

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

CRISTIANE ITALIANO CORDEIRO

**AVALIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO  
EFEITO CORROSIVO DE BIODIESEL PURO E MISTURAS EM ALUMÍNIO**

São Luís - MA

2013

CRISTIANE ITALIANO CORDEIRO

**AVALIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO  
EFEITO CORROSIVO DE BIODIESEL PURO E MISTURAS EM ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues  
**Orientador**

São Luís - MA

2013

Cordeiro, Cristiane Italiano.

Avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica do efeito corrosivo de biodiesel puro e misturas em alumínio /Cristiane Italiano Cordeiro. – São Luís, 2013.

77 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: José Roberto Pereira Rodrigues.

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

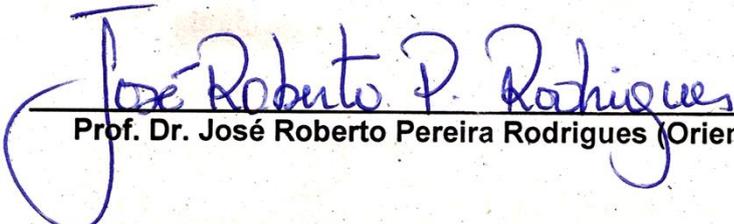
1. Biodiesel. 2. Alumínio - corrosão. 3. Impedância eletroquímica. I. Título.

CDU 662.754

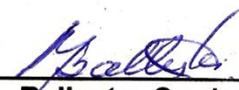
**Título: “Avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica do efeito corrosivo de biodiesel puro e misturas em alumínio”**

*Cristiane Italiano Cordeiro*  
**Aprovado em 07 de junho de 2013**

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues (Orientador UFMA)**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel (UFMA)**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof.ª. Dr.ª Margarita Ballester Cardona (Univers. Estadual de Campinas)**

São Luís - MA

2013

*À Deus, pois sem Ele, nada seria possível.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço de antemão a todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje.

Agradeço, particularmente, a algumas pessoas pela contribuição na construção deste trabalho:

Ao Prof.º Dr José Roberto Pereira Rodrigues, pela sua gratidão, compreensão, persistência e acima de tudo paciência. Obrigada por tudo professor!

A Profª Dra Margarita Ballester Cardona e ao Prof.º Dr Adailton Pereira Maciel pelas grandiosas colaborações.

Aos professores da Pós-Graduação em Química Analítica que de forma direta ou indireta contribuíram na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta dissertação.

Em especial ao Auro Tanaka e Aldaléa Lopes por ceder espaço laboratorial para realização das análises.

Ao Glene Rodrigues do LAPQAP, pela ajuda nas análises.

À Professora Dra Lídia Santos Pereira Martins, pelo incentivo e torcida nessa nova etapa, muitíssimo obrigada professora!

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pela concessão da bolsa.

Aos meus amigos, em especial a Fabiana Bernardes pela confiança e apoio de sempre.

A Caroline Santos, pela força, gratidão, compreensão e incentivo.

Agradeço também a Flávia Arruda, Rosiane Nascimento, Clenilma Marques, Leandro Rosa, Carlos Alexandre, Verônica Diniz, Clarissa Macedo, Mariana Guedes, Flávia Alexandra, Natália Moura, Jarlene Nina. Enfim, àqueles que contribuíram mesmo que indiretamente na construção deste trabalho. Obrigada pelos incentivos!

Agradeço a minha família pelo apoio, força e carinho de sempre.

E acima de tudo agradeço a Deus, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

## RESUMO

A utilização do biodiesel como combustível tem apresentado um grande potencial no mundo inteiro, tanto pela sua contribuição ao meio ambiente como por ser um combustível derivado de fontes renováveis. Entretanto, este combustível vem ocasionando sérios problemas de corrosão metálica nos materiais usados em motores a diesel, sistemas de transporte e armazenamento. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo, avaliar o efeito corrosivo do biodiesel e misturas em alumínio por meio de técnicas eletroquímicas, como o potencial de circuito aberto e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Para tal, foram utilizadas lâminas de alumínio imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas B5 e B4, utilizou-se também amostras microemulsionadas para obtenção de melhores respostas nos ensaios eletroquímicos. A superfície do material metálico foi avaliada, após ensaios de imersão, por meio da visualização no microscópio ótico, como forma de identificar o efeito causado pela corrosão. Os resultados obtidos para os ensaios mostraram que o alumínio apresentou uma boa resistência à corrosão em contato com as amostras de combustível, bem como nas amostras microemulsionadas.

**Palavras-chave:** biodiesel, alumínio, corrosão, impedância eletroquímica.

## ABSTRACT

The use of biodiesel as fuel has presented a great potential in the world, both for its contribution to the environment as well as for being a fuel derived from renewable sources. However, this fuel is causing serious problems of corrosion metallic in materials used in diesel engines, transport systems and storage. In this sense, the present work aims, evaluating the corrosive effect of biodiesel and mixtures in aluminum by means of electrochemical techniques, as the open circuit potential and impedance electrochemical spectroscopy. For such, were used aluminum blades immersed in samples of B100 biodiesel and mixtures of B5 and B4, was also used microemulsion samples for obtaining better answers in the electrochemical trials. The surface of the metallic material was evaluated, after immersion trials, by visualization the optical microscope, in order to identify the effect caused by corrosion. The results obtained for trials showed that aluminum presented a good corrosion resistance in contact with the fuel samples, as well as in samples microemulsion.

**Keywords:** biodiesel; aluminum; 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 (direta); (b) microemulsão bicontínua e (c) microemulsão de água em óleo (inversa).....26
- Figura 3: Representação esquemática de sinal de perturbação em um sistema e sua resposta.....32
- Figura 4: Representação gráfica dos Diagramas de Bode da 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  $\log \omega$ .... 34
- 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 ( $-Z_{Imag}$ ).....35
- Figura 6: Materiais metálicos usados nos ensaios de corrosividade, ensaio de imersão e ensaios eletroquímicos. A) Lâminas de alumínio e B) Lâminas de cobre..... 39
- 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.....40
- Figura 8: Lâminas padrão ASTM para comparação dos resultados do teste de corrosividade ao cobre. (Fonte ASTM D130).....42
- Figura 9: Laminas de alumínio (A) e cobre (B) parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4.....43
- 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.. .....44
- Figura 11: Configuração do sistema eletroquímico usado nos ensaio de impedância eletroquímica .....45
- 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.....48
- 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. .... 48
- 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... .....48

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. ....	49
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.....	50
Figura 17: Lâminas de alumínio parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 0 dia. ....	51
Figura 18: Lâminas de alumínio parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 30 dias.....	51
Figura 19: Lâminas de alumínio parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 120 dias.....	51
Figura 20: Lâminas de alumínio após o tempo de 120 dias de imersão parcial em amostras de biodiesel B100 e misturas de B4 e B5 de óleo de soja. ....	52
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 alumínio. ....	53
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.. ....	54
Figura 23: Fotos da superfície das lâminas de alumínio. 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.....	55
Figura 24: Curva de potencial de circuito aberto em função do tempo obtidas para o alumínio em amostras de B4, B5 e B100.....	56
Figura 25: Curva de potencial de circuito aberto em função do tempo obtidas para o alumínio em amostras de MEB4 , MEB5 e MEB100.....	57
Figura 26: Diagrama da variação do $\log  Z $ vs $\log$ . da frequência (Hz) obtidos para o alumínio em amostras de B4, B5 e B100, com 10 mV de amplitude.....	58
Figura 27: Diagrama da variação do ângulo de fase ( $\theta$ ) vs $\log$ . da frequência (Hz), obtidos para o alumínio em amostras de B4, B5 e B100, com 10 mV de amplitude.....	59
Figura 28: Diagrama da variação do $\log  Z $ vs $\log$ . da frequência (Hz) obtidos para o alumínio imerso em amostra de B4 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV de amplitude.....	59
Figura 29: Diagrama da variação do $\log  Z $ vs $\log$ . da frequência (Hz) obtidos para o alumínio imerso em amostra de B5 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV de amplitude.....	60

Figura 30: Diagrama da variação do $\log  Z $ vs $\log$ . da frequência (Hz) obtidos para o alumínio imerso em amostra de B100 durante 0 dia, 30 dias e 120 dias, com 30 mV de amplitude.....	60
Figura 31: Diagrama da variação do $\log  Z $ vs $\log$ . da frequência (Hz) obtidos para o alumínio em amostras de MEB4, MEB5 e MEB100, com 10 mV de amplitude.....	61
Figura 32: Diagrama da variação do ângulo de fase ( $\theta$ ) vs $\log$ . da frequência (Hz), obtidos para o alumínio em amostras de MEB4, MEB5 e MEB100, com 10 mV de amplitude. ....	63
Figura 33: Diagrama de Nyquist obtidos para o alumínio em amostras de MEB4, MEB5 e MEB100, com 10 mV de amplitude.....	63
Figura 34: Diagramas do módulo de impedância $ Z $ em função da frequência, obtidos para o alumínio em amostras de B100 e B100C após 0 dia de imersão , usando amplitude de perturbação de 10 mV.....	64
Figura 35: Diagramas do ângulo de fase ( $\theta$ ) em função da frequência , obtidos para o alumínio em amostras de B100 e B100C após 0 dia de imersão , usando amplitude de perturbação de 10 mV.....	65
Figura 36: Diagrama de Nyquist obtidos para o alumínio em amostras de B100 e B100C após 0 dias de imersão, usando amplitude de perturbação de 10 mV .....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Composição Média de Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos do Biodiesel de Soja...	24
Tabela 2:	Principais problemas e falhas em motores a diesel que utilizam o biodiesel como combustível.....	29
Tabela 3:	Resultados de corrosividade ao cobre obtidos para as amostras de B100, B5 e B4.. .....	47
Tabela 4:	Resultados obtidos dos ensaios de perdas de massa para as lâminas de cobre imersas nas amostras de B4, B5 e B100. ....	50
Tabela 5:	Resultados obtidos dos ensaios de perdas de massa para as lâminas de alumínio imersas nas amostras de B4, B5 e B100.....	53
Tabela 6:	Valores do módulo de impedância eletroquímica obtidos a -1 Hz no sistema alumínio imerso nas amostras MEB100, MEB5 e MEB4.....	62

## 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 – Biodiesel, combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais

B100C – Biodiesel certificado

B4 – Mistura 4% de biodiesel com 96% de diesel (v/v)

B5 – Mistura de 5% de biodiesel com 95% de diesel (v/v)

$C_{dp}$  – Capacitância da dupla camada

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

f – frequência

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

$\omega$  – frequência angular

Z - Impedância

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

$Z_{\text{real}}$  – Impedância real

$\theta$  – ângulo de fase

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1. OBJETIVOS.....	18
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
1.1. Definição de Biodiesel.....	20
1.2. Biodiesel e seu contexto histórico.....	20
1.3. A importância da utilização do Biodiesel.....	20
1.4. Produção de biodiesel por reação de transesterificação.....	21
1.5. Soja, uma das principais matérias-primas para produção de biodiesel	22
1.6. Microemulsão de biodiesel.....	23
1.7. Corrosão associada ao biodiesel.....	25
1.8. Propriedades do biodiesel.....	28
1.9. Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	30
<b>2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>38</b>
2.1. Material metálico utilizado .....	38
2.2. Amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4 de soja...	39
2.3. Amostras de Microemulsões com B4, B5 e B100.....	40
2.4. Ensaio de corrosividade ao cobre .....	40
2.5. Ensaio de imersão estático e perda de massa.....	41
2.6. Ensaio de caracterização morfológica.....	42
2.7. Ensaio eletroquímico – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	43

<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
3.1. Ensaio de corrosividade ao cobre.....	47
3.2. Ensaio de imersão estático e perda de massa.....	47
3.3. Ensaio de caracterização morfológica.....	54
3.4. Resultados dos ensaios eletroquímicos de OCP e EIE.....	55
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

---

## 1. INTRODUÇÃO

O contínuo aumento do consumo energético tem despertado uma crescente busca por fontes de combustíveis alternativos e renováveis, pois a maior parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente de fontes limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, como o petróleo, carvão e gás natural. Paralelamente, também se faz necessário reduzir os problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis, visando suas consequências ao futuro do planeta.

Dessa forma, o biodiesel surgiu 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 de o 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, devido principalmente a baixa condutividade e elevada viscosidade do biodiesel, 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, segundo pesquisadores, 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 corrosividade do biodiesel (B100) de soja e misturas B5 e B4 a partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica frente ao alumínio comercialmente puro.

