

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

Cláudia Eliane Dias Batista

**MONITORAMENTO QUÍMICO DA COMPOSIÇÃO E DA AÇÃO DO BIODIESEL
DO ÓLEO DE AMÊNDOA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex
Mart.) NO CONTATO DIRETO COM AÇO CARBONO E AÇO CARBONO
GALVANIZADO**

Diamantina

2018

Cláudia Eliane Dias Batista

**MONITORAMENTO QUÍMICO DA COMPOSIÇÃO E DA AÇÃO DO BIODIESEL
DO ÓLEO DE AMÊNDOA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex
Mart.) NO CONTATO DIRETO COM AÇO CARBONO E AÇO CARBONO
GALVANIZADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: José Domingos Fabris

Diamantina

2018

Elaborada com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B333m Batista, Claudia Eliane Dias.

Monitoramento químico da composição e da ação do biodiesel do óleo de amêndoa da macaúba no contato direto com aço carbono e aço carbono galvanizado / Claudia Eliane Dias Batista.- Diamantina, 2018.

80 p. : il., tabs.

Orientador: José Domingos Fabris

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2018.

1. Biodiesel. 2. Aço-carbono. 3. Aço-corrosão. 4. Macauba. I. Fabris, José Domingos. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 662.8

Cláudia Eliane Dias Batista

**MONITORAMENTO QUÍMICO DA COMPOSIÇÃO E DA AÇÃO DO BIODIESEL
DO ÓLEO DE AMÊNDOA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex
Mart.) NO CONTATO DIRETO COM AÇO CARBONO E AÇO CARBONO
GALVANIZADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. José Domingos Fabris

Data de aprovação: 11 de maio de 2018

Prof. Dr. Luis Carlos Duarte Cavalcante
Universidade Federal do Piauí - UFPI

Prof. Dr. Sandro Luis Barbosa dos Santos
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM

Dr^a Alice Lopes Macedo
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM

Prof. Dr. José Domingos Fabris
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM

Diamantina

*Aos meus amados, esposo e filhos,
por todo amor, dedicação, paciência e carinho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me carregou em seu colo quando me faltaram forças e me ensinou o valor da fé nos momentos que me exigiram perseverança. Senhor, quero Te entregar mais do que palavras, que a minha maneira de viver seja a minha oferta de gratidão.

Concluir um mestrado não é uma tarefa fácil. Concluir um mestrado em meio a outras dificuldades é realmente uma tarefa para quem está cercado por pessoas especiais. Manifesto aqui meus sinceros agradecimento e consideração.

Ao Ricardo Luiz Costa, meu esposo querido, companheiro e amigo. Sou grata por toda ajuda, incentivo e compreensão de minha ausência nos momentos de convívio familiar dedicados ao estudo, e pelos esforços realizados para que eu pudesse concretizar e concluir mais essa meta da minha vida. Ricardo, seu otimismo me motivou durante todo tempo, obrigada por caminhar do meu lado na execução desse projeto. Obrigada pelo aconchego do teu abraço e pelas palavras de apoio que foram essenciais nessa caminhada.

Ao Professor Dr. José Domingos Fabris, orientador e ser humano admirável. Obrigada pela oportunidade de conviver com o senhor, pela orientação, apoio incondicional e por me ensinar não apenas o conhecimento racional, mas a importância do respeito e afetividade que devem existir no processo de formação do ser humano do próximo. Agradeço por ter me motivado sempre e por todos os “siga em frente” ditos. Professor Fabris, sua sabedoria, educação, nobreza e, sobretudo, sua simplicidade me encantam.

À Sandra Matias Damasceno, pela confiança, acolhida, ensinamentos e amizade. Obrigada por dividir comigo o seu laboratório, dia a dia, conhecimentos e pela diversão nos momentos juntas. Aprendi com você que tudo na vida a gente pode contornar e que a calma e a perseverança são o segredo de tudo.

Ao Luis Carlos Duarte Cavalcante. Luis, o mundo carece de pessoas que se preocupam com o próximo. Obrigada por sua gentileza, solidariedade e por contribuir grandemente com sua ajuda e presteza para a produção desse trabalho. Respeito e admiração eterna por vc!

Ao Abraão Viana, ao José D. Ardisson e à Vanny P. Ferraz, ainda que distantes, pela prontidão, colaboração e pelo tanto que se dedicaram a mim com suas análises e suporte técnico que me ofereceram.

A Fernanda Silva Monção por sempre me apoiar e estimular. Agradeço pelo carinho e cuidado comigo. Sua amizade e apoio foram e são importantes para mim: aprendi muito com você.

Aos colegas do programa em Biocombustíveis, em especial a Alice Lopes Macedo e ao Daniel José Silva Viana, agradeço pelo apoio, pela tranquilidade e por dividir seus conhecimentos comigo. As contribuições de vocês são e serão sempre valiosas.

À Egnalda Pereira da Silva Pimenta por uma conversa, por uma ideia, por muitos incentivos e por toda especial atenção e interesse no trabalho, pelo provimento das amostras de aço carbono juntamente com a USIMINAS.

Aos professores Dr. Benedito Andrade e Dr. Leandro Rodrigues de Lemos pelo auxílio, respeito e orientação.

À minha família, pelo incentivo sempre, pelas palavras de afeto, por todo carinho e por sempre estarem ao meu lado. Obrigada pelos exemplos de vida e por sempre priorizarem o valor de uma família! Sem o apoio e amor sincero inesgotável de vocês, com certeza eu não teria chegado aqui!

A vocês, toda minha gratidão.

O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utiliza-lo... O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irão se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente. (Rudolf Diesel)

RESUMO

O biodiesel é uma importante fonte alternativa de energia, pois é derivado da biomassa fotossintética de plantas oleaginosas. Óleos de muitas espécies de plantas têm sido investigados por serem material precursor para a produção de biodiesel. Macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira nativa do Brasil, cuja fruta tem uma proporção significativa de óleo, com potencial real para a produção industrial de biodiesel. Existe uma ampla gama de questões ainda a serem sistematicamente exploradas, a fim de se obter uma visão adequada do manejo racional da cultura da palma, extração e processamento do óleo para a produção e armazenamento comercial do biodiesel. O comportamento químico dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo da amêndoa de macaúba e a lixiviação de elementos metálicos por contato dos aços carbono usados na construção de tanques e dutos são o foco principal deste trabalho experimental. A composição em ésteres metílicos do biodiesel obtido da reação de transesterificação de triacilgliceróis do óleo de amêndoa da macaúba com metanol, em contato direto com os aços carbono ASTM A283 grau C e API X65 galvanizados e não galvanizados foi monitorada. A lixiviação de elementos químicos da estrutura dos aços carbono foi também investigada. Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer neste trabalho também mostraram que o contato com o biodiesel de macaúba confere proteção aos aços não galvanizados contra a corrosão oxidativa no contato direto com o ar. Além disso, observou-se ainda a formação de espécies químicas contendo ferro, nomeadamente magnetita (Fe_3O_4) e wüstita (Fe_{1-x}O), na superfície das barras de aço não galvanizado quando em contato direto com o ar, mas sem contato com o biodiesel; nenhum óxido de ferro foi detectado nas barras de aço usadas no biodiesel, monitoradas até 105 dias de armazenamento. As taxas de corrosão são baixas, de acordo com a norma NACE-RP0775, Standard Recommended Practice: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. O biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba tem 63,44 massa% de ésteres de ácidos graxos saturados. Uma condição que assegura relativamente alta estabilidade oxidativa do combustível, mesmo em contato (na presente experiência, por imersão) com o aço carbono API ou ASTM, galvanizado ou não.

Palavras-chave: Macaúba, biodiesel, aço carbono, corrosão.

ABSTRACT

Biodiesel is an important alternative source of energy, as it is derived from the photosynthetic biomass of oleaginous plants. Oils of many plant species have been investigated for being precursor material for the production of biodiesel. Macaúba (*Acrocomia aculeata*) is a native palm in Brazil, whose fruit has a significant proportion of oil, with real potential for the industrial production of biodiesel. There is a wide range of issues still to be systematically explored, in order to achieve an adequate view of the rational crop management of the palm, extraction and processing of the oil for the production and the commercial storage of biodiesel. The chemical behavior of the fatty acid methyl esters from the macaúba oil and the leaching of metal elements put directly in contact with carbon steels used in the construction of tanks and pipelines are the main focus of the present experimental work. The composition in methyl esters of the biodiesel obtained from the transesterification reaction of triacylglycerols of the macaúba fruit kernel oil with methanol, in direct contact with the galvanized and non-galvanized carbon steels ASTM A283 grade C and API X65. The Mössbauer spectroscopy results obtained in this work also showed that the contact with the macaúba biodiesel gives protection to the non - galvanized steels against the oxidative corrosion in direct contact with air. Also the formation of iron-bearing chemical species, namely magnetite (Fe_3O_4) and wüstite (Fe_{1-x}O), on the surface of the non-galvanized bar steels when in direct contact with air; no such iron oxide was detected on the steel bars used in the biodiesel, by monitoring up to 105 days of storage. But the corrosion rates are low, according to the NACE-RP0775, Standard Recommended Practice: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. These results allow better evaluate and more adequately specify conditions of storage and transportation of biodiesel obtained from the macaúba oil. The biodiesel of the macaúba almond oil has 63.44 mass% of esters of saturated fatty acids. A condition that ensures relatively high oxidative stability of the fuel, even in contact (in the present experiment, by immersion) with API or ASTM carbon steel, galvanized or not.

Keywords: Macaúba, biodiesel, carbon steel, corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação química simplificada da transesterificação de triacilglicerol em ésteres de ácidos graxos.....	24
Figura 2 – Fluxograma da produção de biodiesel por via alcalina.....	24
Figura 3 – Evolução da adição de biodiesel no diesel de petróleo.....	29
Figura 4 – Mecanismo da reação oxidativa em óleos e gorduras.....	32
Figura 5 – Cortes das placas de aço em barras.....	42
Figura 6 – Barras de aço AC API após o corte.....	42
Figura 7 – Barras dos aços AG API e AG ASTM galvanizadas.....	43
Figura 8 – Produção do biodiesel metílico de OAM.....	49
Figura 9 – Cromatograma do biodiesel de OAM.....	53
Figura 10 – Índice de acidez para o biodiesel de OAM, puro e em contato com os aços carbono galvanizado e não galvanizado, ao longo do período de armazenamento.....	65
Figura 11 – Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de aços em temperatura ambiente, ~298 K.....	66
Figura 12 – Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de aços em 80 K.....	68
Figura 13 – Estrutura cristalina da magnetita.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ácidos graxos saturados e insaturados mais comuns em óleos e gorduras.....	21
Tabela 2 - Fontes de óleos utilizados para fabricação de biodiesel e os correspondentes ésteres de ácidos graxos que se apresentam em maior proporção.....	22
Tabela 3 – Especificações do biodiesel pela ANP.....	25
Tabela 4 – Composição química elementar, em massa%, dos aços AC API e AC ASTM.....	41
Tabela 5 – Valores das concentrações em mg L^{-1} das soluções dos padrões dos elementos Fe, Zn e Mn e correspondentes absorvâncias obtidas por AAS.....	45
Tabela 6 - Equações da reta obtidas por regressão linear e coeficientes de determinação (r^2) correspondentes para cada metal analisado por AAS.....	46
Tabela 7 - Classificação da Taxa de Corrosão Uniforme (NACE RP 0775).....	47
Tabela 8 - Características físico-químicas do óleo da amêndoa de macaúba.....	48
Tabela 9 - Caracterização físico-química do biodiesel metílico do OAM obtido por transesterificação alcalina.....	50
Tabela 10 - Ésteres metílicos do biodiesel do OAM e teores correspondentes.....	52
Tabela 11 - Concentrações médias, em mg mL^{-1} , dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel controle de OAM, ao longo do período de armazenamento.....	54
Tabela 12 – Concentrações médias, em mg mL^{-1} , dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel de OAM em contato com o AC API, ao longo do período de armazenamento.	55
Tabela 13 – Concentrações médias, em mg mL^{-1} , dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel de OAM em contato com o AG API, ao longo do período de armazenamento.	55
Tabela 14 – Concentrações médias, em mg mL^{-1} , dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel de OAM em contato com o AC ASTM, ao longo do período de armazenamento.....	56
Tabela 15 – Concentrações médias, em mg mL^{-1} , dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel de OAM em contato com o AG ASTM, ao longo do período de armazenamento.....	57
Tabela 16 – Concentrações médias do éster C8:0, em mg mL^{-1} , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de estocagem.....	58
Tabela 17 – Concentrações médias do éster C10:0, em mg mL^{-1} , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento.....	59

Tabela 18 - Concentrações médias do éster C12:0, em mg mL ⁻¹ , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de imersão.....	60
Tabela 19 – Concentrações médias do éster C14:0, em mg mL ⁻¹ , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento.....	60
Tabela 20 – Concentrações médias do éster C16:0, em mg mL ⁻¹ , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento.....	61
Tabela 21 – Concentrações médias do éster C18:0, em mg mL ⁻¹ , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento.....	62
Tabela 22 – Concentrações médias do éster C18:1, em mg mL ⁻¹ , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenagem.....	63
Tabela 23 – Concentrações médias do éster C18:2, em mg mL ⁻¹ , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento.....	63
Tabela 24 – Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ⁵⁷ Fe para as amostras de aço carbono em temperatura ambiente, ~298 K, e 80 K.....	67
Tabela 25 – Resultados da taxa de corrosão dos aços em ensaios de imersão estática em biodiesel de OAM.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ASTM	American Society for Testing and Materials
IA	Índice de acidez
IP	Índice de peróxido
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
EM	Espectroscopia Mössbauer
IS	Índice de saponificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MME	Ministério de Minas e Energia
OAM	Óleo de amêndoa de macaúba
Split	Injeção cromatográfica com injeção de fluxo
TAG	Triacilglicerídeos
UBCM	Unidade Básica de Beneficiamento de Coco Macaúba
USIMINAS	Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo geral.....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
3.1 Biodiesel.....	20
3.1.1 Composição e fontes de óleos.....	20
3.1.2 Macaúba e biodiesel.....	22
3.1.3 Reação de transesterificação, produção e caracterização do biodiesel.....	23
3.1.4 Políticas das misturas diesel–biodiesel.....	29
3.2 Biodiesel e o aço carbono.....	30
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
4.1 Caracterização do óleo de amêndoa de macaúba.....	35
4.1.1 Índice de acidez (IA).....	35
4.1.2 Índice de saponificação (IS).....	35
4.1.3 Índice de peróxido (IP).....	36
4.1.4 Teor de água.....	37
4.2 Produção, estocagem e armazenamento de biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba.....	37
4.3 Caracterização do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba.....	38
4.3.1 Densidade relativa e massa específica a 20 °C.....	38
4.3.2 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	39
4.3.3 Índice de refração.....	39
4.3.4 Teor de ésteres metílicos.....	39
4.4 Cortes e galvanização dos aços.....	41
4.5 Ensaios de imersão estática das barras de aço no biodiesel de OAM.....	43
4.6 Determinação das concentrações dos ésteres do biodiesel de OAM após ensaios de imersão estática das barras de aço.....	44
4.7 Determinação do índice de acidez do biodiesel de OAM após ensaios de imersão estática das barras de aço.....	44
4.8 Determinação dos metais lixiviados no biodiesel de OAM após ensaios de	

imersão estática das barras de aço.....	44
4.9 Espécies ferruginosas e taxa de corrosão das barras de aços.....	46
4.9.1 Espectroscopia Mössbauer (EM).....	46
4.9.2 Taxa de corrosão (TC).....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 Dados da caracterização do óleo de amêndoa da macaúba.....	48
5.2 Dados da caracterização do biodiesel de óleo de amêndoa da macaúba.....	49
5.3 Ensaio de corrosão por imersão estática dos aços no biodiesel de OAM.....	52
5.3.1 Comparação das concentrações dos ésteres de biodiesel de OAM em relação ao tempo de armazenamento.....	53
5.3.2 Análise das concentrações médias de cada éster do biodiesel de OAM em relação aos aços e ao tempo de armazenamento.....	57
5.4 Índice de acidez do biodiesel de OAM após imersão das barras de aços.....	64
5.5 Elementos metálicos lixiviados do aço para o biodiesel.....	65
5.6 Caracterização química das barras de aço e taxa de corrosão.....	66
5.6.1 Espectroscopia Mössbauer.....	66
5.6.2 Taxa de corrosão dos aços.....	70
6 CONCLUSÕES.....	72
7 PERSPECTIVAS.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

Diminuir a poluição ambiental tem sido uma meta global, no esforço de se reduzir o consumo de combustíveis de origem fóssil. Estudos apontam o aumento do efeito estufa, em virtude dos altos níveis de emissão de gás carbônico e do enxofre liberados na queima de combustíveis derivados do petróleo, com alterações climáticas comprometedoras a toda a população mundial (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). Mitigar os efeitos do uso de energia não renovável como o petrodiesel significa melhorar as condições ambientais.

A combustão do biodiesel proporciona um balanço ambientalmente mais favorável de gás carbônico do que o diesel de petróleo. Um dos pontos favoráveis do ciclo do biodiesel é que o gás carbônico, vilão do efeito estufa, é consumido pelas próprias plantas oleaginosas utilizadas para sua produção, através do processo de fotossíntese (DIAS; SBARI, 2009). Admite-se que o ciclo ideal do biodiesel seja, pois, completo. As questões ambientais, o aumento do preço do barril de petróleo e a busca por sustentabilidade energética estimulam a investigação e a produção de biocombustíveis (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A Resolução N° 45, de 2014, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define biodiesel como um combustível composto de monoalquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. Esse biocombustível é mais comumente formado da reação de transesterificação de um óleo com um álcool de cadeia carbônica curta, em catálise homogênea ou heterogênea, ácida ou básica, produzindo éster e glicerina (MATOS, 2013; MUÑOZ *et al.*, 2012). O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores de ciclo diesel automotivo (caminhões, tratores, camionetas, automóveis etc.) ou estacionário (geradores de eletricidade, calor etc.).

Dentre as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil, o óleo de soja lidera, seguido do sebo animal e do óleo de semente de algodão. Muitas outras espécies de vegetais têm sido investigadas para a produção de biodiesel. Uma delas é a palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart.), que alcança uma alta produtividade, após 4 anos de desenvolvimento, e segue dando frutos por mais de dez décadas, apontada como fonte alternativa para a produção de biodiesel, visto que, com projeto apropriado de manejo da cultura e com coleta tecnicamente correta do fruto, a produtividade

do óleo de macaúba poderia chegar facilmente a 6 toneladas de óleo por hectare (MOBARAK *et al.*, 2014).

O advento do biodiesel suscitou a necessidade de se construir tanques de armazenamento e de dutos de transporte apropriados (MONTE, 2013). As empresas produtoras e distribuidoras de combustíveis utilizam tanques de aço carbono para o armazenamento de biocombustíveis e de suas misturas. O aço carbono não tem muita resistência à corrosão e, comumente, os recipientes de estocagem ou escoamento, sem recobrimento protetor interno, sofrem a corrosão pela ação do oxigênio ou de diferentes contaminantes no líquido estocado (LUCIANO, 2011).

A corrosão metálica é a modificação química da superfície de um objeto metálico (no caso em alusão, o aço), quando da sua interação química ou eletroquímica, em um meio qualquer, por exposição direta ao agente corrosivo, promovendo a lixiviação de elementos químicos, com algum desprendimento de energia (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

Resíduos como água ou ácidos graxos no biodiesel, resultantes do processo reacional de síntese, tendem a potencializar seu caráter corrosivo (MATOS, 2013). Os biodieseis produzidos a partir de óleos e gorduras, com predominância de ácidos graxos insaturados, como os de soja ou de algodão, são os mais suscetíveis à oxidação pelo ar atmosférico auxiliado pela ação da umidade, luz, calor e pelo contato com cátions metálicos, o que compromete o tempo de estocagem em tanques de parede de aço (DIAS; SBARI, 2009; FERRARI; SOUZA, 2009; BORSATO *et al.*, 2012).

Muñoz *et al.* (2012) salientam que o biodiesel é extremamente higroscópico e pode degradar-se ao longo do tempo, alterando a sua composição e acidez, tornando-se corrosivo às superfícies metálicas ou polímeros, provocando mau funcionamento do motor.

O combustível pode ser quimicamente alterado por auto-oxidação, o que aumenta a tendência de corroer aparelhamentos e composições metálicas de partes de veículos e motores (MATOS, 2013). Os óleos sofrem oxidação acelerada causada por ácidos, temperaturas altas, catalisadores (cobre, por exemplo), água, contaminantes sólidos (MUÑOZ *et al.*, 2012).

A reação de transesterificação de um óleo com álcool, para a produção de biodiesel, ocorre mais efetivamente sob catálise básica (os mais eficientes são KOH e NaOH), quando comparada com o uso de catalisadores ácidos, obtendo-se melhor rentabilidade, seletividade e menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos do motor e dos tanques de estocagem (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017).

A plena viabilidade do biodiesel como combustível alternativo está, de alguma forma, condicionada ao desenvolvimento de novas técnicas que ampliem sua resistência à oxidação, em longos tempos, em reservatórios de estocagem, com menor taxa de corrosão metálica de seus recipientes (FERRARI; SOUZA, 2009).

