possui boa resistência a corrosão.

Já quando a taxa de corrosão é dada em milímetros por ano, segundo Gentil (2007), a classificação é dada de acordo com a norma NACE – RP – 07 – 75, onde valores inferiores a 0,025 mm/ano apresentam baixa corrosividade, entre 0,025 a 0,12 mm/ano corrosividade moderada, entre 0,13 a 0,25mm/ano corrosividade alta e acima de 0,25mm/ano corrosividade severa.

Dessa forma é possível perceber que a corrosão apresentada nos corpos de prova em análise, caso tenha ocorrido, foi de baixa intensidade, já que sua taxa de corrosão foi inferior a 0,025 mm/ano. Resultado coerente com o encontrado na literatura, em trabalho realizado por Rolim et al. (2007), que usa para a síntese do biodiesel, o óleo de soja etílico. Neste, é possível ver que a taxa de corrosão é bem pequena, sendo o material também de baixa corrosividade e o biodiesel apropriado para o uso em motores desse tipo.

Kaul (2007), também realizou estudos nessa área, estudando a corrosão no pistão e camisa do pistão causada pelo contato com biodieseis sintetizados com diferentes tipos de óleo. Neste trabalho constatou-se que apenas um deles (biodiesel do óleo *Salvadora*) causou corrosão significativa em pistões, devido a grande quantidade de enxofre presente no mesmo.

Singh et al. (2012), analisaram os efeitos da corrosão das peças do motor que entram em contato com biodiesel e suas misturas com diesel, e obtiveram em materiais de cobre, alumínio, ligas de cobre (bronze) e elastômeros, níveis significativos de corrosividade em biodiesel, já nas misturas a corrosão foi baixa. As amostras de aço inoxidável mostraram resistência significativa à corrosão em biodiesel em relação ao cobre, alumínio e ligas de cobre, mas o nível de corrosão era ainda mais elevada do que no diesel de petróleo.

Ashraful, et al. (2014), realizaram estudo com o uso do biodiesel de palma e diesel comum, avaliando o funcionamento deste no motor através do comportamento de emissão, desgaste de peça, bem como as características de lubrificação. Em seus resultados os autores mostraram que o combustível misturado oferece benefícios em termos de redução do desgaste e de atrito. No entanto, a oxidação de combustível em temperaturas mais altas afetam algumas propriedades dos combustíveis. Mesmo assim, ainda é uma alternativa viável e de futuro promissor.

O valor encontrado de corrosão deste trabalho, ainda nos mostra que a síntese usada na produção do biodiesel é adequada, tendo em vista que o biodiesel obtido está de acordo com as normas estabelecidas pela ANP. Foi observado também que na temperatura controlada a taxa de corrosão, apesar de próxima, foi um pouco menor que a temperatura ambiente. Isso pode se dever, provavelmente, tanto aos erros experimentais discutidos anteriormente, mas também ao fato dos combustíveis expostos a temperatura ambiente um pequeno teor de umidade, a qual foi eliminada com o aumento da temperatura, oferecendo um efeito ainda menos corrosivo do que a temperatura ambiente.

5.7 - Análise por microscópio eletrônico de varredura

Após os testes de imersão e determinação da taxa de corrosão para cada mistura e temperatura, realizou-se a análise dos corpos de prova inicial e final por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Ver Apêndice B) e, em seguida, procedeu-se a quantificação do número de poros em cada imagem.

A quantificação do número de poros presentes nas imagens do MEV foi realizada por meio do programa ImageJ, o qual cria uma imagem que contrasta as áreas em relevo mais baixo, das áreas em relevo mais alto, posteriormente conta os pixels que estão em relevo mais baixo, e converte pra a escala que o usuário informa.

Os poros determinados utilizando essa técnica podem ser fruto do processo corrosivo, evidenciado através da formação de pites, ou seja, escavações com profundidade maior que o diâmetro da cavidade.

No entanto, como essa forma de corrosão é localizada, os resultados obtidos, provavelmente, não apresentarão um padrão definido, fato esse que pode ser constatado analisando-se os resultados apresentados na Tabela 12. Assim, o número de poros encontrado neste trabalho podem ser provenientes de algum ataque corrosivo, mesmo que pequeno, ou simplesmente, de deformações existentes na superfície dos corpos de prova.

Tabela 12 - Poros temperatura ambiente e controlada.

Média % de poros		
	Temperatura ambiente	Temperatura controlada
Inicial	0,7835	0,7835
B7	1,2700	0,2210
B10	1,1125	0,3760
B20	0,7410	2,3930
B30	1,4190	1,3345
B40	0,6220	0,6850
B50	0,2975	1,2665
B60	0,8430	0,4630
B70	0,5185	0,5240
B80	1,1910	0,9395
B90	0,3040	0,4730
B100	0,5150	0,6880

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que com a crescente utilização das fontes renováveis de combustíveis há uma busca por métodos que a tornem cada vez mais eficiente. Sendo o biodiesel uma fonte renovável, já que é um combustível alternativo, é necessária a realização de análises para a obtenção das condições ideais para o seu uso, com os padrões de qualidade dentro das normas em vigor, adquirindo-se, assim, segurança e qualificação para que o mesmo possa ir para o mercado e garanta a funcionalidade do motor.

Neste âmbito, percebeu-se que o biodiesel sintetizado e suas misturas com o diesel comercial estavam com as propriedades de acordo com os limites estabelecidos pela ANP. Nos resultados da caracterização físico-química do óleo de soja foi evidenciado que o mesmo estava apto para ser utilizado como material-prima na obtenção do biodiesel através da reação de transesterificação.

Ainda foi possível observar no cálculo de taxa de corrosão, que a corrosão no material que compõe o pistão do motor no período estudado foi baixa para todas as misturas utilizadas. Neste contexto, não foi possível constatar um comportamento padrão, mostrando-se independente do percentual da mistura a qual a liga metálica foi submetida, do tempo de exposição e da temperatura o qual o sistema foi submetido. No entanto, se pode observar uma pequena diferença entre a taxa de corrosão na temperatura controlada e ambiente, onde a controlada foi um pouco menor que esta última.

O valor encontrado de corrosão deste trabalho nos mostra ainda que a síntese usada na produção do biodiesel foi adequada, já que o biodiesel obtido estava de acordo com as normas estabelecidas pela ANP. Ao analisar a corrosão das amostras através de imagens geradas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), também foi obtido valores pequenos de número de poros e sem um padrão bem definido para todas as misturas e temperaturas estudadas.

Sendo assim, sugere-se, com base nesse estudo, que o biodiesel obtido neste trabalho e suas respectivas misturas são viáveis como fontes alternativas renováveis para serem aplicados como combustíveis em motores do ciclo a diesel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official and Tentative Methods (AOCS)**. 3. Ed. Chicago: 1985. V1.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Flash by Pensky Martens Closed Cup Tester**: ASTM D93, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)**: ASTM D 445, 2004.

ANP. **Boletim mensal de biodiesel**: mês de junho de 2016.

ANP. **Boletim mensal de biodiesel**: mês de maio de 2016.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**: RESOLUÇÃO ANP Nº 45 de 25/8/2014 . Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 20 nov. 2016.

AQUINO,P.I. **Avaliação da corrosividade do Biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. 2012. 241f. Tese (Doutorado em Ciencias) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade de São Paulo. São Paulo, 20 de março 2012.

ARENAS, Beatriz Eugenia Sanabria. **Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos**. 2014. 182f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

ASHRAFUL, A.M.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A.; RASHEDUL, H.K., SAJJAD, H.; ABEDIN, M.J. Influence of anti-corrosion additive on the performance, emission and engine component wear characteristics of an IDI diesel engine fueled with palm biodiesel. **Journal Elsevier, Malaysia**, 48 – 57, July 2014

BARBOSA, Ronald Leite. **Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel**. 2006. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Agrícola – Máquinas e Automação Agrícola). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2006.

