BEATRIZ EUGENIA SANABRIA ARENAS

**Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais
empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos.**

**São Paulo
2014**

BEATRIZ EUGENIA SANABRIA ARENAS

**Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais
empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos.**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora:
Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki

São Paulo
2014

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de setembro de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Arenas, Beatriz Eugenia Sanabria

Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos / B.E.S. Arenas. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.

181 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Corrosão 2.Biodiesel 3.Metais 4.Microeletrodos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

A minha mãe, Esperanza.

Porque não passa um dia em que não pense em você.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a isso que eu chamo de energia criadora por ter facilitado que tudo isto tivesse acontecido.

A minha orientadora a Dra. Idalina Vieira Aoki por ter me aceitado no seu grupo de estudantes, ser minha mentora e estar comigo em todas as etapas desta pesquisa. Muita obrigada.

Ao senhor Mario Sabro Sanematsu técnico chefe do Laboratorio de Microeletrônica da POLI-USP que junto com sua equipe: Teresa, Cristina, Alexander e Rita que colaboraram na fabricação dos arranjos de microeletrodos, parte fundamental deste trabalho, muita obrigada para vocês, sem vocês grande parte de tudo isto não teria sido possível.

A meus companheiros do laboratório, em especial a Tiago meu amigo, que esteve comigo nas boas e nas más, e a Rocio que sempre esteve disposta a dedicar-me tempo e colaborar-me a resolver minhas dúvidas e inconvenientes.

A François-Xavier, por proporcionar-me seu carinho e estar ao meu lado cada dia me oferecendo suporte e conselhos, procurando sempre que de mim só saíssem sorrisos inclusive em meus piores domingos de blues. Obrigada lindo!!!

A Luna, minha irmã italiana que sempre esteve disposta a me socorrer em tudo desde o mais simples até o quase impossível, com quem compartilhei muitas aventuras, risas, pizzas, jogos, e com quem ainda tenho muitas coisas para compartilhar.

A Edo, meu irmão italiano com quem briguei e ri, e aprendi que a vida é demais curta para dar importância a coisas que não merecem. As vezes é melhor deixar passar. A Giulia com quem compartilhei muitas risas e conselhos.

A Misagh, meu outro irmão iraniano, com quem aprendi que sem importar que o mundo inteiro esteja no seu contra, sua vontade é maior e sempre é possível arrumar um jeito para conseguir o que se quer nesta vida.

A Esmar e Lucas, meus amigos do bloco 21 com quem comparti muitas brejas e bons momentos.

Finalmente, mas não por isso menos importante a minha família na Colômbia, minhas tias Ludyn e Nubia que me suportaram cada uma do seu jeito, meus amigos de sempre e para sempre Zambrano e Adri quem além da distância física sempre os levo no meu coração e no meu pensamento. A Maria Antonia e Angelita por ser minhas

companheiras de batalha nesta vida. A todos muitos obrigados por que sem vocês nada disso teria valido o esforço. Amo vocês.

*Solo es posible avanzar cuando se mira lejos. Solo cabe progresar cuando se piensa
en grande*

(José Ortega y Gasset)

RESUMO

ARENAS, B. E. S. **Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos**. 2014. 181 f. Tese (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

Um dos principais problemas no emprego do biodiesel como combustível de automóveis é a corrosão que ele pode provocar nos motores, devido à facilidade com que pode degradar. A natureza corrosiva do biodiesel é relacionada com a presença de água, ácidos graxos livres, ions metálicos, impurezas, a incidência da luz, a temperatura e a presença de insaturações na cadeia de alquil ésteres.

Na atualidade existem poucos trabalhos na literatura sobre a corrosão dos metais em contato com biodiesel e a maioria deles têm um enfoque mais qualitativo que quantitativo. O maior desafio para avaliar a corrosividade do biodiesel mediante técnicas eletroquímicas é sua baixa condutividade.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica sensível que tem sido empregada para estudar meios resistivos como o etanol, por muitos anos. No entanto, os experimentos são difíceis assim como a análise dos resultados, principalmente pelo desenvolvimento da queda ôhmica no meio, devido à alta resistividade do meio ao fluxo da corrente elétrica.

Os microeletrodos têm sido empregados em várias pesquisas em eletroquímica e têm apresentado algumas vantagens com respeito aos eletrodos de tamanhos convencionais. O principal benefício é a redução da queda ôhmica em meios resistivos, devido às baixas correntes registradas.

No presente trabalho foi avaliada a corrosão do cobre e do aço inoxidável, os quais se encontram presentes no circuito de combustível dos motores, quando entram em contato com o biodiesel obtido a partir do óleo de soja (B100) e etanol. A avaliação foi feita mediante técnicas eletroquímicas com auxílio dos microeletrodos clássicos e na forma de arranjos (de 25 μm de diâmetro), sem adição de eletrólito suporte. Adicionalmente, os resultados foram correlacionados com as mudanças nas

propriedades físicoquímicas do biodiesel (viscosidade, teor de água, teor de acidez e estabilidade oxidativa) e com ensaios gravimétricos segundo a norma ASTM G31.

Os ensaios de impedância eletroquímica com os microeletrodos clássicos e os arranjos de microeletrodos mostraram duas constantes de tempo e foi possível demonstrar que a constante em altas frequências está relacionada com a qualidade do biodiesel, enquanto que a constante nas baixas frequências é uma resposta da interface metal-biodiesel. A viscosidade e o teor de umidade aumentaram com a degradação do biodiesel e a estabilidade oxidativa diminuiu na mesma proporção independentemente do metal que estava em contato com o biocombustível.

A presença de defeitos nos arranjos de microeletrodos obtidos por fotolitografia é um problema importante e é preciso estar sempre atento para evitar resultados equivocados. A voltametria cíclica se mostrou como técnica quantitativa para caracterizar e controlar a área exposta dos microeletrodos simples e em arranjos. Finalmente se corroborou com os ensaios eletroquímicos, a maior velocidade de corrosão para o cobre obtida nos ensaios gravimétricos, comparada à do aço inoxidável.

Palavras-chave: microeletrodos, biodiesel, cobre, aço inoxidável, corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

ARENAS, B. E. S. **Evaluation of biodiesel corrosiveness for different metals using classic microelectrodes and arrangements of microelectrodes.** 2014. 181 p. Tese (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

One of the most relevant aspects related with the use of biodiesel in automobile motors is its corrosivity, due to its susceptibility to oxidation reactions. The corrosive nature of biodiesel is related with the presence of water, free fatty acids, metallic ions, impurities, incidence of light, temperature, as well as the insaturation degree of the main chain of the alkyl esters.

Currently there are few works in literature about corrosion of metals in contact with biodiesel, and most of them have more a qualitative than a quantitative focus. The main issue for electrochemical studies in biodiesel is its low conductivity.

Electrochemistry impedance spectroscopy (EIS) is a sensitive technique that has been used for studying resistive media like ethanol for many years. However the experiments are difficult and the results are complex to understand, mainly because of the ohmic drop developed in this media due to the inherent solution resistance to the flow of electrical current.

Microelectrodes have been used in many researches in electrochemistry showing some advantages with respect to conventional electrodes. The principal benefit is the reduction of the ohmic drop in resistive media, due to its negligible value when small currents are registered.

In this work corrosiveness of copper and stainless steel which are present in fuel circuit of an automobile motor was evaluated when they come in contact with biodiesel, obtained from soybean oil and ethanol (B100). The evaluation was made using classic microelectrodes and arrays of microelectrodes (25 μ m diameter) without addition of supporting electrolyte. Additionally the results were correlated with the changes in biodiesel physicochemical properties (viscosity, water content, acid number and oxidation stability) and weight loss tests according to ASTM G31.

The electrochemical results with classic microelectrodes and arrays of microelectrodes showed two time constants and it was demonstrated that the time constant at high frequencies is related with biodiesel quality, while the time constant at low frequencies is due to the response of metal-biodiesel interface. The viscosity and water content increased with biodiesel degradation and oxidation stability decrease in the same proportion independently of the metal in contact with biofuel. The presence of defects in the microelectrodes arrays obtained by photolithography is an important issue and the researcher must be attempt to them to avoid equivocated results. Cyclic voltammetry has shown to be a useful technique to characterize and control the exposed area in microelectrodes and their arrays. Finally, the electrochemical measurements corroborate the higher corrosion rate for copper obtained from weight loss tests compared to corrosion rate for stainless steel.

Key words: microelectrodes, biodiesel, copper, stainless steel, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Posições alílicas e bis-alílicas dos ácidos oleico, linoleico e linolênico (YAAKOB et al., 2014).	30
Figura 2.2. Esquema geral das reações de auto-oxidação nos ácidos graxos (RAMALHO; JORGE, 2006).	41
Figura 2.3. Geometrias mais importantes de microeletrodos e arranjo de microeletrodos: (a) microdisco (b) microanel, (c) arranjo de microdiscos, (d) arranjo de microbandas produzidas por litografia (e) microbanda, (f) microcilindro, (g) microesfera, (h) microhemisfera, (i) arranjo de fibras, (j) arranjo interdigitado (STULIK et al., 2000).....	47
Figura 2.4. Classificação dos arranjos de microeletrodos. a) ordenamento aleatório; b) arranjo ordenado; c) eletrodo emparelhado; d) arranjo interdigitado, apresentação esquemática dos eletrodos IDA arrumados verticalmente; e) arranjo linear; f) arranjo em três dimensões (SZUNERITS; THOUIN, 2007).	48
Figura 2.5. Esquema gerador/coletor: Oxidação de 2mM ferroceno (Fc) em 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{BF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Linha pontilhada: experimento com banda única (só um eletrodo é desequilibrado). Linhas sólidas: experimento gerador/coletor com $E_{\text{coletor}} = 0\text{V/SCE}$. Largura de banda, $w = 5\ \mu\text{m}$; largura da fenda, $g = 2,5\ \mu\text{m}$ e velocidade de varredura, $v = 0,1\ \text{V/s}$ (SZUNERITS; THOUIN, 2007).	50
Figura 2.6. Representações de a) campo de difusão linear e b) campo de difusão esférica em microdiscos para períodos de tempo curtos e longos, respectivamente (MONTENEGRO; QEIRÓS e DASCHBACH, 1991).	53
Figura 2.7. Representação esquemática das camadas de difusão dos perfis de concentração desenvolvidos nos arranjos de microeletrodos a diferentes períodos de tempo da perturbação eletroquímica. a) difusão planar a pequenos períodos de tempo; b) difusão hemisférica ou radial a períodos de tempo intermediários; c) difusão planar e solapamento das camadas de difusão individuais a grandes períodos de tempo (SZUNERITS; THOUIN, 2007).	56
Figura 2.8. Diferentes formas nos microeletrodos de disco devido a erros na sua fabricação. a) microeletrodo de disco perfeito. b) microeletrodo de disco em forma cônica planar devido a um selamento com um certo ângulo com respeito ao isolante. c) cilindro irregular saliente do isolante. d) microdisco rebaixado em relação ao isolante. e)	

microdisco rebaixado onde a cavidade do isolante é maior que aquela do microfio. F) microeletrodo mal vedado por uma imperfeição no selamento fio-isolante (FORSTER; KEYES, 2007).	59
Figura 2.9. Corte transversal de um microdisco (WIGHTMAN; WIPF, 1989).	63
Figura 2.10. Princípios para a construção de arranjos de microeletrodos. a) técnica do fio; b) método do sanduíche; c) formação composta; d) Formação sono-química (micrografia eletrônica); e) laminação térmica (SZUNERITS; THOUIN, 2007).	66
Figura 2.11. Voltamogramas cíclicos simulados obtidos para um arranjo infinito de microdiscos ordenados hexagonalmente com diferentes distâncias entre os eletrodos, d, (de centro a centro) $d/r = 3-100$; $v=10 \text{ mV/s}$; $r=10 \text{ }\mu\text{m}$; $D=10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ (SZUNERITS; THOUIN, 2007).	71
Figura 2.12. Resposta senoidal da corrente em um sistema linear (GAMRY, 2005).	72
Figura 2.13. Diagrama de Nyquist com o vetor de impedância (GAMRY, 2005).	73
Figura 2.14. Diagrama de Bode com uma constante de tempo (GAMRY, 2005).	74
Figura 3.1. Esquema simplificado do processo de obtenção do biodiesel.	79
Figura 3.2. Montagem empregada na reação de transesterificação.	80
Figura 3.3. Separação das fases depois da reação de transesterificação.	81
Figura 3.4. Separação das fases durante a lavagem ácida com 0,2 mol/L de HCl.	82
Figura 3.5. Titulador Karl Fisher Coulométrico modelo C20 da marca Mettler Toledo. ..	84
Figura 3.6. Titulador automático modelo T50 da marca Mettler Toledo.	85
Figura 3.7. Viscosímetro Tamson modelo TV 4000.	86
Figura 3.8. Rancimat modelo 843 da Metrohm.	87
Figura 3.9. Configuração da célula e disposição espacial das amostras no ensaios de perda de massa de acordo com a norma ASTM G31.	90
Figura 3.10. Esquema de microeletrodo simples de disco feito manualmente (CHING; DUDEK; TABET, 1994).	93
Figura 3.11. Esquema simplificado da fabricação dos arranjos de microeletrodos de cobre e aço inoxidável.....	94
Figura 3.12. a) Equipamento empregado para a deposição do isolante mediante a técnica de PECVD, b) Porta amostras, c) Interior da câmara onde é feita a deposição do isolante oxinitreto de silício.....	95

Figura 3.13. a) Spinner marca Specialty Coating Systems modelo P6204-A, b) Alinhadora marca Karl Suss modelo MJB3, c) Plasma ETCH marca Plasma Technology, d) Porta amostras do plasma ETCH.	96
Figura 3.14. Fotos dos arranjos de microeletrodos contruidos mediante a técnica de fotolitografia a) cobre; b) aço inoxidável.....	97
Figura 3.15. Representação esquemática da distribuição espacial dos cinco arranjos de microeletrodos feitos mediante a técnica de fotolitografia.....	97
Figura 3.16. Montagens testados para os microeletrodos clássicos com uma configuração de três eletrodos (PASCOINELLI, 2013).	103
Figura 3.17. Arranjo de célula com dois eletrodos empregados para os ensaios com os microeletrodos clássicos (PASCOINELLI, 2013).....	104
Figura 3.18. a) Soporte empregado para introduzir o arranjo de microeletrodos na montagem. b) Esquema da montagem empregada com o suporte para o arranjo de microeletrodos (PASCOINELLI, 2013).....	105
Figura 3.19. Montagem célula com dois eletrodos empregada para as medidas de impedância eletroquímica com os arranjos de microeletrodos. a) Foto da montagem. b) Representação esquemática da montagem.	106
Figura 4.1. Cromatograma dos componentes do biodiesel obtido a partir do óleo de soja e etanol.	108
Figura 4.2. Imagens das amostras metálicas antes e depois do ensaio gravimétrico..	109
Figura 4.3. Variação do teor de água no biodiesel depois dos ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável.....	116
Figura 4.4. Variação da viscosidade do biodiesel depois dos ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável.....	117
Figura 4.5. Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel depois dos ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável.....	118
Figura 4.6. Aspecto do biodiesel após ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável segundo norma ASTM G31.....	119
Figura 4.7. (a) Voltamograma obtido do microeletrodo de platina clássico numa solução de 0,006 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ mais KNO_3 1 mol/L com $v= 50$ mV/s; (b) Voltamograma	

obtido do microeletrodo de cobre clássico numa solução de 0,05 mol/L NaOH com $v=50$ mV/s.	120
Figura 4.8. Comparação de voltamogramas para os arranjos de microeletrodos de cobre (1 e 16 janelas) e o microeletrodo clássico de cobre numa solução de 0,05 mol/L NaOH com $v=50$ mV/s.....	122
Figura 4.9. Micrografias obtidas por MEV do arranjo de microeletrodos com 1 janela após deposição do níquel. a. Micrografia geral da superfície do microeletrodo com BSE; b. Imagem com zoom da janela do microeletrodo obtida com BSE; c. Imagem com zoom da janela do microeletrodo obtida com SE; d. Imagem com zoom num dos defeitos do isolante no microeletrodo obtida com SE.....	124
Figura 4.10. Micrografias obtidas por MEV do arranjo de microeletrodos com 16 janelas após deposição do níquel. a. Imagem geral da superfície do microeletrodo obtida com BSE; b. Imagem com zoom nas janelas do microeletrodo obtida com BSE; c. Imagem com zoom de uma janela do microeletrodo com BSE.....	126
Figura 4.11. Comparação de voltamogramas para os arranjos de microeletrodos de cobre (A e B) numa solução de 0,05 mol/L NaOH com $v=50$ mV/s.....	128
Figura 4.12. Fotos no microscópio ótico do arranjo de microeletrodos de aço inoxidável; a) área do arranjo de microeletrodos antes do ensaio de cronoamperometria b) área do arranjo de microeletrodos depois do ensaio de cronoamperometria; c) área do isolante depois do ensaio de cronoamperometria.	129
Figura 4.13. Diagramas de Nyquist para os microeletrodos clássicos de cobre e platina, empregando o biodiesel em bom estado (BBQ) e degradado (BD) com zoom na região de alta frequência.....	131
Figura 4.14. Diagramas de Bode para os microeletrodos clássicos de cobre e platina, empregando o biodiesel em bom estado (BBQ) e degradado (BD).	132
Figura 4.15. Variação do módulo de impedância para os arranjos de microeletrodos de cobre em 5 valores fixos de frequência.....	135
Figura 4.16. Variação do módulo da impedância com a frequência para os arranjos de microeletrodos de cobre com biodiesel de boa qualidade.....	136

Figura 4.17. Imagens no microscópio ótico (em cor) e no microscópio eletrônico (em branco e preto) da superfície dos arranjos de microeletrodos de cobre depois dos ensaios de impedância e depois da deposição do níquel.	138
Figura 4.18. Imagens no MEV por BSE ampliada 50000 vezes para uma janela do arranjo de microeletrodos de cobre. a) Arranjo de 4 janelas. b) Arranjo de 9 janelas. c) Arranjo de 25 janelas.	139
Figura 4.19. Diagrama de Nyquist para os arranjos de microeletrodos de cobre sem correção pela área.	141
Figura 4.20. Diagramas de Bode para os arranjos de microeletrodos de cobre sem correção pela área	142
Figura 4.21. Diagrama de módulo de impedância versus frequência para os arranjos de microeletrodos de cobre com diferente área exposta em biodiesel de boa qualidade.	143
Figura 4.22. Diagrama de Nyquist para os arranjos de microeletrodos de cobre com diferente área exposta em biodiesel de boa qualidade. Arranjo A = 16 janelas e Arranjo B = 25 janelas	144
Figura 4.23. Diagrama de Bode para os arranjos de microeletrodos de cobre com diferentes áreas expostas em biodiesel de boa qualidade. Arranjo A = 16 janelas e Arranjo B = 25 janelas.	145
Figura 4.24. Diagramas de modulo de impedância versus frequência para os arranjos de microeletrodos de cobre em duas qualidades diferentes de biodiesel. a) arranjo A (16 janelas); b) arranjo B (25 janelas).	146
Figura 4.25. Diagrama de Nyquist para os arranjos A e B de microeletrodos de cobre com diferentes áreas expostas em biodiesel de duas qualidades diferentes. Arranjo A = 16 janelas e Arranjo B = 25 janelas.	148
Figura 4.26. Diagramas de Bode para o arranjo A de microeletrodos de cobre em biodiesel de duas qualidades diferentes.	149
Figura 4.27. Diagramas de Bode para o arranjo b de microeletrodos de cobre em duas qualidades diferentes de biodiesel.	150
Figura 4.28. Variação no modulo da impedância com o tempo em toda faixa de frequência de estudo para um arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas em contato com biodiesel degradado.	152