A ANP normatiza sobre as características do biodiesel e determina que sejam avaliadas mediante o uso das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN) (AGÊNCIA NACIONAL DO PETROLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2008). Os tanques de armazenamento de combustível são armações de superfície metálica, com produção e instalação soldada, em forma cilíndrico-vertical, arquitetados comumente em aço comum, normalmente localizado em refinarias, terminais e unidades distribuidoras. São dedicados ao armazenamento de petróleo, álcool, biodiesel, gasolina, nafta, óleo combustível, água e outros (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

A condição do biodiesel como combustível alternativo está atrelada a algumas particularidades químicas, sobretudo as que podem acarretar algumas dificuldades para a indústria petrolífera do país, tais como, a variação do teor de ésteres, desenvolvimento de sedimentos e compostos oxigenados que acumulam desgaste e modificação química de tanques, tubulações ou bombas. Depende, também, do desenvolvimento de novas tecnologias que ampliem sua resistência à oxidação, quando acondicionado, por longos tempos, em reservatórios de estocagem, diminuindo assim a corrosão metálica de seus recipientes e os efeitos da lixiviação sobre ele próprio.

A zincagem é uma técnica que busca proteger o aço da corrosão. O zinco é o elemento mais indicado e mais aproveitado para a proteção de superfícies metálicas contra a corrosão, por sua facilidade de aplicação, baixo custo e por ser um metal muito reativo com grande tendência a se corroer sofrendo corrosão no lugar do metal-base, por conferir ao aço uma proteção catódica que atua como uma célula eletrolítica que corrói preferencialmente o aço, que ficará assim protegido quando exposto ao risco (VIANA, 2015).

A cobertura de zinco, quando danificada, funciona como proteção catódica. Esta prolongará a vida útil do substrato e dependerá da espessura da camada de zinco e da extensão da área exposta. Se considerarmos o revestimento galvanizado numa estrutura de aço que foi arranhada acidentalmente durante o descarregamento, a umidade da atmosfera criará uma

célula eletrolítica entre o revestimento de zinco e o aço exposto pelo risco. O zinco então corrói preferencialmente o aço, que ficará assim protegido (VIANA, 2015).

Diante das perspectivas de aumento da produção e de uso de biodiesel obtido do óleo da amêndoa da macaúba, bem como de sua estocagem em tanques e escoamento do fluido em oleodutos, ambos, em aço carbono, são necessárias avaliações da alteração da composição química do biodiesel estocado em reservatórios de aço carbono, galvanizado ou não.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a composição, o teor e o comportamento dos ésteres metílicos do biodiesel de triacilgliceróis de óleo de amêndoa de *Acrocomia aculeata*, por ensaios de imersão estática com aços carbono galvanizados e não galvanizados, bem como a lixiviação dos elementos metálicos do aço no biodiesel, compostos ferruginosos formados nas superfícies dos aços e a taxa de corrosão ao final dos ensaios, por meio do cálculo da perda de massa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição e o teor do biodiesel obtido da transesterificação dos triacilgliceróis do óleo de amêndoa de *Acrocomia aculeata* com metanol, o comportamento dos ésteres metílicos produzidos, por ensaios de imersão estática com aços carbono galvanizados e não galvanizados, bem como a lixiviação de elementos metálicos do aço no biodiesel, os compostos ferruginosos formados nas superfícies dos aços e a taxa de corrosão ao final dos ensaios.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar índices de acidez, de saponificação, de peróxido e teor de água para o óleo de amêndoa de macaúba.
- Analisar características físico-químicas do biodiesel produzido pela transesterificação de triacilgliceróis do óleo de amêndoa de macaúba com metanol por catálise homogênea alcalina (NaOH), tais como densidade relativa a 20 °C, índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade a 40 °C, índice de saponificação, índice de refração, teor de água e teor de éster.
- Avaliar o índice de acidez do biodiesel antes e após a imersão das barras de aço carbono galvanizado e não galvanizado.
- Avaliar as alterações de composição química em ésteres metílicos do biodiesel obtido do óleo de amêndoa da macaúba em contato com aços carbono, que são utilizados na produção de tanques de estocagem e de dutos para escoamento.
- Prospeccionar elementos químicos metálicos eventualmente lixiviados do aço para o biodiesel, ao longo do tempo de estocagem.
- Identificar espécies ferruginosas formadas sobre a superfície dos aços, por ação corrosiva.
- Avaliar a taxa de corrosão do aço carbono, por meio de cálculo da perda de massa.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biodiesel

Nos últimos anos, o uso de biocombustíveis tem crescido no globo. O aumento populacional e a demanda por energia destinada aos transportes aumentaram e isso tem causado um esgotamento rápido da reserva mundial de combustível fóssil. Além disso, o uso elevado desse combustível nos motores dos veículos de transporte contribui consideravelmente para a poluição ambiental, com emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, que ocasionam impacto significativo no meio ambiente, como aquecimento global, poluição atmosférica, desmatamento, redução de ozônio, chuvas ácidas, entre outros problemas ambientais (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017; HASAN; RAHMAN, 2017).

O biodiesel, um tipo de biocombustíveis produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, é biodegradável e ecologicamente mais favorável, em relação ao petrodiesel, e pode ser usado em qualquer motor de combustão interna que funcione por ignição por compressão, sem necessidade de modificação significativa do projeto mecânico (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009; VENTURA *et al.*, 2018). Os óleos vegetais utilizados para a produção de biodiesel são naturalmente renováveis e podem ser produzidos em larga escala, de plantas oleaginosas cultivadas em solos e sob climas bem variados. São, pois, matérias-primas promissoras para a produção desse biocombustível (FERNANDES *et al.*, 2015).

3.1.1 Composição e fontes de óleos

Experimentos vêm sendo realizados, em escala global, com óleos vegetais de várias culturas para a produção de biodiesel (SALUJA *et al.*, 2016). Existem mais de 350 espécies vegetais oleaginosas cultiváveis, para a produção comercial de biodiesel. Exemplos são a soja, a canola, o dendê, o milho, o algodão, o pinhão-mansão (*Jatropha curcas*), o girassol, a azeitona e a palma (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017).

Na Tabela 1 são apresentados o nome comum, número de átomos de carbono e número de duplas ligações dos ácidos graxos mais comuns em óleos e gorduras utilizados

como matérias-primas para a produção de biodiesel, além de algumas fontes de onde tais compostos podem ser obtidos.

Tabela 1 - Ácidos graxos saturados e insaturados mais comuns em óleos e gorduras

Ácido graxo	Número de carbonos	Dupla ligação	Fonte
Butírico	C4:0	-	Gordura do leite
Capróico	C6:0	-	Gordura do leite, babaçu, coco
Caprílico	C8:0	-	Gordura do leite, babaçu, coco, uva
Caproléico	C10:1	1	Gordura do leite
Lauroléico	C12:1	1	Gordura do leite
Cáprico	C10:0	-	Coco
Láurico	C12:0	-	Gordura do leite, coco
Mirístico	C14:0	-	Noz moscada, gordura do leite, coco, soja, algodão, oliva, abacate
Palmítico	C16:0	-	Amendoim, milho, manteiga de cacau
Estearíco	C18:0	-	Gordura animal, manteiga de cacau
Oléico	C18:1	1	Maioria dos óleos e gorduras
Linoléico	C18:2	2	Maioria dos óleos e gorduras
Linolênico	C18:3	3	Soja, linhaça, gérmen de trigo

Fonte: Tofanini (2004). Adaptado.

Os óleos vegetais, as gorduras animais e o óleo de cozinha residual têm triacilgliceróis em sua composição, que são utilizados para a produção de ésteres de ácidos graxos por meio de uma reação química de transformação de um éster e um álcool alifático de cadeia curta, geralmente metanol, etanol, propanol ou butanol, em outro éster de cadeia menor e glicerol como subproduto (VERMA; SHARMA, 2016; FERNANDES *et al.*, 2015).

O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (SALUJA *et al.*, 2016). A Tabela 2 apresenta algumas fontes de óleos utilizadas para a síntese de biodiesel, com suas composições químicas mais frequentes.

Tabela 2 - Fontes de óleos utilizados para fabricação de biodiesel e os correspondentes ésteres de ácidos graxos que se apresentam em maior proporção.

Fonte de óleo	Principais ésteres de ácidos graxos
Abóbora	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2
Algodão	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2
Amendoim	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C20:0, C22:0
Canola	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3
Girassol	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2
Milho	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3
Palma	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2
Pinhão-Manso	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2
Sebo (gordura animal)	C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:0, C18:1, C18:2
Soja	C16:0, C18:1, C18:2

Fonte: Leung, Wu e Leung (2010). Adaptado.

3.1.2 Macaúba e biodiesel

A macaúba (*Acrocomia aculeata*), palmeira da família *Arecaceae*, é uma fonte importante de óleo para a produção de biodiesel. No Brasil, a palmeira nativa é encontrada distribuída em praticamente todo o território nacional, principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Tocantins, Piauí e Ceará (MOTA *et al.*, 2011). Em razão de ter boa adaptação em solos secos e ácidos, a macaúba desenvolve-se bem em áreas tropicais com sazonalidade pronunciada da chuva, como no cerrado brasileiro, e em áreas degradadas (SANTIN; MICHELIN; VALÉRIO, 2017). Estima-se uma produtividade média de aproximadamente 5 toneladas de óleo da polpa e 1,4 toneladas do óleo da amêndoa, em populações com uma densidade de 200 plantas/hectare (CLEMENT; PÉREZ; LEEUWEN, 2005). Lopes *et al.* (2015), considerando uma densidade de 400 plantas/ha, citam uma estimativa de produção de 5,3 toneladas de óleo da polpa e 0,7 tonelada de óleo de amêndoa, ambas por hectare, em Montes Claros, Minas Gerais, mas que pode atingir 6,9 toneladas/hectare e 1,2 tonelada/hectare, respectivamente, na região do Alto Paranaíba, Também em Minas Gerais.

O fruto da macaúba é formado por exocarpo (parte mais externa do fruto), mesocarpo (também conhecida como a polpa do fruto, parte interna e que apresenta coloração

amarela ou esbranquiçada, textura fibrosa e mucilaginosa) e endocarpo ou castanha (porção mais interna do fruto, que tem uma camada escura e dura e contém uma ou duas amêndoas no seu interior) (MATSIMBE, 2012).

O fruto da macaúba contém, maiormente, óleo no mesocarpo (cerca de 70% em base seca) e na amêndoa (46 - 58%). O óleo do mesocarpo é predominantemente constituído por ácidos graxos monoinsaturados, dos quais o ácido oléico (C18:1) aparece em maior teor, seguido pelo ácido graxo palmítico (C16:0). O óleo da amêndoa é constituído predominantemente por ácidos graxos de cadeia curta e saturados (71 – 85%), como o caprílico (C8:0), o cáprico (C10:0), o láurico (C12:0) e o mirístico (C14:0) (MOTA *et al.*, 2011), além de conter menor quantidade de ácidos graxos livres.

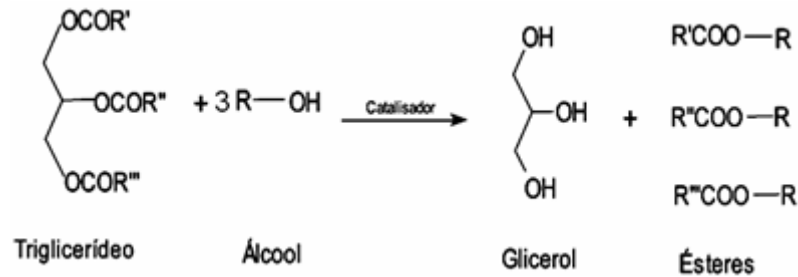
Por ser uma espécie de palmeira com alta produtividade em óleo que não é ordinariamente usado para consumo humano, resulta que a macaúba tem um grande potencial para a produção de biodiesel (MOURA *et al.*, 2010; CESAR *et al.*, 2015). Além de sua importância ambiental, a macaúba tem ainda vasta utilidade na alimentação animal, na indústria de produtos manufaturados, podendo seu endocarpo ser também aproveitado na fabricação de carvão e na produção de energia (MOTA *et al.*, 2011). O óleo derivado da amêndoa tem maior valor comercial do que o óleo da polpa, que é destinado às indústrias farmacêutica e cosmética devido a estabilidade do ácido graxo láurico. O óleo derivado do mesocarpo é destinado principalmente ao setor de cosméticos, mas foi considerado também para a produção de biodiesel no Brasil (CESAR *et al.*, 2015).

3.1.3 Reação de transesterificação, produção e caracterização do biodiesel

O biodiesel é mais comumente produzido industrialmente pela reação de transesterificação de triacilgliceróis de óleos vegetais ou de gordura animal com um álcool alifático de cadeia curta em presença de um catalisador homogêneo alcalino (BORUGADDA; GOUD, 2012). A forma simplificada da reação química de transesterificação de triacilglicerol em ésteres de ácidos graxos é apresentada na Figura 1.

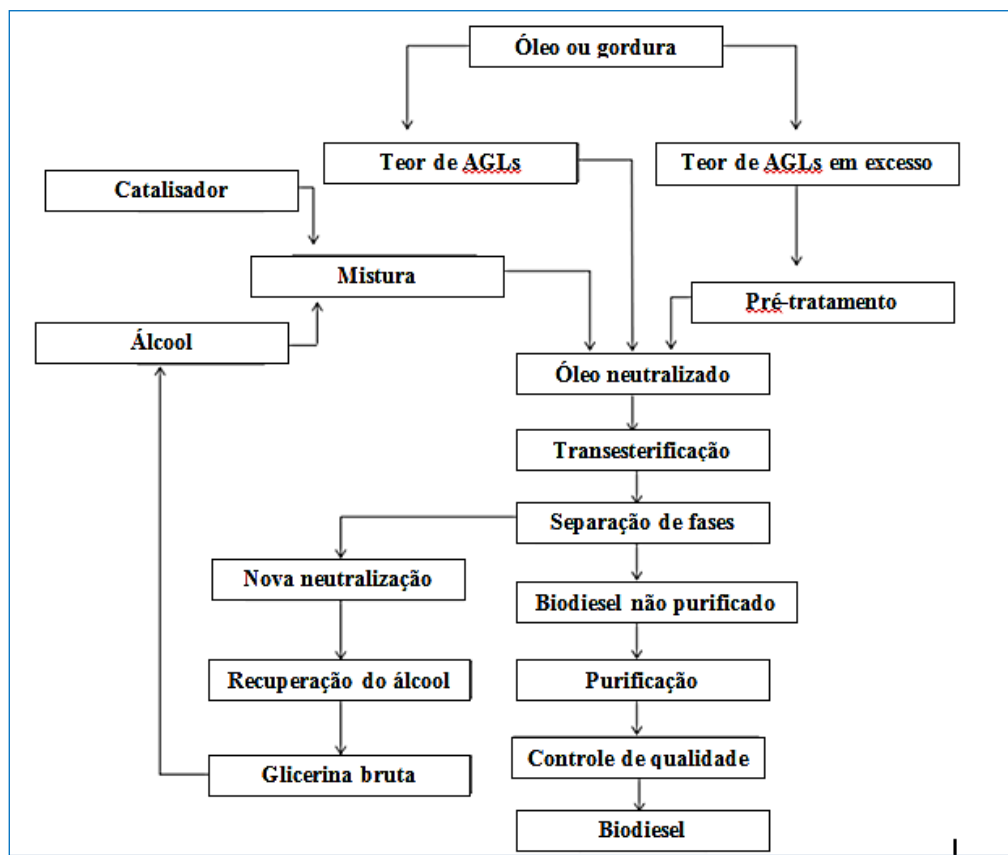
O processo químico ilustrado no fluxograma da Figura 2 é um dos mais usados em escala industrial, pelo baixo custo dos catalisadores básicos empregados, pela eficiência e por ser menos corrosivo do que os processos que empregam catálise ácida. A reação requer a separação do glicerol do biodiesel.

Figura 1 – Reação química simplificada da transesterificação de triacilglicerol em ésteres de ácidos graxos.



Fonte: Sundus, Fazal e Masjuki (2017). Adaptado.

Figura 2 – Fluxograma da produção de biodiesel por via alcalina.



Fonte: Fernandes (2015). Adaptado.

AGLs = ácidos graxos livres.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regula no Brasil as atividades que abrangem as indústrias de petróleo, gás natural e biocombustíveis, buscando garantir padrões de qualidade e o bom desempenho dos motores por meio de parâmetros de qualidade e limites de contaminantes estabelecidos por ela para o biodiesel. A Tabela 3 mostra as especificações do biodiesel conforme a Resolução ANP N° 45 de 25 de agosto de 2014.

Tabela 3 – Especificações do biodiesel pela ANP

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4952	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	1	14359	130	-	EN ISO 2160
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105
			15771		
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
			15908		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342	6584	EN 14105
			15344		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	EN 14105
			15344		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	EN 14105
			15344		
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100 g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	-	-	EN 14112
					EN 15751

FONTE: ANP (2014).

Após a produção do biodiesel, propriedades físico-químicas, tais como índice de acidez, índice de peróxido (não é citada na Resolução em questão), viscosidade e densidade, entre outras, precisam ser investigadas de forma a garantir sua qualidade. Algumas dessas propriedades podem ser utilizadas para a caracterização do óleo e análise de sua qualidade para a produção de biodiesel.

O índice de acidez (IA) consiste na quantidade em mg de hidróxido de potássio utilizada para neutralizar os ácidos livres por grama da amostra. A Resolução RDC n° 270, de 22 de setembro de 2005, em suas ações de controle sanitário na área de alimentos, estabelece que o valor da acidez para óleos prensados a frio e não refinados deve ser de máximo 4,0 mg KOH/g. Para que o processo de transesterificação seja satisfatório, os óleos vegetais devem conter no máximo 3% de ácido graxo livre. Aconselha-se a usar óleos com índice de acidez de 0,3% (AGL), no entanto óleos com até 5% de IA podem ser empregados na catálise básica para a produção de biodiesel (GÉRIS *et al.*, 2007). A produção de biodiesel em grande quantidade é alcançada notadamente através da transesterificação de triacilgliceróis de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador básico, para formar ésteres de ácidos graxos e glicerol (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014). O grau de conservação de um óleo é dado pelo índice de acidez, visto que o surgimento de ácidos graxos livres ocorre com o tempo, em decorrência da reação química do tipo hidrólise, em que há uma quebra da ligação química na molécula do éster metílico com a adição de uma molécula de água. Altos valores do teor de água tendem a antecipar a deterioração do biodiesel (MUNOZ *et al.*, 2013). O índice de acidez aumenta com a formação de peróxidos e estes transformam-se em aldeídos, que são oxidados em ácidos orgânicos (ZULETA *et al.*, 2012). Durante a estocagem e armazenamento do biodiesel é importante monitorar esse parâmetro, pois alterações no IA podem indicar a presença de água e uma quantidade alta de ácidos graxos livre no combustível. Tais fatores podem atuar de forma negativa, vindo a desencadear processos oxidativos sobre o biodiesel e sobre as partes metálicas do motor, aumentando a taxa de corrosão dos mesmos (SILVA, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

O índice de peróxido (IP) pode ser usado como parâmetro para determinar a qualidade do biodiesel quanto a sua estabilidade oxidativa, que resulta especialmente da exposição à luz e da reação entre os ácidos graxos presentes nesse biocombustível e o gás oxigênio, formando os peróxidos e conjugados como produtos desse processo (FERRARI; SOUZA, 2009; CUNHA; GUIMARAES; RIOS, 2015). Em relação ao diesel, o biodiesel é mais suscetível à oxidação e, por isso, ocorrem problemas de estabilidade e vários fatores

causam a sua deterioração, podendo formar sedimentos e outras impurezas que se depositam e podem danificar bombas e motores (QI; LEE, 2014; SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). Esse índice não é definido como parâmetro de controle de qualidade para o biodiesel pela ANP, por ser pouco eficiente para o controle da oxidação do biodiesel por período prolongado, pois o aumento do valor do IP ocorre com o aumento da concentração de peróxidos e hidroperóxidos e, após o avanço destas reações, o seu valor sofre diminuição em decorrência da etapa subsequente da oxidação de óleos vegetais e do biodiesel pela produção de polímeros (FERNANDES *et al.*, 2015).

O índice de saponificação (IS) é definido pela quantidade de massa (mg) de álcali utilizada para neutralizar ácidos graxos formados da hidrólise de um grama de amostra. O processo de saponificação ocorre pela transformação dos triacilgliceróis em ácidos graxos e glicerol, por reações de hidrólise em meio alcalino, podendo formar sabões em óleos vegetais ou gorduras com alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular (AMARAL, 2007; FERNANDES *et al.*, 2015). Embora possa indicar o grau de degradação do biodiesel, esse índice não é definido como parâmetro de controle de qualidade para o biodiesel pela ANP. A Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabelece valores de índice de saponificação em seu Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados como, por exemplo, para o óleo de algodão entre 189 e 198 mg KOH g⁻¹, para o óleo de canola entre 182 e 193 mg KOH g⁻¹, para o óleo de milho entre 187 e 195 mg KOH g⁻¹ e para o óleo de soja entre 189 e 195 mg KOH g⁻¹.

O índice de refração (IR), um parâmetro físico, é a relação existente entre a velocidade da luz no ar e no meio e varia na razão inversa da temperatura e tende a aumentar com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos. Característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites, é arrolado com o grau de saturação das ligações, porém, esse parâmetro é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (MENDES *et al.*, 2016).