BIODIESELBR. **O mercado e o biodiesel**. Curitiba. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/destaques/analise2/mercado-biodiesel.htm>>. Acesso em: 22 jul. 2016.

BRASIL. Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Resolução N° 14, 11/05/2012. **Especificação do Biodiesel**. Diário Oficial da União, 18/05/2012.

BRUNETTI, Franco. **Motores de combustão interna**. 5 edição. São Paulo: Blucher, 2012.

BUENO, André Valente. **Análise da Operação de Motores Diesel com Misturas Parciais de Biodiesel**. 2006. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CANDEIA, R.A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 150 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CENTRO BRASILEIRO DE REFERÊNCIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS – CERBIO, O biodiesel, Publicação da Divisão de Biocombustíveis – DBIO, Ano II, Ed. 12, Maio, 2006.

CHIAVERINI, Vicente. **Tecnologia mecânica**. 2 edição. São Paulo: McGraw-Hill, 1986.

CONDE, Alexon do Prado. **Desempenho do motor de ciclo diesel alimentado com biodiesel de óleo de soja e oliva**. 2007. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2007.

CORTEZ, Luís Augusto Barbosa, et al. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.

CUNHA, Michele Espinosa. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 2008. 86f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

DANTAS, Manoel Barbosa. **Obtenção, caracterização e estudo termooanalítico do biodiesel de milho**. 2006. 133f. Dissertação (Mestre em Química analítica). Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostra**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60f.

DÍAZ-BALLOTE, L.; LÓPEZ-SANSORES, J.F.; MALDONADO-LÓPEZ, L.; GARFÍAS-MESIAS, L.F. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. **Journal Elsevier, Mexico**, 41–44, November 2008.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Algodão. **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**. Disponível em: < <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPA-2009-09/22146/1/DOC201.pdf>>. Acesso em: 10/06/2015

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**. Campina Grande-PB, 2008. 30f.

FARIAS, A. F. F. **Avaliação da estabilidade do biodiesel de soja obtido da mistura de óleos e gorduras em diferentes formulações**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

FAGUNDES, C. A. M. **Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja**. 2011. 113f. Dissertação (Mestre em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal Do Rio Grande, Rio Grande, 2011.

FAZAL, M.A.; HASEEB, A.S.M.A.; MASJUKI, H.H. A critical review on the tribological compatibility of automotive materials in palm biodiesel. **Journal Elsevier, Malaysia**, 180 – 186, January 2014.

FISCHER, G.; SCHRATTENHOLZER, L. Global bioenergy potentials through 2050. **Biomass & Bioenergy**, Pergamon, v.20, n.3, p. 151-159, mar., 2001.

GALVÃO, Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. 2007. 161f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5 edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6 edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GONDIM, Amanda Duarte. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α - tocoferol e BHT)**. 2009. 249f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

JESUS, Alexandre. **Desenvolvimento de método analítico para determinação de metais em biodiesel e óleo vegetal por espectrometria de absorção atômica com chama**. 2008. 65f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

JULIATO, Angelo. **Análise da influência de diferentes misturas de biodiesel no desempenho e emissões de poluentes de um motor diesel agrícola**. 2006. 146f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

KARAMANGIL, M.I. e TAFLAN, R.A. Experimental investigation of effect of corrosion on injected fuel quantity and spray geometry in the diesel injection nozzles. **Journal Elsevier**, Turke, 531-536, September 2011.

KAUL, S.; SAXENA, R.C.; KUMAR, A.; NEGI, M.S.; BHATNAGAR, A.K.; GOYAL, H.B. Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. **Journal Elsevier**, 303–307, 2007.

KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **Revista A&G**, 47, Tomo XII, n. 2., 2001.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KUCEK, K.T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestre em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

LEI Nº 11097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 13 jul. 2016.

MACHADO, M. E. S. **Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica**. 21f. Nov. 2008.

MARQUES, Hallyson Galdino. **Síntese e caracterização de biodiesel de soja utilizando técnicas quimiométricas**. 2016. 60f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Ciência e Tecnologia). Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Caraúbas – RN, 2016.

MARTINS, Jorge. **Motores de Combustão Interna**. Porto: Publinindustria, Edições Técnicas, 2006.

MENEZES, E.W. et AL. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. **Fuel**, 815 – 822, 2006.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Soja**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>>. Acesso em 23 jul. 2016.

Ministério de Minas e Energia. **“Balanço energético nacional 2004, Ano Base 2003”**. Secretaria de Energia, República Federativa do Brasil, 2004.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e gorduras, tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 144f. São Paulo. Varela, 1998.

MOSAFOF, M.H.; KALAM, M.A.; MASJUKI, H.H.; ASHRAFUL, A.M.; RASHED, M.M.; IMDASUL, H.K.; MONIRUL, I.M. Implementation of palm biodiesel based on economic aspects, performance, emission, and wear characteristics. *Journal Elsevier, Malaysia*, 617 – 629, August 2015.

PARENTE, E. J.S. **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PEGADO, R. M. **Estudo das propriedades físico-químicas de bicomcombustíveis microemulsionados**. 2008. 89f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

PIMENTA, Daniel José Teixeira. **Estudo da Influência do Biodiesel no Funcionamento de um Motor Diesel**. 2008. 79f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.

Portal do agronegócio. **Timac Agro comemora resultado do Desafio da Máxima Produtividade de Soja**. Disponível em:
<<http://www.portaldoagronegocio.com.br/noticia/timac-agro-comemora-resultado-do-desafio-da-maxima-produtividade-de-soja-146728>>. Acesso em 20 de setembro de 2016.

RAMOS, Diogo Mesquita. **Influência do Biodiesel na Injeção de um Motor Diesel**. 2009. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, p.194. 2004.

RIOS, Emerson da Costa. **Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. 2012. 112f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

ROBERGE, P.R. **Handbook of Corrosion Engineering**. McGraw-Hill 1999 p 1 – 12.

ROLIM, A.L; ROLIM, M.J; BARROSO, R.F. **A influência do biodiesel na corrosão do pistão do motor**. Centro Universitário Positivo. Curitiba, 2007.

SANDRES, G. C.. **Contaminação dos solos e águas subterrâneas provocada por vazamento de gasolina nos postos de combustíveis devido à corrosão em tanques enterrados**. 2004. 147 f. Dissertação (Mestre em Segurança do Trabalho), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 185f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN, 2010.

SANTOS, Joselene Ribeiro de Jesus. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. 2008. 103f. Tese (Doutorado em química) – UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, João Pessoa 2008.

SANTOS, Wagner Izaltino Alves. **Caracterização da resistência à corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem revestimento orgânico**. 2011. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de Ésteres Etilícos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba em Etanol**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

SINGH; KORSTAD, J.; SHARMA, Y.C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition. **Journal Elsevier**, Malaysia, 3401–3408, March 2012.

SOLIQUE, Evaldo. **Motor à explosão de 4 tempos**. Dezembro de 2011. Disponível em: <<http://www.edsolique.com/motor-a-explosao-de-4-tempo/>>. Acesso em: 13 de outubro de 2016.

STRÖMBERG, Niklas; SARAMAT, Ali; ERIKSSON, Henrik. Biodiesel degradation rate after refueling. **Journal Elsevier**, Sweden, 301–305, October 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova*, **30(3):667-676**, 2007.