Figura 4.29 Variação do modulo de impedância para 3 h e 60 h de ensaio em toda a faixa de frequência de 0,3 Hz de trabalho para um arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas em contato com biodiesel degradado.	152
Figura 4.30. Variação do modulo de impedância no tempo na faixa de frequência de 0,3 Hz até 0,005Hz para um arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas em contato com biodiesel degradado.....	153
Figura 4.31. Variação do modulo de impedância no tempo do arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas, em biodiesel de boa qualidade	154
Figura 4.32. Imagens no microscopio ótico das janelas do arranjo de microeletrodos com 25 janelas teóricas; a) antes do ensaio com o biodiesel degradado; b) depois de 60 horas de contato com o biodiesel degradado; c) zoom das janelas depois de 60 horas de contato com o biodiesel degradado.....	155
Figura 4.33. Variação do modulo de impedância para arranjos de microeletrodos de aço inoxidável de diferente área exposta, em contato com biodiesel de boa qualidade.	156
Figura 4.34. Diagrama de módulo de impedância vs frequência para os arranjos de microeletrodos com aço inoxidável de 1 janela e 25 janelas em biodiesel de boa qualidade.....	157
Figura 4.35 Comparação diagramas de Nyquist para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 e 25 janelas em biodiesel de boa qualidade	159
Figura 4.36. Comparação diagramas de Bode para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 e 25 janelas em biodiesel de boa qualidade.	160
Figura 4.37. Diagrama de Nyquist para o arranjo de microeletrodos de aço inoxidável com 1 janela em biodiesel de duas qualidades.	161
Figura 4.38. Diagrama de Nyquist para o arranjo de microeletrodos de aço inoxidável com 25 janelas em biodiesel de duas qualidades.	162
Figura 4.39. Diagrama de Bode para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 janela para duas qualidades de biodiesel.....	163
Figura 4.40. Diagrama de Bode para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 25 janelas em duas qualidades de biodiesel.	164
Figura 4.41. Arranjos de microeletrodos de cobre de diferentes lotes de fabricação. ...	166

Figura 4.42. Modulo de impedância vs frequência para o microeletrodo clássico de cobre em duas qualidades diferentes de biodiesel, com os dados brutos.168

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição de ácidos graxos do óleo de soja comercial (PULLEN; SAEED, 2012).	30
Tabela 2.2- Especificação do biodiesel segundo ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÔLEO, 2008).	33
Tabela 3.1- Normas aplicadas para avaliar as propriedades físico-químicas do biodiesel.	83
Tabela 4.1- Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel produzido a partir de óleo de soja e etanol.	108
Tabela 4.2. Resultados médios das velocidades de corrosão e perda de espessura obtidos a partir das medidas de perda de massa segundo a norma ASTM G31 para os metais expostos ao biodiesel a 105 °C por 5 dias.	110
Tabela 4.3- Propriedades físico-químicas do biodiesel feito a partir do óleo de soja e em diferentes lotes.	113
Tabela 4.4. Valores de corrente registrados no potencial de -0,1 V no voltamograma para o microeletrodo clássico e os arranjos de microeletrodos de cobre	123
Tabela 4.5. Valor teórico e experimental da corrente para o arranjo de microeletrodos com 16 janelas.	123
Tabela 4.6- Composição dos elementos presentes na área de defeito e na área interna da janela do arranjo com 1 microeletrodo.	125
Tabela 4.7. Valores de corrente medidos na voltametria cíclica num valor de potencial de -0,1 V para os arranjos de microeletrodos de cobre com 1 e 25 janelas da Figura 4.11.	128
Tabela 4.8- Porcentagens de silício e níquel presentes nas janelas dos arranjos com 4,9 e 25 microeletrodos.	139
Tabela 4.9- Tempos de monitoramento do potencial de circuito aberto para os arranjos de microeletrodos.	140

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	Revisão bibliográfica.....	28
2.1	Biodiesel.....	28
2.1.1	Composição.....	28
2.1.2	Obtenção do biodiesel	30
2.1.3	Caracterização do biodiesel.....	32
2.1.3.1	Teor de água.....	35
2.1.3.2	Índice de acidez	35
2.1.3.3	Viscosidade.....	37
2.1.3.4	Estabilidade oxidativa.....	38
2.2	Aspectos da estabilidade oxidativa do biodiesel	40
2.3	Corrosão de metais associada ao biodiesel.....	42
2.4	Microeletrodos.....	46
2.4.1	Definição.....	46
2.4.2	Classificação.....	46
2.4.2.1	Microeletrodos clássicos	46
2.4.2.2	Arranjos de microeletrodos	47
2.4.2.2.1	Segundo sua distribuição	47
2.4.2.2.2	Segundo seu uso/função.....	49
2.4.3	Estado estacionário e não estacionário em microdiscos – transporte de massa. 50	
2.4.4	Transporte de massa nos arranjos de microeletrodos.....	54
2.4.5	Queda ôhmica	57

2.4.6	Vantagens e desvantagens dos microeletrodos e dos arranjos de microeletrodos.	58
2.4.6.1	Microeletrodos clássicos	58
2.4.6.2	Arranjos de microeletrodos	60
2.4.7	Aplicações dos microeletrodos	60
2.4.8	Construção de microeletrodos	62
2.4.8.1	Microeletrodos clássicos ou simples	62
2.4.8.2	Arranjos de microeletrodos	64
2.4.8.2.1	Técnica fotolitográfica	64
2.4.8.2.2	Técnicas com fios	65
2.4.8.2.3	Método do sanduiche	66
2.4.8.2.4	Formação composta (eletrodos complexos)	67
2.4.8.2.5	Fabricação sono-química	67
2.4.9	Caracterização dos microeletrodos	68
2.4.9.1	Medida física: área	68
2.4.9.2	Medidas eletroquímicas	68
2.4.9.2.1	Microeletrodo simples	68
2.4.9.2.2	Arranjos de microeletrodos	70
2.4.10	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	71
2.4.10.1	Fundamentos da medida.....	71
2.4.10.2	Emprego da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica na avaliação da corrosividade de diversos metais em meios de baixa condutividade	
75		
3	MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1	Produção do biodiesel.....	79
3.2	Caracterização do biodiesel	82

3.2.1	Química	82
3.2.2	Físico-química	83
3.2.2.1	Teor de água	83
3.2.2.2	Índice de acidez	84
3.2.2.3	Viscosidade cinemática a 40 °C	86
3.2.2.4	Estabilidade oxidativa a 110 °C	87
3.2.3	Caracterização da corrosividade do biodiesel para o cobre e o aço inoxidável - ensaios gravimétricos.	88
3.2.3.1	Preparação das amostras	88
3.2.3.2	Ensaio de perda de massa segundo norma ASTM G31.	90
3.3	Fabricação dos diferentes tipos de microeletrodos	91
3.3.1	Metais empregados	91
3.3.1.1	Cobre	91
3.3.1.2	Platina	92
3.3.1.3	Aço inoxidável	92
3.3.2	Microeletrodo simples	92
3.3.3	Arranjo de microeletrodos	93
3.3.4	Caracterização dos microeletrodos	98
3.3.4.1	Microscopia ótica	98
3.3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	98
3.3.4.3	Eletrodeposição de níquel empregando Banho de Watts	100
3.3.5	Ensaio eletroquímicos	101
3.3.5.1	Voltametria cíclica	101
3.3.5.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	102
3.3.5.2.1	Microeletrodos clássicos	102

3.3.5.2.2	Arranjos de microeletrodos	105
4	Resultados e discussão	107
4.1	Biodiesel.....	107
4.1.1	Caracterização química – Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas	107
4.2	Velocidade de corrosão a partir de ensaios gravimétricos segundo norma ASTM G31	108
4.3	Caracterização do biodiesel – Propriedades físico-químicas.....	112
4.4	Avaliação da degradação do biodiesel após ensaios ASTM G31.	115
4.5	Caracterização e avaliação da qualidade dos microeletrodos (simples e arranjos).....	119
4.5.1	Microeletrodos clássicos.....	119
4.5.2	Arranjos de microeletrodos	121
4.5.2.1	Cobre	121
4.5.2.2	Aço Inoxidável	128
4.6	Medidas eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	129
4.6.1	Microeletrodos clássicos.....	129
4.6.2	Arranjos de microeletrodos	134
4.6.2.1	Cobre	134
4.6.2.2	Aço inoxidável	155
4.6.3	Retratando os dados obtidos com os microeletrodos clássicos de cobre.....	167
5	CONCLUSÕES.....	169
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	171
7	REFERÊNCIAS	172

1 INTRODUÇÃO

Fatores como o rápido consumo das fontes limitadas de combustível fóssil, sua baixa disponibilidade, a volatilidade dos preços do petróleo no mercado, os problemas de poluição do ar e a necessidade de criar novas fontes de trabalho na agroindústria, têm sido responsáveis pela procura de fontes alternativas de energia que possam substituí-las (AGARWAL, 2007; NOGUEIRA, 2011; SINGH; SINGH, 2010;). O uso de biocombustíveis surge então como uma solução promissora frente a estes problemas.

Entre os anos 40's e 50's os óleos vegetais foram empregados como substitutos do diesel mas só em situações de emergência. Os óleos vegetais são compostos por triglicerídeos que variam entre si pela longitude da cadeia de carbonos e o número de insaturações (ligações duplas e triplas). Dita composição confere uma alta viscosidade e baixa volatilidade aos óleos vegetais quando são empregados como combustíveis, fazendo que eles não possam ser usados a menos que se realize alguma modificação na sua composição (ATABANI et al., 2012). De acordo com Fernando et al. (2007) a viscosidade dos óleos vegetais é de 10 a 15 vezes maior que a viscosidade do diesel o que pode produzir entupimento dos filtros no motor.

A reação de transesterificação dos triglicerídeos com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) permite melhorar a alta viscosidade e baixa volatilidade dos óleos vegetais, dando origem a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida como biodiesel (AGARWAL, 2007).

O biodiesel, além de ser biodegradável, não tóxico e obtido de fontes renováveis, é totalmente miscível com o diesel, já que possui várias propriedades físico-químicas similares ao diesel como densidade, número de cetanos e calor de vaporização, fazendo dele uma fonte de energia alternativa promissora (AGARWAL, 2007; DANTAS et al., 2006). Adicionalmente não precisariam se realizar modificações nos motores dos automóveis que trabalham atualmente com diesel (PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003), o que torna ele ainda mais viável para ser implementado no mercado.

Infelizmente algumas características presentes no óleo vegetal são passadas ao biodiesel obtido pela reação de transesterificação. No caso do óleo de soja, os altos teores de ácidos graxos insaturados fazem que seja susceptível à oxidação e, portanto, o biodiesel obtido desta fonte vegetal pode ser facilmente degradado por reações de oxidação, absorção de umidade e ataque por microrganismos durante seu uso e estocagem (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). Adicionalmente, as propriedades físicas e químicas do biodiesel podem-se ver afetadas devido a sua pouca estabilidade, fazendo que fatores como luz, aumento de temperatura, presença de compostos catalíticos (como íons metálicos) e peróxidos, influam nos processos de degradação e oxidação do biodiesel (KAPILAN; ASHOK BABU; REDDY, 2009; KNOTHE, 2007; SARIN et al., 2009). No caso das reações de auto-oxidação do biodiesel podem ser formados ácidos monocarboxílicos, os quais afetam o grau de corrosividade que o biodiesel pode apresentar frente aos metais com os quais entra em contato nos motores, comprometendo assim o desempenho do motor (NABI; RAHMAN; AKHTER, 2009).

Visando à sustentabilidade do biodiesel, resulta fundamental avaliar a corrosividade que o biocombustível pode ter frente aos metais com os quais entra em contato, principalmente no circuito do combustível e do motor. As técnicas mais comuns utilizadas na determinação da taxa de corrosão quando um metal é exposto a um meio agressivo são os ensaios gravimétricos. Ditos ensaios consistem na avaliação da velocidade de corrosão através da determinação da perda de massa do material em estudo, quando este é imerso em um meio corrosivo (DE OLIVEIRA; BERTAZZOLI, 2011).

Outra forma de avaliar a corrosividade é mediante os ensaios eletroquímicos, os quais permitem determinar, de forma rápida, a taxa de corrosão por meio da técnica de polarização ou varredura linear de potencial. Apesar da técnica de polarização ser mais rápida e precisa, sua aplicação está limitada a soluções ou meios eletrolíticos com condutividade suficiente para que a queda ôhmica, ou a diferença entre o potencial aplicado e o registrado, não seja superior a 5%. De acordo com De Oliveira e Bertazzoli (2011), valores maiores de queda ôhmica prejudicam a linearidade das curvas de Tafel, impedindo uma extrapolação confiável para a obtenção da corrente de corrosão.

O biodiesel ao ser um meio orgânico, apresenta baixa condutividade (meio altamente resistivo), dificultando a realização dos ensaios eletroquímicos sem adição de eletrólito suporte para reduzir a queda ôhmica desenvolvida no meio em estudo.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica sensível que tem sido utilizada durante os últimos anos para estudar meios resistivos como o etanol (GUI; SRIDHAR, 2010; MOLENA, 2012; SANTOS; PANOSSIAN; PIMENTA, 2010). Contudo os experimentos são difíceis e os resultados complicados de entender, principalmente pela queda ôhmica desenvolvida no meio.

Tem-se reportado na literatura vários trabalhos onde é adicionado um eletrólito suporte como perclorato de sódio, perclorato de lítio ou algum tipo de ácido como HCl, para diminuir os efeitos da queda ôhmica. Não obstante os eletrólitos suporte, que são assumidos como inertes em soluções aquosas, parecem ter alguma participação no processo corrosivo em meios orgânicos (TANAKA; WOLYNEC, 1983).

Por essa razão a avaliação da corrosividade do biodiesel quando em contato com metais tem sido majoritariamente estudada mediante ensaios gravimétricos, observação visual ou por microscopia da superfície dos metais; e apesar de existirem muitos trabalhos na preparação e caracterização do biodiesel, se tem pouca informação sobre os mecanismos de corrosão e inibição dos metais presentes no circuito de combustão em motores quando entram em contato com este biocombustível (DE OLIVEIRA; BERTAZZOLI, 2011; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2011). Dentre os metais presentes no circuito do motor de um automóvel, o cobre, o zinco e suas ligas têm sido reportados por terem altas velocidades de corrosão no biodiesel. No entanto, metais como alumínio, aço inoxidável e aço carbono têm sido reportados como materiais compatíveis com biodiesel (AQUINO, 2012).

Com intuito de eliminar a queda ôhmica sem o uso de um eletrólito suporte propõe-se o uso de microeletrodos, pois as correntes obtidas nos ensaios eletroquímicos atingiriam valores tão pequenos que o efeito da queda ôhmica passaria a ser desprezível evitando assim o uso do eletrólito suporte (GUI; SRIDHAR, 2010; MICHAEL; WIGHTMAN, 1996; MOLENA, 2012).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar mediante técnicas gravimétricas e eletroquímicas a corrosividade do biodiesel puro (B100) obtido a partir do óleo de soja e etanol sobre diferentes metais como o cobre e o aço inoxidável, sendo que os dois metais se encontram presentes no circuito de combustível dos motores automotivos.

Na caracterização eletroquímica foi empregada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), usando microeletrodos de 25 micrômetros de diâmetro em configuração simples (construídos manualmente) e como arranjos (construídos mediante a técnica de fotolitografia). Devido à alta resistência ôhmica do meio foi importante encontrar as condições que tornassem melhores as respostas dos ensaios de impedância eletroquímica. Com essa finalidade, foram feitas variações de diversos parâmetros (geometria e arranjo das células eletroquímicas) até se obter um conjunto satisfatório: uma célula com dois eletrodos. Finalmente o biodiesel foi caracterizado físico-quimicamente antes e após contato com cobre e o aço inoxidável (ensaio gravimétrico), para observar e correlacionar mudanças destes parâmetros físico-químicos com o grau de oxidação do biodiesel.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Biodiesel

2.1.1 Composição

Os óleos vegetais ou gorduras de origem animal são basicamente triacilgliceróis (também conhecidos como triglicerídeos), que são misturas de ésteres derivados do glicerol. Eles diferem entre si pela proporção entre os principais ácidos graxos, os quais podem conter cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (COSTA NETO; ROSSI, 2000).

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos obtidos pela reação de transesterificação de um triglicerídeo de origem animal ou vegetal com um álcool de cadeia curta que comumente é o metanol ou etanol (PARENTE, 2003). O metanol é o álcool mais empregado na indústria por ser mais reativo, o que se traduz em uma menor temperatura e menor tempo de reação. Porém o etanol é menos tóxico, obtido de fontes renováveis e produz um biodiesel com maior número de cetanos e melhor lubricidade (LÔBO; COSTA FERREIRA; CRUZ, 2009).

Existem diferentes matérias primas vegetais que podem ser utilizadas para a produção do biodiesel entre as quais se podem destacar o óleo de soja, girassol, amendoim, algodão, canola (colza), babaçu, dendê, pequi, pinhão manso e mamona. No Brasil, a principal matéria prima é o óleo de soja, com mais do 60 % da produção total (PEREIRA; TAVARES, 2013). As propriedades e composição do biodiesel dependem da matéria prima empregada para sua produção (YAAKOB et al., 2014).

A técnica mais comum para determinar os principais componentes dos óleos vegetais e do biodiesel é a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (AQUINO, 2012). O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3) (COSTA NETO; ROSSI, 2000).

As características estruturais que influenciam nas propriedades físicas de uma molécula de éster graxo são a longitude da cadeia, o grau de instauração e a ramificação da cadeia. Algumas propriedades importantes do biodiesel como o número de cetanos, calor de combustão, ponto de congelamento, estabilidade oxidativa, viscosidade e lubricidade, dependem do seu perfil de ácidos graxos e seus respectivos ésteres (KNOTHE, 2005).

Adicionalmente, a velocidade com que podem ocorrer as reações de oxidação no biodiesel depende do número e da posição das ligações duplas e triplas na cadeia do ácido graxo. De acordo com Knothe (2005), as taxas relativas de oxidação para as diferentes estruturas graxas são: 1 para oleatos, 41 para linoleatos e 98 para linolenatos. Devido a que a grande maioria dos biodieseis têm quantidades significativas de ésteres de ácidos oleico, linoleico e linolênico, eles influenciam a estabilidade oxidativa do biocombustível.

Na Figura 2.1 são apresentadas as posições (alílicas e bis-alílicas) dos ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico, que são mais susceptíveis à oxidação. As posições alílicas referem-se aos grupos metileno ($-\text{CH}_2$) que se encontram adjacentes a uma dupla ligação e as posições bis-alílicas referem-se aos grupos metileno que se encontram entre duas ligações duplas. Pequenas quantidades de compostos graxos altamente insaturados têm efeitos desproporcionais na diminuição da estabilidade oxidativa do biodiesel (KNOTHE, 2005).

Figura 2.1. Posições alílicas e bis-alílicas dos ácidos oleico, linoleico e linolênico (YAAKOB et al., 2014).

Da Tabela 2.1 pode-se observar que o óleo de soja tem o ácido oleico e linoleico como componentes majoritários, fazendo dele um óleo muito instável (PULLEN; SAEED, 2012).

Tabela 2.1- Composição de ácidos graxos do óleo de soja comercial (PULLEN; SAEED, 2012).