A viscosidade é a resistência apresentada por um fluido à alteração de sua forma, ou aos movimentos internos de suas moléculas umas em relação às outras. A viscosidade de um fluido indica sua resistência ao escoamento, sendo inversa a fluidez (RINALDI, 2007). Quando alta, pode indicar uma baixa conversão da reação de transesterificação dos ácidos graxos ou triglicerídeos em ésteres e/ou uma queima inadequada do combustível e, quando baixa, pode acarretar vazamentos, desgastes às partes dos motores, como por exemplo,

pistões, conexões e bombas combustíveis (FERNANDES *et al.*, 2013). Logo, a análise e controle desses parâmetros são úteis para que sistemas de injeção e bomba de combustível funcionem corretamente.

O parâmetro densidade relativa do biodiesel está inteiramente relacionado com o arranjo de suas moléculas, sendo que quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a sua densidade e, quanto maior for o número de insaturações existentes na molécula menor será a densidade, acarretando problemas na mistura ar-combustível e comprometendo o trabalho do motor (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Como uma consequência direta, a reação de transesterificação gera um biodiesel com densidade menor do que a do óleo usado como matéria-prima, pois há transformação dos ésteres de cadeias maiores em outros de massas moleculares menores.

Análises de composição química também devem ser realizadas para o óleo e para o biodiesel, com o intuito de detectar compostos específicos e/ou de contaminantes. O biodiesel deve ter um mínimo de 96,4% em massa de ésteres, segundo parâmetros determinados pela Resolução 45 da ANP (2014), sendo que o restante pode consistir de impurezas como água, sedimentos, glicerol livre, metanol, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, metais alcalinos ou metais alcalino-terrosos. A técnica mais utilizada para a determinação de composição química é a cromatografia gasosa, comumente acoplada a um espectrômetro de massas.

O teor de água é um parâmetro para aferir a qualidade de óleos e gorduras e uma proporção elevada dessa substância está relacionada à produção de sabão durante as reações de transesterificação com catálise básica. O excesso de água presente nos óleos em temperaturas altas favorece a ativação de enzimas hidrolases que aumentam, de forma considerável, a acidez livre, provocando sua rancidez. Neste caso, a produção de biodiesel por transesterificação pode ficar prejudicada por causa da desativação dos catalisadores básicos, baixo rendimento de ésteres e dificuldade em recuperar o glicerol (GERIS *et al.*, 2007). O teor de água é, pois, outro parâmetro de grande importância no controle de qualidade do biodiesel. O teor elevado de água no biodiesel é muitas vezes causado por manipulação imprópria após o processamento ou por absorção da umidade atmosférica durante o armazenamento (SUNDUS; FAZAL, 2017). A literatura alerta que a presença de água no biodiesel induz a oxidação hidrolítica e gera condições adequadas ao desenvolvimento microbiano que acarretam corrosão de tanques de estocagem, entupimento do filtro e aumento dos processos de oxidação por microrganismos e ocorrência de bio-sedimentos. Experimentos realizados por

Haseeb e colaboradores mostraram que o biodiesel absorve a umidade durante o armazenamento e quando exposto a metais (FAZAL *et al.*, 2013).

Características, como as propriedades físicas e químicas (densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de peróxido, teor de éster, teor de água) do biodiesel, são influenciadas pelo grau de insaturação, comprimento e ramificação da cadeia molecular do ácido graxo (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). A qualidade do óleo vegetal deve ser levada em conta na seleção da matéria-prima para a produção, pois óleos vegetais com elevadas concentrações de ácidos graxos poli-insaturados, tais como o linoléico e linolênico, respectivamente com duas e três insaturações, diminuem a estabilidade à oxidação do biodiesel. Geralmente, ácidos mais insaturados são mais sensíveis à oxidação (FERNANDES *et al.*, 2015).

3.1.4 Políticas das misturas diesel–biodiesel

Por ser miscível completamente com o diesel convencional, o biodiesel é utilizado em misturas de diesel-biodiesel, que podem ser usadas nos motores de ignição por compressão (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu a mistura de petrodiesel-biodiesel em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. A partir de janeiro de 2008, essa mistura passou a vigorar como legalmente obrigatória na proporção de 2% (B2) em todo o território nacional, conforme estabelecido pela Resolução ANP n° 07, de 19 de março de 2008. Com o crescente consumo do mercado brasileiro, a percentagem de biodiesel no petrodiesel foi continuamente aumentada pelo CNPE, até atingir 5% (B5), em janeiro de 2010, como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Evolução da adição de biodiesel no diesel de petróleo



Fonte: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>. Acesso: 23 mar. 2018.

O uso de biodiesel no Brasil está em ritmo acelerado, em consequência à obrigatoriedade das políticas de misturas existentes no país. O governo federal elevou de 7% (B7) para 8% (B8) o percentual obrigatório, em volume, de mistura de biodiesel no diesel comum vendido ao consumidor, em março de 2017, quando a Resolução nº 11 foi publicada pelo Ministério de Minas e Energia (MME, 2017), no Diário Oficial da União. De acordo com esta resolução, a mistura obrigatória será elevada para 9%, a partir de 1º de março de 2018, e para 10%, em 1º de março de 2019.

Tecnicamente, a mistura pode ocorrer em qualquer proporção, mas as diferenças das características físicas e químicas dos vários tipos de biodiesel impõem comportamentos distintos, que podem condicionar o desempenho do motor e as emissões poluentes produzidas (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009; HASAN; RAHMAN, 2017).

A atuação do biodiesel em relação ao diesel de petróleo tem instigado pesquisadores a buscar por mecanismos que solucionem problemas relacionados ao i) desempenho daquele biocombustível em temperaturas baixas, ii) à qualidade do combustível e dos materiais que o contém ao longo de processos oxidativos, como a auto-oxidação que os ésteres sofrem e que abrange três estágios: iniciação, propagação e término (ZULETA *et al.*, 2012).

3.2 Biodiesel e o aço carbono

A corrosão é um processo químico que sempre causa deterioração dos materiais metálicos e afeta a integridade e o tempo de vida útil de materiais como aço carbono (OH *et al.*, 1998; OCAMPO *et al.*, 2006) e que contenham ferro (comumente utilizados em sistemas de distribuição e armazenamento de combustíveis), que, quando em contato com o ar atmosférico ou a água, tendem a sofrer degradação, resultando em sérios prejuízos de processos industriais e de investimentos (FRAZAO *et al.*, 2018).

Estudos indicam que os materiais de ferro fundido, aço carbono, alumínio e aço inoxidável são relativamente compatíveis com o biodiesel puro e que materiais como cobre, chumbo, estanho, latão e bronze não são compatíveis com o biodiesel, por diminuírem a estabilidade desse biocombustível e aumentar a sua corrosividade (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009). Um tanque de combustível automotivo ou de depósito de combustível

deve ter características mecânicas apropriadas para o seu uso, tais como resistência à corrosão e preço competitivo (SALIBA, 2014).

Peças automotivas, de tanques de estocagem e oleodutos são construídas em aço carbono, uma liga metálica composta necessariamente por ferro e carbono, com percentuais deste último variando entre 0,008 e 2,11%, que conferem resistência mecânica; o carbono é o principal elemento endurecedor em relação ao ferro. Outros elementos, como o manganês, o silício e o fósforo, participam igualmente do ajuste do nível de resistência do aço. Sua principal aplicação é na condução de fluidos, fins estruturais e mecânicos (CARBINOX). Ensaio demonstram que o aço carbono, quando em contato prolongado com o biodiesel, passa por modificação em sua estrutura, sofrendo perda de massa (essa perda depende do tempo de imersão no combustível) por causa da corrosão sofrida (MATOS, 2013). Há estudos sobre o efeito do biodiesel nas propriedades de corrosão do aço carbono, cobre, aço inoxidável e alumínio que indicam corrosão visível desses materiais quando imersos em biodiesel a 43 °C, por 60 dias, e pesquisas que demonstram que a taxa de corrosão do cobre, utilizado como tubulação de transporte de combustível, aumenta quando imerso em biodiesel (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017).

A capacidade de opor-se às transformações físicas e químicas determinadas pela interação com o meio ambiente é denominada estabilidade do biodiesel. As interações de cadeias de ácidos graxos presentes no biodiesel com o oxigênio tornam o combustível instável e suscetível à oxidação, à contaminantes e à interação com a luz e temperatura (KURI; MONTEIRO, 2009; SALUJA *et al.*, 2016). A ação direta do oxigênio atmosférico sobre as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e a auto-oxidação, produzem ácidos orgânicos e hidroperóxidos que modificam as características do óleo, formando compostos voláteis, aldeídos, cetonas e álcoois que causam processos corrosivos nos materiais de estocagem dos biodieseis (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009; JORGE, 2009; SALUJA *et al.*, 2016).

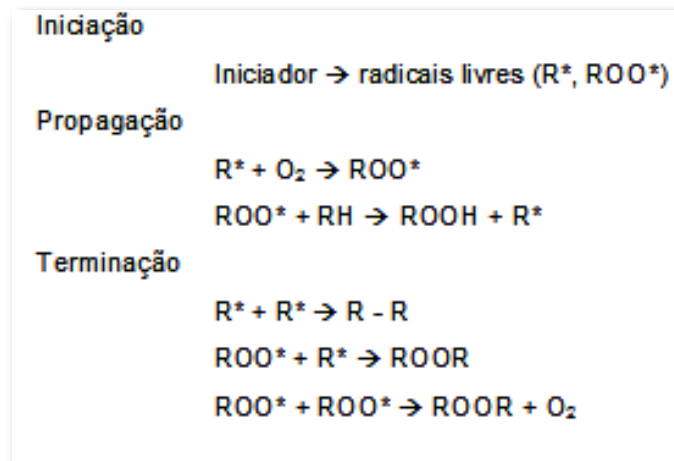
A auto-oxidação ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação há formação de produtos primários – os radicais livres. Esta etapa ocorre necessariamente na presença de catalisadores, tais como luz visível, radiação ultravioleta, metais (cobre, ferro, níquel, cobalto e manganês) ou metaloproteínas (grupo heme) e necessita de um período precedente para que se alcance uma concentração de radicais livres que permitam ocorrer a etapa de propagação (JORGE, 2009).

Na etapa de propagação, o radical livre (R^*) formado reage com o oxigênio e gera o radical peroxila (ROO^*). Este, por sua vez, abstrai um átomo de hidrogênio do carbono α -

metilênico de outro ácido graxo insaturado adjacente, formando hidroperóxidos (ROOH), que se decompõem na presença de íons metálicos, formando hidrocarbonetos e ácidos graxos de cadeia curta, novos radicais livres e compostos voláteis, como carbonilas (aldeídos e cetonas), e outro radical alila (R^*) que retro alimenta a reação, com elevado consumo de oxigênio durante esta fase (JORGE, 2009). Logo, o grau de insaturação do ácido graxo e a concentração de oxigênio determinam a duração da etapa de propagação.

Na última etapa, a terminação, ocorre uma diminuição do número de ácidos graxos insaturados no sistema e os radicais livres ligam-se uns aos outros formando compostos estáveis, podendo ocorrer mudanças na cor e na viscosidade do lipídio (JORGE, 2009). A Figura 4 apresenta o mecanismo da reação oxidativa em óleos e gorduras em cada uma das etapas.

Figura 4 – Mecanismo da reação oxidativa em óleos e gorduras



Fonte: Jorge (2009).

RH, ácido graxo insaturado; R^* , radical de ácido graxo; ROO^* , radical peroxila e ROOH, hidroperóxido.

A reação de oxidação é influenciada pelo grau de insaturação e tipo de ácido graxo insaturado envolvido na constituição do biodiesel: quanto maior o grau de insaturação do biodiesel, mais rápido se dará essa reação (JORGE, 2009). As ligações em cis são mais facilmente oxidáveis que as ligações em trans (FERNANDES, 2015).

A auto-oxidação diminui a estabilidade química do biodiesel, gera corrosão no sistema de combustível e diminui a compatibilidade com as peças metálicas do motor. Além disso, o biodiesel é mais corrosivo que o diesel e suas misturas mais elevadas, com maior proporção de biodiesel no diesel, que ainda não são adequadas para uso comercial (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017).

Há, pois, a necessidade de abrandar a intensidade de todos os fatores que propiciem a degradação do biodiesel. A adição de antioxidantes é empregada, demasiadamente, para retardar ou inibir a oxidação desse combustível, diminuindo a velocidade de reação ou prolongando o seu período de iniciação (JORGE, 2009; FERNANDES, 20015).

Outro desafio tem sido a busca por estratégias que melhorem a estabilidade química do biodiesel durante seu armazenado em tanques de aço carbono por longos períodos. Quando o biodiesel se auto-oxida, formam-se água (a água condensa sobre o material metálico ocasionando corrosão e degradação), aldeídos, ácidos carboxílicos, álcoois, sedimentos e goma insolúvel, que têm efeitos corrosivos e podem degradar diferentes materiais empregados nos sistemas de armazenamento desse biocombustível, inclusive o aço carbono (ZULETA *et al.*, 2012; FERNANDES *et al.*, 2015).

A zincagem é uma técnica, estratégica, usada para proteger o aço da corrosão. O zinco é o elemento mais indicado para a proteção de superfícies metálicas contra a corrosão, por sua facilidade de aplicação, baixo custo e por ser um metal muito reativo, com grande tendência a se corroer, sofrendo corrosão no lugar do metal-base, por conferir ao aço uma proteção catódica que atua como uma célula eletrolítica, corroendo preferencialmente o aço, que fica assim virtualmente protegido quando exposto ao risco (VIANA, 2015).

A performance de materiais metálicos em contato direto com biodiesel geralmente é analisada por testes de imersão estática, ou não, que simulem condições reais de estocagem e armazenamento desse biocombustível em recipientes metálicos (FERNANDES *et al.*, 2015).

A contaminação por lixiviação dos metais é prejudicial à estabilidade por oxidação do biodiesel. Vários metais como ferro, níquel, manganês, cobalto e cobre são encontrados em recipientes metálicos. Os elementos metálicos podem virtualmente ser lixiviados para o biodiesel, durante o armazenamento, pois ele é comparativamente mais corrosivo que o diesel, fato que causa preocupação sobre a questão da sustentabilidade, já que o biodiesel tem características auto-oxidantes, o que permite que seus parâmetros possam sofrer alterações ao longo do tempo de estocagem (FAZAL *et al.*, 2018).

Quando um éster diminui a sua concentração, outros produtos químicos, como, por exemplo, ácidos graxos livres, são formados, deteriorando as características químicas e físicas do biodiesel (FERNANDES, 2015). Estudos mostraram que o prolongamento do tempo de armazenamento do biodiesel tende a aumentar a corrosão sofrida pelo aço carbono e atribuíram esse processo, provavelmente, como consequência do aumento e contaminação da

água formada por reações de hidrólise, presença de ácidos graxos livres e ao aumento de acidez (DEYAB; KEERA; 2016). Fazal *et al.* (2013) realizaram estudos de imersão e observaram mudanças na composição dos ésteres do biodiesel de palma antes e após a exposição ao cobre e atribuíram tais mudanças a reações resultantes de contato do biocombustível com a superfície metálica.

No caso específico dos testes de imersão estática das barras de cobre em biodiesel de palma, os pesquisadores observaram que os teores dos ésteres C16:0, C18:1 e C18:2, principais componentes do biodiesel de palma, foram ligeiramente reduzidos após 600 h de contato com o metal (SUNDUS, FAZAL, MASJUKI; 2017).

Face aos dados mencionados, observa-se que estudos precisam ser realizados, para investigar eventuais alterações na composição do biodiesel obtido do OAM e se ocorrem alterações nas proporções dos ésteres metílicos constituintes, ao longo do tempo de contato direto com aço carbono galvanizado e não galvanizado.

Produtos de corrosão formados sobre a superfície de amostras de aço postas em contato com biocombustíveis em distintas condições têm sido reportados. A identificação de lepidocrocita, goethita e magnetita, formadas na presença de água e oxigênio, indica que a exposição de diferentes metais ao biodiesel e ao oxigênio dissolvido tende a ampliar o potencial corrosivo do biodiesel e promover alterações do índice de acidez, aumento do teor de água e de produtos de oxidação e de espécies metálicas, além de mudanças nas características estruturais do biodiesel (ZULETA *et al.*, 2012).

A resistência às mudanças de composição química, durante a estocagem, é uma questão importante para o biodiesel. O armazenamento prolongado pode eventualmente levar a mudanças de composição química do biodiesel e é provavelmente uma das principais preocupações quanto à estabilidade do armazenamento desse produto. Torna-se, pois, muito importante estudar a composição química e a estrutura dos ácidos graxos e de seus ésteres metílicos correspondentes, para a compreensão adequada do fenômeno da auto-oxidação (SALUJA *et al.*, 2016).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Caracterização do óleo de amêndoa de macaúba

O óleo vegetal precursor utilizado no presente estudo foi adquirido da Cooperativa Riachão, Associação de Pequenos Trabalhadores Rurais de Riacho D'Antas, localizada em Montes Claros, Minas Gerais. O óleo de amêndoa da macaúba (OAM) *in natura* foi extraído pelo processo de prensagem a frio.

4.1.1 Índice de acidez (IA)

O cálculo do IA foi realizado, em triplicata, seguindo a metodologia da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) (1990). Reagiu-se 2 g de amostra de óleo de amêndoa de macaúba (OAM) com 25 mL de solução éter etílico-álcool etílico (2:1 v/v) neutra, em frasco Erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,01 mol L⁻¹, até o aparecimento da coloração rósea. Os cálculos foram realizados utilizando-se a Equação 1.

$$IA = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad \text{Equação 1}$$

IA = índice de acidez, em mg KOH/gramas de amostra

V = volume em mL de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação

f = fator de correção da solução de NaOH

5,61 = equivalente-grama do KOH

P = massa da amostra em gramas

4.1.2 Índice de saponificação (IS)

O cálculo do IS foi realizado, em triplicata, seguindo a metodologia da AOCS (1990). Pesou-se 4 g da amostra seca e adicionou-se 50 mL de solução alcoólica de KOH 4% m/v em um balão de fundo redondo de 250 mL, posto sobre uma manta, com aquecimento suave, e conectado ao condensador até a completa saponificação da amostra. Lavou-se a parte

interna do condensador, após resfriamento do frasco, com um pouco de água. A amostra foi transferida para um Erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 1 mL de indicador fenolftaleína e, em seguida, titulou-se a amostra com solução de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ padronizado, até o desaparecimento da cor rósea. Os cálculos foram realizados conforme a Equação 2.

$$IS = \frac{28,06 \cdot f \cdot (B - A)}{P} \quad \text{Equação 2}$$

IS = índice de saponificação

A = volume gasto na titulação da amostra, em mL

B = volume gasto na titulação do branco, em mL

f = fator de correção da solução de HCl 0,5 mol L⁻¹

P = massa, em gramas, da amostra.

4.1.3 Índice de peróxido (IP)

O índice de peróxido foi verificado seguindo metodologia da AOCS (1990). Pesou-se, aproximadamente, 5 g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 30 mL da solução de ácido acético:clorofórmio 3:2 v/v e agitou-se, até a dissolução da amostra. Acrescentou-se 0,5 mL de solução saturada de KI (30 g de KI em 21 mL de água) ficando a mistura em repouso, ao abrigo da luz, por exatamente um minuto. Acrescentou-se 30 mL de água e titulou-se com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 N, com constante agitação, até o desaparecimento da coloração amarela. Finalmente, acrescentou-se 0,5 mL de solução indicadora de amido e prosseguiu-se com a titulação até o desaparecimento, por completo, da coloração azul. O procedimento descrito foi realizado em triplicata e uma prova em branco foi preparada nas mesmas condições. Para determinar o índice de peróxido usou-se a Equação 3.

$$IP = \frac{(A - B) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{P} \quad \text{Equação 3}$$

A = volume, em mL, solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra

B = volume, em mL, solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio

f = fator da solução de tiosulfato de sódio

P = massa, em gramas, da amostra

4.1.4 Teor de água

Em triplicata, a determinação de umidade foi realizada por meio de aparelho titulador Karl Fischer, conforme a norma ASTM E203 – 08. O cálculo para encontrar a porcentagem de água foi realizado pela Equação 4.

$$\text{Teor de água} = \frac{V \cdot f}{10 \cdot P} \quad \text{Equação 4}$$

V = volume gasto do reagente de Karl Fischer (mL)

f = fator de correção ($P \cdot 1000 / V$)

P = massa de amostra (g)

4.2 Produção, estocagem e armazenamento de biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba

Para a produção de 10,5 L do biodiesel de OAM, utilizou-se a reação de transesterificação alcalina. O catalisador utilizado foi o hidróxido de sódio (NaOH) na proporção mássica em relação ao OAM de 1:100 e metanol com proporção mássica em relação ao OAM de 1:5.