VALENTE, O.S. **Desempenhos e emissões de um motor-gerador de energia elétrica usando biodiesel**. 2007. 161 f. Dissertação (Mestre em Engenharia mecânica). Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

VARELLA, Carlos Alberto Alves; SANTOS, Gilmar de Souza. **Noções básicas de motor diesel**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2010.

VIANA, Fabiana Bernardes. **Avaliação da corrosividade do biodiesel e misturas em aço por espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2013. 73f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

XIN, J.; SAKA, S. **Test methods for the determination of biodiesel stability**. *Biofuels*, 1(2), 1-15, 2010.

ZHENG, S. et al. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biom. & Bioenergy**, v.30, p. 267-272, 2006.

8. APÊNDICE A – RESULTADOS DAS MEDIÇÕES

Resultados obtidos para perda de massa, área e taxa de corrosão das amostras em estudo.

Tabela 13 - Perda de massa na temperatura ambiente.

Perda de massa temperatura ambiente (g)										
N	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.2	-	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2.1	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
2.2	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001
3.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.2	0,001	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
4.1	0,001	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
4.2	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
5.1	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001
5.2	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
6.1	-	-	-	-	0,001	-	0,001	0,001	0,001	0,001
6.2	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001
7.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.2	0,001	0,001	0,001	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
8.1	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
8.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001
9.1	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001
9.2	0,003	0,003	-	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
10.1	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	0,002
10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001
11.1	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,002
11.2	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

(-) Não houve perda de massa.

Tabela 14 - Perda de massa na temperatura controlada.

Perda de massa temperatura controlada (g)										
n	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	10
1.1	0,003	-	-	0,001	0,002	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003
1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.1	0,001	-	-	-	-	0,003	0,003	0,004	0,005	0,001
2.2	0,001	-	-	-	-	0,003	0,003	0,003	0,003	0,001
3.1	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001	-	-	-
3.2	-	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-
4.1	0,001	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
4.2	0,001	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
5.1	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001
5.2	0,001	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
6.1	0,002	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
6.2	0,001	-	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
7.1	0,001	-		0,001	0,001	-	-	-	0,001	0,001
7.2	0,002	-	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
8.1	0,002	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
8.2	0,002	-	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002
9.1	0,002	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
9.2	0,002	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
10.1	0,002	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
10.2	0,002	-	0,001	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
11.1	0,001	-	0,001	-	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
11.2	0,001	-	-	-	-	-	0,001	0,002	0,002	0,001

(-) Não houve perda de massa.

Tabela 15 - Área temperatura ambiente.

Área temperatura ambiente (mm²)										
n	Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10
1.1	1101	1102	1102	1102	1001	1001	1001	1000	1000	1000
1.2	1035	1034	1034	1034	1034	1033	1033	1033	1032	1032
2.1	1004	1000	1000	1000	1000	1000	1000	999	999	998
2.2	996	999	999	999	995	995	995	992	992	992
3.1	1148	1145	1145	1145	1144	1144	1143	1143	1143	1142
3.2	978	976	976	976	976	976	975	975	970	970
4.1	1026	1029	1029	1029	1023	1023	1022	1022	1022	1022
4.2	1010	1010	1010	1010	1006	1003	1001	1001	1001	1001
5.1	1038	1034	1034	1034	1035	1033	1033	1033	1033	1033
5.2	869	868	868	868	868	866	864	864	864	863
6.1	1175	1172	1172	1172	1172	1170	1170	1170	1170	1168
6.2	1033	1028	1028	1028	1027	1027	1024	1024	1024	1024
7.1	1041	1042	1042	1042	1041	1041	1040	1040	1039	1039
7.2	1061	1060	1060	1060	1058	1058	1058	1058	1054	1054
8.1	1007	1008	1008	1008	1007	1005	1006	1006	1007	1007
8.2	956	955	955	955	950	955	954	954	954	954
9.1	1034	1033	1033	1033	1033	1032	1032	1032	1032	1032
9.2	1139	1137	1137	1137	1136	1136	1135	1135	1138	1138
10.1	1050	1050	1050	1050	1047	1047	1047	1047	1045	1045
10.2	1166	1165	1165	1165	1164	1164	1064	1064	1163	1163
11.1	971	970	970	970	968	968	968	968	966	966
11.2	983	982	982	982	983	979	980	980	978	978

Tabela 16 - Área temperatura controlada.

Área temperatura controlada (mm²)										
n	Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6	Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10
1.1	974	974	974	974	973	971	971	971	971	971
1.2	1082	1082	1082	1082	1081	1081	1078	1078	1075	1075
2.1	1089	1092	1092	1092	1084	1081	1082	1082	1081	1081
2.2	1091	1091	1091	1091	1086	1085	1085	1085	1079	1079
3.1	959	956	956	956	955	948	948	948	946	946
3.2	1118	1117	1117	1117	1117	1117	1116	1119	1116	1116
4.1	1099	1097	1097	1097	1096	1096	1096	1095	1094	1093
4.2	1006	1003	1003	1003	1004	1005	1003	1003	1003	1003
5.1	1000	1000	1000	1000	999	998	998	998	998	998
5.2	1083	1081	1081	1081	1080	1080	1080	1080	1080	1080
6.1	1089	1088	1088	1088	1087	1086	1086	1085	1085	1085
6.2	934	934	934	934	933	933	933	933	932	932
7.1	949	947	947	947	946	947	946	945	944	944
7.2	953	952	952	952	952	951	951	951	951	951
8.1	1024	1024	1024	1024	1024	1024	1024	1024	1023	1023
8.2	1155	1153	1153	1153	1153	1152	1152	1152	1152	1152
9.1	949	948	948	948	948	947	947	947	947	947
9.2	1072	1071	1071	1071	1071	1070	1070	1070	1070	1070
10.1	1003	1002	1002	1002	999	999	999	999	999	999
10.2	1003	1002	1002	1002	1002	1002	1001	1001	1000	1000
11.1	967	966	966	966	965	965	965	965	965	965
11.2	869	868	868	868	868	867	867	866	866	866

Tabela 17 - Taxa de corrosão (mpy) - TA

Taxa de corrosão (mpy) – Temperatura ambiente										
n	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
B7	0	0,052	0,035	0,026	0,042	0,035	0,03	0,026	0,023	0,021
B10	0	0	0	0,027	0,022	0,018	0,015	0,027	0,024	0,033
B20	0,111	0	0	0	0	0,018	0,016	0,014	0,012	0,011
B30	0,106	0	0	0,053	0,043	0,036	0,031	0,027	0,024	0,043
B40	0	0	0	0	0,025	0,021	0,018	0,029	0,026	0,023
B50	0	0	0	0	0,018	0	0,013	0,025	0,022	0,02
B60	0,102	0,051	0,034	0	0,02	0,017	0,015	0,013	0,011	0,021
B70	0	0	0	0	0,022	0,018	0,015	0,013	0,012	0,022
B80	0,285	0,143	0	0,071	0,057	0,064	0,055	0,061	0,054	0,049
B90	0	0	0	0	0	0	0	0,013	0,022	0,03
B100	0,11	0,055	0,037	0,028	0,044	0,037	0,048	0,042	0,037	0,045

Tabela 18 - Taxa de corrosão (mpy) - TC

Taxa de corrosão (mpy) – Temperatura controlada										
n	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
B7	0	0	0	0,028	0,047	0,054	0,032	0,042	0,037	0,033
B10	0	0	0	0	0	0,105	0,086	0,087	0,089	0,02
B20	0	0	0	0	0,035	0,023	0,03	0,012	0,011	0
B30	0	0	0	0	0,031	0,026	0,03	0,026	0,023	0,021
B40	0	0	0	0	0,019	0,012	0,014	0,013	0,011	0,021
B50	0	0	0	0	0,036	0,032	0,031	0,027	0,024	0,032
B60	0	0	0,038	0,057	0,043	0,03	0,016	0,028	0,038	0,034
B70	0	0	0,031	0,05	0,04	0,043	0,029	0,025	0,034	0,04
B80	0	0	0,072	0,054	0,056	0,047	0,031	0,041	0,037	0,043
B90	0	0	0,072	0,027	0,039	0,034	0,031	0,027	0,036	0,043
B100	0	0	0,037	0	0,032	0,022	0,034	0,059	0,053	0,024

