

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

THULIO CÉSAR PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO PARA A  
DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL NO DIESEL POR  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

SÃO LUÍS-MA

2014

THULIO CÉSAR PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO PARA A  
DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL NO DIESEL POR  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

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

Orientadora: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

SÃO LUÍS-MA

2014

Pereira, Thulio César.

Desenvolvimento de método eletroanalítico para a determinação do teor de biodiesel no diesel por espectroscopia de impedância eletroquímica/ Thulio César Pereira. – São Luís, 2014.

70 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Química, 2014.

1. Biodiesel. 2. Diesel. 3. Espectroscopia. I. Título.

CDU 662.756.3

THULIO CÉSAR PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO PARA A  
DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL NO DIESEL POR  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

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

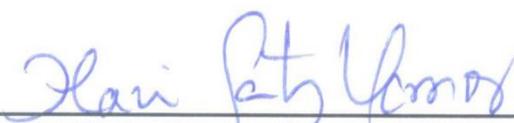
Aprovado em: 04/08/2014

BANCA EXAMINADORA:



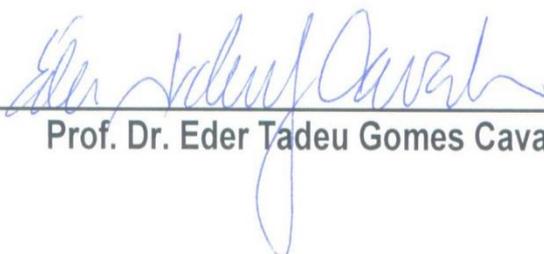
---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Aldalea L B Marques (Orientadora UFMA)



---

Prof. Dr. Flavio Santos Damos (DEQUI - UFMA)



---

Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavaleiro (IQSC-USP)

SÃO LUÍS-MA

2014

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Martinha e Julio César (em memória) pelo amor, carinho e ensinamentos, e à minha irmã, Fernanda, pelo incentivo e por sempre me fazer acreditar que sou capaz de alcançar meus objetivos.

## **AGRADECIMENTOS.**

A Deus por ter me dado força e saúde para todos os dias ir em busca dos meus objetivos e superar os momentos difíceis.

Minha família, em especial minha mãe Martinha pelo carinho e amor, meu pai Julio Cesar (em memória) que mesmo não estando mais presente em vida, sempre vai estar no meu coração por tudo que ele fez por mim e tudo que me ensinou, também agradeço à minha irmã Fernanda por sempre me fazer acreditar que sou capaz de conseguir alcançar meus objetivos.

À minha avó Joana Coutinho, por todo o amor, carinho e educação.

Aos meus tios Francisco, Arcangela, Joana Macêdo e José Nilton pelos ensinamentos que me fizeram ser uma pessoa melhor.

A todos os demais familiares, tias, tios, primos, primas que conviveram e convivem comigo compartilhando momentos de alegria e tristeza e sempre me dando força.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dra Aldaléa Lopes Brandes Marques pela confiança, paciência e oportunidade.

A todos os professores do programa de Pós Graduação em Química da UFMA pelos conhecimentos adquiridos.

Aos colegas de mestrado, Ana Cristina, Carlos, Yure, Delfino, Lisandra.

Aos amigos de Caxias, Laise, Roberto, Romário, Railson, Renan, Dhule pela convivência durante esse período, o que fez diminuir a saudade de casa.

Aos amigos do LPQA/LAPQAP, Helmara, Josy, Verônica, Sakae, Cindy, Carlos, Jaciara, Leticia, Karen, Paulina, Cleide, Conceição, Luciana, Glene, pela amizade, boa convivência e ajuda.

A FAPEMA pela concessão da bolsa de mestrado.

Corte sua própria lenha. Assim ela aquecerá você duas vezes.

Henry Ford

## **PROJETO DE PESQUISA AO QUAL ESTA DISSERTAÇÃO ESTÁ VINCULADA.**

### **DADOS DA DISSERTAÇÃO**

**Título:** Desenvolvimento de método eletroanalítico para a determinação do teor de biodiesel no diesel por espectroscopia de impedância eletroquímica

**Autor:** Thulio César Pereira

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Aldaléa Lopes Brandes Marques

## **DADOS DO PROJETO AO QUAL ESTA DISSERTAÇÃO ESTÁ VINCULADA**

### **PROJETO PETROBRAS**

**Título Projeto:** Estudos Eletroquímicos e de adsorção com argilas voltados para a qualidade de biodiesel - ELETROBIO

**Dados de institucionalização do projeto na UFMA.**

Resolução UFMA CONSEPE: N°936 de 17/08/2012

**Fonte financiadora:** PETROBRAS (Termo de Cooperação N° 0050.0074883.12.9/2012)

## **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E EVENTOS**

1. Apresentação Oral no SIBAE-XXI : Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2014. (Congresso). DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL NO DIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.
2. Apresentação de Poster/Painel no ENQUIMA-X : Encontro de Química do Maranhão. Sistema eletro. SISTEMA ELETROQUÍMICO PARA O ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÍCAS DO BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.
3. Apresentação de Pôster/Painel no SIBAE-XXI : Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2014. (Congresso). SIMPLES PROCEDIMENTO VOLTAMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE  $\text{Ca}^{+2}$  EM ÁGUA UTILIZANDO O ETILENODIAMINOTETRACÉTICO-EDTA.

## **ARTIGO A SER SUBMETIDO**

Pereira, T. C. ; Delfino, J. R. ; Marques, E. P. ; Pupim, A. A. Pupim. ; Marques, A. L. B. DETERMINATION OF BIODIESEL CONTENT IN DIESEL FUEL BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY. **Revista : Ano, 2014.**

## RESUMO

Devido à crescente inserção de biodiesel na matriz energética nacional, a determinação do teor desse biocombustível na mistura com diesel tem se tornado um dos parâmetros mais importantes para garantir o padrão de qualidade do Diesel B (mistura biodiesel/diesel), evitando prejuízos causados por adulterações promovidas pela adição de, um teor de biodiesel inferior ao descrito por lei ou de óleos não esterificados no lugar do biodiesel. Um estudo preliminar deste laboratório indicou que uma pequena célula eletroquímica de teflon portando dois eletrodos de aço inox 304 posicionados paralelamente, numa pequena distância, foi adequado para medidas de impedância no meio biodiesel. Neste trabalho, um método eletroanalítico foi desenvolvido para a determinação do teor de biodiesel no diesel utilizando a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica. As condições instrumentais otimizadas foram as seguintes: amplitude “rms”= 200 mV; intervalo de frequência = 100 kHz a 20 mHz; pontos por década de medida = 10; natureza das medidas = potencial de circuito aberto (OCP). Os resultados demonstraram que a resistência de transferência de carga na interface, ( $R_{tc}$ ) apresentou uma tendência clara de aumentar com o acréscimo do teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. Este comportamento foi relacionado com a formação de um possível filme isolante na superfície dos eletrodos, com características capacitivas que dificultam a passagem de corrente, o qual foi representado por elemento de fase constante (CPE) no circuito elétrico equivalente proposto. O procedimento proposto, baseado nesta pronunciada variação na resistência de transferência de carga, foi aplicado em duas amostras interlaboratoriais cedidas pelo LAPQAP/UFMA, cujos resultados obtidos foram validados, estatisticamente, e comparados com os resultados fornecidos pelo método oficial utilizado pela ANP. A aplicação do teste t de Student mostrou que não houve diferença significativa entre os resultados encontrados para o presente método (amostra 1 = 5,03 % e amostra 2 = 4,78 %) e para o método oficial (amostra 1 = 4,90% e amostra 2 = 4,65%) para um nível de confiança de 95%. A exatidão do método proposto foi também verificada através de testes de recuperação que variaram de 102, 6% a 102, 7%. A precisão foi verificada através do coeficiente de variação (CV), o qual apresentou valores menores que 2,3%. Valores médios para o limite de detecção de 0,24% e limite de quantificação de 0,80 % demonstram uma sensibilidade adequada e satisfatória para a aplicação do método na determinação do teor de biodiesel no diesel.

## ABSTRACT

Due to the increasing integration of biodiesel into the national energy matrix, the determination of the content of this biofuel in the blend with diesel has become one of the most important parameters to ensure the quality standard of Diesel B (biodiesel-diesel blends), preventing damage caused by adding lower levels of biodiesel than those described for law or non-esterified oils instead biodiesel. A preliminary study carried out on this laboratory has indicated that a small teflon electrochemical cell carrying two electrodes 304 stainless steel positioned parallel a short distance was suitable for impedance measurements in the middle biodiesel. In this work, an electroanalytical method was developed for the determination of biodiesel in diesel using electrochemical impedance spectroscopy technique. The optimized instrumental conditions were the following: amplitude "rms" = 200 mV; frequency range = 100 kHz to 20 mHz; measurement points per decade = 10; nature of the measures = open circuit potential (OCP). The results demonstrated that the charge transfer resistance at the interface ( $R_{ct}$ ) showed a clear tendency to increase with the increase of the amount of biodiesel in the diesel / biodiesel blends. This behavior was related with the formation of a possible insulating film on the surface of the electrodes with capacitive characteristics, which hinder the passage of current, which was represented by constant phase element (CPE) in the proposed equivalent electrical circuit. The proposed procedure, based on this pronounced change in the resistance of charge transfer, was applied in two samples provided and previously analyzed by the LAPQAP / UFMA, whose results were validated statistically and compared with the results provided by the official method used by the ANP. The application of the Student t test showed no significant difference between the results obtained with the proposed method (sample 1 = 5.03% and sample 2 = 4.78%) and the official method (sample 1 = 4.90 % and sample 2 = 4.65 %) for a confidence level of 95%. The accuracy of the proposed method was checked by recovery tests in the 102, 6% to 102, 7% range. The precision was checked by the coefficient of variation (CV), which presented values lower than 2.3%. Values of 0.24% for the detection limit of and 0.80% for the limit of quantification, indicate a satisfactory sensitivity for the application of the method in the determination of the biodiesel in Diesel content.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 01.** Representação esquemática da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

**Figura 02.** Representação esquemática do gráfico de Nyquist para a apresentação dos dados de impedância.

**Figura 03.** Representação esquemática do gráfico de Bode para a apresentação dos dados de impedância.

**Figura 04.** Sistema eletroquímico utilizado nas medidas de impedância, em (a) potenciostato AUTOLAB e as conexões e elétricas em (b) a célula eletroquímica de teflon com dois eletrodos de aço inox posicionados paralelamente.

**Figura 05.** Estudo do efeito da variação da amplitude (rms) sobre a razão dos módulos de impedância ( $|Z|_{\text{nov}} / |Z|_{\text{aplicado}=50\text{mV}}$ ). Os valores para  $|Z|$  foram calculados numa frequência de aproximadamente 27 mHz.

**Figura 06.** Diagrama de Nyquist para o biodiesel B100, mistura B50 e para o diesel puro. As medidas foram realizadas aplicando 200 mV de amplitude rms, com 10 pontos por década de medida num intervalo de frequência entre 100kHz e 20mHz em OCP.

**Figura 07.** Diagrama de Nyquist para as diferentes proporções da mistura diesel com o biodiesel. Condições: Célula com dois eletrodos de aço inox; amplitude:200 mV; intervalo de frequência: 100 kHz – 20 mHz, 10 pontos por década de medida, em potencial de circuito aberto (OCP).

**Figura 08.** Diagrama de Bode [ $\log |Z|$  versus  $\log f$  (Hz)] para as diferentes proporções da mistura biodiesel/ – diesel, nas mesmas condições experimentais descritas anteriormente.

**Figura 09.** Teste residual para as medidas de impedância. com (A):  $Z'$  e (B):  $Z''$  nas diferentes proporções da mistura diesel com o biodiesel. Condições de medida: Célula com dois eletrodos semelhantes, de aço inox, frente a frente, com intervalo de frequência de 100kHz a 20mHz; amplitude: 200 mV; 10 pontos por década.

**Figura 10.** Ajuste do circuito elétrico equivalente para a mistura biodiesel com o diesel. (A) Gráfico de Nyquist; (B) Gráfico de Bode. Onde  $R_1(R_s)$  é a resistência da solução,  $CPE_1$  é o Elemento de fase Constante relacionado com a capacitância da dupla camada,  $R_2(R_{tc})$  é a resistência de transferência de carga na interface e  $CPE_2$  e um Elemento de Fase Constante relacionado com o filme isolante formado na superfície do eletrodo.

**Figura 11.** Curva de calibração relacionando a porcentagem de biodiesel no meio, com a resistência de transferência de carga na interface. Condições: adições sucessivas de 6 $\mu$ L (aproximadamente 3%) de biodiesel em 200 $\mu$ L de diesel de petróleo na célula eletroquímica já descrita.

**Figura 12.** Gráficos de Nyquist para a determinação do teor de biodiesel no diesel em amostras reais e enriquecimento da amostra para os estudos de recuperação. Nas mesmas condições experimentais já descritas.

**Figura 13.** Gráfico de Nyquist para óleo bruto de babaçu não esterificado. Utilizando o mesmo sistema eletroquímico e as mesmas condições experimentais já descritas.

**Figura 14.** Gráfico de Bode para óleo bruto não esterificado. Nas mesmas condições experimentais já descritas anteriormente.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 01.** Especificações para o biodiesel e suas misturas com o diesel. Fonte (ANP).

**Tabela 02.** Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação do teor de biodiesel no diesel utilizando a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica.

**Tabela 03.** Variação da resistência do meio ou “solução” ( $R_s$ ) com a porcentagem de biodiesel na amostra

**Tabela 04.** Teste Kramers Kroning para as medidas de impedância nas misturas biodiesel/diesel.

**Tabela 05.** Variação dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente proposto. Onde  $R_s$  foi relacionada com a resistência da solução,  $R_{tc}$  com a resistência de transferência de carga, CPE com a capacitância da dupla camada, CPE2 capacitância do filme formado na superfície do metal

**Tabela 06.** Testes de recuperação na determinação de Biodiesel na mistura diesel/biodiesel pelo método proposto.

**Tabela 07.** Parâmetros de mérito obtidos para determinação do teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel pelo presente método

**Tabela 08.** Comparação entre o método proposto e os métodos disponíveis na literatura para a determinação do teor de biodiesel no diesel.