### 1.1.2. Específico

- ✓ Avaliar o efeito corrosivo das amostras de B4, B5 e B100 por meio da corrosividade ao cobre puro;
- ✓ Avaliar a influência do tempo de imersão sobre a corrosão do alumínio em amostras B4, B5 e B100, à temperatura ambiente;
- ✓ Caracterizar, por microscopia ótica, possíveis danos causados por corrosão na superfície do alumínio durante a imersão;
- ✓ Buscar as melhores condições de obtenção dos dados eletroquímicos para avaliar o efeito corrosivo das amostras B4, B5 e B100 no alumínio puro;
- ✓ Analisar o efeito corrosivo das amostras de B4, B5 e B100 em contato com o alumínio por meio de medidas de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica;
- ✓ Analisar a resistência à corrosão do alumínio em contato com amostras de B4, B5 e B100 na forma de microemulsões (ME's) por meio de medidas de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica;

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. DEFINIÇÃO DE BIODIESEL

O Biodiesel é um combustível alternativo produzido a partir de recursos renováveis 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. BIODIESEL E SEU CONTEXTO HISTÓRICO

Entre as décadas de 1970 a 1980, o mundo viveu uma grave crise energética, tornando-se consciente da sua dependência do petróleo. Diante dos aumentos do consumo e 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 de fontes 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 Prodiesel, 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 volumétrica 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 (FOGAÇA, 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 (FOGAÇA, 2013). Cabe a ANP monitorar a qualidade da mistura biodiesel/diesel evitando que o produto seja adulterado, como acontece com a gasolina e o álcool (ANP, 2011).

### **2.3. A IMPORTÂNCIA DA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL**

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 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).

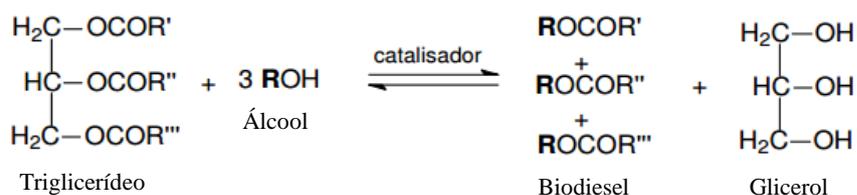
Do ponto de vista social e econômico, possibilita melhor aproveitamento da agricultura, com o aumento da renda do agronegócio tanto para os produtores de pequeno porte como para os grandes empreendimentos, particularmente nos processos agroindustriais articulados com pequenos empreendimentos. Além disso, promove significativa economia de divisas para o país (SEBRAE, 2008).

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. PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

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 igual 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. SOJA, UMA DAS PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS 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 classificados 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).

Os óleos vegetais são 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).

No Brasil, em média, 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, estes dados são específicos para março de 2013, podendo variar mensalmente. 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 (GOMES, 2012). 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 com composição média de 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 Média%
C 16: 0 — OEt	Palmítico	Palmitato de etila	11,9
C 18: 0 — OEt	Estearíco	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, 2008.

## 2.6. MICROEMULSÃO DE BIODIESEL

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).

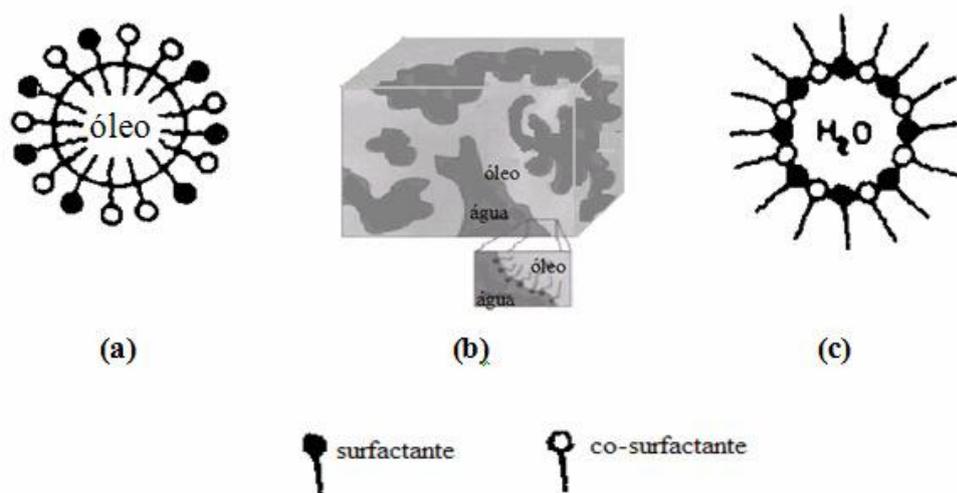
- **Co-tensoativos:** geralmente álcoois de cadeias lineares, que podem ser mais curtas ou mais longas, normalmente variando de n-butanol a n-octanol. Durante um certo tempo, pensava-se que era indispensável a adição de co-tensoativos para se manter a flexibilidade da interface óleo/água o que, por sua 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 tem 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). Conseqüentemente, 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.

## 2.7. CORROSÃO 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 blends 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 aqui 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). Esta característica 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 da ANP para assim garantir a sua qualidade, 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 (CANDEIA, 2008).

Todavia, para avaliar a corrosividade do biodiesel nas 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).

A Tabela 2 ilustra 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 diglicerídeos	Corrói metais não ferrosos; ensopa os filtros de celulose; sedimentação em partes móveis.	Entupimento dos filtros e coqueificação 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 baixa atomização do combustível.
Impurezas sólidas	Problemas de lubrificidade.	Reduzido tempo de serviço
<b>Produtos de oxidação</b>		
Ácidos corrosivos (fórmico e acético)	Corrói as partes metálicas.	Corrosão.
Produtos de polimerização	Forma depósitos.	Entupimento dos filtros e formação de depósitos.

Fonte: CANDEIA, R. A., 2008

## 2.8. PROPRIEDADES DO BODIESEL

Em função da importância do biodiesel e da regulamentação para sua utilização no país, a especificação 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 esco livremente (PARENTE, 2003).

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).

- *Índice 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).

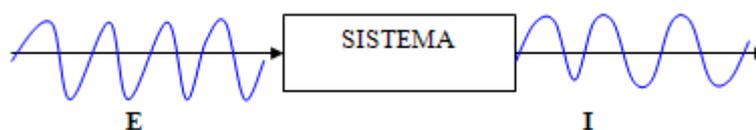
## **2.9. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)**

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 desta técnica, 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 (a corrente ou diferença de potencial resultante) a este estímulo, Figura 3. Como resultado disto, surge uma das grandes vantagens da técnica, a qual, 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:

$$Z = E / I$$

onde:  $E$  = Potencial elétrico aplicado (volts)

$I$  = Corrente elétrica medida (amperes)

$Z$  = Impedância (ohms)

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 ( $\theta$ ), e as partes real e imaginária,  $Z'$  e  $Z''$ , da Impedância Total  $|Z|$ , para cada frequência aplicada (LASIA, 2002; WOLYNEC, 2003).

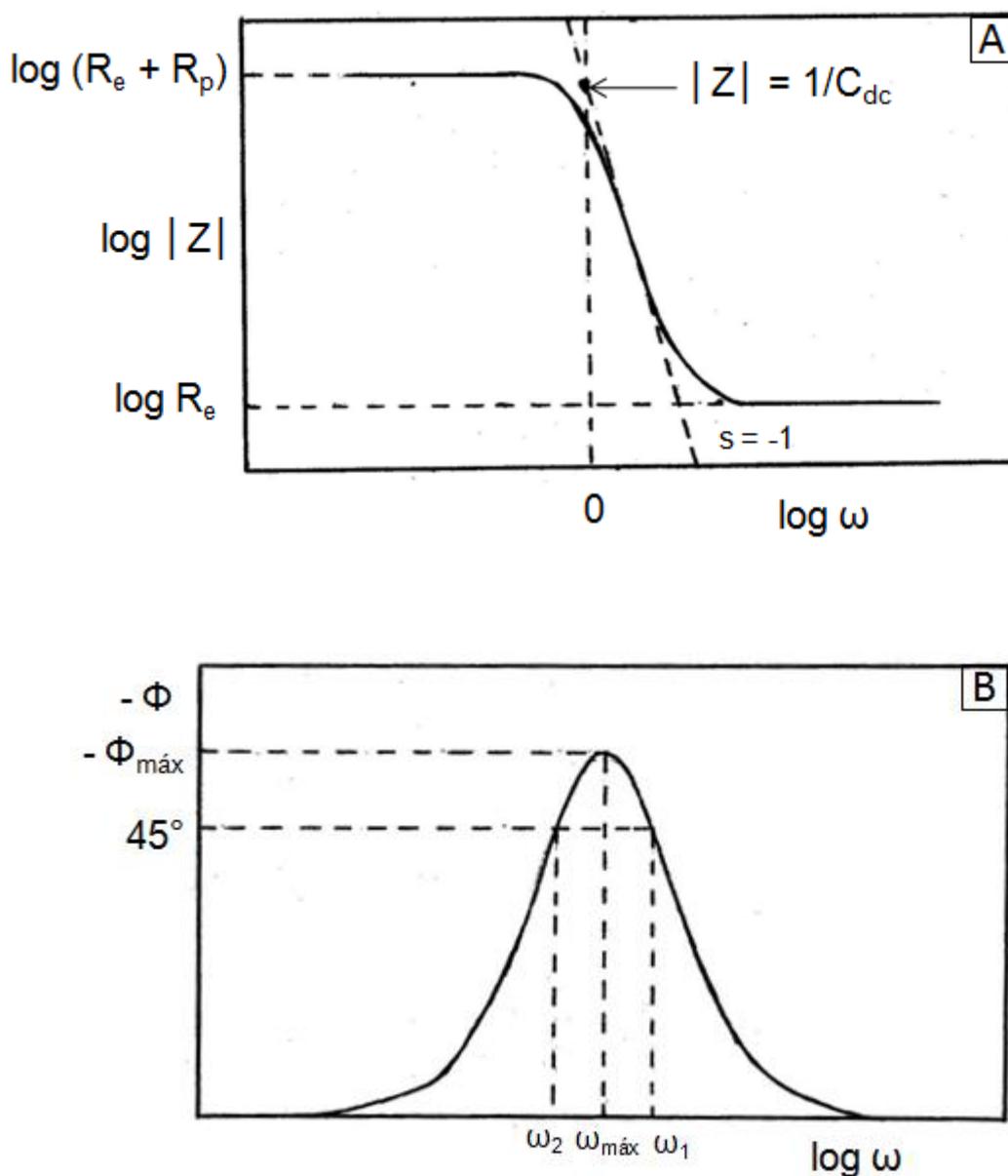
- **Representações gráficas das medidas de impedância eletroquímica**

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 ( $\theta$ ) 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  $\log \omega$ . Onde  $\omega = 2\pi f$ .



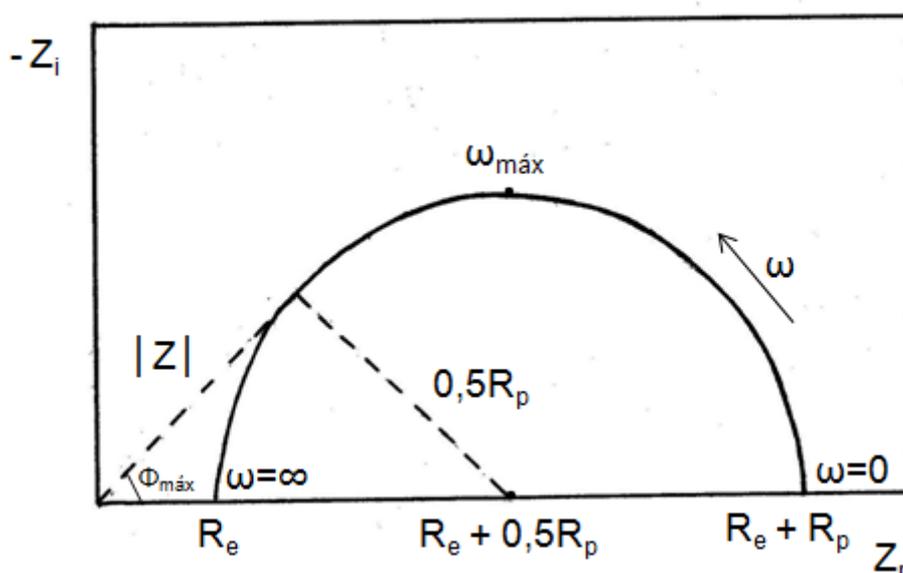
**Figura 4** - Representação gráfica dos Diagramas de Bode da espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo: A) Diagrama de Bode com representação do  $\log |Z|$  vs o  $\log \omega$ , e B) Diagrama de Bode com representação do ângulo de fase vs  $\log \omega$ .  
Fonte: WOLYNEC, 2003.

*Os diagramas de Bode* apresentam algumas vantagens sobre o *diagrama de Nyquist*. Uma delas, é que devido à frequência estar presente em um dos eixos, 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

- **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 (MARQUES et al., 2009). 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 da camada de biofilme formada no 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 em 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 cobre, que apresentou 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 serve de ferramenta para monitorar a qualidade do biodiesel bem como a degradação do mesmo.