Nº Carbonos	Ácido Graxo	Nomenclatura	Concentração (%)
C16:0	Palmitico	Ácido hexadecanóico	2 – 13
C18:0	Estearico	Ácido octadecanóico	2– 6
C18:1	Oleico	Ácido cis 9- octadecanóico	8– 31
C18:2	Linoleico	Ácido cis- 9,12 - octadecadienóico	49– 57
C18:3	Linolênico	Ácido cis- 9,12,15 - octadecatrienóico	2– 11

2.1.2 Obtenção do biodiesel

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras de origem animal mediante reações de transesterificação, esterificação direta, micro-emulsificação e craqueamento térmico ou catalítico. A reação de transesterificação alcoólica por catálise alcalina é o processo que atualmente tem uma menor relação custo/eficiência (FUKUDA; KONDO ; NODA, 2001; PETROBIO, 2004) e, portanto, é o mais empregado.

Na reação de transesterificação também conhecida como alcoólise, um álcool reage com um triacilglicerol mediante três etapas reversíveis. Na primeira etapa os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos. Na seguinte etapa os diglicerídeos são convertidos a monoglicerídeos e, na última etapa, os monoglicerídeos são convertidos a glicerol. Ao final da reação são obtidas três moléculas de éster por cada molécula de triglicerídeo (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Dentro dos principais fatores que afetam a reação de transesterificação têm-se a temperatura de reação, a concentração e caráter ácido-base do catalisador, assim como o excesso estequiométrico de álcool (agente de transesterificação) (PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003).

A reação de transesterificação por catálise básica além de ser reversível apresenta reações secundárias como a saponificação, fazendo impossível uma total conversão dos triacilgliceróis em biodiesel. Para a eliminação de contaminantes como sabões, resíduos de catalisador, água e glicerol livre é preciso realizar posteriores etapas de lavagem e secagem (PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003). Estas etapas devem eliminar ao máximo a presença destes contaminantes. No caso do glicerol, ele pode desidratar-se durante a combustão e gerar acroleína, que além de ser um poluente perigoso, é muito reativo e pode terminar formando depósitos de carbono no motor por reações de condensação (MITTELBACH et al., 1985 apud PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003). O teor de água acima dos limites toleráveis pode levar à reação de hidrólise com posterior formação de ácidos graxos livres que junto com os sabões degradam os componentes do motor (PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003).

Aquino (2012) avaliou os tratamentos de purificação do biodiesel obtido a partir do óleo de soja comercial e etanol. A etapa de lavagem foi feita com dois tipos de ácidos, HCl (0,2 mol/L) e H₂SO₄ (0,1 mol/L). De acordo com seus resultados a lavagem com solução de HCl 0,2 mol/L apresentou um melhor desempenho na eliminação dos sabões presentes nos ésteres.

2.1.3 Caracterização do biodiesel

Seja qual for a rota tecnológica empregada para a obtenção do biodiesel, sua aceitação no mercado precisa ser assegurada e para isto deve cumprir especificações internacionalmente aceitas. No Brasil, esses parâmetros de qualidade encontram-se pré-fixados pela Resolução ANP nº 7 de 19/3/2008 da ANP, a qual foi baseada em normas já existentes como: American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO), Comité Européen de Normalisation (CEN) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Entre as características e/ou propriedades determinantes da identidade e qualidade do biodiesel tem-se: ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, densidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, número de acidez, estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, 2008).

Na Tabela 2.2 são apresentadas as especificações e os limites exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O teor de enxofre e o índice de corrosividade ao cobre são parâmetros que têm sido criticados pela comunidade científica por não apresentarem aplicação direta ao biodiesel (PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003). No caso do teor de enxofre, o biodiesel não apresenta enxofre na sua composição e nem aromáticos (COSTA NETO; ROSSI, 2000). No caso do índice de corrosividade ao cobre, o ensaio não permite distinguir a qualidade do biodiesel, pois o cobre é um metal ativo neste meio e independente da qualidade do biodiesel, os resultados obtidos com o ensaio são sempre os mesmos. Por essa razão, a especificação definida é ainda provisória e poderá ser modificada em função de novas argumentações e dados gerados pela comunidade científica (AQUINO, 2012; PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003).

Tabela 2.2- Especificação do biodiesel segundo ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÔLEO, 2008).

Características	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	H	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas, das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

- b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
- c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
- d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetanos.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Dentre as propriedades físico-químicas especificadas para garantir a boa qualidade do biodiesel, tem-se algumas que podem, de uma ou outra forma, estar relacionadas com o grau de corrosividade que o biocombustível tem frente aos metais com os quais entra em contato.

Segundo Lôbo, Ferreira e Cruz (2009) parâmetros como a viscosidade, o índice de hidroperóxidos e principalmente, o período de indução à degradação oxidativa pelo método Rancimat, podem ser utilizados para o monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem. Entretanto, o teor de hidroperóxidos não se encontra incluído nos padrões de qualidade do biodiesel (KNOTHE et al., 2006). Uma das razões pode ser devido à baixa reprodutibilidade dos resultados na avaliação do teor de hidroperóxidos seguindo a norma ASTM D3703.

Knothe (2006) estudou a influência da área e o tempo de exposição ao ar do biodiesel de soja metílico. Segundo o autor, a taxa de oxidação, a viscosidade e o teor de ácidos aumentam com tempo e o grau de exposição ao ar. Portanto, um biodiesel degradado vai apresentar um aumento nos valores destas três propriedades.

As propriedades do biodiesel avaliadas no presente trabalho foram: teor de água, teor de acidez, viscosidade e estabilidade oxidativa. Estas propriedades têm sido reportadas em diferentes trabalhos por apresentar alguma relação direta ou indireta com o grau de corrosividade do biodiesel frente aos metais. Desta forma esperase caracterizar o

biodiesel sintetizado no laboratório e correlacionar esses parâmetros com as medidas eletroquímicas.

2.1.3.1 Teor de água

Comparado com o diesel o biodiesel é mais higroscópico, ou seja, sua tendência natural é absorver humidade (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). De acordo com Stromberg et. al. (2013), os níveis de água aumentam constantemente no tempo e são proporcionais à idade média do biodiesel. Adicionalmente, as altas temperaturas favorecem a absorção de umidade já que no processo de oxidação se forma água livre, além dos produtos de oxidação como ácidos graxos livres e ácidos orgânicos (HASEEB et al., 2010b).

Um alto teor de água no biodiesel, em geral, pode causar vários problemas aos componentes do motor como, por exemplo, a corrosão dos seus componentes pelo contato direto da água com o metal, já que esta tende a condensar na superfície do metal; também favorece a promoção do crescimento microbiano levando ao entupimento dos filtros e a corrosão dos metais pelo aumento na taxa de degradação do biodiesel; finalmente pode promover a formação de ácidos graxos mediante a reação de hidrólise ou a formação de hidroperóxidos por reações de oxidação hidrolítica, os quais também podem entupir e corroer os filtros (ATABANI et al., 2012; BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2009; JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014; LÔBO; COSTA FERREIRA; CRUZ, 2009).

2.1.3.2 Índice de acidez

O índice de acidez (IA) indica a quantidade de ácidos graxos e ácidos minerais (em quantidades insignificantes) que se encontram presentes na amostra de biodiesel (PULLEN; SAEED, 2012). É útil para monitorar a degradação do biodiesel durante o armazenamento, pois o IA aumenta com a degradação (LÔBO; COSTA FERREIRA; CRUZ, 2009). Os ésteres se oxidam para formar peróxidos os quais se podem converter em aldeídos que finalmente se oxidam e formam ácidos. Porém, um aumento

no índice de acidez não só reflete a oxidação, mas também a hidrólise, fazendo que possa ser empregado como uma avaliação global do nível de degradação do biodiesel sem distinguir os tipos de processos que a causaram (STROMBERG; SARAMAT; ERIKSSON, 2013). Um biodiesel com alto índice de acidez pode causar corrosão e depósitos no motor, particularmente nos injetores (PULLEN; SAEED, 2012).

Fazal; Haseeb e Masjubi (2010) avaliaram o índice de acidez do biodiesel de palma depois dos ensaios gravimétricos com alumínio, aço inoxidável e cobre. Nos seus resultados os autores reportaram um aumento similar no valor do índice de acidez para o biodiesel em contato com os três metais, no entanto, a velocidade de corrosão para os metais foi diferente. De acordo com os autores, estes resultados indicam que o índice de acidez não é um parâmetro que possa ser correlacionado diretamente com a corrosividade do biodiesel. Em outro trabalho, Haseeb et al. (2010a) assegura que o biodiesel oxidado e que apresentar maior número de ácidos totais é mais corrosivo. A velocidade de corrosão também depende do tipo de metal exposto, pois apesar do cobre e o bronze serem expostos a um biodiesel que tem o mesmo número de ácidos totais, o cobre apresentou uma maior velocidade de corrosão. Em conclusão, o índice de acidez não pode ser usado para predizer a corrosividade de óleos ou biodiesel sob condição de serviço, mas serve para avaliar o grau de degradação sofrido pelo biocombustível.

Aquino (2012) fez medidas de índice de acidez durante as diferentes etapas de produção do biodiesel obtido de óleo de soja e etanol. De acordo com a autora, foi constatado que o aumento no tempo de aquecimento para promover a desumidificação do biodiesel provocou um aumento significativo no teor de ácidos.

Leung; Koo e Gou (2006) estudaram as mudanças no índice de acidez do biodiesel para quatro condições diferentes de armazenamento: totalmente selada, com exposição ao ar, selada com presença de água e com ar e presença de água; a três temperaturas diferentes: 4 °C, 20 °C e 40 °C durante 52 semanas, em ausência de luz. Os autores reportaram um aumento na taxa de degradação conforme aumenta a temperatura. Com respeito às condições de armazenamento, as condições menos afetadas foram aquelas onde as amostras se encontravam seladas (ausência de ar). Segundo os autores, o

índice de acidez é um parâmetro que pode ser utilizado para monitorar a degradação do biodiesel.

2.1.3.3 Viscosidade

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes do biodiesel, pois ela afeta a operação do equipamento de injeção, em especial a baixas temperaturas quando o aumento na viscosidade afeta a fluidez do combustível (DEMIRBAS, 2010).

Em geral, a viscosidade é maior conforme aumenta o número de carbonos na cadeia e o grau de saturação dos ácidos graxos (KNOTHE, 2005).

A viscosidade do biodiesel pode aumentar pela presença de impurezas como sabões residuais (LÔBO; COSTA FERREIRA; CRUZ, 2009) assim como pela presença de mono, di e triacilglicerídeos não reagidos (PULLEN; SAEED, 2012).

Adicionalmente, outro fator que pode afetar o valor da viscosidade é a formação de produtos poliméricos provenientes da oxidação secundária. Ditos produtos podem levar à formação de sedimentos que entopem os filtros dos motores. Alguns dos polímeros formados podem ser solúveis em biodiesel, mas quando o biodiesel é misturado com petrodiesel eles passam a ser insolúveis, formando duas fases e causando problemas na bomba de combustível e no injetor (PULLEN; SAEED, 2012).

Um baixo valor de viscosidade também pode ser negativo para o correto funcionamento do motor, pois pode não prover suficiente lubrificação para que as bombas de injeção do combustível encaixem perfeitamente, o que pode levar a uma fuga ou a um aumento no desgaste das peças (KNOTHE; STEIDLEY, 2005).

A norma EN14214 limita os valores de viscosidade cinemática a 40°C entre 3,5 e 5,0cSt, no entanto, a norma ASTM D6751 aceita uma faixa maior que vai de 1,9 até 6,0cSt.

2.1.3.4 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa do combustível é a resistência apresentada ao processo de degradação o qual pode mudar as propriedades do combustível e formar espécies não desejadas. No caso do biodiesel, o tipo e teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal afetam a estabilidade do biocombustível diante do armazenamento e a oxidação (PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003). Por exemplo, as reações de auto-oxidação acontecem devido à presença de ligações duplas e triplas nas cadeias dos ésteres dos ácidos graxos (KNOTHE, 2005).

Em geral, o biodiesel pode degradar-se por um ou mais dos seguintes mecanismos: **oxidação ou auto-oxidação** pelo contato com o oxigênio presente no ar, **decomposição térmica ou termo-oxidativa** devido ao aumento na temperatura, **hidrólise** pelo contato com água ou umidade em tanques e linhas de combustível, ou **contaminação microbiana** produzida pela migração de partículas de pó ou gotas de água que contêm bactérias ou fungos (DUNN, 2008).

A estabilidade oxidativa pode ser avaliada mediante o método de Rancimat, o qual tem sido considerado apropriado para determinar este parâmetro, pois o tempo de indução, que é derivado da medida da condutividade no produto final. Mostra a melhor correlação com as etapas que envolvem o começo ou eventos preliminares da degradação oxidativa (DOMINGOS; SAAD; VECHIATTO, 2007). No entanto, um dos principais problemas do método Rancimat é a falta de reprodutibilidade (KARAVALAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010). No presente trabalho foi constatada uma alta reprodutibilidade do método, mas observou-se uma baixa sensibilidade.

No método de Rancimat, a amostra é exposta a um fluxo de ar à elevada temperatura, segundo a norma EN14112 a 110 °C, sendo medida a condutividade em água deionizada onde é borbulhado o ar que passou pelo biodiesel. Na água deionizada se encontram ácidos voláteis produzidos pela oxidação do biocombustível. O tempo de indução é o ponto em que se observa um rápido aumento da condutividade da amostra

e é o parâmetro registrado para a medida de estabilidade oxidativa. (CAVALCANTI et al., 2007).

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada ao número de insaturações presentes nos ésteres, assim como sua posição na cadeia carbônica. Portanto, quanto maior for o número de insaturações, mais susceptível é o biodiesel à degradação térmica e oxidativa e menor é seu tempo de indução.

Os produtos formados nas reações de oxidação podem aumentar a acidez do biodiesel e criar gomas e sedimentos insolúveis que podem provocar o entupimento dos filtros de combustível nos motores (KAPILAN; ASHOK BABU; REDDY, 2009).

O mecanismo da reação de oxidação é por radicais (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999) e a presença de ar, metais, assim como o aumento na temperatura facilita dita oxidação (KNOTHE, 2005). No entanto, a formação de radicais livres pode ser bloqueada com antioxidantes. Inclusive, em pequenas quantidades, os antioxidantes interferem nas reações de oxidação. Sendo assim, a estabilidade oxidativa influencia a qualidade do biodiesel e depende da presença de antioxidantes naturais ou sintéticos (RAMALHO; JORGE, 2006). No caso do óleo de soja, tem sido reportado que na sua composição há antioxidantes naturais como a vitamina E (KNOTHE, 2006). Infelizmente o nível de antioxidantes naturais em óleos vegetais é diminuído pelas etapas de destilação e purificação (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Para garantir um biodiesel de alta qualidade, ele deve ter um período de indução (estabilidade oxidativa) de ao menos 6 horas quando é testado a 110°C de acordo com a norma EN14112, mas a norma ASTM D6751 requer estabilidade oxidativa só de 3 horas empregando o mesmo método, quando o biodiesel não é aditivado com antioxidantes.

Segundo Leung; Koo e Gou (2006), a exposição ao ar e o incremento na temperatura são fatores que diminuem em maior proporção a estabilidade oxidativa do biodiesel em comparação com a presença de água no biocombustível.

2.2 Aspectos da estabilidade oxidativa do biodiesel

Existem diferentes mecanismos de oxidação das cadeias de ácidos graxos entre os quais podem se destacar: as reações hidrolíticas, oxidação enzimática, reações de foto-oxidação e reação de auto-oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006).

As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase, aumento na temperatura, e presença de umidade (RAMALHO; JORGE, 2006).

Nas reações enzimáticas as enzimas lipoxigenases catalizam a adição de um oxigênio na cadeia de hidrocarbonetos poli-insaturada, levando à formação de peróxidos e hidroperóxidos (RAMALHO; JORGE, 2006).

As reações de foto-oxidação são promovidas pelos raios ultravioleta (UV), onde as moléculas fotossensibilizadoras absorvem a energia luminosa e transferem a energia para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$) gerando o oxigênio no estado singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio singlete reage diretamente com as duplas ligações e forma hidroperóxidos (RAMALHO; JORGE, 2006).

As reações de auto-oxidação são o principal mecanismo de oxidação do biodiesel e estão associadas à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados presentes nos óleos e gorduras (RAMALHO; JORGE, 2006). Ocorrem à temperatura ambiente quando o biodiesel é exposto ao ar (presença de oxigênio) (PULLEN; SAEED, 2012). Estas reações dependem do número e a posição das duplas ligações e leva à formação de ácidos, ésteres, aldeídos e cetonas (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

A auto-oxidação inclui as etapas típicas associadas com as reações radicalares: iniciação, propagação e terminação (Figura 2.2).

Figura 2.2. Esquema geral das reações de auto-oxidação nos ácidos graxos (RAMALHO; JORGE, 2006).

Na etapa de iniciação é removido um átomo de hidrogênio de um átomo de carbono da cadeia para produzir um radical livre de ácido graxo, dita reação é influenciada pela presença de certos metais, excesso de calor e luz. O novo radical livre reage com o oxigênio diatômico para continuar o ciclo de propagação e formar os produtos primários de oxidação como peróxidos e hidroperóxidos. Finalmente a reação termina quando dois radicais reagem e formam produtos estáveis (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os peróxidos e hidroperóxidos formados nas reações de auto-oxidação podem se polimerizar com outros radicais e criar sedimentos insolúveis assim como ácidos de cadeias curtas e aldeídos, produzidos pela decomposição dos hidroperóxidos (PRANKL; SCHINDLBAUER, 1998 apud PEREIRA; THOMAS; KURUNCZI, 2003).

Na oxidação térmica, as insaturações de um ácido graxo podem reagir com as insaturações de outra cadeia de ácido graxo a altas temperaturas, levando à formação de polímeros (dímeros e trímeros). Ocorre a altas temperaturas (250-300 °C) onde o biocombustível não é necessariamente exposto ao ar, mas os peróxidos e oxigênio dissolvido no combustível passam a serem fatores importantes (PULLEN; SAEED, 2012).

Além da luz, temperatura, presença de peróxidos e da área superficial do biodiesel em contato com o ar, a presença de metais é outro dos fatores que influenciam os processos de oxidação e degradação do biodiesel (KAPILAN; ASHOK BABU; REDDY, 2009).

A degradação do biodiesel quando está em contato com um metal pode ocorrer com diferentes velocidades dependendo do tipo de metal. Porém, a situação piora quando além do metal o biodiesel também se encontra na presença de oxigênio dissolvido, já que este último pode tornar o biodiesel mais corrosivo. Diferentes efeitos podem se ver envolvidos neste processo: variações no índice de acidez, aumento no teor de umidade, presença de produtos de oxidação e espécies metálicas, assim como mudanças nas estruturas dos componentes do biodiesel (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). O cobre tem sido reportado como o metal com maior efeito catalítico na degradação do biodiesel, seguido pelo cobalto, manganês, níquel e ferro (AQUINO et al., 2012; JAIN; SHARMA, 2013).

Os metais de transição como ferro, cobre e cobalto, que possuem dois ou mais estados de oxidação afetam tanto a velocidade da auto-oxidação quanto a direção da quebra dos hidroperóxidos, favorecendo a formação de compostos voláteis. Os metais amarelos como latão e bronze são totalmente incompatíveis com o biodiesel por formarem íons Cu^{2+} e Zn^{2+} . O aço-carbono também não é recomendado devido à liberação dos íons Fe^{2+} (TORSNER, 2010).

2.3 Corrosão de metais associada ao biodiesel

O sistema de combustível em motores a diesel modernos inclui muitas partes de precisão feitas de diferentes ligas ferrosas e não ferrosas, as quais apesar de serem resistentes à corrosão, podem sofrer danos que são acelerados pela degradação do combustível, devido a processos de oxidação ou absorção de umidade. O biodiesel, em comparação com o diesel, tem maior facilidade de absorver água e, portanto, o crescimento de microrganismos é favorecido no biodiesel, fazendo que se desenvolvam processos relacionados com a corrosão eletroquímica (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2011).