**Tabela 09.** Comparação entre os resultados obtidos para a porcentagem de biodiesel na mistura com diesel determinadas pelo método proposto (EIE) e o método utilizado pela ANP.

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

OCP – Potencial de Circuito Aberto

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

MIR – Infravermelho Médio

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ASTM – American Society for Testing and Materials

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

EN – European Norm (norma europeia)

CEN – European Committee for Standardization

FT-IR – Infravermelho com transformada de Fourier

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

Rtc – Resistência de Transferência de Carga

CPE – Elemento de Fase Constante

Cdc – Capacitância da Dupla Camada Elétrica.

$Z'$  – Impedância Real

$Z''$  – Impedância Imaginária

$|Z|$  – Módulo da Impedância

$R_s$  – Resistência da solução ou meio.

$\theta$  – Ângulo de fase

$\omega$  – Frequência em radianos

A – Ampers

LPQA – Laboratório de Pesquisa em Química Analítica

LAPQAP – Laboratório de Análises e Pesquisas em Química Analítica de Petróleo

NEPE – Núcleo de Estudos em Petróleo e Energia

CPT – Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas

“rms” – Root Mean Square

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de Quantificação

CV - Coeficiente de Variação

SD – Desvio Padrão

R – Coeficiente de Correlação Linear

X - Média

FRA – Frequency Response Analyser

ER – Eletrodo de Referência

EA – Eletrodo Auxiliar

ET – Eletrodo de Trabalho

PMQC – Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis e Biocombustíveis

DOU – Diário Oficial da União

S10 – Diesel Puro

Diesel B - Mistura biodiesel/diesel

Diesel A – Diesel sem biodiesel

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	21
<b>2.1 Biodiesel e suas misturas com o diesel</b> .....	21
<b>2.2 Parâmetros de qualidade do biodiesel e suas misturas com o diesel (Resolução ANP 14/2012)</b> .....	24
<b>2.3 Métodos alternativos para a determinação do teor de biodiesel no diesel</b> .....	27
<b>2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</b> .....	28
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	35
<b>3.1 Objetivo Geral</b> .....	35
<b>3.2 Objetivos Específicos</b> .....	35
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	37
<b>4.1 Instrumentação</b> .....	37
<b>4.2 Procedimento de análise e condições instrumentais</b> .....	38
<b>4.3 Amostras estudadas</b> .....	39
<b>4.4 Validação do método proposto</b> .....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
<b>5.1 Seleção de condições experimentais</b> .....	42
<b>5.2 Estudo preliminar do comportamento elétrico do diesel puro, biodiesel puro e a mistura B50</b> .....	44
<b>5.3 Determinação do teor de biodiesel no diesel</b> .....	46
<b>5.4 Investigação da validade dos dados de impedância</b> .....	50
<b>5.5 Tratamento do sistema com circuito elétrico equivalente</b> .....	52
<b>5.6 Curva analítica e aplicação em amostras reais</b> .....	54
<b>5.7 Resposta EIE para o óleo bruto não esterificado</b> .....	61
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	64
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	66

# **CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO**

## 1. INTRODUÇÃO

Preocupações com um futuro energético sustentável para o planeta têm ganhado cada vez mais importância nos últimos tempos, isso por conta do crescimento tanto, da população, como do consumo energético mundial, uma possível diminuição das reservas de petróleo, o aumento em seus preços, e principalmente, a degradação dos recursos ambientais inerentes a utilização de combustíveis fósseis, visto que ainda na atualidade os derivados de petróleo respondem pelas principais fontes de energia em todo o mundo [1-3, 9].

Dessa maneira tem sido considerado cada vez mais importante, a busca por fontes energéticas alternativas que possam ao mesmo tempo suprir a demanda, cada vez maior do mundo moderno, e principalmente desacelerar o processo de degradação dos recursos naturais, o qual tem se intensificado cada vez mais nos últimos anos e tem relação direta com os gases liberados durante a queima de combustíveis fósseis.

Nesse contexto, os chamados biocombustíveis demonstram ser opções viáveis para substituir combustíveis de origem fóssil, isso por serem derivados de fontes renováveis e sobretudo provocarem menos prejuízos ambientais ao planeta, pois durante seu emprego o balanço final de gás carbônico liberado é bem menor quando comparado com a queima de combustíveis derivados de petróleo [1,4].

Dentre os principais biocombustíveis encontrados no Brasil e no mundo está o biodiesel, pois este pode substituir o diesel de petróleo com a mesma eficiência energética nos motores a combustão sem a necessidade de maiores modificações [2]. Já há alguns anos o biodiesel vem sendo comercializado com sucesso na forma de uma mistura com o diesel de petróleo em todo o país [6].

Contudo, um combustível ou uma mistura de combustíveis alternativa, para ser uma opção viável e competitiva de geração de energia frente as fontes tradicionais disponíveis

e já bem estabelecidas, deve obedecer a rigorosos padrões de qualidade previamente estabelecidos e investigados, garantindo assim, uma uniformidade em suas propriedades físicas e químicas, evitando prejuízos econômicos e ambientais [3,5,7].

A mistura biodiesel/diesel por sua vez pode facilmente ser adulterada pela adição de óleo não esterificado no lugar do biodiesel, visto que óleo *in natura* é também completamente miscível no diesel [5] e bem mais barato que o biodiesel ou adição de uma quantidade de biodiesel inferior a descrita por lei.

No Brasil o órgão responsável por regulamentar os padrões de qualidade para os combustíveis e biocombustíveis é a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a qual designa o nível máximo de possíveis contaminantes, ou o nível mínimo de alguns componentes presentes nessas matrizes, estabelecendo assim as especificações e fiscalizando os processos de produção, controle de qualidade, comercialização do biodiesel e suas misturas com o diesel.

A ANP utiliza a técnica de infravermelho médio (MIR) para a determinação do teor de biodiesel no diesel, cujo valor deve ser de 6% em volume, atualmente [6]. Entretanto, esse método, quando comparado a outros métodos alternativos tem custo relativamente elevado e em alguns casos pode necessitar de pré-tratamento da amostra por conta da complexidade da mesma [17].

O presente trabalho propõe um método eletroanalítico alternativo, simples e direto para a determinação do teor de biodiesel no diesel utilizando a técnica Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

# **CAPÍTULO II: REVISÃO DE LITERATURA**

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

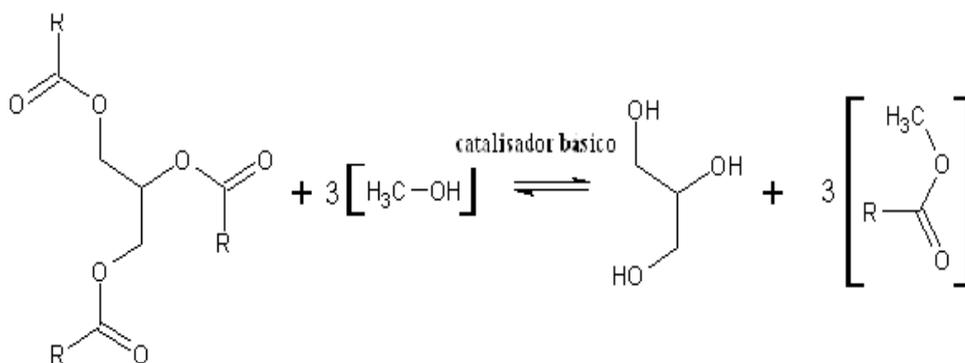
### 2.1 Biodiesel e suas misturas com o diesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias primas, tais como óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais, tendo como mais utilizadas óleo de soja respondendo por aproximadamente 76% da produção total em todas as regiões e a gordura bovina que responde por cerca de 19% de todo o biodiesel produzido no país [6].

Atualmente só no Brasil existem 62 plantas (empresas) regularizadas e autorizadas pela ANP para a produção de biodiesel, sendo que já está autorizada, para os próximos anos a implantação de mais 02 plantas [6], aumentando assim, a capacidade de produção desse biocombustível, o que demonstra o grande interesse em implementar o biodiesel de forma cada vez mais acentuada na matriz energética brasileira.

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos produzidos, principalmente, por meio de uma reação de transesterificação, a qual está genericamente descrita a seguir na Figura 01, onde um óleo vegetal ou gordura animal (triglicerídeos) reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol usualmente), tendo geralmente uma base como catalizador [8,9].

**Figura 01.** Representação esquemática da reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Fonte: Google imagens



O biodiesel apresenta algumas vantagens quando comparado ao diesel de petróleo, como exemplo pode-se citar, o fato dele ser biodegradável, praticamente isento de enxofre, e apresentar uma combustão mais eficiente, também várias pesquisas indicam que o uso desse biocombustível reduz a emissão de gases associados ao efeito estufa, tais como CO<sub>2</sub> e CO [2, 9]. Além da redução da emissão de materiais particulados e óxidos de enxofre responsável pela chuva ácida [10, 11].

Porém, mesmo sendo uma opção viável ao diesel de petróleo, o biodiesel ainda não é empregado diretamente nos motores na sua forma pura, pois pode causar alguns inconvenientes, como por exemplo, o entupimento dos filtros e válvulas injetoras [12], além de corrosão em algumas peças metálicas [13,14], problemas que estão em parte relacionados com impurezas provenientes do processo de produção ou contaminantes de outras fontes adicionados ao biodiesel durante os processos de armazenamento e transporte [15].

Dessa maneira, já há alguns anos, por ser completamente miscível no diesel, o biodiesel vem sendo empregado com sucesso na forma de uma mistura com o diesel de petróleo em motores a combustão sem causar prejuízos [16,17,18]. Ao contrário, acredita-se que o biodiesel presente em pequena quantidade, na mistura, atue como um aditivo de lubricidade às peças do motor, diminuindo a tendência de desgaste nas mesmas [19], além, claro, de diminuir progressivamente a dependência do diesel, o que se configura como principal objetivo na utilização da mistura.

Essa mistura foi regularizada em 2005, com a publicação da Lei Federal nº 11.097 que autorizou a adição de 2% (em volume) de biodiesel ao diesel mineral, mistura conhecida como B2, a qual se tornou obrigatória em 2008. Ainda de acordo com essa lei, o percentual de biodiesel adicionado ao diesel seria de 5% somente em 2013, entretanto, essa obrigatoriedade foi antecipada, e desde janeiro de 2010 a mistura B5 vinha sendo comercializada em todo o território brasileiro [6].

Atualmente (desde julho do presente ano), conforme já mencionado, já está sendo comercializada a mistura B6 em todo o Brasil, a qual passará a B7 em novembro deste ano [6], confirmando assim que, mediante autorização da ANP, a possibilidade de comercialização da mistura com teores cada vez mais elevados de biodiesel é uma tendência.

Sob o ponto de vista do controle de qualidade, para evitar prejuízos econômicos aos consumidores e principalmente prejuízos ambientais ao planeta como um todo, fica claro que deve haver uma investigação rígida acerca do teor de biodiesel presente nesta mistura [7], visto que a literatura mostra [12, 5] que óleo não esterificado pode estar presente por conta de uma reação de transesterificação incompleta ou devido a adição ilegal no lugar do biodiesel visando enriquecimento ilícito, o que pode levar a um mal funcionamento dos motores.

No Brasil a ANP indica a espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR) como método oficial para determinar a porcentagem correta de biodiesel nessa mistura, porém, essa técnica exige aparelhos caros e sofisticados [17] além de existirem algumas dificuldades inerentes a aplicação deste método devido à complexidade dos diferentes tipos de biodieseis ou alguns contaminantes, podendo exigir por exemplo, pré-tratamento da amostra.

O método analítico oficial para determinação do teor de biodiesel em misturas com diesel está descrito na Resolução ANP nº 2, de 12 de janeiro de 2011 - DOU 13.1.2011. Este método, se baseia na construção de uma curva de calibração univariada e utiliza o pico de absorção associado à vibração de estiramento da carbonila (C=O) presente nos ésteres ( $\sim 1745 \text{ cm}^{-1}$ ) para quantificar o teor de biodiesel presente nas misturas [6, 33].

## **2.2 Parâmetros de qualidade do biodiesel e suas misturas com o diesel (Resolução ANP 14/2012)**

A ANP, dentro de suas atribuições legais, instituiu em 1999 o Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis e Biocombustíveis (PMQC), tendo como principais objetivos a realização de um levantamento periódico dos indicadores gerais da qualidade dos combustíveis e biocombustíveis comercializados em todo o Brasil, identificando assim focos de não conformidade, com a finalidade de orientar e aperfeiçoar a produção, armazenamento e comercialização de combustíveis e biocombustíveis.

Os resultados obtidos durante todos esses anos mostram que o programa PMQC dispõe de importantes ferramentas para a garantir o padrão de qualidade dos combustíveis e biocombustíveis, pois o mesmo fornece os índices de não conformidades, bem como subsídios aos órgãos de fiscalização e defesa do consumidor, que buscam identificar e coibir fraudes e adulterações nessas matrizes.

Para a execução do PMQC a ANP conta com uma rede de laboratórios de pesquisa credenciados em todas as regiões do Brasil, que investigam a qualidade dos combustíveis e biocombustíveis através de rigorosos métodos analíticos.

Atualmente, a ANP, estabelece por meio da resolução ANP nº 14/2012 todos os parâmetros de qualidade e as normas empregadas, descritos na Tabela 01, para análise do biodiesel e suas misturas com o diesel, garantindo assim, sua livre comercialização, em larga escala sem qualquer prejuízo econômico ou ambiental.

Alguns dos métodos utilizados na investigação da qualidade do biodiesel são baseados nas normas adotadas nos Estados Unidos, as quais são aplicadas pela American Society for Testing and Materials (ASTM) e regulamentada pela norma ASTM D6751. Na Europa, por sua vez, o órgão responsável por estabelecer e fiscalizar os padrões de qualidade

do biodiesel é a European Committee for Standardization (CEN) por meio da resolução EN 14214.

