

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FABIANA BERNARDES VIANA

AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO BIODIESEL E MISTURAS EM AÇO POR
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

SÃO LUÍS

2013

FABIANA BERNARDES VIANA

**AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO BIODIESEL E MISTURAS EM AÇO POR
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Química, com área de concentração em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues

SÃO LUÍS

2013

Viana, Fabiana Bernardes.

Avaliação da corrosividade do biodiesel e misturas em aço por espectroscopia de impedância eletroquímica/ Fabiana Bernardes Viana. – São Luís, 2013.

71 f.

Orientador: José Roberto Pereira Rodrigues.

. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

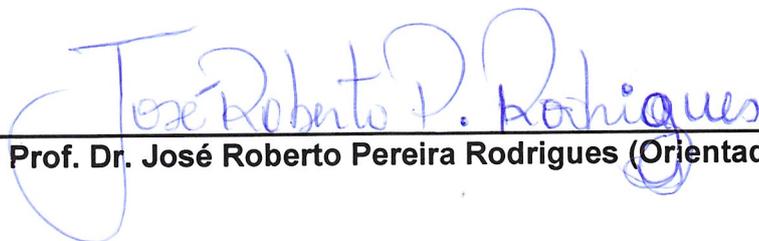
1. Biodiesel - corrosão. 2. Impedância eletroquímica. 3. Aço carbono. I. Título.

CDU 662.756.3:620.193

Título: "Avaliação da corrosividade do biodiesel e misturas em aço por espectroscopia de impedância eletroquímica"

**Fabiana Bernardes Viana
Aprovado em 11 de julho de 2013**

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues (Orientador UFMA)



Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva (UFMA)


Prof. Dr. Jean Robert P. Rodrigues (UEMA)

A Deus, aos meus pais, irmãos e
amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a esta Instituição e todos que fazem parte dela.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e todos os seus professores.

Agradeço de maneira muito particular ao Professor José Roberto, orientador único e grande motivador para a conclusão deste trabalho, pelo apoio, compreensão, contribuição, entusiasmo, por tudo!

Ao professor Auro A. Tanaka e à professora Aldaléa Lopes B. Marques por nos ceder espaço e equipamentos laboratoriais para realização das análises.

Ao Glene Rodrigues do LPQAP, pela ajuda nas análises.

À Professora Lídia Martins, pelo incentivo, apoio e contribuições nesse processo.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pela bolsa concedida.

Aos meus amigos, principalmente a Cristiane Italiano, que sempre está presente e não mede esforços para ajudar-me no que for necessário, seja na área acadêmica ou em todas as outras.

Agradeço também a Clenilma Marques, Leandro Rosa, Rosiane Nascimento, Carlos Alexandre, Flávia Arruda, Verônica Diniz, pelas contribuições diretas e indiretas nesse tempo de mestrado.

A Fabiane Corrêa, Débora Duarte, Daniele Costa, Fernanda Clara, Lize Maciel, Talita Teles, Martina Bruzaca, Hellen Aragão, Eleonora Sousa, Amanda Praseres por todo incentivo e, sobretudo, pelas orações a Deus, essenciais.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste mestrado.

Agradeço aos meus pais e irmãos que são a base da minha vida e estão sempre presentes em tudo que faço.

Sobretudo, agradeço a Deus, meu Pai, meu Senhor, meu maior amigo, quem está ao meu lado todo o tempo e é quem permite todas as coisas na minha vida. Sou eternamente grata pelo Seu amor.

“O começo é a parte mais importante de qualquer trabalho”

Platão

RESUMO

O biodiesel tende a sofrer alterações na sua composição ao longo do tempo tornando-se corrosivo. Os materiais presentes nos motores a diesel são vulneráveis à corrosão, principalmente o alumínio, o cobre, o ferro fundido e o aço. Neste trabalho avaliou-se a corrosão do aço carbono ABNT 1020 imerso em biodiesel de soja (B100) e misturas B4 e B5 com uso da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para uma resposta mais eficaz foram utilizadas amostras de microemulsões de B100, B4 e B5 como forma de diminuir a alta resistividade do biodiesel. Verificou-se através dessa técnica que o aço exposto às microemulsões de biodiesel e misturas apresentou módulo de impedância de aproximadamente 3,75 (MEB4), 3,87 (MEB5) e 3,90 (MEB100) ohm.cm^{-1} , em baixa frequência (10^{-1} Hz), revelando boa resistência à corrosão, principalmente para a MEB100, o que também foi confirmado pelos resultados de corrosividade ao cobre e da microscopia ótica.

Palavras-chave: Biodiesel. Aço carbono ABNT 1020. Corrosão. Impedância eletroquímica

ABSTRACT

The biodiesel tends to undergo changes in its composition over time making it corrosive. The materials in diesel engines are vulnerable to corrosion, especially aluminum, copper, cast iron and steel. In this study we evaluated the corrosion of carbon steel ABNT 1020 immersed in soy biodiesel (B100) and blends B4 and B5 using the technique of electrochemical impedance spectroscopy. To achieve a result more effectively, we used samples from microemulsions B100, B4 and B5 as a way to reduce the high resistivity of biodiesel. It was found with using this technique the exposed steel microemulsions of biodiesel and mixtures presented impedance modulus of about 3.75 (MEB4), 3.87 (MEB5) and 3.90 (MEB100) ohm.cm⁻¹, on low frequency (10⁻¹ Hz), showing good corrosion resistance, especially for MEB100, which was also confirmed by the results of corrosiveness to copper and optical microscopy.

Keywords: Biodiesel. Carbon steel ABNT 1020. Corrosion. Electrochemical impedance.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Esquematização da reação de transesterificação, onde R, R' e R'' são radicais orgânicos.....22
- Figura 2** – Representação esquemática dos tipos de microemulsões: (a) microemulsão de óleo em água; (b) microemulsão bicontínua e (c) microemulsão de água em óleo ou microemulsão reversa.....27
- Figura 3** – Representação esquemática de sinal de perturbação em um sistema e sua resposta.....31
- Figura 4** - Representação gráfica dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo: A) diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs $\log \omega$, e B) diagrama de Bode com representação do ângulo de fase vs $\log \omega$33
- Figura 5** – Representação gráfica do diagrama de Nyquist para medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde no eixo da abscissa é plotada a componente real (Z_r) e no eixo da ordenada a componente imaginária ($-Z_{\text{Imag}}$).....34
- Figura 6** – Materiais metálicos usados nos ensaios de corrosividade, ensaio de imersão e ensaios eletroquímicos. (A) Lâminas de aço carbono e (B) Lâminas de cobre.....37
- Figura 7** – Amostras de biodiesel B100 e misturas B5 e B4 de óleo de soja usadas nos ensaios de corrosividade, ensaio de imersão estático e ensaios eletroquímicos.....38
- Figura 8** – Lâminas padrão ASTM para comparação dos resultados do testes de corrosividade ao cobre.....40
- Figura 9** – Lâminas de aço carbono (A) e cobre (B) parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4.....41

Figura 10 – Arranjo do Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (Eco Chemie), Mod PGSTAT30, conjugado a um analisador de frequência, FRA 4.9 utilizado nos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	42
Figura 11 – Configuração de célula eletroquímica usada no sistema eletroquímico para as medidas de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica.....	43
Figura 12 – Lâminas de cobre parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, durante 0 dia.....	45
Figura 13 – Lâminas de cobre parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 30 dias.....	45
Figura 14 – Lâminas de cobre parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 120 dias.....	45
Figura 15 – Lâminas de cobre após o tempo de 120 dias de imersão parcial em amostras de biodiesel B100 e misturas de B4 e B5 de óleo de soja.....	46
Figura 16 – Cor e aspecto das amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5, após 120 dias em contato com as lâminas de cobre.....	47
Figura 17 – Lâminas de aço carbono parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 0 dia.....	48
Figura 18 – Lâminas de aço carbono parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 30 dias.....	48
Figura 19 – Lâminas de aço carbono parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 120 dias.....	49

Figura 20 – Lâminas de aço carbono após o tempo de 120 dias de imersão parcial em amostras de biodiesel B100 e misturas de B4 e B5 de óleo de soja.....	49
Figura 21 – Cor e aspecto das amostras de Biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5, após 120 dias de contato com as lâminas de aço carbono.....	50
Figura 22 – Fotos da superfície das lâminas de cobre. A) antes da imersão; B) após 120 dias de imersão em B4 e C) após 120 dias de imersão em B5. D) após 120 dias de imersão em B100.....	51
Figura 23 – Fotos da superfície das lâminas de aço. A) sem imersão, B) após 120 dias de imersão em B4, C) após 120 dias de imersão em B5 e D) após 120 dias de imersão em B100.....	53
Figura 24 – Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, obtidas para o aço carbono em amostras de B100, B5 e B4.....	54
Figura 25 – Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, obtidas para o aço carbono em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4.....	55
Figura 26 – Diagrama da variação do $\log Z $ vs \log . da frequência (Hz) obtidos para o aço em amostras de B100, B5 e B4, com 10 mV (rms) de amplitude.....	56
Figura 27 – Diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs \log . da frequência (Hz), obtidos para o aço em amostras de B100, B5 e B4, com 10 mV (rms) de amplitude.....	56
Figura 28 – Diagrama da variação do $\log Z $ vs \log . da frequência (Hz) obtidos para o aço imerso em amostra de B4 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV (rms) de amplitude.....	57

Figura 29 – Diagrama da variação do $\log Z $ vs \log . da frequência (Hz) obtidos para o aço imerso em amostra de B5 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV (rms) de amplitude.....	57
Figura 30 – Diagrama da variação do $\log Z $ vs \log . da frequência (Hz) obtidos para o aço imerso em amostra de B100 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV (rms) de amplitude.....	58
Figura 31 – Diagrama da variação do $\log Z $ vs \log . da frequência (Hz) obtidos para o aço em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4, com 10 mV (rms) de amplitude.....	59
Figura 32 – Diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs \log . da frequência (Hz), obtidos para o aço em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4, com 10 mV (rms) de amplitude.....	59
Figura 33 – Diagrama de <i>Nyquist</i> obtidos para o aço em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4, com 10 mV (rms) de amplitude.....	61
Figura 34 – Diagramas do módulo de impedância $ Z $ em função da frequência, obtidos para o aço carbono em amostras de B100 e B100C após 0 dia de imersão, usando amplitude de perturbação de 10 mV (rms)	62
Figura 35 – Diagramas do ângulo de fase (θ) em função da frequência, obtidos para o aço carbono em amostras de B100 e B100C após 0 dia de imersão, usando amplitude de perturbação de 10 mV (rms)	62
Figura 36 – Diagrama de <i>Nyquist</i> obtidos para o aço carbono em amostras de B100 e B100C após 0 dias de imersão, usando amplitude de perturbação de 10 mV (rms).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel de soja.....	23
Tabela 2 – Principais problemas e falhas em motores a diesel que utilizam o biodiesel como combustível.....	30
Tabela 3 – Resultados de corrosividade ao cobre, obtidos para as amostras de B100, B5 e B4.....	44
Tabela 4 – Resultados obtidos dos ensaios de perdas de massa para as lâminas de cobre imersas nas amostras de B4, B5 e B100.....	47
Tabela 5 – Resultados obtidos dos ensaios de perdas de massa para as lâminas de aço imersas nas amostras de B4, B5 e B100.....	51
Tabela 6 – Valores do módulo de impedância eletroquímica obtidos a 10^{-1} Hz no sistema aço carbono imerso nas amostras MEB100, MEB5 e MEB4.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

B100 – Combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais volume/volume

B4 – Mistura de 4% de biodiesel com 96% de diesel volume/volume

B5 – Mistura de 5% de biodiesel com 95% de diesel volume/volume

C_{dp} – Capacitância da dupla camada

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

f – frequência em hertz

ME – Microemulsão

ME's – Microemulsões

ME a/o – Microemulsão de água em óleo

ME o/a – Microemulsão de óleo em água

MO – Microscópio ótico

OCP – Potencial de circuito aberto

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

R_s – Resistência da solução

R_p – Resistência de polarização

ω – frequência angular

Z - Impedância

$Z_{\text{imaginário}}$ – Impedância imaginária

Z_{real} – Impedância real

θ – ângulo de fase

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Geral	17
1.1.2	Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CONCEITOS E DEFINIÇÕES ATRIBUÍDOS AO BIODIESEL	19
2.2	O CONTEXTO HISTÓRICO DO BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO	19
2.3	A IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL EM RELAÇÃO AO DIESEL	21
2.4	PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL	21
2.5	MATÉRIA -PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	22
2.6	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL	24
2.7	MICROEMULSÃO	26
2.8	CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS ASSOCIADA AO BIODIESEL	28
2.9	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	31
2.9.1	Representações gráficas das medidas de impedância eletroquímica	33
2.9.1	Aplicações da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	34
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1	MATERIAL METÁLICO	37
3.2	AMOSTRAS DE BIODIESEL B100 E MISTURAS DE BIODIESEL B5 E B4	38
3.3	AMOSTRAS DE MICROEMULSÃO	39
3.4	ENSAIO DE CORROSIVIDADE AO COBRE	39
3.5	ENSAIO DE IMERSÃO ESTÁTICO	40
3.6	ENSAIOS METALOGRÁFICOS	41
3.7	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	CORROSIVIDADE AO COBRE	44

4.2 ENSAIO DE IMERSÃO ESTÁTICO.....	44
4.3 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓTICA DAS LÂMINAS DE COBRE E AÇO CARBONO.....	51
4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE OCP E EIE.....	53
4.4.1 Medidas de OCP para o aço em amostras de B100, B5, B4 e Microemulsões com B100, B5 e B4.....	53
4.4.2 Melhores condições de obtenção dos resultados de EIE.....	55
4.4.3 Medidas de EIE para as amostras microemulsionadas MEB4, MEB5 e MEB100.....	59
4.4.4 Medidas de EIE para o aço em B100 e B100C “certificado”.....	61
5 CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o uso de combustíveis renováveis vem assumindo importância cada vez maior no cenário mundial, devido principalmente à previsão de escassez futura de petróleo e à consciência de que é necessário emitir menos poluentes na atmosfera principalmente nos países desenvolvidos. Sabe-se que a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Sendo que essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância.

Dessa forma, o biodiesel surge como uma alternativa em relação aos derivados de petróleo. O qual pode ser obtido pela transesterificação de um triglicerídeo, de origem vegetal ou animal, com alcoóis de cadeia curta, na presença de um catalisador.

Atualmente o diesel vem sendo substituído de forma gradativa por este combustível considerado ecológico, biodegradável, não inflamável e não tóxico (MEIRA et al., 2011).

Apesar do biodiesel apresentar várias características que o tornam atrativo como um substituto natural do diesel de petróleo, esse biocombustível se mostra significativamente mais instável quando exposto a ação da umidade e do oxigênio do ar, levando assim a sua rápida degradação. Para recuperar e/ou manter suas propriedades é necessário que este seja modificado ou tratado com aditivos (BENTO, F. M.; CAVALCANTI, E. H. S., 2012).

Alguns componentes presentes no biodiesel, remanescentes do processo de obtenção, como glicerina livre, água, álcool, ácidos graxos livres, constituem os meios para a ação corrosiva deste biocombustível, podendo assim causar corrosão nos tanques de armazenamento, bem como nas peças dos motores a diesel (HASEEB et al., 2011). O circuito de combustíveis dos motores a diesel são formados em grande parte por ferro fundido, alumínio, cobre, bronze, aço, ligas a base de estanho, etc. (JITPUTTI et al., 2006). Sendo que a incompatibilidade destes materiais metálicos com o biodiesel pode causar prejuízos irreparáveis (AMBROZIN, 2009).

Entre as análises empregadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para especificação da qualidade do biodiesel, encontra-se a corrosividade ao cobre, que é um ensaio que indica o grau de corrosão do produto em relação às peças metálicas. Além deste ensaio, na literatura, são encontrados alguns trabalhos fornecendo informações sobre a corrosão dos metais pelo biodiesel ou mistura diesel/biodiesel por técnicas eletroquímicas.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma das técnicas que vem sendo utilizada com esta finalidade, a qual pode medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade, servindo de ferramenta para prever a maneira como o material se comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo.

No entanto, considerando a alta resistência do biodiesel, devido principalmente a sua baixa condutividade e elevada viscosidade, é necessário encontrar as melhores condições para realizar os ensaios, pois a aplicação de técnicas eletroquímicas, de forma direta ao mesmo, torna-se dificultada (SILVA, 2009). Uma excelente alternativa para a aplicação de métodos eletroquímicos em meios resistivos é a preparação de amostras de biodiesel sob a forma de microemulsões. Pois esta confere uma menor viscosidade e um aumento na condutividade da amostra, podendo assim obter melhores resultados eletroquímicos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Avaliar a corrosão do aço carbono ABNT 1020 imerso em biodiesel B100 de soja e misturas B4 e B5 e em microemulsões de B100, B5 e B4 a partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

1.1.2 Específicos

- Otimizar condições para realização dos ensaios eletroquímicos para avaliar o efeito corrosivo do biodiesel e misturas de biodiesel em relação ao aço carbono.
- Avaliar o efeito corrosivo do biodiesel e misturas a partir da corrosividade ao cobre.
- Preparar microemulsões de biodiesel B100, e das misturas B5 e B4.
- Avaliar o comportamento do biodiesel B100, misturas B5 e B4 e das microemulsões durante o tempo de imersão sobre a corrosão do aço carbono e cobre à temperatura ambiente.
- Caracterizar, por microscopia ótica (MO), os danos causados por corrosão na superfície do aço carbono.

- Avaliar o comportamento do aço carbono imerso em amostras microemulsionadas por EIE.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCEITOS E DEFINIÇÕES ATRIBUÍDOS AO BIODIESEL

Parente (2003), afirma que o biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral e constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicérido com um álcool de cadeia curta, metanol e etanol, na presença de um catalisador.

Já Pimentel et al (2006), conceitua biodiesel de forma semelhante, citando-o como substituto ao diesel mineral e proveniente de fontes renováveis, biodegradável e com pequena emissão de enxofre.

O Biodiesel é um combustível alternativo produzido a partir de recursos renováveis que pode ser utilizado em motores diesel e que atende as especificações da ANP. A definição para o Biodiesel adotada na Resolução da ANP nº 14, de 11 de maio de 2012, é:

Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante desta Resolução.

2.2 O CONTEXTO HISTÓRICO DO BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO

Entre as décadas de 1970 a 1980, o mundo viveu uma grave crise energética, tornando-se consciente da sua dependência do petróleo. Diante do aumento do consumo e do aumento do preço do barril desta fonte de energia não renovável, despertou-se a necessidade de esforços mundiais visando a diversificação da matriz energética, de forma a suprir a demanda (SILVEIRA, 2010).