A avaliação da corrosividade do biodiesel quando em contato com metais tem sido estudada principalmente por ensaios gravimétricos, observação visual ou por microscopia da superfície dos metais; e apesar de existirem muitos trabalhos na preparação e caracterização do biodiesel, tem-se pouca informação sobre a corrosão dos metais presentes no circuito de combustão quando entram em contato com o biocombustível (DE OLIVEIRA; BERTAZZOLI, 2011; HU et al., 2012). Um dos principais problemas associados ao estudo da corrosão, em meios altamente resistivos, por técnicas eletroquímicas, é a dificuldade na interpretação dos resultados devido à queda ôhmica desenvolvida na solução entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

Diferentes partes do circuito interno de um motor são feitas de cobre e suas ligas. Entre elas têm-se as bombas e injetores (AVNER, 1974; PROC et al., 2005), assim como os corpos das válvulas e os anéis da bomba (OGAWA et al., 2006). Os componentes do filtro do queimador do óleo feitos de cobre e suas ligas têm sido relatados por sofrer corrosão quando estão em contato com biodiesel, provocando também a contaminação do biocombustível com íons cobre. O conteúdo de íons cobre aumentou de 0,1 até 21 ppm em duas horas de contato com o biodiesel quando foi analisado por ICP (*Inductively Coupled Plasma*) (SGROI et al., 2005).

Cursaru et al. (2014) analisaram por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a superfície do cobre após ensaios de imersão em biodiesel puro (B100) por 3000 horas a temperatura ambiente e 60 °C, reportando nos dois casos a formação de pites na superfície do metal. Este mesmo tipo de ataque tem sido reportado por vários autores após ensaios de imersão do cobre em biodiesel (NOROUZI et al., 2012).

Norouzi et al. (2012) avaliaram a corrosão do cobre e do alumínio em diesel com baixo teor de enxofre e suas misturas com biodiesel de canola (colza) (0 %, 50 %, 75 % e 100 %) a 80 °C por 600 horas. Os resultados mostraram que o aumento no teor de biodiesel na mistura aumenta a corrosividade para os dois metais, sendo o cobre o mais vulnerável ao ataque em comparação com o alumínio, para todas as misturas. De acordo com os autores, o cobre em presença do oxigênio à elevada temperatura forma camadas ricas em oxigênio como CuO/CuCO_3 seguidas por Cu_2O (camada interna em altas temperaturas). Essas camadas não são tão resistentes quando comparadas com

as formadas na superfície do alumínio (especialmente Al_2O_3), o que explicaria porque o alumínio é menos afetado comparado com o cobre, mostrando que a passivação do alumínio é importante na proteção contra compostos corrosivos no biodiesel. Segundo os autores, na exposição ao biodiesel são gerados pites na superfície do cobre devido à substituição dos íons oxigênio da camada interna de óxido (Cu_2O).

Kaul et al. (2007) fizeram ensaios gravimétricos durante 300 dias usando partes do motor a diesel (pistão e liner do pistão) em contato com biodiesel obtido de diferentes óleos vegetais (*Pongamia glabra*, *Salvadora oleides*, *Jatropha curcas* e *Mahua*) provenientes da Índia. Adicionalmente fizeram medidas do índice de acidez depois dos ensaios gravimétricos. Nas duas amostras metálicas o biodiesel obtido de *Salvadora oleides* foi quem provocou as maiores velocidades de corrosão e o menor aumento no índice de acidez. Este óleo é diferente dos outros já que ele é composto por mais de 90 % de ácidos graxos saturados e contém pequenas porcentagens de compostos sulfurados (1600 ppm). Segundo os autores, a maior corrosividade do biodiesel de *Salvadora oleides* foi devido ao conteúdo de sulfeto que ele apresenta; no entanto, a corrosão nos outros biodieseis é devido à oxidação do biodiesel na presença dos metais, pois estes biodieseis têm ao menos 50% de ácidos graxos insaturados na sua composição.

Fazal; Haseeb e Masjubi (2010) estudaram a corrosividade do diesel e do biodiesel obtido do óleo de palma quando entram em contato com o cobre, o alumínio e o aço inoxidável. Em seu trabalho, os autores avaliaram a velocidade de corrosão dos metais mediante ensaios de imersão por 600 horas e 1200 horas a 80 °C. Os autores reportam uma maior velocidade de corrosão para o cobre e o alumínio quando estão em contato com o biodiesel, e o aço inoxidável não parece ser afetado em nenhum dos meios de estudo. Também reportam um aumento na taxa de corrosão do cobre conforme aumenta o tempo de imersão. Porém, ao observar os gráficos onde são apresentadas as taxas de corrosão para os dois tempos de imersão não se observa um aumento significativo na taxa de corrosão deste metal. Adicionalmente, os autores avaliaram por cromatografia gasosa associada com espectrometria de massas as mudanças na composição do biodiesel de palma após aquecimento a 80°C durante 1200 horas. De

acordo com seus resultados, os autores reportam que são formados novos ácidos como o decanóico, nanonóico, e hidroxidecapentanóico, assim como diferentes tipos de ésteres de cadeia curta, aldeídos e cetonas. Estes componentes além de incrementar a corrosividade do biodiesel causam a degradação das suas propriedades físico-químicas.

Aquino (2012) avaliou mediante ensaios gravimétricos a corrosividade do biodiesel obtido do óleo de soja e etanol, para diferentes metais como aço carbono, aço inoxidável, alumínio, cobre, estanho, latão, níquel e zinco. Os corpos de prova foram expostos ao biodiesel durante 17 dias a temperatura ambiente. O zinco, latão e cobre apresentaram as maiores velocidades de corrosão e perda de espessura média. Em outro experimento, a autora avaliou a influência da luz, da temperatura, do oxigênio e dos íons metálicos na degradação do biodiesel e sua corrosividade para cobre e latão. Para isso foram feitos ensaios de imersão durante 5 dias em diferentes condições: com e sem incidência direta de luz natural à temperatura ambiente, assim como a 55 °C na ausência de luz, com e sem borbulhamento contínuo de ar. Também foram avaliadas algumas propriedades físico-químicas como teor de água, viscosidade e estabilidade oxidativa, antes e depois dos ensaios gravimétricos. De acordo com a autora, o aumento na temperatura diminuiu a velocidade de corrosão dos metais inibindo o processo de corrosão provavelmente pela eliminação do oxigênio dissolvido no biodiesel, assim como pela evaporação de componentes voláteis provenientes da degradação do biodiesel e a formação de substâncias poliméricas que se adsorvem na superfície do metal, inibindo-o. Em presença de oxigênio (borbulhamento contínuo) a corrosividade do biodiesel para os dois metais aumentou significativamente. A incidência de luz afetou negativamente a velocidade de corrosão, aumentando-a. Na presença de íons metálicos, o processo de oxidação do biodiesel foi acelerado (AQUINO et al., 2012).

2.4 Microeletrodos

2.4.1 Definição

Os microeletrodos são sensores químicos ou eletroquímicos com dimensões micrométricas ou sub-micrométricas (STULIK et al., 2000). A ordem das correntes registradas nos microeletrodos normalmente se encontram na faixa de pA até nA (FORSTER; KEYES, 2007).

2.4.2 Classificação

2.4.2.1 Microeletrodos clássicos

De acordo com a aplicação de interesse os microeletrodos podem ser em forma de discos, cilindros, hemisferas, bandas, anéis e na forma de conjuntos contendo várias unidades (arranjos de microeletrodos) como mostrado na Figura 2.3. O microeletrodo de disco é o mais usado devido à facilidade de fabricação e a possibilidade de tratamento via polimento. No entanto, a corrente de resposta desses microeletrodos normalmente não é suficiente, limitando o intervalo de medições e fazendo evidente a necessidade de técnicas para fabricação de microeletrodos que proporcionem maior sinal (STULIK et al., 2000). Num arranjo de microeletrodos a corrente medida é amplificada com respeito à medida em um só microeletrodo (equação 1). Idealmente, o arranjo deveria dar uma amplificação da corrente num fator de N, sendo N o número de microeletrodos do arranjo (MORF; ROOIJ, 1997).

$$I_{\text{arranjo}} = NI_{\text{microeletrodo}}$$

Equação 1

Figura 2.3. Geometrias mais importantes de microeletrodos e arranjo de microeletrodos: (a) microdisco (b) microanel, (c) arranjo de microdiscos, (d) arranjo de microbandas produzidas por litografia (e) microbanda, (f) microcilindro, (g) microesfera, (h) microhemisfera, (i) arranjo de fibras, (j) arranjo interdigitado (STULIK et al., 2000).

2.4.2.2 Arranjos de microeletrodos

Os arranjos de microeletrodos podem ser classificados de acordo com sua distribuição no arranjo ou de acordo com seu uso/função.

2.4.2.2.1 Segundo sua distribuição

Arranjos com ordenamento aleatório: A maior vantagem deste tipo de arranjo (Figura 2.4a) é a facilidade com que ele pode ser fabricado. São feitos juntando fios individuais de metais como Cu, Pt, Au, Ag, Ni, etc ou fibras condutoras de carbono em uma matriz isolante como vidro ou resina epóxi. Sua principal desvantagem é que eles são geometricamente indefinidos e, portanto, não é possível comparar seus resultados com as previsões teóricas. Adicionalmente, esta não definição geométrica pode levar ao solapamento das camadas de difusão.

Um novo tipo de arranjo que se tem construído e que pode ser classificado dentro deste grupo é o arranjo de auto-montagem. Estes arranjos são feitos depositando mercúrio em um substrato inativo ou em um eletrodo condutor parcialmente coberto por uma monocamada de um filme orgânico isolante, o que dá como resultado microesferas com diferentes raios. Também podem ser feitos arranjos a partir de membranas poliméricas

as quais são irradiadas para formar poros transmembranares nos quais pode ser depositado ouro ou platina (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Arranjos com configuração ordenada: Na Figura 2.4b é apresentado um arranjo de microeletrodos com geometria definida onde cada microeletrodo está regularmente espaçado com respeito aos outros microeletrodos. Este tipo de arranjo pode ser fabricado empregando técnicas fotolitográficas o que permite uma produção maior de arranjos em comparação com aqueles feitos manualmente. Os arranjos mais comuns consistem em bandas paralelas de eletrodos ou eletrodos em forma de disco dispostos hexagonalmente. A simetria nestas duas geometrias permite modelar a difusão nestes tipos de arranjos. Um caso particular de geometria é quando se têm duas microbandas paralelas de natureza idêntica ou polarizadas alternadamente como anodo ou catodo. Esta configuração é conhecida como eletrodo emparelhado (Figura 2.4c) ou arranjo interdigitado (Figura 2.4d) (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Figura 2.4. Classificação dos arranjos de microeletrodos. a) ordenamento aleatório; b) arranjo ordenado; c) eletrodo emparelhado; d) arranjo interdigitado, apresentação esquemática dos eletrodos IDA arrumados verticalmente; e) arranjo linear; f) arranjo em três dimensões (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Uma variação dos arranjos de microeletrodos ordenados é o arranjo em duas dimensões (Figura 2.4e), onde as propriedades de difusão se prolongam em duas dimensões e não em três (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Arranjos em três dimensões: Na Figura 2.4f se apresenta um arranjo de microeletrodos em três dimensões. Com este tipo de arranjos é possível monitorar a atividade elétrica de um tecido biológico fazendo que tenha uma alta aplicação em biosensores assim como na gravação de sinais elétricos do sistema nervoso. A geometria deste tipo de arranjo permite melhorar a penetração em uma porção do tecido, reduzindo assim a distância entre o eletrodo e as células ativas (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

2.4.2.2.2 Segundo seu uso/função

Arranjos de microeletrodos amplificadores: É possível obter grandes correntes ao polarizar ao mesmo potencial todos os microeletrodos de um arranjo. O efeito de amplificação é quando a relação sinal/ruído de cada microeletrodo é mantida desde que não aconteça sobreposição das camadas de difusão individuais. A amplificação permanece efetiva desde que o espaçamento entre os microeletrodos seja ao menos 10 vezes maior que o raio de um microeletrodo no arranjo (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Arranjos individualmente endereçáveis: Neste tipo de arranjo é possível aplicar potenciais idênticos ou diferentes para cada um dos microeletrodos do arranjo permitindo fazer análises de múltiplos parâmetros. As medidas eletroquímicas podem ser feitas em cada eletrodo simultaneamente ou sequencialmente (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Arranjos com esquema gerador/coletor: Seu funcionamento é baseado no princípio de superposição das camadas de difusão e portanto as distâncias entre os microeletrodos no arranjo são pequenas. A configuração mais simples deste tipo de arranjo é o eletrodo emparelhado (Figura 2.4c). O intermediário gerado em um eletrodo (gerador) difunde até o outro eletrodo (coletor), onde pode ser regenerado ao reagente inicialmente presente na solução (Figura 2.5).

Os eletrodos em bandas são comumente empregados no modo gerador/coletor, uma versão mais sofisticada deste tipo de arranjo são os microeletrodos interdigitados (IDA-

interdigitated array electrode). Os IDA foram desenvolvidos utilizando técnicas litográficas de microfabricação onde se tem séries de microbandas em paralelo conectadas entre si formando um conjunto de eletrodos interdigitados (Figura 2.4d) (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Figura 2.5. Esquema gerador/coletor: Oxidação de 2mM ferroceno (Fc) em 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{BF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Linha pontilhada: experimento com banda única (só um eletrodo é desequilibrado). Linhas sólidas: experimento gerador/coletor com $E_{\text{coletor}} = 0\text{V/SCE}$. Largura de banda, $w = 5\text{ }\mu\text{m}$; largura da fenda, $g = 2,5\text{ }\mu\text{m}$ e velocidade de varredura, $v = 0,1\text{ V/s}$ (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

2.4.3 Estado estacionário e não estacionário em microdiscos – transporte de massa.

Vários autores citados por Montenegro (1991) estudaram o comportamento transiente da densidade de corrente após aplicar um pulso de potencial em qualquer **eletrodo esférico** imerso numa solução contendo espécies eletroativas. De acordo com os autores quando o potencial passa de um valor em que nenhuma reação líquida ocorre

(no equilíbrio) para outro onde as espécies eletroativas são reduzidas ou oxidadas com velocidade líquida, o comportamento pode ser descrito pela segunda lei de Fick em coordenadas esféricas e é dado pela equação 2:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \quad \text{Equação 2}$$

tendo como condições iniciais

$$t = 0 \text{ e } r > r_s, \quad c = c^\infty$$

e como condições limites

$$t > 0 \text{ a } r = \infty, \quad c = c^\infty$$

e

$$r = r_s, \quad c = 0,$$

onde r é a distância a partir do centro da esfera, r_s o raio da esfera, D o coeficiente de difusão para as espécies eletroativas, c sua concentração em função de r e o tempo t .

A solução da equação pela transformada de Laplace dá como resultado:

$$I = \frac{nFADc^\infty}{r_s} + \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}c^\infty}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

I é a densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$);

n é o número de elétrons trocados na reação de oxido-redução;

F é a constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$);

A é a área geométrica do eletrodo (cm^2);

D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$);

t é o tempo transcorrido (s);

c^∞ é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$);

r_s é o raio da esfera (cm).

As diferenças nas respostas eletroquímicas observadas nos microeletrodos e macroeletrodos surgem devido à importância dos dois termos da equação 3, dependendo se os tempos de ensaio são pequenos ou grandes (FORSTER; KEYES, 2007).

Para um eletrodo com raio 0,1 cm o termo transitório é o dominante para períodos de tempo onde a convecção natural pode ser ignorada. Em microesferas a situação é diferente, pois a resposta é o somatório do estado estacionário e o componente transitório, podendo os dois serem significativos. Para um microeletrodo é possível reconhecer dois tipos de difusão, dependendo dos períodos de tempo de ensaio (MONTENEGRO; QEIRÒS; DASCHBACH, 1991).

Para períodos de tempo pequenos o segundo termo da equação 3 - componente transitório- será muito maior que o primeiro, logo a densidade de corrente pode ser aproximada pela expressão:

$$I = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}c^{\infty}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Equação 4}$$

Que é conhecida como a equação de Cottrel (equação 4) a qual descreve as mudanças na densidade de corrente elétrica no tempo, quando é aplicado um potencial para um eletrodo planar. Outra forma de explicar isto é em termos da espessura da camada de difusão já que para tempos curtos, a camada de difusão é menor que o raio do eletrodo e o eletrodo esférico parecerá planar para uma molécula que se encontra na borda desta camada de difusão. Nestas condições, o microeletrodo se comporta como um macroeletrodo.

Assim, para tempos curtos a componente transiente numa microesfera tem a mesma forma que para um eletrodo de tamanho normal e o transporte de massa é dominado pela difusão linear (Figura 2.6a).

Para períodos de tempo grandes um grande valor de t faz desprezível o termo da direita da equação 3 e a densidade de corrente será explicada apenas pelo primeiro termo - componente de estado estacionário - isto é a densidade de corrente atinge um valor aproximadamente constante (corrente limite) dado por:

$$I = \frac{4nFADc^\infty}{r_s} \quad \text{Equação 5}$$

Analisando está última equação (5) vemos que a corrente é inversamente proporcional ao raio do eletrodo (MONTENEGRO; QEIRÒS; DASCHBACH, 1991) e o caráter esférico do microeletrodo passa a ser importante fazendo que o processo seja dominado por uma difusão radial (Figura 2.6b). Neste caso o estado estacionário foi atingido porque a taxa da eletrólise é igual à taxa na qual as moléculas difundem até a superfície do eletrodo (FORSTER; KEYES, 2007).

Figura 2.6. Representações de a) campo de difusão linear e b) campo de difusão esférica em microdiscos para períodos de tempo curtos e longos, respectivamente (MONTENEGRO; QEIRÒS e DASCHBACH, 1991).

Para saber quando a componente transiente ou a componente estacionária é a dominante no microeletrodo é importante calcular se o tempo do experimento é pequeno ou grande já que estes são termos relativos. Ao considerar o raio das componentes transientes e estacionária da corrente (equação 4 e 5) se tem o parâmetro adimensional $(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}/r_s$ que pode ser usado para calcular o tempo mínimo no qual o termo estacionário vai ser o predominante na corrente total.

Por exemplo, para calcular quando a contribuição da corrente em estado estacionário (i_e) vai ser 10 vezes maior que a contribuição da corrente em estado transiente (i_t) em uma solução aquosa com $D=1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para um eletrodo de raio 5 mm, o tempo do

experimento deve ser maior que 80 s. Ao reduzir o raio do eletrodo a 5 μm o tempo do experimento deve ser maior que 80 μs para ter uma resposta em estado estacionário (FORSTER; KEYES, 2007)

Em geral as equações para microesferas podem ser modificadas para serem utilizadas em microdiscos substituindo $r_s = \frac{\pi a}{4}$, sendo a o raio do disco.

Assim, a corrente em um microdisco é dada pela equação 6:

$$I = \frac{16nFADc^\infty}{\pi a} \quad \text{Equação 6}$$

2.4.4 Transporte de massa nos arranjos de microeletrodos.

A complexidade do fenômeno de difusão aumenta notavelmente ao passar da micro-interface de um eletrodo simples à micro-interface de um arranjo. Para uma descrição quantitativa do transporte de massa nos arranjos de microeletrodos deve-se ter em conta as possíveis interações entre os campos difussionais dos microeletrodos individuais. O principal desafio para descrever e modelar estas interações é o fato de que elas dependem da forma em que os eletrodos estão distribuídos no arranjo e da forma em que o arranjo é operado (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Quando todos os microeletrodos do arranjo são operados no mesmo potencial, a resposta total do arranjo depende da densidade de distribuição e das dimensões relativas dos microeletrodos, as quais vão afetar a espessura da camada de difusão desenvolvida em cada elemento ativo do arranjo. Em outras palavras, para uma determinada geometria seu comportamento eletroquímico vai depender fortemente da escala de tempo da perturbação eletroquímica (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Podem-se observar três casos principais no processo de difusão na interface dos arranjos de microeletrodos, dependendo do espaçamento entre os microeletrodos individuais no arranjo e o tempo que dure o ensaio.