A dissolução do NaOH no metanol P.A. foi realizada em frasco lacrado com papel filme, evitando-se, assim, perda de metanol, por evaporação, durante o aquecimento a 45 °C em manta de aquecimento e agitação magnética para acelerar o processo de dissolução completa do catalisador. Após a dissolução do NaOH, o OAM foi acrescentado e o sistema foi mantido lacrado e na temperatura de 45 °C, sob agitação, por uma hora. A reação de síntese do biodiesel foi monitorada por cromatografia de camada delgada, com hexano:acetato de etila na razão 9:1 como eluente e iodo para revelação das placas. Após término reacional, a mistura foi transferida para um funil de decantação, que permaneceu em repouso por 24 horas, para separar as fases formadas. Retirou-se a fase inferior formada por glicerol, sabão e excedente de álcool e catalisador. Lavou-se a fase superior formada por biodiesel de OAM

com duas lavagens seguidas de 40 mL de solução aquosa de ácido clorídrico a 5% e repouso do sistema por 2 horas, para neutralizar resquícios de catalisador, posteriormente mais duas lavagens com 32 mL de solução saturada de cloreto de sódio para melhorar a separação de fases e, finalmente, lavagens com água destilada, até a água de lavagem ficar incolor, indicando que todas as impurezas foram removidas. Durante as lavagens com a água, mediu-se o pH das mesmas até o mesmo ficar neutro indicando a ausência do catalisador básico. Ao biodiesel formado adicionou-se sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e, após 24 horas, filtrou-se o biocombustível para retirada dos traços de umidade.

Todo o biodiesel de OAM produzido foi estocado em um único galão de plástico e, posteriormente, armazenado em 15 frascos de cor âmbar, em volumes de 700 mL cada, tampados, à temperatura ambiente (média de 18,8 °C), ao abrigo da luz, para realização dos ensaios de imersão estática de aço carbono no biodiesel.

4.3 Caracterização do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba

Os parâmetros físico-químicos avaliados para o biodiesel de OAM foram os mesmos utilizados para o óleo precursor, IA, IP, IS e teor de água, mas também densidade relativa (D) e massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática (VC) a 40 °C, índice de refração (IR) e teor de éster metílico.

4.3.1 Densidade relativa e massa específica a 20 °C

Seguindo metodologia da AOCS (1990), utilizou-se um picnômetro calibrado de 50 mL, balança calibrada e termômetro. Pesou-se um picnômetro vazio com a tampa, que logo em seguida foi cheio até a borda com a amostra de biodiesel previamente aquecido entre $20 \pm 0,1$ °C, com cuidado para se evitar a formação de bolhas em seu interior, e, após tampado, limpou-se o excesso de amostra transbordado no exterior da vidraria. Na sequência, pesou-se o conjunto picnômetro e amostra de biodiesel. Da massa do biodiesel e do volume do picnômetro, calculou-se a densidade do biodiesel em $g\ mL^{-1}$, conforme a Equação 5.

$$Densidade = \frac{A - B}{C}$$

Equação 5

A = massa do recipiente contendo óleo

B = massa do recipiente vazio

C = massa da água a temperatura de 20 °C

4.3.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade do óleo foi determinada usando-se um viscosímetro rotativo micro processado da marca QUIMIS, modelo Q-860M21. Efetuou-se a medida da viscosidade, segundo a norma ASTM D445 (2006), quando o sistema atingiu a temperatura de 40 °C.

4.3.3 Índice de refração

O índice de refração foi determinado através do refratômetro Abbé de bancada, calibrado com água destilada, conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2004). Após ajustagem da aparelhagem com água destilada, colocou-se no prisma inferior algumas gotas da amostra. Após 2 minutos, quando a amostra atingiu a temperatura do aparelho de 25 °C, ajustou-se o instrumento e a luz para obter a leitura mais distinta possível e, então, determinou-se o índice de refração absoluto a 40 °C, com quatro casas decimais. Foram feitas três leituras e calculadas a média. Para o cálculo de correção da temperatura, utilizou-se a Equação 6.

$$R = R' + K(T' - T)$$

Equação 6

R = leitura à temperatura T (°C)

R' = leitura à temperatura T' (°C)

T = temperatura padrão (°C)

T' = temperatura na qual a leitura de R' foi feita (°C)

$K = 0,0003885$ para óleos

4.3.4 Teor de ésteres metílicos

Seguindo especificações da norma europeia (EN 14103) determinou-se o teor de éster metílico do biodiesel de OAM, dosados no Departamento de Química da Universidade

Federal de Minas Gerais – UFMG. A preparação das amostras de biodiesel (~10 mg) consistiu em adicionar 1 mL de uma solução de heptadecanoato de metila (C17:0) a 2,0 mg mL⁻¹ como padrão interno (PI), que após agitação, foi injetada 1 µL desta solução no cromatógrafo. A cada 1 mg de biodiesel pesado adicionou-se 100 µL de solução de padrão interno. As análises foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás HP7820A acoplado a um espectrômetro de massas, equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna BP20 (SGE) 12 m x 0,25 mm x 0,2 µm com gradiente de temperatura: 80 °C, 0 min, 7 °C/min até 220 °C; injetor (Injeção cromatográfica com injeção de fluxo – split - de 1/50) a 250 °C e detector a 260 °C. Hidrogênio como gás de arraste (3 mL/min). Software de aquisição de dados: EZChrom Elite Compact (Agilent). Volume de injeção de 1 µL. Para o cálculo da concentração de ésteres no biodiesel de OAM utilizou se a Equação 7 e para o cálculo do teor total de ésteres a Equação 8.

$$\text{Concentração total ésteres} = \frac{CPI + \sum AE}{API} \quad \text{Equação 7}$$

$\sum AE$ = Somatório da área dos picos dos ésteres presentes no biodiesel

CPI = Concentração do padrão interno, em mg mL⁻¹, de solução de metileptadecanoato

API = Área do pico de metileptadecanoato

$$\text{Teor total ésteres} = \frac{CE \cdot 100}{CB} \quad \text{Equação 8}$$

CE = Concentração total de ésteres, em mg mL⁻¹

CB = Concentração do biodiesel, em mg mL⁻¹

Para a apuração da concentração e avaliação do teor de cada éster constituinte do biodiesel de OAM utilizou-se, respectivamente, a Equação 9 e a Equação 10.

$$\text{Concentração ésteres} = \frac{AE \cdot CPI}{API} \quad \text{Equação 9}$$

AE = Área do pico do éster específico presente no biodiesel, em mg mL⁻¹

CPI = Concentração do padrão interno, em mg mL^{-1} , de solução de metileptadecanoato

API = Área do pico de metileptadecanoato

$$\text{Teor ésteres (\%)} = \frac{CEE \cdot 100}{CB} \quad \text{Equação 10}$$

CEE = Concentração de um éster específico, em mg mL^{-1}

CB = Concentração do biodiesel, em mg mL^{-1}

4.4 Cortes e galvanização dos aços

As amostras dos dois tipos de aço foram cedidas pela USIMINAS (Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A.), indústria metalúrgica situada na cidade de Ipatinga, MG. São representativas de dois tipos de aços: aço carbono API 5L grau X65 (abreviadamente AC API), que é empregado no transporte de produtos petrolíferos líquidos, e aço carbono ASTM A283 grau C (AC ASTM), que é utilizado para a produção de recipientes de armazenamento de combustível. A composição química elementar (massa%) do AC API e AC ASTM, dos elementos em equilíbrio com o ferro, é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química elementar, em massa%, dos aços AC API e AC ASTM

Aço	Teor do elemento químico/massa%						
	Carbono	Silício	Manganês	Alumínio	Nióbio	Vanádio	Titânio
AC API	0,08	0,20	1,50	0,030	0,045	0,035	0,015
AC ASTM	0,14	0,20	0,65	0,030	-	-	-

As amostras de aço foram cortadas (Figura 5) em barras com dimensões de 150 mm x 10 mm x 10 mm (Figura 6). As barras obtidas foram furadas em uma das extremidades, com furos de 2 mm de diâmetro, para suspensão no contato direto com o biodiesel de OAM. Antes da imersão no biodiesel de OAM, as barras de aço foram previamente polidas com lixas de granulometrias 80, 180 e 400, lavadas com água deionizada e com acetona.

Depois de limpas, as barras foram pesadas, para cálculo da taxa de corrosão.

Figura 5 – Cortes das placas de aço em barras



Fonte: Própria autora (2016).

Figura 6 – Barras de aço AC API após o corte



Fonte: Própria autora (2016)

Cada tipo de placa de aço carbono foi cortado em sete barras, das quais uma foi separada como amostra controle; três foram submetidas à galvanização e posteriormente imersas em biodiesel de OAM (ensaio em triplicata), e três correspondentes ao aço não galvanizado foram submetidas diretamente em contato com o biodiesel de OAM (ensaio em triplicata).

A galvanização consistiu no tratamento de seis barras de aço, três do AC API e três do AC ASTM, identificadas neste trabalho como AG API e AG ASTM (Figura 7), respectivamente. O procedimento consistiu na aplicação de um desengraxante químico, seguido da aplicação de ácido muriático, por aproximadamente 15 min, e da imersão das amostras numa solução de cloreto de zinco e cloreto de amônio, para favorecer a aderência do zinco. Por fim, as barras foram imersas em zinco líquido a 445 °C, por ~2 min. Esse

procedimento foi realizado no Departamento de Engenharia Mecânica, da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Depois de galvanizadas, as barras foram pesadas para cálculo da taxa de corrosão.

Figura 7 – Barras dos aços AG API e AG ASTM galvanizadas



Fonte: Própria da autora (2016)

4.5 Ensaio de imersão estática das barras de aço no biodiesel de OAM

Os testes de imersão estática, utilizando o biodiesel de OAM, com o intuito de reproduzir as condições mínimas de armazenamento e distribuição do combustível em tanques e dutos, ocorreram em triplicata e consistiram em mergulhar 10 cm² das barras de aço AC API, AG API, AC ASTM e AG ASTM em 700 mL de biodiesel de OAM estático, com razão volume:área de 70 mL cm⁻², em frascos âmbar. O biodiesel de OAM sem barra de imersão, em triplicata e em frascos âmbar, foi usado como controle. As 15 amostras de biodiesel foram armazenadas à temperatura ambiente (aproximadamente, 18,8 °C) e ao abrigo da luz, por um período de 105 dias, nos quais foram coletados volumes de 1,5 mL de amostras de biodiesel para realização de análises de teor de éster, 1,5 mL de amostra para cálculo do índice de acidez do biodiesel e 1,5 mL para identificação e caracterização dos metais lixiviados no biodiesel, em diferentes tempos de armazenamento: t = 1; 2; 3; 4; 6; 13; 20; 35; 57 e 105 dias, totalizando dez séries de coletas.

4.6 Determinação das concentrações dos ésteres do biodiesel de OAM após ensaios de imersão estática das barras de aço

As amostras de biodiesel coletadas nos diferentes tempos de imersão das barras de aço carbono foram analisadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas, com detector por ionização de chamas. As análises foram realizadas em triplicata, no Departamento de Química da UFMG, conforme item 4.3.4.

Para a comparação das médias dos valores de concentrações em triplicatas dos ésteres de óleo de amêndoa de macaúba, em diferentes tempos de exposição e para cada teste de imersão das barras; foi utilizado o Teste de Scott-Knott, com nível de significância $p = 0,05$. As análises foram conduzidas utilizando o software SISVAR[®] Versão 5.6, de acesso livre.

4.7 Determinação do índice de acidez do biodiesel de OAM após ensaios de imersão estática das barras de aço

Também em triplicata, o parâmetro químico índice de acidez através de técnica já descrita no item 4.1.1 foi medido ao longo do experimento em diferentes tempos de armazenamento: $t = 1; 2; 3; 4; 6; 13; 20; 35; 57$ e 105 dias.

4.8 Determinação dos metais lixiviados no biodiesel de OAM após ensaios de imersão estática das barras de aço

Para quantificação dos elementos metálicos possivelmente lixiviados no biodiesel de OAM, foi preparada, inicialmente: uma solução estoque de ferro 100 mg L^{-1} , com a transferência de 5 mL da solução comercial de 1000 mg L^{-1} de ferro (Vetec) para um balão com volume de 50 mL e complemento do volume restante com água deionizada. A partir dessa solução, preparou-se cinco soluções padrão de calibração para o ferro, a partir de diluições de 0; 1,0; 2,5; 5,0 e 7,5 mL da solução estoque de 100 mg L^{-1} para balões de 50 mL e completou-se o volume com água deionizada, obtendo-se as concentrações 0; 2,0; 5,0; 10,0 e $15,0 \text{ mg L}^{-1}$, empregadas para a construção da curva de calibração.

Esse mesmo procedimento de preparação da solução estoque foi realizado, particularmente, para o zinco e manganês, utilizando-se solução comercial 1000 mg L^{-1} (Vetec) e posterior preparo da solução estoque correspondente a cada elemento foco desse estudo. Realizou-se diluições de 0; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mL da solução estoque de zinco (100 mg L^{-1}) para balões de 50 mL, completando-se o volume com água deionizada. Obteve-se cinco soluções padrão de calibração para o zinco com concentrações 0; 0,2; 0,5; 1,0 e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Igualmente, diluíram-se volumes de 0; 0,5; 1,5; 2,5 e 5 mL de solução estoque (100 mg L^{-1}) de manganês em balões de 50 mL, que posteriormente foram completados com água deionizada, obtendo-se soluções padrão de calibração com as concentrações 0; 1,0; 3,0; 5,0 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. A partir dos dados das concentrações dos elementos citados construíram-se as curvas de calibração.

As medidas experimentais foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica (AAS) com atomização em chama, marca Varian, modelo Spectrum 50B. Das concentrações dos padrões e das respectivas leituras de absorbância (Tabela 5), gerou-se um gráfico e a equação da reta de calibração para os elementos ferro, zinco e manganês (Tabela 6).

Tabela 5 – Valores das concentrações em mg L^{-1} das soluções dos padrões dos elementos Fe, Zn e Mn e correspondentes absorbâncias obtidas por AAS

Ferro		Zinco		Manganês	
Concentração mg L^{-1}	Absorbância	Concentração mg L^{-1}	Absorbância	Concentração mg L^{-1}	Absorbância
0	0	0	0	0	0
2	0,008	0,2	0,007	1	0,01
5	0,02	0,5	0,013	3	0,029
10	0,039	1	0,025	5	0,048
15	0,055	2	0,045	10	0,104

As amostras dos biodieseis coletadas nos diferentes tempos de exposição aos aços AC API, AG API, AC ASTM e AG ASTM foram preparadas utilizando-se $400 \mu\text{L}$ de biodiesel de OAM, que, após calcinados a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em mufla, foram diluídos em 5 mL de solução de HCl:HNO_3 a 1% (v:v), para, então, serem analisadas, em triplicata, por AAS. Pelas

equações obtidas, foram calculados os teores dos elementos metálicos presente nas amostras, levando-se em conta as diluições realizadas.

Tabela 6 - Equações da reta obtidas por regressão linear e coeficientes de determinação (r^2) correspondentes para cada metal analisado por AAS

Cátion metálico	Equação da reta	r^2
Ferro	$y = 0,0037 x + 0,0008$	0,9979
Zinco	$y = 0,0221 x + 0,0017$	0,9952
Manganês	$y = 0,0104 x - 0,0012$	0,9982

4.9 Espécies ferruginosas e taxa de corrosão das barras de aços

4.9.1 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Para as medidas Mössbauer, utilizaram-se amostras de barras controle dos aços AC API e AC ASTM, sem imersão no biodiesel de OAM, além de barras dos aços AC API, AC ASTM, AG API e AG ASTM após imersão em biodiesel de OAM por 105 dias.

As camadas superficiais das barras de aço foram removidas com uma microrretífica da Black & Decker RT650 equipada com uma ponta montada de carbureto de silício. Os pós obtidos foram submetidos a medidas experimentais por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de transmissão de raios γ . Os espectros das amostras na temperatura ambiente e a 80 K foram obtidos em um espectrômetro convencional com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e ~50 mCi de atividade. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao αFe na temperatura ambiente, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o programa de computador WinNormos™ for Igor™ Pro 6.1.

4.9.2 Taxa de corrosão (TC)

As massas das barras de aço AC API, AG API, AC ASTM e AG ASTM foram registradas antes e após a imersão no biodiesel de OAM e, conforme norma ASTM G1-03, foram submetidas à decapagem ácida por 10 s, lavadas com álcool isopropílico e acetona,

para retirada de produtos de corrosão. As barras de aço após a secagem foram pesadas para averiguação da diferença da massa (perda de massa) e cálculo da taxa de corrosão (TC), de acordo com a Equação 11 e classificação conforme os níveis de corrosividade dos aços carbono.

$$TC = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad \text{Equação 11}$$

$K = 8.76 \times 10^4 \text{ mm ano}^{-1}$ é uma constante.

T = tempo de exposição, em horas.

A = área da peça metálica em cm^2 .

W = perda de massa, em gramas (peso inicial - peso final).

$D \approx 7,86 \text{ g cm}^{-3}$ é a densidade dos aços utilizados.

A classificação da TC para os valores encontrados foi feita de acordo com a norma NACE RP 0775 (Tabela 7).

Tabela 7 - Classificação da Taxa de Corrosão Uniforme (NACE RP 0775)

Classificação	Taxa de corrosão/mm ano⁻¹
Baixa	<0,025
Moderada	0,025 – 0,12
Severa	0,12 – 0,25
Muito severa	>0,25

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Dados da caracterização do óleo de amêndoa da macaúba

O óleo de amêndoa de *Acrocomia aculeata*, armazenado à temperatura ambiente e utilizado neste trabalho, foi caracterizado quanto ao índice de acidez, ao índice de peróxido, ao índice de saponificação e ao teor de água (Tabela 8), para análise de sua qualidade como matéria-prima para a produção do biodiesel.

Tabela 8 – Características físico-químicas do óleo da amêndoa de macaúba.

Parâmetros analíticos	Valor	Método
Índice de acidez/mg KOH g ⁻¹	4,05(1)	AOAC 940.28
Índice de peróxido/meq 1000 g ⁻¹	34(2)	AOAC 965.33
Índice de saponificação/mg KOH g ⁻¹	193(1)	AOAC 920.160
Teor de água/mg kg ⁻¹	1176(30)	ASTM D-6308

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata.

O cálculo do IA é fundamental para o controle de qualidade da matéria-prima que será utilizada para a síntese de biodiesel. O índice de acidez encontrado para o OAM foi de 4,05(1) mg KOH g⁻¹, correspondente a um óleo de baixo teor de acidez e, portanto, adequado para catálise básica homogênea.

O índice de peróxido é um parâmetro empregado para definir a qualidade de óleos e gorduras normais, quanto a sua estabilidade oxidativa, porém é susceptível e qualquer variação no procedimento do teste pode alterar o resultado da análise. Reações químicas, tais como a rancificação, que pode ser hidrolítica ou oxidativa, modificam as propriedades físico-químicas e comprometem as qualidades funcionais dos óleos em decorrência da auto-oxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados, pelo oxigênio do ar, formando hidroperóxidos e peróxidos, que geram, em consequência, compostos voláteis, como aldeídos e cetonas (FERNANDES, 2015).

O IP obtido para o OAM foi de 34(2) meq 1000 g⁻¹. A Resolução RDC n° 270, de 22 de setembro de 2005, prevê que o IP para óleos prensados a frio e não refinados, para consumo humano, deve ser no máximo até 15 meq kg⁻¹.

O índice de saponificação indica a quantidade de álcali necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra, que está arrolado com o nível de degradação e com a estabilidade dos óleos vegetais e gorduras (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). Neste trabalho, o IS encontrado para o OAM foi de 193(1) mg KOH g⁻¹, dentro dos valores estabelecidos e aceitáveis para óleos refinados, inclusive o de soja, indicando baixa proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular.

O teor de água encontrado para o OAM foi de 1176(30) mg kg⁻¹ equivalente a 0,1176% (0,1176/100 mg/mg) de umidade, o que mostra que as condições do óleo eram apropriadas para a reação de transesterificação via catálise alcalina, em que são recomendadas condições de umidade abaixo de 1% (CANDEIA, 2008).

A produção do biodiesel do OAM foi realizada pela rota química convencional de transesterificação, em que se transformam os TAGs do óleo vegetal em uma mistura de ésteres, por reação com metanol e ação de um catalisador básico. A Figura 8 mostra etapas da síntese do biodiesel de OAM.

Figura 8 – Produção do biodiesel metílico de OAM.



Fonte: Própria autora (2016)

5.2 Dados da caracterização do biodiesel de óleo de amêndoa da macaúba

Os resultados da caracterização do biodiesel de OAM são apresentados na Tabela 9.

Os valores obtidos para a densidade relativa e a massa específica do biodiesel de OAM a 20 °C foram, respectivamente, 0,871(1) e 871 kg m⁻³, dentro dos limites recomendados pela ANP. Valores de densidades mencionados na literatura para de biodieseis

de girassol, canola, soja, graxa de algodão, óleos de milho e óleo de palma, em misturas de até 20% com diesel, são muito próximos ao da gasolina diesel (HASAN; RAHMAN, 2017).

Tabela 9 - Caracterização físico-química do biodiesel metílico do OAM obtido por transesterificação alcalina.

Parâmetro analítico	Valor	Unidade	ANP
Densidade relativa a 20 °C	0,871(1)	-	0,850 a 0,900
Massa específica a 20 °C	871(1)	kg/m ³	850 a 900
Índice de acidez	0,25(1)	mg KOH/g	Máx. 0,5
Índice de peróxido	36(2)	meq/1000 g	NC
Viscosidade a 40 °C	4,8(1)	mm ² /s	3,0 a 6,0
Índice de saponificação	192(1)	mg KOH/g	NC
Índice de refração	1,451(1)	-	NC
Teor de água	890(9)	mg/kg	Máx. 200
Teor de éster	94,34(2)	massa%	Min. 96,5

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. NC = Não cita.