Nesta época, no Brasil, foram desenvolvidos programas para obtenção de combustíveis renováveis. Como exemplo marcante teve-se o Pró-álcool, que buscava abastecer com o etanol, em larga escala, veículos movidos à gasolina, e também o Prodieisel,

que utilizava como fonte de combustível, derivados de triacilglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais) em substituição ao óleo diesel (SILVEIRA, 2010).

Todavia, algumas propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais, como alta viscosidade e baixa volatilidade, faz com que a aplicação direta nos motores dos veículos seja limitada, pois causa problemas muitas vezes irreversíveis. Nesse sentido, diferentes alternativas têm sido consideradas para minimizar tais problemas, como diluição, microemulsão, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Esta última tem sido considerada como a melhor opção, pois trata-se de um processo simples que promove a obtenção de um combustível com propriedades similares ao óleo diesel, denominado biodiesel (FERRARI et al., 2005).

Segundo a assessoria de imprensa da ANP, atualmente, o Brasil vem se destacando por ser considerado um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo. Esse biocombustível pode ser usado puro ou em misturas (blendas) com o óleo diesel em qualquer proporção. Adota-se, mundialmente, uma nomenclatura para identificar a concentração de biodiesel na mistura. Por exemplo, B5, representa uma mistura que contém 5% de biodiesel para 95% de diesel; B10 contém 10% de biodiesel para 90% de diesel; e o biodiesel puro (100%) é denominado B100 (BRASIL, 2013).

O uso de biodiesel como combustível na matriz energética brasileira foi legalmente autorizado pela lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. A adição do biodiesel em todo o diesel vendido no país começou a ser adotada com obrigatoriedade em 1º de janeiro de 2008, com o percentual de mistura de 2% (B2). Sendo que em janeiro de 2009, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou o aumento do percentual dessa mistura para 3% (B3) e nesse mesmo ano, em julho, passou a vigorar a mistura de 4% de biodiesel no diesel (B4) (MARQUES, G.; GOY, L., 2009).

A elevação do percentual de biodiesel no diesel faz parte do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e da experiência do Brasil na produção e no uso de biocombustíveis. Desde janeiro de 2010 está sendo comercializado o B5, regra também estabelecida pela CNPE (BRASIL, 2013). Quanto ao monitoramento da qualidade da mistura biodiesel/diesel, cabe a ANP certificar através de análises laboratoriais evitando que o produto seja adulterado, como acontece com a gasolina e o álcool (ANP, 2011).

2.3 A IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL EM RELAÇÃO AO DIESEL

O consumo de combustíveis de origem fóssil tem apresentado um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. Em meio a esse alerta, o biodiesel surge como melhor alternativa de energia com possibilidade de diminuir a poluição atmosférica (CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B., 2012).

No momento este biocombustível desponta como fonte energética com menor grau de poluição e menor impacto no processo de aquecimento global, apresentando assim várias vantagens em relação ao diesel, tais como ser: renovável, biodegradável, não tóxico, livre de enxofre, ecologicamente correto (MEIRA, 2011).

A importância de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira está baseada não só em fatores ambientais, mas também em fatores sociais e econômicos (TRISTÃO, P., 2011).

Do ponto de vista social e econômico, possibilita melhor aproveitamento da agricultura, com o aumento da renda do agronegócio tanto para os produtores de pequeno porte e agricultores familiares como para os grandes empreendimentos, particularmente nos processos agroindustriais articulados com pequenos empreendimentos. Além disso, promove significativa economia de divisas para o país (SEBRAE, 2013).

A produção de biodiesel além de ser uma importante alternativa à diversificação da matriz energética gera ainda os benefícios citados acima. Dessa forma o crescente aumento do uso de biodiesel visa uma redução cada vez maior dos níveis de poluição atmosférica, elevando a produção de oleaginosas da agricultura familiar (promovendo assim a inclusão social e gerando maior número de empregos) e ainda reduz a dependência brasileira pelo diesel (ABIOVE, 2013).

2.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL

O biodiesel pode ser obtido através de uma reação química denominada transesterificação, a qual consiste em modificar a estrutura molecular do óleo ou gordura de origem animal ou vegetal, com um álcool de cadeia curta, tornando-a semelhante a do óleo diesel e conseqüentemente com propriedades físico-químicas parecidas (DANTAS, 2006; MENEGHETTI, 2013).

O mecanismo da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, tendo diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários. Nesta reação, para cada mol de triglicerídeo são necessários três moles de álcool (MENEGHETTI, 2013). A Figura 1 mostra essa reação de forma simplificada.

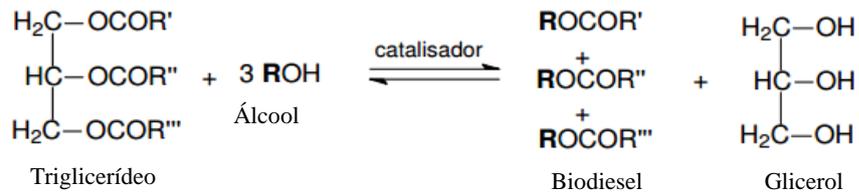


Figura 1 – Esquemática da reação de transesterificação, onde R, R' e R'' são radicais orgânicos. Fonte: RICACZESKI et al, 2006.

2.5 MATÉRIA -PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Qualquer material que contenha ácidos graxos pode ser utilizado na produção de biodiesel. Dessa forma, tanto os óleos vegetais como gorduras animais constituem matéria-prima para sua produção. (SILVEIRA, 2010).

Tanto os óleos como as gorduras são conhecidos como triacilglicerídeos, entretanto os óleos são predominantemente derivados de ácidos graxos insaturados e apresentam-se na fase líquida à temperatura ambiente. Enquanto que as gorduras são derivadas de ácidos graxos saturados e apresentam-se na fase sólida em condições ambientes (FERRARI et al., 2005).

Atualmente, os óleos vegetais refinados vêm sendo utilizados em maiores quantidades na produção de biodiesel. Há uma grande diversidade dessas espécies vegetais, são exemplos: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (PARENTE, 2003).

A disponibilidade, o custo, o desempenho como combustível, a geografia e o clima são fatores determinantes do potencial de uma determinada matéria-prima para a produção de biodiesel (KNOTHE et al, 2001). Assim, nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial. Já na Alemanha, é utilizado o óleo de colza (FERRARI et al., 2005).

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino. No Brasil, cerca de 76% do biodiesel é produzido utilizando a soja como matéria-prima, seguida de 17% de sebo bovino e 4% de óleo de algodão. Há, também, um aproveitamento de resíduos, como nos casos do óleo de fritura usado e do sebo bovino (LOVATELLI, 2013).

A produção brasileira de soja na safra 2010/2011 foi de 75,3 milhões de toneladas. Na temporada passada (2011/12), o país colheu 66,4 milhões de toneladas, esta redução se deu em função dos cultivos terem sido afetados por uma seca no Sul (CONAB, 2013). A estimativa da safra de 2012/13 é de 82 milhões de toneladas, dessa forma, o Brasil será considerado pela primeira vez o maior produtor mundial de soja em grão, deslocando os EUA dessa posição. Com isso, haverá disponibilidade recorde de 7,4 milhões de toneladas de óleo de soja, suficiente para garantir o aumento da participação de biodiesel na matriz de transportes brasileira, sem prejuízo do consumo alimentar, industrial ou das exportações (LOVATELLI, 2013). Essa capacidade produtiva demonstra o grande potencial dessa planta no mercado do biodiesel.

A composição média dos ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel de soja pode ser verificada na Tabela 1. Observa-se a predominância de ésteres etílicos de ácidos graxos insaturados, como o linoleato de etila, aparecendo em maior quantidade (53,84 %).

O ácido graxo está representado de maneira simplificada pelo número de átomos de carbonos e pelo grau de insaturação. O grau de insaturação é indicado pelo número de duplas ligações, por exemplo, 1, 2, 3 (mono, di e tri-insaturados, respectivamente), caso o ácido graxo seja saturado, será representado pelo número zero após o número de carbono (FERRARI et al., 2005).

Tabela 1 – Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel de soja.

Simbologia	Ácidos graxos	Ésteres de ácidos graxos	Composição %
C 16: 0 — OEt	Palmítico	Palmitato de etila	11,9
C 18: 0 — OEt	Estearico	Estereato de etila	2,1
C 18: 1 — OEt	Oléico	Oleato de etila	25,8
C 18: 2 — OEt	Linoléico	Linoleato de etila	53,84
C 18: 3 — OEt	Linolênico	Linolenato de etila	6,36

Fonte: CANDEIA, 2006.

2.6 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

Em função da importância do biodiesel e da regulamentação para sua utilização no país, o estabelecimento de padrões de qualidade se constitui um fator primordial para sua adoção ser bem sucedida.

As propriedades físico-químicas do biodiesel são regulamentadas pela Resolução nº14 da ANP (18/05/2012) com o intuito da determinação de um biocombustível de acordo com os limites especificados pela mesma, dentre elas estão:

- *Viscosidade:*

Exerce grande influência na circulação e injeção do combustível. A viscosidade está diretamente relacionada à estrutura química do combustível. A qual aumenta com o tamanho da cadeia carbônica e diminui com o número de duplas ligações (grau de insaturação) (SILVEIRA, 2010).

- *Ponto de Névoa e de Fluides*

Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado. O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluides é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente.

Tanto o ponto de fluides como o ponto de névoa do biodiesel varia segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, com o álcool utilizado na reação de transesterificação (PEGADO, 2008).

- *Ponto de Fulgor*

Esta propriedade assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseio e armazenamento. O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações. O alto ponto de fulgor está relacionado com a baixa volatilidade dos óleos, fazendo diminuir as chances de incêndios (PEGADO, 2008; SILVEIRA, 2010).

- *Número de Cetano*

Quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão deste num motor diesel. O índice de cetano do biodiesel é maior que o do óleo diesel mineral, sendo esta a razão pelo qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel que o próprio óleo diesel mineral (CANDEIA, 2008).

- *Estabilidade Oxidativa*

O padrão de qualidade do biodiesel é facilmente alterado e sua ação corrosiva aumenta pelo fato de possuir baixa estabilidade oxidativa e hidrolítica. A água absorvida pelo biodiesel pode agir diretamente sobre a corrosão dos materiais; pode causar reações de hidrólise, aumentando, por consequência, a corrosão metálica; e, ainda promover o crescimento microbiano e, conseqüentemente, a corrosão microbiana (AMBROZIN, 2009; FAZAL, 2011).

A degradação oxidativa transforma os hidroperóxidos em produtos de oxidação secundária, assim é influenciada pela natureza da substância gordurosa original (em termos do número de duplas ligações). Esta influência está relacionada com a presença de hidroperóxidos e antioxidantes naturais; pela ação de agentes pró-oxidantes, tais como a luz ultravioleta, o ar, alguns metais e pela temperatura (SILVA, 2009).

- *Índice de Acidez*

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra de biodiesel. Se os ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras, na forma de mono, di e triglicerídios, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, os ácidos graxos, é por esse motivo que o cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração do biodiesel (PEGADO, 2008).

2.7 MICROEMULSÃO

A elevada viscosidade e a baixa condutividade do biodiesel torna o sistema altamente resistivo à aplicação de técnicas eletroquímicas. Entretanto, o preparo de amostras de biodiesel sob a forma de microemulsão (ME) confere maior condutividade elétrica e menor viscosidade ao sistema, tornando-se uma alternativa para o emprego de métodos eletroquímicos (MENDONÇA et al, 2005; MENDONÇA et al, 2003 apud SILVA, 2009).

O termo microemulsão foi introduzido por Schulmann, em 1943, e é definido como sendo uma dispersão transparente, fluida, opticamente isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis (óleo/água) (DAMASCENO et al., 2011).

As microemulsões são formadas por três a cinco componentes: água, óleo, tensoativo, co-tensoativo e sal (DAMASCENO et al., 2011).

- **Sal:** em casos de microemulsões formadas por tensoativos iônicos, a salinidade do meio é um fator importante que, por influenciar a estrutura da microemulsão, deve ser controlada. O controle da salinidade do meio pode ser feito pela concentração de eletrólitos na fase aquosa (KAWACHI, 2002).

- **Óleo:** como fase oleosa podem ser utilizados hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, como por exemplo: n-alcanos (C_nH_{2n+2}), cicloexano, isooctano; aromáticos: tolueno, benzeno, clorobenzeno (KAWACHI, 2002).

- **Tensoativos:** são compostos anfifílicos e, portanto, apresentam uma porção hidrofílica ou polar (cabeça) e uma porção hidrofóbica ou apolar (cauda). Como resultado de sua estrutura dual, os compostos anfifílicos são capazes de alterar as propriedades de uma interface líquido-líquido, reduzindo a tensão superficial e aumentando a área de contato, sendo denominados tensoativos ou surfactantes (KAWACHI, 2002).

- **Co-tensoativos:** geralmente álcoois de cadeias lineares, que podem ser mais curtas ou mais longas, normalmente variando de n-butanol a n-octanol. Durante um certo tempo, pensava-se que era indispensável a adição de co-tensoativos para se manter a flexibilidade da interface óleo/água o que, por sua vez, acreditava-se ser necessário para estabilizar microemulsões, particularmente as bicontínuas (MAIDMENT, 1997)

A incorporação de co-tensoativos se justifica pelo expressivo aumento da extensão da região isotrópica da solução, especialmente naquelas em que se têm surfactantes iônicos de cadeia única (OLLA, et al 1999).

Uma possível explicação para isso é que o co-tensoativo interage com a cauda apolar do tensoativo, possibilitando a formação de uma curvatura adequada da interface que separa a fase oleosa da fase aquosa (KAWACHI, 2002). Consequentemente, além de aumentar a extensão da região de microemulsão, a quantidade e tamanho do co-tensoativo tem influência significativa na estrutura da microemulsão (OLLA, et al 1999).

Sistemas microemulsionados, em função da sua composição química, apresentam uma grande diversidade estrutural e são constituídos de microgotículas dispersas e dinâmicas, que possuem diâmetro variando entre 5 - 100 nm. Apresentando uma camada mononuclear de moléculas anfifílicas que envolve as microgotículas como uma membrana (ROSSI et al. 2007).

Semelhante às emulsões, as microemulsões podem ser do tipo óleo em água (O/A), onde o sistema é rico em água e as microgotículas são ditas diretas (Figura 2a) ou do tipo água em óleo (A/O), onde o sistema é rico em óleo e as microgotículas são ditas inversas (Figura 2c). Em cada caso, as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa, e suas caudas apolares para a fase óleo. As microemulsões podem ainda possuir estruturas bicontínuas, Figura 2b, que são ao mesmo tempo O/A e A/O (ROSSI et al. 2007).

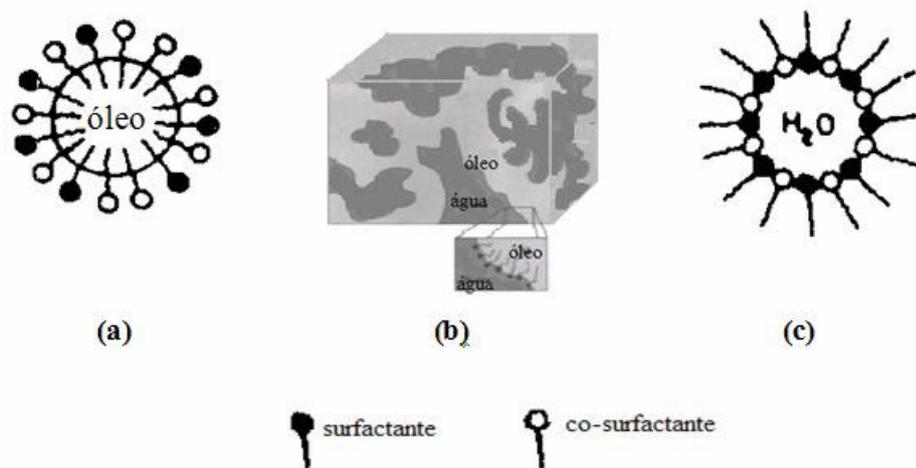


Figura 2 - Representação esquemática dos tipos de microemulsões: (a) microemulsão de óleo em água (direta); (b) microemulsão bicontínua e (c) microemulsão de água em óleo (inversa)
Fonte: SILVA, 2009.

2.8 CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS ASSOCIADA AO BIODIESEL

A corrosão é considerada como uma ação natural, espontânea e irreversível, a qual provoca alterações indesejáveis nos materiais. É definida como sendo uma deterioração do material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio, passando do estado metálico para a forma combinada (produtos de corrosão) (AOKI, 2009 apud AQUINO, 2012). O processo de corrosão eletroquímica mais frequente na natureza ocorre na presença de água, provocando desgaste e variações químicas e/ou estruturais dos materiais metálicos (AQUINO, 2012).

A corrosão é um tema relevante na consolidação do biodiesel, pois há uma preocupação com relação a sua compatibilidade com materiais que compõem os motores a diesel. Inclusive, este é um dos motivos da comercialização somente de blendas com baixa porcentagem em volume de biodiesel nos postos pelo Brasil (HASEEB et al., 2010). Atualmente a mistura comercializada possui 5% de biodiesel para 95% de diesel, B5.

Nos últimos anos, é indiscutível que o óleo diesel brasileiro apresentou modificações em sua composição, a qual se deve justamente à adição de biodiesel ao diesel. Portanto essa mistura vem criando novas condições durante o seu armazenamento nos tanques de veículos e postos de abastecimento (BENTO, F. M.; CAVALCANTI, E. H. S., 2012).

Essa recente utilização de biodiesel como combustível indica a necessidade de estudos de avaliação da corrosão pelo biodiesel e suas misturas com diesel sobre constituintes metálicos, pois as condições para armazenar a mistura são as mesmas, porém devido às várias peculiaridades deste biocombustível foram percebidos problemas tais como, formação de borras, entupimentos em tanques e filtros, e corrosão dos materiais metálicos (AMBROZIN, 2009; JITPUTTI et al, 2006). Problemas estes que foram constatados por testes práticos realizados por fabricantes de automóveis, em diferentes motores, após o uso deste combustível (AEA, 2003; BENVENUTTI, 2005 apud AQUINO, 2012). Onde mostraram que o uso de biodiesel puro provoca graves problemas de corrosão no circuito de combustíveis dos veículos (AQUINO, 2012).

O material que compõe os tanques e equipamentos no processo de produção do biodiesel é, em muitas indústrias, constituído por alumínio, aço carbono e aço inox. E quando distribuído aos diversos postos de venda de combustíveis é armazenado em tanques formados por materiais que são considerados mais vulneráveis à corrosão, como cobre, ferro fundido, etc. (SODRÉ, T. C., 2011).

Trabalhos publicados no Brasil, assim como na literatura internacional, mostram que a adição de biodiesel ao diesel faz com que ocorra um maior incremento de populações microbianas, principalmente quando na presença de água livre (PASSMAN, 2005; BENTO et al., 2006; LEE et al., 2010; BUCKER et al., 2011; ZIMMER et al., 2011; DODOS et al., 2011 apud BENTO, F. M.; CAVALCANTI, E. H. S., 2012). Todo o conhecimento de como lidar com esta nova mistura são vulnerabilidades que ainda estão sendo contornadas através de pesquisas.