Tabela 19 - Taxa de corrosão (mm/ano) - TA

Taxa de corrosão (mm/ano) – Temperatura ambiente										
n	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
B7	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B10	0	0	0	0,001	0,001	0	0	0,001	0,001	0,001
B20	0,003	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B30	0,003	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B40	0	0	0	0	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0,001
B50	0	0	0	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001
B60	0,003	0,001	0,001	0	0,001	0	0	0	0	0,001
B70	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0,001
B80	0,007	0,004	0	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001
B90	0	0	0	0	0	0	0	0	0,001	0,001
B100	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

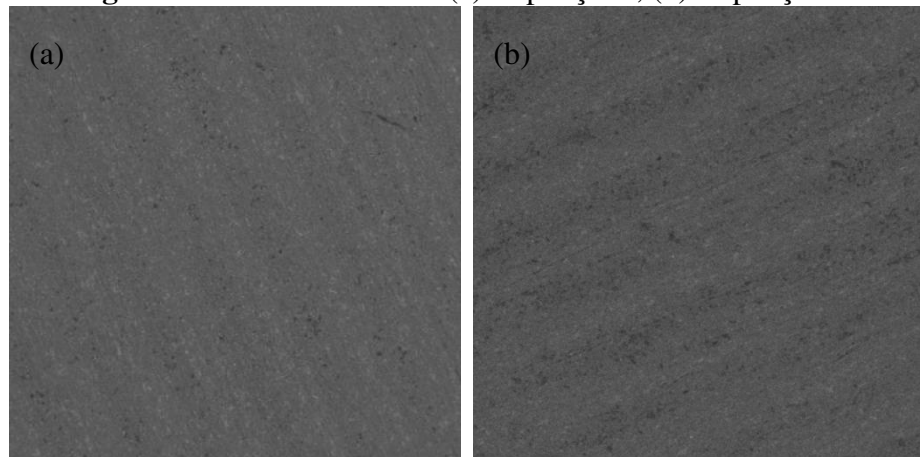
Tabela 20 - Taxa de corrosão (mm/ano) - TC

Taxa de corrosão (mm/ano) – Temperatura controlada										
n	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
B7	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B10	0	0	0	0	0	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
B20	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0	0	0
B30	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,001
B50	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B60	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0,001
B70	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B80	0	0	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B90	0	0	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
B100	0	0	0,001	0	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001

9. APÊNDICE B – RESULTADOS DO MEV

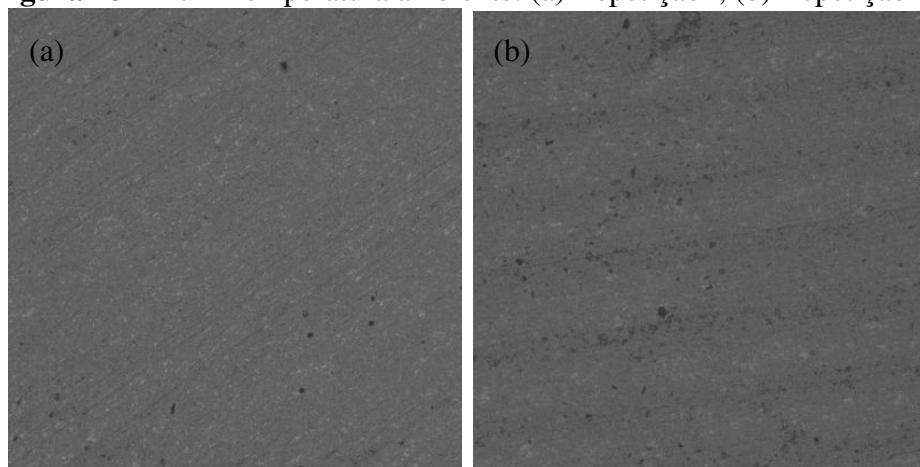
Nas figuras a seguir são mostrados os resultados obtidos na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de todas as amostras em estudo em temperatura controlada (TC) e temperatura ambiente (TA) com aumento de 100x.

Figura 27 - Amostra inicial. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



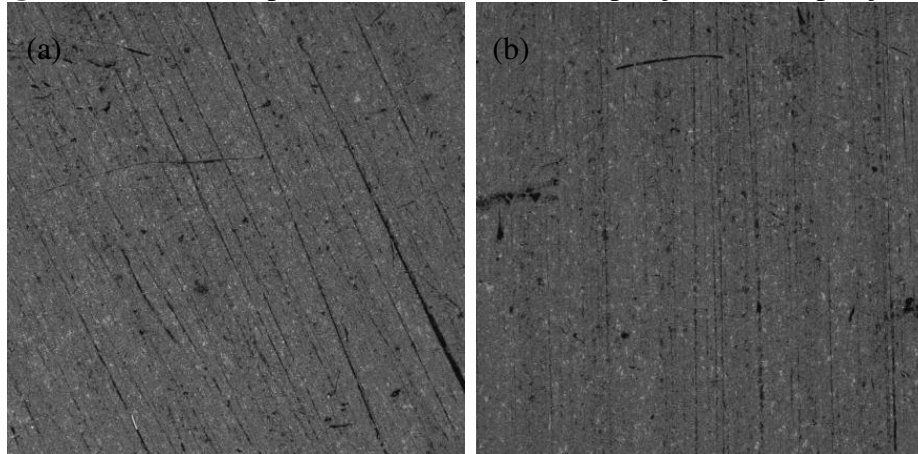
Fonte: O autor.

Figura 28 – B7 – Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



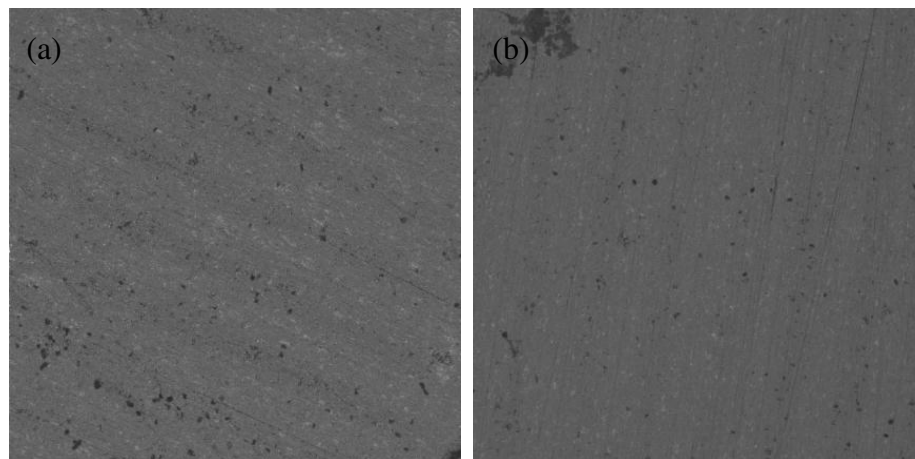
Fonte: O autor.