## **CAPÍTULO 3 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

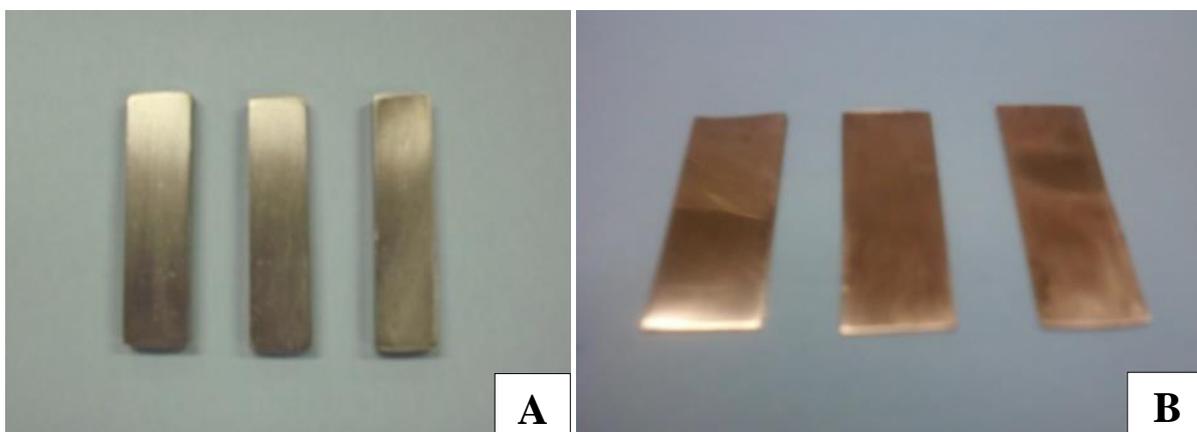
### 3. PROCEDIMENTO EXPERIENTAL

#### 3.1. MATERIAL METÁLICO UTILIZADO

Os materiais metálicos utilizados nos experimentos foram o alumínio e cobre puros fornecidos pelo Laboratório de Solidificação e Usinagem da Faculdade de Engenharia Mecânica da UEMA.

A escolha do alumínio foi em função da sua presença nas peças metálicas confeccionadas em ligas de alumínio 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 as Normas ASTM D130 e 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.

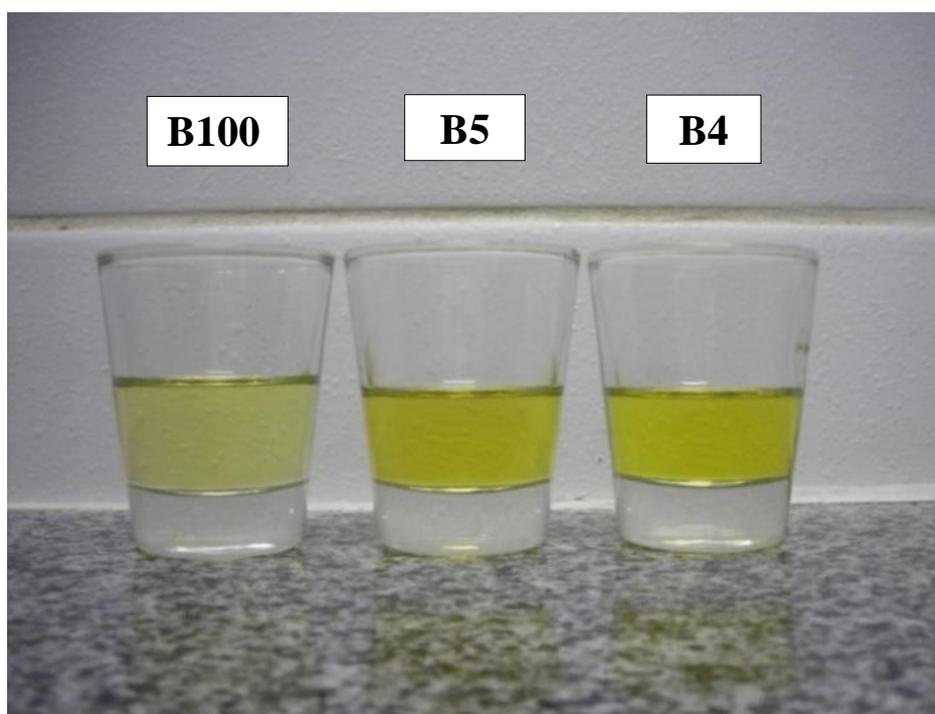


**Figura 6** – Materiais metálicos. A) Lâminas de alumínio e B) Lâminas de cobre.

O alumínio foi usado na forma de lâminas, preparadas a partir de uma barra de alumínio puro. 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

No presente trabalho foi usado o biodiesel B100 de óleo de soja, produzido e fornecido pelo Laboratório de Controle de Qualidade e Armazenamento de Biodiesel – UEMA e as 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 estabelecidas pela ANP, ver Figura 7.



**Figura 7** - Amostras de biodiesel B100 e misturas B5 e B4 de óleo de soja

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.

Posteriormente, foi cedida também uma outra amostra de biodiesel B100 de óleo de soja dessa vez pelo LAPQAP/UFMA, a qual foi utilizada em ensaio de impedância eletroquímica juntamente com um biodiesel puro certificado (B100C) fornecido pelo Laboratório de Controle de Qualidade e Armazenamento de Biodiesel - UEMA que serviu como parâmetro de referência por encontrar-se de acordo com os padrões da ANP

### 3.3. AMOSTRAS DE MICROEMULSÕES COM B4, B5 E B100

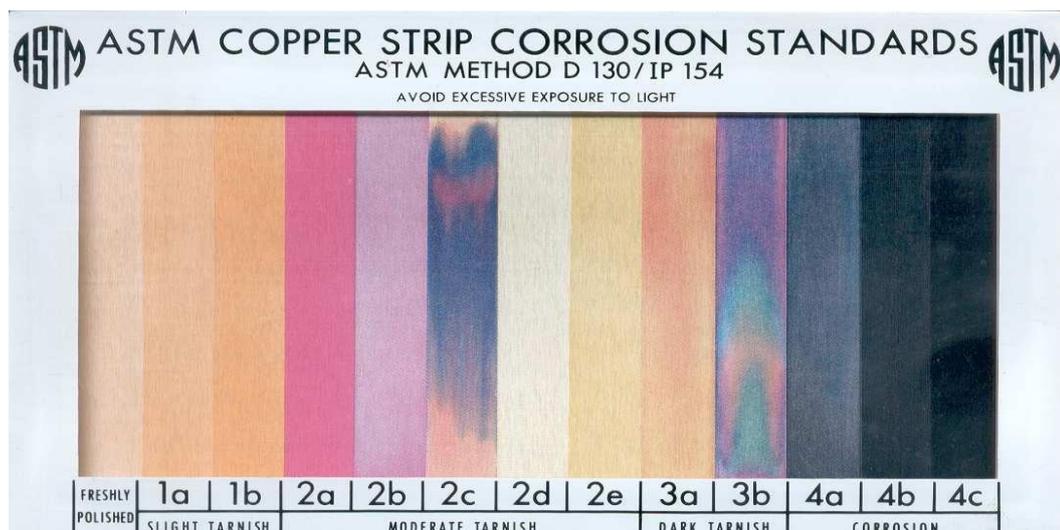
Durante os ensaios eletroquímicos verificou-se que a elevada viscosidade e a baixa condutividade das amostras B4, B5 e B100 tornou o sistema altamente resistivo à aplicação das técnicas eletroquímicas, dificultando assim as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Em virtude desse comportamento foi necessário o preparo de amostras de B4, B5 e B100 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).

Dessa forma, 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  $\text{HNO}_3$  (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 nas lâminas 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 de cobre padrão ASTM  
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.

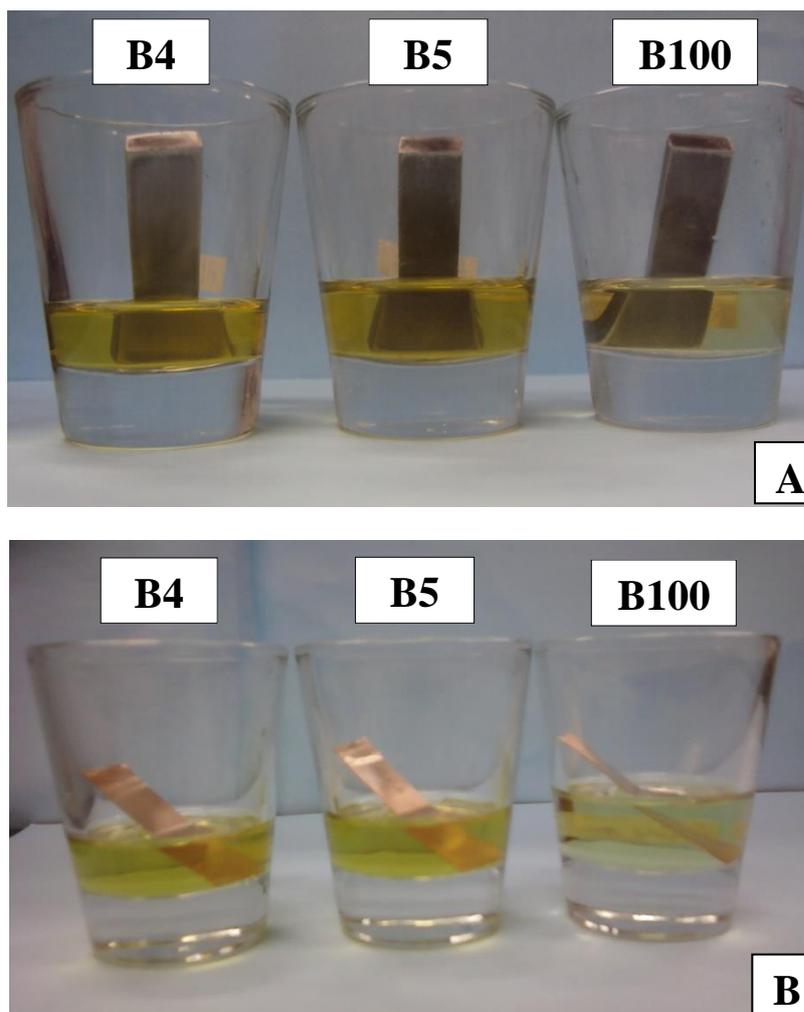
### 3.5. ENSAIO DE IMERSÃO ESTÁTICO E PERDA DE MASSA

O ensaio de imersão estático foi realizado com a finalidade de avaliar possíveis danos gerados pela corrosão na superfície do material metálico imerso em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4 ao longo do tempo.

Para a realização deste ensaio foram utilizadas células eletroquímicas de 50 mL. Nestas foram colocados em torno de 30 ml das amostras de biodiesel e misturas de biodiesel. Em seguida cobriu-se com o filme de PVC e nos tempos de 0 dia (logo após a imersão), 30 dias e 120 dias fotografou-se o sistema para dessa forma demonstrar as mudanças ocorridas.

Para o ensaio de perda de massa as lâminas de alumínio e cobre foram pesadas em triplicata antes e após o ensaio de imersão estático para, por diferença entre as massas final e inicial observar se ocorreu perda do material. Para tal utilizou-se uma balança analítica da Sartorius modelo TE2145 com precisão de  $10^{-4}$  g.

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



**Figura 9** – Laminas de alumínio (A) e cobre (B) parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B5 e B4.

### 3.6. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Os ensaios morfológicos consistem na caracterização de possíveis danos provocados pela corrosão ao material metálico durante o ensaio de imersão estático nas amostras de biocombustíveis. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural de Materiais (LaCMM - UFMA).

Foi feita a caracterização superficial das lâminas de alumínio e cobre antes e após o ensaio de imersão estático. Sendo que após os 120 dias de imersão procedeu-se da seguinte maneira: 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 a um sistema de análise de imagens constituído de uma câmara digital OLYMPUS PM C35DX, adaptada a um microscópio

óptico OLYMPUS BX51 TRF onde foi possível observar os danos causados pela corrosão na superfície do material decorrente ao tempo de imersão.

### 3.7. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

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.