O valor do IA obtido na caracterização do biodiesel de OAM foi de 0,25(1) mg KOH g⁻¹ o que indica que houve uma eficiência da reação de transesterificação via catálise básica para a síntese dos ésteres metílicos. A ANP estabelece que o índice de acidez do biodiesel não ultrapasse 0,5 mg KOH g⁻¹. Conclui-se, pois, que o número de base consumida na reação de transesterificação foi satisfatório e propiciou a transformação dos TAGs em ésteres metílicos, além de neutralizar uma quantidade maior dos ácidos graxos livres presentes no OAM (FERNANDES, 2015).

O índice de peróxido encontrado para o biodiesel de OAM foi de 36(2) meq/1000 g, mostrando boa concordância com os valores reportados na literatura científica. Valores superiores a 300 meq 1000 g⁻¹ são considerados altos para biodiesel e indicam alguma degradação do biocombustível (FERRARI; SOUZA, 2009).

Neste trabalho, o IS encontrado para o biodiesel de OAM foi de 192(1) mg KOH/g, valor bem próximo ao da matéria-prima utilizada para a síntese de biodiesel, IS = 193(1) mg KOH/g, o que demonstra a baixa proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular (FERNANDES, 2015). A maioria dos ácidos graxos presentes no biodiesel adulterado é de cadeia curta, de menor peso molecular. O resultado aqui encontrado

é semelhante ao reportado por Oliveira *et al.* (2012), para o biodiesel de óleo de *Moringa oleífera Lam.*

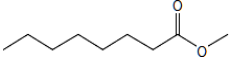
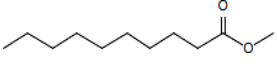
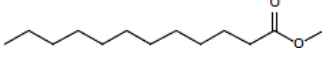
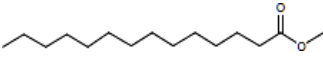
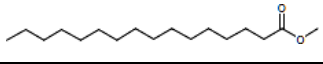
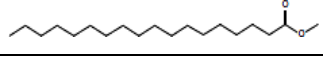
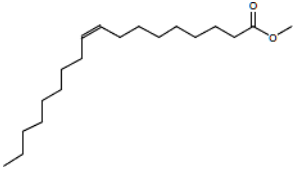
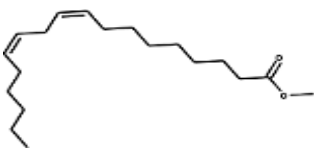
O índice de refração para o biodiesel de OAM é 1,451(1), próximo ao valor reportado na literatura científica, para biodiesel, que é de $n = 1,476$, e próximo aos limites recomendados para óleos, de 1,466 a 1,470 (BARBOSA; OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

O valor obtido para a viscosidade do biodiesel metílico de OAM foi de $4,8(1) \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, estando dentro dos limites estabelecidos pela ANP. A fim de proporcionar um melhor desempenho dos motores, a viscosidade cinemática de misturas de biodiesel-diesel deve ser relativamente baixa, na medida em que qualquer viscosidade maior seria responsável por um maior consumo de energia na bomba de combustível e pelo mau desempenho em pulverização e atomização e aumento do consumo de combustível (HASAN; RAHMAN, 2017).

O teor de água encontrado para o biodiesel de OAM foi de $890(9) \text{ mg kg}^{-1}$, valor em desacordo com o máximo recomendado pela ANP. O estudo da influência da água residual e da incidência de radiação UV nos processos oxidativos do biodiesel de óleos de canola, soja, linhaça e microalgas, por meio do período de indução, mostra que a proporção de água no biodiesel entre aproximadamente 190 ppm e 850 ppm não alterou significativamente o período de indução para os biodieseis que não estavam expostos a radiação UV, em um nível de confiança de 95% (teste pareado de Student) (SILVA, 2015). Leung *et al.* (2006) mostraram que a água no biodiesel não modifica os valores de índice de acidez nem de pureza, em termos de ésteres, e que a exposição ao ar e alta temperatura são os principais fatores que comprometem a taxa de degradação. Sendo assim, procedeu-se os testes de imersão com o biodiesel aqui obtido.

O rendimento químico da reação de transesterificação, medido pelo teor de éster encontrado no biodiesel sintetizado, foi 94,34(2) massa% (Tabela 10), abaixo, mas muito próximo, do valor mínimo recomendado pela ANP. Aproximadamente 41% dos ésteres do biodiesel de OAM sintetizado possuem cadeias moleculares de 8 a 12 carbonos, com destaque para o laurato de metila, com proporção de 34,70(4) massa%, um éster de ácido graxo de cadeia com 12 carbonos. O oleato de metila aparece com teor de 29,26(6) massa%. Os ésteres metílicos identificados no biodiesel do OAM e os teores correspondentes são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Ésteres metílicos do biodiesel do OAM e teores correspondentes

Nome do éster	Estrutura química	Teor do éster/massa%
N-octanoato de metila (C8:0)		2,68(2)
Decanoato de metila (C10:0)		3,79(1)
Laurato de metila (C12:0)		34,70(4)
Miristato de metila (C14:0)		10,09(1)
Palmitato de metila (C16:0)		8,20(2)
Estearato de metila (C18:0)		3,98(1)
Oleato de metila (C18:1)		29,26(3)
Linoleato de metila (C18:2)		1,64(1)
Somatório		94,34(2)

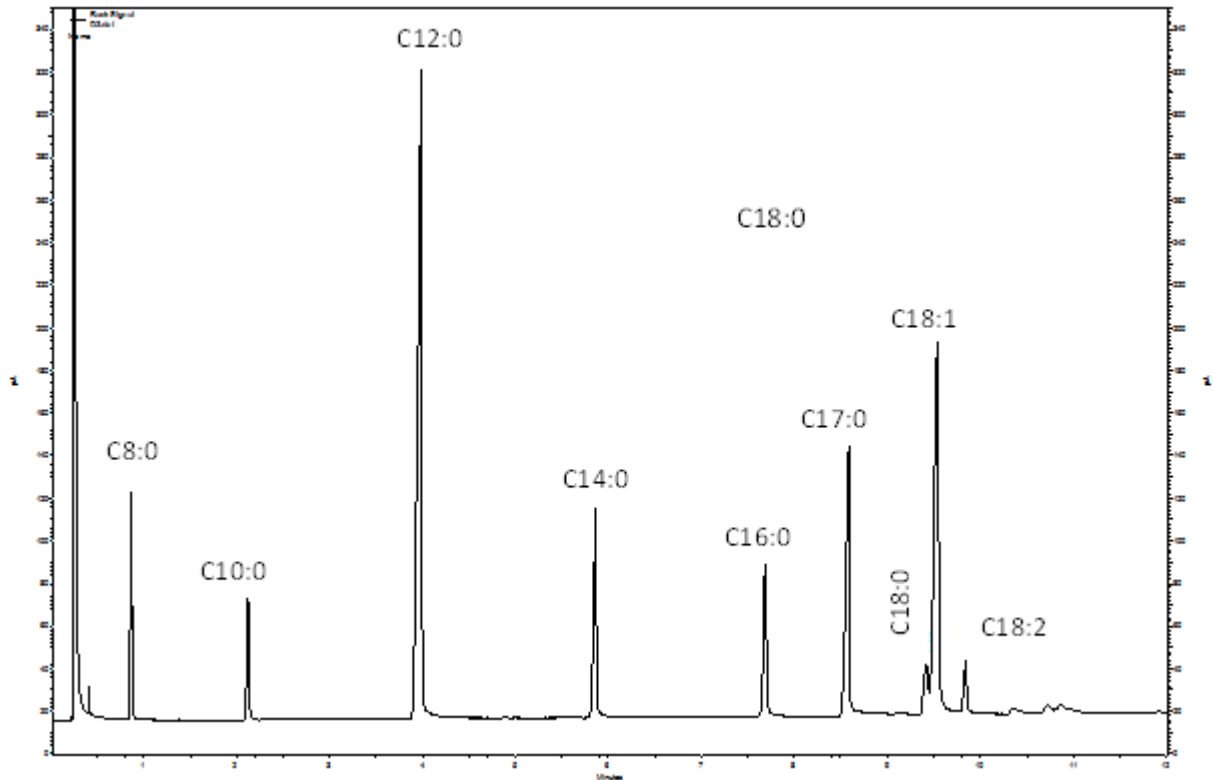
Um cromatograma do biodiesel de OAM caracterizando a sua composição em ácidos graxos é mostrado na Figura 9. Como era esperado, uma vez que o óleo da amêndoa da macaúba é rico em ácido láurico, observa-se a dominância do laurato de metila (C12:0) na composição do biodiesel.

5.3 Ensaio de corrosão por imersão estática dos aços no biodiesel de OAM

Para simular as condições de armazenamento, foram estabelecidos ensaios de imersão estática dos aços AC API, AG API, AC ASTM e AG ASTM no biodiesel de OAM. Realizaram-se análises das concentrações dos ésteres, do índice de acidez e dos metais

lixiviados dos açós para o biodiesel e, para facilitar a avaliação dos dados obtidos; os tratamentos estatísticos foram aplicados para as concentrações dos ésteres.

Figura 9 – Cromatograma do biodiesel de OAM



5.3.1 Comparação das concentrações dos ésteres de biodiesel de OAM em relação ao tempo de armazenamento

O teste de comparações múltiplas de médias escolhido foi o método de Scott-Knott, que é baseado na análise de variância por agrupamento univariado, por separação das médias em grupos homogêneos, com diferenças mínimas significativas entre elas. O método difere de outros procedimentos mais comuns por não apresentar ambiguidades na comparação de duas médias que, embora tidas como diferentes entre si, diferem de uma terceira (SILVA, 2007).

Considerando os teores dos ésteres do biodiesel de OAM utilizado como controle, no experimento sem ensaio de corrosão, observou-se que houve variabilidade das concentrações médias, que diferiram estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott (5%), em relação ao tempo de armazenamento, apenas para os ésteres C12:0 e C18:1, aumentando a partir dos 20 e 57 dias, respectivamente (Tabela 11). Isso permitiu agrupá-los, em grupos

distintos de concentrações médias, tais como a1, a2, a3 e a4, sendo as médias do grupo a2 maiores que as médias do grupo a1, e as médias do grupo a3 maiores que as do a2 e assim sucessivamente. As concentrações médias dos outros ésteres constituintes do biodiesel não diferiram estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott (5%) durante o armazenamento. Não se observou indícios de degradação de nenhum éster.

Tabela 11 - Concentrações médias, em mg mL⁻¹, dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel controle de OAM, ao longo do período de armazenamento

Tempo (dias)	Teor de éster/mg mL ⁻¹							
	C18:2	C18:0	C10:0	C8:0	C16:0	C14:0	C18:1	C12:0
1	0,309(5) ^{a1}	0,35(1) ^{a1}	0,41(2) ^{a1}	0,56(3) ^{a1}	0,76(1) ^{a1}	0,93(1) ^{a1}	2,37(4) ^{a1}	3,43(8) ^{a1}
2	0,29(5) ^{a1}	0,33(5) ^{a1}	0,37(5) ^{a1}	0,51(8) ^{a1}	0,7(1) ^{a1}	0,8(1) ^{a1}	2,2(4) ^{a1}	3,13(5) ^{a1}
3	0,311(3) ^{a1}	0,352(4) ^{a1}	0,41(1) ^{a1}	0,57(1) ^{a1}	0,76(2) ^{a1}	0,94(2) ^{a1}	2,40(4) ^{a1}	3,48(9) ^{a1}
4	0,30(1) ^{a1}	0,34(1) ^{a1}	0,402(5) ^{a1}	0,56(2) ^{a1}	0,74(2) ^{a1}	0,91(2) ^{a1}	2,32(7) ^{a1}	3,37(3) ^{a1}
6	0,30(2) ^{a1}	0,34(1) ^{a1}	0,39(2) ^{a1}	0,53(3) ^{a1}	0,74(2) ^{a1}	0,90(3) ^{a1}	2,33(8) ^{a1}	3,3(1) ^{a1}
13	0,25(2) ^{a1}	0,30(1) ^{a1}	0,39(4) ^{a1}	0,51(6) ^{a1}	0,74(6) ^{a1}	0,96(9) ^{a1}	2,3(1) ^{a1}	3,4(3) ^{a1}
20	0,34(2) ^{a1}	0,33(2) ^{a1}	0,40(3) ^{a1}	0,49(6) ^{a1}	0,80(6) ^{a1}	1,03(8) ^{a2}	2,5(2) ^{a1}	3,7(3) ^{a2}
35	0,32(2) ^{a1}	0,32(3) ^{a1}	0,43(3) ^{a1}	0,58(5) ^{a1}	0,77(6) ^{a1}	1,02(7) ^{a2}	2,4(2) ^{a1}	3,8(3) ^{a2}
57	0,34(6) ^{a1}	0,36(6) ^{a1}	0,4(1) ^{a1}	0,6(2) ^{a1}	0,8(2) ^{a1}	1,1(2) ^{a2}	2,7(5) ^{a2}	4,0(8) ^{a4}
105	0,33(2) ^{a1}	0,41(1) ^{a1}	0,48(2) ^{a1}	0,63(3) ^{a1}	0,87(3) ^{a1}	1,12(6) ^{a2}	2,8(1) ^{a2}	4,3(2) ^{a4}

Valores expressos como média de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

Quanto ao ensaio de imersão estática do AC API no biodiesel de OAM, observou-se o efeito significativo das variações das concentrações médias dos ésteres em relação ao tempo de armazenamento também para o C12:0 e o C18:1 (Tabela 12); apenas estes dois ésteres apresentaram concentrações médias que diferiram estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%. O C12:0 apresenta aumento de concentração média a partir dos 35 dias de armazenamento, enquanto o C18:1 sofre uma ligeira diminuição do seu teor, dos 13 aos 20 dias de estocagem em contato com o aço. Os demais ésteres não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott (5%) durante o armazenamento.

Os teores médios dos ésteres C12:0, C18:1 e C18:0 do biodiesel de OAM em contato com o AG API, também, diferiram estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%, aumentando a partir dos 13, 35 e aos 105 dias, respectivamente (Tabela 13). Durante o

armazenamento do biodiesel de OAM houve redução dos teores de ésteres C12:0 e C18:1 aos 105 dias. Os demais ésteres não diferiram entre si estatisticamente.

Tabela 12 – Concentrações médias, em mg mL⁻¹, dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel de OAM em contato com o AC API, ao longo do período de armazenamento

Tempo (dias)	Teor de éster/mg mL ⁻¹							
	C18:2	C18:0	C10:0	C8:0	C16:0	C14:0	C18:1	C12:0
1	0,34(1) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,41(1) ^{a1}	0,57(1) ^{a1}	0,82(2) ^{a1}	0,99(2) ^{a1}	2,58(6) ^{a2}	3,61(7) ^{a1}
2	0,34(1) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,42(1) ^{a1}	0,59(2) ^{a1}	0,82(1) ^{a1}	0,99(1) ^{a1}	2,61(5) ^{a2}	3,61(4) ^{a1}
3	0,33(1) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,42(1) ^{a1}	0,58(2) ^{a1}	0,81(3) ^{a1}	0,98(2) ^{a1}	2,57(7) ^{a2}	3,6(1) ^{a1}
4	0,33(1) ^{a1}	0,37(1) ^{a1}	0,420(4) ^{a1}	0,59(1) ^{a1}	0,80(3) ^{a1}	0,97(3) ^{a1}	2,5(1) ^{a2}	3,57(4) ^{a1}
6	0,34(6) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,42(1) ^{a1}	0,58(1) ^{a1}	0,82(1) ^{a1}	0,99(2) ^{a1}	2,61(4) ^{a2}	3,62(6) ^{a1}
13	0,30(6) ^{a1}	0,30(3) ^{a1}	0,38(4) ^{a1}	0,48(4) ^{a1}	0,72(7) ^{a1}	0,9(1) ^{a1}	2,3(2) ^{a1}	3,4(3) ^{a1}
20	0,33(5) ^{a1}	0,33(5) ^{a1}	0,39(6) ^{a1}	0,49(8) ^{a1}	0,8(1) ^{a1}	1,0(1) ^{a1}	2,5(4) ^{a1}	3,6(5) ^{a1}
35	0,33(1) ^{a1}	0,34(1) ^{a1}	0,43(2) ^{a1}	0,55(2) ^{a1}	0,81(4) ^{a1}	1,09(7) ^{a1}	2,6(1) ^{a2}	3,9(2) ^{a2}
57	0,42(4) ^{a2}	0,46(4) ^{a1}	0,61(4) ^{a2}	0,81(4) ^{a2}	1,03(9) ^{a2}	1,4(1) ^{a2}	3,4(3) ^{a3}	5,3(3) ^{a3}
105	0,32(5) ^{a1}	0,37(6) ^{a1}	0,45(8) ^{a1}	0,6(1) ^{a1}	0,8(1) ^{a1}	1,1(2) ^{a1}	2,7(5) ^{a2}	4,0(7) ^{a2}

Valores expressos como média de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

Tabela 13 – Concentrações médias, em mg mL⁻¹, dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel de OAM em contato com o AG API, ao longo do período de armazenamento

Tempo (dias)	Teor de éster/mg mL ⁻¹							
	C18:2	C18:0	C10:0	C8:0	C16:0	C14:0	C18:1	C12:0
1	0,29(2) ^{a1}	0,33(3) ^{a1}	0,36(1) ^{a1}	0,50(1) ^{a1}	0,70(3) ^{a1}	0,84(3) ^{a1}	2,2(1) ^{a2}	3,09(9) ^{a1}
2	0,28(2) ^{a1}	0,32(2) ^{a1}	0,35(3) ^{a1}	0,49(4) ^{a1}	0,68(5) ^{a1}	0,82(7) ^{a1}	2,1(2) ^{a2}	3,0(2) ^{a1}
3	0,27(1) ^{a1}	0,31(1) ^{a1}	0,36(1) ^{a1}	0,51(2) ^{a1}	0,67(4) ^{a1}	0,81(1) ^{a1}	2,08(6) ^{a2}	3,1(2) ^{a1}
4	0,28(1) ^{a1}	0,32(2) ^{a1}	0,36(2) ^{a1}	0,50(5) ^{a1}	0,70(4) ^{a1}	0,84(5) ^{a1}	2,2(1) ^{a2}	3,1(2) ^{a1}
6	0,30(2) ^{a1}	0,34(2) ^{a1}	0,38(2) ^{a1}	0,52(2) ^{a1}	0,73(3) ^{a1}	0,88(3) ^{a1}	2,24(8) ^{a2}	3,2(1) ^{a1}
13	0,30(2) ^{a1}	0,31(3) ^{a1}	0,37(1) ^{a1}	0,44(2) ^{a1}	0,73(4) ^{a1}	0,93(6) ^{a1}	2,3(1) ^{a2}	3,5(2) ^{a1}
20	0,32(3) ^{a1}	0,34(6) ^{a1}	0,41(4) ^{a1}	0,55(8) ^{a1}	0,8(1) ^{a2}	1,0(1) ^{a2}	2,5(3) ^{a2}	3,7(3) ^{a1}
35	0,35(3) ^{a2}	0,36(3) ^{a1}	0,47(5) ^{a2}	0,65(9) ^{a2}	0,85(7) ^{a2}	1,1(1) ^{a2}	2,7(2) ^{a3}	4,1(4) ^{a2}
57	0,38(4) ^{a2}	0,41(4) ^{a1}	0,54(5) ^{a3}	0,70(8) ^{a2}	0,9(1) ^{a2}	1,2(1) ^{a3}	3,1(3) ^{a3}	4,7(5) ^{a2}
105	0,31(4) ^{a1}	2(1) ^{a2}	0,38(3) ^{a1}	0,49(5) ^{a1}	0,76(9) ^{a1}	0,91(9) ^{a1}	1(1) ^{a1}	3,4(3) ^{a3}

Valores expressos como média de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

A análise conjunta de variância indicou efeito da interação do biodiesel e AC ASTM para os ésteres C12:0 e C18:1, cujos teores médios diferiram estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%, aumentando a partir dos 13 (Tabela 14). Os demais ésteres não apresentaram efeitos da interação biodiesel – aço – tempo.