Figura 29 - B7 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



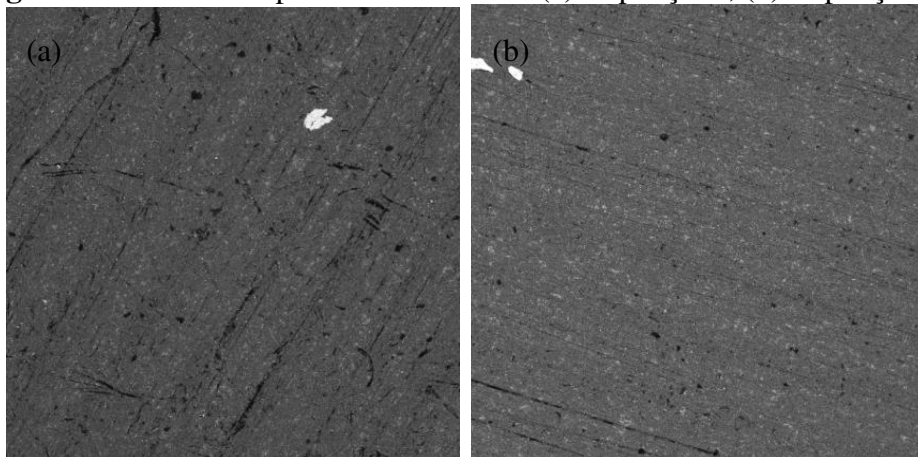
Fonte: O autor.

Figura 30 - B10 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



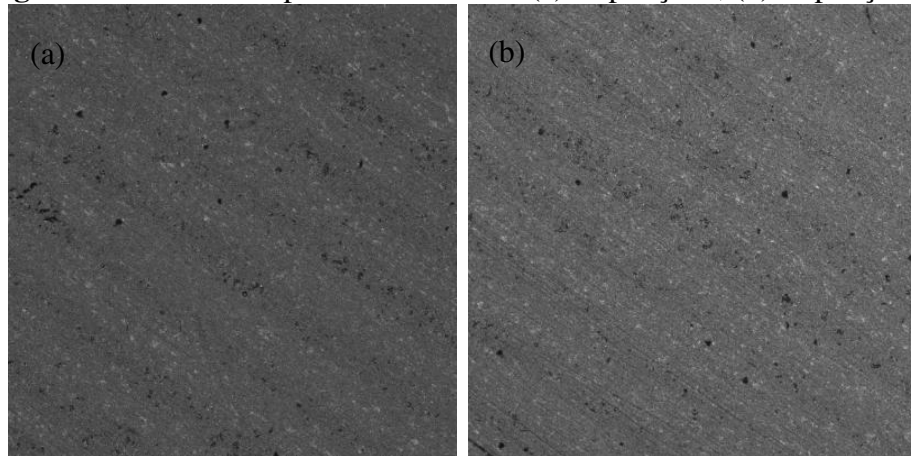
Fonte: O autor.

Figura 31 - B10 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



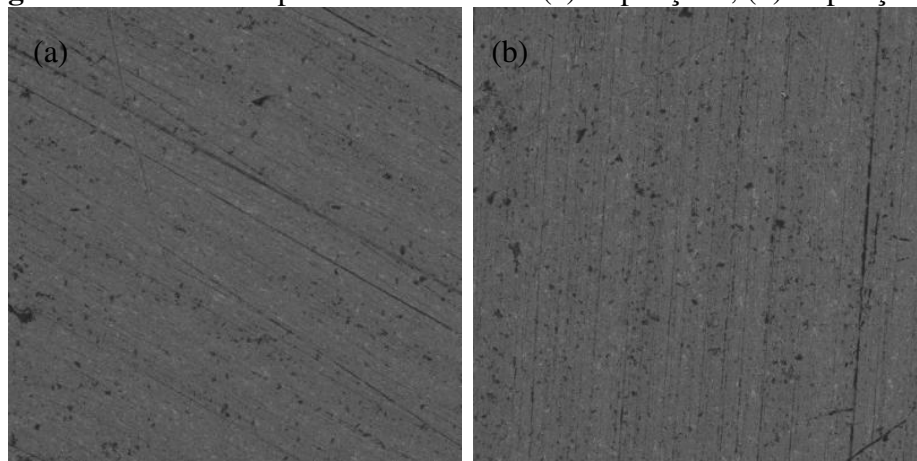
Fonte: O autor.

Figura 32 - B20 - Temperatura ambiente. (a) Repetição 1; (b) Repetição 2.



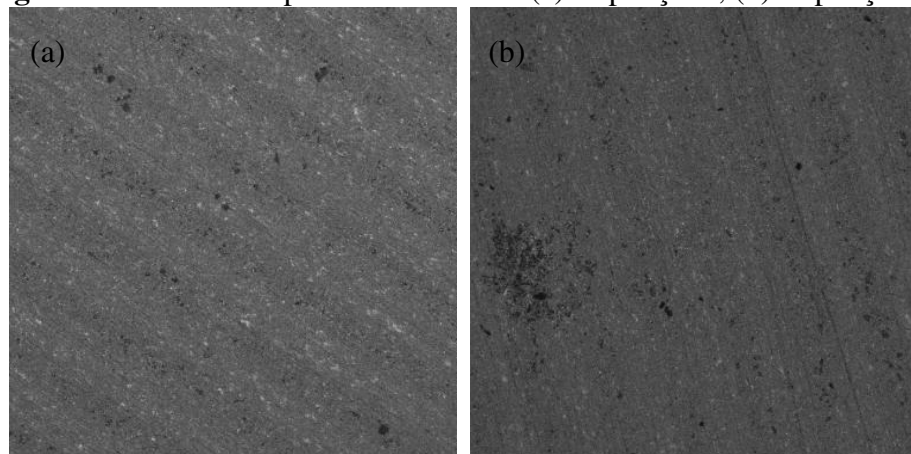
Fonte: O autor.

Figura 33 - B20 - Temperatura controlada. (a) Repetição 1; (b) Repetição 2.



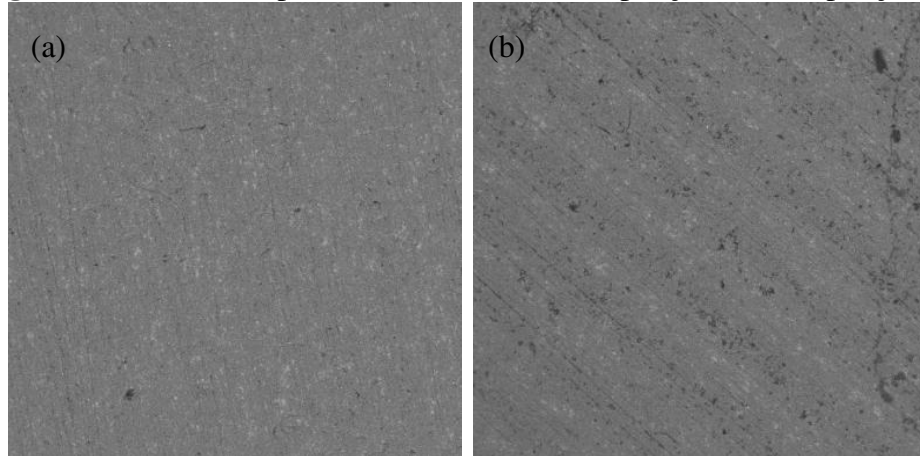
Fonte: O autor.

Figura 34 - B30 - Temperatura ambiente. (a) Repetição 1; (b) Repetição 2.