A Tabela 01 apresenta os parâmetros de qualidade adotados no Brasil (ABNT/NBR), os quais compreendem parâmetros especificados pelas normas americanas (ASTM) e europeias (EN) aplicados ao Biodiesel e suas misturas com o diesel.

**Tabela 01.** Especificações para o biodiesel e suas misturas com o diesel. Resolução ANP 14/2012. Fonte (ANP)

<i>Característica</i>	<i>Unidade</i>	<i>Limite</i>	<i>Método</i>		
			<i>ABNT/NBR</i>	<i>ASTM/D</i>	<i>EN/ISO</i>
<i>Massa específica</i>	Kg.m <sup>-3</sup>	850-900	7148/14065	1298/4052	EN ISO 3675 / EN ISO 12185
<i>Viscosidade Cinemática a 40°C</i>	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
<i>Teor de água, máx.</i>	mg.Kg <sup>-1</sup>	200	-	6304	EN ISO 12937
<i>Sódio + Potássio, máx.</i>	mg.Kg <sup>-1</sup>	5	15554/15555 / 15553/15556	-	EN 14108 / EN 14109 / EN 14538
<i>Cálcio + Magnésio, máx.</i>	mg.Kg <sup>-1</sup>	5	15553/15556	-	EN 14538
<i>Enxofre total, máx.</i>	mg.Kg <sup>-1</sup>	10	15867	5453	EN ISO 20846 / EN ISO 20884
<i>Contaminação total, máx.</i>	mg.Kg <sup>-1</sup>	24	-	-	EN ISO 12662 / NBR 15995

<i>Ponto de fulgor, min.</i>	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
<i>Teor de éster, min.</i>	% massa	96.5	15764	-	EN 14103
<i>Resíduos de carbono, máx.</i>	% massa	0,05	15586	4530	-
<i>Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.</i>	-	1	14359	130	EN ISO 2160
<i>Número de cetano</i>	-	Anotar	-	613/6890	EN ISO 5165
<i>Índice de acidez, máx.</i>	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,5	14448	664	EN 14104
<i>Glicerol livre, máx.</i>	% massa	0,02	15341/15771	6584	EN 14105 EN 14106
<i>Glicerol total, máx.</i>	% massa	0,25	15344/15908	6584	EN 14105
<i>Monoacilglicerol, máx.</i>	% massa	0,8	15342/15344/ 15908	6584	EN 14105
<i>Diacilglicerol, máx.</i>	% massa	0,2	15342/15344/ 15908	6584	EN 14105
<i>Triacilglicerol, máx.</i>	% massa	0,2	15342/15344/ 15908	6584	EN 14105
<i>Metanol e/ou etanol, máx.</i>	% massa	0,2	15343	-	EN 14110
<i>Teor de biodiesel no diesel, min.</i>	% volume	6	15568	-	EN 14078

### 2.3 Métodos alternativos para a determinação do teor de biodiesel no diesel

Considerando a importância cada vez maior da mistura biodiesel/diesel no cenário nacional e a necessidade de garantir o padrão de qualidade dessa mistura no que diz respeito ao teor de biodiesel no diesel, o desenvolvimento de metodologias analíticas para analisar este parâmetro ganha cada vez mais importância. Uma das principais razões está associada a possíveis adulterações que resultam na diminuição do teor de biodiesel, proporcionando resultados inferiores aos especificados na legislação vigente. Além de contaminantes adicionados no lugar do biodiesel, geralmente óleos brutos não esterificados, os quais são mais baratos e apresentam solubilidade semelhante no diesel.

Apesar da existência do método oficial, é importante que existam outros métodos analíticos alternativos, que forneçam opções economicamente viáveis, sejam eficientes do ponto de vista analítico e rápidos o suficiente para determinar o conteúdo de biodiesel na mistura.

Recentemente, vários métodos têm sido propostos para quantificar o teor de biodiesel nas misturas Diesel-Biodiesel, os quais estão disponíveis na literatura, baseados em número de éster [20], cromatografia líquida e gasosa [21-23], espectroscopia de infravermelho próximo [24,25], índice de saponificação [26], infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR) [27,28], espectroscopia de absorção no ultravioleta [29], análise de radiocarbono [30,31] e espectroscopia de fluorescência [32].

Apesar da importância e eficiência desses métodos, algumas dessas técnicas apresentam elevados custos e necessitam de um pré-tratamento nas amostras. Outras, geram resíduos danosos ao meio ambiente, além do fato de exigirem um longo tempo para a realização das análises, bem como um expressivo treinamento para o operador.

## 2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As técnicas eletroquímicas são poderosas ferramentas analíticas, principalmente, devido a sua versatilidade, rapidez, baixo custo, quando comparados a outros métodos analíticos e, em alguns casos, não necessitarem de pré-tratamento da amostra e não exigirem um treinamento expressivo para o operador [34-36].

Dentre as técnicas eletroquímicas a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem ganho bastante destaque nos últimos anos, principalmente, por sua habilidade em elucidar uma série de fenômenos que ocorrem em sistemas eletroquímicos, como por exemplo, taxa e velocidade de transferência de elétrons, coeficiente de difusão, resistência do meio e resistência de transferência de carga na interface, capacitância da dupla camada, condutividade de filmes, mecanismos de adsorção, etc [37-40].

A técnica EIE tem sido muito aplicada para estudos em meios com pouca condutividade (elevada resistência a passagem de corrente), como os derivados de petróleo, etanol e biodiesel [17, 18, 41,42,43,44]. Isso por que as técnicas eletroquímicas que fazem uso de corrente contínua (como as voltametrias) se tornam inviáveis nesses meios, devido à elevada contribuição da queda ôhmica característica em meios onde a condutividade é baixa, o que pode influenciar a resposta eletroquímica, fornecendo resultados que fogem do comportamento real do sistema sob investigação. A impedância, por sua vez, não sofre perda de sinal pois trabalha com pequenas correntes, o que possibilita seu emprego para estudos nesses sistemas [45, 57].

Além disso, a EIE apresenta uma elevada eficiência experimental, pois a partir de um único experimento é possível a obtenção de informações sobre o interior da solução, a interface eletroquímica e a superfície do eletrodo permitindo, assim, um estudo completo das propriedades elétricas do sistema [37,47].

Tecnicamente, a impedância é uma medida simples da força de oposição à passagem de um fluxo de corrente, através de um sistema, devido à ação de resistores capacitores e indutores, ou alguma associação entre eles [38,46,47].

Aplica-se uma onda sinusoidal numa ampla faixa de frequência (**Equação 01**), com pequena amplitude de potencial numa célula eletroquímica, sendo medida a corrente sinusoidal gerada na célula a partir dessa perturbação (**Equação 02**). A razão entre a perturbação e a resposta é conceituada como impedância (**Equação 03**) [48].

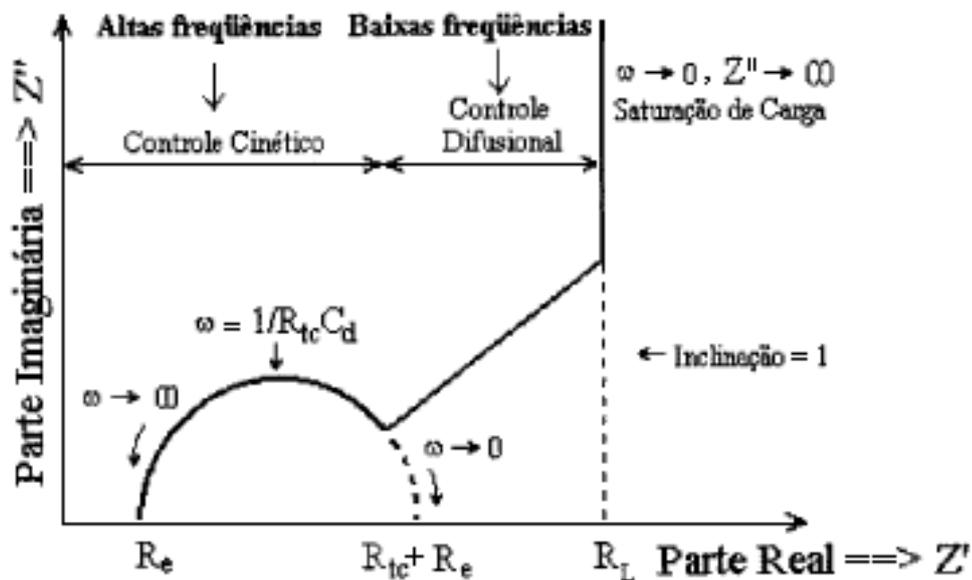
$$E(t) = E_0 \sin wt \quad \text{Equação 01}$$

$$I(t) = I_0 \sin (wt + \theta) \quad \text{Equação 02}$$

$$Z = \frac{Et}{It} = \frac{E \sin (wt)}{I \sin (wt + \theta)} \quad \text{Equação 03}$$

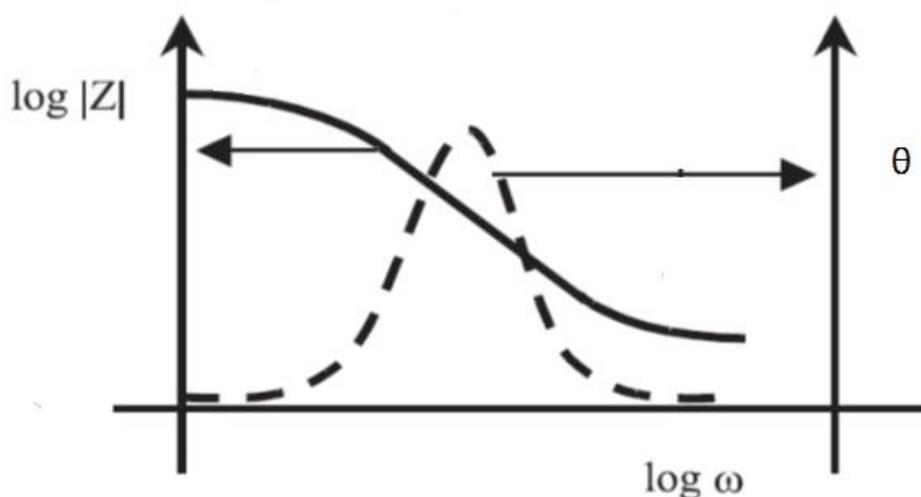
Para a interpretação, os resultados são apresentados comumente sob a forma de impedância complexa, no chamado diagrama de Nyquist, demonstrado na Figura 02, em que a componente imaginária  $Z''$  (parte capacitiva da resposta) é apresentada em função da componente real  $Z'$  (parte resistiva da resposta). Na análise do gráfico de Nyquist a frequência tem seu máximo no lado esquerdo, onde o intercepto com o eixo real fornece a resistência do seio da solução ( $R_s$ ). O segundo intercepto, por sua vez, fornece a resistência de transferência de carga na interface ( $R_{tc}$ ). No ponto máximo do semicírculo pode ser calculada a capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ), além da possibilidade de identificação de processos de transferência de massa ou formação de filme na superfície do eletrodo em regiões de frequências mais baixas [37].

**Figura 02.** Representação esquemática do gráfico de Nyquist para a apresentação dos dados de impedância [50].



A outra forma mais comum de demonstrar os resultados de impedância é através do gráfico de Bode, apresentado na Figura 03, onde tem-se a variação da impedância total do sistema ( $|Z|$ ) e do ângulo de fase ( $\theta$ ), em função do log da frequência em Hz ou em radianos ( $\omega$ ).

**Figura 03.** Representação esquemática do gráfico de Bode para a apresentação dos dados de impedância. Fonte: Adaptado [51].



Isto possibilita identificar os intervalos de frequência em que o sistema em estudo tem comportamento de capacitor ou de resistor [48]. Para comportamento capacitivo o valor de  $|Z|$  diminui proporcionalmente com o aumento da frequência e o valor de  $\theta$  é igual a  $90^\circ$ , no caso de comportamento resistivo  $|Z|$  não varia com a frequência e  $\theta$  tem valor igual a zero [57].

Quando se deseja um estudo mais aprofundado do sistema os resultados são interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes. Um circuito elétrico é proposto para simular a resposta de corrente do sistema em estudo [46,49], relacionando seus componentes com os componentes físicos interfaciais do meio [39].

A utilização de circuitos elétricos para a interpretação dos resultados tem como base o fato de toda célula eletroquímica poder ser representada por um circuito elétrico de resistores, capacitores e indutores, o que permite relacionar as propriedades físicas e químicas do sistema com os elementos do circuito [53, 48].

Quando se representa uma célula eletroquímica por meio de um circuito elétrico equivalente, este deve apresentar pelo menos os seguintes componentes: um capacitor relacionado com a dupla camada elétrica, um resistor relacionado com o processos faradáicos na interface e uma outra resistência que tem relação com o interior da solução [50, 51].

Porém, isso é observado quando se trabalha com sistemas mais simples. Na prática, para sistemas mais complexos, é necessário um número maior de componentes para representar o meio com maior fidelidade. Neste sentido, um dos elementos mais comuns é o chamado elemento de fase constante, geralmente representado por CPE, que é empregado quando um dos componentes do circuito foge do comportamento ideal (mais, frequentemente, os capacitores) [37,52,53], o que é atribuído a irregularidades encontradas na superfície do eletrodo.

Em sistemas mais complexos pode aparecer também o chamado elemento de Warburg, representado por W, o qual é implementado no circuito quando se identifica processo difusional no meio [37].

## **2.5 Aplicações da técnica EIE para estudos em combustíveis e biocombustíveis**

A proposição de um método eletroquímico a partir de medidas de impedância está relacionada com as propriedades elétricas do meio [18, 54, 55]. No caso de misturas biodiesel/diesel já a alguns anos tem sido vislumbrada a possibilidade destas propriedades refletirem a percentagem de biodiesel no diesel [54].