Dependendo do espaçamento entre os microeletrodos pode-se ter um caso ideal (grandes distâncias), onde a difusão em cada micro-interface do arranjo é radial. As micro-interfaces têm respostas independentes uma da outra e a corrente total do arranjo é o somatório das correntes de cada uma das micro-interfaces. No pior caso (pequenas distâncias), tem-se uma forte sobreposição dos perfis de difusão em micro-interfaces vizinhas levando à difusão planar, o que faz que o arranjo se comporte como uma superfície macroscópica; por último, no caso intermediário (distâncias intermediárias) a sobreposição das zonas de difusão de interfaces vizinhas não é desprezível tendo como resultado uma difusão mista (radial e linear). Neste último caso a corrente total é menor que o somatório das correntes que passam pelos eletrodos quando eles operam individualmente (STULIK et al., 2000).

O principal desafio no projeto de arranjos de microeletrodos é então colocar a maior quantidade de micro-interfaces sem comprometer sua independência na difusão, em outras palavras, sem afetar sua resposta como um sistema de micro-arranjos. Micro-interfaces muito próximas resultam na sobreposição da sua difusão radial e micro-interfaces muito distantes teriam uma difusão radial ideal, mas se teriam menos microeletrodos por unidade de área no arranjo, registrando-se por tanto uma corrente menor (BENI; ARRIGAN, 2008; WIGHTMAN; WIPF, 1989).

Dependendo do tempo que dure o ensaio, tem-se que para pequenos períodos de tempo onde a camada de difusão é menor que o raio do microeletrodo individual no arranjo, se observa uma difusão planar em cada eletrodo (Figura 2.7a) e a corrente monitorada é proporcional ao somatório das áreas geométricas dos elementos ativos individuais do arranjo, e é dada pela equação de Cottrell. Para tempos longos, as camadas de difusão individuais tornam-se maiores que as dimensões do microeletrodo e acontece um regime de transição o qual depende da distância de separação d , de dois elementos ativos do arranjo. Quando a distância d é relativamente maior em comparação com as camadas de difusão, se atinge um estado estacionário ou semi-estacionário na difusão para cada um dos microeletrodos independentemente da sua forma (Figura 2.7b), e a corrente ainda é igual ao somatório das correntes em cada elemento ativo do arranjo, mas proporcional à área total ativa com um fator de

proporcionalidade que depende da forma dos microeletrodos no arranjo. Isto só é válido quando a distância de separação dos microeletrodos é muito maior que as dimensões dos microeletrodos. Caso contrário, as camadas de difusão desenvolvidas nos microeletrodos vizinhos se interpenetram antes de atingir o estado estacionário ou semi-estacionário, o qual resulta em uma camada de difusão global que se espalha sobre todo o arranjo levando a uma difusão planar (Figura 2.7c). Neste caso o arranjo se comporta como um macroeletrodo com uma área igual à área geométrica do arranjo incluindo todas as zonas ativas (microeletrodos e defeitos) e as zonas não ativas (isolante) (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Figura 2.7. Representação esquemática das camadas de difusão dos perfis de concentração desenvolvidos nos arranjos de microeletrodos a diferentes períodos de tempo da perturbação eletroquímica. a) difusão planar a pequenos períodos de tempo; b) difusão hemisférica ou radial a períodos de tempo intermediários; c) difusão planar e solapamento das camadas de difusão individuais a grandes períodos de tempo (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

O principal problema para modelar o transporte de massa nos arranjos de microeletrodos está no acoplamento da expansão em três dimensões da camada de difusão e a distribuição em duas dimensões dos microeletrodos no arranjo. As teorias de difusão nos arranjos de microeletrodos têm sido desenvolvidas para analisar as respostas eletroquímicas de superfícies parcialmente bloqueadas ou de grandes eletrodos. Deve-se resaltar que os resultados analíticos sinalizam que a corrente é drasticamente reduzida em arranjos de microeletrodos ordenados aleatoriamente em

comparação com aqueles que têm uma organização definida (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

2.4.5 Queda ôhmica

O fluxo de uma corrente faradáica e/ou uma corrente de carga através de uma solução gera um potencial que atua em sentido oposto do potencial aplicado, diminuindo o potencial aplicado em uma magnitude IR onde I é a corrente total. Este processo leva a respostas erradas (FORSTER; KEYES, 2007).

De acordo com Newman apud Forster e Keyes (2007), a resistência da solução em um microeletrodo clássico em forma de disco está dada pela equação 7 e é inversamente proporcional ao raio do microeletrodo.

$$R = \frac{1}{4kr_0}$$

Equação 7

onde:

R é a resistência da solução em Ω ;

K é a condutividade da solução em S/cm;

r_0 é o raio do microeletrodo em cm.

Desta forma, se a resistência aumenta ao diminuir o raio do microeletrodo, a queda ôhmica nos microeletrodos não é diminuída com respeito aos macroeletrodos por uma resistência menor na célula, mas sim pela menor grandeza que têm as correntes registradas nos microeletrodos com respeito aos macroeletrodos.

As correntes capacitivas ou correntes de carga da dupla camada dependem da área do eletrodo (r_0^2). Similarmente, para as reações redox reversíveis sob controle de difusão semi-infinito, as correntes faradáicas dependem da área do eletrodo. Sendo assim, as correntes nos microeletrodos têm uma grande sensibilidade com respeito à área exposta. Portanto, os efeitos da queda ôhmica desenvolvida são eliminados devido às

pequenas correntes registradas nos microeletrodos, as quais são tipicamente 6 ordens de grandeza menores que aquelas observadas nos macroeletrodos (FORSTER; KEYES, 2007).

Lembrando que para períodos curtos de tempo os microeletrodos se comportam como macroeletrodos, a corrente diminui ao diminuir a área do eletrodo (r_0^2). Como a resistência aumenta ao diminuir o raio do eletrodo (equação 7) diminuindo a corrente, o produto IR diminui ao diminuir o raio do eletrodo em períodos de tempo curtos. Assim por exemplo ao diminuir o raio do eletrodo de 1 mm para 10 μm a queda ôhmica IR diminui em um fator de 100 para períodos de tempo curtos (FORSTER; KEYES, 2007).

2.4.6 Vantagens e desvantagens dos microeletrodos e dos arranjos de microeletrodos.

2.4.6.1 Microeletrodos clássicos

Dentro das principais vantagens dos microeletrodos tem-se uma boa capacidade de resposta em meios de baixa condutividade. No caso dos microeletrodos em forma de disco, quanto menor o diâmetro menor a corrente registrada durante a varredura de potencial e menor a queda ôhmica ($\sum IR$) resultante. Com a minimização da queda ôhmica é possível obter extensos trechos lineares das curvas de Tafel, melhorando a confiabilidade na medida da corrente de corrosão (DE OLIVEIRA; BERTAZZOLI, 2011).

Os microeletrodos também apresentam altas taxas de difusão onde o coeficiente de transporte de massa aumenta com a redução do diâmetro do eletrodo. Com isso o regime estacionário é atingido mais rapidamente permitindo a obtenção de correntes estacionárias em velocidades de varredura de potencial de até 10 V. s^{-1} (MONTENEGRO; QEIRÒS; DASCHBACH, 1991).

Devido à redução da área superficial ocorre nos microeletrodos a diminuição da dupla camada elétrica capacitiva. Adicionalmente, os microeletrodos são econômicos e fáceis de fabricar (MONTENEGRO; QEIRÒS; DASCHBACH, 1991) e seu pequeno tamanho permite fazer medidas com volumes pequenos de solução (STULIK et al., 2000).

Um dos principais desafios com os microeletrodos é a reprodutibilidade e perfeição na fabricação, particularmente nos microeletrodos em forma de disco (também chamados de microdiscos). No caso dos microdiscos clássicos têm-se diferentes erros estruturais que podem existir, especialmente quando o diâmetro do fio é inferior a 2 μm . Na Figura 2.8 se apresenta um diagrama com os principais defeitos na fabricação de microeletrodos clássicos em forma de disco e suas possíveis causas (FORSTER; KEYES, 2007).

Figura 2.8. Diferentes formas nos microeletrodos de disco devido a erros na sua fabricação. a) microeletrodo de disco perfeito. b) microeletrodo de disco em forma cônica planar devido a um selamento com um certo ângulo com respeito ao isolante. c) cilindro irregular saliente do isolante. d) microdisco rebaixado em relação ao isolante. e) microdisco rebaixado onde a cavidade do isolante é maior que aquela do microfio. F) microeletrodo mal vedado por uma imperfeição no selamento fio-isolante (FORSTER; KEYES, 2007).

No caso da Figura 2.8b a forma elíptica é causada por um selamento feito com um certo ângulo de inclinação com respeito ao isolante. Na Figura 2.8c o cilindro irregular saliente pode ser devido a um polimento mecânico insuficiente. Quando se tem um fio de um material mais mole que o isolante (ouro, por exemplo) é possível polir o fio do metal a um nível menor que o isolante, onde a abertura do isolante é do mesmo tamanho (Figura 2.8d) ou maior que o tamanho do fio (Figura 2.8e). Por último a Figura 2.8f apresenta um microeletrodo mal vedado devido a um selamento defeituoso (por

exemplo, quando se faz um selamento com aquecimento em vidro e o coeficiente de expansão do vidro e o do metal não são próximos) (FORSTER; KEYES, 2007).

Outro problema quando se usam microeletrodos são as capacitâncias parasitas que podem ser devido ao microeletrodo, aos cabos e às conexões elétricas. A capacitância parasita devido ao sistema eletroquímico pode ser evitada empregando cabos de mínimo comprimento e evitando o uso de interruptores. Com respeito à qualidade na fabricação e desenho do microeletrodo, defeitos entre o isolante e o metal podem levar ao vazamento da solução fazendo que a constante de tempo em altas frequências aumente e a resposta faradáica seja afetada.

2.4.6.2 Arranjos de microeletrodos

Nos arranjos de microeletrodos desde que eles não interajam uns com outros, pode-se monitorar uma corrente estacionária para longos períodos de tempo. Isto é característico de uma difusão esférica ou semiesférica atingida por cada um dos microeletrodos no arranjo. No caso em que as camadas de difusão se sobreponham, o arranjo deve ser considerado como um macroeletrodo onde ocorre uma difusão planar.

A relação ruído/sinal é maior nos arranjos de microeletrodos que nos macroeletrodos com uma área equivalente, mas nos arranjos de microeletrodos podem ser detectadas correntes limite menores.

No caso em que existam interações entre os microeletrodos no arranjo estas permitem a regeneração de substâncias eletroativas através do ciclo redox.

2.4.7 Aplicações dos microeletrodos

Os microeletrodos assim como seus arranjos têm sido amplamente empregados em estudos de eletrosínteses, corrosão localizada, sistemas biológicos, deposição de metais e principalmente como técnica de análise qualitativa (MONTENEGRO; QEIRÒS; DASCHBACH, 1991) em especial quando se trata de íons metálicos. Adicionalmente, podem encontrar aplicação como sensores quando sua superfície é modificada.

O primeiro estudo relatando o uso de microeletrodos em meios altamente resistivos foi a análise da redução de hidrocarbonetos aromáticos como perileno em benzeno contendo perclorato de tetrahexilamonio como eletrólito suporte, o qual aparentemente não confere suficiente condutividade para observar a eletroquímica da reação. Em trabalhos seguintes esse resultado foi confirmado e estendido a outros solventes com baixa constante dielétrica (MICHAEL; WIGHTMAN, 1996).

A voltametria em hexano é possível com o emprego de microeletrodos assim como a oxidação do ferroceno pode ser estudada em acetonitrila, sem ou com muito baixas concentrações de eletrólito suporte mediante técnicas voltamétricas (MICHAEL; WIGHTMAN, 1996). De acordo com Forster e Keyer (2007), o uso de microeletrodos tem permitido realizar ensaios de voltametria em diferentes compostos orgânicos como nitrobenzeno, 4-cianopiridina, anilina e pirrol, álcoois simples, dimetilsulfoxido e dimetilformamida –DMF.

Gui e Shridar (2010) avaliaram, mediante curvas de polarização, a corrosão do aço carbono em etanol grau combustível empregando microeletrodos clássicos de 0,5 mm de diâmetro. Adicionalmente fizeram medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica com o objetivo de determinar a resistência da solução depois de cada ensaio de polarização. Apesar dos autores fazerem menção de não ter empregado eletrólito suporte, a maioria dos experimentos tiveram como objetivo estudar o efeito da água (1% vol. e 8% vol) e do íon Cl^- (5 ppm e 50 ppm) na corrosão do aço carbono em etanol. Tanto a água como o íon clorato se comportam como eletrólitos suporte já que os dois aumentam a condutividade do meio. Isto é confirmado nas conclusões do trabalho onde os autores afirmam que os resultados do seu trabalho são consistentes com aqueles obtidos em soluções alcoólicas com um eletrodo convencional onde é adicionado um eletrólito suporte.

Em outra pesquisa, microeletrodos de cobre foram empregados para fazer medidas do teor de etanol em amostras de gasohol (gasolina+álcool). A determinação foi feita numa solução aquosa de NaOH (eletrólito suporte) após extração do etanol das amostras de gasohol. Neste trabalho, os microeletrodos de cobre foram usados como sensores

amperométricos para quantificar o etanol nas amostras de gasohol (PAIXÃO; CARDOSO; BERTOTTI, 2007).

Em um trabalho mais recente, Molena (2012) investigou a corrosão do cobre em etanol utilizando arranjos de microeletrodos (em forma de discos), construídos mediante a técnica de fotolitografia e utilizando como isolante uma camada de SiO_2 . A autora empregou arranjos com diferente número de janelas e diferentes diâmetros mantendo constante a área total exposta. As medidas foram feitas empregando uma célula clássica de três eletrodos com o arranjo de microeletrodos de cobre como eletrodo de trabalho, um contraeletrodo de Pt e o eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Para a avaliação da queda ôhmica nos microeletrodos a autora construiu as curvas de Tafel, utilizou o método de Shub e Resnik para calcular a resistência no arranjo de microeletrodos e finalmente obteve o valor da queda ôhmica. A autora reporta uma diminuição na queda ôhmica ao diminuir o diâmetro das janelas dos microeletrodos. Também foi determinada a corrente de corrosão a partir das curvas de Tafel (sem e com compensação na queda ôhmica) reportando-se erros menores na determinação da corrente de corrosão conforme o diâmetro do microeletrodo diminui. Adicionalmente, uma falta de reprodutibilidade nos dados foi observada, devido à impossibilidade de limpar a superfície dos microeletrodos por lixamento, sugerindo que este tipo de arranjo seja descartável.

2.4.8 Construção de microeletrodos

2.4.8.1 Microeletrodos clássicos ou simples

As fibras de carbono foram um dos primeiros materiais usados para construir microeletrodos. Na atualidade fios e filmes de materiais nobres são disponíveis comercialmente para o mesmo fim, assim como o emprego de técnicas microlitográficas (WIGHTMAN; WIPF, 1989) as quais são comumente empregadas na fabricação de arranjos de microeletrodos e na fabricação de circuitos integrados (BENI; ARRIGAN, 2008).

Um bom eletrodo deve ser capaz de ser usado numa ampla faixa de solventes, deve ser fácil de construir, deve ter dimensões que possam ser calculadas de modo exato e deve ser reutilizável, estando esta última condição em conflito com muitas formas de fotolitografia, já que as estruturas criadas mediante esta técnica podem ser destruídas por polimento (WIGHTMAN; WIPF, 1989).

Eletrodos na forma de disco (Figura 2.9) podem ser construídos selando fios finos dentro de tubos de vidro que atuam como isolador e corpo do eletrodo (ATABANI et al., 2012). O fio é selado sem bolhas de ar dentro do vidro fundindo o vidro num bico de Bunsen. O extremo oposto do fio é colado a um arame metálico de maior diâmetro que vai fazer contato com o equipamento na hora de fazer as medidas eletroquímicas (WIGHTMAN; WIPF, 1989).

Os eletrodos cilíndricos podem ser construídos selando um fio da ordem de micrômetros de raio em tubos capilares de vidro borosilicato com uma bobina de aquecimento elétrico. O contato elétrico pode ser feito com Hg dependendo do metal de trabalho. O fio é usualmente desbastado de tal forma que o cilindro seja de aproximadamente 0,5 mm de largura. A superfície do cilindro não pode ser polida mecanicamente assim que deve ser feito um pré-tratamento eletroquímico (WIGHTMAN; WIPF, 1989).

Figura 2.9. Corte transversal de um microdisco (WIGHTMAN; WIPF, 1989).

Microeletrodos de anel podem ser construídos mediante deposição de filmes em cerâmicas ou bastões de vidro, selando a estrutura num tubo de vidro concêntrico e fazer polimento até expor a seção transversal do filme. Devido provavelmente ao pouco entendimento teórico dos microeletrodos de anel, eles têm sido muito pouco empregados. Com tudo têm sido relatadas algumas aplicações como, por exemplo, a detecção eletroquímica de espécies fotogeradas no centro de uma fibra ótica (MICHAEL; WIGHTMAN, 1996).

2.4.8.2 Arranjos de microeletrodos

2.4.8.2.1 Técnica fotolitográfica

Dependendo do tipo de aplicação têm-se diferentes métodos para a fabricação de arranjos de microeletrodos, no entanto a técnica fotolitográfica é a mais empregada. É um tipo de técnica litográfica onde um filme fino de isolante é aplicado na base (que normalmente é silício, mas também pode ser o metal de estudo) por deposição em fase vapor (*CVD-Chemical Vapor Deposition*). Depois é aplicado um filme de fotorresiste por espalhamento centrífugo (*spin coating*). Dito filme é composto principalmente por um polímero, um sensitizador e um solvente. O fotorresiste é fotossensível e a distribuição espacial dos microeletrodos é gravada nele pela exposição de luz UV através de uma fotomáscara. A fotomáscara é uma lâmina de vidro ou quartzo com um modelo em cromo que é transparente numas regiões e opaca em outras. O fotorresiste pode ser positivo (solúvel) ou negativo (insolúvel) na solução reveladora (MONTENEGRO; QEIRÒS; DASCHBACH, 1991). No caso do fotorresiste positivo o polímero é debilitado durante a reação fotoquímica devido à ruptura das cadeias poliméricas fazendo portanto que seja solúvel na solução reveladora. No caso do fotorresiste negativo ele é fortalecido na reação fotoquímica devido ao entrecruzamento aleatório do polímero fazendo que ele seja insolúvel na solução reveladora (SZUNERITS; THOUIN, 2007). O processo de gravação é feito usualmente por imersão numa solução reativa ou pela exposição a um feixe de plasma e o fotorresiste é retirado da superfície com um solvente, banho ácido ou plasma (MONTENEGRO; QEIRÒS; DASCHBACH, 1991).

Nos arranjos de microeletrodos feitos por este método as distribuições espaciais mais adotadas são os arranjos quadrados e os hexagonais. Normalmente as distâncias entre os eletrodos são mantidas constantes dentro e entre as filas. O tamanho mínimo de microeletrodo que pode ser atingido com fotolitografia é função do comprimento de onda da luz UV empregada no processo de cura/desenvolvimento, com um tamanho mínimo teórico na ordem de 300-400 nm (BENI; ARRIGAN, 2008).