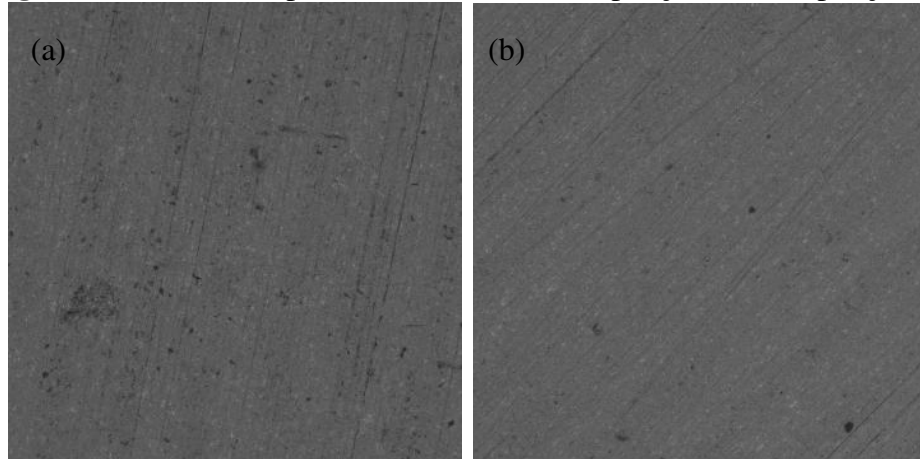
Fonte: O autor.

Figura 35 - B30 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



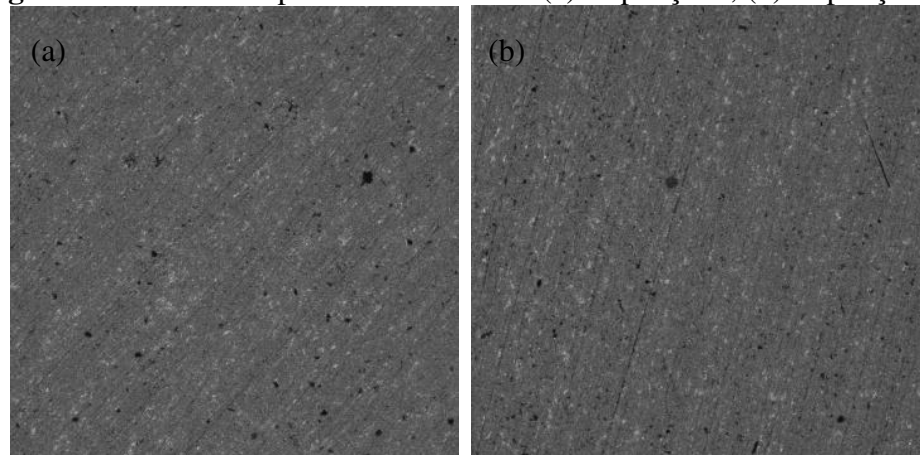
Fonte: O autor.

Figura 36 - B40 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



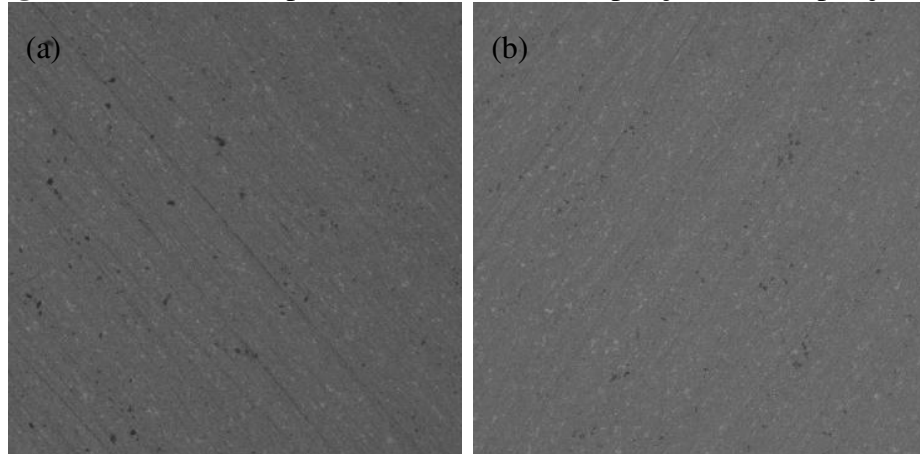
Fonte: O autor.

Figura 37 - B40 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



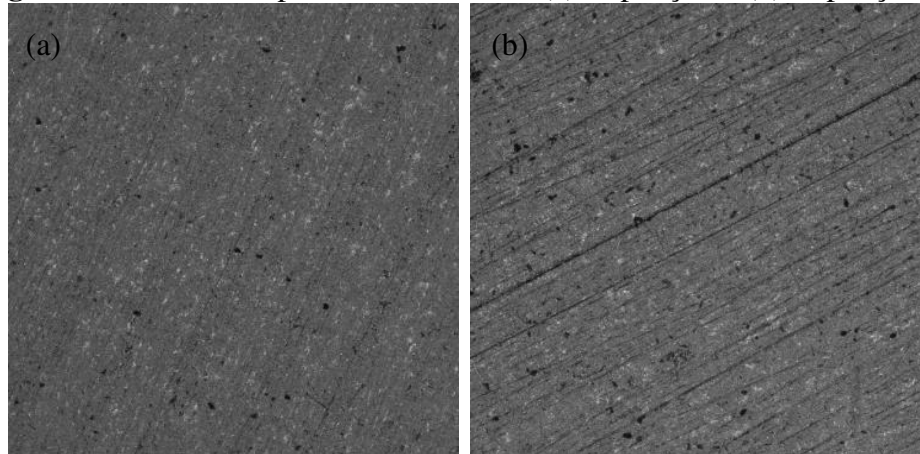
Fonte: O autor.

Figura 38 - B50 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



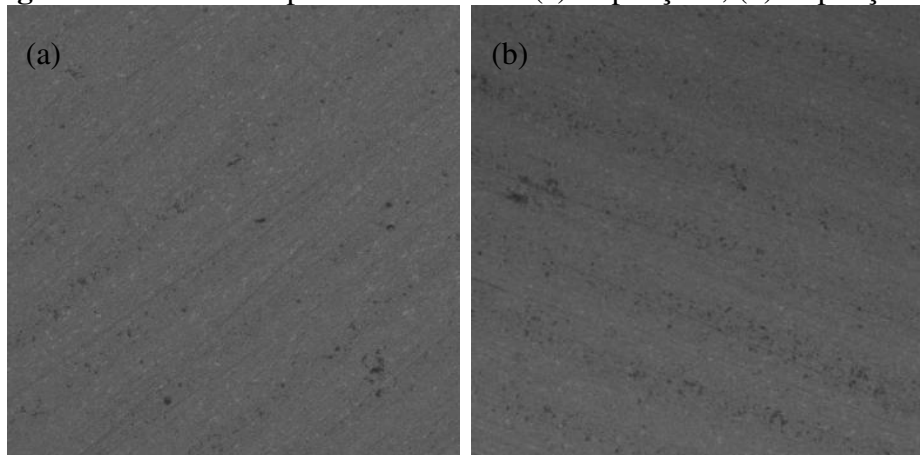
Fonte: O autor.

Figura 39 - B50 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



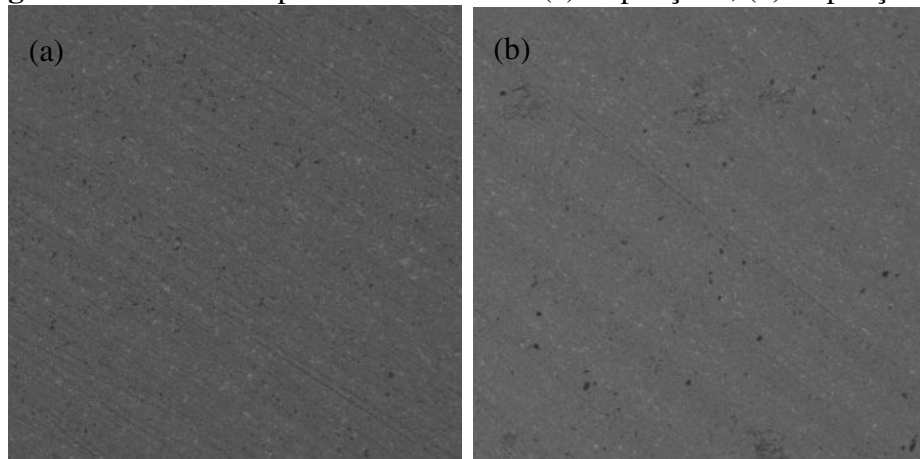
Fonte: O autor.