A literatura mostra alguns trabalhos desenvolvidos aplicando impedância em derivados de petróleo e biocombustíveis, que comprovam o potencial e a crescente utilização dessa técnica. Nicolau et al. (2014) [19] avaliaram a relação entre a lubricidade do diesel e suas misturas, por meio de medidas de impedância, cujos resultados indicaram a possibilidade de determinar a percentagem de biodiesel e enxofre [19].

De Souza et al (2013) [18] e Kung et al (2012) [17] propuseram sensores impedimétricos para estudar a percentagem de biodiesel na mistura com diesel. No primeiro os autores estudaram a percentagem de até 10% de biodiesel na mistura, obtendo melhores resultados quando relacionaram a constante dielétrica do meio com o teor de biodiesel. No outro estudo [17] os autores relacionaram o módulo de Z com o teor de biodiesel presente. Entretanto, os resultados obtidos apresentaram grande dispersão dos pontos observados nos diagramas de Nyquist .

Um importante e recente estudo [42] mostra que as propriedades elétricas do biodiesel, medidas por meio de sua impedância, podem ser usadas para distinguir as diferentes origens do biodiesel. Nesse estudo as constantes dielétricas do biocombustível são relacionadas com a fonte utilizada para produzi-lo.

Outros estudos com impedância citados na literatura mostram ainda, uma comparação entre as propriedades elétricas do biodiesel e do diesel de petróleo [44], a determinação da porcentagem de etanol na gasolina [56] e a detecção de hidrocarbonetos em etanol [43].

Tais trabalhos demonstram que a técnica EIE pode ser aplicada com sucesso para estudar as características elétricas desses meios pouco condutivos, como os combustíveis e os biocombustíveis, possibilitando a aquisição de uma série de dados que podem ser empregados para a proposição de um método analítico adequado, o presente trabalho se baseia nessa possibilidade para estudar as diferentes proporções da mistura biodiesel/diesel, sem a necessidade de qualquer pré tratamento para a amostra, visto que os trabalhos citados confirmam essa possibilidade utilizando essa técnica.

# **CAPÍTULO III: OBJETIVOS**

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Desenvolver um estudo eletroquímico por meio da técnica EIE com vistas a propor um método eletroanalítico alternativo para determinação do teor de biodiesel na mistura com o diesel de petróleo.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

1. Estudar, preliminarmente, o comportamento eletroquímico do biodiesel, utilizando a técnica EIE;
2. Avaliar o meio que proporcione medidas de impedância adequadas ao estudo proposto, tais como, meio microemulsionado, diluição em solvente adequado, e diferentes tipos de eletrodos, entre outros;
3. Identificar a resposta EIE de possíveis contaminantes que possam estar presentes no diesel, adicionados em substituição ao biodiesel como, por exemplo, óleos de frituras;
4. Obter curvas analíticas adequadas, em termos de sensibilidade, seletividade e faixa de concentração;
5. Validar, estatisticamente, os resultados obtidos com o uso de métodos oficiais (Norma oficial da ANP) e aplicar o procedimento em amostras reais.

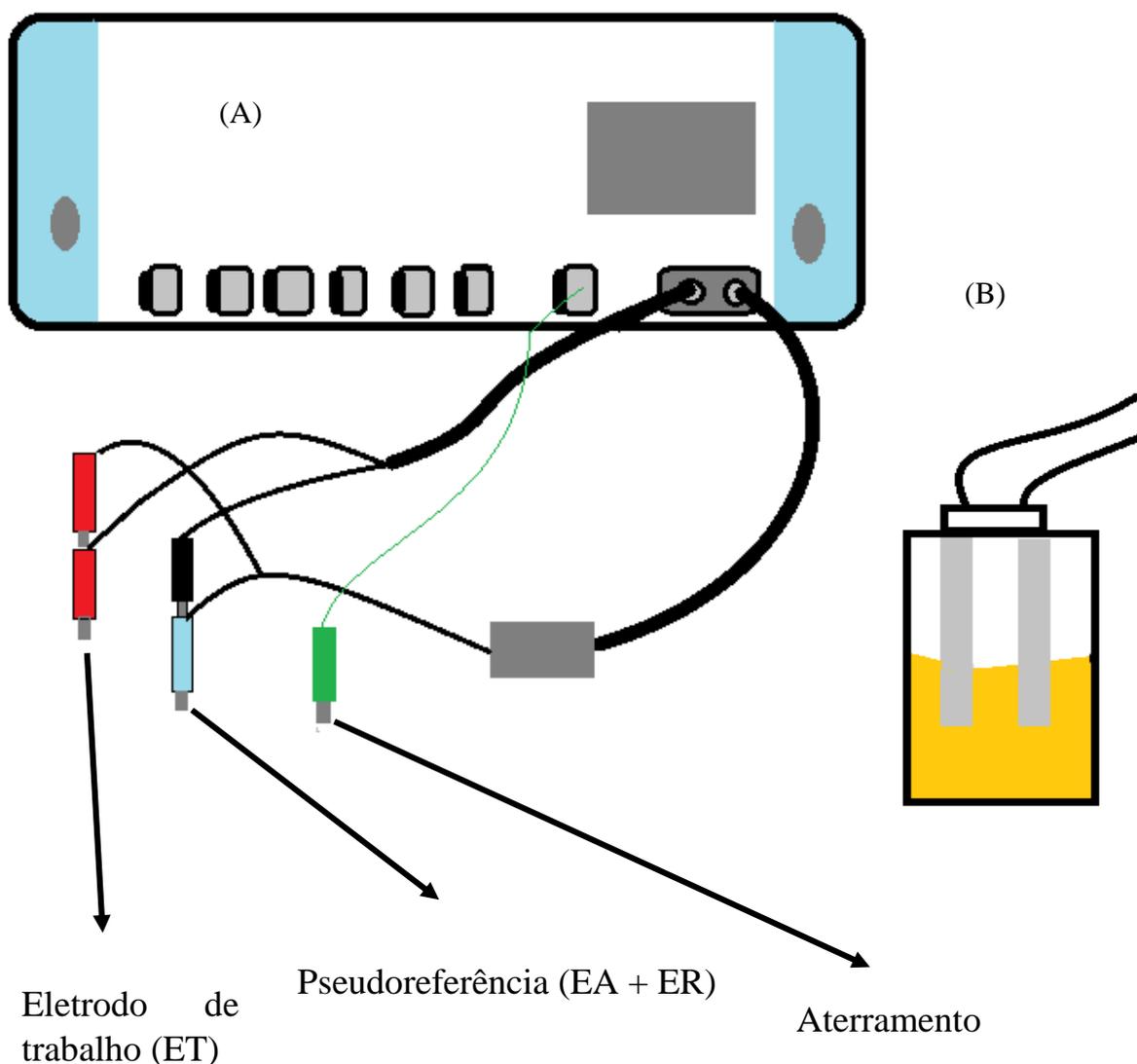
**CAPÍTULO IV:  
PARTE  
EXPERIMENTAL**

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Instrumentação

Os estudos de impedância foram realizados com um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302, (figura 4A) com capacidade de medir correntes da ordem de  $10^{-12}$  A (módulo EDC) utilizando o software *Frequency Response Analyser- FRA*, o qual permite a aquisição e o tratamento dos dados. O eletrodo de referência (ER) foi conectado em curto circuito com o eletrodo auxiliar (EA) (pseudo-referência) para facilitar a passagem de corrente no meio.

**Figura 04.** Representação esquemática do sistema eletroquímico utilizado nas medidas de impedância, em (a) potenciostato AUTOLAB e as conexões e elétricas em (b) a célula eletroquímica de teflon com dois eletrodos de aço inox posicionados paralelamente.



Uma célula eletroquímica cilíndrica de teflon com capacidade de 500 $\mu$ L (Figura 4B) foi desenvolvida, especialmente, para o presente estudo envolvendo medidas de impedância. Dois eletrodos semelhantes de aço inox 304 medindo 0,80 por 0,30 cm, foram posicionados frente a frente, numa distância fixa de 0,5 cm, com a superfície polida e espelhada, sendo utilizada uma solução de ácido nítrico para a realização da limpeza nos mesmos.

Preliminarmente, outras alternativas para as medidas de impedância foram avaliadas neste trabalho, sendo testados eletrodos de platina, latão e pasta de carbono em configurações com dois e três eletrodos na célula eletroquímica, porém, não foi alcançado êxito, principalmente, por conta da pouca condutividade do sistema, refletida por um alto grau de dispersão dos pontos nas medidas. A utilização de um solvente também foi estudada e da mesma maneira não foi obtido sucesso, principalmente, por conta da reprodutibilidade do sistema. O solvente escolhido foi a acetonitrila devido aos bons resultados obtidos anteriormente neste laboratório [64].

#### **4.2 Procedimento de análise e condições instrumentais**

Para minimizar os efeitos de interferência externa que poderiam influenciar nos resultados, uma gaiola de Faraday foi usada, com todos os testes, sendo realizados em temperatura ambiente.

Os parâmetros instrumentais exigidos e otimizados para os estudos impedimétricos estão demonstrados a seguir na Tabela 02, onde destaca-se o amplo intervalo de frequências estudado e o fato de todas as medidas terem sido realizadas em potencial de circuito aberto (OCP), ou seja, no potencial real da célula.

**Tabela 02.** Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação do teor de biodiesel no diesel utilizando a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica.

PARÂMETRO	ESPECIFICAÇÃO
Intervalo de frequência (Hz)	$1 \times 10^5 - 2 \times 10^{-2}$
Amplitude rms (mV)	200
Medidas em OCP	-
Pontos por década de medida	10

Para as medidas eletroquímicas, com a técnica EIE, uma alíquota de 200 $\mu$ L de diesel de petróleo foi adicionada na célula eletroquímica, sendo esta considerada como branco. Após decorrido um tempo para estabilização do sistema, de aproximadamente 10 minutos, adições sucessivas de alíquotas de 6  $\mu$ L de biodiesel foram feitas.

### 4.3 Amostras estudadas

Amostras certificadas de biodiesel foram fornecidas pelo laboratório de combustíveis da UFMA (LAPQAP-NEPE), que mantém convênio com a ANP. Todas estas amostras foram analisadas pelo LAPQAP/UFMA com métodos oficiais e apresentaram resultados dentro dos padrões brasileiros de qualidade, segundo as normas vigentes. Outras amostras de biodiesel puro, bem como de diesel S10 puro (sem biodiesel), foram fornecidas pelo laboratório oficial da ANP (CPT/ANP, Brasília-DF) e foram usadas como padrões no preparo das curvas de calibração.

#### **4.4 Validação do método proposto.**

A validação do procedimento analítico proposto para a determinação do teor de biodiesel no diesel foi realizada por meio dos parâmetros analíticos tradicionais: linearidade, precisão, exatidão, sensibilidade, limite de detecção e limite de detecção. Os resultados obtidos com o método proposto foram comparados com os resultados obtidos pelo método oficial, seguindo todo o procedimento descrito pela ANP.

**CAPÍTULO V:  
RESULTADOS E  
DISCUSSÃO**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Seleção de condições experimentais

Testes preliminares foram realizados com o objetivo de investigar a linearidade do sistema por meio do estudo de amplitude rms, visto que esta é uma condição indispensável para a obtenção de resultados confiáveis em medidas de impedância [58].

A amplitude selecionada deve ser ao mesmo tempo pequena o suficiente para não afetar a linearidade da resposta, e também apresentar magnitude adequada para perturbar o sistema de maneira efetiva [52, 58]. Isso porque quando se trabalha com um valor de amplitude muito pequeno, a resposta em corrente, da mesma forma, também será muito pequena. Neste caso, a corrente pode facilmente sofrer influências do ruído proveniente da rede elétrica, fornecendo resultados não muito confiáveis e por conta disso interpretações errôneas.

Dessa forma, em meios muito resistivos, algumas vezes, para contornar esse problema e garantir que, de fato, a resposta medida seja apenas proveniente do sistema eletroquímico em estudo, e tem relação direta com a perturbação que está sendo imposta, aumenta-se o valor da amplitude rms aplicada, garantindo dessa maneira que o sistema está sendo perturbado de forma eficiente [58].

Nesse teste, seguiu-se um procedimento descrito na literatura [52,58] realizando-se um estudo de amplitude rms na região de baixas frequências, onde a possibilidade do sistema sair da linearidade é bem maior.

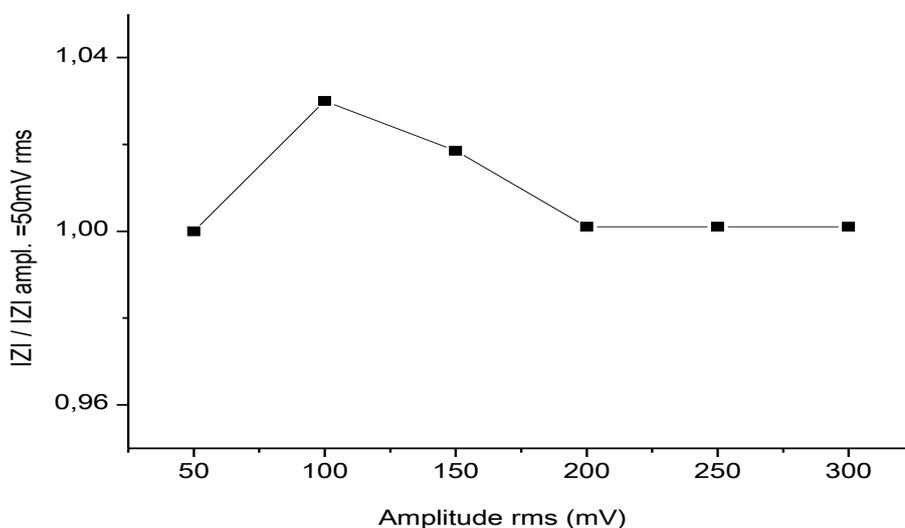
Fixou-se uma frequência de aproximadamente 26,8 mHz, calculou-se a razão  $|Z|_{\text{novo}} / |Z|_{\text{aplicado}=50\text{mV}}$  (divisão do  $|Z|$  para todos os valores de amplitudes testadas pelo valor do  $|Z|$  para a menor amplitude estudada) com os seguintes valores de amplitude rms sendo

estudados: 50, 100, 150, 200, 250 e 300 mV. Iniciou-se em 50 mV por que foi a amplitude onde os resultados começaram a se mostrar satisfatórios, sem tanta dispersão nos pontos.