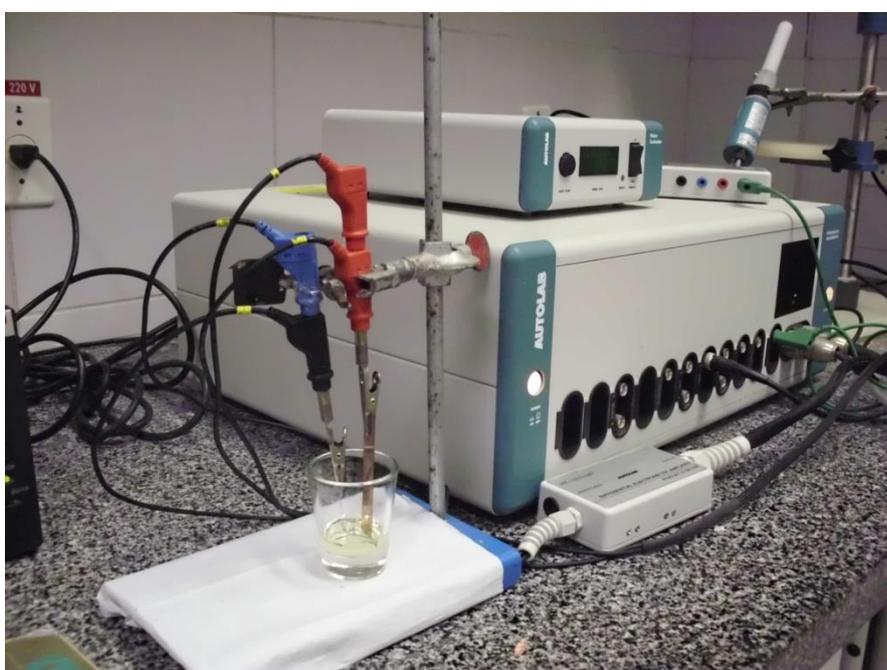
As lâminas de alumínio puro foram submetidas a ensaios de OCP e EIE em amostras de biodiesel B100, misturas de biodiesel B5, B4 e microemulsões com B100, B5 e B4, sendo que todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente,  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ .



**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 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 (LAPQAP/UFMA) e a amostra de biodiesel puro certificado (B100C) cedida pela UEMA.

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 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 (alumínio), um contra eletrodo retangular de platina ( Pt ) e um eletrodo de calomelano saturado 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 do sistema eletroquímico usado nos ensaios de impedância eletroquímica.

As medidas de impedância eletroquímica com o biodiesel B100 certificado (B100C) foram realizadas com o objetivo de encontrar as melhores condições de trabalho, por ser um biodiesel certificado pela ANP.

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 alumínio com o objetivo de evidenciar o efeito corrosivo das amostras de B100, B5 e B4. Esse procedimento foi realizado com os tempos 0 dia, 30 dias e 120 dias.

## **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ENSAIO DE 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.

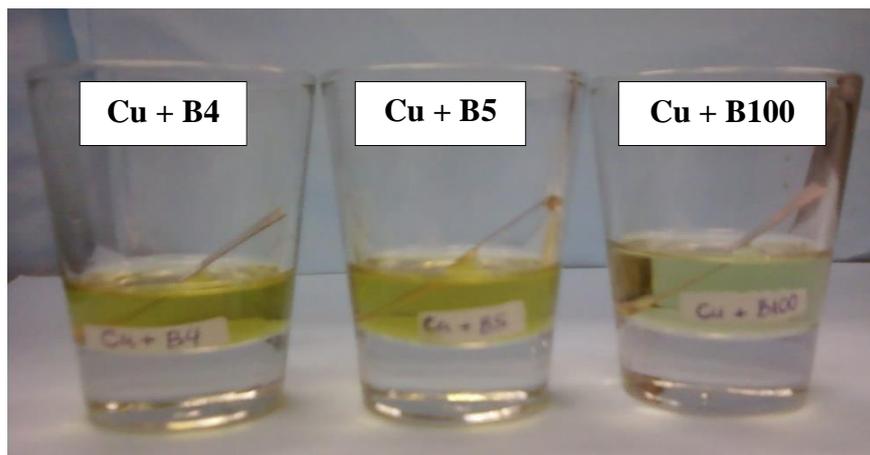
AMOSTRAS	CORROSIVIDADE AO COBRE, 3h a 50 °C
B100	1
B5	1
B4	1

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.

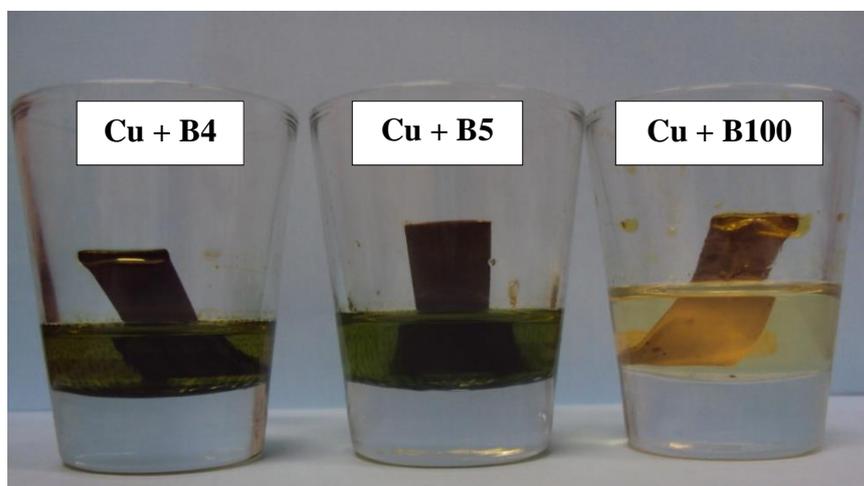
### 4.2 ENSAIO DE IMERSÃO ESTÁTICO E PERDA DE MASSA

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 alumínio 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.

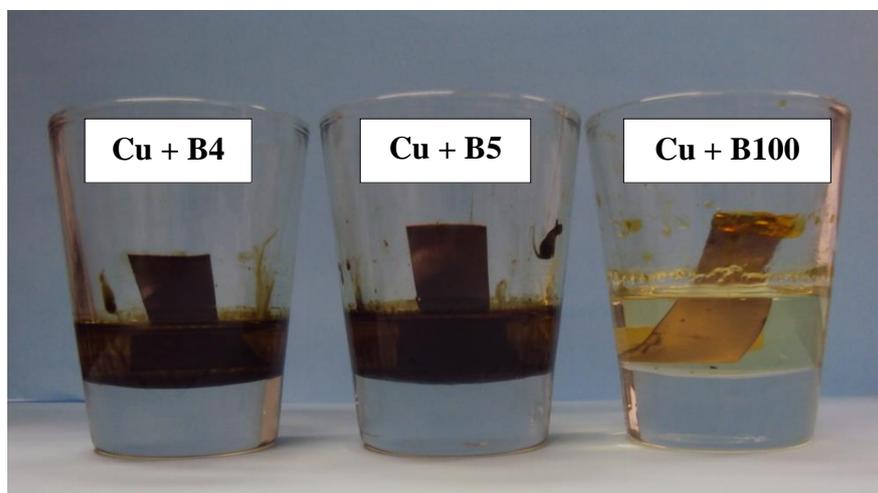
Nas Figuras 12, 13 e 14, são apresentados os resultados obtidos do ensaio de imersão estático das lâminas de cobre em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, durante o tempo de 0 dia, 30 dias e 120 dias.



**Figura 12** – Lâminas de cobre parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja logo após a imersão (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.

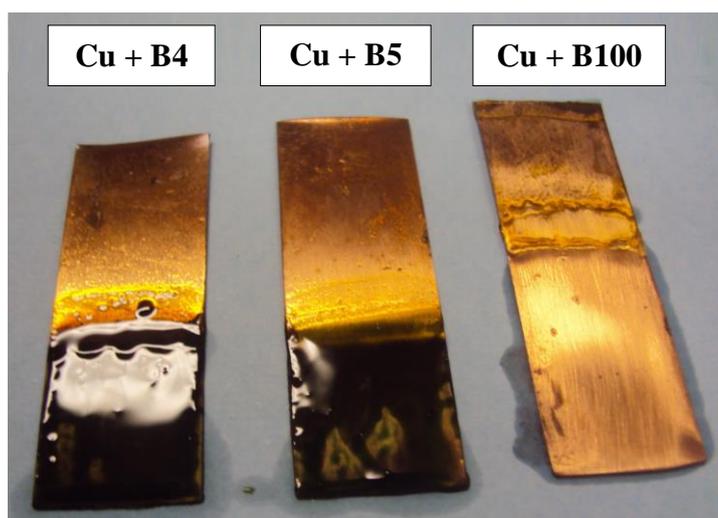


**Figura 14** – Lâminas de cobre parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 120 dias.

Observou-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. (2012), 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.

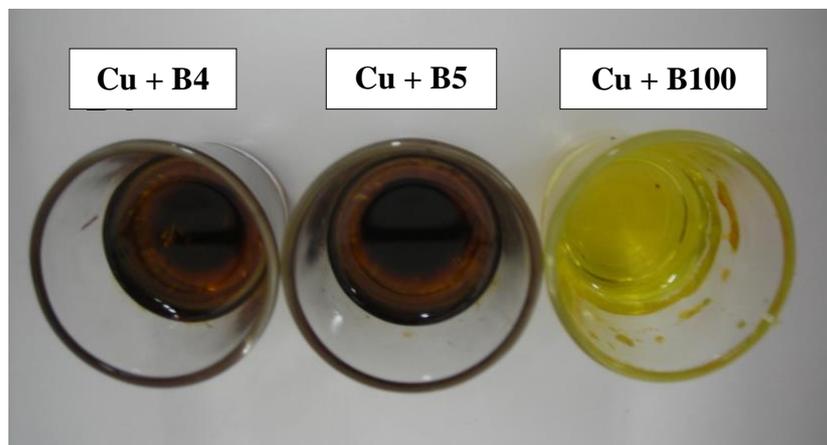
Essa mudança de coloração pode estar associada à oxidação do  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , levando essas amostras a uma coloração inicial esverdeada seguida de uma coloração mais escura no decorrer do tempo de contato com as amostras, indicando que gradativamente, o íon  $\text{Cu}^{2+}$  foi formado e se misturou nessas amostras. Esse comportamento também foi verificado por Fazal et al., (2010), Hasseb 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  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCO}_3$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sendo que a camada interna é formada por  $\text{Cu}_2\text{O}$ , seguida pela camada mais externa constituída de  $\text{CuO}/\text{CuCO}_3$ . Esse fato pode explicar a oxidação direta do  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{2+}$ , 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  $\text{CuO}/\text{CuCO}_3$ . Esse fato foi observado por Hasseb et al., (2010) e Fazal et al., (2010), onde constaram que na superfície do cobre quando imerso em biodiesel forma-se predominantemente o  $\text{CuCO}_3$  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.

Na Figura 16, após 120 dias de imersão, constatou-se a presença de produtos de corrosão no fundo das amostras evidenciando uma perda de massa decorrente da oxidação do cobre. Este sofreu corrosão ao longo do tempo de contato com mais intensidade para as amostras B4 e B5.



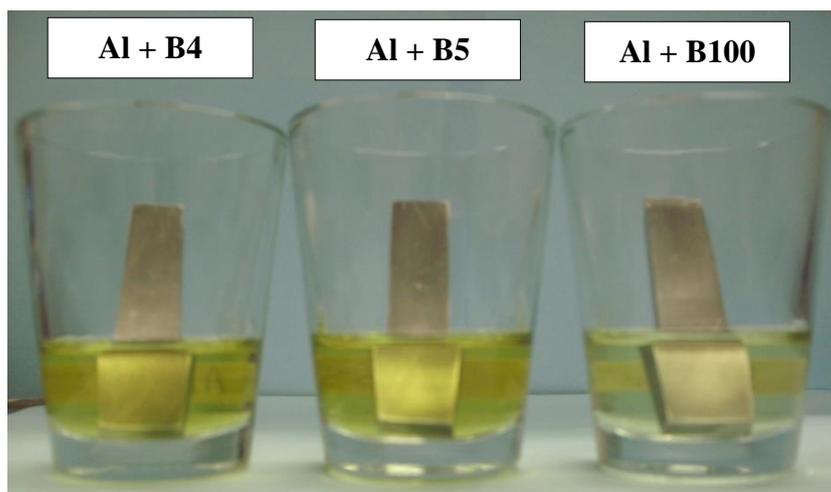
**Figura 16** – Cor e aspecto das amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5, após 120 dias em contato com as lâminas de cobre.

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 perda de massa maior para as lâminas que estavam imersas nas misturas de biodiesel.