Tabela 14 – Concentrações médias, em mg mL⁻¹, dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel de OAM em contato com o AC ASTM, ao longo do período de armazenamento

Tempo (dias)	Teor de éster/mg mL ⁻¹							
	C18:2	C18:0	C10:0	C8:0	C16:0	C14:0	C18:1	C12:0
1	0,29(1) ^{a1}	0,34(3) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,52(2) ^{a1}	0,73(4) ^{a1}	0,90(3) ^{a1}	2,2(1) ^{a1}	3,27(9) ^{a1}
2	0,292(2) ^{a1}	0,33(1) ^{a1}	0,375(2) ^{a1}	0,51(1) ^{a1}	0,72(1) ^{a1}	0,88(1) ^{a1}	2,23(2) ^{a1}	3,22(3) ^{a1}
3	0,30(1) ^{a1}	0,35(2) ^{a1}	0,41(1) ^{a1}	0,56(2) ^{a1}	0,75(1) ^{a1}	0,92(1) ^{a1}	2,3(1) ^{a1}	3,41(5) ^{a1}
4	0,30(1) ^{a1}	0,34(1) ^{a1}	0,38(2) ^{a1}	0,51(3) ^{a1}	0,75(1) ^{a1}	0,90(4) ^{a1}	2,3(1) ^{a1}	3,3(2) ^{a1}
6	0,30(2) ^{a1}	0,35(1) ^{a1}	0,39(3) ^{a1}	0,53(3) ^{a1}	0,76(3) ^{a1}	0,92(6) ^{a1}	2,30(9) ^{a1}	3,3(2) ^{a1}
13	0,37(2) ^{a2}	0,37(2) ^{a1}	0,45(1) ^{a2}	0,56(1) ^{a1}	0,89(4) ^{a1}	1,15(7) ^{a2}	2,8(1) ^{a2}	4,1(3) ^{a2}
20	0,34(3) ^{a2}	0,35(3) ^{a1}	0,42(5) ^{a2}	0,54(8) ^{a1}	0,82(8) ^{a1}	1,1(1) ^{a2}	2,6(3) ^{a2}	3,8(4) ^{a2}
35	0,32(2) ^{a2}	0,36(3) ^{a1}	0,46(2) ^{a2}	0,62(1) ^{a1}	0,81(6) ^{a1}	1,07(4) ^{a2}	2,6(2) ^{a2}	4,0(2) ^{a2}
57	0,32(5) ^{a1}	0,36(7) ^{a1}	0,46(7) ^{a2}	0,6(1) ^{a1}	0,8(1) ^{a1}	1,1(2) ^{a2}	2,6(5) ^{a2}	4,0(7) ^{a2}
105	0,34(2) ^{a2}	0,38(3) ^{a1}	0,44(3) ^{a2}	0,58(3) ^{a1}	0,84(6) ^{a1}	1,03(9) ^{a2}	2,8(2) ^{a2}	3,9(3) ^{a2}

Valores expressos como média de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

O biodiesel de OAM com imersão estática do AG ASTM apresentou três ésteres metílicos com concentrações médias alteradas: C12:0, C18:1 e C14:0, ao longo do tempo de armazenamento, embora o C12:0 tenha mostrado uma ligeira diminuição de sua concentração até os 4 dias de armazenamento, quando inicia um aumento contínuo ao longo do armazenamento, indicando que o processo de zincagem parece influenciar diretamente na estabilidade química deste éster, em relação ao tempo (Tabela 15). Os ésteres C14:0 e C18:1 também aumentaram sua concentração média ao longo do tempo, sem sofrer degradação. Os demais ésteres demonstraram comportamentos semelhantes aos ésteres do biodiesel controle.

Analisando-se os dados das Tabelas 11 a 15, observa-se que as concentrações médias dos ésteres que diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott a 5%, ao longo do tempo de armazenamento, para todas as amostras, inclusive o biodiesel controle, ocorrem unicamente para o C12:0 e o C18:1, mas que tais alterações não encontram correlação nem com o tempo de armazenado do biodiesel e tampouco com o tipo de aço ou

com a galvanização. Alterações nas concentrações médias para o éster C14:0 foram observadas apenas no biodiesel em contato direto com o AG ASTM. As análises de variâncias das concentrações médias dos ésteres C8:0, C10:0, C16:0, C18:0 e C18:2 não acusaram diferenças estatísticas pelo teste de Scott-Knott a 5% entre as amostras coletadas ao longo dos ensaios de corrosão, indicando que esses ésteres apresentam boa estabilidade química no contato direto com os aços aqui investigados.

Tabela 15 – Concentrações médias, em mg mL⁻¹, dos ésteres de ácidos graxos do biodiesel de OAM em contato com o AG ASTM, ao longo do período de armazenamento

Tempo (dias)	Teor de éster/mg mL ⁻¹							
	C18:2	C18:0	C10:0	C8:0	C16:0	C14:0	C18:1	C12:0
1	0,30(3) ^{a1}	0,30(6) ^{a1}	0,39(6) ^{a1}	0,53(9) ^{a1}	0,72(8) ^{a1}	0,9(1) ^{a1}	2,3(2) ^{a1}	3,3(5) ^{a1}
2	0,28(4) ^{a1}	0,26(6) ^{a1}	0,39(4) ^{a1}	0,53(6) ^{a1}	0,72(9) ^{a1}	0,90(9) ^{a1}	2,2(4) ^{a1}	3,3(3) ^{a1}
3	0,265(4) ^{a1}	0,3(1) ^{a1}	0,34(3) ^{a1}	0,47(4) ^{a1}	0,68(6) ^{a1}	0,80(6) ^{a1}	2,2(2) ^{a1}	3,0(2) ^{a1}
4	0,27(2) ^{a1}	0,31(3) ^{a1}	0,35(3) ^{a1}	0,49(4) ^{a1}	0,67(6) ^{a1}	0,82(7) ^{a1}	2,1(2) ^{a1}	3,0(2) ^{a1}
6	0,28(2) ^{a1}	0,32(2) ^{a1}	0,38(3) ^{a1}	0,53(4) ^{a1}	0,70(5) ^{a1}	0,86(5) ^{a1}	2,2(2) ^{a1}	3,2(2) ^{a1}
13	0,33(2) ^{a2}	0,32(2) ^{a1}	0,37(2) ^{a1}	0,45(2) ^{a1}	0,78(4) ^{a1}	1,00(5) ^{a2}	2,4(2) ^{a1}	3,5(2) ^{a1}
20	0,34(4) ^{a2}	0,35(4) ^{a1}	0,46(6) ^{a2}	0,61(7) ^{a2}	0,8(1) ^{a2}	1,1(2) ^{a2}	2,6(3) ^{a2}	4,2(6) ^{a2}
35	0,36(4) ^{a2}	0,38(4) ^{a1}	0,50(7) ^{a2}	0,7(1) ^{a2}	0,9(1) ^{a2}	1,2(2) ^{a2}	2,9(3) ^{a2}	4,4(5) ^{a2}
57	0,35(3) ^{a2}	0,38(4) ^{a1}	0,50(5) ^{a2}	0,67(7) ^{a2}	0,86(8) ^{a2}	1,1(1) ^{a2}	2,8(3) ^{a2}	4,3(4) ^{a2}
105	0,34(2) ^{a2}	0,38(2) ^{a1}	0,4(1) ^{a1}	0,55(2) ^{a1}	0,87(4) ^{a2}	1,09(7) ^{a2}	2,8(1) ^{a2}	4,2(2) ^{a2}

Valores expressos como média de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

5.3.2 Análise das concentrações médias de cada éster do biodiesel de OAM em relação aos aços e ao tempo de armazenamento

Os teores médios do éster C8:0, em relação ao tempo de estocagem, variaram para os biodieseis em contato com os aços AC API, AG API e AG ASTM (Tabela 16), o que nos permitiu classificá-los em dois grupos distintos de concentrações médias (a1 e a2): as médias do grupo a2 são maiores que as médias do grupo a1, pelo teste de Skott-Knott a 5%. Isso indica que as concentrações do éster aumentaram em relação ao tempo de armazenamento para os ensaios de imersão estática dos biodieseis com o AC API (aos 57 dias), AG API (a partir dos 35 dias) e AG ASTM (a partir dos 20 dias), mostrando sinais de degradação aos 105 dias de armazenamento.

Tabela 16 – Concentrações médias do éster C8:0, em mg mL⁻¹, do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de estocagem

Tempo (dias)	Concentração média do éster C8:0/mg mL ⁻¹				
	Biodiesel puro	Biodiesel + AC API	Biodiesel + AG API	Biodiesel + AC ASTM	Biodiesel + AG ASTM
1	0,56(3) ^{a1}	0,57(1) ^{a1}	0,50(1) ^{a1}	0,52(2) ^{a1}	0,53(9) ^{a1}
2	0,51(8) ^{a1}	0,59(2) ^{a1}	0,49(4) ^{a1}	0,51(1) ^{a1}	0,53(6) ^{a1}
3	0,57(1) ^{a1}	0,58(2) ^{a1}	0,51(2) ^{a1}	0,56(2) ^{a1}	0,47(4) ^{a1}
4	0,56(2) ^{a1}	0,59(1) ^{a1}	0,50(5) ^{a1}	0,51(3) ^{a1}	0,49(4) ^{a1}
6	0,53(3) ^{a1}	0,58(1) ^{a1}	0,52(2) ^{a1}	0,53(3) ^{a1}	0,53(4) ^{a1}
13	0,51(6) ^{a1}	0,48(4) ^{a1}	0,44(2) ^{a1}	0,56(1) ^{a1}	0,45(2) ^{a1}
20	0,49(6) ^{a1}	0,49(8) ^{a1}	0,55(8) ^{a1}	0,54(8) ^{a1}	0,61(7) ^{a2}
35	0,58(5) ^{a1}	0,55(2) ^{a1}	0,65(9) ^{a2}	0,62(1) ^{a1}	0,7(1) ^{a2}
57	0,6(2) ^{a1}	0,81(4) ^{a2}	0,70(8) ^{a2}	0,6(1) ^{a1}	0,67(7) ^{a2}
105	0,63(3) ^{a1}	0,6(1) ^{a1}	0,49(5) ^{a1}	0,58(3) ^{a1}	0,55(2) ^{a1}

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

A ocorrência de íons metálicos no biodiesel pode causar degradação dos ésteres. No entanto, a extensão da deterioração depende do potencial de oxidação dos íons metálicos e das condições prevaletentes, como a temperatura, o teor de água no combustível (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). As concentrações médias do C8:0 do biodiesel em contato com o AC ASTM e do biodiesel puro não diferiram estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5%. Logo, apenas o biodiesel em contato com o AC ASTM teve comportamento parecido com o biodiesel controle.

Em relação ao período de armazenagem, o biodiesel de OAM controle não apresentou alterações significativas em suas concentrações pelo teste de Scott-Knott a 5% para o éster do ácido graxo C10:0 (Tabela 17). Os biodieseis com ensaios de imersão estática com os aços AC API, AG API, AC ASTM e AG ASTM tiveram suas concentrações de C10:0 distribuídas em grupos distintos (a1, a2 e a3) indicando aumento (aos 57, 35, 13 e 20 dias, respectivamente) e diminuição de suas concentrações durante armazenamento, exceto o biodiesel em contato com AC ASTM.

Tabela 17 – Concentrações médias do éster C10:0, em mg mL⁻¹, do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento

Tempo (dias)	Concentração média do éster C10:0/mg mL ⁻¹				
	Biodiesel puro	Biodiesel + AC API	Biodiesel + AG API	Biodiesel + AC ASTM	Biodiesel + AG ASTM
1	0,41(2) ^{a1}	0,41(1) ^{a1}	0,36(1) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,39(6) ^{a1}
2	0,37(5) ^{a1}	0,42(1) ^{a1}	0,35(3) ^{a1}	0,375(2) ^{a1}	0,39(4) ^{a1}
3	0,41(1) ^{a1}	0,42(1) ^{a1}	0,36(1) ^{a1}	0,41(1) ^{a1}	0,34(3) ^{a1}
4	0,402(5) ^{a1}	0,420(4) ^{a1}	0,36(2) ^{a1}	0,38(2) ^{a1}	0,35(3) ^{a1}
6	0,39(2) ^{a1}	0,42(1) ^{a1}	0,38(2) ^{a1}	0,39(3) ^{a1}	0,38(3) ^{a1}
13	0,39(4) ^{a1}	0,38(4) ^{a1}	0,37(1) ^{a1}	0,45(1) ^{a2}	0,37(2) ^{a1}
20	0,40(3) ^{a1}	0,39(6) ^{a1}	0,41(4) ^{a1}	0,42(5) ^{a2}	0,46(6) ^{a2}
35	0,43(3) ^{a1}	0,43(2) ^{a1}	0,47(5) ^{a2}	0,46(2) ^{a2}	0,50(7) ^{a2}
57	0,4(1) ^{a1}	0,61(4) ^{a2}	0,54(5) ^{a3}	0,46(7) ^{a2}	0,50(5) ^{a2}
105	0,48(2) ^{a1}	0,45(8) ^{a1}	0,38(3) ^{a1}	0,44(3) ^{a2}	0,4(1) ^{a1}

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

Todos os biodieseis, inclusive o controle, tiveram pelo menos dois grupos de médias distintas de concentrações pelo teste de Scott-Knott (5%). O biodiesel controle e os biodieseis com imersão dos aços AC ASTM e AG ASTM tiveram comportamentos semelhantes (suas concentrações aumentaram a partir de 20, 13 e 20 dias, respectivamente (Tabela 18). Os biodieseis em contato com os aços AC API e AG API, tiveram suas concentrações de C12:0 aumentadas aos 57 e a partir dos 35 dias, respectivamente, mas revelaram sinais de degradação química aos 105 dias de armazenamento.

Em relação ao éster C14:0, os ensaios do biodiesel de OAM com os aços AC ASTM e AG ASTM tiveram comportamento semelhante ao biodiesel controle, durante todo o tempo do experimento, apenas aumentando suas concentrações e não sofrendo degradação química (Tabela 19). Os biodieseis que apresentaram degradação química do éster C14:0 aos 105 dias de armazenagem foram os dos ensaios com imersão dos aços AC API e AG API.

Tabela 18 – Concentrações médias do éster C12:0, em mg mL⁻¹, do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de imersão

Tempo (dias)	Concentração média do éster C12:0/mg mL ⁻¹				
	Biodiesel puro	Biodiesel + AC API	Biodiesel + AG API	Biodiesel + AC ASTM	Biodiesel + AG ASTM
1	3,43(8) ^{a1}	3,61(7) ^{a1}	3,09(9) ^{a1}	3,27(9) ^{a1}	3,3(5) ^{a1}
2	3,13(5) ^{a1}	3,61(4) ^{a1}	3,0(2) ^{a1}	3,22(3) ^{a1}	3,3(3) ^{a1}
3	3,48(9) ^{a1}	3,6(1) ^{a1}	3,1(2) ^{a1}	3,41(5) ^{a1}	3,0(2) ^{a1}
4	3,37(3) ^{a1}	3,57(4) ^{a1}	3,1(2) ^{a1}	3,3(2) ^{a1}	3,0(2) ^{a1}
6	3,3(1) ^{a1}	3,62(6) ^{a1}	3,2(1) ^{a1}	3,3(2) ^{a1}	3,2(2) ^{a1}
13	3,4(3) ^{a1}	3,4(3) ^{a1}	3,5(2) ^{a1}	4,1(3) ^{a2}	3,5(2) ^{a1}
20	3,7(3) ^{a2}	3,6(5) ^{a1}	3,7(3) ^{a1}	3,8(4) ^{a2}	4,2(6) ^{a2}
35	3,8(3) ^{a2}	3,9(2) ^{a1}	4,1(4) ^{a2}	4,0(2) ^{a2}	4,4(5) ^{a2}
57	4,0(8) ^{a2}	5,3(3) ^{a2}	4,7(5) ^{a2}	4,0(7) ^{a2}	4,3(4) ^{a2}
105	4,3(2) ^{a2}	4,0(7) ^{a1}	3,4(3) ^{a3}	3,9(3) ^{a2}	4,2(2) ^{a2}

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

Tabela 19 – Concentrações médias do éster C14:0, em mg mL⁻¹, do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento

Tempo (dias)	Concentração média do éster C14:0/mg mL ⁻¹				
	Biodiesel puro	BiodieselL + AC API	Biodiesel + AG API	Biodiesel + AC ASTM	Biodiesel + AG ASTM
1	0,93(1) ^{a1}	0,99(2) ^{a1}	0,84(3) ^{a1}	0,90(3) ^{a1}	0,9(1) ^{a1}
2	0,8(1) ^{a1}	0,99(1) ^{a1}	0,82(7) ^{a1}	0,88(1) ^{a1}	0,90(9) ^{a1}
3	0,94(2) ^{a1}	0,98(2) ^{a1}	0,81(1) ^{a1}	0,92(1) ^{a1}	0,80(6) ^{a1}
4	0,91(2) ^{a1}	0,97(3) ^{a1}	0,84(5) ^{a1}	0,90(4) ^{a1}	0,82(7) ^{a1}
6	0,90(3) ^{a1}	0,99(2) ^{a1}	0,88(3) ^{a1}	0,92(6) ^{a1}	0,86(5) ^{a1}
13	0,96(9) ^{a1}	0,9(1) ^{a1}	0,93(6) ^{a1}	1,15(7) ^{a2}	1,00(5) ^{a2}
20	1,03(8) ^{a2}	1,0(1) ^{a1}	1,0(1) ^{a2}	1,1(1) ^{a2}	1,1(2) ^{a2}
35	1,02(7) ^{a2}	1,09(7) ^{a1}	1,1(1) ^{a2}	1,07(4) ^{a2}	1,2(2) ^{a2}
57	1,1(2) ^{a2}	1,4(1) ^{a2}	1,2(1) ^{a3}	1,1(2) ^{a2}	1,1(1) ^{a2}
105	1,12(6) ^{a2}	1,1(2) ^{a1}	0,91(9) ^{a1}	1,03(9) ^{a2}	1,09(7) ^{a2}

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

Durante o armazenamento, o éster C16:0 do biodiesel controle e dos biodieseis em ensaios de corrosão com os aços AC ASTM e AG ASTM apenas aumentou sua concentração sem degradar-se, ao longo dos 105 dias do experimento (Tabela 20). Os biodieseis em contato com os aços AC API e AG API, além do aumento das concentrações de C16:0, mostram evidências de degradação química aos 105 dias de armazenamento, conforme verificado pelo teste de Scott e Knott.

Tabela 20 – Concentrações médias do éster C16:0, em mg mL^{-1} , do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento

Tempo (dias)	Concentração média do éster C16:0/ mg mL^{-1}				
	Biodiesel puro	Biodiesel + AC API	Biodiesel + AG API	Biodiesel + AC ASTM	Biodiesel + AG ASTM
1	0,76(1) ^{a1}	0,82(2) ^{a1}	0,70(3) ^{a1}	0,73(4) ^{a1}	0,72(8) ^{a1}
2	0,7(1) ^{a1}	0,82(1) ^{a1}	0,68(5) ^{a1}	0,72(1) ^{a1}	0,72(9) ^{a1}
3	0,76(2) ^{a1}	0,81(3) ^{a1}	0,67(4) ^{a1}	0,75(1) ^{a1}	0,68(6) ^{a1}
4	0,74(2) ^{a1}	0,80(3) ^{a1}	0,70(4) ^{a1}	0,75(1) ^{a1}	0,67(6) ^{a1}
6	0,74(2) ^{a1}	0,82(1) ^{a1}	0,73(3) ^{a1}	0,76(3) ^{a1}	0,70(5) ^{a1}
13	0,74(6) ^{a1}	0,72(7) ^{a1}	0,73(4) ^{a1}	0,89(4) ^{a1}	0,78(4) ^{a1}
20	0,80(6) ^{a1}	0,8(1) ^{a1}	0,8(1) ^{a2}	0,82(8) ^{a1}	0,8(1) ^{a2}
35	0,77(6) ^{a1}	0,81(4) ^{a1}	0,85(7) ^{a2}	0,81(6) ^{a1}	0,9(1) ^{a2}
57	0,8(2) ^{a1}	1,03(9) ^{a2}	0,9(1) ^{a2}	0,8(1) ^{a1}	0,86(8) ^{a2}
105	0,87(3) ^{a1}	0,8(1) ^{a1}	0,76(9) ^{a1}	0,84(6) ^{a1}	0,87(4) ^{a2}

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

O éster C18:0, para todos os testes realizados, foi o de comportamento mais semelhante ao biodiesel controle, durante o tempo de armazenamento (Tabela 21). Pelo teste de Scott e Knott, houve formação de dois grupos distintos de médias apenas para as concentrações do biodiesel com imersão do AG API aos 105 dias. Porém, esse valor parece suspeito por estar completamente fora da tendência de todas as amostras analisadas. O éster C18:0 do biodiesel controle e dos biodieseis em ensaios de corrosão não sofreu degradação, ao longo do tempo do experimento.

Tabela 21 – Concentrações médias do éster C18:0, em mg mL⁻¹, do biodiesel puro e em contato com os aços ao longo dos períodos de armazenamento

Tempo (dias)	Concentração média do éster C18:0/mg mL ⁻¹				
	Biodiesel puro	Biodiesel + AC API	Biodiesel + AG API	Biodiesel + AC ASTM	Biodiesel + AG ASTM
1	0,35(1) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,33(3) ^{a1}	0,34(3) ^{a1}	0,30(6) ^{a1}
2	0,33(5) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,32(2) ^{a1}	0,33(1) ^{a1}	0,26(6) ^{a1}
3	0,352(4) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,31(1) ^{a1}	0,35(2) ^{a1}	0,3(1) ^{a1}
4	0,34(1) ^{a1}	0,37(1) ^{a1}	0,32(2) ^{a1}	0,34(1) ^{a1}	0,31(3) ^{a1}
6	0,34(1) ^{a1}	0,38(1) ^{a1}	0,34(2) ^{a1}	0,35(1) ^{a1}	0,32(2) ^{a1}
13	0,30(1) ^{a1}	0,30(3) ^{a1}	0,31(3) ^{a1}	0,37(2) ^{a1}	0,32(2) ^{a1}
20	0,33(2) ^{a1}	0,33(5) ^{a1}	0,34(6) ^{a1}	0,35(3) ^{a1}	0,35(4) ^{a1}
35	0,32(3) ^{a1}	0,34(1) ^{a1}	0,36(3) ^{a1}	0,36(3) ^{a1}	0,38(4) ^{a1}
57	0,36(6) ^{a1}	0,46(4) ^{a1}	0,41(4) ^{a1}	0,36(7) ^{a1}	0,38(4) ^{a1}
105	0,41(1) ^{a1}	0,37(6) ^{a1}	2(1) ^{a2}	0,38(3) ^{a1}	0,38(2) ^{a1}

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

Em relação ao éster C18:1, observa-se que a composição manteve-se para o biodiesel puro, ao longo do experimento, não havendo diferença estatística entre as concentrações médias, pelo teste de Scott-Knott a 5%. Os biodieseis com imersão dos aços AC ASTM e AG ASTM apenas aumentaram suas concentrações a partir de 13 e 20 dias, respectivamente (Tabela 22). Os biodieseis de OAM com imersão dos aços AC API e AG API apresentaram degradação do éster C18:1, aos 105 dias dos experimentos. Em relação ao biodiesel em contato com o AG API, observa-se que o valor da concentração de C18:1 aos 105 dias está completamente fora da tendência o que poderia ter sido causado por algum erro durante a coleta das replicatas ou manuseio inadequado das amostras para quantificação por CG-EM.