Neste tipo de arranjo a estabilidade e o tempo de vida são limitados como resultado dos defeitos no metal: pouca resistência à corrosão, assim como dilatação do metal que leva à delaminação do isolante. Este tipo de arranjo é frágil e não pode ser limpo empregando métodos convencionais como polimento, lavagem com solventes e sonicação (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Devido ao fato de que as técnicas fotolitográficas não são acessíveis para a maioria dos usuários, existem outros métodos mais mecânicos para fabricar arranjos de microeletrodos. No Brasil até agora temos conhecimento de que só em dois lugares se têm os equipamentos necessários para a fabricação de arranjos de microeletrodos empregando técnicas fotolitográficas. Um deles é o laboratório de microeletrônica da Escola Politécnica da USP, onde foram fabricados os arranjos de eletrodos empregados no presente trabalho. O outro é a Universidade de Campinas onde foram fabricados arranjos de microeletrodos de cobre para avaliar a corrosividade do etanol para este metal (MOLENA, 2012). A principal limitante dos métodos mais mecânicos é a falta de reprodutibilidade na construção dos arranjos assim como a técnica de polimento que precisa ser empregada, a qual é bastante rigorosa. Estes métodos de fabricação mecânicos podem ser classificados conforme é feita a construção.

2.4.8.2.2 Técnicas com fios

Semelhante aos microeletrodos clássicos, fios metálicos (Au, Pt, fibras de carbono, etc) são selados em um material isolante (resina epóxi ou vidro) (Figura 2.10a). O contato elétrico é feito usando resina epóxi de prata condutora. Usando este método é possível construir arranjos em forma de disco ou de bandas (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

Figura 2.10. Princípios para a construção de arranjos de microeletrodos. a) técnica do fio; b) método do sanduíche; c) formação composta; d) Formação sono-química (micrografia eletrônica); e) laminação térmica (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

2.4.8.2.3 Método do sanduíche

É principalmente empregado para a construção de montagens com duas bandas (Figura 2.10b). Nesta técnica, um isolante é colocado em meio de duas lâminas de platina (5 μm) e a montagem completa é colocada em meio de duas peças de vidro (3 mm de espessura e 8 mm de largura). Cada lâmina do sanduiche é selada com uma pequena quantidade de resina epóxi. Uma vez que a resina esteja seca, cada lâmina de platina é conectada a um fio de cobre com cola epóxi de prata condutora. A montagem pode ser colada em um tubo de vidro (1cm de diâmetro interno).

Outro método mais barato para a construção de arranjos é baseado na laminação térmica de lâminas de metais, muito similar com o método do sanduiche. Na Figura 2.10e se apresenta esquematicamente como é construído um arranjo linear de microeletrodos usando está técnica (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

2.4.8.2.4 Formação composta (eletrodos complexos)

Um exemplo de eletrodos complexos são os eletrodos de grafite e Ke-I (sic) nos quais as partículas de grafite são como ilhas em um mar de Ke-I. Cada ilha de grafite é um microeletrodo separado de outros microeletrodos pelas regiões isolante de Ke-I e assim a superfície do eletrodo é considerada um arranjo de microeletrodos (Figura 2.10c). O eletrodo pode ser fabricado misturando grafite (tamanho de partícula menor a 1 μm) com Ke-I (tamanho de partícula 150-450 μm) em um almofariz. A mistura é levada em uma câmara de vácuo para eliminar o ar e é aquecida a 300-325 $^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos. Aplicando pressão se forma uma pastilha que é colocada em um tubo de vidro e selada com epoxi. A quantidade de grafite empregado na construção deste tipo de microeletrodos deve estar entre 5-25 % para que o conjunto se comporte como um arranjo de microeletrodos. Estes eletrodos são amplamente empregados como eletrodos de trabalho em líquidos que fluem por seu bom limite de detecção e baixo ruído (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

2.4.8.2.5 Fabricação sono-química

Podem ser fabricados arranjos de microeletrodos empregando ablação sono-química de filmes ultrafinos de polidiamidobenzeno depositados em lâminas de vidro revestidas com ouro. Os eletrodos são imersos em um bequer com água destilada e irradiado com ondas de ultrasom durante 1 hora. O banho ultrassônico tem 12 transdutores arrumados geometricamente ligados à base do banho em aço inoxidável. Em princípio a ablação sono-química de filmes finos de polímero isolante na superfície do eletrodo pode revelar áreas localizadas, cada uma das quais pode atuar como microeletrodo localizado e em conjunto como um arranjo. O ultrassom na faixa de kHz em solventes como água, provoca agitação térmica e revela pontos de acesso que podem ir desde umas centenas até alguns milhares de pontos. Isto sucede porque se produzem bolhas de vapor superaquecidas que são depois esfriadas pelo solvente à temperatura ambiente fazendo que implodam assimetricamente com a ejeção de micro-jatos de solvente, com velocidades acima de várias centenas de milisegundos. Estes micro-jatos podem quebrar sólidos frágeis, mas em polímeros macios a ablação pode ser feita por

estes jatos. Na Figura 2.10d se apresenta uma imagem SEM de um arranjo de microeletrodos exposto a ondas de ultrassom durante 60 segundos onde é possível observar as cavidades na superfície do polímero (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

2.4.9 Caracterização dos microeletrodos

2.4.9.1 Medida física: área

A área do eletrodo pode ser calculada a partir de uma imagem obtida por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura ou microscopia eletrônica de transmissão (MONTENEGRO; QEIRÓS; DASCHBACH, 1991).

2.4.9.2 Medidas eletroquímicas

2.4.9.2.1 Microeletrodo simples

A área pode ser calculada a partir do declive do gráfico de i em função de $t^{-1/2}$ para ensaios curtos, ou a partir da corrente limite no estado estacionário (MONTENEGRO; QEIRÓS; DASCHBACH, 1991).

A avaliação do desempenho de um microeletrodo é feita comumente mediante voltametria cíclica em uma solução que contenha um par redox conhecido assim como em um meio aquoso básico ou ácido (SILVA et al., 1998). Esta técnica também permite estudar o transporte de massa na superfície do eletrodo, já que as taxas no transporte de massa podem ser controladas mudando o raio do microeletrodo (BERDUQUE et al., 2007; PAIXÃO; CARDOSO; BERTOTTI, 2007).

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada nos fenômenos interfaciais solução/eletrodo. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) a qual é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Nesta técnica, as informações sobre o corpo de prova são obtidas por meio da medição da corrente elétrica, que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, ao se aplicar uma diferença de potencial entre

o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (PACHECO et al., 2013).

Num ensaio de voltametria cíclica inicia-se com a aplicação de um potencial onde não ocorre nenhuma reação de oxidação/redução do eletrodo (no caso do cobre seu potencial de equilíbrio de redução padrão é de +0,34 V) até atingir um potencial final onde tenha acontecido alguma reação de oxidação/redução característica do metal; neste ponto a varredura é invertida até atingir novamente o potencial de partida. O resultado é a ocorrência de reações de redução e/ou oxidação de espécies eletroativas na solução que são representadas por picos de correntes anódicas e catódicas (PACHECO et al., 2013).

Segundo Silva et al. (1998), um dos pares redox mais empregados na caracterização de microeletrodos é uma solução de 10^{-3} mol/L $K_3Fe(CN)_6$ em H_2SO_4 pH 2,3. De acordo com os autores uma forma sigmoideal no estado estacionário e a ausência de histerese são comportamentos característicos dos microeletrodos num voltamograma cíclico neste tipo de solução. Os microeletrodos também podem ser caracterizados observando o comportamento do metal em uma solução aquosa básica ou ácida. Neste caso não se observam formatos sigmoidais já que as reações envolvidas são processos superficiais e não tem controle difusional. A ausência dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio ou de formação/redução dos óxidos sobre a superfície do metal pode-se dever à presença de impurezas (BENI; ARRIGAN, 2008).

Eichenberger et al. (1995) construíram microeletrodos com grafite em pó misturado com resina assim como microeletrodos clássicos de fibra de carbono de 8 μm de diâmetro. Os dois tipos de microeletrodos foram caracterizados mediante voltametria cíclica em uma faixa de potencial de 0,0 V até 1,0 V com respeito ao eletrodo de referência de Ag/AgCl. As medidas foram feitas em 10^{-3} mol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, serotonina e substância p da marca Sigma (sic) usando como eletrólito suporte 0,1 mol/L de KNO_3 e solução buffer salina (0,5 mol/L, pH 7,4). Os autores reportaram um bom desempenho e reprodutibilidade nos ensaios de voltametria cíclica para os dois tipos de microeletrodos destacando a possibilidade de adiantar experimentos no tecido do cérebro para estudar as bases neuroquímicas da ansiedade e o pânico.

2.4.9.2.2 Arranjos de microeletrodos

Os arranjos de microeletrodos normalmente são caracterizados empregando uma combinação de técnicas como voltametria, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

No caso da voltametria cíclica para caracterizar arranjos de microeletrodos, um dos principais fatores é determinar a velocidade de varredura apropriada para garantir uma difusão em estado estacionário na interface do arranjo.

Na Figura 2.11 são apresentados os voltamogramas cíclicos simulados obtidos para um número infinito de microdiscos com $r = 10 \mu\text{m}$ em um arranjo hexagonal com d/r que vai de 3 até 100 e uma distância intereletrodo que vai de 20 até 1000 μm . No caso de valores altos de d/r uma forma sigmoidal é associada ao comportamento do microdisco individual (difusão radial). No caso de valores baixos de d/r é obtido um voltamograma com picos que correspondem a uma difusão linear. Para valores intermediários de d/r observase uma difusão mista onde a corrente aumenta devagar com d/r e aumenta a separação entre os picos.

Figura 2.11. Voltamogramas cíclicos simulados obtidos para um arranjo infinito de microdiscos ordenados hexagonalmente com diferentes distâncias entre os eletrodos, d , (de centro a centro) $d/r = 3-100$; $v=10$ mV/s; $r=10$ μm ; $D=10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ (SZUNERITS; THOUIN, 2007).

2.4.10 Espectroscopia de impedância eletroquímica

2.4.10.1 Fundamentos da medida

Na espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é aplicado um estímulo elétrico (potencial ou corrente) a um eletrodo e sua resposta é registrada (corrente ou potencial resultante) (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Dito estímulo normalmente é pequeno para garantir que a resposta seja pseudo-linear. Em um sistema linear (ou pseudo-linear) a corrente de resposta a um potencial senoidal aplicado vai ser senoidal na mesma frequência mas com um ângulo de fase diferente (Figura 2.12) (GAMRY, 2005).

Figura 2.12. Resposta senoidal da corrente em um sistema linear (GAMRY, 2005).

O sinal de excitação em função do tempo é descrito pela equação:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t)$$

Equação 8

onde:

E_t é o potencial no tempo t ;

E_0 é a amplitude da sinal;

ω é a frequência radial (radianes/segundos).

A resposta (corrente) do sistema linear está desfasada em um ângulo (Φ) e tem uma amplitude diferente, I_0 :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi)$$

Equação 9

Uma expressão análoga à lei de Ohm permite calcular a impedância do sistema como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)}$$

Equação 10

Usando a relação de Euler:

$$\exp(j\Phi) = \cos\Phi + j\sin\Phi$$

Equação 11

É possível expressar a impedância como uma função complexa:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0(\cos\Phi + j\sin\Phi)$$

Equação 12

Diferentes processos podem tomar lugar quando dito estímulo é aplicado, dentre eles tem-se: transporte de elétrons através de condutores elétricos, transferência de elétrons

na interface eletrodo-eletrólito (reações de oxidação-redução) e o fluxo de átomos carregados ou aglomerados através dos defeitos no eletrólito (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Uma das maiores vantagens da técnica de EIE é que os efeitos devidos à resistência da solução do meio podem ser usualmente identificados e eliminados, fazendo-a apropriada para o estudo de reações de eletrodo em meios de baixa condutividade (FAIDI; SCANTLEBURY, 1989).

Os dados podem ser graficados usando a parte real da impedância no eixo X e a parte imaginária da impedância no eixo Y. Dito gráfico recebe o nome de diagrama de Nyquist (Figura 2.13). Os dados recopilados na baixa frequência se encontram no lado direito do gráfico, no entanto, os dados obtidos na alta frequência se encontram no lado esquerdo do gráfico.

Figura 2.13. Diagrama de Nyquist com o vetor de impedância (GAMRY, 2005).

Outro gráfico amplamente empregado é o diagrama de Bode (Figura 2.14) onde o logaritmo da frequência (no eixo x) e os dois, o módulo da impedância e o ângulo de fase, são plotados no eixo Y.

Figura 2.14. Diagrama de Bode com uma constante de tempo (GAMRY, 2005).

Ao fazer testes eletroquímicos em líquidos orgânicos como é o caso do biodiesel, deve-se ter em conta vários aspectos fundamentais. O primeiro é a baixa condutividade do meio que pode resultar numa queda ôhmica com a passagem de pequenas correntes na solução. Esses potenciais ôhmicos reduzem a quantidade de potencial aplicado na interfase metal-solução e podem afetar a distribuição corrente-potencial no eletrodo. Uma forma de diminuir a queda ôhmica é a adição de um eletrólito suporte o qual aumenta substancialmente a condutividade da solução, mas não pode afetar as reações que ocorrem no sistema em estudo. Outro fator importante é a concentração de água no meio, pois pequenas quantidades podem ter efeitos dramáticos na corrosão. Adicionalmente, tem-se que variáveis como o tipo de metal, a condutividade do meio, sua acidez, a presença e estabilidade do óxido ou outras camadas preexistentes de produtos de corrosão, o tipo e a concentração de contaminantes na superfície do metal ou inclusões, os grupos funcionais, o potencial aplicado, a possível passivação e a temperatura podem influenciar os testes de corrosão em meios orgânicos (BROSSIA; SHIFLER, 2005).

Para realizar medidas eletroquímicas mais precisas em meios altamente resistivos é recomendável empregar uma configuração de célula de dois eletrodos. Neste tipo de configuração um eletrodo serve como eletrodo de trabalho e de referência, e o outro eletrodo como contra-eletrodo e segundo eletrodo de referência. As medidas de impedância são sempre feitas entre dois eletrodos de referência, ou seja, a impedância total medida inclui a impedância do contra-eletrodo, a impedância da solução e a impedância do eletrodo de trabalho (LVOVICH; SMIECHOWSKI, 2010).

Este tipo de configuração é tipicamente empregado quando é impossível posicionar o eletrodo de referência na célula eletroquímica, como é o caso das baterias ou quando é importante manter uma distribuição de corrente homogênea, como é o caso dos meios de baixa condutividade onde uma distribuição heterogênea de corrente pode levar a resultados de impedância errados (LVOVICH; SMIECHOWSKI, 2010). Outro ponto é que o eletrodo de referência para meios orgânicos não é o mesmo que para meios condutores. Para o eletrodo Ag/AgCl a solução interna é saturada de KCl em etanol (IZUTSU, 2002).

2.4.10.2 *Emprego da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica na avaliação da corrosividade de diversos metais em meios de baixa condutividade*

Lvovich e Smiechowski (2010) empregaram a técnica de EIS nos estudos de caracterização de meios não aquosos altamente resistivos (lubrificantes) empregando células de dois e quatro eletrodos. Eles avaliaram a influência de vários fatores nos resultados da impedância entre os quais se têm: a resistência interna do equipamento, a temperatura e condutividade do meio, a geometria e configuração da célula eletroquímica. Os autores concluíram que os gráficos de impedância empregando uma célula de quatro eletrodos são mais influenciados pela geometria da célula e as condições experimentais em comparação com os gráficos obtidos com uma célula com dois eletrodos. Tanto a célula de quatro eletrodos como aquela de dois apresentam erros na medição associados com vários parâmetros experimentais e instrumentais que frequentemente apontam em direções opostas, fazendo que as medições sem erros

sejam quase impossíveis de se atingir. De acordo com os autores, a célula com dois eletrodos forneceu espectros de impedância simples e bem definidos dos quais os dados de impedância puderam ser facilmente extraídos.

Cursaru e Mihai (2012) tentaram estudar a corrosividade do aço carbono, aço inoxidável e monel (liga de cobre com níquel) na presença de diesel e de biodiesel obtido do óleo de girassol em diferentes proporções (B1, B5, B10 e B100). Foi feito o teste da tira de cobre (ASTM 130) assim como as curvas de polarização. Os ensaios eletroquímicos foram feitos empregando uma célula convencional de três eletrodos onde uma barra de grafite foi empregada como contra-eletrodo, como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado e barras metálicas de aço carbono, aço inoxidável e monel de $1,013 \text{ cm}^2$ de área exposta. Foram empregadas como eletrodos de trabalho. O biodiesel sintetizado no laboratório foi caracterizado físico-quimicamente. Todos os resultados do teste da tira de cobre foram iguais para todas as misturas biodiesel/diesel mesmo para aquele feito em diesel puro. O índice de acidez aumentou com o teor de biodiesel na mistura, mas ainda ficou dentro dos limites estabelecidos. As autoras reportam várias curvas de polarização para cada um dos metais nas diferentes misturas de biodiesel, destaca que a densidade de corrente é da ordem dos microamperes, a qual é uma grandeza muito pequena para uma corrente obtida com eletrodos de tamanho convencional. Adicionalmente, os valores de densidade de corrente quando são comparados entre os três metais não são coerentes com as curvas de polarização mostradas para cada um dos metais, por separado. Devido a estas incoerências apresentadas nos resultados e suas unidades, o trabalho resulta pouco confiável e mostra a necessidade de trabalhos mais aprofundados e rigorosos quando se trata de avaliar a corrosividade de um meio altamente resistivo como o biodiesel, mediante técnicas eletroquímicas.

Diaz-Ballote et al. (2009) estudaram mediante curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica a corrosividade do alumínio em biodiesel com diferentes níveis de pureza (vários ciclos de lavagem com água). Nos diagramas de Nyquist reportados pelos autores se observa a presença de duas constantes de tempo. Observa-se um aumento na impedância à medida que aumentam os ciclos de lavagem.

Nos diagramas de Bode se observa também que o módulo da impedância aumenta na região das baixas frequências com o número de ciclos de lavagem. De acordo com os autores, este comportamento é similar ao encontrado quando o metal é exposto às soluções aquosas ou alcalinas em etanol. Ao final do trabalho, os autores concluem que a densidade de corrente e o potencial de corrosão mudam em função da pureza do biodiesel e, portanto, os dados eletroquímicos obtidos permitem avaliar a qualidade do biodiesel e não a corrosão dos metais. Os autores também afirmam que a técnica poderia substituir a norma ASTM D130 (corrosividade do biodiesel frente ao cobre).

Aquino (2012) tentou avaliar mediante espectroscopia de impedância eletroquímica a corrosividade do biodiesel empregando dois tipos de configuração de célula: uma *célula clássica de três eletrodos* utilizando como eletrodo de trabalho, eletrodos de diferentes metais presentes no circuito de combustível de motores de combustão interna; e uma *célula de dois eletrodos* de grande área para pares de metais iguais (cobre/cobre e platina/platina). A autora avaliou a influência nas medidas de diferentes parâmetros como: a amplitude de perturbação do potencial, a distância entre os eletrodos e a qualidade do biodiesel. Dentre as conclusões da autora foi apresentado que um arranjo de célula de dois eletrodos é mais adequado para estudar sistemas de alta resistividade (biodiesel) e as condições experimentais como: menores distância entre eletrodos (2 mm), posicionamento dos eletrodos (fixos e paralelos) e maiores amplitudes de perturbação de potencial (30 mV) minimizam as interferências externas e o ruído nas medidas de EIE em altas e baixas frequências. Contudo, apesar de todas tentativas feitas pela autora, não foi possível obter resposta da interface metal/biodiesel. Finalmente, a autora fez algumas medidas de impedância em um arranjo de célula eletroquímica de três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho um microeletrodo de platina de 40 μm de diâmetro. Nos diagramas de impedância de Nyquist e Bode observou-se a existência de duas constantes de tempo, onde a autora sinalizou que o arco em altas frequências poderia ser a resposta do biodiesel e o arco em baixas frequências a resposta da interface metal/biodiesel. Destacando por último a necessidade de continuar este tipo de estudo com microeletrodos utilizando um metal mais ativo como o cobre.