Apesar das vantagens em relação ao diesel, o biodiesel possui baixa estabilidade oxidativa e hidrolítica, que alteram o seu padrão de qualidade e aumentam a sua ação corrosiva. Este biocombustível é cerca de 30 vezes mais higroscópico do que o diesel (AMBROZIN, 2009). Por um lado, esta característica é considerada uma vantagem por torná-lo biodegradável. Por outro, favorece as reações de oxidação e, conseqüentemente torna-o mais corrosivo que o derivado de petróleo, pois a oxidação promove o envelhecimento do biodiesel provocando alterações em sua qualidade, além de favorecer a corrosão dos componentes dos motores e tanques, bem como o desgaste nos sistemas de injeção e entupimentos de filtros (LUNA et al., 2012).

Por este motivo, é essencial que o biodiesel atenda às especificações publicadas nas resoluções da ANP para garantir a qualidade em todo território nacional, pois quando degradado e fora das especificações torna-se um produto corrosivo (CAVALCANTI, 2008).

Entre as análises para controle de qualidade que encontram-se relacionadas com a corrosividade do biodiesel estão: o índice de acidez que revela o estado de conservação do biodiesel; o índice de ácidos graxos livres que determina a qualidade do óleo para fins carburantes; a glicerina livre que mede o grau de pureza do biodiesel; o índice de saponificação que indica a quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular; o índice de iodo que está diretamente ligado a estabilidade oxidativa do biodiesel (CORDEIRO, 2009).

Diante de todos estes parâmetros, a preocupação maior é com a estabilidade oxidativa. De fato, o biodiesel quando oxidado pode conduzir à formação de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, que são responsáveis pelo ataque corrosivo às peças do motor.

Todavia, para avaliar a corrosividade do biodiesel em relação às das peças dos motores diesel, normalmente é feita uma avaliação de corrosividade ao cobre, que se trata da avaliação do caráter corrosivo do biodiesel através de um ensaio que indica o grau de corrosão do produto em relação às peças metálicas confeccionadas (ou não) em ligas de

cobre que se encontram presentes no motor e sistemas de injeção de combustíveis dos veículos (JITPUTTI et al, 2006).

Na Tabela 2 são apresentados os principais problemas e falhas em motores a diesel que utilizam o biodiesel como combustível.

Tabela 2 – Principais problemas e falhas em motores a diesel que utilizam o biodiesel como combustível.

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

2.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é possível obter informações sobre a resistência da solução na qual um metal encontra-se imerso e sobre os processos de transferência de cargas na interface metal/solução (SILVA, 2009; BECERRA et al, 2000; WOLYNEC, 2003; BUENO et al, 2003).

Além da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), o potencial de circuito aberto (OCP) aparece também como uma importante ferramenta eletroquímica, que pode fornecer informações sobre o processo corrosivo do metal devido à exposição ao meio, bem como a possível proteção que esse meio possa trazer a essa superfície metálica (GENTIL, 2007; BECERRA et al, 2000). Quando o metal é passível de corrosão, esse potencial é denominado de potencial de corrosão.

Dentre as técnicas que utilizam corrente alternada, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem se mostrado uma técnica poderosa para se caracterizar muitas das propriedades elétricas de materiais através de suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores, visualizando-se na interface material/eletrólito um dos componentes do sistema eletroquímico a ser analisado (SOUTHAMPTON, 1990; MANSFELD, 1990; LASIA, 2002).

O caminho geral da técnica EIE consiste em aplicar uma perturbação ou estímulo elétrico (uma diferença de potencial ou corrente conhecida) ao sistema em estudo e observar a resposta ao estímulo (a corrente ou diferença de potencial resultante) vide, Figura 3. Como resultado, surge uma das grandes vantagens da técnica, que por ser baseada em perturbações de pequena amplitude, permite que o equilíbrio do sistema não seja alterado, obtendo-se desta forma resultados bastante confiáveis, ou seja, muito próximos da situação real (BARD et al, 1980; LASIA, 2002).

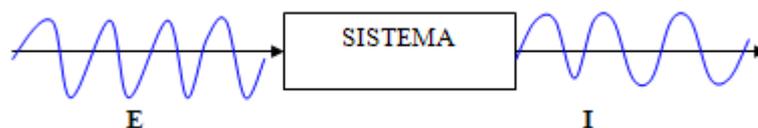


Figura 3 - Representação esquemática de sinal de perturbação em um sistema e sua resposta.

Ao medir a corrente alternada que atravessa a célula eletroquímica obtemos a impedância Z da seguinte forma:

$$Z = E / I \quad (\text{Equação 1})$$

onde: E = Potencial elétrico aplicado (volts)

I = Corrente elétrica medida (amperes)

A partir dos dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico que contém *capacitor* que é um componente que armazena energia num campo elétrico, acumulando um desequilíbrio interno de carga elétrica; *indutor* que é um dispositivo elétrico passivo que armazena energia na forma de campo magnético, normalmente combinando o efeito de vários loops da corrente elétrica.

O indutor pode ser utilizado em circuitos como um filtro passa baixa, rejeitando as altas frequências. E *resistor* que é um dispositivo elétrico muito utilizado em eletrônica, com a finalidade de transformar energia elétrica em energia térmica (efeito joule), a partir do material empregado, que pode ser por exemplo carbono ou silício.

Resistores são componentes que têm por finalidade oferecer uma oposição à passagem de corrente elétrica, através de seu material. A essa oposição damos o nome de resistência elétrica, que possui como unidade ohm. Assim pode-se, por exemplo, quantizar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada presente junto ao eletrodo de trabalho (SOUTHAMPTON, 1990; MANSFELD, 1990; LASIA, 2002; WOLYNEC, 2003 ; MACDONALD, 1987)

A avaliação e interpretação dos resultados de ensaios de impedância são feitas a partir da análise dos espectros obtidos, havendo uma variedade de formatos gráficos possíveis de serem obtidos, cada um deles oferecendo vantagens específicas para revelar as características do sistema analisado. Destes dados é possível computar o ângulo de fase (θ), e as partes real e imaginária, Z' e Z'' , da Impedância Total $|Z|$, para cada frequência aplicada (LASIA, 2002; WOLYNEC, 2003).

2.9.2 Representações gráficas das medidas de impedância eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica são normalmente apresentadas na forma de gráficos que relacionam a frequência de excitação (f), em Hz, com o ângulo de fase e a magnitude da impedância (Diagramas de Bode) e também componentes real e imaginário da impedância (Diagrama de Nyquist) (WOLYNEC, 2003).

Representação de Bode

Estas representações são, juntamente com as de Nyquist, as mais utilizadas para avaliação do comportamento de proteção à corrosão de camadas passivas e filmes. Através destes diagramas são examinados a impedância absoluta, $|Z|$, e o ângulo de fase (θ) da impedância, ambos em função da frequência (SOUTHAMPTON, 1990; MANSFELD, 1990; LASIA, 2002; WOLYNEC, 2003 ; MACDONALD, 1987).

Na Figura 4 são mostrados os Diagramas de Bode, com representações gráficas do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$, e do ângulo de fase ($-\theta$) vs $\log \omega$.

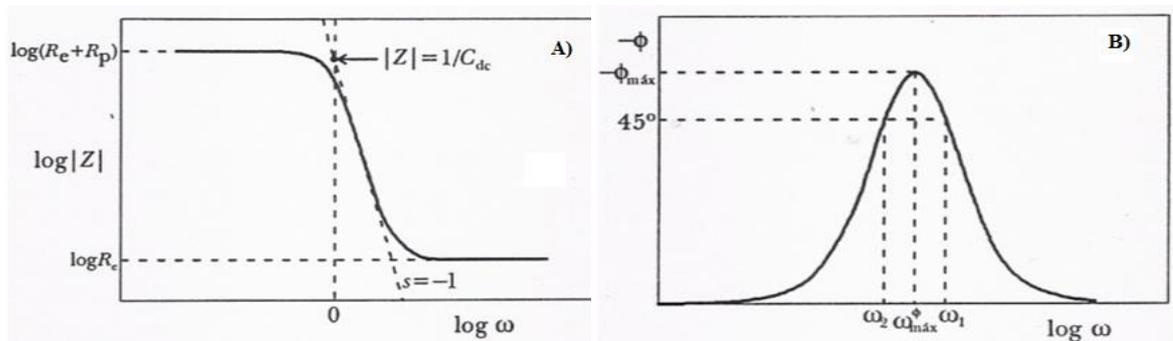


Figura 4 - Representação gráfica dos Diagramas de Bode da espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo: A) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$, e B) Diagrama de Bode com representação do ângulo de fase vs $\log \omega$.
Fonte: WOLYNEC, 2003.

Os diagramas de Bode apresentam algumas vantagens sobre o diagrama de Nyquist. Uma delas, é que devido à frequência estar presente no eixo x , fica fácil observar como a impedância depende da frequência. Outra é pelo fato do diagrama de Bode para $|Z|$ representar a magnitude $|z|$ em escala logarítmica, podendo ser representado por vasta faixa de limites de impedância em um eixo (ANDRADE, 2010).

Representação de Nyquist

O *diagrama de Nyquist* (Figura 5), também conhecido como representação de Argand ou Cole-cole, é construído lançando-se, nos eixos correspondentes, os valores experimentais de $Z_{\text{real}}(\omega)$ e $Z_{\text{imaginário}}(\omega)$, que são representados diretamente em um gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Uma das características principais deste diagrama é a clareza com que podem ser visualizados os efeitos da resistência no sistema (WOLYNEC, 2003).

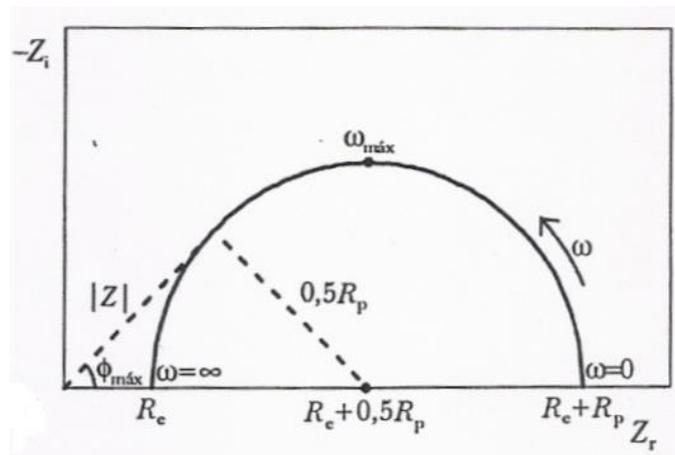


Figura 5 - Representação gráfica do diagrama de Nyquist para medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde no eixo da abscissa é plotada a componente real (Z_r) e no eixo da ordenada a componente imaginária ($-Z_{\text{Imag}}$)

Fonte: WOLYNEC, 2003

2.9.3 Aplicações da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma importante ferramenta na investigação de sistemas eletroquímicos sendo aplicada aos estudos dos fenômenos de corrosão, evolução de camadas protetoras, baterias, eletrodeposição e semicondutores (PRINCETON, 2008). A sua eficiência vem sendo comprovada pelo crescente número de estudos publicados, sendo que, dentre as técnicas de caracterização eletroquímica, (galvanostáticas e potenciostáticas, por exemplo), esta técnica tem mostrado sensibilidade superior às demais na detecção dos fenômenos investigados (SOUTHAMPTON, 1990; WOLYNEC, 2003).

Como exemplo disto, a técnica EIE teve sua eficácia evidenciada no monitoramento de corrosão por microorganismos em metais e em compósitos poliméricos (DONGGU, 1997). Os resultados destes estudos tornaram-se de essencial importância nas indústrias alimentícia (ROBERGE, 1994) e aeroespacial (MERTENS, 1997; BONNEL, 1998), onde a técnica já vem sendo normalmente aplicada.

Outro importante aspecto da espectroscopia de impedância eletroquímica está na possibilidade de seu uso como ferramenta para a caracterização de materiais, relacionando aspectos da microestrutura com características eletroquímicas. Se comparada com as técnicas convencionais de caracterização, a EIE pode fornecer, como aquelas, informações para análise individual de características dos materiais ou então, pode-se associar as informações obtidas pela EIE com as fornecidas pelas técnicas convencionais (MACDONALD, 1987).

Jakab et al. (2008) utilizaram a espectroscopia de impedância eletroquímica no estudo da resistência à corrosão do aço carbono em biodiesel e misturas diesel/biodiesel, empregando um sistema de dois eletrodos de aço-carbono separados por uma distância muito pequena. Os autores verificaram que os resultados de impedância eletroquímica são influenciados pela condutividade das misturas de biodiesel, de maneira que a condutividade é tão baixa que nenhuma taxa de corrosão pode ser verificada.

Kamisnki et al (2008), investigaram a resistência à corrosão de aço inox e aço carbono em biodiesel e misturas biodiesel/diesel contendo quantidades diferentes de ácido. A resistência à corrosão foi examinada utilizando a técnica de impedância eletroquímica em amostras expostas durante 26 semanas, na interface água-biodiesel. Os autores concluíram que as medidas de impedância eletroquímica são suscetíveis a alterações dependendo qualidade da camada de biofilme em aço.

Marques et al (2009) avaliaram os biodieseis de andiroba e dendê utilizando a técnica de impedância eletroquímica, no intervalo de frequência de 1 kHz a 0,01Hz com o tempo aproximadamente entre 20 a 25 min. Os autores observaram que os diagramas de impedância eletroquímica mostraram formas semelhantes para os dois combustíveis avaliados, porém o diagrama referente ao dendê apresentou uma resistência de polarização aproximadamente três vezes maior, quando comparado ao de andiroba, indicando que há uma diferença química de ambos responsáveis por esse fenômeno.

Silveira (2010) estudou misturas de biodiesel e diesel aplicando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas foram realizadas no intervalo de frequência de 2 MHz a 20 Hz com sinal de perturbação em potencial de 1 V. Os

resultados deste trabalho revelam que é possível identificar amostras contendo diferentes concentrações de biodiesel em diesel de petróleo, pois a impedância eletroquímica apresentou uma tendência clara de diminuir com o aumento da concentração de biodiesel nas amostras.

Prado et al (2011) avaliaram as características corrosivas do biodiesel obtido a partir de óleo de crambe e óleo de pinhão manso. O estudo foi realizado em placas de aço, alumínio e cobre, submetidas a testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica imersas em Biodiesel. Os pesquisadores observaram que nos ensaios EIE o alumínio e o aço apresentaram pouca variação da impedância em relação ao o cobre, que baixa impedância no período de 30 dias de imersão.

Aquino (2012) avaliou a corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas. Na caracterização eletroquímica foi empregada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar o comportamento de corrosão dos metais em contato com o biodiesel puro, sem adição de eletrólito suporte. A pesquisadora concluiu que as medidas de impedância eletroquímica usando uma célula de condutivímetro clássico (célula de dois eletrodos) como sensor eletroquímico é uma ferramenta que permite monitorar a qualidade do biodiesel bem com a degradação do mesmo.

3 PROCEDIMENTO EXPERIENTAL

3.1 MATERIAL METÁLICO

O material metálico utilizado nos experimentos foi o aço carbono 1020 e o cobre comercialmente puro 99,98%, esses materiais metálicos, foram fornecidos pelo Laboratório de Solidificação e Usinagem da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual do Maranhão.

A escolha do aço foi em função da sua presença nas peças metálicas que se encontram nos sistemas de combustível dos veículos e equipamentos de transporte, além das instalações de armazenamento. Já o cobre foi utilizado com a finalidade de avaliar a corrosividade das amostras de B100, B5 e B4 de acordo com Norma ASTM D130 e a ABNT NBR 14359.

A Figura 6 mostra os corpos de prova dos materiais metálicos usados nos ensaios de corrosividade, ensaio de imersão estático e ensaios eletroquímicos.

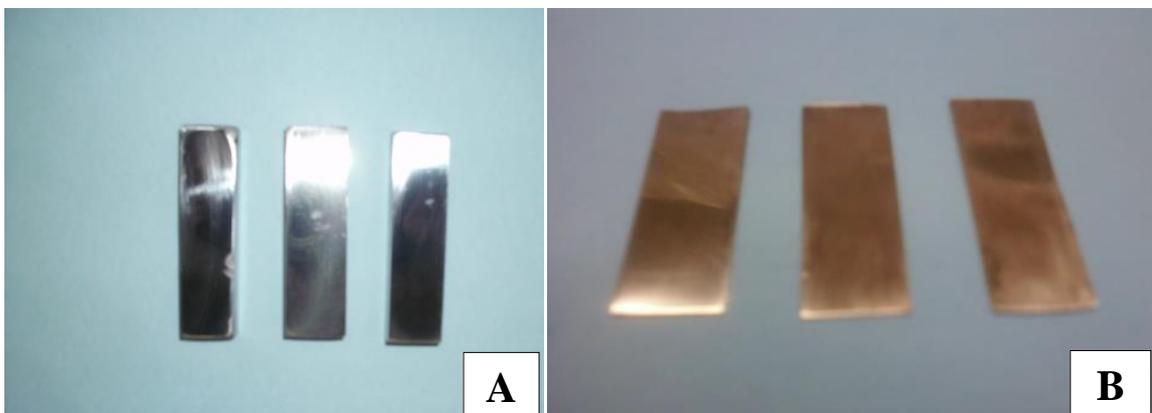


Figura 6 – Materiais metálicos usados nos ensaios de corrosividade, ensaio de imersão e ensaios eletroquímicos. A) Lâminas de aço carbono e B) Lâminas de cobre.

O aço carbono foi usado na forma de lâminas, preparadas a partir de uma barra. Essas lâminas de ensaio tiveram sua superfície tratada em uma politriz, com lixas d'água de SiC, as quais foram lixadas a partir da lixa mais grossa até a mais fina, ou seja, da 600 mesh até a 1200 mesh, sendo posteriormente, lavadas em acetona, enxaguadas com água deionizada e secas com ar quente para serem imersas nas amostras de biodiesel (B100) e misturas de biodiesel (B5 e B4).

3.2 AMOSTRAS DE BIODIESEL B100 E MISTURAS DE BIODIESEL B5 E B4

Foram usadas amostras de biodiesel B100 de óleo de soja, produzidas e fornecidas pelo Laboratório de Controle de Qualidade e Armazenamento de Biodiesel – UEMA e amostras de biodiesel B100 e de misturas de biodiesel B4 e B5 fornecidas pelo Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo – LAPQAP/UFMA, as quais já se encontravam de acordo com as especificações físico-químicas estabelecidas pela ANP, ver Figura 7.