Figura 40 - B60 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



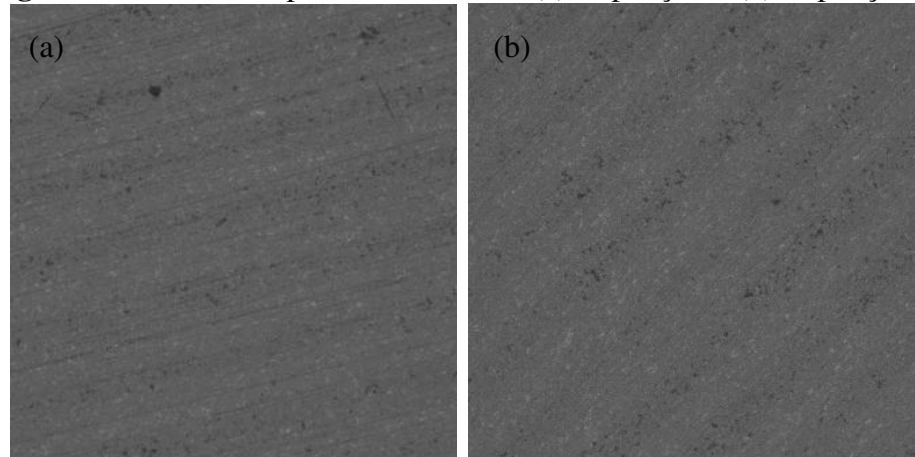
Fonte: O autor.

Figura 41 - B60 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



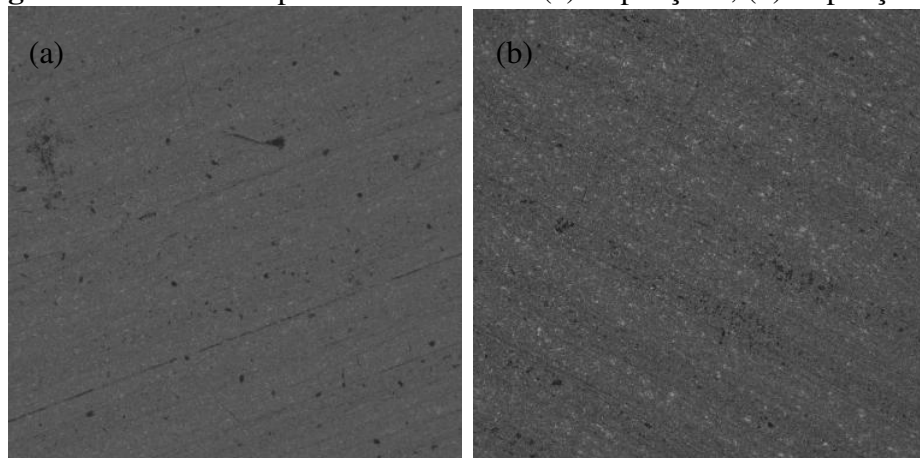
Fonte: O autor.

Figura 42 - B70 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



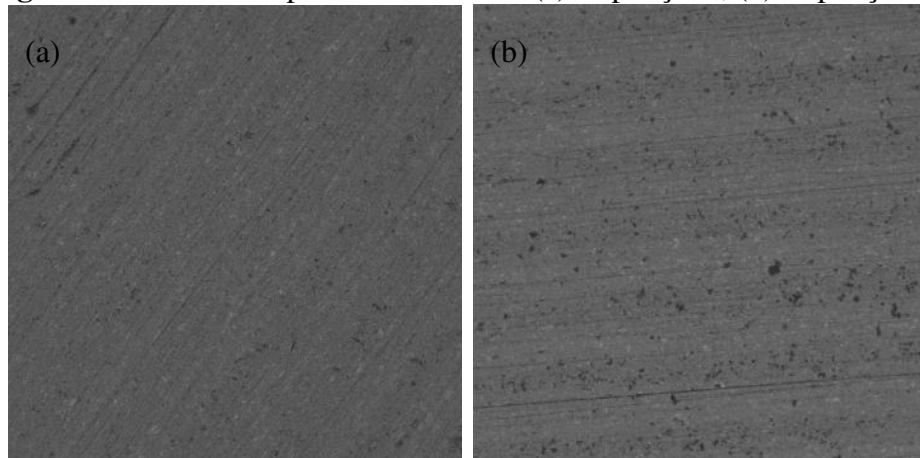
Fonte: O autor.

Figura 43 - B70 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



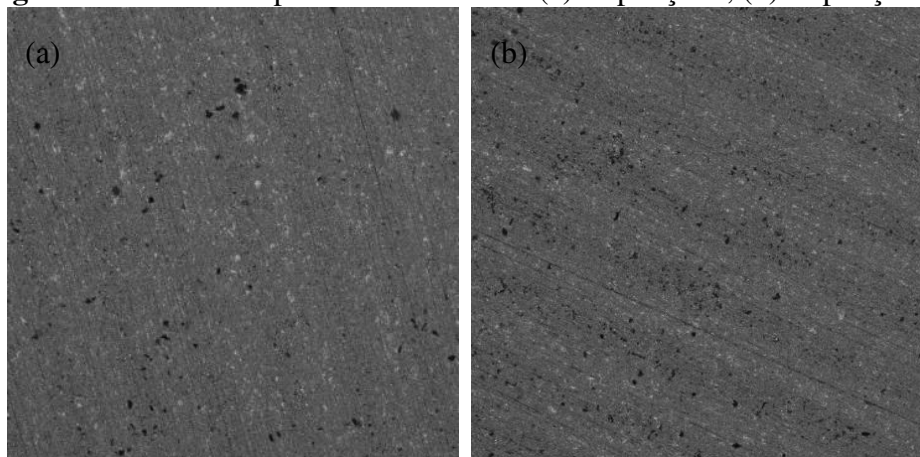
Fonte: O autor.

Figura 44 - B80 - Temperatura ambiente. (a) Repetição 1; (b) Repetição 2.



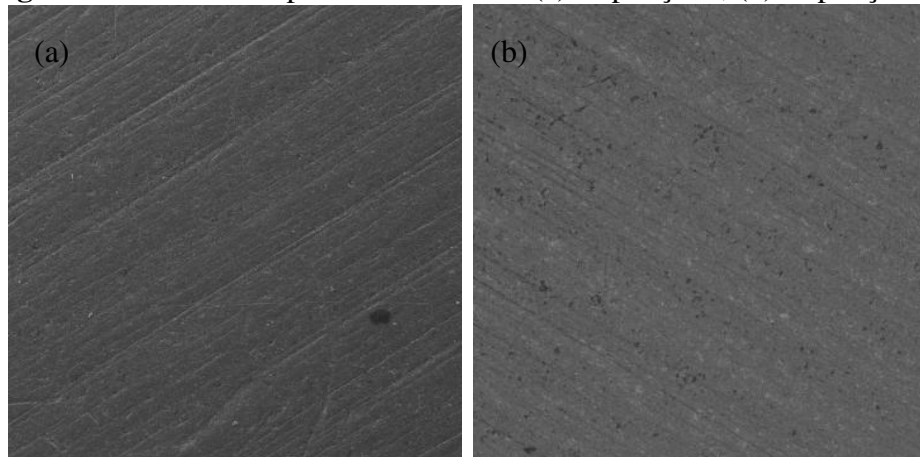
Fonte: O autor.