As concentrações médias do éster C18:2 tratadas pelo teste de Scott e Knott apontaram, em relação ao tempo de estocagem, uma divisão em dois grupos distintos (a1 e a2) e que o biodiesel controle, embora tenha sofrido uma diminuição e aumento de sua concentração média aos 13 e 20 dias do experimento, respectivamente, tendeu a manter sua concentração constante, assim como observado para o biodiesel em contato com o AG ASTM (Tabela 23). Os biodieseis com imersão dos aços AC API e AG API tiveram as concentrações médias de C18:2 diminuídas, aos 105 dias de experimento.

Tabela 22 – Concentrações médias do éster C18:1, em mg mL⁻¹, do biodiesel puro e em contato com os açós ao longo dos períodos de armazenagem

Tempo (dias)	Concentração média do éster C18:1/mg mL ⁻¹				
	Biodiesel puro	Biodiesel + AC API	biodiesel + AG API	Biodiesel + AC ASTM	Biodiesel + AG ASTM
1	2,37(4) ^{a1}	2,58(6) ^{a1}	2,2(1) ^{a2}	2,2(1) ^{a1}	2,3(2) ^{a1}
2	2,2(4) ^{a1}	2,61(5) ^{a1}	2,1(2) ^{a2}	2,23(2) ^{a1}	2,2(4) ^{a1}
3	2,40(4) ^{a1}	2,57(7) ^{a1}	2,08(6) ^{a2}	2,3(1) ^{a1}	2,2(2) ^{a1}
4	2,32(7) ^{a1}	2,5(1) ^{a1}	2,2(1) ^{a2}	2,3(1) ^{a1}	2,1(2) ^{a1}
6	2,33(8) ^{a1}	2,61(4) ^{a1}	2,24(8) ^{a2}	2,30(9) ^{a1}	2,2(2) ^{a1}
13	2,3(1) ^{a1}	2,3(2) ^{a1}	2,3(1) ^{a2}	2,8(1) ^{a2}	2,4(2) ^{a1}
20	2,5(2) ^{a1}	2,5(4) ^{a1}	2,5(3) ^{a2}	2,6(3) ^{a2}	2,6(3) ^{a2}
35	2,4(2) ^{a1}	2,6(1) ^{a1}	2,7(2) ^{a3}	2,6(2) ^{a2}	2,9(3) ^{a2}
57	2,7(5) ^{a1}	3,4(3) ^{a2}	3,1(3) ^{a3}	2,6(5) ^{a2}	2,8(3) ^{a2}
105	2,8(1) ^{a1}	2,7(5) ^{a1}	1(1) ^{a1}	2,8(2) ^{a2}	2,8(1) ^{a2}

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

Tabela 23 – Concentrações médias do éster C18:2, em mg mL⁻¹, do biodiesel puro e em contato com os açós ao longo dos períodos de armazenamento

Tempo (dias)	Concentração média do éster C18:2/mg mL ⁻¹				
	Biodiesel puro	Biodiesel + AC API	Biodiesel + AG API	Biodiesel + AC ASTM	Biodiesel + AG ASTM
1	0,309(5) ^{a2}	0,34(1) ^{a1}	0,29(2) ^{a1}	0,29(1) ^{a1}	0,30(3) ^{a1}
2	0,29(5) ^{a2}	0,34(1) ^{a1}	0,28(2) ^{a1}	0,292(2) ^{a1}	0,28(4) ^{a1}
3	0,311(3) ^{a2}	0,33(1) ^{a1}	0,27(1) ^{a1}	0,30(1) ^{a1}	0,265(4) ^{a1}
4	0,30(1) ^{a2}	0,33(1) ^{a1}	0,28(1) ^{a1}	0,30(1) ^{a1}	0,27(2) ^{a1}
6	0,30(2) ^{a2}	0,34(6) ^{a1}	0,30(2) ^{a1}	0,30(2) ^{a1}	0,28(2) ^{a1}
13	0,25(2) ^{a1}	0,30(6) ^{a1}	0,30(2) ^{a1}	0,37(2) ^{a2}	0,33(2) ^{a2}
20	0,34(2) ^{a2}	0,33(5) ^{a1}	0,32(3) ^{a1}	0,34(3) ^{a2}	0,34(4) ^{a2}
35	0,32(2) ^{a2}	0,33(1) ^{a1}	0,35(3) ^{a2}	0,32(2) ^{a2}	0,36(4) ^{a2}
57	0,34(6) ^{a2}	0,42(4) ^{a2}	0,38(4) ^{a2}	0,32(5) ^{a1}	0,35(3) ^{a2}
105	0,33(2) ^{a2}	0,32(5) ^{a1}	0,31(4) ^{a1}	0,34(2) ^{a2}	0,34(2) ^{a2}

Valores expressos como média (desvio-padrão) de amostras analisadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula e número na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott e Knott a 5%.

Dos dados das Tabelas 16 a 23, as amostras de biodiesel do OAM que apresentaram maior estabilidade química, comparável ao biodiesel controle, foram as que estiveram em contato com o aço AC API; para os biodieseis com imersão dos aços AG API, AC ASTM e AG ASTM, as estabilidades químicas foram mais baixas do que a do biodiesel controle.

A importância de se investigar o efeito de cada tipo de aço sobre a degradação de cada éster está em se avaliar se um ou mais ésteres metílicos do OAM tende a sofrer maior ou menor degradação ao longo do tempo, visando desenvolver estratégias que facilitem o controle dos parâmetros que mantêm a integridade química do biodiesel. Os ésteres de OAM neste estudo tiveram boa estabilidade química e não tenderam a se oxidar significativamente, durante um período de tempo considerado bastante razoável em contato com os aços.

Vitaminas e compostos fenólicos são encontrados em uma variedade de plantas que apresentam substâncias com ação apropriada como antioxidantes, principalmente os tocoferóis, têm capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos, interrompendo a propagação em cadeia do mecanismo de auto-oxidação do biodiesel (JORGE, 2009). Contudo, estudos sobre os antioxidantes naturais do OAM *in natura* devem ser mais sistematicamente realizados para se avaliar com segurança seus efeitos químico-estabilizantes no biodiesel estocado em contato com o aço.

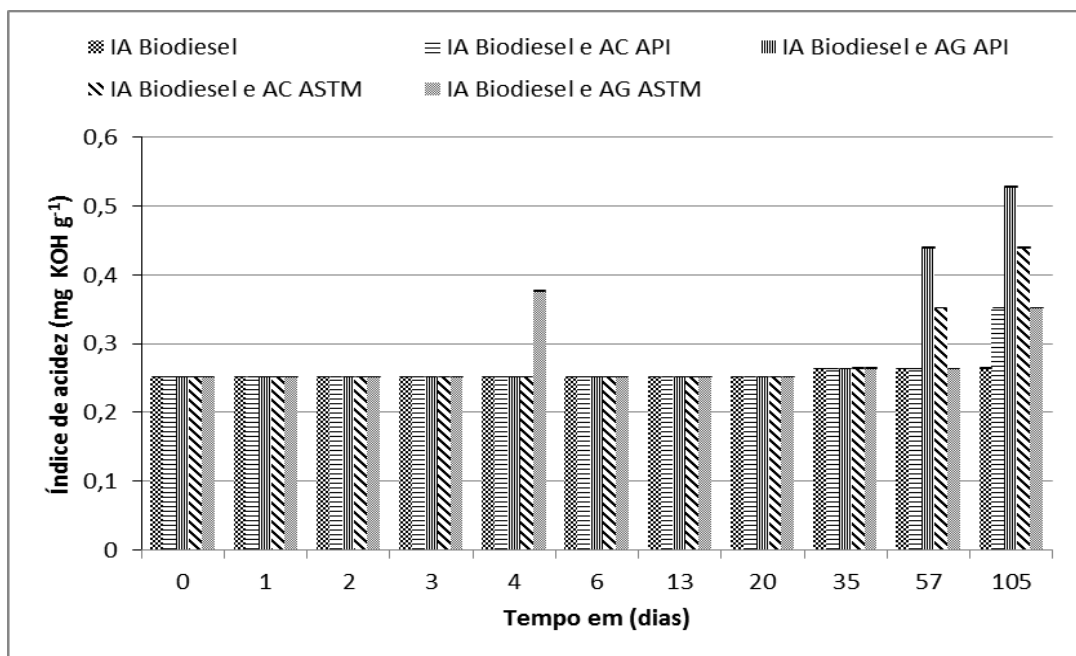
5.4 Índice de acidez do biodiesel de OAM após imersão das barras de aços

Ao longo do período de armazenamento do biodiesel do óleo de amêndoa da macaúba em contato com os diferentes tipos de aço investigados, o índice de acidez foi medido com o intuito de analisar possíveis alterações do mesmo (Figura 10). O índice de acidez está arrolado a corrosão de partes do motor e a oxidação em tanques de armazenamento (FERNANDES, 2015).

Analisando-se a Figura 10 é possível observar que a acidez das amostras do biodiesel controle e dos biodieseis em contato com os aços AC API, AG API, AC ASTM e AG ASTM manteve-se de modo geral estável até o vigésimo dia de armazenamento, apresentando um discreto aumento a partir do trigésimo quinto dia do experimento, que evoluiu continuamente até os 105 dias de armazenamento. Aos 57 dias do experimento, as amostras do biodiesel em contato com os aços AG API e AC ASTM apresentaram um índice de acidez consideravelmente mais elevado, em relação às demais. Aos 105 dias de

armazenamento, em relação ao índice de acidez do biodiesel controle, todos os biodieseis em ensaios de imersão estática com os aços apresentaram aumento da acidez, destacando-se o biodiesel em contato com o AG API e com o AC ASTM. Todavia, os valores de índice de acidez obtidos no decorrer do experimento, para todos os biodieseis, ficaram dentro dos parâmetros de controle de qualidade recomendados pela Resolução 45 da ANP (2014). Embora o biodiesel em contato como o AG ASTM tenha tido o valor do índice de acidez aumentado no 4º dia da armazenagem, deduz-se que o mesmo tenha tido comportamento semelhante à acidez do biodiesel controle.

Figura 10 – Índice de acidez para o biodiesel de OAM, puro e em contato com os aços carbono galvanizado e não galvanizado, ao longo do período de armazenamento



5.5 Elementos metálicos lixiviados do aço para o biodiesel

As amostras coletadas nos diferentes tempos de exposição aos aços foram analisadas, em triplicatas, por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (AAS), para quantificação de elementos metálicos lixiviados no biodiesel de OAM. Essa técnica permite a determinação da maioria dos elementos traço em combustíveis na faixa de mg kg⁻¹ e limites de detecção na faixa de µg kg⁻¹ (JESUS, 2008). As concentrações de Fe, Zn e Mn lixiviados no biodiesel nos ensaios de corrosão foram analisadas por AAS; nenhum

desses elementos foi detectado em qualquer das amostras expostas aos aços carbono (concentrações abaixo do limite de detecção, LD), no período de armazenamento investigado.

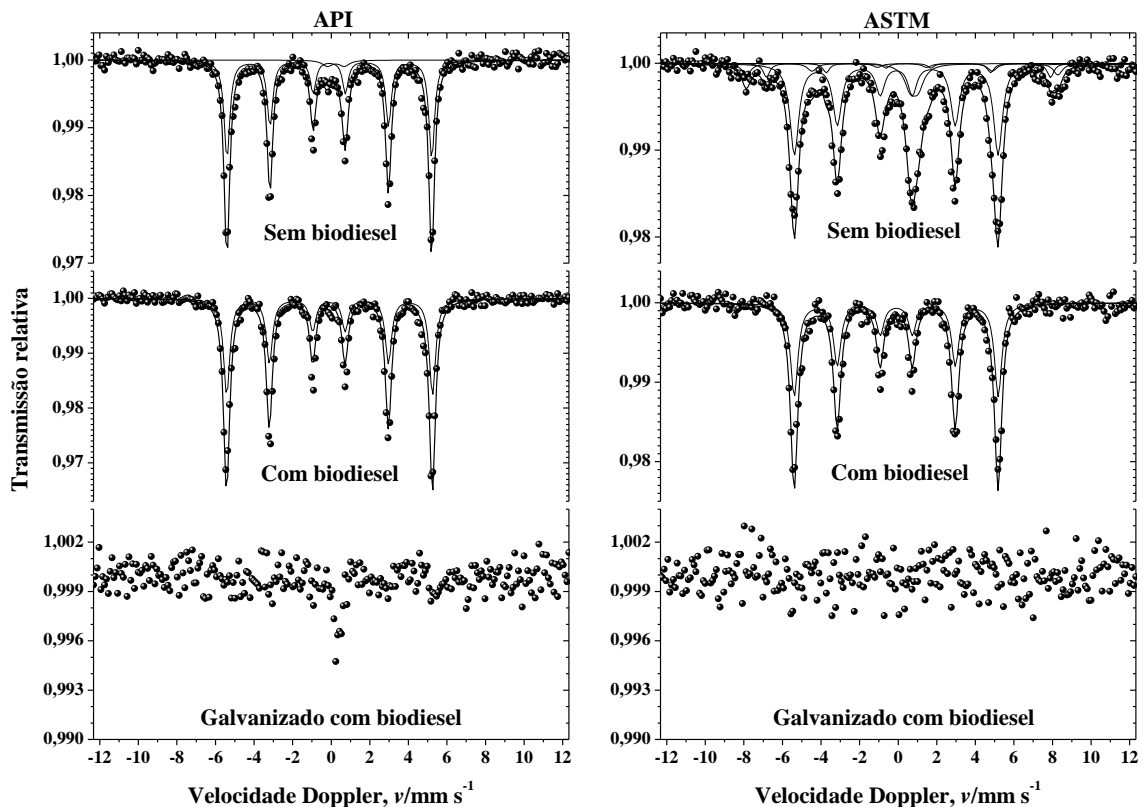
5.6 Caracterização química das barras de aço e taxa de corrosão

5.6.1 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer usando o isótopo ^{57}Fe como núcleo sonda é uma excelente ferramenta analítica para investigar espécies ferruginosas e a eventual ocorrência de produtos de oxidação nos aços carbono aqui analisados a torna uma técnica indispensável.

Os espectros Mössbauer foram obtidos para as amostras na temperatura ambiente, $\sim 298\text{ K}$ (Figura 11; parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 24), nomeadamente para as barras controle dos aços AC API e AC ASTM, limpas e sem imersão no biodiesel, e para os aços AC API, AC ASTM, AG API e AG ASTM, após os ensaios de imersão estática no biodiesel de OAM.

Figura 11 – Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de aços em temperatura ambiente, $\sim 298\text{ K}$



Espectros também foram obtidos com as amostras na temperatura de 80 K (Figura 12) exceto para as amostras de aço galvanizados AG API e AG ASTM, pois elas não mostraram linhas de ressonância nas medidas experimentais em 298 K.

Os espectros de todas as amostras mostram um sexteto típico de ferro metálico (Fe^0) tanto na temperatura ambiente quanto em 80 K. A amostra do aço AC API sem contato com o biodiesel mostra ainda um duplete central atribuível a Fe^{3+} , provavelmente de óxido de ferro com tamanho de partícula muito pequeno, pois a espécie ferruginosa de origem não ordena magneticamente nem mesmo na temperatura de 80 K. Curiosamente, o duplete não foi observado nos espectros obtidos para o mesmo aço quando em contato com o biodiesel de OAM.

Tabela 24 – Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de aço carbono em temperatura ambiente, ~298 K, e 80 K

Amostra	Temperatura/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
AC API Sem biodiesel	298	Fe^0	-0,004(2)	0,006(3)	0,355(5)	32,91(1)	91,4(1)
		Fe^{3+}	0,34(3)	0,9(4)	0,6(2)		8,6(1)
	80	Fe^0	0,090(1)	0,006(3)	0,376(4)	33,32(1)	95,9(1)
		Fe^{3+}	0,45(2)	0,87(4)	0,38(5)		4,1(1)
AC API Com biodiesel	298	Fe^0	-0,007(2)	0,033(3)	0,390(5)	33,07(1)	100,00(9)
	80	Fe^0	0,101(2)	0,003(4)	0,377(3)	33,81(1)	100,00(6)
AC ASTM Sem biodiesel	298	Fe^0	-0,005(3)	-0,001(7)	0,553(9) [#]	32,73(2)	71,0(1)
		$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Mt}}$	0,30(3)	0*	0,54(9)	50,1(2)	8,9(1)
		$\{\text{Fe}^{2,5+}\}_{\text{Mt}}$	0,63(3)	0*	0,40(8)	45,7(2)	5,7(1)
	80	Fe^{2+}	0,93(1)	0,41(3)	0,719(9) [#]		14,4(1)
		Fe^0	0,095(1)	0,003(3)	0,437(4) [#]	33,77(1)	78,9(1)
		$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Mt}}$	0,396(9)	0*	0,37(3)	51,24(7)	8,8(1)
		$\{\text{Fe}^{2,5+}\}_{\text{Mt}}$	0,62(2)	0*	0,33(7)	47,8(1)	3,5(1)
AC ASTM Com biodiesel	298	Fe^0	-0,005(3)	-0,003(6)	0,464(8)	32,78(2)	100,0(1)
	80	Fe^0	0,103(1)	-0,003(2)	0,424(7)	33,76(2)	100,0(1)

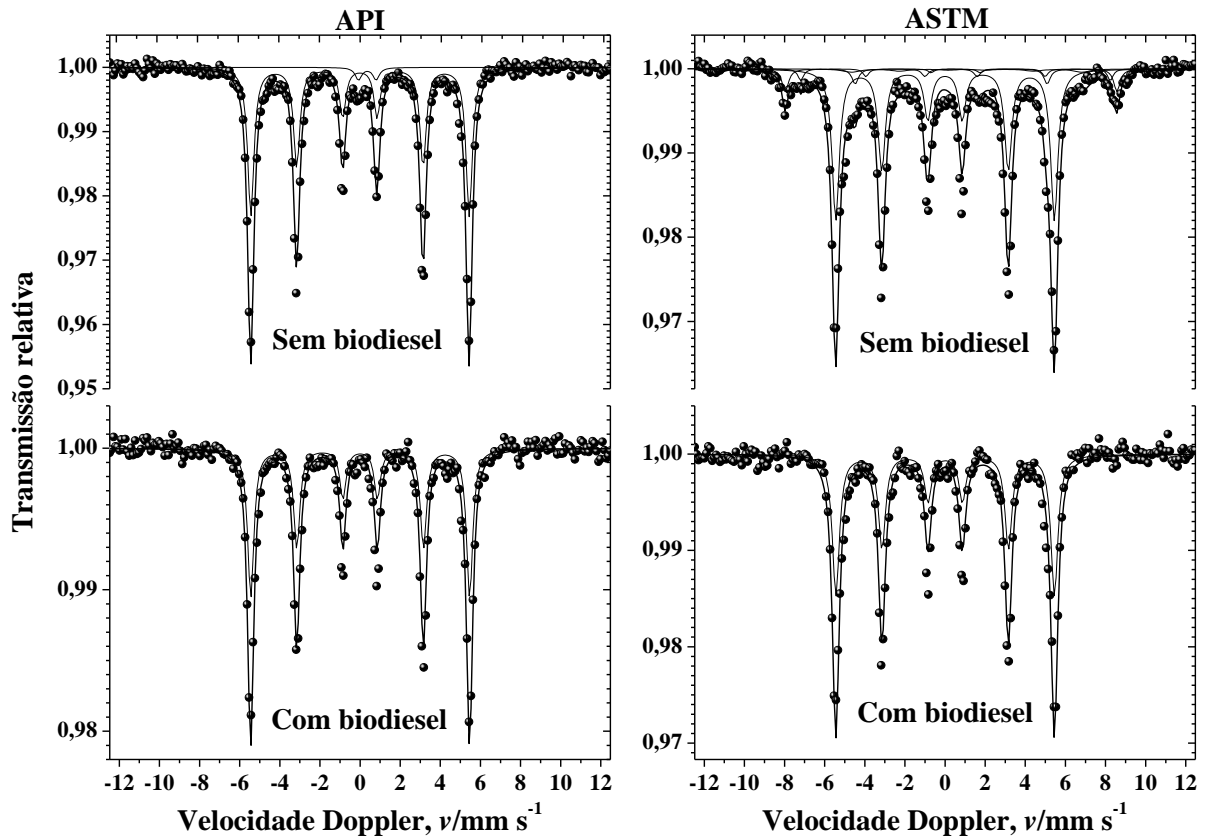
δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; 2ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha à meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

* parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

parâmetro restringido durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados

Figura 12 – Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de aços em 80 K



Os espectros Mössbauer obtidos para o aço AC ASTM, sem contato com o biodiesel, em temperatura ambiente e 80 K, além do sexteto característico de ferro metálico, mostram mais dois sextetos atribuíveis à magnetita (Fe_3O_4 ; Figura 13), um para o sítio de coordenação tetraédrico, que acomoda apenas íons Fe^{3+} , e outro para o sítio de coordenação octaédrico, tanto com íons Fe^{3+} como Fe^{2+} (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). O espectro em 298 K mostra também um duplete de Fe^{2+} com parâmetros hiperfinos atribuíveis à wüstita (Fe_{1-x}O), inequivocamente confirmada com a medida em 80 K, temperatura em que este óxido de ferro ordena magneticamente com um campo magnético hiperfino $\sim 35,5$ tesla.