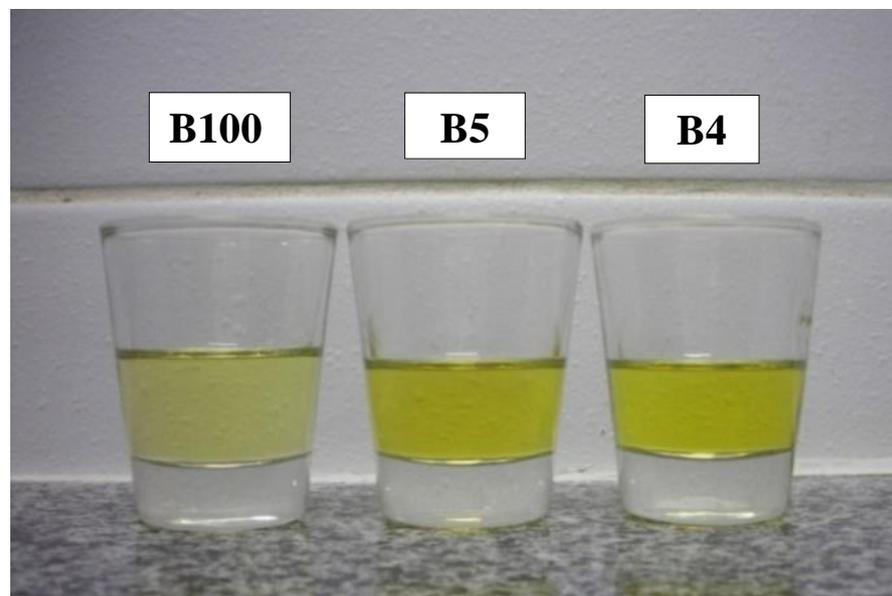


Figura 7 – Amostras de biodiesel B100 e misturas B5 e B4 de óleo de soja usadas nos ensaios de corrosividade, ensaio de imersão estático e ensaios eletroquímicos.

O processo de produção do biodiesel B100 foi por transesterificação do óleo de soja refinado (comercial) com etanol, e como catalisador, o hidróxido de sódio. A quantidade em massa utilizada para o etanol e o catalisador foi proporcional à quantidade em massa de óleo, sendo 25% e 0,8%, respectivamente.

Foi fornecido também pelo Laboratório de Controle de Qualidade e Armazenamento de Biodiesel - UEMA amostras de um biodiesel puro certificado (B100C) que serviu como parâmetro de referência por encontrar-se de acordo com os padrões estabelecidos pela ANP.

3.3 AMOSTRAS DE MICROEMULSÃO

Durante os ensaios eletroquímicos foi observado que a elevada viscosidade e a baixa condutividade das amostras B100, B5 e B4 torna o sistema altamente resistivo à aplicação das técnicas eletroquímicas, dificultando assim as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Em virtude desse comportamento foi necessário o preparo de amostras de B100, B5 e B4 sob a forma de microemulsão, a qual confere maior condutividade elétrica e menor viscosidade ao sistema. Esse comportamento foi observado por Souza et al, (2013) e Silva et al, (2007).

Com isso, foram preparadas amostras microemulsionadas com base no trabalho de Martiniano (2009), que otimizou um procedimento para a microemulsão de biodiesel. Uma mistura de três componentes (biodiesel, propan-1-ol, ácido nítrico) foi utilizada para o preparo da microemulsão de biodiesel após vários testes de proporcionalidade dos volumes dos três componentes, para ser avaliada por técnicas eletroanalíticas.

Logo para o preparo das microemulsões foram utilizados como reagentes: ácido nítrico (0,01 mol/L) e propan 1-ol e biodiesel B100, misturas de biodiesel B5 e B4 de óleo de soja. A microemulsão foi preparada adicionando-se 1,5 mL de biodiesel a 4 mL de solução de HNO₃ (0,01 mol/L) sob agitação durante 5 minutos. Em seguida adicionou-se 8 mL de propanol também sob agitação leve e constante durante 5 minutos (MARTINIANO, 2009).

3.4 ENSAIO DE CORROSIVIDADE AO COBRE

Esse ensaio foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito corrosivo das amostras B100, B5 e B4, através das laminas de cobre. O ensaio foi realizado conforme a Norma ASTM D130 e a ABNT NBR 14359, que consiste em submeter uma lâmina de cobre, previamente polida, no combustível a 50 °C, durante 3 h. Decorrido esse período de ensaio, as lâminas de cobre são retiradas do combustível, secas com papel de filtro quantitativo e sua coloração é comparada às lâminas do conjunto padrão da ASTM, a qual apresenta diferentes graus de corrosão que varia de 1 a 4. Na Figura 8, são apresentadas as Lâminas do conjunto padrão da ASTM para comparação dos resultados de corrosão ao cobre (Fonte ASTM D130).

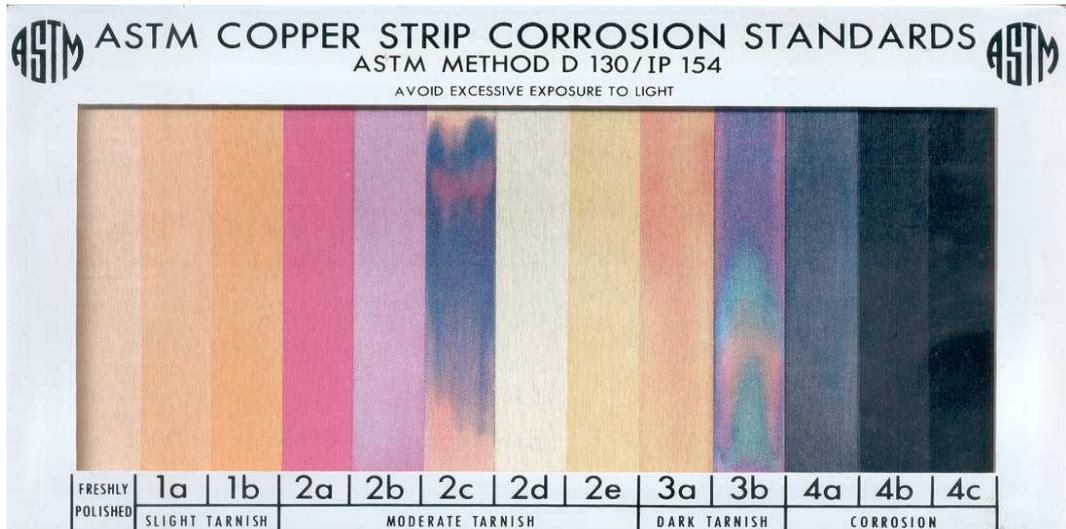


Figura 8 – Lâminas padrão ASTM para comparação dos resultados do teste de corrosividade ao cobre. (Fonte ASTM D130)

A ANP recomenda que o ensaio de corrosividade ao cobre seja normalizado pela ASTM D130, o qual é adequado para derivados do petróleo “ricos em enxofre”. Nesse ensaio, se verifica e registra fotograficamente as manchas da superfície de uma amostra de cobre (causado pelos compostos de enxofre) após contato com o biodiesel numa estufa a 50 °C.

3.5 ENSAIO DE IMERSÃO ESTÁTICO

Com a finalidade de avaliar possíveis danos gerados pela corrosão do material metálico imerso em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4 ao longo do tempo foi realizado ensaio de imersão estático com as lâminas de cobre e aço.

Após o tratamento das lâminas de ensaio do cobre e aço, e caracterização superficial no microscópio ótico, deu-se início aos ensaios nos tempos de: 0 dia, 30 dias e 120 dias.

Para a realização desses ensaios foram utilizadas células eletroquímicas de 50 mL; nelas foram colocadas as amostras de biodiesel e misturas de biodiesel até a marca de 30 mL, cobriu-se em seguida com o filme de PVC e esperou-se o tempo pré-definido.

Na Figura 9, são apresentadas as lâminas de ensaio do cobre e aço imersas em amostras de biodiesel B100 e mistura de biodiesel B5 e B4, todos de óleo de soja.

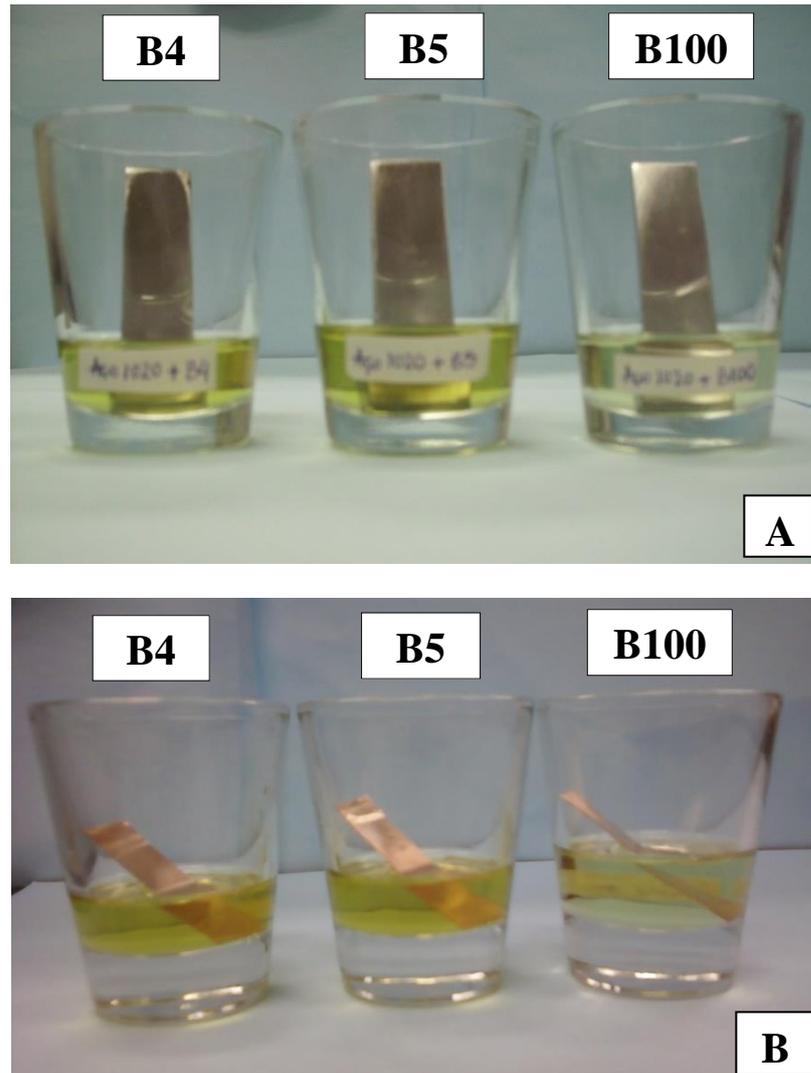


Figura 9 – Lâminas de aço carbono (A) e cobre (B) parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4.

3.6 ENSAIOS METALOGRÁFICOS

Os ensaios metalográficos consistem na caracterização de possíveis danos provocados pela corrosão ao material metálico durante o tempo de imersão estático nas amostras de biocombustíveis.

A caracterização do efeito das amostras B100, B5 e B4 nas lâminas de aço carbono e cobre, procedeu-se da seguinte maneira: após 120 dias de imersão as lâminas metálicas foram retiradas dos recipientes, em seguida lavadas com água e sabão, depois com água destilada para evitar que restos de combustível interferissem nas imagens, posteriormente foram secas e levadas ao microscópio ótico, onde foi possível observar os danos causados

pela corrosão na superfície do material decorrente ao tempo de imersão em biodiesel e misturas.

3.7 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

As medidas de potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados usando um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (Eco Chemie), Mod PGSTAT30, conjugado a um analisador de frequência FRA 4.9, ver Figura 10.



Figura 10 – Arranjo do Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (Eco Chemie), Mod PGSTAT30, conjugado a um analisador de frequência, FRA 4.9 utilizado nos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Também foram realizadas algumas medidas de impedância eletroquímica utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato da EG & Princeton Applied Research, modelo 273A, conjugado a um analisador de frequência, Solartron modelo 1250. Essas medidas foram realizadas apenas com a amostra B100 e a amostra de biodiesel puro certificado (B100C).

As lâminas de aço foram submetidas a ensaios de OCP e EIE em amostras de biodiesel B100, misturas de biodiesel B5, B4 e microemulsões com B100, B5 e B4, sendo que todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, 26 ± 2 °C.

Utilizou-se amostras microemulsionadas em virtude da dificuldade do sinal de resposta na interface aço/combustível, em decorrência da impossibilidade de avaliar a corrosão do aço carbono bem como o efeito corrosivo das amostras de combustível.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas usando-se um sinal com

frequência variando entre 2 mHz e 100 kHz, com amplitude de perturbação 10 e 30 mV (rms) em potencial de circuito aberto. Essas medidas de OCP e EIE, foram feitas utilizando-se uma célula eletroquímica de vidro contendo o eletrodo de trabalho (aço carbono), um contra eletrodo retangular de platina (Pt) e um eletrodo saturado de calomelano como eletrodo de referência (SCE – *Saturated Calomel Electrode*). Na Figura 11 é apresentado o modelo da célula eletroquímica de vidro usada nos ensaios eletroquímicos.

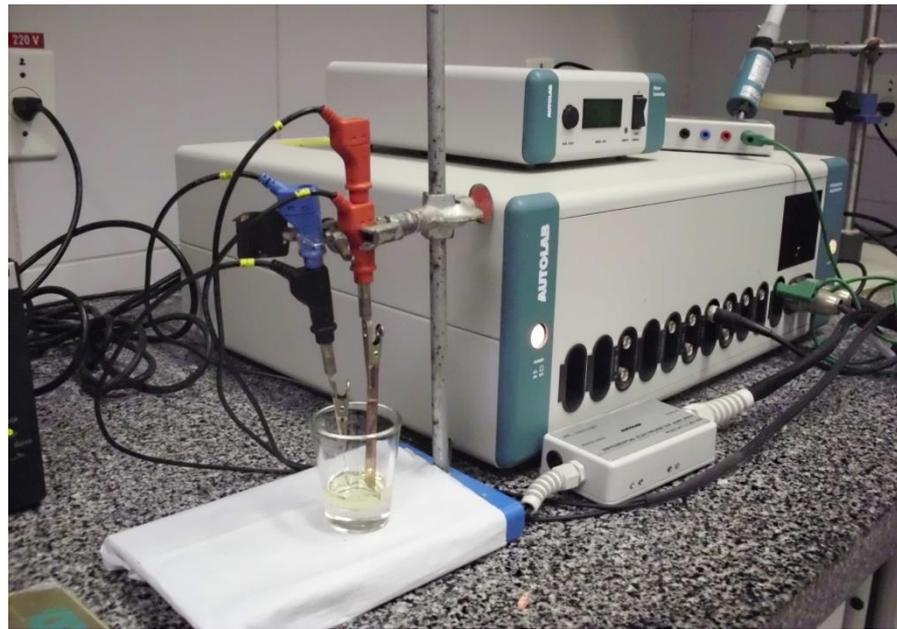


Figura 11 – Configuração de célula eletroquímica usada no sistema eletroquímico para as medidas de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica.

Foram realizadas algumas medidas de impedância eletroquímica com o biodiesel B100 certificado (B100C), por encontrar-se conforme os padrões estabelecidos pela ANP. Tais medidas foram realizadas com o objetivo de encontrar as melhores condições de trabalho, visto que a corrosividade do biodiesel é, normalmente, associada à presença dos ácidos graxos livres, álcool, água (teor de umidade) e (glicerina livre).

As medidas de impedância eletroquímica foram feitas antes e durante o tempo de imersão. Após a realização das medidas de EIE foi feito o acompanhamento da superfície das lâminas de ensaio do aço carbono com o objetivo de evidenciar o efeito corrosivo das amostras de B100, B5 e B4. Esse procedimento foi realizado com os tempos de 0 dia, 30 dias e 120 dias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CORROSIVIDADE AO COBRE

Após o ensaio de corrosividade ao cobre, as lâminas foram inspecionadas quanto à evidência de manchas ou corrosão, comparando as lâminas de ensaio com as lâminas do conjunto padrão ASTM (Figura 8), definindo assim o grau de corrosividade do biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4. Na Tabela 3, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de corrosividade ao cobre.

Tabela 3 – Resultados de corrosividade ao cobre, obtidos para as amostras de B100, B5 e B4.

AMOSTRAS	CORROSIVIDADE AO COBRE, 3h a 50 °C
B100	1
B5	1
B4	1

Com base na Tabela 3, observa-se que os resultados obtidos foram iguais a 1 para tais amostras, o que nos permite dizer que as amostras de biodiesel B100 e as misturas de biodiesel B5 e B4, estão de acordo com o padrão de corrosividade estipulado pela Resolução nº 14 de 2012 da ANP, que tem como valor limite 1 (um), para esta análise.

4.2 ENSAIO DE IMERSÃO ESTÁTICO

Diante dos resultados obtidos nos ensaios de corrosividade ao cobre, onde os valores apresentados pelas amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4 estavam de acordo com o padrão de corrosividade estipulado pela Resolução nº 14 de 2012 da ANP, optou-se por submeter as lâminas de cobre e aço carbono às amostras de biodiesel e misturas de biodiesel por um período maior de tempo de imersão com a intenção de verificar a corrosão desses materiais metálicos.

Nas Figuras 12, 13 e 14, são apresentados os resultados obtidos do ensaio de imersão estático das lâminas de cobre em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, durante o tempo de 0 dia, 30 dias e 120 dias.

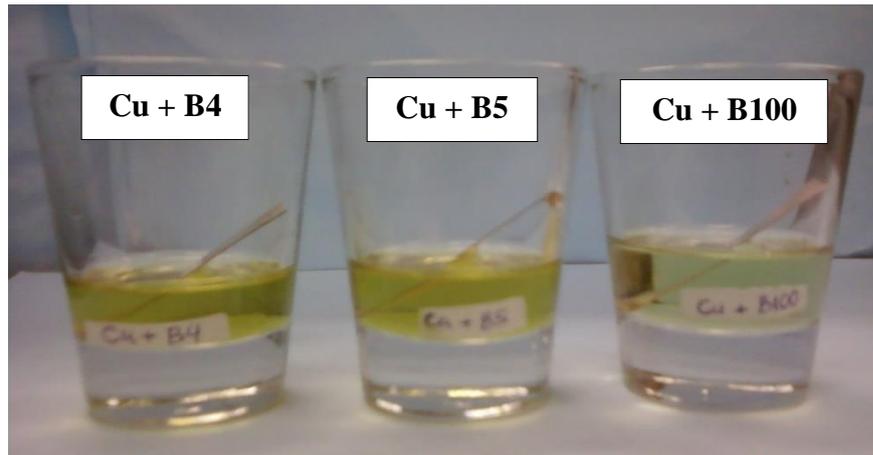


Figura 12 – Lâminas de cobre parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, durante 0 dia.