Nesse procedimento, a amplitude mais adequada é aquela caracterizada por um valor igual a 1 ou o mais próximo possível para a razão descrita, o que confirma a condição de linearidade do sistema, garantindo assim que para cada valor de  $Z'$  será obtido um único e correspondente valor de  $Z''$ .

A Figura 05 mostra os resultados para o estudo acima onde, observa-se que o valor de amplitude rms mais eficiente foi o de 200 mV, que corresponde a uma razão entre os módulos de impedância igual a 1. Portanto, este valor foi selecionado para todos os experimentos subsequentes, sendo que o intervalo de frequência estudado foi de 100 kHz a 20 mHz com 10 pontos por década de medida. A justificativa para a escolha desses valores de frequência é que, quanto maior o intervalo estudado, mais informações podem ser obtidas com os estudos de impedância.

**Figura 05.** Estudo do efeito da variação da amplitude (rms) sobre a razão dos módulos de impedância ( $|Z|_{\text{nov}} / |Z|_{\text{aplicado}=50\text{mV}}$ ). Os valores para  $|Z|$  foram calculados numa frequência de aproximadamente 27 mHz.



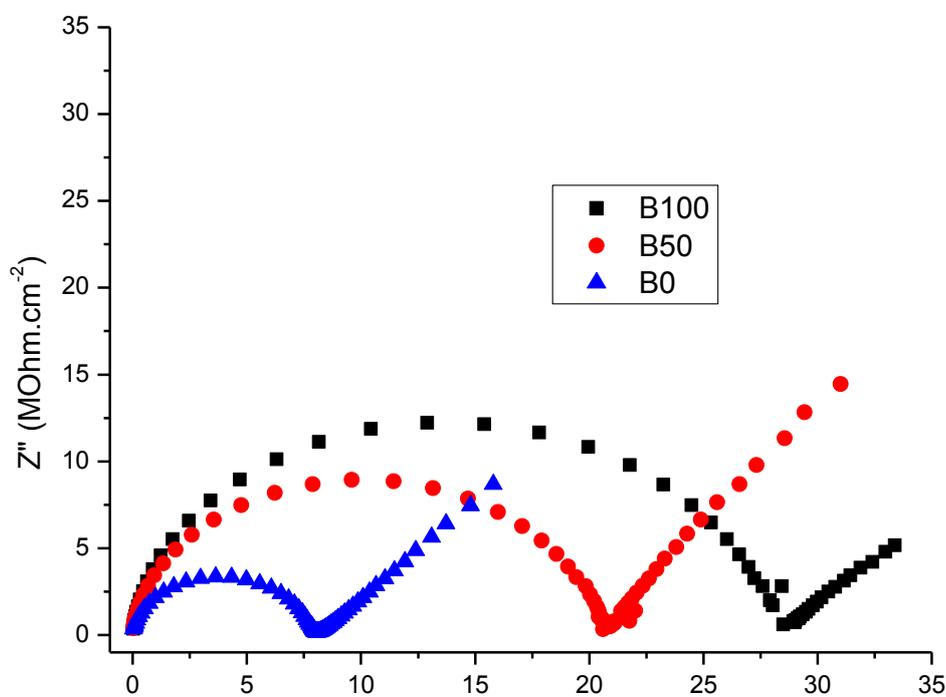
## **5.2 Estudo preliminar do comportamento elétrico do diesel puro, biodiesel puro e a mistura B50**

Após a seleção da melhor amplitude rms de perturbação para o sistema (meio biodiesel), foi realizada uma investigação preliminar e qualitativa do comportamento elétrico do biodiesel (B100), do diesel puro (B0) e do diesel contendo biodiesel (mistura B50, composta de 50% em volume de biodiesel adicionado ao diesel), nas condições experimentais já descritas.

Tal procedimento foi realizado com o objetivo de diferenciar as propriedades elétricas desses meios, vislumbrando a proposição de um método analítico alternativo para determinar o teor de biodiesel presente no diesel B, utilizando a técnica EIE e o sistema eletroquímico descrito.

A seguir, na Figura 06, é demonstrado o comportamento do sistema por meio do gráfico de Nyquist para esse estudo. Percebe-se, claramente, que pode ser feita uma distinção precisa entre os valores da resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) para os meios estudados, levando em consideração a presença de biodiesel.

**Figura 06.** Diagrama de Nyquist para o biodiesel B100, para o diesel puro e para a mistura B50. Condições de medida: amplitude rms: 200 mV; pontos por década de medida: 10 intervalo de frequência: 100kHz a 20mHz; natureza da medida: OCP.



Observando a Figura 06  $Z'$  ( $\text{MOhm.cm}^2$ ) pode-se verificar que o valor de

$R_{tc}$  para o diesel puro é menor quando comparado com a mistura B50 e com o biodiesel puro (B100), demonstrando a princípio, que o primeiro é um meio mais condutivo, quando comparado com os dois últimos.

Pode-se observar também que para o biodiesel B100, na região de baixas frequências, a tendência de formação de um segundo arco capacitivo é mais clara do que para os meios onde se tem a presença do diesel, indicando uma possível interação do biodiesel com a superfície metálica dos eletrodos.

Outro fator importante que pode ser destacado a partir desse estudo, analisando o gráfico de Nyquist (Figura 06) é que o valor de  $R_{tc}$  para o biodiesel B100, quando comparado com a mistura B50, é nitidamente maior, demonstrando que o aumento da porcentagem de

biodiesel puro na célula torna o comportamento da mistura diesel/biodiesel mais resistivo na região da interface eletrodo solução.

Quando se faz uma comparação dos resultados referentes a mistura B50 e o diesel puro percebe-se que a resposta elétrica global do sistema é semelhante (em termos de aspecto esperado para um gráfico de Nyquist), visto que o aspecto geral dos gráficos de impedância não sofre alterações pronunciadas com a adição de biodiesel ao diesel puro.

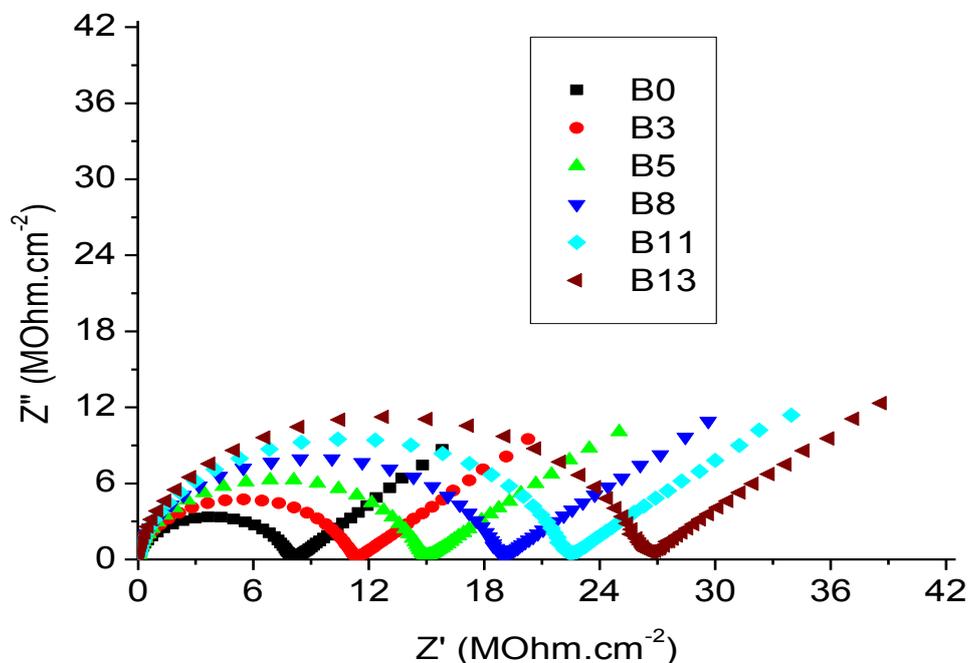
Isso indica que a resposta elétrica global do sistema tem relação com o diesel presente, enquanto que o biodiesel influencia a resposta elétrica da interface eletrodo-solução de maneira mais acentuada, visto que os valores de  $R_{tc}$  variam de maneira marcante com a adição de biodiesel na célula.

Assim, por meio do gráfico de Nyquist, é possível demonstrar que o comportamento elétrico do biodiesel B100, do diesel e de sua mistura com diesel pode, claramente, ser diferenciado utilizando a técnica EIE, visto que verifica-se de forma clara a variação no valor de  $R_{tc}$  quando comparamos os três meios estudados, a qual demonstrou ter relação direta com a presença de biodiesel.

### **5.3 Determinação do teor de biodiesel no diesel**

Depois de verificada a viabilidade na aplicação da técnica EIE para diferenciar as propriedades elétricas do diesel, biodiesel e a mistura dos dois, realizou-se o estudo do comportamento elétrico para diferentes proporções da mistura biodiesel-diesel, cujo objetivo foi o de avaliar as propriedades elétricas do meio (variação de impedância) em função da quantidade de biodiesel na mistura. A Figura 07 apresenta os resultados desse estudo sob a forma do diagrama de Nyquist.

**Figura 07.** Diagrama de Nyquist para as diferentes proporções da mistura diesel com o biodiesel. Condições: Célula com dois eletrodos de aço inox; amplitude:200 mV; intervalo de frequência: 100 kHz – 20 mHz, 10 pontos por década de medida, em potencial de circuito aberto (OCP).



O gráfico de Nyquist (Figura 07) para as medidas de impedância foi obtido após cada adição de alíquotas (volume fixo de  $6\mu\text{L}$ ) de biodiesel (B100) na célula eletroquímica contendo  $200\mu\text{L}$  de diesel puro.

Vê-se, claramente que, para as diferentes proporções da mistura a resistência de transferência de carga na interface ( $R_{tc}$ ) aumenta com o aumento da porcentagem de biodiesel na célula, indicando que o deslocamento no valor de  $R_{tc}$  é devido à presença de biodiesel na mistura.

O comportamento observado na Figura 07, e já descrito anteriormente na Figura 06, a princípio não era esperado para o sistema em estudo, porque o biodiesel, quando comparado ao petrodiesel, apresenta características mais condutivas [17], por conta de sua

própria estrutura química, a qual, teoricamente, poderia causar uma diminuição da resistência de transferência de carga.

Pode-se confirmar isso verificando o valor da resistência do meio ( $R_s$ ), a qual é encontrado no primeiro intercepto com o eixo real em altas frequências e tem seus valores apresentados na Tabela 03, obtida com o ajuste para o circuito elétrico equivalente proposto (o qual será apresentado posteriormente), estes resultados indicam que o seio da mistura se tornou mais condutivo com a adição de biodiesel.

**Tabela 03.** Variação da resistência do meio ou “solução” ( $R_s$ ) com a porcentagem de biodiesel na amostra

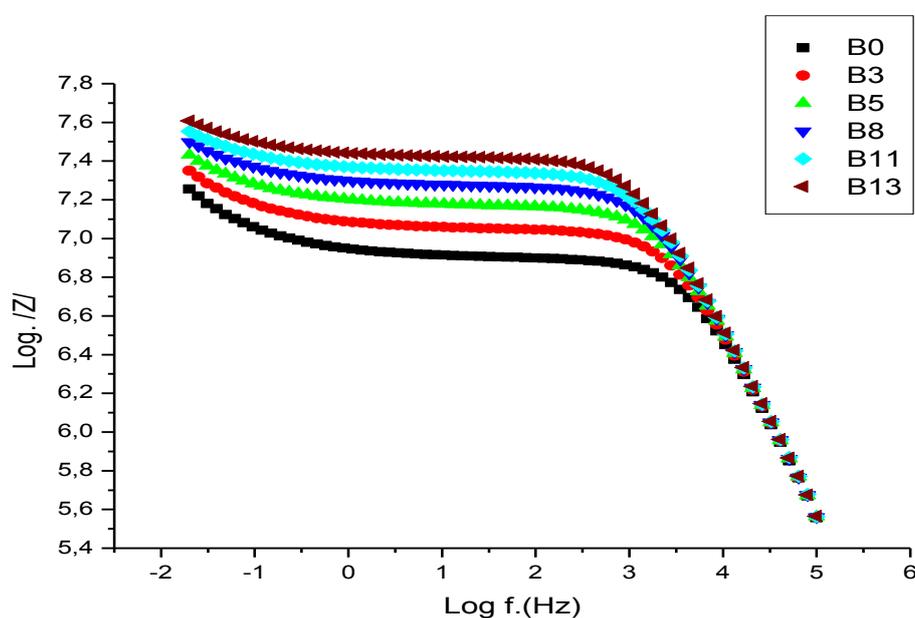
<b>% biodiesel presente</b>	<b><math>R_s</math> (kOhm)</b>
<b>0</b>	26,01
<b>3</b>	25,62
<b>5</b>	20,71
<b>8</b>	22,98
<b>11</b>	20,62
<b>13</b>	21,53

Uma explicação para o inesperado aumento observado na resistência de transferência de carga na interface pode estar relacionado com o surgimento de uma segunda capacitância, caracterizada pela tendência clara na formação de um segundo arco capacitivo demonstrado no diagrama de Nyquist na região de baixas frequências (Figura 07), o qual tem ligação com a formação de um filme isolante ou parcialmente isolante na superfície metálica.

Esse filme é resultante da interação entre as espécies orgânicas presentes no biodiesel e o metal, o qual dificulta a passagem de corrente [35,41, 46].

A suposição da formação dessa segunda capacitância pode ser reforçada quando se observa o diagrama de Bode, apresentado na Figura 08, para as diferentes proporções da mistura. O qual confirma que existe uma disposição clara na formação de um segundo comportamento capacitivo para o sistema em baixas frequências, identificado por uma diminuição proporcional do valor de  $|Z|$  com o aumento da frequência [40, 47].