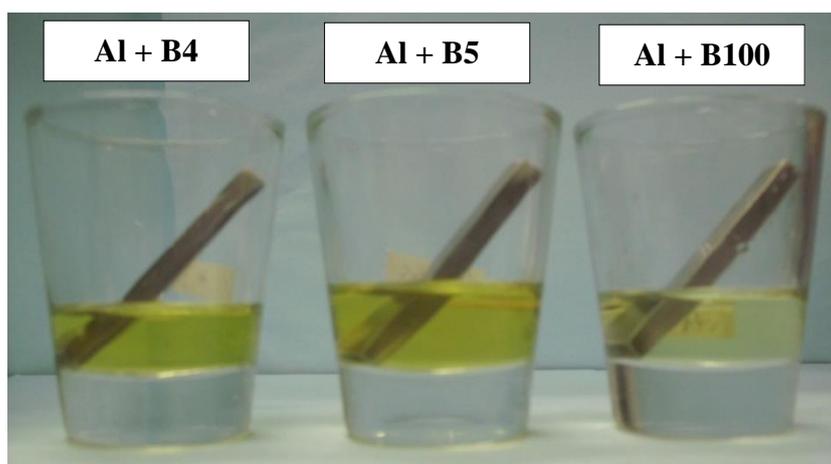
Tabela 4 – Resultados obtidos dos ensaios de perdas de massa para as lâminas de cobre imersas nas amostras de B4, B5 e B100.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Cu (B4)</b>	<b>Cu (B5)</b>	<b>Cu (B100)</b>
Massa inicial médio (g)	± 1,3540	± 1,2733	± 1,3569
Massa final médio (g)	± 1,3108	± 1,2391	± 1,3446
Perda de massa média (g)	± 0,0432	± 0,0342	± 0,0123

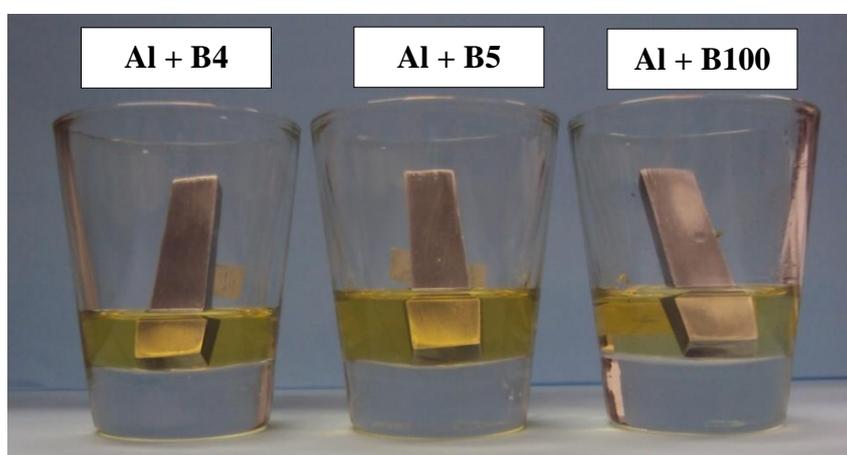
Nas Figuras 17, 18 e 19, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de imersão com as lamínas de alumínio em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, durante os tempos de 0 dia, 30 dias e 120 dias.



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

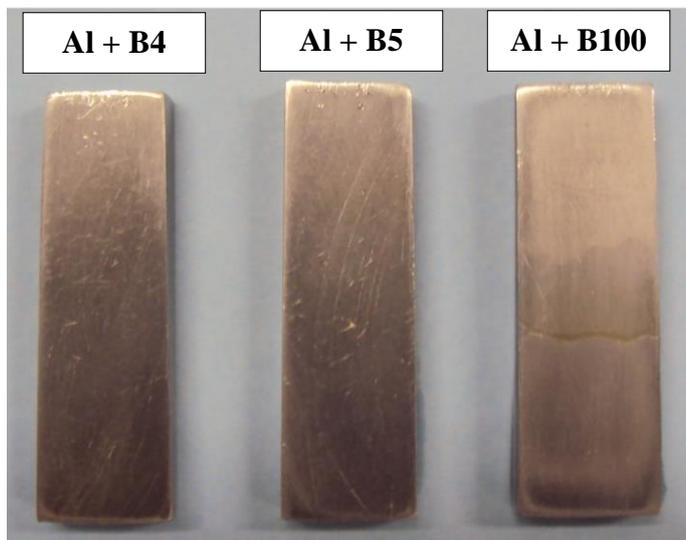


**Figura 18** – Lâminas de alumínio parcialmente imersas em amostras de biodiesel B100 e misturas de biodiesel B4 e B5 de óleo de soja, após 30 dias.



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

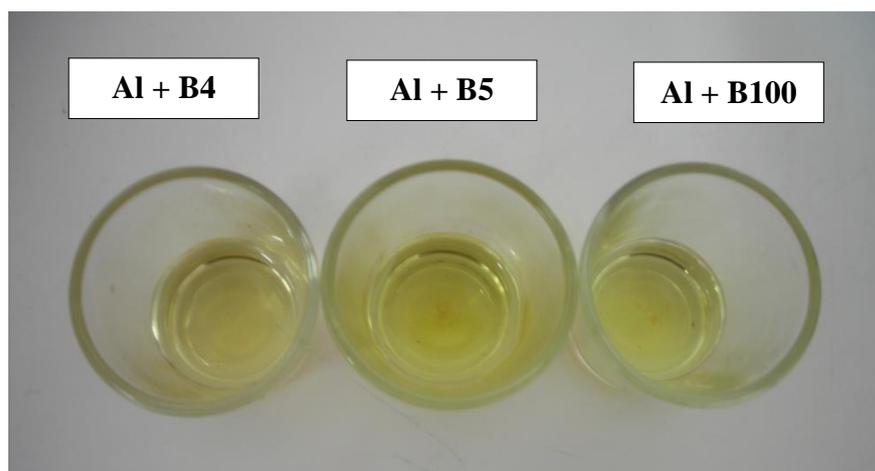
A Figura 20 mostra o estado superficial das lâminas de alumínio após 120 dias de imersão.



**Figura 20** – lâminas de alumínio 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 alumínio, bronze, cobre 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 alumínio.

Já com relação à coloração e aspecto das amostras de biodiesel B100 e misturas B4 e B5 após contato com as lâminas de alumínio são apresentadas na Figura 21. Observa-se que essas amostras não sofreram nenhuma modificação em sua coloração, porém foi constatado no fundo do recipiente uma pequena quantidade de um precipitado amarelado nas amostras B5 e B4, que provavelmente seja produto da oxidação dessas amostras, o mesmo não é constatado com a amostra de B100. Pesquisas mostram que o alumínio quando em contato com o biodiesel forma uma película sobre a sua superfície, a qual pode acelerar a oxidação do biodiesel e levar ao surgimento sedimentos como óleos insolúveis, géis, sais. Sendo que estes podem se misturar e ou reagir com componentes do diesel ou do biodiesel. Diaz-Ballote et al. (2009), por exemplo, afirmam que a corrosão do alumínio 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 alumínio.

Para Maru et al. (2009) e Kaul et al. (2007) este comportamento pode estar associado a matéria-prima de sua origem, onde afirmam que há influência na corrosividade do biodiesel. Conseqüentemente, 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 ainda 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 alumínio e o aço inoxidável têm sido reportados como materiais compatíveis com o biodiesel e que não são corroídos.

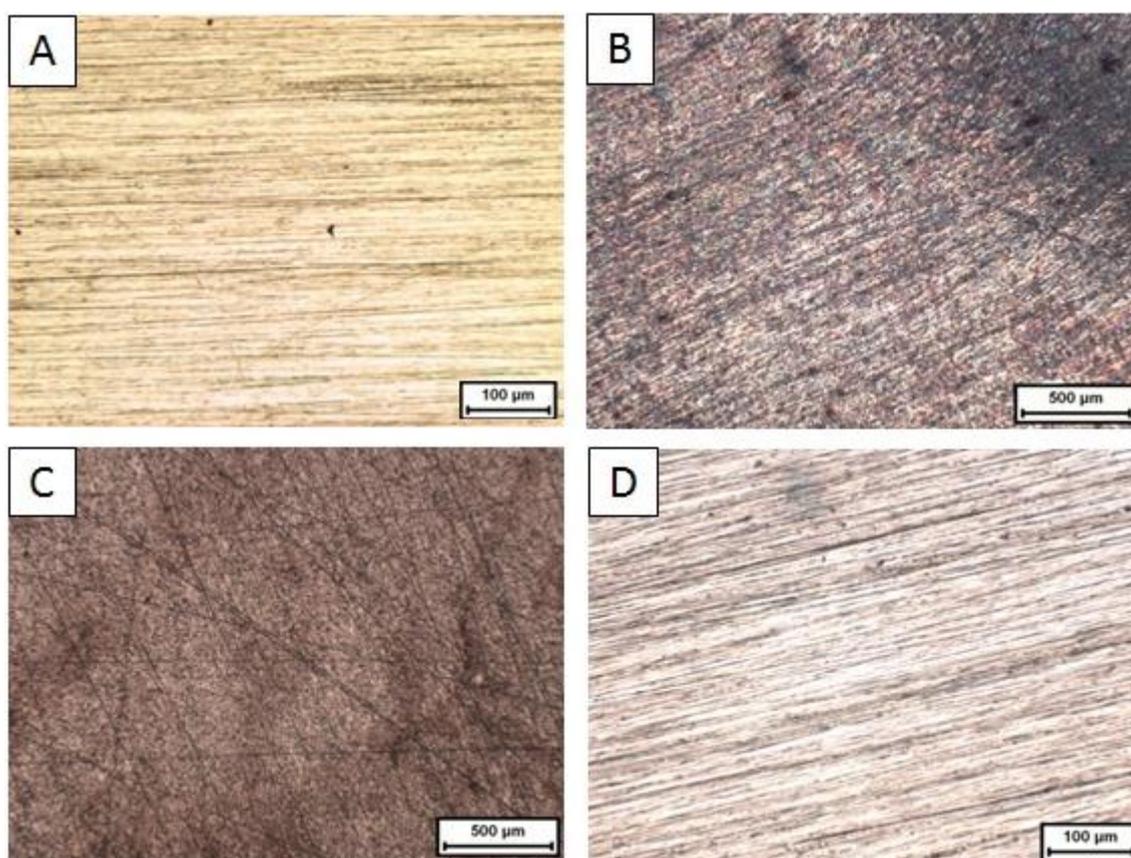
Na Tabela 5 são mostrados os resultados obtidos nos ensaios de perdas de massa para as lâminas de alumínio imersas nas amostras de B4, B5 e B100. E o que pôde ser observado foi que as lâminas de alumínio imersas nas misturas de biodieseis também tiveram uma perda de massa maior em relação a B100, no entanto são valores pouco significativos diante da aparência das laminas mostradas no ensaio de imersão estático e também em comparação aos valores apresentados pela perda de massa do cobre.

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

AMOSTRAS	Al (B4)	Al (B5)	Al (B100)
Peso inicial médio (g)	± 6,4626	± 6,7830	± 7,4039
Peso final médio (g)	± 6,4600	± 6,7809	± 7,4027
Perda de massa média (g)	± 0,0026	± 0,0021	± 0,0012

### 4.3 ENSAIO DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Após o tempo de imersão, foram levantadas as micrografias da superfície das lâminas de cobre e alumínio 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.



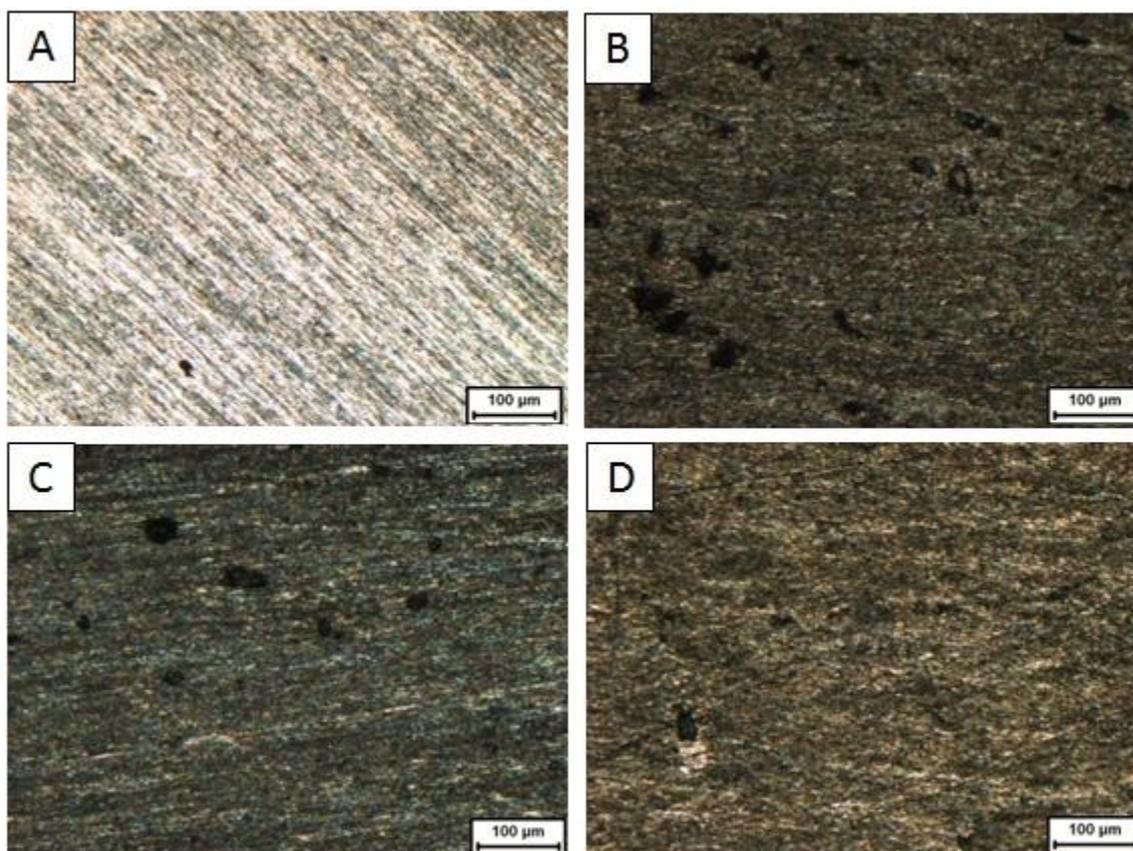
**Figura 22** – Fotos da superfície das lâminas de cobre. A) antes da imersão; B) após 120 dias de imersão em B4 e C) após 120 dias de imersão em B5. D) após 120 dias de imersão em B100.