Figura 45- B80 - Temperatura controlada. (a) Repetição 1; (b) Repetição 2.



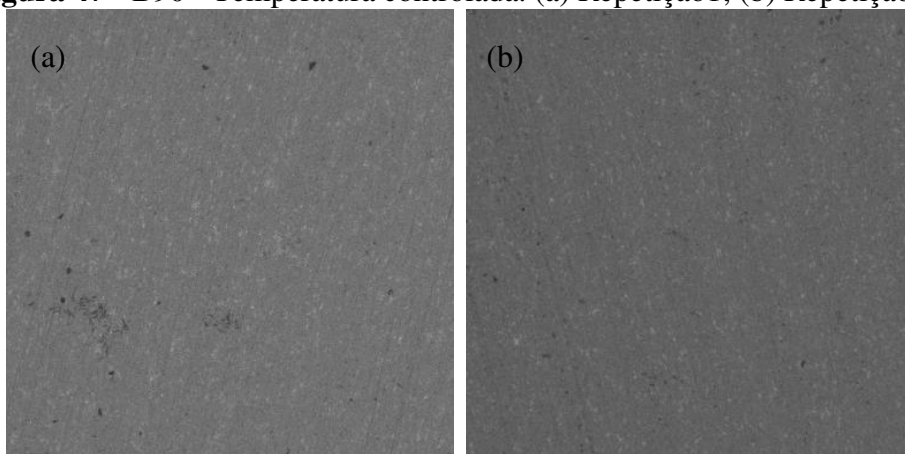
Fonte: O autor.

Figura 46 - B90 - Temperatura ambiente. (a) Repetição 1; (b) Repetição 2.



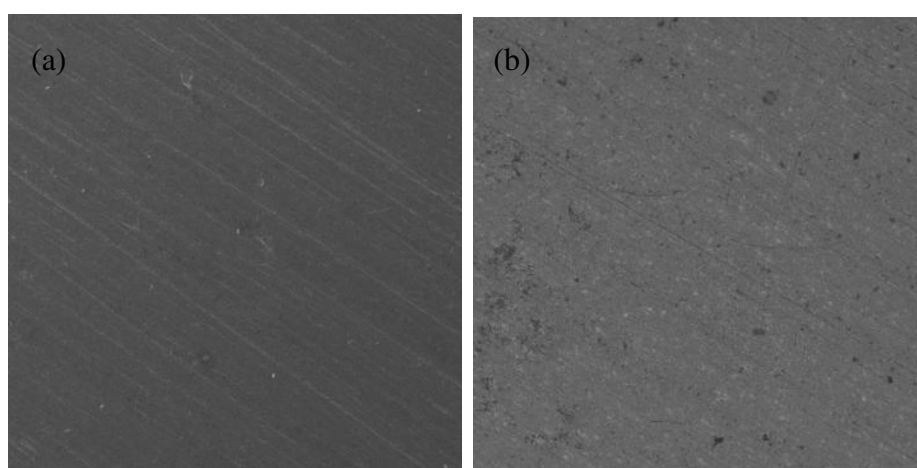
Fonte: O autor.

Figura 47 - B90 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



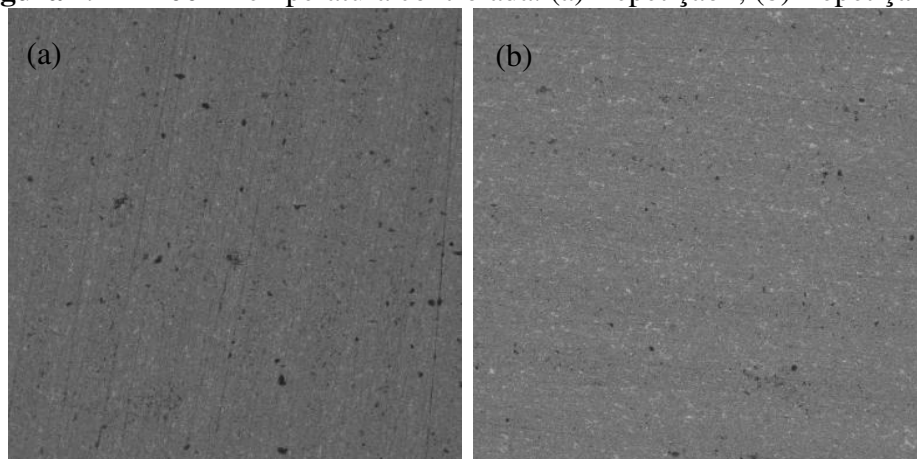
Fonte: O autor.

Figura 48 - B100 - Temperatura ambiente. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



Fonte: O autor.

Figura 49 - B100 - Temperatura controlada. (a) Repetição1; (b) Repetição 2.



Fonte: O autor.

10. ANEXO

Quadro 1 - Especificação do óleo diesel B8 a B30.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		
		S10	S500	S1800 não rodoviário
Aspecto (1)		LII (2)		
Cor		(3)	Vermelho (4)	(5)
Cor ASTM, máx.		3,0		
Massa Específica (20°C)	kg/m ³	817,8 a 865,0	817,8 a 875,5	822,4 a 886,0
Viscosidade a 40°C	mm²/s	1,9 a 4,1	2,0 a 5,0	
Teor de Biodiesel, % vol.	% volume	8,0 a 30,0		
Enxofre, máx.	mg/kg	10	-	
		-	500	1800
Destilação / 10% vol., máx. (7)	°C	180	Anotar	
Destilação / 50% vol. (7)	°C	245,0 a 295,0	245,0 a 310,0	
Destilação / 85% vol.	°C	Anotar		
Destilação / 90% vol.	°C	Anotar		
Destilação / 95% vol.	°C	Anotar		
Ponto de fulgor, °C, mín.	°C	38		
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(8)		
Resíduo de Carbono - 10% amostra, máx.	%massa	0,25		
Cinzas, máx.	%massa	0,01		
Corrosividade ao cobre		1		
Teor de água, máx.	mg/kg	200	500	
Água e sedimentos, máx.	% vol	-	0,05	
Estabilidade à oxidação, mín.	H	20		
Contaminação total, máx. (9)	mg/kg	24	Anotar	
Número de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,3		

Condutividade elétrica, mín. (10)	pS/m	25	25	Anotar
Número de cetano ou número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	46	42

(1) Em caso de disputa ou para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total, para o óleo diesel B8 a B30 (S10) e teor de água e água e sedimentos para o óleo diesel B8 a B30 (S500), e somente teor de água no óleo diesel B8 a B30 (S1800). O Aspecto será considerado não conforme caso ao menos um desses parâmetros esteja fora de especificação.

(2) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(3) Incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.

(4) O corante vermelho deverá ser especificado conforme a Resolução ANP nº 50/2013, ou outra que venha substituí-la.

(5) Coloração de amarelo a alaranjado, podendo apresentar-se ligeiramente alterado para a tonalidade marrom devido à coloração do biodiesel.

(6) Aplicável somente para mistura de óleo diesel A com até 20% de biodiesel.

(7) Utilizar o método ASTM D1160 para óleo diesel B21 a B30, sendo neste caso os limites "anotar" para as temperaturas de 10% e 50% recuperados.

(8) Limites conforme Tabela V.

(9) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)

(10) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo distribuidor.