De acordo com os resultados reportados por Aquino (2012) os estudos eletroquímicos com eletrodos de tamanho convencional em meios altamente resistivos como o biodiesel só permitem avaliar a qualidade do biodiesel e não sua corrosividade frente a qualquer metal, já que os fenômenos interfaciais metal-eletrólito não são atingidos mediante esta metodologia pela grande queda ôhmica desenvolvida no meio. No entanto Diaz-Ballote et al. (2009) reporta que a corrosão do alumínio pode ser um indicador quantitativo da qualidade do biodiesel e sugerem que a metodologia proposta em seu trabalho pode substituir a norma ASTM D130. Contudo nos resultados reportados pelos autores se observa que ainda não se têm uma resposta da interface metal - biodiesel e é preciso portanto continuar procurando uma metodologia para avaliar a corrosividade do biodiesel frente aos metais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção do biodiesel

Para a elaboração do biodiesel foi empregado óleo de soja refinado comercial da marca Liza. O catalisador foi o etanoato de sódio da marca Aldrich e o álcool empregado foi etanol absoluto 99,7% da marca FMaia. Todos os reagentes utilizados nas reações foram de grau analítico.

O procedimento seguido no presente trabalho se encontra representado esquematicamente na Figura 3.1 e foi baseado nos resultados de Aquino (2012), que avaliou os tratamentos de purificação do biodiesel com dois ácidos (0,2 mol/L HCl e 0,1 mol/L H₂SO₄). De acordo com seus resultados a lavagem com solução de 0,2 mol/L HCl apresentou um melhor desempenho na eliminação dos sabões presentes nos ésteres e portanto este foi o tipo de lavagem que se adotou na produção do biodiesel.

Figura 3.1. Esquema simplificado do processo de obtenção do biodiesel.

A razão molar entre o álcool e o óleo foi de 6:1 e a massa do catalisador (etanoato de sódio, da Sigma Aldrich) correspondeu a 1% da massa do óleo. As reações de transesterificação foram realizadas em um reator de vidro encamisado com capacidade máxima de 1 L como é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2. Montagem empregada na reação de transesterificação.

Inicialmente foi introduzido o óleo de soja no reator de vidro e foi aquecido até 80 °C. Uma vez atingida a temperatura foi adicionada a mistura catalisador/álcool e a reação de transesterificação foi feita por 30 minutos a 600 rpm. Posteriormente a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 48 horas para permitir a separação das duas fases (biodiesel e glicerina) como é apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3. Separação das fases depois da reação de transesterificação.

Depois da separação das fases, foi transferida a fase superior (biodiesel) para um béquer e foi aquecida a 80 °C com agitação constante. Desta forma evaporou-se o álcool excedente da reação de transesterificação. Novamente o biodiesel foi transferido para um funil de separação já que a evaporação do álcool provocou a precipitação da glicerina presente no biodiesel como impureza.

Seguidamente foi feita a purificação dos ésteres com a solução de 0,2 mol/L HCl mediante lavagem simples com aspensão. O volume de solução de HCl utilizada na lavagem correspondeu à totalidade do volume de ésteres a serem purificados. De novo se formaram duas fases: uma fase aquosa (inferior) e a fase dos ésteres (superior) como é apresentado na Figura 3.4.

A fase contendo os ésteres (fase superior) foi aquecida a 70°C por 3h para além de reduzir o teor de água presente, promover o desaparecimento da turbidez formada durante a lavagem ácida.

O biocombustível foi sempre armazenado em ausência de luz (garrafa de vidro cor âmbar) e atmosfera inerte (gás de Ar) a temperatura ambiente para retrasar qualquer reação de auto-oxidação. Tem-se reportado que a presença de oxigênio leva à formação de produtos secundários de oxidação como ácidos e polímeros (WAYNICK, 2005).

Figura 3.4. Separação das fases durante a lavagem ácida com 0,2 mol/L de HCl.

3.2 Caracterização do biodiesel

3.2.1 Química

Foi feita a caracterização química do biodiesel na Central Analítica do Instituto de Química da USP, mediante a técnica de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas para verificar a presença de ésteres etílicos formados a partir dos ácidos graxos característicos presentes no óleo de soja.

A análise foi feita em uma coluna apolar BPX5 (não polar 5% fenilpolisilfenilene) onde foi injetado 1 μ L da amostra. As condições cromatográficas foram:

Temperatura do forno: 80 °C;

Temperatura do injetor: 280 °C;

Comprimento da coluna: 30 m;

Diâmetro da coluna: 0,25 mm;

Modo de injeção da amostra: split;

Fluxo da coluna: 2,1 ml/min;

Rampa de aquecimento do forno: 100 °C durante 2 minutos e depois aumentada até 320 °C durante 2 minutos a uma velocidade de 3 °C/min.

3.2.2 Físico-química

A caracterização físico-química do biodiesel foi feita seguindo as normas recomendadas de acordo com a Tabela 3.1:

Tabela 3.1- Normas aplicadas para avaliar as propriedades físico-químicas do biodiesel.

Propriedade físico-química	Norma
Teor de água	ASTM D6304-07
Índice de acidez	ASTM D664-09
Viscosidade a 40°C	ASTM D445-12
Estabilidade oxidativa a 110 °C	EN14112

3.2.2.1 Teor de água

O índice de umidade ou **teor de água** foi determinado pelo método de Karl Fischer coulométrico empregando um titulador Karl Fisher Coulométrico modelo C20 da marca Mettler Toledo (Figura 3.5).

A determinação do teor de água foi feita introduzindo uma alíquota de aproximadamente 0,4 g da amostra no titulador com auxílio de uma seringa. Dentro do titulador se encontrava uma solução chamada solução de Karl Fischer a qual foi misturada com tolueno em uma relação 70:30 em volume. Uma vez titulada toda a água da amostra o excesso de iodo gerado pela reação de Karl Fischer é detectado no eletrodo e a titulação é terminada.

De acordo com a estequiometria da reação 1 mol de água reage com 1 mol de iodo e, portanto, a quantidade de água é proporcional à corrente total registrada (baseados na lei de Faraday).

Figura 3.5. Titulador Karl Fisher Coulométrico modelo C20 da marca Mettler Toledo.

A concentração de água na amostra foi calculada de acordo com a equação 13:

$$agua (ppm) = \frac{W_1}{W_2} \quad \text{Equação 13}$$

Onde W_1 é a massa de água titulada (em mg ou μg) e W_2 é a massa da amostra (em kg ou g).

3.2.2.2 Índice de acidez

O valor de **índice de acidez** foi determinado mediante titulações ácido-base em um titulador automático modelo T50 da marca Mettler Toledo (Figura 3.6) usando um eletrodo de pH para meios não aquosos.

Primeramente para realizar a titulação ácido-base é preciso calibrar o eletrodo de referência de Ag/AgCl em uma solução buffer de pH 4 e depois em uma solução buffer de pH 7 e medir a diferença de potencial entre as duas soluções. Essa diferença de potencial deve ser maior que 162 mV.

Na norma ASTM D664 são reportados dois métodos para a determinação do índice de acidez: o método A é para produtos do petróleo assim como lubrificantes solúveis e o método B é para o biodiesel e misturas de biodiesel.

Figura 3.6. Titulador automático modelo T50 da marca Mettler Toledo.

De acordo com o método B, uma vez feita a calibração do eletrodo é preciso titular a solução de 0,01 mol/L KOH em isopropanol com uma solução 0,01 mol/L de ftalato ácido de potássio (KHP). Para isto é preciso medir 2 ml ou pesar 2 g de KHP e adicionar 50 ml de água livre de CO₂ (água fervida) e depois realizar a titulação.

Seguidamente foi feita a determinação do branco do solvente (isopropanol). Foram titulados 50 ml de isopropanol com 0,01 mol/L de KOH.

Finalmente foi feita a determinação do índice de acidez no biodiesel. Para isto uma amostra de 5 g de biodiesel foi diluída em 50 ml de isopropanol, para depois serem titulados com solução 0,01 mol/L de KOH alcoólico. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

O teor de ácidos foi calculado pela equação 14:

$$\text{Teor de ácidos (mg KOH/g)} = ((A - B) \times C \times 56,1)/m$$

Equação 14

Onde:

A = Volume da solução de KOH alcoólico usado na titulação até o ponto de inflexão, mL;

B = Volume correspondente a A para a titulação em branco, mL;

C = concentração da solução de KOH alcoólico, mol/L;

m = massa da amostra, g.

Massa molar do KOH = 56,1 g/mol

3.2.2.3 Viscosidade cinemática a 40 °C

Para cada uma das amostras a **viscosidade** foi medida 5 vezes, em um viscosímetro Tamson modelo TV 4000 (Figura 3.7) empregando o capilar número 100, próprio para líquidos não opacos.

Figura 3.7. Viscosímetro Tamson modelo TV 4000.

De acordo com a norma ASTM D445 o capilar indicado para medição da viscosidade do biodiesel deve ser preenchido com 10 mL de biodiesel. Seguidamente é encaixado no banho térmico contendo óleo de silicone a 40 °C.

A viscosidade foi determinada pela equação 15:

$$u = C \times t \text{ (cSt ou mm}^2\text{/s)}$$

Equação 15

Onde:

u = Viscosidade cinemática em cst (centistokes) ou mm^2/s .

$C = 0,015 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ constante para o referido capilar ($n^\circ 100$)

t = tempo de escoamento do fluido em segundos.

3.2.2.4 Estabilidade oxidativa a 110 °C

Foi determinado o **tempo de indução para degradação oxidativa** pelo método de Rancimat empregando um equipamento Rancimat modelo 843 da Metrohm (Figura 3.8).

Figura 3.8. Rancimat modelo 843 da Metrohm.

Segundo a norma EN14112 a amostra de biodiesel deve ser exposta a um fluxo de ar constante de 10 L/h, mantendo a temperatura constante de 110 °C. A medição de condutividade é feita continuamente em 50 mL de água deionizada onde é borbulhado o ar que passou pelo biodiesel. Os vapores liberados durante o processo de oxidação junto com o ar borbulhado são transferidos para o frasco de medida contendo água e um eletrodo para medida de condutividade.

Foram adicionados 50 ml de água deionizada na célula de medição da condutividade. Em seguida pesaram-se 3,00 g ($\pm 0,01\text{g}$) de biodiesel no tubo de ensaio e depois foi

introduzido no compartimento apropriado e já aquecido a 110 °C. Foram fechadas todas as conexões e iniciou-se o borbulhamento de ar constante com vazão de 10 L/h. Inmediatamente deve ser iniciada a medida de condutividade. Uma vez que é detectado um aumento brusco na condutividade, é reportado o tempo transcorrido ou de indução, em horas.

3.2.3 Caracterização da corrosividade do biodiesel para o cobre e o aço inoxidável - ensaios gravimétricos.

3.2.3.1 Preparação das amostras

As amostras metálicas de cobre e aço inoxidável utilizadas nos ensaios de perda de massa foram submetidas a tratamento superficial em uma politriz com lixas d'água (# 320, # 400 e # 600). Em seguida, elas foram lavadas com água destilada, desengraxadas com álcool, acetona e secos em corrente de ar quente.

As dimensões dos corpos-de-prova (cps) foram obtidas com o auxílio de um paquímetro. Em seguida, pesaram-se os corpos de prova em uma balança analítica marca Mettler Toledo referência AX205 Delta Range para obtenção do valor da massa inicial. As massas foram todas obtidas utilizando-se um padrão de referência de aço inoxidável que fica permanentemente guardado num dessecador segundo a norma ISO/CD 11844-2. Todos os corpos de provas foram pesados em triplicata.

A massa foi calculada em relação ao padrão de referência de aço inoxidável de acordo com a equação 16:

$$m = \frac{(R_1 - T_1) + (R_2 - T_2) + (R_3 - T_3)}{3}$$

Equação 16

onde:

m = massa do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inoxidável em mg;

R₁ = massa do padrão de referência na primeira pesagem em mg;

T₁ = massa do corpo de prova na primeira pesagem em mg;

R₂ = massa do padrão de referência na segunda pesagem em mg;

T_2 = massa do corpo de prova na segunda pesagem em mg;

R_3 = massa do padrão de referência na terceira pesagem em mg;

T_3 = massa do corpo de prova na terceira pesagem em mg.

A velocidade de corrosão foi calculada em termos da perda de massa de acordo com a equação 17:

$$V_{corr} = \frac{(m_i - m_f) - (m_{brancoi} - m_{brancof})}{A \cdot t} \quad \text{Equação 17}$$

onde:

V_{corr} = velocidade de corrosão em $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$;

m_i = massa inicial do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inoxidável antes do ensaio de imersão em mg;

m_f = massa final do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inoxidável depois da decapagem em mg;

$m_{brancoi}$ = massa inicial do corpo de prova (branco) em relação ao padrão de referência de aço inoxidável antes do ensaio de decapagem em mg;

$m_{brancof}$ = massa final do corpo de prova (branco) em relação ao padrão de referência de aço inoxidável depois da decapagem em mg;

A = área exposta do corpo de prova no ensaio em cm^2 ;

t = tempo de imersão em horas.

O cálculo da perda de espessura expressa em $\mu\text{m}/\text{ano}$ é dado pela equação 18:

$$P = \frac{V_{corr}}{\rho} \times 10 \times 8760 \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

P = perda de espessura em $\mu\text{m}/\text{ano}$;

ρ = massa específica do metal (g/cm^3);

V_{corr} = velocidade de corrosão, expressa em $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$;

10 = fator de transformação entre g e mg e entre micrometro e cm;

8760 = fator de transformação entre ano e horas.

3.2.3.2 Ensaio de perda de massa segundo norma ASTM G31.

As amostras metálicas foram penduradas em três níveis diferentes de imersão: imersão total, imersão parcial e exposição só aos vapores (Figura 3.9). Cada condição foi avaliada em duplicata. A célula empregada para os testes de imersão é construída em vidro Pyrex com um suporte de teflon para pendurar as peças metálicas. Adicionalmente foram inseridos dois tubos de vidro com fritas de vidro para o borbulhamento do ar.

Figura 3.9. Configuração da célula e disposição espacial das amostras no ensaios de perda de massa de acordo com a norma ASTM G31.

Os ensaios de acordo com a norma ASTM G31 (ASTM, 2012) foram conduzidos dentro de uma estufa (ausência de luz) a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e borbulhamento contínuo de ar (com auxílio de uma bomba de aquário) para forçar a degradação do biodiesel. O tempo total de exposição foi de 5 dias.

O contato do biodiesel com ar e maiores temperaturas são os fatores que mais afetam as reações de degradação do biocombustível (AQUINO et al., 2012; LEUNG; KOO; GUO, 2006).

Ao final do ensaio de perda de massa, as amostras metálicas foram lavadas com água destilada, sabão, álcool e acetona para desengraxar e secas em corrente de ar quente.

Nos corpos de prova onde se observou a presença de produtos de corrosão e/ou manchas foi feita a decapagem química segundo a norma ASTM G1 (ASTM, 2011).

A remoção dos produtos de corrosão formados na superfície do cobre foi feita empregando uma solução aquosa de ácido sulfúrico (54 mL ácido sulfúrico concentrado/ L solução) a 50 °C. O tempo de imersão foi de 2 minutos.

3.3 Fabricação dos diferentes tipos de microeletrodos

3.3.1 Metais empregados

3.3.1.1 Cobre

O cobre e suas ligas se encontram presentes em diferentes partes dos motores automotivos como é o caso da bomba, o injetor e os suportes (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010).

Foi selecionado como substrato na avaliação da corrosividade do biodiesel devido à alta velocidade de corrosão no meio reportada em vários estudos (AQUINO, 2012; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010, 2012; HASEEB et al., 2010a; HU et al., 2012; NOROUZI et al., 2012), e a recomendação do trabalho de Aquino (2012) desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-USP), bem como o valor experimental obtido nos ensaios de perda de massa segundo a norma ASTM G31 no presente trabalho.

Para a elaboração do microeletrodo simples foi empregado um fio de cobre de 25 µm de diâmetro e para a elaboração dos arranjos de microeletrodos foi empregada uma chapa de cobre eletrolítico cortada em discos de 20 mm de diâmetro.

Os arranjos de microeletrodos de cobre construídos pela metodologia adotada no presente trabalho podem ser reutilizados fazendo uma decapagem química com ácido acético 0,1mol/L durante 5 minutos.

3.3.1.2 Platina

Por ser um metal praticamente inerte, a platina é empregada frequentemente como contraeletrodo nos ensaios eletroquímicos. Devido as poucas informações apresentadas na literatura sobre microeletrodos de cobre e particularmente quando eles são empregados em meios altamente resistivos, decidiu-se construir alguns microeletrodos clássicos com um fio de platina de 25 μm de diâmetro para ser usados como referência nas medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e impedância eletroquímica) feitas com os microeletrodos clássicos de cobre.

3.3.1.3 Aço inoxidável

O filtro do combustível, o corpo das válvulas e o anel da bomba são alguns dos componentes do motor automotivo que são feitos de aço inoxidável (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010).

Diferentes trabalhos têm reportado a compatibilidade do aço inoxidável com o biodiesel devido à ausência de produtos de corrosão nos ensaios gravimétricos ou presença de pites (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010; KAUL et al., 2007). Esta compatibilidade foi corroborada no presente trabalho com os valores baixos de velocidade de corrosão obtidos nos ensaios gravimétricos. Por estas razões decidiu-se construir os arranjos de microeletrodos com este metal e assim poder comparar os resultados obtidos com os arranjos de microeletrodos de cobre.

Os arranjos de microeletrodos foram construídos empregando uma chapa de aço inoxidável 316 cortada em discos com 20 mm de diâmetro, num torno.

3.3.2 Microeletrodo simples

Foram construídos manualmente no laboratório os microeletrodos clássicos de cobre e platina em forma de disco. Para sua confecção empregou-se um fio do respectivo metal de 25 μm de diâmetro. O fio foi unido a um fio de diâmetro maior de níquel-cromo com cola epóxi-prata (condutora). Os dois fios foram colocados por 15 minutos numa

lâmpada de luz UV para sua secagem. Seguidamente foram introduzidos em um capilar de vidro, selando completamente a ponta do capilar no bico de Bunsen (Figura 3.10).

Figura 3.10. Esquema de microeletrodo simples de disco feito manualmente (CHING; DUDEK; TABET, 1994).

3.3.3 Arranjo de microeletrodos

Os arranjos de microeletrodos de cobre e aço inoxidável 316 foram feitos com uma geometria de disco. Ditos arranjos foram fabricados no laboratório de microeletrônica da EPUSP sob a supervisão do senhor Mario Sabro Sanematsu. Na Figura 3.11 é apresentado um diagrama com as etapas para a elaboração dos arranjos de microeletrodos.

Uma vez cortadas as chapas de cobre eletrolítico e aço inoxidável em círculos de 20 mm de diâmetro, as peças foram submetidas a tratamento superficial em uma politriz com lixas d'água (# 400, # 800, # 1200, # 2500 e # 4000). Na sequência foi feito o polimento com pasta de diamante até 1 μm . Posteriormente, as peças foram lavadas com água destilada, desengraxadas com álcool, acetona e secas em corrente de ar quente.