**Figura 08.** Diagrama de Bode [ $\log |Z|$  versus  $\log f$  (Hz)] para as diferentes proporções da mistura biodiesel-diesel, nas mesmas condições experimentais já descritas anteriormente.



Analisando o gráfico de Bode (Figura 08) observa-se que a adição progressiva de um volume fixo de biodiesel na célula causou um deslocamento da frequência para valores ainda menores, onde a segunda capacitância é observada.

Conforme já mencionado, acredita-se, portanto, que o biodiesel possa estar interagindo com a superfície metálica, (comportamento demonstrado pelo diagrama de Nyquist na Figura 06 com a tendência de formação de um segundo arco capacitivo em baixas frequências para B100) contribuindo para a formação desse filme isolante e assim dificultando a passagem de corrente elétrica na interface.

Por outro lado, observou-se que para o diesel puro também existe esse comportamento capacitivo em baixas frequências, levando a se acreditar que o mesmo possa também está relacionado com acúmulos de espécies orgânicas presentes nesse meio e a presença do enxofre, visto que o enxofre assim como o biodiesel também têm tendência de formar filmes em superfícies metálicas por meio de adsorção [19,35, 41].

#### 5.4 Investigação da validade dos dados de impedância

O teste de Kramers Kroning [46, 48, 59] foi realizado após cada medida, com o objetivo de verificar a qualidade de todos os dados de impedância, para as diferentes proporções da mistura analisadas (Figuras 07 e 08).

Os valores encontrados para esse estudo são apresentados na Tabela 04 onde, pode-se observar que o sistema apresenta a estabilidade requerida para as medidas de impedância, dentro do intervalo de frequência estudado, visto que todos são da ordem de  $10^{-5}$ , o que indica que as mudanças observadas no comportamento elétrico do sistema é por conta apenas da adição de biodiesel, visto o limite máximo para esse valor e da ordem de  $10^{-4}$ [46].

**Tabela 04.** Teste Kramers Kroning para as medidas de impedância nas misturas biodiesel/diesel.

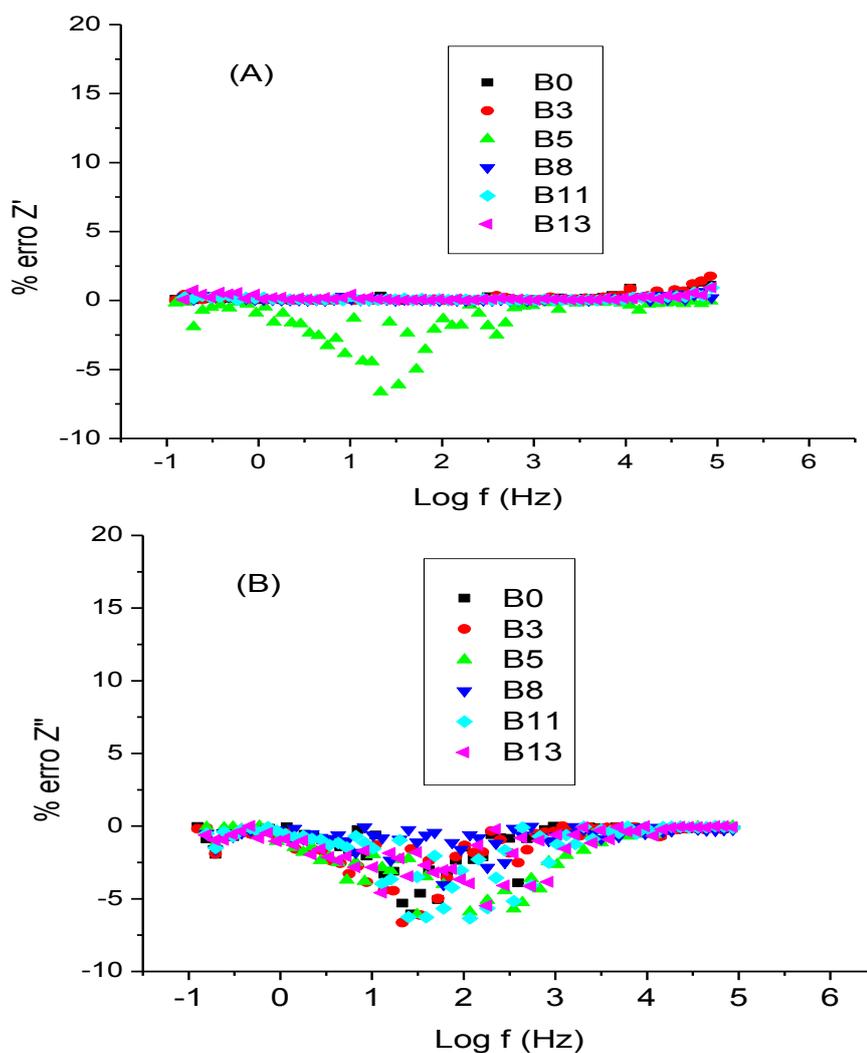
<b>Amostra</b>	<b>01</b>	<b>02</b>	<b>03</b>	<b>04</b>	<b>05</b>	<b>06</b>
<b>Kramers</b>	$2,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$
<b>Kroning</b>						

O teste residual por sua vez, apresentado na Figura 09 evidencia que o maior erro observado nas medidas de impedância é de, aproximadamente, 6% para  $Z'$  em (A) e 7% para

$Z''$  em (B), esses valores de dispersão são considerados toleráveis para a análise dos resultados por meio de circuito elétricos equivalentes com boa precisão [59].

Desta forma, pode-se afirmar que o sistema em estudo, com um pequena célula portando dois eletrodos fixos e paralelos, de aço inox, pode ser aplicado para investigar as propriedades elétricas da mistura biodiesel com o diesel garantindo resultados confiáveis.

**Figura 09.** Teste residual para as medidas de impedância, com (A):  $Z'$  e (B):  $Z''$  nas diferentes proporções da mistura diesel com o biodiesel. Condições de medida: Célula com dois eletrodos semelhantes, de aço inox, frente a frente, com intervalo de frequência de 100kHz a 20MHz; amplitude: 200 mV; 10 pontos por década.

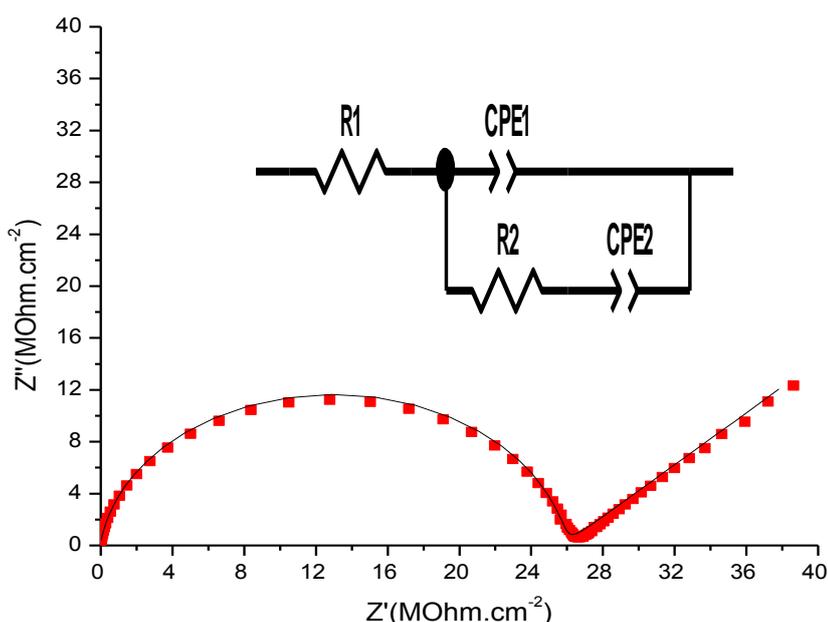


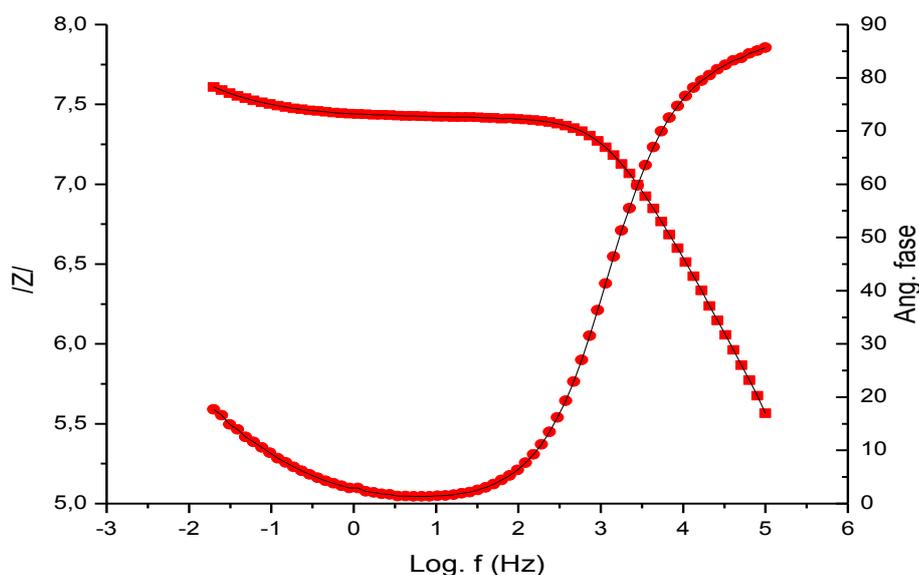
### 5.5 Tratamento do sistema com circuito elétrico equivalente

Para uma interpretação mais fiel dos resultados demonstrados acima foi proposto um circuito elétrico equivalente para o sistema estudado, o qual é apresentado na Figura 10. Este circuito é formado por uma resistência em série com um arranjo em paralelo de um elemento de fase constante com uma outra resistência, a qual está em série com um outro elemento de fase constante [35, 41].

A hipótese citada, anteriormente, de formação de um filme capacitivo na superfície metálica pode ser reforçada quando se observa o circuito elétrico equivalente proposto para as diferentes proporções da mistura biodiesel/diesel (Figura 10).

**Figura 10.** Ajuste do circuito elétrico equivalente para a mistura biodiesel com o diesel B13. (A) Gráfico de Nyquist; (B) Gráfico de Bode. Especificação dos parâmetros:  $R_1(R_s)$  = Resistência da solução;  $CPE1$  = Elemento de fase constante relacionado com a capacitância da dupla camada;  $R_2(R_{tc})$  = Resistência de transferência de carga na interface;  $CPE2$  = elemento de fase constante relacionado com o filme isolante formado na superfície do eletrodo.





O circuito elétrico equivalente para o sistema foi obtido utilizando o software FRA, o qual pode ser demonstrado com os gráficos de Nyquist e de Bode (Figura 10). Como pode ser verificado, este comportamento confirma a presença de uma capacitância em baixas frequências, representada por um elemento de fase constante (CPE2) no circuito, por conta de irregularidades na superfície metálica, o qual dificulta a passagem de corrente na interface.

Os outros elementos do circuito correspondem ao comportamento elétrico do meio em altas frequências, representado por uma resistência ( $R_s$ ) proveniente das espécies presentes, tanto do diesel como do biodiesel. A interface do metal com a mistura é representada por uma resistência ( $R_{tc}$ ) em paralelo com outra capacitância, também substituída no circuito por um elemento de fase constante (CPE1). Os valores obtidos para cada parâmetro com o circuito proposto bem como sua variação com o teor de biodiesel no diesel são apresentados na Tabela 05 a seguir.

**Tabela 05.** Variação dos parâmetros obtidos com o circuito elétrico equivalente proposto. Onde  $R_s$  foi relacionada com a resistência da solução,  $R_{tc}$  com a resistência de transferência de carga, CPE com a capacitância da dupla camada, CPE2 capacitância do filme formado na superfície do metal.

<b>Amostra</b>	<b>% biodiesel presente</b>	<b><math>R_s</math> (R1) (kOhm)</b>	<b>CPE1 (pF)</b>	<b><math>R_{tc}</math> (R2) (MOhm.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>CPE2 (mF)</b>
<b>01</b>	0	26,01	11,2	7,88	0,279
<b>02</b>	3	25,62	10,8	11,03	0,240
<b>03</b>	5	20,71	10,45	14,57	0,214
<b>04</b>	8	22,98	10,15	18,44	0,193
<b>05</b>	11	20,62	10,01	21,84	0,180
<b>06</b>	13	21,53	9,9	25,82	0,166

### 5.6 Curva analítica e aplicação em amostras reais

Após o estudo das propriedades elétricas do sistema (mistura biodiesel/diesel), uma curva analítica foi construída com base nos resultados obtidos, que demonstraram que  $R_{tc}$  é dependente da presença de biodiesel no meio.

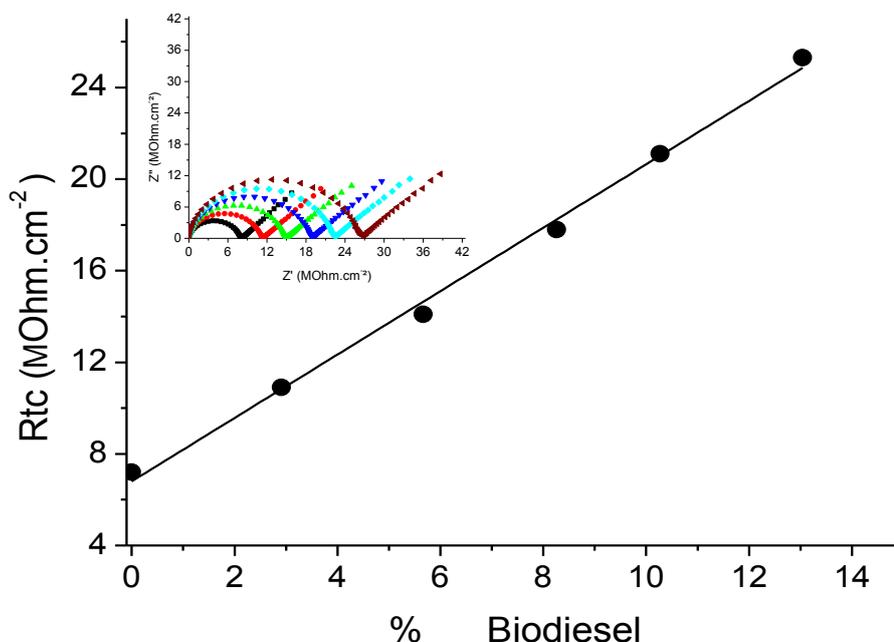
Esta é a base de um possível procedimento analítico para a determinação do teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel, conforme mostra a Figura 11. A figura interna mostra o correspondente gráfico de Nyquist para as diferentes concentrações de Biodiesel na mistura com o diesel.