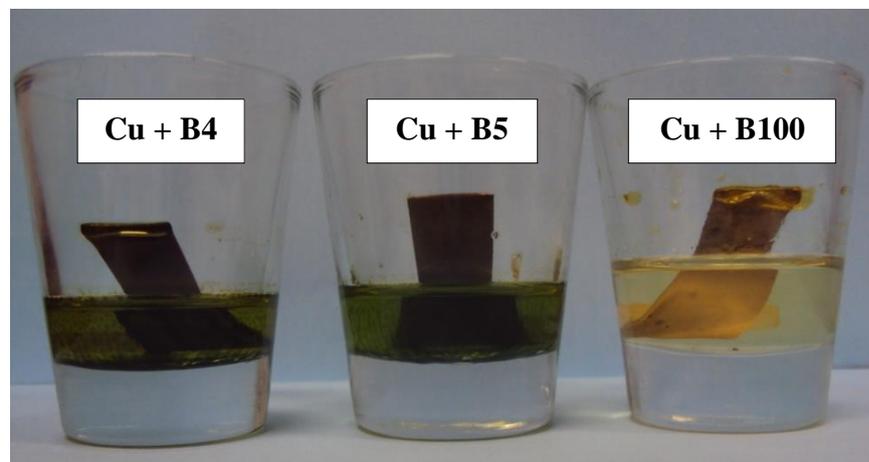


Figura 13 – Lâminas de cobre parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 30 dias.

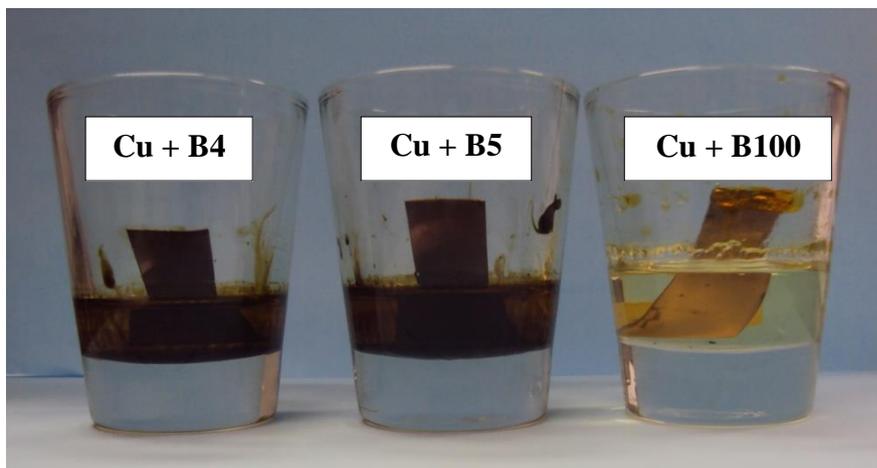


Figura 14 – Lâminas de cobre parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 120 dias.

Observa-se que nas Figuras 13 e 14, ocorreu uma mudança na coloração das amostras de biodiesel e misturas de biodiesel após os períodos de 30 e 120 dias. Segundo Huang et al. (2003), a variação da cor é um indicador da transformação do cobre em diferentes espécies com diferentes estados de oxidação, os quais são influenciados por fatores externos, tais como: temperatura e concentração de oxigênio.

Essa mudança de coloração pode estar associada à oxidação do Cu^0 a Cu^{2+} , levando essas amostras a uma coloração inicial esverdeada seguida de uma coloração mais escura no decorrer do tempo de contato com as amostras, indicando que gradativamente, o íon Cu^{2+} foi formado e se misturou nessas amostras. Esse comportamento também foi verificado por Fazal et al., (2010), Haseeb et al., (2011) e Ballester et al (2010).

Segundo Mankowski et al (1997), o cobre na presença de oxigênio, forma produtos de corrosão ricos em CuO , CuCO_3 e Cu_2O , sendo que a camada interna é formada por Cu_2O , seguida pela camada mais externa constituída de CuO/CuCO_3 . Esse fato pode explicar a oxidação direta do Cu^0 a Cu^{2+} , podendo ter ocorrido oxidação somente na superfície das lâminas de cobre durante o tempo de ensaio, uma vez que as mesmas estavam parcialmente imersas. Logo a coloração escura dos produtos de corrosão sob a lâmina de cobre, apresentados na Figura 15, pode estar associada ao CuO/CuCO_3 . Esse fato foi observado por Haseeb et al., (2010) e Fazal et al., (2010), que constaram que na superfície do cobre quando imerso em biodiesel forma-se predominantemente o CuCO_3 de coloração esverdeada.

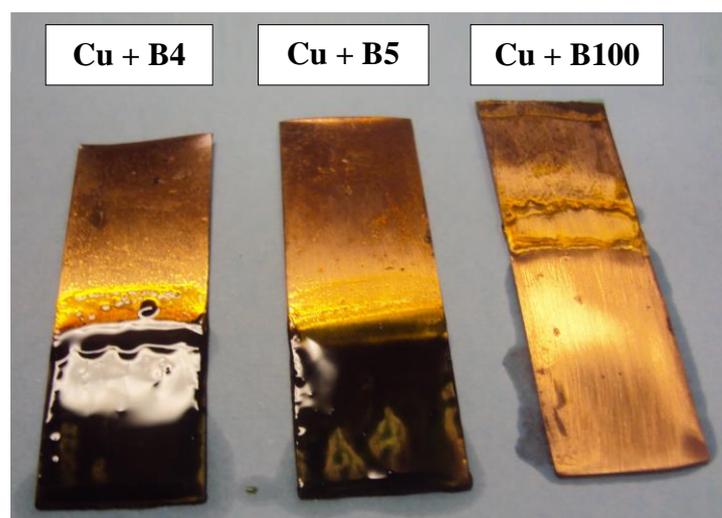


Figura 15 – Lâminas de cobre após o tempo de 120 dias de imersão parcial em amostras de biodiesel B100 e misturas de B4 e B5 de óleo de soja.

A observação visual feita nas lâminas de cobre indicou que o mesmo sofreu corrosão ao longo do tempo de contato com mais intensidade para as amostras B4 e B5 do que na amostra B100, o que pode ser constatado na Figura 16 (após 120 dias), onde é apresentado o produto da corrosão presente nessas amostras evidenciando a perda de massa desse metal.

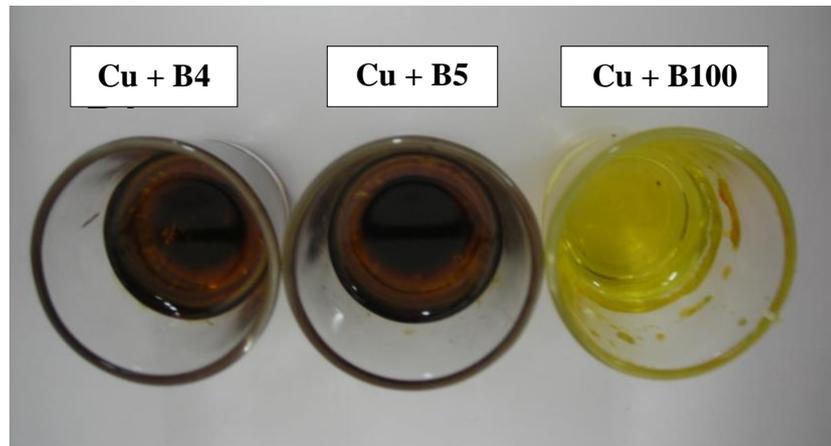


Figura 16 – Cor e aspecto das amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5, após 120 dias em contato com as lâminas de cobre.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados obtidos nos ensaios de perdas de massa para as lâminas de cobre imersas nas amostras de B4, B5 e B100. Os valores obtidos confirmam o resultado acima, ou seja, uma maior perda de massa para as lâminas imersas nas misturas de biodiesel.

Tabela 4 – Resultados obtidos dos ensaios de perdas de massa para as lâminas de cobre imersas nas amostras de B4, B5 e B100.

AMOSTRAS	Cu (B4)	Cu (B5)	Cu (B100)
Massa inicial média (g)	1,3540	1,2633	1,3569
Massa final média (g)	1,3108	1,2391	1,3446
Perda de massa média (g)	0,0432	0,0242	0,0123

Nas Figuras 17, 18 e 19, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de imersão com as lâminas de aço carbono em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, durante os tempos de 0 dia, 30 dias e 120 dias.

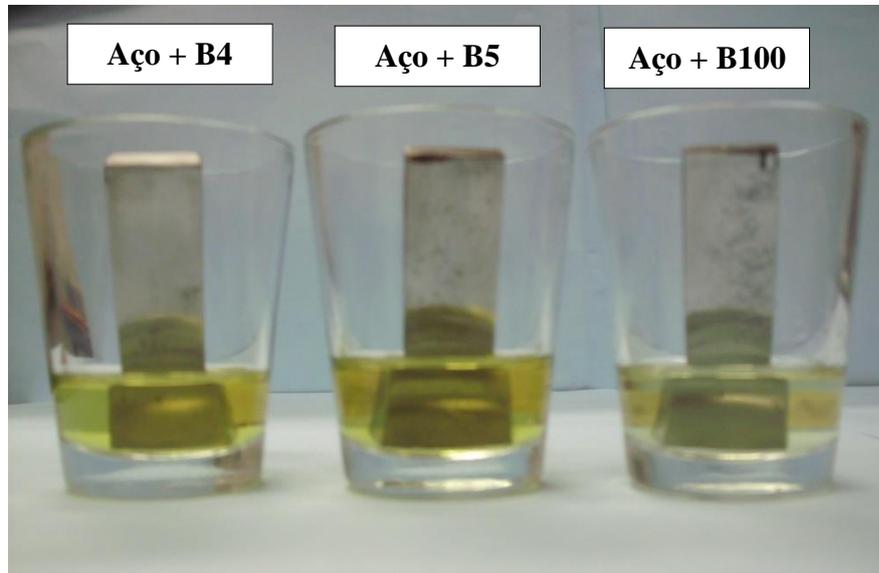


Figura 17 – Lâminas de aço carbono parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 0 dia.

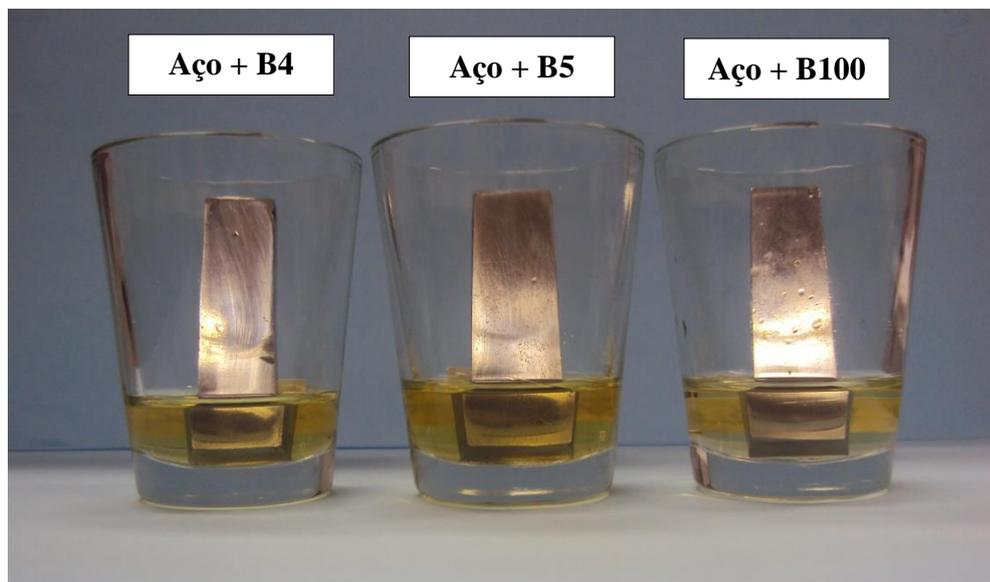


Figura 18 – Lâminas de aço carbono parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 30 dias.

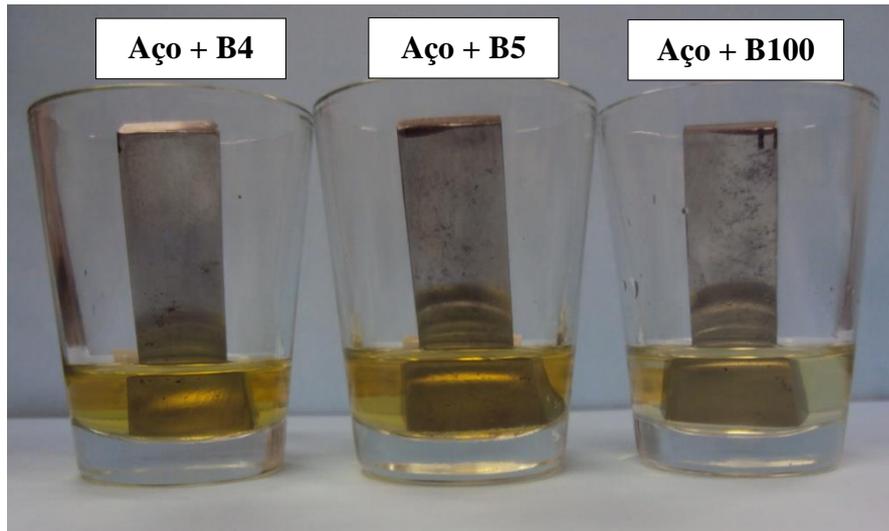


Figura 19 – Lâminas de aço carbono parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 120 dias.

A Figura 20 mostra o estado superficial das lâminas de aço carbono após 120 dias de imersão.

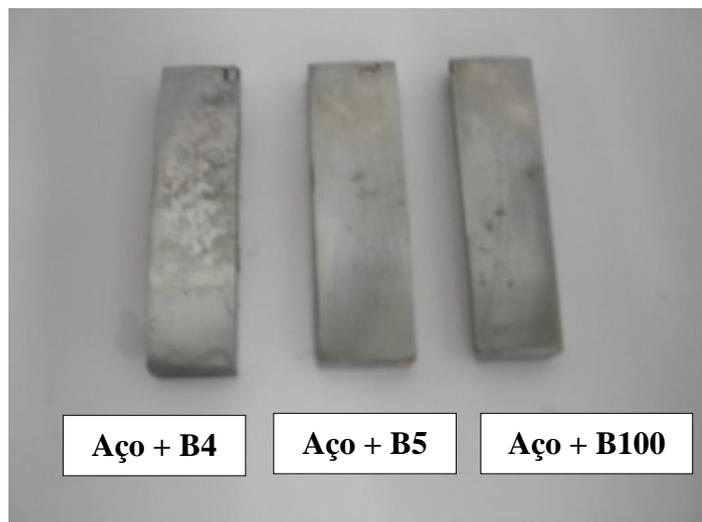


Figura 20 – Lâminas de aço carbono após o tempo de 120 dias de imersão parcial em amostras de biodiesel B100 e misturas de B4 e B5 de óleo de soja.

Nota-se que estas lâminas não sofreram alterações significativas em sua superfície quando em contato com as amostras de biodiesel e misturas de biodiesel. Esses resultados estão de acordo com Fazal et al., (2010) e Enzhu Hu et al, (2012). Esses pesquisadores estudaram as características da corrosão do aço carbono e aço inox quando em contato com diesel e com biodiesel de palma, afirmando que o biodiesel é mais agressivo aos metais que o diesel, e que o cobre é mais suscetível à corrosão que o aço.

Já com relação à coloração e aspecto das amostras de biodiesel B100 e misturas B4 e B5 após contato com as lâminas de aço são apresentadas na Figura 21. Observa-se que essas amostras não sofreram nenhuma modificação em sua coloração, porém foi constatado no fundo do recipiente um precipitado amarelado nas misturas B5 e B4, que provavelmente seja produto da oxidação dessas amostras, o mesmo é constatado com a amostra de B100. Esse fato foi verificado por Diaz-Ballote et al. (2009), onde afirmam que a corrosão de metais em biodiesel está intimamente relacionada ao grau de pureza desse biocombustível.

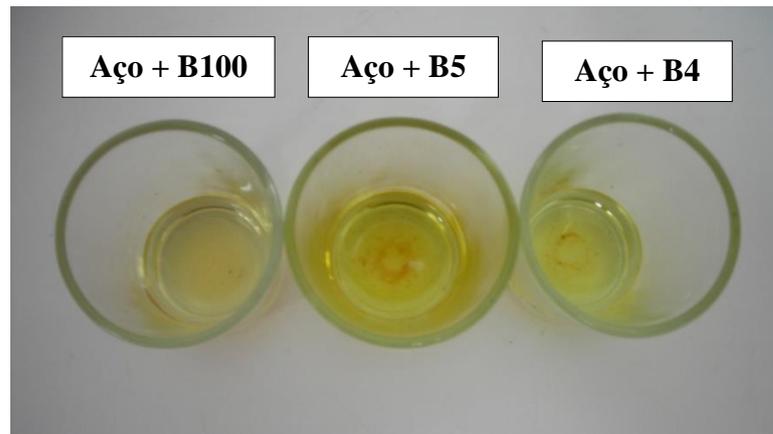


Figura 21 – Cor e aspecto das amostras de Biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5, após 120 dias de contato com as lâminas de aço carbono.

Esse comportamento está de acordo com a literatura, Maru et al. (2009) e Kaul et al. (2007) afirmam que a corrosividade do biodiesel também depende da matéria-prima de sua origem. Como consequência, as diferenças na composição química, principalmente em relação ao grau de insaturação, leva aos processos de degradação e formação de produtos com distintos graus de corrosividade.

Kaul et. al. (2007), afirmam que os materiais metálicos, tais como bronze, latão, cobre, zinco, chumbo, e estanho estão entre os metais que podem se oxidar em diesel ou biodiesel e criar sedimentos, enquanto que o aço têm sido reportado como material compatível com o biodiesel e que não é corroído.

Na Tabela 5 são mostrados os resultados obtidos nos ensaios de perdas de massa para as lâminas de aço imersas nas amostras de B4, B5 e B100. Os valores obtidos são considerados desprezíveis, confirmando os resultados acima.

Tabela 5 – Resultados obtidos dos ensaios de perdas de massa para as lâminas de aço imersas nas amostras de B4, B5 e B100.

AMOSTRAS	Aço (B4)	Aço (B5)	Aço (B100)
Massa inicial média (g)	6,4526	6,6730	7,4239
Massa final média (g)	6,4500	6,6709	7,4227
Perda de massa média (g)	0,0027	0,0023	0,0013

4.3 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓTICA DAS LÂMINAS DE COBRE E AÇO CARBONO

Após o tempo de imersão, foram levantadas as micrografias da superfície das lâminas de cobre e aço que estavam em contato com as amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4, com a finalidade de avaliar e caracterizar possíveis danos gerados por essas amostras para o tempo de 120 dias. Estas micrografias podem ser observadas na Figura 22.