Como esperado, o cobre se mostrou o mais alterado em relação ao estado inicial. As Figuras 22B e 22C apresentaram modificações mais evidentes, como mudança de coloração, manchas com diferentes cores e regiões mais escuras. Já a caracterização da lâmina de cobre em contato com a amostra de B100 após 120 dias mostrou pouca alteração, Figura 22D.

Através da análise das imagens no microscópio óptico, foi observado que as lâminas de alumínio em contato com as amostras de B4, B5 e B100 sofreram algumas alterações, tais

como, mudança de coloração e a presença de pequenos pontos pretos com maior intensidade para as lâminas imersas em B4 e B5 (Figura 23B e 23C).

Visto que as lâminas de alumínio não apresentaram alterações após 120 dias em contato com as amostras de B4, B5 e B100, e sabendo que o alumínio 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.



**Figura 23** – Fotos da superfície das lâminas de alumínio. 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.

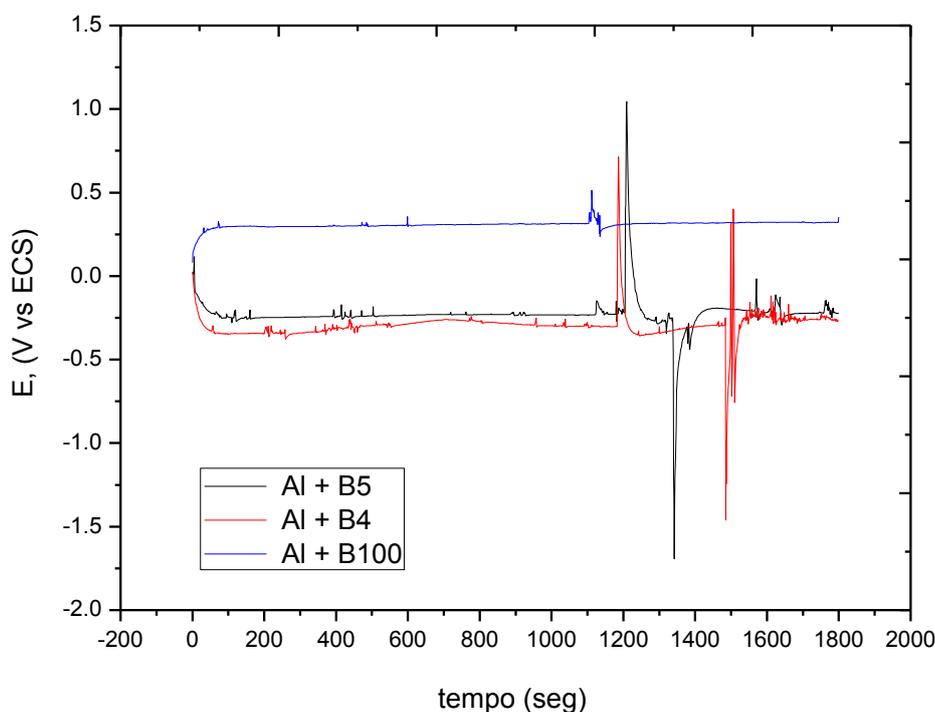
#### 4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE OCP E EIE

##### 4.4.1. Resultados das medidas de potencial de circuito aberto (OCP) para o alumínio em amostras de B4, B5, B100 e Microemulsões com B4, B5 e B100.

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

Na amostra de B100, observa-se uma variação do potencial do alumínio para valores positivos ao longo do tempo, os valores de potencial indicam um comportamento relativamente mais nobre do alumínio nessa amostra. Tal fato foi observado por Díaz-Ballote et al, 2009. Estes estudaram o alumínio puro em meio de biodiesel contendo diferentes concentrações de contaminantes e impurezas. Os ensaios após diferentes ciclos de lavagem foram realizados também por meio de técnicas eletroquímicas convencionais.

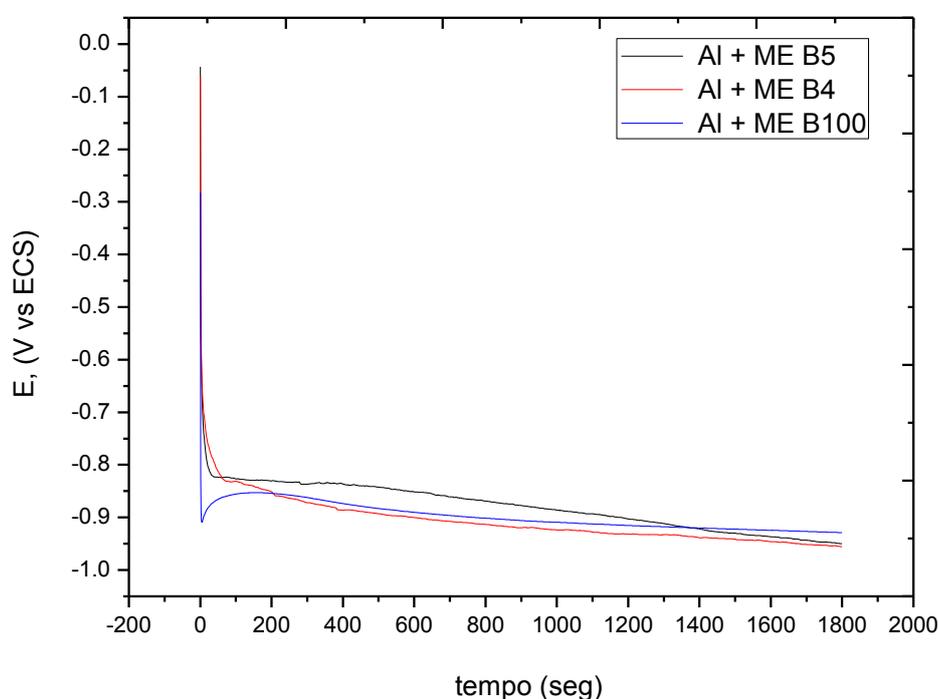
Já nas amostras B5 e B4, observou-se uma variação do potencial do alumínio para valores negativos, mostrando-se um pouco agressivas na corrosão do alumínio, adquirindo um valor quase estacionário de -0,10 V/ECS em B5 e -0,30 V/ECS em B4, de maneira que o potencial do alumínio tende a permanecer constante 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 alumínio em amostras de B4, B5 e B100.

Ainda na Figura 24, observou-se a presença de picos entre os tempos de 20 a 25 minutos, os quais podem estar associados à formação de um filme de óxido na superfície do alumínio causando uma interferência no potencial do alumínio (RODRIGUEZ, 2003). Uma vez que mesmo com a repetição deste ensaio em dias diferentes e sem qualquer influência no local, as curvas de potencial continuaram a apresentar estes picos entre os mesmos tempos.

Já na Figura 25, são apresentadas as curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo, obtidas para o alumínio em amostras de MEB4, MEB5 e MEB100.



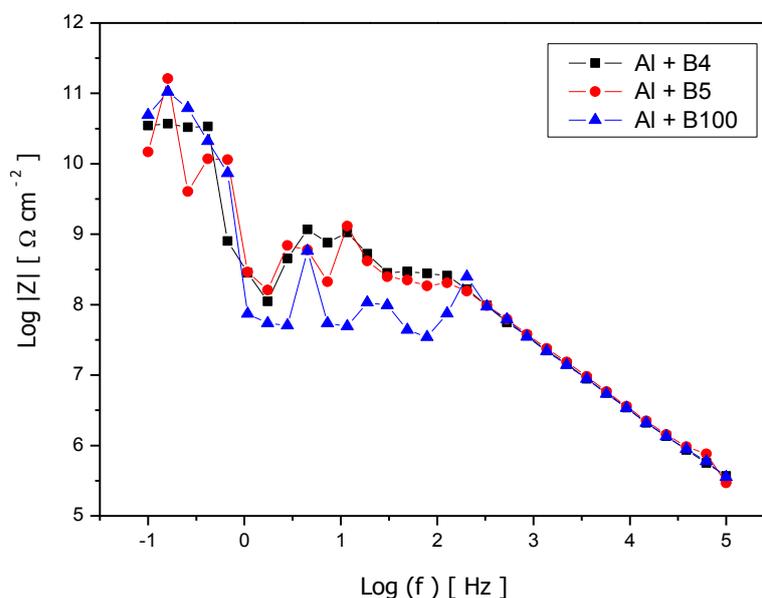
**Figura 25** – Curva de potencial de circuito aberto em função do tempo, obtidas para o alumínio em amostras de MEB4, MEB5 e MEB100.

Observou-se inicialmente uma variação do potencial do alumínio para valores muito negativos nas amostras de MEB4, MEB5 e MEB100, revelando tendências diferentes durante os primeiros instantes de imersão. E ao decorrer do tempo, o potencial do alumínio manteve-se com valores negativos buscando uma estabilidade, tal comportamento indica que as reações de oxidação do metal estão se sobrepondo às de redução (GENTIL, 2007; WOLYNEC, 2003). Entretanto não foi observado nenhum processo de corrosão generalizada no alumínio durante e após os testes de potencial de circuito aberto com as amostras de B4, B5, B100 e MEB4, MEB5 e MEB100.

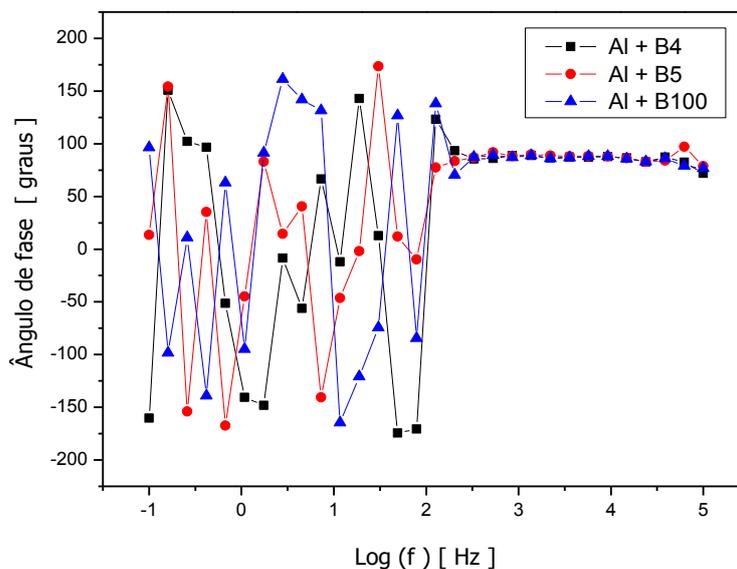
#### 4.4.1 Melhores condições de obtenção dos resultados de impedância eletroquímica

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados, respectivamente, o diagrama da variação do  $\log |Z|$  vs  $\log$  da frequência (Hz) e o diagrama da variação do ângulo de fase ( $\theta$ ) vs  $\log$  da frequência (Hz), com amplitude de 10 mV, obtidos para o alumínio em amostras de B100, B4 e B5. Observou-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 ( $\theta$ ) 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.