Inicialmente, a resistência de transferência de carga na interface eletroquímica foi medida no meio contendo apenas diesel. Os demais pontos da curva correspondem às sucessivas adições (até 13%) de biodiesel no meio (Figura 07).

Como o diesel puro (branco) apresentou um valor de  $R_{tc}$  diferente de zero, para o primeiro ponto da curva, o que foi comprovado pelo coeficiente linear da reta, este valor deve ser considerado quando na aplicação do método em amostras reais (subtração do valor do branco). A Figura 11 apresenta a curva de calibração obtida nesse estudo.

A regressão linear da curva analítica, representada pela equação “ $y = 1,38 + 6,79 X$ ”, apresentou um coeficiente de correlação igual a  $r = 0,998$ , cujos dados comprovam a dependência linear de  $R_{tc}$  pela concentração de Biodiesel no diesel B (mistura diesel/biodiesel).

**Figura 11.** Curva de calibração relacionando a porcentagem de biodiesel no meio, com a resistência de transferência de carga na interface. Condições: adições sucessivas de 6 $\mu$ L (aproximadamente 3%) de biodiesel em 200 $\mu$ L de diesel de petróleo na célula eletroquímica já descrita.



O método foi aplicado na determinação de biodiesel em duas amostras comerciais de diesel B5, previamente avaliadas pelo programa interlaboratorial da ANP (cedida pelo LAPQAP/UFMA), e dentro dos padrões brasileiros de qualidade, foram submetidas a análise de biodiesel, pelo procedimento proposto, e pelo procedimento oficial brasileiro (NBR 15568).

Várias adições de Biodiesel puro também foram feitas em triplicata (enriquecimento da amostra) para avaliação estatística do método em uma das amostras analisadas, referente à precisão (reprodutibilidade) e exatidão (teste de recuperação), os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12 na forma do diagrama de Nyquist.

Nesse estudo, as amostras foram analisadas pela técnica EIE e os respectivos valores de Rtc foram usados para calcular a concentração de Biodiesel pela equação da reta da curva de calibração (Figura 12).

A Tabela 06 apresenta os resultados obtidos na avaliação da exatidão através de testes de recuperação. A percentagem de recuperação representa o valor obtido quando se determina a quantidade adicionada (fortificação) de biodiesel.

Estes resultados foram considerados satisfatórios, tendo em vista que, segundo Brito et. al, a faixa de recuperação aceitável para o procedimento analítico, para este nível de concentração ( $\geq 1\%$ ), é de 97 – 103 [60].

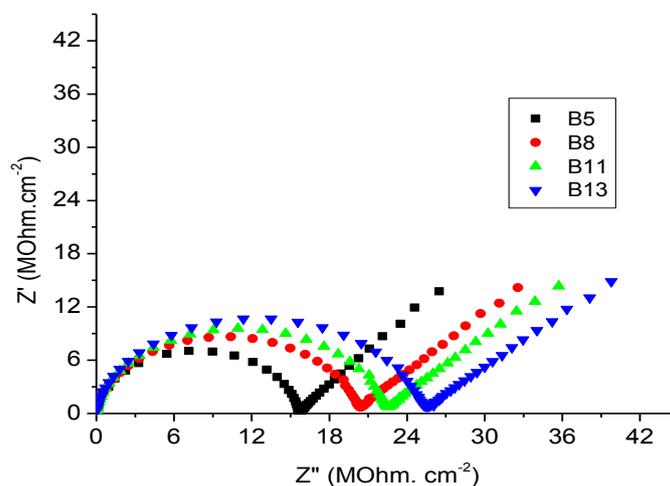
**Tabela 06.** Testes de recuperação na determinação de Biodiesel na mistura diesel/biodiesel pelo método proposto.

<b>Adição</b>	<b>Biodiesel adicionado %</b>	<b>Biodiesel médio encontrado (X) %</b>	<b>Desvio padrão (SD)</b>	<b>Coefficiente variância (CV)%</b>	<b>Recuperação %</b>
<b>01</b>	0	5,03	0,11	2,16	102,6
<b>02</b>	3,21	3,3	0,92	2,7	102,8
<b>03</b>	5,7	5,67	0,13	2,29	99,47
<b>04</b>	8,0	8,09	0,7	8,6	101,1

\*A percentagem de biodiesel determinada na amostra 01 utilizando o método oficial foi 4,9 %.

O limite de detecção ( $LD = 3 SD / \text{coef. angular}$ ) e do limite de quantificação ( $LQ = 10 SD / \text{coef. angular}$ ) foram calculados levando em conta os valores médios obtidos de 3 curvas analíticas realizadas para o branco.

**Figura 12.** Gráficos de Nyquist para a determinação do teor de biodiesel no diesel em amostras reais e enriquecimento da amostra para os estudos de recuperação. Nas mesmas condições experimentais já descritas.



Uma visão completa da validação estatística (parâmetros de mérito) é apresentada na Tabela 07.

**Tabela 07.** Parâmetros de mérito obtidos para determinação do teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel pelo presente método.

Parâmetros	Especificação
<b>X, média</b> (% / v/v) (n.c. = 95%)	5,03 ± 0,12
<b>SD</b>	0,11
<b>CV (%)</b>	2,31
<b>LD</b> (% / v/v)	0,24
<b>LQ</b> (% / v/v)	0,80
<b>Coefficiente de correlação médio</b>	0,998
<b>Sensibilidade</b> (MOhm <sup>-M</sup> .cm <sup>-2</sup> .% <sup>-1</sup> )	1,38
<b>Exatidão (Recuperação) valor médio (%)</b>	102, 6

A Tabela 08 apresenta alguns trabalhos encontrados na literatura, referentes à análise do teor de biodiesel no diesel, onde pode-se perceber que o método proposto obteve resultados satisfatórios quando comparados com os outros métodos disponíveis.

**Tabela 08.** Comparação entre o método proposto e os métodos disponíveis na literatura para a determinação do teor de biodiesel no diesel.

	<i>Próprio</i>	<i>[17]</i>	<i>[61]</i>	<i>[62]</i>	<i>[63]</i>
	<i>autor</i>				
<i>Técnica</i>	EIE	EIE	Espectroscopia de fluorescência	Cromatografia Gasosa	Ressonância magnética nuclear
<i>Eletrodos</i>	Aço inox 304	Pasta de carbono impresso	-	-	-
<i>SD</i>	0,11	-	-	0,015	1,2
<i>CV</i>	2,16 %	3 %	-	-	-
<i>LD (% v/v)</i>	0,80	-	-	-	-
<i>LQ (% v/v)</i>	0,24	-	-	-	-
<i>R</i>	0,998	0,98	0,983	0,9975	-

O método proposto utilizando a técnica EIE também foi comparado com o método oficial adotado pela norma da ANP (Resolução 14/2012) que utiliza infravermelho médio (MIR), por meio do teste t de Student. Neste procedimento estatístico, avalia-se a concordância entre os valores determinados utilizando os dois procedimentos de análise. Duas amostras do tipo B5, apresentando padrão de qualidade nacional e cedidas pelo LAPQAP, foram avaliadas neste estudo. A Tabela 09 a seguir mostra os resultados obtidos pelo teste t de Student acima mencionado.

**Tabela 09.** Comparação entre os valores obtidos para a porcentagem de biodiesel na mistura com diesel determinadas pelo método proposto (EIE) e o método utilizado pela ANP.

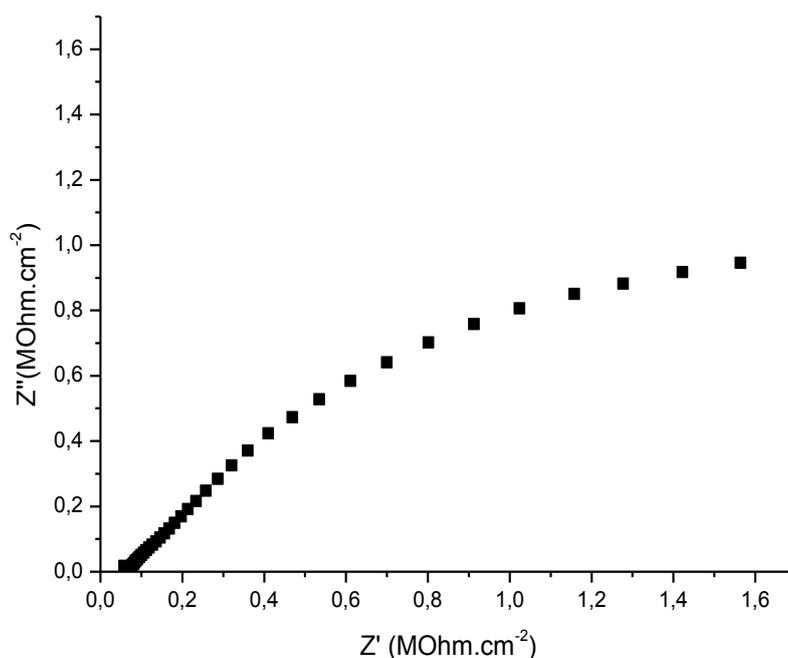
<i>Amostra</i>	<i>% média de MIR</i>		<i>EIE</i>
	<i>biodiesel</i>		
<i>01</i>	X média 1	4,9 %	5,03
<i>02</i>	X média 2	4,65 %	4,78
<i>Teste t de Student para a amostra 01</i>			
<i>t<sub>cal</sub></i>	2.68		
<i>t<sub>tab</sub></i>	4,3		
<i>Relação entre t<sub>cal</sub> e t<sub>tab</sub></i>	$t_{cal} < t_{tab}$		
<i>Teste t de Student para a amostra 02</i>			
<i>t<sub>cal</sub></i>	1,87		
<i>t<sub>tab</sub></i>	4,3		
<i>Relação entre t<sub>cal</sub> e t<sub>tab</sub></i>	$t_{cal} < t_{tab}$		

Como pode se observar os resultados indicam que o presente método, que usa a técnica EIE é semelhante ao método oficial (que usa a técnica MIR), em termos de exatidão. Esta afirmação é fundamentada no fato de que não houve diferença significativa entre as médias obtidas pelos dois métodos. O valor obtido para o  $t_{cal}$  foi menor que o valor de  $t_{tab}$ , para um nível de confiança de 95%. Com estes resultados, estatisticamente concordantes, há indicação clara, de que a determinação do teor de biodiesel presente na mistura com o diesel pode ser realizada com confiança pelo presente método.

### 5.7 Resposta EIE para o óleo bruto não esterificado

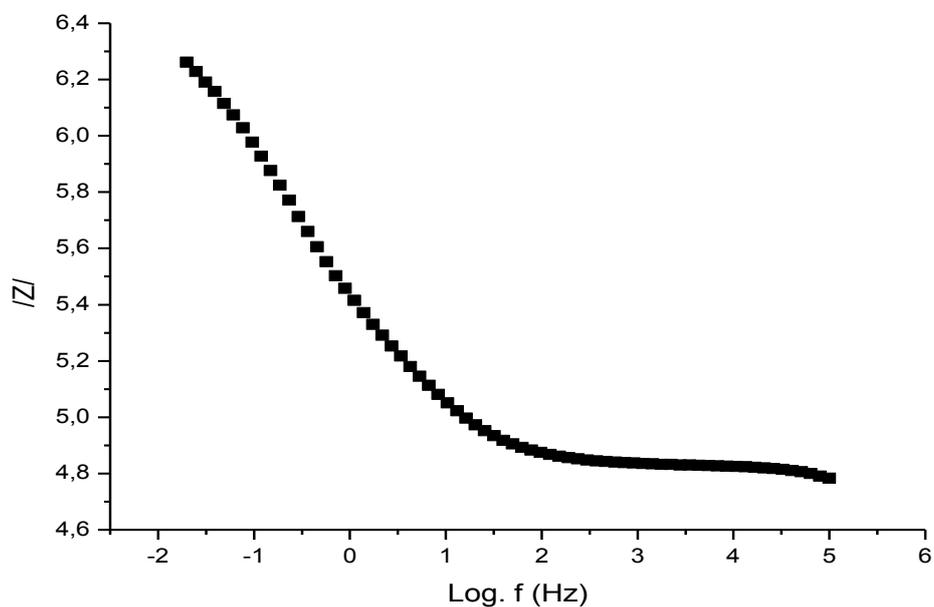
Óleo bruto in natura também foi estudado utilizando o sistema eletroquímico proposto, com objetivo de investigar suas propriedades elétricas possibilitando dessa forma verificar se é possível distinguir sua presença na mistura com o diesel e com o biodiesel, visto que este é um dos principais contaminantes adicionados a essa mistura no lugar do biodiesel, por conta de sua alta solubilidade no diesel e por ser bem mais barato. A Figura 13 e 14 apresentam os resultados desse estudo.

**Figura 13.** Gráfico de Nyquist para óleo bruto de babaçu não esterificado, utilizando o mesmo sistema eletroquímico e as mesmas condições experimentais já descritas



O gráfico de Nyquist (Figura 13) para o óleo bruto não esterificado é caracterizado por apenas um semicírculo capacitivo, o que de acordo com a literatura, corresponde apenas a processos que ocorrem no seio da solução, indicando que essa matriz não apresenta interação pronunciada com o material utilizado como eletrodo.