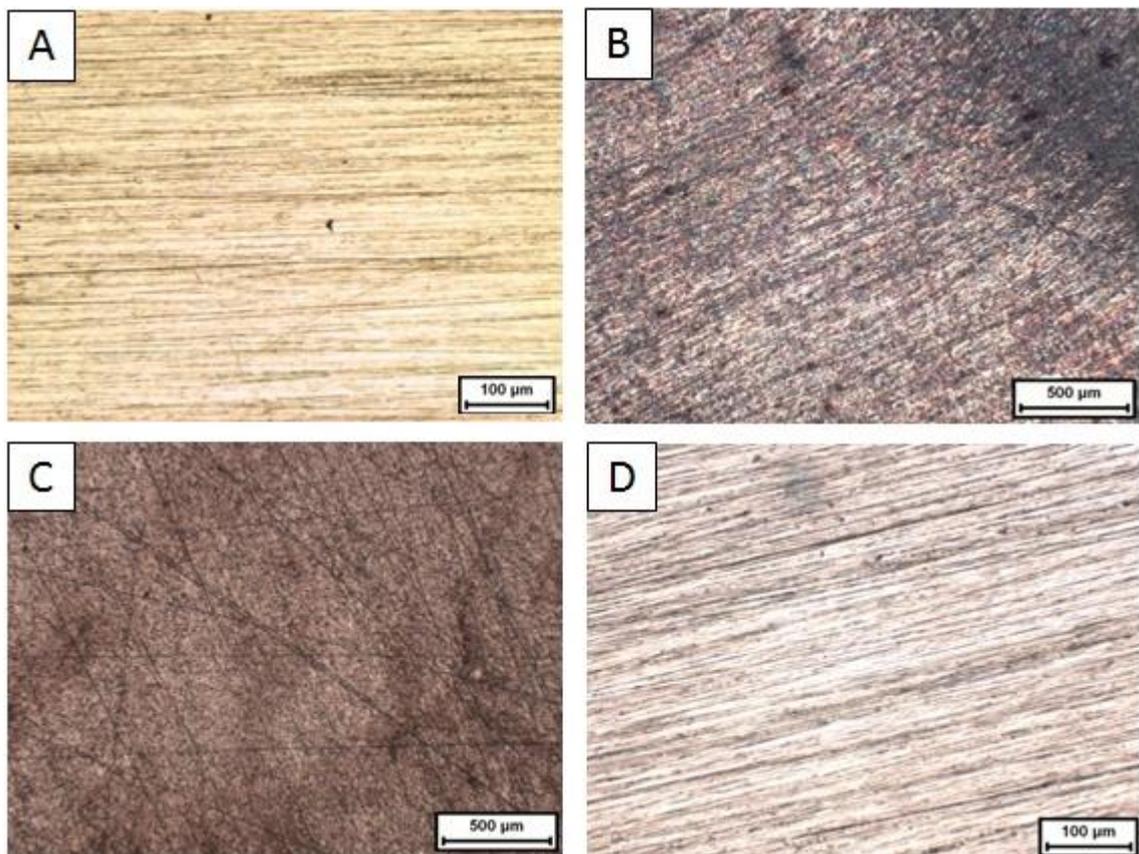


Figura 22 – Fotos da superfície das lâminas de cobre. A) antes da imersão; B) após 120 dias de imersão em B4 e C) após 120 dias de imersão em B5. D) após 120 dias de imersão em B100.

Como era de se esperar, o cobre se mostrou o mais alterado em relação ao estado inicial, sua coloração apresentou mudança, ficando bastante manchado, com diferentes cores e regiões mais escuras. Na análise no microscópio foi possível ver, ainda, buracos e manchas, ver Figura 22B e 22C.

Observou-se também na Figura 22B e 22C, que após 120 dias de imersão, o cobre sofreu alterações quando em contato com as amostras de B4 e B5, apresentando mudanças de coloração em sua superfície, quando comparado com a Figura 22A, antes da imersão nessas amostras. Com relação ao cobre em contato com a amostra de biodiesel B100, poucas mudanças são observadas na superfície do metal. Esse comportamento também foi relatado por Fazal et al., 2010; Haseeb et al., 2010 e Mankowski et al., 1997.

Através da análise visual e da análise das imagens no microscópio óptico, foi observado que as lâminas de aço em contato com as amostras de biodiesel e misturas de biodiesel sofreram algumas alterações, tais como, mudança de coloração e a presença de pequenos pontos pretos na superfície da lâmina (Figura 23B e 23C).

Visto que as amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4 não apresentaram alterações significativas após 120 dias quando em contato com as lâminas de aço, e sabendo que o mesmo quando em contato com o oxigênio do ar reage de forma rápida, sofrendo oxidação e formando uma camada de óxido; conclui-se que essa modificação na superfície do metal indica que esse material foi mais suscetível à oxidação atmosférica que ao contato com as amostras, Figura 23. Tais fatos foram observados por Masjubi et al., (2010), onde os autores afirmam que o cobre e ligas de cobre são mais propensas à corrosão pelo biodiesel, em comparação com ligas ferrosas.

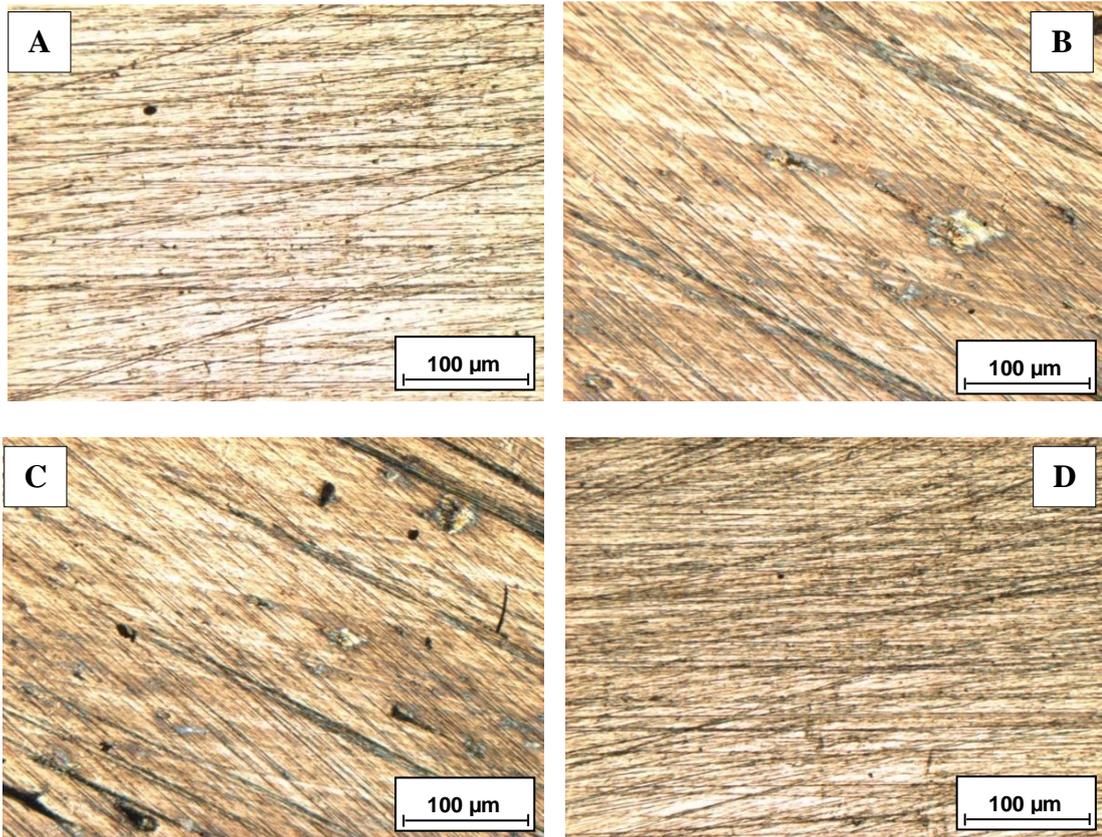


Figura 23 – Fotos da superfície das lâminas de aço. A) sem imersão, B) após 120 dias de imersão em B4, C) após 120 dias de imersão em B5 e D) após 120 dias de imersão em B100.

4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE OCP E EIE

4.4.1 Medidas de OCP para o aço em amostras de B100, B5, B4 e Microemulsões com B100, B5 e B4

Na Figura 24 são apresentadas as curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço em amostras de B100, B5 e B4.

Na amostra de B100, observa-se uma variação do potencial do aço para valores positivos ao longo do tempo de 0,20 V/ECS, os valores de potencial indicam um comportamento relativamente mais nobre do aço nessa amostra. Tal fato foi observado por Gallina et al., 2010. Tal pesquisador ao fazer um estudo da corrosão do aço e cobre em biodiesel lavado com diferentes soluções ácidas (ácido acético, oxálico, cítrico e ascórbico) ressalta que é importante ter cuidado com o ácido empregado na lavagem do biodiesel, pois pode haver a formação de complexos.

Já nas amostras B5 e B4, observa-se uma variação do potencial do aço para valores positivos que adquire um valor quase estacionário de 0,10 V/ECS de maneira que o potencial do aço tende a permanecer constante como em todas as amostras ao longo do tempo de 30 minutos de estabilização.

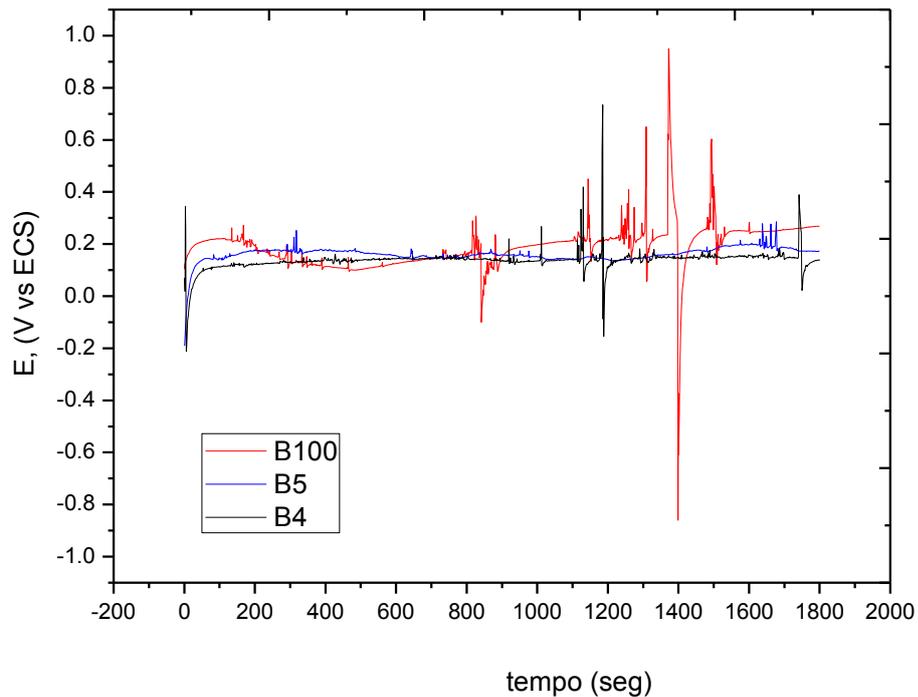


Figura 24 – Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, obtidas para o aço carbono em amostras de B100, B5 e B4.

Já na Figura 25, são apresentadas as curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo obtidas para o aço carbono em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4. Observa-se inicialmente uma variação do potencial do aço para valores negativos nas amostras de MEB100, MEB5 e MEB4. É observado também que, o potencial do aço nas amostras revelaram comportamentos semelhantes durante os primeiros instantes de imersão, e após alguns minutos de imersão, o potencial do aço tende a estabilizar-se nas amostras MEB100, MEB5 e MEB4.

Comparando os potenciais do aço nas amostras de B100, B5 e B4, verificou-se que o B5 e B4 se mostraram levemente mais agressivos na corrosão do aço (Figura 24). Já para as amostras MEB100, MEB5 e MEB4 apresentado na Figura 25, o potencial de circuito aberto do aço, apresentou valores negativos em relação às amostras não microemulsionadas, tal comportamento indica que as reações de oxidação do metal

estão se sobrepondo às de redução (GENTIL, 1996; WOLYNEC, 2003). Entretanto não foi observado nenhum processo de corrosão generalizada no aço durante e após os testes de potencial de circuito aberto com as amostras de B100, B5, B4 e MEB100, MEB5 e MEB4.

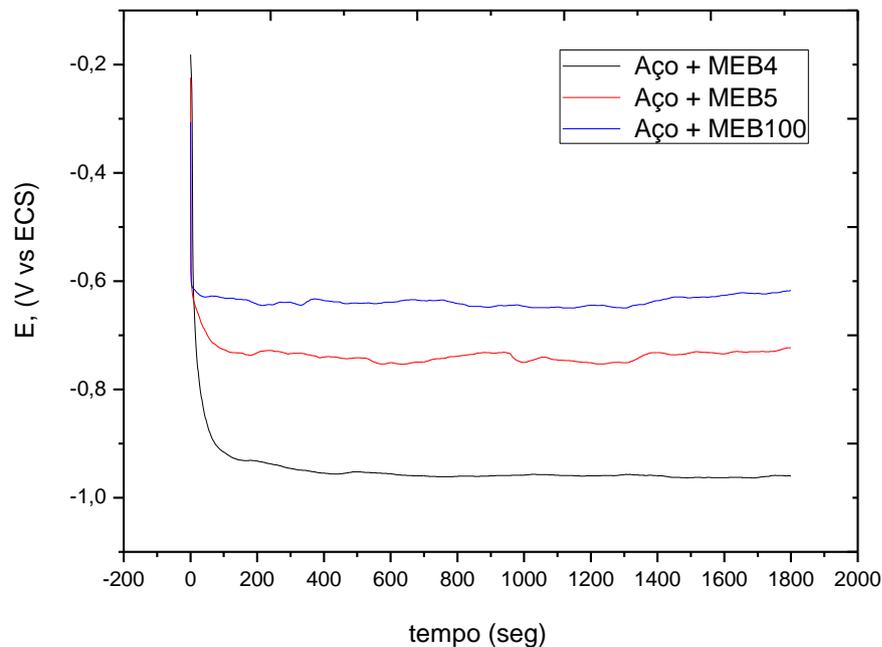


Figura 25 – Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, obtidas para o aço carbono em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4.

4.4.2 Melhores condições de obtenção dos resultados de EIE

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados, respectivamente, o diagrama da variação do $\log |Z|$ versus \log da frequência (Hz) e o diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs \log da frequência (Hz), com amplitude de 10 mV (rms), obtidos para o aço carbono em amostras de B100, B4 e B5. Observa-se nestas figuras, que devido à alta resistividade do meio não foi possível obter uma linearidade de resposta do sistema, principalmente para o diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs \log . da frequência (Hz) na Figura 27.

Nos estudos realizados por Aquino (2012), a mesma relata que, em meios condutores, normalmente se utiliza uma perturbação pequena (10 mV) de potencial e isto garante a linearidade de resposta do sistema e medidas sem ruído, principalmente em baixas frequências. A pesquisadora afirma também que, para meios mais resistivos,

o uso de baixas amplitudes de perturbação pode levar a medidas com muita flutuação (ruído) em frequências baixas, como observados nas Figuras 26 e 27.

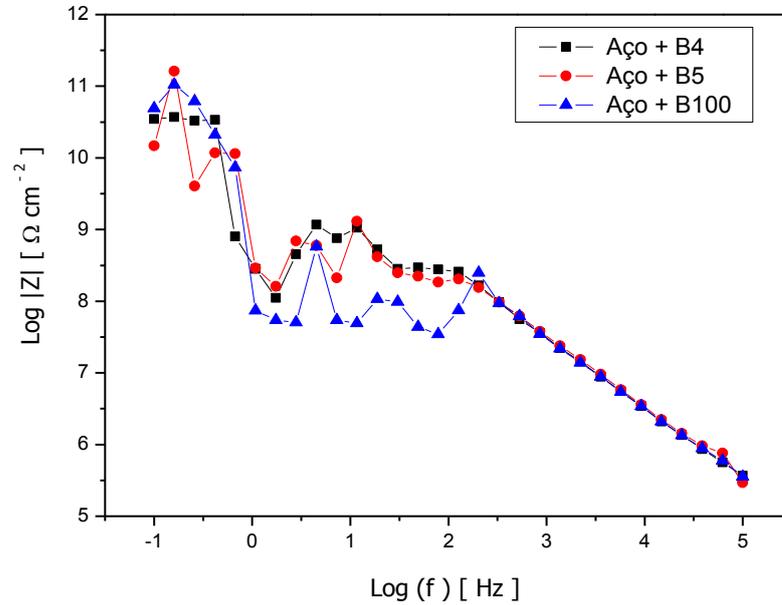


Figura 26 – Diagrama da variação do $\log |Z|$ vs log. da frequência (Hz) obtidos para o aço em amostras de B100, B5 e B4, com 10 mV (rms) de amplitude.

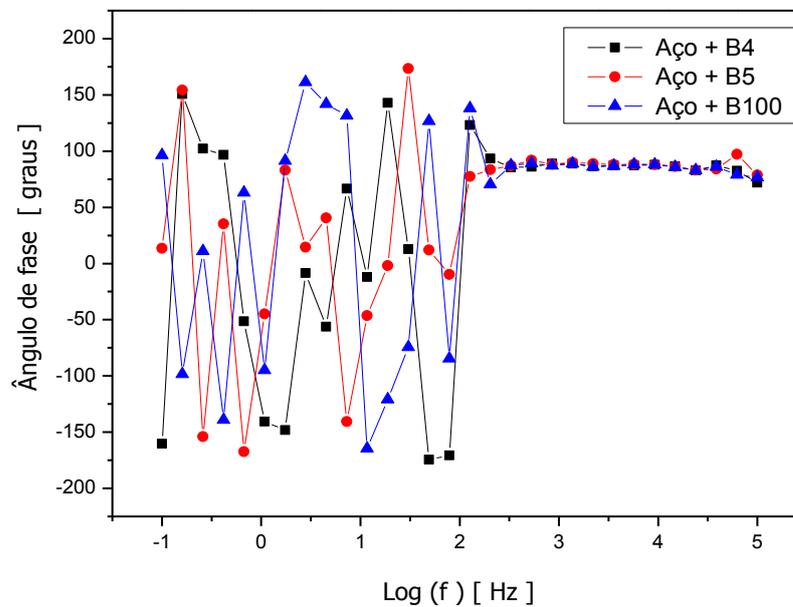


Figura 27 – Diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs log. da frequência (Hz), obtidos para o aço em amostras de B100, B5 e B4, com 10 mV (rms) de amplitude.

Inicialmente acreditava-se que os resultados de impedância eletroquímica obtidos estavam relacionados com o tempo de imersão, logo foram realizadas medidas

de EIE ao longo do tempo. Porém os resultados de impedância eletroquímica obtidos para o aço em amostras de B100, B5 e B4 com o tempo de imersão de 0, 30 e 120 dias apresentaram também uma variação pouco significativa nos valores de $\log |Z|$ e ângulo de fase (θ) em função do \log da frequência (Hz), com amplitude de 30 mV (rms). Desse modo, o aço não apresentou coerência na alteração da cinética de interação do metal com o tempo de imersão, como são observados nas Figuras 28, 29 e 30.