As medidas Mössbauer mostram evidências experimentais muito claras de que os aços carbono aqui investigados têm uma tendência a sofrer oxidação quando em contato direto com o ar atmosférico e que, por outro lado, a imersão desses materiais no biodiesel do OAM protege, em alguma extensão, os aços, relativamente à oxidação. Essa proteção provavelmente tem sua origem na estabilidade química dos ésteres constituintes do biodiesel de OAM, já que sua constituição é dominada por ésteres metílicos de ácidos graxos saturados.

Para os ésteres de ácidos graxos saturados, os hidrogênios das cadeias carbônicas são menos reativos do que os de ácidos graxos insaturados, uma propriedade que pode favorecer a proteção do aço à oxidação. A instabilidade oxidativa, como a instabilidade térmica, é fundamentalmente uma consequência da insaturação da cadeia de ácidos graxos (ligações duplas de carbono C = C) e é ainda mais aumentada se duas ou mais ligações duplas de carbono estão presentes na cadeia de ácidos graxos (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998), de modo que cadeias de ácidos graxos altamente insaturados são menos estáveis. No processo de degradação oxidativa, os sítios insaturados da cadeia do ácido graxo sofrem ataque de radicais livres: um átomo de hidrogênio é abstraído da cadeia de ácidos graxos. O oxigênio ambiente, então, reage prontamente no local, formando hidroperóxido. Esse processo de oxidação é uma reação em cadeia autossustentável que avança lentamente no início e, de repente, muito mais rapidamente após o "período de indução" inicial ter decorrido. Uma vez formados, os hidroperóxidos são acumulados e, depois, decompõem-se, inter-reagindo para formar numerosos produtos de oxidação secundária, incluindo aldeídos, alcoóis, ácidos carboxílicos de cadeia curta e oligômeros de peso molecular mais elevado. Portanto, a oxidação afeta um aumento de sedimentos insolúveis, acidez e viscosidade (McCORMICK et al., 2007).

O biodiesel do OAM tem 63,44 massa% (Tabela 10) de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados: N-octanoato de metila (C8:0); decanoato de metila (C10:0); laurato de metila (C12:0); miristato de metila (C14:0); palmitato de metila (C16:0) e estearato de metila (C18:0).

É ilustrativo observar os comportamentos individuais dos ésteres dos ácidos graxos C18:0 (estearato de metila; Tabela 21), C18:1 (oleato de metila; Tabela 22) e C18:2 (linoleato de metila; Tabela 23), em que as barras dos aços AC API e AG API, AC ASTM e AG ASTM foram imersos no biodiesel. Para o C18:0, não há degradação observável, em relação ao biodiesel controle, sem aço imerso. O éster C18:1 tem degradação estatisticamente observável, ainda mais significativa e prematuramente para o C18:2.

Dos resultados da espectroscopia Mössbauer, há evidência da formação de um óxido ferroso, cujos parâmetros hiperfinos sugerem a ocorrência da espécie não-estequiométrica wüstita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$), na superfície de corrosão do aço ASTM sem contato com o biodiesel. A formação de wüstita nas condições experimentais controladas é surpreendente, embora há que se considerar que nem toda a história da fabricação e da manipulação industrial do aço seja conhecida. De qualquer modo, é possível estabelecerem-se apenas as

relações estequiométricas globais que acompanham as transformações químicas, a partir do ferro metálico precursor, para formarem wüstita e magnetita:

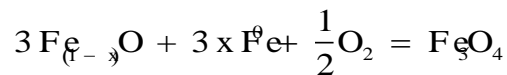
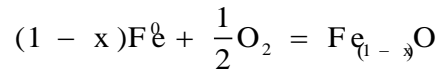
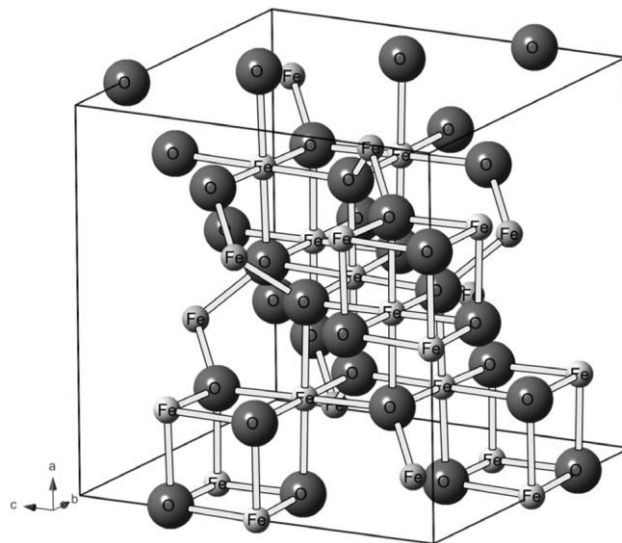


Figura 13 – Estrutura cristalina da magnetita



Fonte: Oliveira, Fabris e Pereira (2013).

5.6.2 Taxa de corrosão dos aços

As barras de aço AC API, AG API, AC ASTM e AG ASTM quase não apresentavam sinal de ataque corrosivo localizado, tendo uma aparência homogênea. As TCs foram calculadas após os ensaios de imersão estática dos aços e os valores encontrados analisados de acordo com a norma NACE RP 0775, que comumente é expressa em mm ano^{-1} , para análise da classificação da taxa de corrosão.

Os ensaios foram feitos em triplicata e os resultados para as taxas de corrosão dos aços carbono são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultados da taxa de corrosão dos aços em ensaios de imersão estática em biodiesel de OAM

Aço	Taxa de corrosão/mm ano⁻¹
AC API	0,023(1)
AG API	0,018(1)
AC ASTM	0,022(1)
AG ASTM	0,017(1)

As TCs encontradas para as barras de aço AC API, AG API, AC ASTM e AG ASTM foram classificadas como baixas, mas analisando os dados da Tabela 25, percebemos que os aços galvanizados tiveram menor TC em relação aos aços não galvanizados. Esses valores devem estar relacionados à proteção conferida ao aço pela camada de zinco (CEDRIM *et al.*, 2016), conferindo, dessa forma, maior durabilidade ao aço carbono.

Outros fatores importantes a serem considerados para justificar a classificação das TCs como baixas é a possibilidade de um menor contato do biodiesel e do aço com o ar, que promove a corrosão (os ensaios ocorreram em frascos vedados) e a grande proporção de ésteres metílicos saturados no biodiesel do OAM, que tende a conferir maior estabilidade químico-oxidativa ao biodiesel e menor corrosão aos aços.

6 CONCLUSÕES

Dos presentes resultados, a produção do biodiesel do OAM é tecnicamente viável, na escala industrial: houve razoável conversão em ésteres metílicos, via reação de transesterificação dos triacilgliceróis por catálise homogênea, com hidróxido de sódio: 94,34% de rendimento químico, com aproximadamente 41% dos ésteres com cadeias moleculares dos ácidos graxos de 8 a 12 carbonos. A propósito, 34,70 massa% dos ésteres correspondem a laurato de metila e 29,26 massa% a oleato de metila. O biodiesel do OAM tem 63,44 massa% de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados: N-octanoato de metila (C8:0); decanoato de metila (C10:0); laurato de metila (C12:0); miristato de metila (C14:0); palmitato de metila (C16:0) e estearato de metila (C18:0). Uma condição que assegura relativamente alta estabilidade oxidativa do combustível, mesmo em contato (na presente experiência, por imersão) com os aços carbono API ou ASTM, galvanizados ou não. Os parâmetros físico-químicos confirmam que o biodiesel do OAM está dentro dos limites recomendados pela ANP, com exceção do teor de água, ficando indispensável a otimização da etapa de desidratação.

As médias analisadas com o programa de computador para análise estatística SISVAR indicam que, de forma geral, o biodiesel em contato com o aço AC API apresentou comportamento dos ésteres mais semelhante aos ésteres do biodiesel controle.

Os testes de médias carecem de correlações com a lixiviação de Fe, Zn e Mn no biodiesel, cujos teores devem ser determinados por técnicas químico-analíticas que alcancem limites de concentrações sensivelmente mais baixos. Mais estudos devem ser realizados para se entender e se correlacionar os mecanismos que causam a instabilidade dos ésteres e suas modificações químicas associadas à lixiviação dos metais majoritários do aço.

Os resultados obtidos neste trabalho por espectroscopia Mössbauer mostraram também que o contato com o biodiesel de OAM confere alguma proteção química aos aços não galvanizados do presente estudo. Os aços sem galvanização imersos no biodiesel foram conservados ao longo do experimento, não tendendo a sofrer corrosão oxidativa, sobretudo pela formação de magnetita (Fe_3O_4) e wüstita (Fe_{1-x}O), em contato direto com o ar, até os 105 dias de armazenamento.

As taxas de corrosão encontradas para os aços aqui investigados, segundo classifica a Norma NACE-RP 0775: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, podem ser classificadas como baixas.

7 PERSPECTIVAS

Os presentes resultados recomendam trabalhos futuros de caracterização completa do biodiesel produzido de acordo com normas da ANP; pesquisa da estabilidade oxidativa do biodiesel; investigação de possíveis propriedades antioxidantes naturais contidas no biodiesel proveniente do OAM; estudos de compatibilidade do biodiesel de OAM associado a produtos antioxidantes sintéticos e aos aços AC API e AC ASTM; identificação, por técnicas como difração de raio X com ângulo de incidência rasante, de outros compostos químicos formados sobre a superfície das barras de aço utilizadas neste estudo; a compreensão de mecanismos de corrosão dos aços, quando em contato com o biodiesel de OAM; bem como o estudo de possíveis biofilmes, formados nas barras de aço, por ação de microrganismos, com a finalidade de compreender particularidades associadas à contaminação do biocombustível, assim como a identificação de possíveis microrganismos presentes no biodiesel.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITARIA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 [Internet]. 2017
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014. [Internet]. 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 07, de 19.03.2008 [Internet], 2018.
- AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
- AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY- AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS- ASTM. ASTM D445 - Disponível em http://www.startechlube.com/new/pdf/Star-Tech_ASTM_D445.pdf. Acesso em: 29 set. 2016
- AQUINO, I. P.; HERNANDEZ, R. P. B.; CHICOMA, D. L.; PINTO, H. P. F.; AOKI, I. V. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. **Fuel**, v. 102, p. 795-807, 2012.
- ASTM International. ASTM G1-03 (2011) - Prática Padrão para Preparação, Limpeza e Avaliação de Amostras de Teste de Corrosão. West Conshohocken: ASTM International, 2011.
- BARBOSA, M. O.; OLIVEIRA, M. F. Caracterização físico-química e perfil de ácidos graxos do óleo de sementes de *Calotropis procera* (Apocynaceae). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4. / SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1., 2010, João Pessoa. **Anais...** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 50-54.
- BIODIESELBR – www.biodieselbr.com – dezembro 2017, março 2018.
- BORSATO, D.; MAIA, E. C. R.; DALL´ANTONIA, L. H.; SILVA, H. C.; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, v. 35, p. 733-737, 2012.
- BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 16, p. 4763-4784. 2012.
- CABEÇA, M. C. S.; FILGUEIRAS, S.; CANTANHEDE, T. Estudo da taxa de corrosão (TC/TPC) através de ensaio de ultrassom em um tanque de armazenamento de derivados de

petróleo: um estudo de caso. **Revista do CEDS** - Periódico do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB, n. 1, 2014. 20 p.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CARBINOX. **Catálogo Carbinox: o Brasil passa por aqui**. Disponível em: http://www.carbinox.com.br/catalogos/catalogo_2.pdf. Acesso em: 22 jul 2015.

CASTRO, C. A. O.; RESENDE, R. T.; KUKI, K. N.; CARNEIRO, V. Q.; MARCATTI, G. E.; CRUZ, D. C.; MOTOIKE, S. Y. High-performance prediction of macauba fruit biomass for agricultural and industrial purposes using Artificial Neural Networks. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 806-813, 2017.

CEDRIM, F. A. et al. Effects of the zinc and zinc-nickel alloys electroplating on the corrodibility of reinforced concrete rebars. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 9, n. 4, p. 595-605, 2016.

CÉSAR, A. S.; ALMEIDA, F. A.; SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 49, p. 1213-1220, 2015.

CLEMENT, C. R.; LLERAS, E.; LEEUWEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociências**, v. 9, n. 1-2, p. 67-71, 2005.

COIMBRA, M. D. J. **Avaliação de uso de frações de óleo fúsel em misturas diesel/biodiesel**. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) - Universidade Federal do Rio Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DEYAB, M. A.; KEERA, S. T. On corrosion and corrosion inhibition of carbon steel in stored biodiesel: electrochemical (AC and DC) studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 68, p. 187-191, 2016.

DIAS, H.; SBARAI, C. Novas perspectivas dominam o mercado. **Corrosão & Proteção**, a. 6. n. 28. p. 9-13, 2009.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, v. 67, p. 50-59, 2013.

FAZAL, M. A.; SUHAILA, N. R.; HASEEB, A. S. M. A.; RUBAIEE, S.; AL-ZAHRANI, A. Influence of copper on the instability and corrosiveness of palm biodiesel and its blends: an assessment on biodiesel sustainability. **Journal of Cleaner Production**. v. 171, p. 1407-1414, 2018.

FERNANDES, D. M. Utilização de derivados de Moringa oleifera Lam para produção de biodiesel e obtenção de aditivos antioxidantes. Tese Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2015.

FERNANDES, D. M.; MONTES, R. H. O.; ALMEIDA, E. S.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. **Fuel**, v.107, p. 609-614, 2013.

FERNANDES, D. M.; SOUSA, R. M. F.; OLIVEIRA, A.; MORAIS, S. A. L.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. *Moringa oleifera*: A potential source for production of biodiesel and antioxidant additives. **Fuel**, v. 146, p. 75-80, 2015.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**. v. 32, p. 106-111, 2009.

FERREIRA, D. F.; Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciênc. agrotec.** Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2014.

FIGUEIREDO, M. A., FABRIS, J. D., VARAJÃO, A. F. D. C., COUCEIRO, P. R. C., LOUTFI, I. S., AZEVEDO, I. S., GARG, V. K. Óxidos de ferro de solos formados sobre gnaisse do Complexo Bação, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 41, n. 2, p. 313-321, 2006.

FRAZÃO, D. M. **Estudo do processo de biocorrosão na superfície do aço carbono ASTM A283, exposto em óleo diesel S10 e água doce.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

GERDAU. **Catálogo Aços planos e suas aplicações.** Disponível em: https://www.comercialgerdau.com.br/produtos/download/2_AcosPlanos.pdf. Acesso: 01/01/2018.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**. v. 30, p. 5. 2007.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24, n. 2, p. 125-164, 1998.

HASAN, M.M.; RAHMAN, M.M. Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 938-948, 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 232.

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

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 165p. 2009.

LEUNG, D. Y. C.; KOO B. C. P.; GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**. v. 97, n. 2, p. 250-256, 2006.

LEUNG, Y. C. D.; XUAN WU, M. K. H. L. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87. p. 1083-1095, 2010.

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

LOPES, R.; OLIVEIRA, M. S.P.; CAVALLARI, M. M.; BARBIERI, R. L.; CONCEIÇÃO, L. D. H. C. S. **Palmeiras nativas do Brasil**. Brasília: Embrapa, 2015.

LUCIANO, M. A. **Avaliação da corrosão do aço carbono ASTM A-36 quando em contato com biodiesel de variadas matrizes e diesel aditivado com 5% de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

MATOS, L. A. C. **Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2013.

MATSIMBE, S. F. S. **Utilização de características ópticas para estimar o teor de óleo e volume do mesocarpo nos frutos de macaúba**. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

MCCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 651-657, 2007.

MENDES, N. S. *et al.*. Parâmetros físico-químicos dos óleos de soja comercializados em Campos dos Goytacazes, RJ. XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimento. 2016

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa Nº 49, de 22 de dezembro de 2006**. [Internet] .2017.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>. Acesso em: 07 jun 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012** [Internet]. 2017.

MOBARAK, H. M.; MOHAMAD, E. N.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; AL MAHMUD, K. A. H.; HABIBULLAH, M.; ASHRAFUL, A. M. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 33, p. 34-43, 2014.

MONTE, I. R. **Caracterização microestrutural do aço API 5L X65 soldado por feixe de elétrons com diferentes aportes térmicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MOTA, C. S.; CORRÊA, T. R.; GROSSI, J. A. S.; CASTRICINI, A.; RIBEIRO, A. S. Exploração sustentável da macaúba para a produção de biodiesel: colheita, pós colheita e qualidade dos frutos. **Informe agropecuário**, Belo Horizonte, v. 32, n.265, p.41 – 51, 2011.

MUNOZ, Rodrigo A. A. *et al.* Biodiesel production, characterization, metallic, corrosion and analytical methods for contaminants. Biodiesel–feedstocks production and applications. **Rijeka: InTech**, p. 143, 2013. DOI: 10.5772/53655

NACE – RP0775. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, 2005.

NAVARRO-DÍAZ, H. J.; GONZALEZ, S. L.; IRIGARAY, B.; Vieitez, I.; Jachmanián, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 130-137, 2014.

OCAMPO C, L. M.; MATTOS, O. R.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; RECHENBERG, H. R.; DE FARIA, D. L. A. Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment. **Hyperfine Interactions**, v. 167, n. 1-3, p. 739-746, 2006.

OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. **Hyperfine Interactions**, v. 112, n. 1-4, p. 59-66, 1998.

OLIVEIRA, R. S.; BORGES, M. F.; VIEIRA, A. T.; HENRIQUE, M. A.; RIBEIRO, E. A. M.; BEZERRA, F. A.; PORTELA, F. M.; PEREIRA, N.R.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RUGGIERO, R. Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p. 121-128, 2018.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleífera Lam.* **Holos**, a. 28, v. 1, p. 49-61, 2012.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, L. R.; SILVA, S. F.; SILVA, M. J. M.; CARVALHO, L. F. M. Caracterização físico-química do óleo bruto de coco babaçu (*Orbignya Phalerata Mart.*) comercializado na zona rural de José de Freitas-PI. CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE

NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2., 2007. **Anais...** João Pessoa, 2007.

QI, D. H., LEE, C. F. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 504-507, 2014.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDTH, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

SALIBA, P. A. **Caracterização e resistência à corrosão atmosférica de chapas planas de aço galvanizado com revestimento organometálico usadas na fabricação de tanques de combustível automotivos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881, 2016.

SANTIN, C. M. T.; MICHELIN, S.; SCHERER, R. P.; VALÉRIO, A.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Comparison of macauba and soybean oils as substrates for the enzymatic biodiesel production in ultrasound-assisted system. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 525-528, 2017.

SILVA, C. M. R. Uso do teste de Scott-Knott e da análise de agrupamentos, na obtenção de grupos de locais para experimentos com cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Estatística e Experimentação Agronômica) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual**: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SILVA, W. L. G. **Biodiesel**: síntese etílica e estabilidade a oxidação. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 70, p. 399-412, 2017.

TUTIKIAN, B. F.; HILGERT, T.; HOWLAND, J. J. Adherence comparison of concrete with unprotected steel and hot galvanized steel. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**. v. 7, n. 2, p. 313-328, 2014.

USIMINAS. **Catálogo Chapas Grossas**. Disponível em: <http://www.acobril.com.br/wp-content/uploads/2014/01/catalogo-usiminas-chapas-grossas.pdf>. Acesso em: 04 abr 2017.

USIMINAS. **Catálogo Usiminas**. Disponível em: <http://www.usiminas.com/solucoes/wp-content/uploads/sites/5/2013/12/su-catalogo-online.pdf>. Acesso em: 27 nov 2017.

VENTURA, M.; DEUS, W. B.; SILVA, J. R.; ANDRADE, L. H. C.; CATUNDA, T.; LIMA, S. M. Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends by using the near-near-infrared thermal lens spectroscopy. **Fuel**, v. 212, p. 309-314, 2018.

VIANA, F. B. **Estudo de problemas de corrosão em cabos de aço zincado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2015.

ZULETA, E. C.; BAENA, L.; RIOS, L. A.; CALDERÓN, J. A. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 12, p. 2159-2175, 2012.