**Figura 14.** Gráfico de Bode para óleo bruto não esterificado. Nas mesmas condições experimentais já descritas anteriormente.



O gráfico de Bode por sua vez (Figura 14) apresenta um comportamento resistivo em altas frequências e um comportamento capacitivo em médias frequências, o que também é atribuído ao interior da solução.

Como pode ser observado, este comportamento do óleo não esterificado é bem diferente do comportamento de ambos, biodiesel e diesel, puros ou misturados. Estes resultados confirmam a possibilidade de se estudar a possível interferência deste contaminante, presente no diesel B utilizando a técnica EIE.

# **CAPÍTULO VI: CONCLUSÃO**

## 6. CONCLUSÃO

O estudo realizado apresentou resultados que levaram às seguintes conclusões:

- O sistema eletroquímico avaliado (pequena célula cilíndrica de teflon portando dois eletrodos semelhante de aço inox 304) mostrou-se adequado para o presente estudo (medidas elétricas de impedância da mistura diesel/biodiesel);
- Estudos preliminares sobre a linearidade do sistema indicaram que a melhor amplitude rms foi de 200mV, cuja razão entre o módulo de Z para essa amplitude e o módulo de Z para a menor estudada foi igual a 1,0;
- A validação dos resultados pelo teste de Kramers Kroning indicou dados confiáveis para os gráficos de Nyquist e Bode, indicando confiabilidade na proposição do método analítico baseado na variação da resistência de transferência de carga com a porcentagem de biodiesel no meio.
- O aumento observado no valor de  $R_{tc}$  em função da adição crescente de biodiesel é atribuído à formação de um filme isolante na superfície metálica, que dificulta a passagem de corrente; O circuito elétrico equivalente proposto reforça a hipótese acima, visto que nele tem-se um elemento de fase constante (CPE), observado em baixas frequências, o qual tem significado semelhante a um capacitor;
- Os seguintes resultados, obtidos na validação do procedimento analítico, indicou viabilidade da proposição de um método analítico para determinação de Biodiesel no Diesel B: Precisão (CV) = 2,16%; Extidão (Recuperação.) = 102,6%; LD = 0,24% e LQ = 0,80% ;
- A aplicação do método em amostras reais apresentou um valor médio de  $5,03 \pm 0,124$  %, considerado muito bom, tendo em vista que o valor obtido desta amostra, avaliada em triplicata, pelo método oficial (NBR 15568) foi de 4,9.

- O sistema eletroquímico proposto pode ainda ser empregado para estudar as propriedades elétricas de óleos não esterificados, demonstrando a possibilidade de proposição de um método analítico par determinar esses contaminantes no diesel.
- Finalmente, pelos resultados obtidos, acredita-se que este procedimento por ser usado como método alternativo ao método oficial, na determinação do teor de Biodiesel no Diesel B.

## REFERÊNCIAS

- [1] ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A.R. A.; SULAIMAN, N.M.N. **The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2012.** 16. 3456– 3470.
- [2] DWIVEDI, G.; SHARMA, S. J. M. P. **Impact analysis of biodiesel on engine performance—A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011,** 15, 4633
- [3] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** *Quim. Nova,* **2009,** 32, 1596.
- [4] MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. **Critical review on analytical methods for biodiesel characterization.** *Talanta.* **77.** **2008.** 593–605.
- [5] SOARES, I. P.; REZENDE, T.F.; PEREIRA, R. C. C.; SANTOS, C. G.; FORTES, I. C. P. **Determination of Biodiesel Adulteration with Raw Vegetable Oil from ATR-FTIR Data using Chemometric Tools.** *J. Braz. Chem. Soc.,* **2011.** Vol. 22, No. 7, 1229-1235.
- [6] ANP, disponível em: [http; www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)
- [7] QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. **Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade.** *Rev. Virtual Quim.* **2011,** v 3. n. 5. 376-384.
- [8] MCCORMICK, R. L.; WESTBROOK, S. R. **Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends.** *Energy Fuels.* **2010,** 24, 690
- [9] ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. **High quality biodiesel and its diesel engine application: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2010.** 14. 1999–2008
- [10] FANGRUI, M.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology.* **1999.** 70: 11.
- [11] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** *Química Nova.* **2007.** 30. 2068.
- [12] KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components.** *Fuel,* **2005** v. 84, p.1059.
- [13] SINGH, B.; KORSTAD, J.; SHARMA, Y.C. **A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2012.** 16. 3401– 3408.
- [14] HU, E.; XU, Y.; HU, X.; PAN, L.; JIANG, S. **Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol.** *Renewable Energy* **2012.** 37. 371-378.

- [15] 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* **2010**. 91. 1308–1315.
- [16] ALI, O. M.; MAMAT, R.; FAIZAL, C. K. M. **Review of the effects of additives on biodiesel properties, performance, and emission Features.** *Journal of renewable and sustainable energy* **2013**, 5
- [17] KUNG, Y.; HSIEH, B. C.; CHENG, T. J.; HUANG, C. K.; CHEN, R. L.C. **Impedimetric sensing of the biodiesel contents in diesel fuels with a carbon paste electrode pair.** *Fuel*, **2012**.
- [18] DE 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*, **2013**, n.105, p.705–710.
- [19] NICOLAU, A.; LUTCKMEIER, C. V.; SAMIOS, D.; GUTTERRES, M.; PIATNICK, C. M.S. **The relation between lubricity and electrical properties of low sulfur diesel and diesel/biodiesel blends.** *Fuel*. **2014**. 117, 26–32.
- [20] BÍROVÁ, A.; ŠVAJDLENKA, E.; CVENGROSS, J.; DOSTÁLÍKOVÁ, V. **Determination of the mass fraction of methyl esters in mixed fuels.** *Eur J Lipid Sci Technol* . **2002**. 104: 271–7.
- [21] BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. **The evaluation of biodiesel quality in commercial blends with diesel fuel.** *Riv Ital Sostanze Grasse* **2003**. 80:173–6.
- [22] FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. **Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuels by LC.** *Chromatographia*. **2005**; 62:115–9.
- [23] KAMINSKI, M.; GILGENAST, E.; PRZYJAZNY, A.; ROMANIK, G. **Procedure for and results of simultaneous determination of aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters in diesel fuels by high performance liquid chromatography.** *J Chromatogr A*, **2006**; 1122:153–60.
- [24] PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; DA CRUZ, R. S. **Stragevitch, L.; Filho, J. G. A. P.; Teixeira, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral.** *Quim Nova*. **2008**; 31:421–6.
- [25] OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. **Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR–ATR and FTNIR spectroscopies.** *Talanta* **2006**. 69: 1278–84.
- [26] SASTRY, G. S. R.; MURTHY, A. S. R. K.; PRASAD, P. R.; BHUVANESWARI, K.; RAVI, P. V. **Identification and determination of bio-diesel in diesel.** *Energy Source Part A*. **2006**; 28:1337–42.

- [27] ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K. **Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture.** *Fuel*. **2007**; 86:1461–4.
- [28] GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. A.; RIBEIRO, N. M. **Determination of biodiesel percentage in biodiesel: diesel mixtures using mid-infrared spectroscopy.** *Quim Nova*. **2008**; 31:421–6.
- [29] ZAWADZKI, A.; SHRESTHA, D. S.; HE, B. **Biodiesel blend level detection using ultravioleta absorption spectra.** *Trans ASABE*. **2007**; 50:1349–53.
- [30] REDDY, C. M.; DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; XU, L.; AREY, J. S. **Determination of biodiesel blending percentages using natural abundance radiocarbon analysis: testing the accuracy of retail biodiesel blends.** *Environ Sci Technol*. **2008**. 42. 2476–82.
- [31] GLENN, A. N.; ANNA, M. C.; GREG, C. T. **Use of radiocarbon analyses for determining levels of biodiesel in fuel blends – comparison with ASTM method D7371 for FAME.** *Fuel*. **2012**. 96:284–90.
- [32] SCHERER, M. D.; OLIVEIRA, S. L.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; CAIRES, A. R. L. **Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends: a method based on fluorescence spectroscopy.** *J Fluoresc*. **2011**; 21:1027–31.
- [33] RESOLUÇÃO ANP 14/2012;  
[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)
- [34] SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R. **Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels.** ISBN 978-953-307-236-4.
- [35] LVOVICH, V. F.; SMIECHOWSKI, M. F. **Impedance characterization of industrial lubricants.** *Electrochimica Acta*. **2006**, 51. 1487–1496.
- [36] ALMEIDA, J. M. S.; DORNELLAS, R. M.; NETO, S. Y.; GHISI, M.; FURTADO, J. G. C.; MARQUES, E. P.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L.B. **A simple electroanalytical procedure for the determination of calcium in biodiesel.** *Fuel*. **2014**. 115. 658–665.
- [37] BANKS, C. E.; RANDVIIR, E. P. **Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications.** *Anal. Methods*. **2013**. n. 5, p.1098–1115.
- [38] MACDONALD, D. D. **Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy.** *Electrochimica Acta*. **2006**. 51. 1376–1388.
- [39] CHANG, Y. B.; PARK, S. M. **Electrochemical Impedance Spectroscopy.** *Annu. Rev. Anal. Chem*. **2010**. n.3, p.207–229.

- [40] PEJCIC, B.; MARCO, R. **Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization.** *Electrochimica Acta*. **2006**. 51. 6217–6229
- [41] PERINI, N.; PRADO, A. R.; SAD, C. M. S.; CASTRO, E. V. R.; FREITAS, M. B. J. G. **Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization.** *Fuel*. **2012**. 91. 224–228.
- [42] M'PEKO J-C.; REIS, D. L. S.; DE SOUZA. J.E.; CAIRES, A. R.L. **Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy.** *International Journal of Hydrogen Energy*. **2013**.
- [43] ZANELLI, A.; GIORGETTI, S. B. M.; LI, Y.; YANG, M. J. **Chemiresistors for ethanol detection in hydrocarbons.** *Sensors and Actuators B*. **2010**, 148, 147–152.
- [44] PRIETO, L. E. G.; P. A. SORICHETTI, P. A.; ROMANO, S. D.; **Electric properties of biodiesel in the range from 20Hz to 20 MHz. Comparison with diesel fossil fuel.** *International journal of hydrogen energy*, 2008. 33, p.3531 – 3537.
- [45] HACK, H. P.; MORAN, P. J.; SCULLY, J. R. **The measurement and correction of electrolyte resistance in electrochemical tests.** ASTM STP 1056, **1990**.
- [46] ORAZEN, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy.** Editora John Wiley & Sons: New Jersey, **2008**.
- [47] PARK, S. M.; YOO, J. P. **Electrochemical Impedance Spectroscopy for better electrochemical measurements.** *American chemical society*, **2003**. 1, p. 455-461.
- [48] APPLICATION NOTE .GAMRY INSTRUMENTS, INC 1.0 9/3/2010. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy..** Copyright 1990-2009.
- [49] CHINAGLIA, D.L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*. **2008**. V. 30, n. 4, p. 4504-40513.
- [50] GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. **Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos.** *Química Nova*, **1999**. Vol. 22, n. 3, p. 358-368.
- [51] DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. **Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores.** *Química Nova*, **2004**, Vol. 27, n. 6, 970-979.
- [52] FERREIRA, A. A. P.; FUGIVARA, C. S.; YAMANAKA, H.; BENEDETTI, A. V. **Biosensors for Health, Environment and Biosecurity.** P. A. Serra, Editors. Rijeka, Croatia: INTECH open access publisher (2011).
- [53] MORALES, U. P.; LÓPEZ, E. V.; OTÁLORA, C. O. **Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica.** *Dyna*, Año, **2009**.77, n. 162, p. 1319.

- [54] KOEHLER, C.; SEITZ, M.; HIRTHE, R.; WOOTON, D. **Inventors; Paradigm Sensors, L L C., assignee. Impedance Spectroscopy (IS) methods and systems for characterizing fuel.** United States patent US20080167823; 2008 July 10.
- [55] TOMLINSON, D. F.; **Inventor. Processing system and method for hand-held impedance spectroscopy analysis device for determining biofuel properties.** United States patent US20090115435; **2009** May 07.
- [56] OPEKAR, F.; CABALA, R.; KADLECOVÁ, T. **A simple contactless impedance probe for determination of ethanol in gasoline** *Analytica Chimica Acta* **2011**, 694, 57
- [57] AGARWAL, P.; ORAZEM, M. E.; RUBIO, L. H. G. **Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy : I . Demonstration of Applicability.** *J. Electrochem. Soc.* **1992**, Vol. 139, 1917-1927.
- [58] AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. **Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize Carbon Steel in Biodiesel Medium** *ECS Trans.* **2012**, 43, 71.
- [59] BOUKAMP, B.A. **Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances.** *Solid State Ionics* **2004**, 169, 65
- [60] BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão.** *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente* **2003**, 13. 129-146
- [61] CAIRES, A. R. L.; LIMA, V.S.; OLIVEIRA, S.L. **Quantification of biodiesel content in diesel/biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock.** *Renewable Energy* 46 (2012) 137- 140
- [62] KNOTHE, G. **Determining the Blend Level of Mixtures of Biodiesel with Conventional Diesel Fuel by Fiber-Optic Near-Infrared Spectroscopy and <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.** *JAACS*, **2001**. Vol. 78, no. 10.
- [63] MORAES, M. S. A.; ZINI, C. A.; GOMES, C. B.; BORTOLUZZI, J. H.; MÜHLEN, C. V.; CARAMÃO, E. B. **Uso da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC) na Caracterização de Misturas Biodiesel/Diesel: Aplicação ao Biodiesel de Sebo Bovino.** *Quim. Nova*, **2011**. Vol. 34, No. 7, 1188-1192.
- [64] SILVA, V. D. **Desenvolvimento de método eletroanalítico para determinação de glicerol em amostras de biodiesel.** Universidade Federal do Maranhão. Dissertação de Mestrado, 73 fl. **2013**.