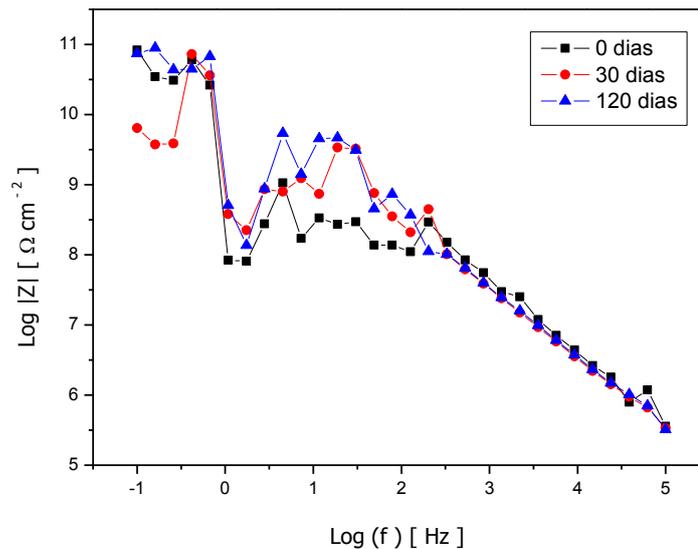


Figura 28 – Diagrama da variação do $\log |Z|$ vs \log . da frequência (Hz) obtidos para o aço imerso em amostra de B4 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV (rms) de amplitude.

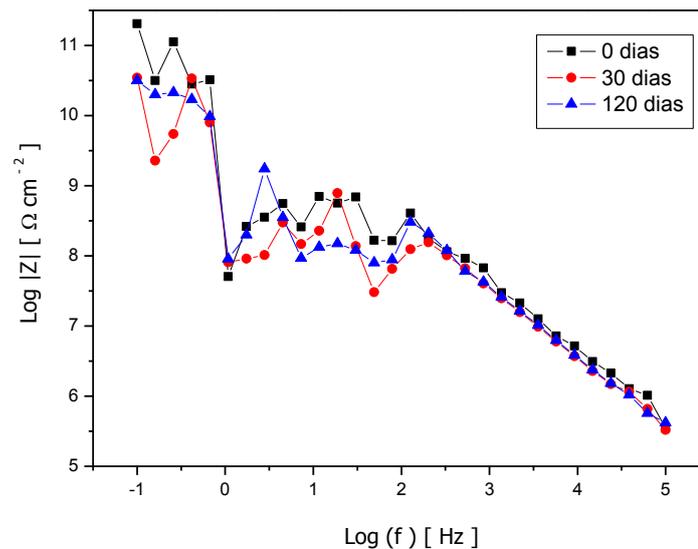


Figura 29– Diagrama da variação do $\log |Z|$ vs \log . da frequência (Hz) obtidos para o aço imerso em amostra de B5 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV (rms) de amplitude.

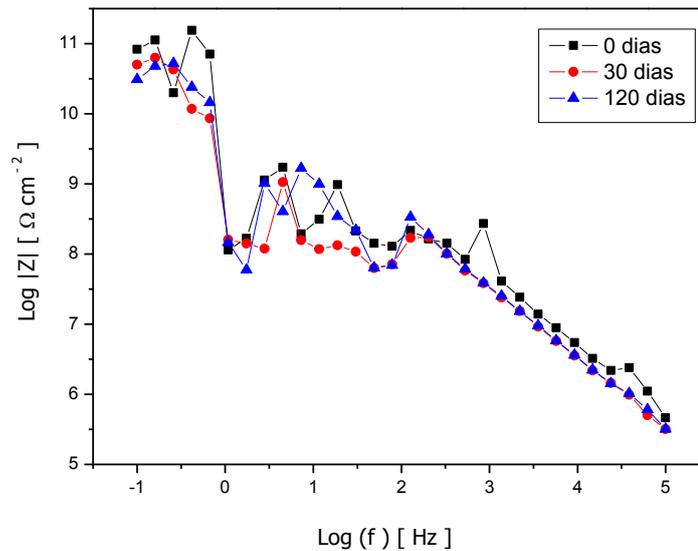


Figura 30– Diagrama da variação do $\log |Z|$ vs \log . da frequência (Hz) obtidos para o aço imerso em amostra de B100 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV (rms) de amplitude.

Tais comportamentos foram também observados por Aquino (2012), a pesquisadora afirma que não é possível distinguir a resistência à corrosão de diferentes metais em biodiesel usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em uma célula de três eletrodos comum, com área exposta do eletrodo de trabalho de 1 cm^2 , amplitude de perturbação de 30 mV.

Dessa forma, à avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica do efeito corrosivo do biodiesel puro e misturas em aço, estudo do presente trabalho, só foi possível ser realizada utilizando microemulsões de B100, B5 e B4 as quais apresentam menores valores de resistência. Nesse caso foi usada uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms), sendo essa a amplitude que favorece a obtenção de resultados de melhor qualidade e baixa dispersão em frequências mais baixas, a qual ocorre o estudo dos processos de transferência de carga na interface metal/combustível.

Todas as dificuldades na realização das medidas de impedância eletroquímica em meio com alta resistência ôhmica, foram observadas também por Silva et al, (2007); Silva, (2009); Santos et al., (2010) e Brossia et al., (1997). Esse pesquisadores destacam a alta resistividade do meio que dificulta as medidas eletroquímicas devido à queda ôhmica provocada pela resistência da própria solução à passagem de corrente elétrica.

4.4.3 Medidas de EIE para as amostras microemulsionadas MEB4, MEB5 e MEB100

Nas Figuras 31 e 32 são apresentados, respectivamente, o diagrama da variação do $\log |Z|$ vs \log da frequência (Hz) e o diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs \log da frequência (Hz), com amplitude de 10 mV (rms), obtidos para o aço em amostras MEB100, MEB5 e MEB4.

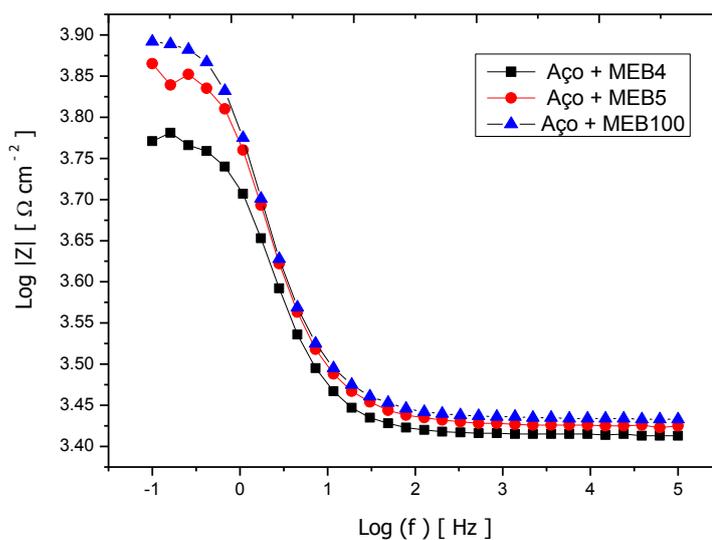


Figura 31 – Diagrama da variação do $\log |Z|$ vs \log da frequência (Hz) obtidos para o aço em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4, com 10 mV (rms) de amplitude.

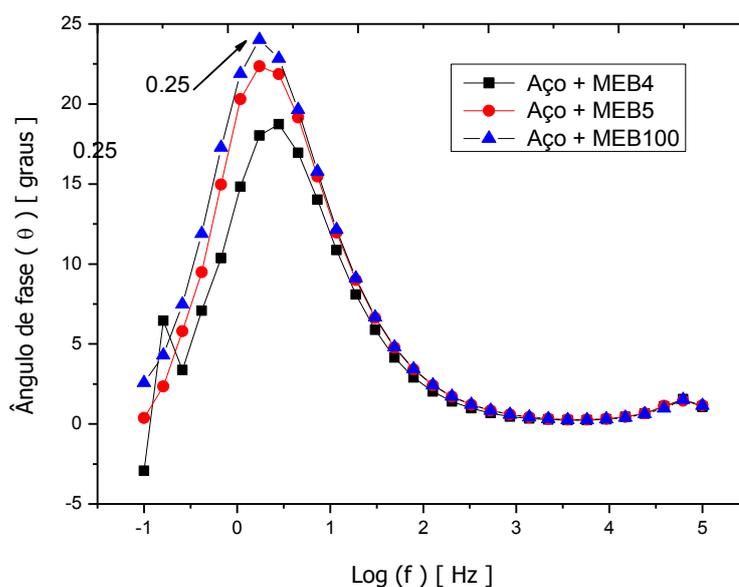


Figura 32 – Diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs \log da frequência (Hz), obtidos para o aço em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4, com 10 mV (rms) de amplitude.

Observa-se que em altas frequências (10^1 a 10^5 Hz), as amostras MEB5, MEB4 e MEB100 apresentam o mesmo comportamento, ver Figura 31. Observa-se também que o aço apresentou uma resistência à corrosão um pouco maior para a amostra MEB100 que nas amostras MEB5 e MEB4, esse resultado é observado em baixa frequência, o que pode ser comprovado pelo valor do $|Z|$ que é de aproximadamente $3,90 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ a partir da frequência 10^{-1} Hz, Figura 31 e Tabela 6.

A Tabela 6 mostra os valores do $|Z|$ obtidos a 10^{-1} Hz no sistema aço imerso nas amostras MEB100, MEB5 e MEB4.

Tabela 6 – Valores do módulo de impedância eletroquímica obtidos a 10^{-1} Hz no sistema aço carbono imerso nas amostras MEB100, MEB5 e MEB4.

MATERIAL METÁLICO	AMOSTRAS DE MICROEMULSÃO	$ Z $ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) a 10^{-1} Hz
Aço carbono	MEB100	$3,89 \times 10^3$
	MEB5	$3,87 \times 10^3$
	MEB4	$3,78 \times 10^3$

Estes resultados indicam que a reatividade do aço varia nas diferentes amostras, MEB100, MEB5 e MEB4, entretanto, o material metálico manteve-se resistente a corrosão nesse meio, o que não foi observado pelo cobre durante o ensaio de imersão em 120 dias. Esse comportamento também foi observado por Patel et al., (2012).

No que diz respeito ao diagrama da variação do ângulo de fase (θ) vs log da frequência (Hz), obtidos para o aço nas amostras MEB100, MEB5 e MEB4, com 10 mV (rms) de amplitude (Figura 32), verifica-se que a MEB100 apresentou um ângulo de fase máximo ($\theta_{\text{máx.}}$) da ordem de 25° a partir da frequência 0,2 Hz, se tornando mais resistivo, conferindo ao aço uma maior resistência à corrosão comparado a sua imersão nas amostras MEB5 e MB4.

Na Figura 33, observou-se que os diagramas de *Nyquist* para as amostras MEB100, MEB5 e MEB4 apresentaram uma forma semelhante. Contudo pode-se visualizar que o arco capacitivo para aço em MEB100 se mostra bem superior às amostras MEB4 e MEB5, implicando que o meio é menos corrosivo e mais resistente. O aumento da capacitância, durante os tempos de imersão, possivelmente ocorre devido

ao aumento da formação de um filme de óxido formado na superfície do aço, esse comportamento foi observado por Silva (2009), que em seu trabalho de pesquisa, a mesma relata que tal comportamento é devido à presença de propanol na composição das microemulsões que pode ser tão ou mais agressivo do que a água.

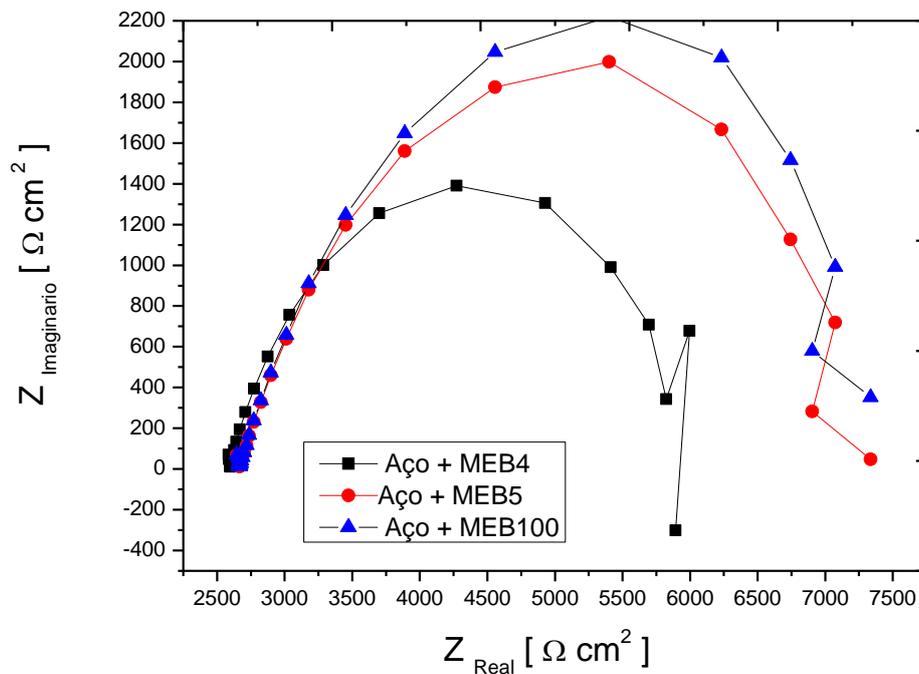


Figura 33 – Diagrama de *Nyquist* obtidos para o aço em amostras de MEB100, MEB5 e MEB4, com 10 mV (rms) de amplitude.

4.4.4 Medidas de EIE para o aço em B100 e B100C “certificado”

Esses resultados foram obtidos apenas com a amostra B100 e uma amostra de B100C “biodiesel puro certificado”, esse estudo foi realizado com a intenção de analisar melhor o comportamento do aço carbono, bem como o efeito corrosivo do B100, uma vez que durante os ensaios de corrosividade ao cobre, ensaio de imersão estático e as medidas de EIE, não foram observados o efeito corrosivo da amostras de B100 sob o material metálico. Nas Figuras 34 e 35, são apresentados os diagramas do módulo de impedância $|Z|$ e o ângulo de fase (θ), ambos em função da frequência (Hz) obtidos para o aço em amostras de B100 e B100C.

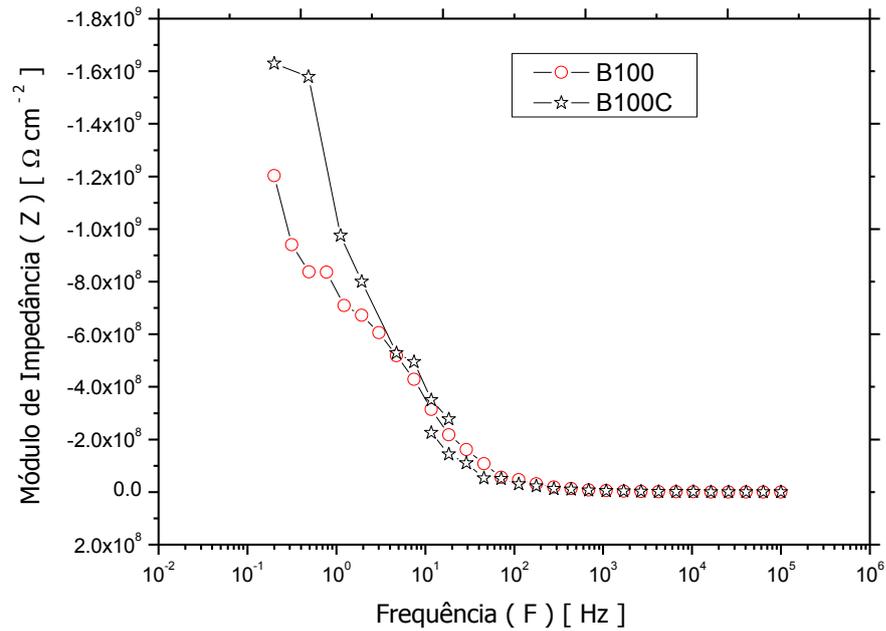


Figura 34 – Diagramas do módulo de impedância $|Z|$ em função da frequência, obtidos para o aço carbono em amostras de B100 e B100C usando amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

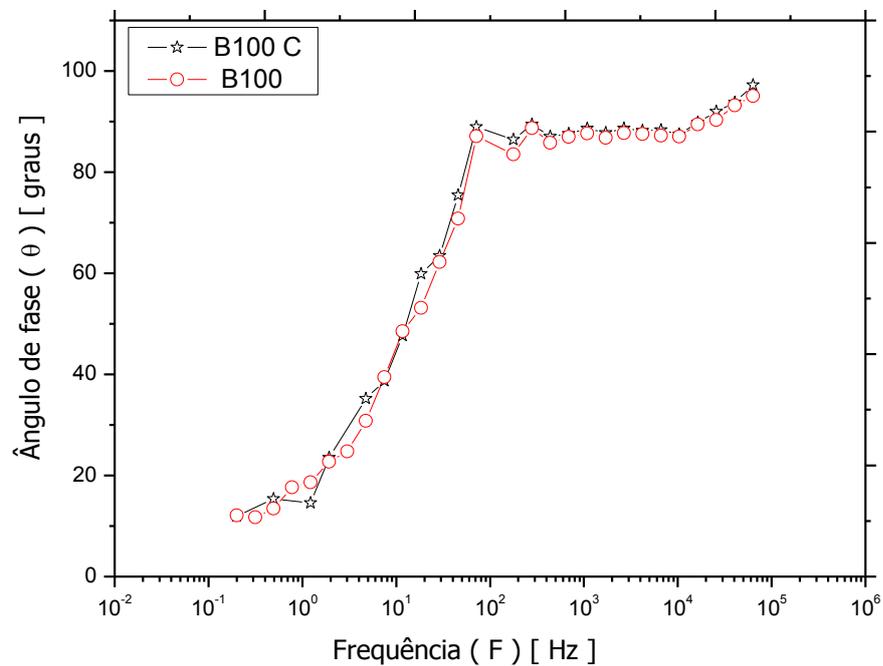


Figura 35 – Diagramas do ângulo de fase (θ) em função da frequência, obtidos para o aço carbono em amostras de B100 e B100C usando amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

Observa-se que em altas frequências ($10^2 - 10^5$ Hz), as amostras de B100 e biodiesel certificado B100C, apresentam comportamento similar, ver Figura 34 e 35.

Além disso, observa-se que o aço carbono apresentou uma resistência à corrosão um pouco maior na amostras de biodiesel certificado em relação à amostra B100, como verificado na faixa de frequência $10^{-1} - 10^0$ Hz, que também pode ser comprovado pelo valor do módulo de impedância $|z|$ e ângulo de fase (θ). Tais observações encontram-se de acordo com a literatura Kung, et al (2012) e Enzhu Hu et al, (2012).