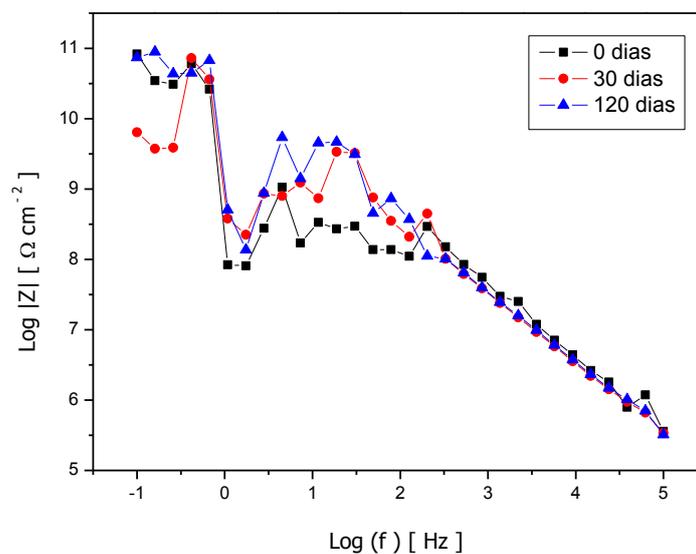


**Figura 26** – Diagrama da variação do  $\log |Z|$  vs  $\log$  da frequência (Hz) obtidos para o alumínio em amostras de B4, B5 e B100, com 10 mV de amplitude.

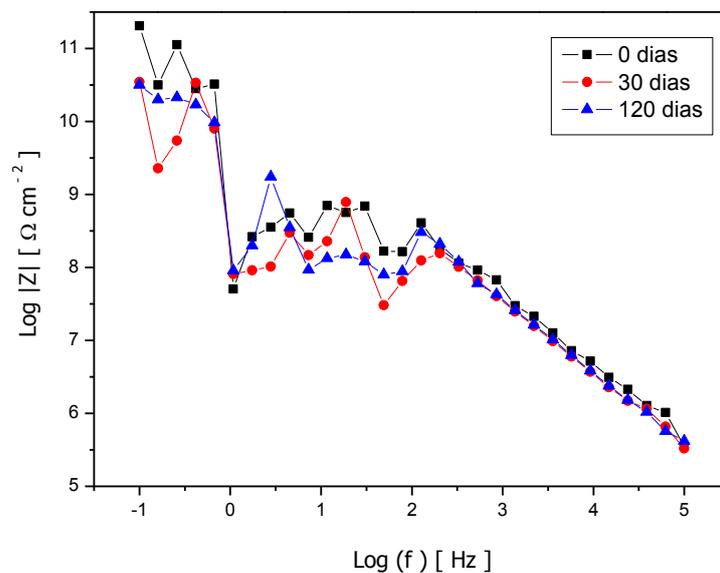


**Figura 27** – Diagrama da variação do ângulo de fase ( $\theta$ ) vs log. da frequência (Hz), obtidos para o alumínio em amostras de B4, B5 e B100, com 10 mV de amplitude.

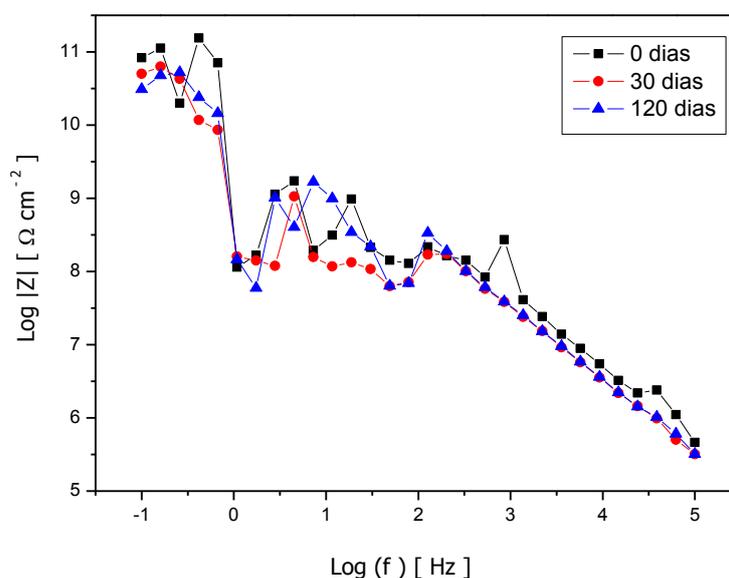
Acreditava-se que os resultados de EIE obtidos estavam relacionados com o tempo de imersão, logo foram realizadas medidas ao longo do tempo. E apesar da pouca linearidade nos resultados de EIE obtidos para o alumínio em amostras de B4, B5 e B100 com o tempo de imersão de 0, 30 e 120 dias, foi possível observar, como análise geral, que resistência à corrosão do alumínio na amostra de B100 aumentou ao longo dos 120 dias de imersão (Figura 30). Já para as amostras de B4 e B5 ocorreu de forma contrária, ou seja, a resistência do alumínio nessas amostras diminuiu com o tempo de imersão (Figuras 28 e 29).



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



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



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

Para uma melhor avaliação por EIE do efeito corrosivo do biodiesel puro e misturas em alumínio, estudo do presente trabalho, utilizou-se microemulsões de B4, B5 e B100 as quais apresentam menores valores de resistência. Nesse caso foi usada uma amplitude de perturbação de 10 mV, 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.

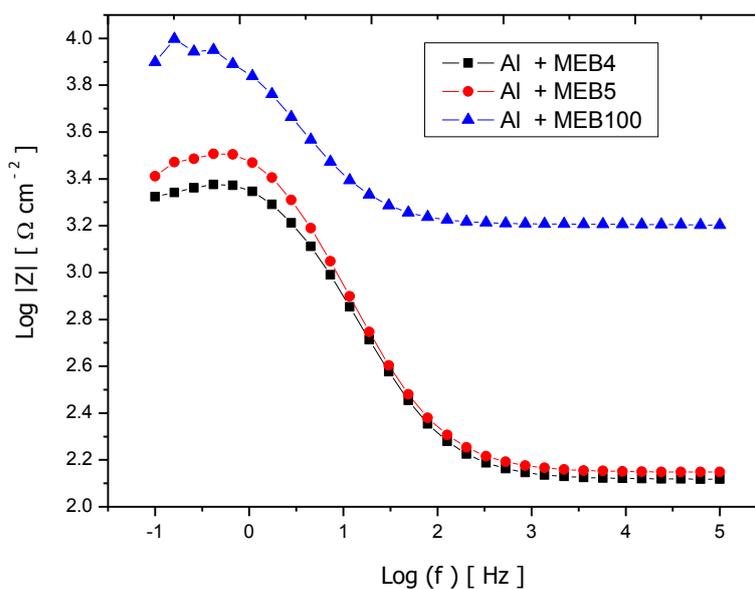
Dificuldades na realização das medidas de impedância eletroquímica em meio com alta resistência ôhmica foram observadas também na literatura por Silva et al, (2007); Silva, (2009); Santos et al., (2010) e Brossia et al., (1997). Esses pesquisadores destacam a alta resistividade do meio que dificulta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

#### 4.4.2 Resultados das medidas de EIE para as amostras MEB4, MEB5 e MEB100

A Figura 31 mostra o diagrama da variação do  $\log |Z|$  vs  $\log$  da frequência (Hz) com amplitude de 10 mV obtidos para o alumínio em amostras MEB100, MEB5 e MEB4.

Observa-se que em altas frequências (1 a 5 Hz), as amostras apresentam um comportamento similar. Sendo que o alumínio apresentou uma resistência à corrosão maior para a amostra MEB100 comparado às amostras MEB4 e MEB5, esse resultado é observado em baixa frequência, o que pode ser comprovado pelo valor do  $|Z|$  que é de aproximadamente  $4,0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  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 alumínio imerso nas amostras MEB4, MEB5 e MEB100.



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

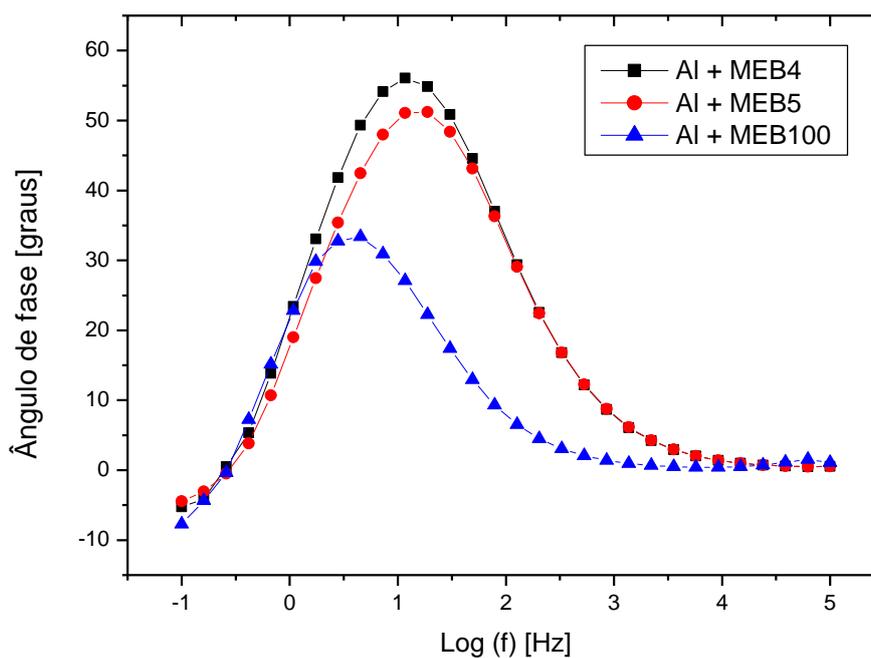
**Tabela 6** – Valores do módulo de impedância eletroquímica obtidos a  $10^{-1}$  Hz no sistema alumínio imerso nas amostras MEB4, MEB5 e MEB100.

MATERIAL METÁLICO	AMOSTRAS DE MICROEMULSÃO	$ Z $ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) a $10^{-1}$ Hz
Alumínio puro	MEB4	$3,3 \times 10^3$
	MEB5	$3,5 \times 10^3$
	MEB100	$3,9 \times 10^3$

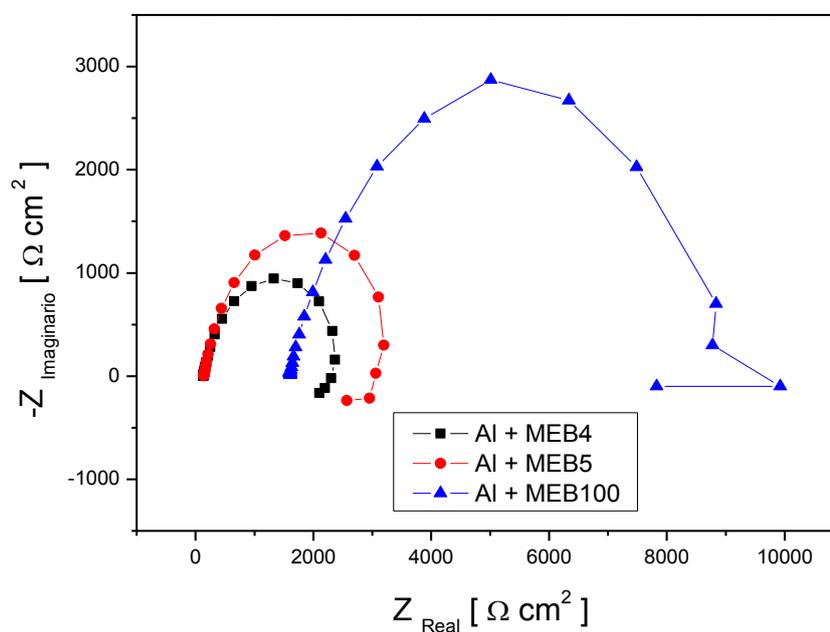
Estes resultados indicam que a reatividade do alumínio varia nas diferentes amostras, MEB4, MEB5 e MEB100, entretanto o material metálico manteve-se resistente a corrosão nesse meio, o que não foi notado pelo cobre durante o ensaio de imersão em 120 dias. Esse comportamento também foi observado na literatura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

No que diz respeito ao diagrama da variação do ângulo de fase ( $\theta$ ) vs log da frequência (Hz), obtidos para o alumínio nas amostras MEB4, MEB5 e MEB100, com 10 mV de amplitude (Figura 32), verifica-se que a MEB100 apresentou um o ângulo de fase máximo ( $\theta_{\text{máx.}}$ ) da ordem de  $35^\circ$  a partir da frequência 1Hz, se tornando mais resistivo, conferindo ao alumínio 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 MEB4, MEB5 e MEB100 apresentaram uma forma semelhante. Contudo pode-se visualizar que o arco capacitivo para alumínio 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 alumínio, esse comportamento foi observado por Silva (2009), que em seu trabalho de pesquisa, a mesma relata que tal comportamento é devido à presença de pentanol na composição das microemulsões que pode ser tão ou mais agressivo do que a água.