No que diz respeito ao diagrama de fase (θ) em função da frequência (Hz) apresentado na Figura 35, verificou-se que ambos os biodieseis apresentaram o ângulo de fase máximo ($\theta_{\text{máx.}}$) da ordem de 90° a partir da frequência $f = 10^2$ Hz, além da mesma faixa de comportamento em altas frequências ($10^2 - 10^5$ Hz) como observado no diagrama do módulo de impedância $|Z|$. Já na Figura 36, observa-se que o diagrama apresenta um arco capacitivo para a frequência (100 kHz) cuja extrapolação fornece um valor de apenas $6,0 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$, demonstrando que o aço carbono possui uma resistência a corrosão na amostras de biodiesel puro B100.

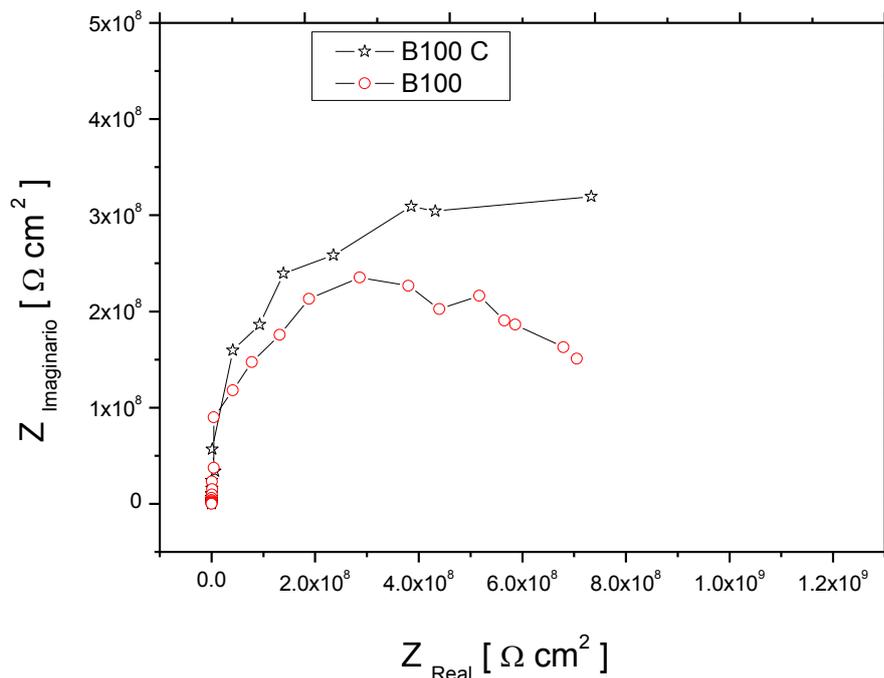


Figura 36 – Diagrama de *Nyquist* obtidos para o aço carbono em amostras de B100 e B100C após 0 dias de imersão, usando amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

5 CONCLUSÃO

Com todos os resultados dos ensaios de imersão e de análise no microscópio óptico foi possível perceber que:

- Entre o aço carbono e o cobre, este último, foi o metal que mais apresentou alteração, apresentando uma corrosão que foi facilmente detectada durante os tempos de imersão de 0, 30 e 120 dias.
- Nas lâminas de aço nas amostras de B100, B5 e B4 foi possível observar mudanças, mas não tão acentuadas quanto as do cobre. O aço apresentou regiões escuras como se fossem buracos e manchas na sua superfície, entretanto não houve mudança significativa na coloração nas amostras de biodiesel.
- No ensaio de imersão do aço foi possível perceber a diferença entre as amostras analisadas, o B100 se mostrou menos reativo que o B5 e B4, fato que pode ser observado na coloração dessas amostras, pois a cor do B100 bem como suas características físicas, variou menos ao longo do tempo do que o B5 e B4, respectivamente. Mais uma vez, o aço quase não apresentou alteração mantendo as mesmas características físicas em todos os ensaios realizados.

Nos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do aço, não foi possível a obtenção de resultados eletroquímicos satisfatórios para as amostras de B100, B5 e B4, devido à alta resistividade do meio. No entanto, foi possível obter melhores respostas de EIE aplicadas às amostras na forma de microemulsão (MEB100, MEB5 e MEB4).

A MEB4 mostrou mais alterações, foi a que apresentou maior variação do módulo da impedância, devido à ocorrência de maior corrosão no aço (nessa amostra) e também foi a que apresentou maior mudança do ângulo de fase, o que determina que também ocorreu variação no biodiesel, resultado confirmado no ensaio de imersão.

Desse trabalho fica claro que o metal que mais sofreu corrosão foi o cobre e também foi o que mais alterou os biodieseis, já o aço foi o metal mais inerte que sofreu menos corrosão. Entre os biodieseis, o B100 foi o que sofreu menos alteração.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Aumento de biodiesel na mistura com diesel traria impacto inflacionário insignificante, mostra pesquisa da FGV. 18/02/2013. Disponível em: < <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=para-imprensa&area=Mí0wLTI=&busca=&pag=2#notas> >. Acesso em: 29 mar. 2013.
- AEA – Associação de Engenharia Automotiva. **Programa de testes para uso da mistura diesel/biodiesel**. In: 10. Seminário de biodiesel do estado do Paraná, Londrina, 2003.
- 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.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Resolução nº14**, de 11/05/2012 – DOU 18/05/2012. Regulamento Técnico, nº4/2012. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 29 mar. 2013.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Resolução nº 65**, de 09/12/ 2011 – DOU 12/12/2011. Regulamento Técnico, nº8/2011. Disponível em: < http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml>. Acesso em: 29 mar. 2013.
- AOKI, I. V.; MELO, H. G. Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). São Paulo. **Meturgia e Materiais**, v. 66, p. 201-206, 2009.
- AQUINO, I. P. **Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas**. São Paulo. 243 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- BALLESTER, M.; PIGHINELLI, A. L.; FREIRE, C. M. A.; FERRARI, R.; RODRIGUES, J. R. P. Caracterização eletroquímica do biodiesel produzido a partir de diversos óleos vegetais através de EIE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Foz do Iguaçu, 2010.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods-fundamentals and applications**. John Wiley e Sons, 1980.
- BECERRA, H. Q.; RETAMOSO, C.; MACDONALD, D. D. **Corros. Sci.** vol. 42, p. 561. 2000.
- BENTO, F. M.; CAVALCANTI, E. H. S. **Implicações da adição de 5% de biodiesel na qualidade do óleo diesel**. 09/10/2012. Disponível em <<http://www.cntdespoluir.org.br/Paginas/Artigos.aspx?n=7>> Acesso em: 10 abr. 2013.
- BENTO, F. M.; VISCARDI, S.L.R.; DARODA, R. MENENDEZ, A.G. CAMARGO, F.A.O.; GAYLARDE, C.C. Suscetibilidade do Óleo Diesel com 2 e 5% de biodiesel á contaminação microbiana durante a estocagem. **Revista Biodiesel**, São Paulo, v. 4, p. 24-26, 2006.

BENVENUTTI, L. H. Visão da OEM – Qualidade – Especificação – Programa de testes para o uso de misturas diesel/biodiesel. Ford Motor Company. Salvador, 2005.

BONNEL, K.; LE PEN, C.; PEBERE, N. EIS Characterization of protective Coatings on Aluminum Alloys. **Anais do EIS 98**, RJ, Brasil, p.210-212, 1998.

BRASIL é um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel. **Via Certa**. Natal/RN, 01/03/2013. Disponível em <<http://www.viacertanatal.com/2013/03/brasil-e-um-dos-maiores-produtores-e.html>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

BROSSIA, C. S.; KELLY, R. G. Organic liquids. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Corrosion tests and standards**. Philadelphia: ASTM, 1995. p. 372-379.

BÜCKER, F.; SANTESTEVAN, N.A., ROESCH, L.F.; JACCQUES, R.J.S.; PERALBA, M.C.; CAMARGO, F.A.O.; BENTO, F.M. Impact of Biodiesel on Biodeterioration of Stored Brazilian Diesel Oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.65, p 172-178, 2011.

BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; GIRALDI, T. R.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; **J. Phys. Chem. B**, 107, 8878, 2003.

CANDEIA, R. A. et. al. *Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Álcoois*. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, v. 1. **Livro de Resumos**. Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, v. 1, p. 169- 174, Brasília, 2006.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. João Pessoa. 150f. Tese (Doutorado em Química) – UFPB, 2008.

CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B. Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. Bolsista de Valor: **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**. v. 2, n. 1, p. 49-53, 2012.

CAVALCANTI, E. H. S. Biodiesel: Corrosion can become a problem if... In: 28º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, Recife, 2008.

CONAB reduz previsão de safra de soja. **Biodieselbr**, Curitiba, 07/03/2013. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/soja1/conab-reduz-previsa-safra-soja-070313.htm>>. Acesso em: 13 abr. 2013.

CORDEIRO, C. I. **Avaliação do grau de corrosividade nos biodieseis de soja e babaçu e suas implicações**. São Luis. 52f. TCC (Graduação em Química) – UEMA, 2009.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. João Pessoa. Dissertação (Mestrado em Química) - UFPB, 2006.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. Microemulsão: um promissor carreador

para moléculas insolúveis. **Revista Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**. São Paulo, v.32, n. 1, p. 9-18, 2011.

DIAZ-BALLOTE L., LOPEZ-SANSORES J.F., MALDONADO-LOPEZ L., GARFIAS-MESIAS L.F. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel, **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 41–44, 2009.

DODOS, G.S.; KONSTANTAKOS, T.; LONGINOS, S.; ZANNIKOS, F. Effects os microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels. In: 12th INTERNATIONAL CONFERENCE SCIENCE AND TECHNOLOGY. Rhodes, Greece, 8 -10 setembro, 2011.

DONG GU, J.; LU, C.; MITCHELL, R.; THORP, K.; CASTRO, A. Fungal Degradation of Fiber-Reinforced Composite Materials. **Materials Performance**, v. 36, nº 3, p. 37-42, 1997.

ENZHU HU, YUFU XU, XIANGUO HU, LIJUN PAN, SHAOTONG JIANG. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol. **Renewable Energy**, V. 37, nº 1, January, p. 371-378, 2012.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1308–1315, 2010.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A.S.M.A., MASJUKI, H. H., Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1314-1324, 2011.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

GALLINA, A. L.; STROPARO, E. C.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. **Revista Escola de Minas**. v. 63, n. 1, p. 071-075, 2010.

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

HASSEB, A. S. M. A.; FAZAL, M. A.; JAHIRUL, M. I.; MASJUKI, H. H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. **Fuel**. v. 90, p. 922-931, 2011.

HASSEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; ANNA, L. J.; FAZAL, M. A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v.91, p. 329-334, 2010.

HUANG.; CHEN , RICHIE L.C., Impedimetric sensing of the biodiesel contents in diesel fuels with a carbon paste electrode pair. **Fuel**, 102, p.724–728 , 2012.

JAKAB, M. A; Westbrook , S. R.; Hutzler, S. A., Testing for Compatibility of Steel with Biodiesel. SwRI Project No. 08.13070, Southwest research institute, 6220 Culebra Rd , San Antonio, TX 78238 , April 7, 2008.

JITPUTTI, J.; KITIYANANA, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHOB, L.; JENVANITPANJAKULB, P. Transesterification of crude palm kernel oil and curde coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 116, p. 61-66, 2006.

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

KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **Revista A&G**, 47, Tomo XII, n. 2, p. 222-226, 2001.

KAUL, S.; SAXENA, R. C.; KUMAR, A.; NEGI, M. S.; BHATNAGAR, A. K.; GOYAL, H. B. GUPTA, A. K. Corrosive behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 303-307, 2007.

KAWACHI, E. Y. **Síntese de nanopartículas de fosfatos de cálcio em ambientes confinados no sistema Renex-100 / cicloexano / brine**. Tese de Doutorado, Departamento de físico-química. UNICAMP: Campinas, 2002.

LASIA, A. Applications of the Eletrochemical Impedance Spectroscopy to hydrogen adsorption, Evolution and Absorption into Metals, *Modern Aspects of electrochemistry*, B.E. Conway and R.E. White, Edts, vol. 35, p. 1-49, 2002.

LEE, J. S.; RAY, R. I.; LITTLE, B. J. An assessment of alternative diesel fuels: microbiological contamination and corrosion under storage conditions. **Biofouling**. vol. 26. n. 6, p.623-635, 2010.

LOVATELLI, C. Oportunidade histórica para o biodiesel. **O Estado de S. Paulo**, São Paulo, 14/03/2013. Disponível em: < http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/14032013-110004-o_estado_de_s._paulo_-_14_marco_2013.pdf >. Acesso em: 30 mar. 2013.

LUNA, S.; SILVA, C. L.; ARAÚJO, A. S.; FERREIRA, H. T.; LIMA, I.; LEAL, J.; MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M. Prospecção tecnológica de artigos e patentes sobre inibidores de corrosão metálica em meio corrosivo de combustível ou biocombustível. In: CONGRESSO BRASILEIRO PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA, n. 1, 2011, Salvador. **Cadernos de prospecção...** Salvador: Rede NIT – NE, p. 23-33, 2012.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and Systems**, NY, John Wiley e Sons, 1987.

MAIDMENT, L. J. et al., **Colloids and Surfaces**. 129-130, 311-319, 1997.

MANSFELD, F. Eletrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection. **Eletrochemical Acta**, v. 35, nº10, p. 1533-1544, 1990.

MARQUES, G.; GOY, L. CNPE aprova aumento para 4% da mistura de biodiesel. 23/06/2009. <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/cnpe-aprova-aumento-4-mistura-biodiesel-23-06-09.htm>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

MARQUES, G. C.; OLIVEIRA, C. A.; CARDOSO FILHO, J. C. A. Utilização de técnica eletroquímica na caracterização de biodiesel. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Uberlândia – MG, 2009.

MARU, M. M.; LUCCHESI, M. M.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; BALBO A.; ARANHA, I. B.; COSTA, L. T. ; VILANI, C.; SENA, L. A.; DAMASCENO J. C.; CRUZ, L. T.; LIDÍZIO, L. R.; SILVA, R. F.; JORIO, A.; ACHETE, C. A. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts, **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1175-1182, 2009.

MARTINIANO, L. C. **Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução**. 105f. Tese (Doutorado em Química). João Pessoa, 2009.

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

MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S., **J. Braz Chem. Soc.** n° 4, vol. 14, p. 628, 2003.

MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S.; SIMÓ-ALFONSO, E. F., RAMIS-RAMOS, G., **Electrophoresis**, vol. 26, p. 858, 2005

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Maceió, vol. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MERTENS, S. F.; XHOFFER, C.; DE COOMAN, B. C.; TEMMERMAN, E. Short Term Deterioration of Polymer-Coated 55% Al-Zn – Part 1: Behavior of Thin Polymer Films, **Corrosion**, v. 53, n° 5, 1997.

OLLA, M., et al., **Colloids and Surfaces**. A 160, 23-26, 1999.

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado. 1ª ed. Tecbio. Fortaleza, 2003.

PASSMAN, F.; DOBRANICK J. K. Relative Biodegradability of B-100 Biodiesel and Conventional Low Sulfur Diesel Fuels. In: IASH 2005: 9 th INTERNATIONAL CONFERENCE ON STABILITY, HANDLING AND USE OF LIQUID FUELS. **Proceedings**; p.18-22, 2005.

PATEL, A. S., PANCHAL, VIDHI A., TRIVEDI, PURDI T., SHAH, NISHA K. The Study of Corrosion Inhibition of Al-pure in HCl by Some New Organic Schiff Bases Using Chemical and Electrochemical Methods. **Journal of Applied Chemical Research**, v.6, n.4, p. 66-81 2012.

PEGADO, R. M. **Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados**. Rio Grande do Norte. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFRN, 2008.

PRADO, M. G.; FREIRE, C. M., **Avaliação das características corrosivas do biodiesel obtido a partir de óleo de crambe e óleo de pinhão manso**. In: XIX CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Unicamp, 26 a 27 de outubro de 2011.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. AMETEK. **Basics of electrochemical impedance spectroscopy: application note AC-1**. Disponível em: <<http://www.princetonappliedresearch.com/products/appnotes>>. Acesso em: 15 nov. 2008.

RICACZESKI, C. C.; ZANCANARO, D.; ALZANI, A. ; FERREIRA, E. A. Biodiesel, um combustível em expansão. **Synergismus scyentifica**. UTFPR, Pato Branco, v. 1, n. 1-4, p. 324-330, 2006.

ROBERGE, R.; AHENGNG, W. Y. Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Galvanized 4135 Steel in Cement Environment. **Corros Sci**. 35: (1-4) 500-503 dec 10, 1994.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C. D.; DANTAS NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural**. Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ, EDUR, vol. 26, n. 1-2, jan-dez, p. 45-66, 2007.

SEBRAE. **Agroenergia**. 2008. Disponível em: <[http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/\\$File/NT00035116.pdf](http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/$File/NT00035116.pdf)> Acesso em: 06 mar. 2013.

SILVA, Y. P. **Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono**. Porto Alegre. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UFRGS, 2009.

SILVA, Y. S.; BÖCKEL, W. J.; MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. ; PIATNICKI, C. M. S.. Formação e caracterização de microemulsões de biodiesel. II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Brasília/DF, p. 107, 2007.

SILVEIRA, L. G. D. **Aplicação de espectroscopia de impedância no estudo de blendas de biodiesel/diesel**. Maringá. 126f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual do Maringá, 2010.

SODRÉ, T. C. **Comportamento corrosivo do aço carbono utilizado na produção de biodiesel de soja**. São Luís. 41f. TCC (Graduação em Química Industrial). UFMA, 2011.

SOUTHAMPTON ELETROCHEMISTRY GROUP. **Instrumental Methods in Electrochemistry**, cap. 8, p. 251-283, London, Ellis Horwood, 1990.

SOUZA, J.E.; SCHERER, M.D.; CÁCERES, J.A.S; CAIRES, A.R.L.; M'PEKO, J. C. A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment. **Fuel**, v. 105, p. 705-710, 2013.

TRISTÃO, P. **O biocombustível traz benefícios econômicos, sociais e ambientais.** 11/08/2011. Disponível em: <<http://www.cpt.com.br/artigos/o-biocombustivel-traz-beneficios-economicos-sociais-e-ambientais>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

WOLYNEC, S., **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

ZIMMER, A.R.; CAZAROLLI, J.; TEIXEIRA, R. M.; VISCARDI, S.L.C. ; CAVALCANTI, E. S. H.; GERBASE, A.; FERRÃO, M.F; PIATNICK, C.M.S.; BENTO, F.M. Monitoring of effectivity of biocides during storage simulation of diesel (B0), biodiesel (B100) and blends (B7 and B10). In: 12th INTERNATIONAL CONFERENCE ON STABILITY, HANDLING AND USE OF LIQUID FUELS. Sarasota, Florida USA. p. 16-20 , 2011.