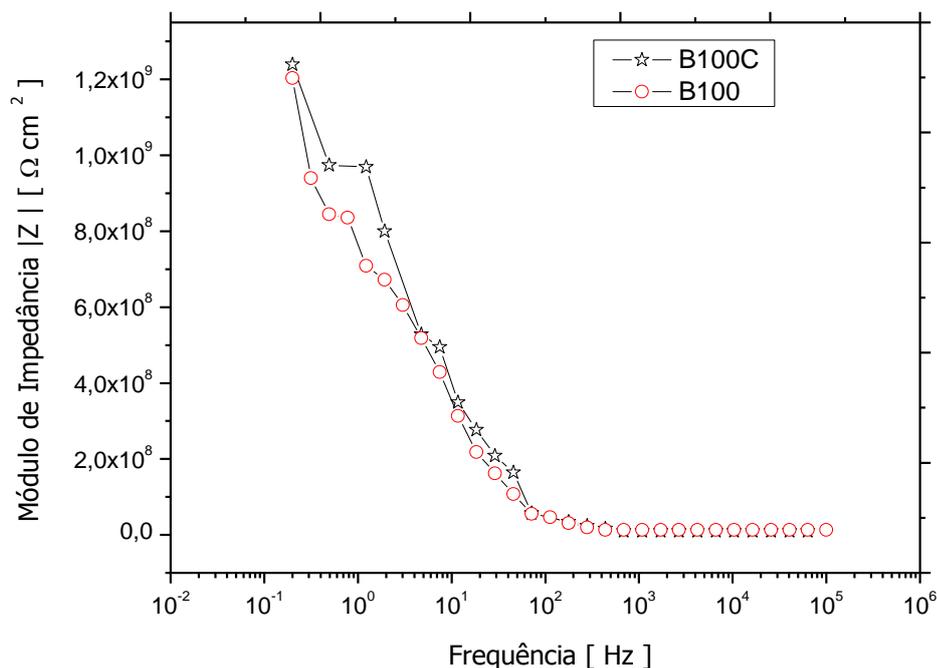
**Figura 32** – Diagrama da variação do ângulo de fase ( $\theta$ ) vs log. da frequência (Hz), obtidos para o alumínio em amostras de MEB4, MEB5 e MEB100, com 10 mV de amplitude.



**Figura 33** – Diagramas de Nyquist obtidos para o alumínio em amostras de MEB4, MEB5 e MEB100, com 10 mV de amplitude.

#### 4.4.3 Resultados das medidas de EIE para o alumínio em B100 (LAPQAP-UFMA) e B100 “certificado” (B100C)

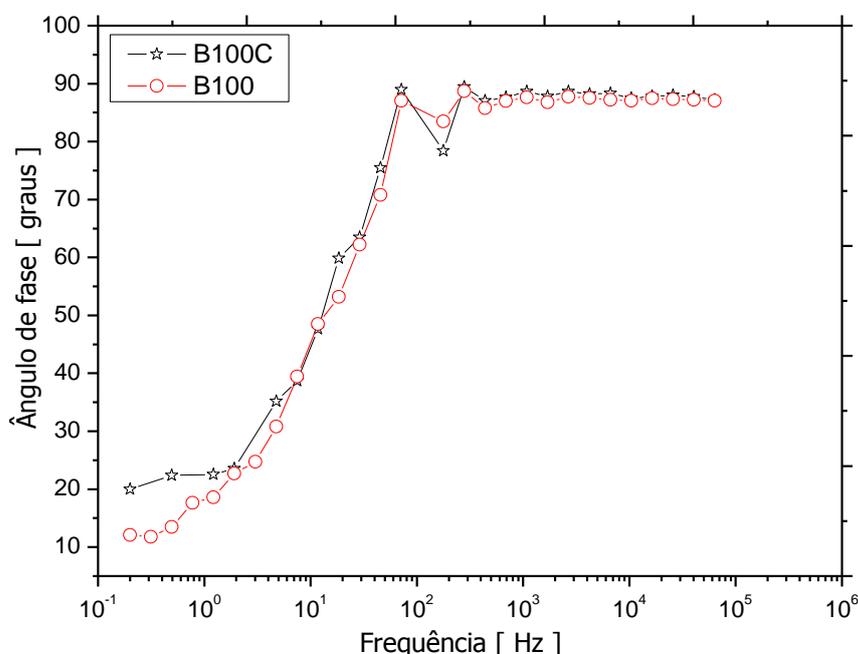
Esses resultados foram obtidos apenas com a amostra B100 cedida pelo LAPQAP/UFMA e uma amostra de biodiesel certificado B100C cedida pelo Laboratório de Controle de Qualidade e Armazenamento de Biodiesel/UEMA, esse estudo foi realizado com a intenção de analisar melhor o comportamento do alumínio, bem como o efeito corrosivo de uma outra amostra de B100, uma vez que durante a corrosividade ao cobre, ensaio de imersão estático e as medidas de EIE, não foi observado nenhum efeito corrosivo sob o material metálico com a amostra B100 cedida pelo laboratório da UEMA. Nas Figuras 34 e 35, são apresentados os diagramas do módulo de impedância  $|Z|$  e o ângulo de fase ( $\theta$ ), ambos em função da frequência (Hz), obtidos para o alumínio em amostras de B100 (LAPQAP/UFMA) e B100C.



**Figura 34** – Diagramas do módulo de impedância  $|Z|$  em função da frequência, obtidos para o alumínio em amostras de B100 e B100C após 24h de imersão, usando amplitude de perturbação de 10 mV.

Observa-se que em altas frequências ( $10^2$  -  $10^5$  Hz), as amostras de B100 e biodiesel certificado B100, apresentam comportamento similar, ver Figura 34 e 35. Além disso, observa-se que o alumínio apresentou uma resistência à corrosão um pouco maior na amostras de biodiesel certificado em relação a amostra B100, como verificado na faixa de frequência

$10^{-1}$  a  $10^0$  Hz, que também pode ser comprovado pelo valor do módulo de impedância  $|z|$  e ângulo de fase ( $\theta$ ). Tais observações encontram-se de acordo com a literatura Kung, et al (2012) e Enzhu Hu et al, (2012) .



**Figura 35** – Diagramas do ângulo de fase ( $\theta$ ) em função da frequência, obtidos para o alumínio em amostras de B100 e B100C após 24h de imersão, usando amplitude de perturbação de 10 mV.

No que diz respeito ao diagrama de fase ( $\theta$ ) em função da frequência (Hz) apresentado na Figura 35, verificou-se que ambos os biodiesel apresentaram o ângulo de fase máximo ( $\theta_{\text{máx.}}$ ) da ordem de  $90^\circ$  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  $4,21 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ , demonstrando que o alumínio possui uma boa resistência a corrosão nas amostras de biodiesel puro certificado (B100C).

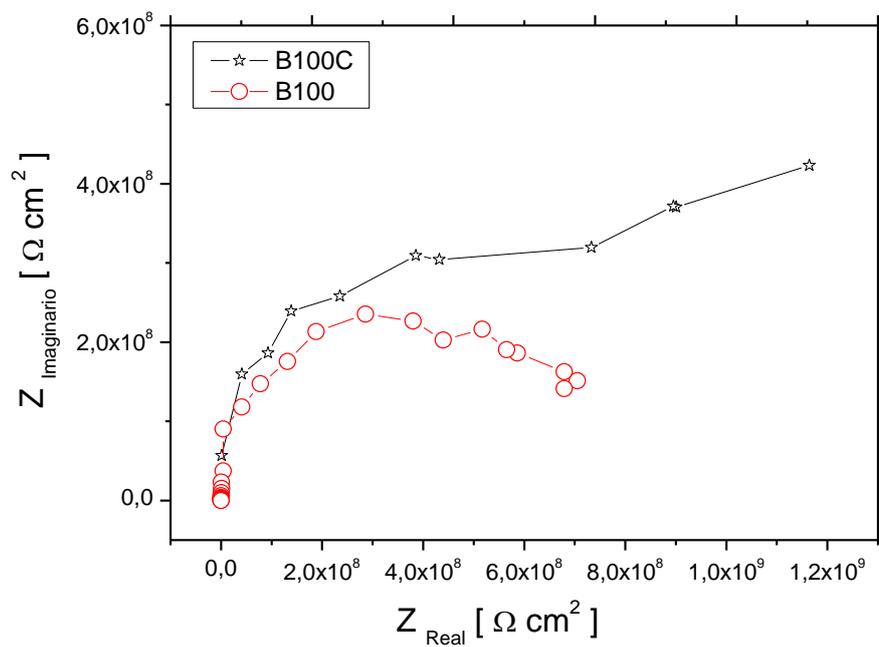


Figura 36 – Diagrama de Nyquist obtidos para o alumínio em amostras de B100 e B100C após 24h de imersão, usando amplitude de perturbação de 10 mV.

## **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO**

---

## 5. CONCLUSÃO

As amostras de biodiesel B100 e misturas B4 e B5 utilizadas nos ensaios encontravam-se de acordo com o padrão de corrosividade estipulado pela Resolução nº 14 da ANP, sendo confirmado pelo Método ASTM D130.

Com os resultados dos ensaios de imersão e análise no microscópio óptico, com o alumínio e cobre imersos em amostras B4, B5 e B100, foi possível observar que o alumínio praticamente não apresentou sinais de corrosão ao decorrer dos 120 dias de imersão. Já o cobre se mostrou bastante alterado, apresentando uma corrosão que foi facilmente detectada. Para os ensaios eletroquímicos dessas amostras, apesar da pouca linearidade nos gráficos obtidos com o tempo de imersão (0, 30 e 120 dias) foi possível observar que a resistência à corrosão do alumínio aumentou na amostra de B100 e diminuiu nas amostras de B4 e B5 ao longo do tempo de imersão. No entanto o alumínio não apresentou alteração durante os ensaios.

Foi possível obter melhores respostas nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica aplicado às amostras sob a forma de microemulsão (MEB100, MEB5 e MEB4). O alumínio mostrou-se bastante resistente à corrosão, apresentando uma resistência maior em amostras de microemulsão de B100 comparada a microemulsões de B4 e B5, esse resultado foi observado em baixas frequências.

Desse trabalho fica claro que o cobre foi o metal que mais sofreu corrosão e provocou alterações nas amostras. Já o alumínio foi o metal mais inerte e que sofreu menos corrosão, que está relacionado com a formação de uma película sobre a sua superfície, a qual dificulta a ocorrência de reações eletroquímicas. Entre os biodieseis, o B100 foi o que menos sofreu alteração.

## **CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS**

---

## 6. 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=MiowLTI=&busca=&pag=2#notas> >. Acesso em: março de 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 nº 14, 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](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em: março de 2013.

ANDRADE, J. R. Eletrólitos poliméricos géis à base de pectina. São Carlos. 161p. Dissertação (Mestrado em físico-química) – IQSC, 2010.

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](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml) >. Acesso em: março de 2013.

AOKI, I. V.; MELO, H. G. Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). São Paulo. *Metalurgia 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- COBEQ, 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: março de 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.

BROSSIA, C. S.; KELLY, R. G. Organic liquids. In: ASTM – 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. *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 – INTERCORR 2008, Recife, 2008.

CORDEIRO, C. I. *Avaliação do grau de corrosividade nos biodieseis de soja e babaçu e suas implicações*. São Luis. 52f. TCC (Graduação em Química) – UFMA, 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. *Proceedings os the 12th Internation Coference Science and Technology*. Rhodes, Greece, 8 -10 september 2011.

DONG GU, J.; LU, C.; MITCHELL, R.; THORP, K.; CASTRO, A. *Fungal Degradation of Fiber-Reinforced Composite Materials*, *Materials Perfomance*, 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.

FOGAÇA, J. *Biodiesel no Brasil*. 01/03/2013. Disponível em < <http://www.brasilecola.com/quimica/biodiesel-no-brasil.htm>>. Acesso em: março de 2013.

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

GOMES, F. *USDA ainda vê safra de soja do Brasil maior que a dos EUA*. 12/12/2012. Disponível em < <http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/soja1/usda-safra-soja-brasil-maior-eua-121212.htm>>. Acesso em março de 2013.

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.

KUNG, YI; HSIEH, B; CHENG, T.; HUANG, C.; CHEN, R. 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*. Campinas. Tese de Doutorado, Departamento de físico-química – UNICAMP, 2002.

LASIA, A., “Applications of the Electrochemical 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](http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/14032013-110004-o_estado_de_s._paulo_-_14_marco_2013.pdf) >. Acesso em: março de 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 A* 129-130, 311-319, 1997.

MANSFELD, F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection, in *Electrochemical 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: março de 2013.

MARQUES, G. C.; OLIVEIRA, C. A.; SILVA, P. J. R.; 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.*, nº 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.

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.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. *Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica*. Curitiba. 134f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, 2003.

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 de março de 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: março de 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: IASH 2011, the 12th international conference on stability, handling and use of liquid fuels. Sarasota, Florida USA. p. 16-20, 2011.