FABRICAÇÃO DOS ARRANJOS DE MICROELETRODOS	
Lixamento e polimento das chapas metálicas	Vista lateral da chapa metálica
Deposição do isolante (Oxinitreto de Silício) mediante deposição química em fase gasosa (PECVD)
Aplicação do filme de fotorresiste por espalhamento centrífugo
Exposição e revelação do fotorresiste por luz ultravioleta (UV)
Corrosão por plasma e úmida do isolante
Remoção do fotorresiste com acetona

Figura 3.11. Esquema simplificado da fabricação dos arranjos de microeletrodos de cobre e aço inoxidável.

No laboratório de microeletrônica da EPUSP foi feita uma limpeza das amostras metálicas com tricloroetileno, acetona e isopropanol para retirar qualquer resíduo de gordura presente na superfície. Em seguida, foi depositada a camada do isolante oxinitreto de silício mediante a técnica de deposição química em fase gasosa assistida por plasma (*PECVD-Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). O equipamento empregado para esta etapa foi construído no laboratório de microeletrônica da EPUSP (Figura 3.12a). Os corpos de prova foram colocados em um porta-amostras (Figura 3.12b) para depois serem introduzidos na câmara do equipamento (Figura 3.12c) que foi alimentada com os gases dos produtos a serem depositados na superfície do metal

(oxinitreto de silício - isolante). O tempo empregado na deposição do isolante influencia na espessura do mesmo, maior o tempo, maior a espessura. No presente trabalho a deposição do isolante foi feita durante 40 minutos.

Figura 3.12. a) Equipamento empregado para a deposição do isolante mediante a técnica de PECVD, b) Porta amostras, c) Interior da câmara onde é feita a deposição do isolante oxinitreto de silício.

Seguidamente foi colocado o fotorresiste AZ1518 por espalhamento centrífugo em um spinner marca Specialty Coating Systems modelo P6204-A (Figura 3.13a) a 3000 rpm durante 30 segundos. Dito fotorresiste é fotossensível e mediante a técnica de fotolitografia é feita a transferência do modelo de arranjo de microeletrodos. Para isso foi necessário fazer o projeto da máscara do fotorresiste onde são determinados os padrões que serão transferidos para o filme de fotorresiste como, por exemplo: geometria, diâmetro e espaçamento dos microeletrodos.

Em seguida, foi realizada a exposição do fotorresiste à luz ultravioleta (UV) onde é feita a transferência dos padrões da máscara ao fotorresiste. Este procedimento foi realizado em uma alinhadora marca Karl Suss modelo MJB3 (Figura 3.13b). A precisão da transferência de geometrias da máscara para a lâmina do isolante determina a resolução do processo fotolitográfico (LME, 2013).

Figura 3.13. a) Spinner marca Specialty Coating Systems modelo P6204-A, b) Alinhadora marca Karl Suss modelo MJB3, c) Plasma ETCH marca Plasma Technology, d) Porta amostras do plasma ETCH.

Posteriormente, foi feita a revelação do fotorresiste com um solvente revelador. No presente trabalho utilizou-se um fotorresiste positivo. Uma vez reveladas as janelas no fotorresiste é feita uma etapa de corrosão por plasma em um equipamento chamado Plasma ETCH da marca plasma technology (Figura 3.13c). Os corpos de prova foram introduzidos no porta-amostras do equipamento (Figura 3.13d) e o excedente de fotorresiste junto com o isolante que estão dentro das janelas foram removidos. O processo tardou uma hora em ser feito. Desta forma ficou o metal exposto na área delimitada inicialmente com a máscara do fotorresiste. Adicionalmente foi realizada uma corrosão úmida por 20 segundos com uma solução decapante de NH_4F e HF para tirar qualquer excedente de fotorresiste ou isolante nas janelas.

Finalmente o fotorresiste não revelado foi removido com acetona deixando as janelas do metal expostas (configuração do arranjo) e o restante do substrato protegido pelo isolante (oxinitreto de silício). Todos os arranjos de microeletrodos de cobre (Figura 3.14a) e aço inoxidável (Figura 3.14b) foram armazenados em um dessecador com vácuo até seu uso nos ensaios eletroquímicos.

Figura 3.14. Fotos dos arranjos de microeletrodos contruídos mediante a técnica de fotolitografia a) cobre; b) aço inoxidável.

No presente trabalho foram feitas 5 distribuições espaciais com 1, 4, 9, 16 e 25 janelas, espaçadas de 50 μm (duas vezes o diâmetro) uma da outra (medidos de borda a borda) para a fabricação dos arranjos de microeletrodos nos dois metais: cobre e aço inoxidável (Figura 3.15).

Figura 3.15. Representação esquemática da distribuição espacial dos cinco arranjos de microeletrodos feitos mediante a técnica de fotolitografia.

3.3.4 Caracterização dos microeletrodos

3.3.4.1 Microscopia ótica

Em geral, o microscópio ótico apresenta dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A ocular também formada por lentes convergentes funciona como uma lupa que nos dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou na objetiva.

A objetiva e a ocular são dispostas nas extremidades de um cilindro oco constituindo a coluna do microscópio. Possui a capacidade de aproximar ou afastar a amostra para que se tenha a focalização perfeita. Isto é feito por meio de uma cremalheira que encontra-se associada a uma roda dentada. A potência do microscópio é resultado do produto da ampliação linear da objetiva pela potência da ocular. Seu valor será elevado quando as distâncias focais da objetiva e ocular forem pequenas. O poder separador ou distância mínima distinguível entre dois pontos é limitado pela difração da luz. Assim se o feixe de luz incidente teve uma abertura angular grande e utilizarmos lentes de inversão o poder separador será melhorado, pois elimina-se difração das bordas da lente (DOS SANTOS, 2014).

3.3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra têm-se a emissão de uma série de radiações: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger entre outros. Estas radiações quando captadas corretamente fornecem informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Nesta técnica utilizam-se principalmente dois tipos de imagens: por elétrons secundários (SE - *secondary electrons*) e por elétrons retroespalhados (BSE -

backscattered electrons). Os elétrons secundários são de baixa energia e por isto provém uma imagem da superfície da amostra. Por serem emitidos de uma espessura muito pequena eles fornecem imagem da topografia da superfície, sendo os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados são de alta energia e provém de uma região muito mais ampla, que é a correspondente ao diâmetro do feixe incidente. Devido a esta propriedade a imagem gerada é característica da variação de composição do volume analisado, pois a intensidade de retroespalhamento cresce com a massa atômica do elemento. Assim, regiões que contenham elementos pesados geram sinais mais intensos (regiões mais claras) que as regiões que contenham elementos leves (MASLIKA,?).

Hoje em dia o acoplamento aos microscópios eletrônicos de detectores de raios-X é muito comum. Através da captação e da análise dos raios-X emitidos pela amostra é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região de incidência do feixe de elétrons. O espectrômetro mais comum para captação e análise dos raios-X emitidos é EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) que mede a energia da radiação emitida.

O cálculo da área exposta nos ensaios eletroquímicos é fundamental para a determinação das densidades de corrente medidas nos ensaios. As dimensões na ordem dos micrometros dos microeletrodos tornam impossível fazer as medições a olho nu ou mesmo com uma lupa simples, fazendo necessário o uso do microscópio ótico (MO). No presente trabalho utilizaram-se o microscópio ótico marca Olympus modelo BX60M e o microscópio eletrônico de varredura marca Philips XL serie S.

Devido à similitude entre a cor do isolante e os metais foi muito difícil distinguir defeitos no isolante com o MO. Para resolver este inconveniente nos arranjos de microeletrodos de cobre foi depositado níquel a partir de um banho de Watts. Este procedimento foi feito após as medidas eletroquímicas com o objetivo de revelar (mediante diferenças na massa atômica) no MEV (elétrons retroespalhados) as áreas do metal que se encontravam expostas nos arranjos (onde se teve deposição). Desta forma foi avaliada a área exposta nos arranjos de microeletrodos de cobre e a confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente com este tipo de arranjos.

3.3.4.3 Eletrodeposição de níquel empregando Banho de Watts

A eletrodeposição é o processo mediante o qual é aplicado um revestimento metálico sobre uma superfície utilizando corrente elétrica. A deposição só pode ser feita em superfície condutoras (PANOSSIAN, 2013)¹.

O níquel é um dos metais mais frequentemente depositados devido a sua alta resistência à corrosão, excelente aparência e facilidade na hora de ser depositado. Os banhos de níquel mais empregados são os banhos de Watts. Existem várias formulações nas quais é variada a concentração de um ou outro componente. No presente trabalho foi empregada a composição típica que é 330 g/L de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/L de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 38 g/L de H_3BO_3 em uma faixa de pH de 1,5-4,5.

Neste tipo de banho a principal fonte do íon níquel é o sulfato de níquel, devido a sua alta concentração. Dentre as principais vantagens deste sal tem-se a alta estabilidade do ânion, pois ele não se oxida no ânodo nem se reduz no cátodo, também tem um baixo custo no mercado, é altamente solúvel e não se volatiliza. A principal função do cloreto de níquel é o fornecimento de ânions cloreto e assim promover a corrosão do ânodo. Na ausência de cloreto o níquel se passiva e não funciona como ânodo solúvel. O ácido bórico tampona o banho e evita que o pH ultrapasse o valor de 6, pois acima deste valor o níquel forma óxidos e hidróxidos (PANOSSIAN, 2013)¹.

No presente trabalho foi depositado o níquel nos arranjos de microeletrodos de cobre depois de realizar os ensaios de impedância eletroquímica com o objetivo de revelar mediante microscopia de varredura eletrônica (por elétrons retroespalhados) defeitos no processo de fabricação (janelas parcialmente reveladas e presença de defeitos no isolante) e assim avaliar a confiabilidade dos resultados nos ensaios eletroquímicos com biodiesel.

Antes de depositar o níquel foi preciso retirar os óxidos formados durante os ensaios eletroquímicos com o biodiesel na superfície das janelas dos arranjos. A limpeza dos

¹ PANOSSIAN, Z. Apostila de eletrodeposição. São Paulo: IPT, 2013. 155 p. Apostila para a disciplina de pós graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PMT 5742- Mecanismos de eletrodeposição de materiais.

arranjos de microeletrodos foi feita empregando um banho decapante 0,1 mol/L de solução aquosa de ácido acético durante 5 minutos.

A deposição foi feita depois dos ensaios, uma vez que o níquel é depositado sendo impossível removê-lo do arranjo de microeletrodos sem estragá-lo.

3.3.5 Ensaios eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em meio não agitado, naturalmente aerado e a temperatura ambiente. Antes de cada medição os microeletrodos (clássico e arranjos) foram colocados em contato com o biodiesel até que a interface metal-solução atingisse o estado estacionário (medida de potencial de circuito aberto – PCA praticamente constante). O sistema foi considerado em estado estacionário quando as variações no potencial de circuito aberto não foram maiores que 1,0 mV em um intervalo de 8 minutos.

No caso dos arranjos de microeletrodos de aço inoxidável o tempo foi de 6500 s para todos os ensaios.

3.3.5.1 Voltametria cíclica

Para os ensaios de voltametria cíclica utilizou-se um arranjo clássico de 3 eletrodos, sendo o microeletrodo (simples e/ou arranjo) o eletrodo de trabalho, o eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat} como o eletrodo de referência e uma folha de Pt foi usada como contraeletrodo. O eletrólito usado para a caracterização voltamétrica do cobre foi 0,05 mol/L de NaOH e para a platina foi 0,006 mol/L K₃Fe(CN)₆ em 1mol/L KNO₃. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos empregando-se um potenciostato-galvanostato Gamry modelo reference 600, numa faixa de potenciais de -0,5 V até 0,5 V a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

3.3.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

3.3.5.2.1 Microeletrodos clássicos

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados inicialmente em um arranjo de célula de três eletrodos (Figura 3.16) para determinar qual permitia obter os melhores resultados (em termos de confiabilidade e reprodutibilidade) sendo o microeletrodo de platina ou de cobre o eletrodo de trabalho. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de $\text{Ag/AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$. O eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi uma folha de platina de $3,15 \text{ cm}^2$ de área exposta dobrada em formato de L. Em todas as montagens os eletrodos foram colocados bem próximos entre si (3 mm) tendo o cuidado de manter esta distância constante em todos os experimentos. Os ensaios foram realizados usando um potenciostato/galvanostato da Gamry modelo Reference 600, com amplitude de perturbação de potencial de 30 mV. Estes ensaios foram feitos em biodiesel puro de soja e etanol.

Montagem 1

Montagem 2

Montagem 3

Figura 3.16. Montagens testada para os microeletrodos clássicos com uma configuração de três eletrodos (PASCOINELLI, 2013).

Depois de escolher a montagem que teve a melhor resposta, foram conduzidos ensaios de impedância empregando um arranjo de célula com dois eletrodos (Figura 3.17) como foi recomendado por Aquino (2012) na sua tese de doutorado, assim como por outros autores quando se quer realizar medidas eletroquímicas em meios de baixa condutividade (JAFARI et al., 2010). Todos os diagramas foram obtidos na faixa de frequência de 100KHz a 5mHz, com amplitude de perturbação de 30 mV rms em relação ao potencial de circuito aberto e 10 medidas por década logarítmica de frequência.

Em seguida foram feitas as medidas eletroquímicas empregando biodiesel de duas qualidades. O biodiesel de boa qualidade (BBQ) foi feito seguindo a metodologia descrita anteriormente (Figura 3.1). O biodiesel degradado (BD) foi obtido após aquecimento a 60°C e imersão controlada de uma chapa de cobre no biodiesel durante 3 dias.

Figura 3.17. Arranjo de célula com dois eletrodos empregados para os ensaios com os microeletrodos clássicos (PASCOINELLI, 2013).

Devido à ausência de dados reportados na literatura empregando esta metodologia, foi necessário obter mais dados experimentais com outro tipo de microeletrodo a fim de comparar os resultados e entender o que estava acontecendo. Fabricaram-se arranjos

de microeletrodos de cobre e aço inoxidável usando a técnica de fotolitografia. Os arranjos de microeletrodos além de permitir obter correntes maiores no sistema de estudo mantêm as vantagens intrínsecas dos microeletrodos, melhorando assim as condições para a realização do estudo (STULIK et al., 2000).

3.3.5.2.2 Arranjos de microeletrodos

No caso dos arranjos de microeletrodos foram testadas duas montagens para o arranjo de célula com dois eletrodos. Na primeira montagem utilizou-se um suporte para o microeletrodo como é apresentado na Figura 3.18a, onde o arranjo de microeletrodos de cobre foi usado como eletrodo de trabalho e uma lâmina de Pt foi conectada como contra-eletrodo e eletrodo de referência simultaneamente em curto-circuitamento (Figura 3.18b). A distância de separação entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência/contra-eletrodo foi de 3 mm. Esta montagem apresentava vazamentos e portanto foi necessário testar um segundo tipo de montagem.

Figura 3.18. a) Soporte empregado para introduzir o arranjo de microeletrodos na montagem. b) Esquema da montagem empregada com o suporte para o arranjo de microeletrodos (PASCOINELLI, 2013).

Na segunda montagem (Figura 3.19) o arranjo de microeletrodos foi o eletrodo de trabalho e foi conectado como contraeletrodo e eletrodo de referência uma chapa

circular de platina embutida com $0,78 \text{ cm}^2$ de área exposta. A área de trabalho (área do porta-amostra da célula de vidro onde é colocado o arranjo de microeletrodo) que ficou exposta ao biodiesel foi de $1,1 \text{ cm}^2$. Esta montagem apresentou boas respostas em termos de reprodutibilidade e, portanto, foi empregada em todos os ensaios com arranjos de microeletrodos (cobre e aço inoxidável).

Figura 3.19. Montagem célula com dois eletrodos empregada para as medidas de impedância eletroquímica com os arranjos de microeletrodos. a) Foto da montagem. b) Representação esquemática da montagem.

4 Resultados e discussão

4.1 Biodiesel

4.1.1 Caracterização química – Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas

O biodiesel obtido após o procedimento descrito anteriormente foi analisado semi-quantitativamente por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, para verificar a conversão da reação de transesterificação do óleo de soja em ésteres etílicos, assim como a possível presença de impurezas.

Na Figura 4.1 se apresenta o cromatograma do biodiesel e é possível verificar a presença de ésteres etílicos formados a partir dos ácidos graxos característicos presentes no óleo de soja tais como ácido linoleico, ácido oleico, ácido palmítico e ácido esteárico (COSTA NETO; ROSSI, 2000).

Na Tabela 4.1 é possível observar a composição do biodiesel, onde existe uma predominância de ésteres etílicos de ácidos graxos insaturados como o ácido linoleico com 64,6 %. Essa porcentagem está em acordo com o teor de ácido linoleico presente no óleo de soja onde ele também aparece como componente principal (COSTA NETO; ROSSI, 2000). Observa-se uma ausência do etil éster do ácido linolênico. No óleo de soja o ácido linolênico se encontra presente em uma porcentagem que vai de 2% até 11%. Provavelmente neste lote de biodiesel ele esteja em baixa concentração, já que na Tabela 4.1 vê-se que foram identificados 99.1% dos compostos totais. Da Figura 4.1 também é possível observar a presença de pequenos picos em tempos de retenção maiores, indicando a possível existência de impurezas que permaneceram após lavagem do biodiesel com solução de ácido clorídrico e que possam estar afetando a identificação do etil éster do ácido linolênico. Em conclusão, pode-se confirmar que a eficiência na conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos foi elevada, pelo método de obtenção adotado no presente trabalho.

Figura 4.1. Cromatograma dos componentes do biodiesel obtido a partir do óleo de soja e etanol.

Tabela 4.1- Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel produzido a partir de óleo de soja e etanol.

Pico	Tempo de retenção (s)	Composto	Percentual de ésteres etílicos de ácidos graxos (%)
1	32,877	Etil éster de ácido palmítico	7,9
2	38,614	Etil éster de ácido linoléico	64,6 (acima do esperado ver Tabela 1)
3	38,778	Etil éster de ácido oléico	24,3
4	39,187	Etíl éster de ácido esteárico	2,3

4.2 Velocidade de corrosão a partir de ensaios gravimétricos segundo norma ASTM G31

Foi feito o registro fotográfico das amostras antes e após o ensaio de perda de massa por 5 dias de imersão em ausência de luz, com borbulhamento constante de ar e temperatura de 105 ± 2 °C (Figura 4.2).

Pode-se observar na Figura 4.2 que o cobre apresenta produtos de corrosão na superfície do metal exposto ao vapor assim como a presença de manchas no metal

quando ele estava imerso no biodiesel. Quando as amostras foram retiradas do ensaio observou-se a presença de uma película viscosa na superfície do cobre que estava em contato com o biodiesel a qual foi retirada na lavagem com sabão, álcool e acetona. Realizou-se a decapagem química seguindo a norma ASTM G1-2011 em todos os corpos de prova de cobre com solução aquosa de ácido sulfúrico (54 mL ácido sulfúrico concentrado/ L solução) a 50 °C durante 2 minutos.

No caso do aço inoxidável não se observou a presença de produtos de corrosão. Para a condição de exposição ao vapor observa-se a presença de biodiesel que condensou na superfície do metal, mas uma vez feita a lavagem com sabão, álcool e acetona, este biodiesel saiu e mostrou um metal em perfeitas condições e sem ataque aparente.

AMOSTRA	ANTES DO ENSAIO	CONDIÇÕES APÓS ENSAIO		
		VAPOR	PARCIALMENTE IMERSO	TOTALMENTE IMERSO
COBRE
AÇO INOXIDÁVEL

Figura 4.2. Imagens das amostras metálicas antes e depois do ensaio gravimétrico.

A Tabela 4.2 mostra os resultados das medidas de perda de massa. Pode-se notar que o cobre apresentou em todas as condições de exposição uma maior velocidade de

corrosão com respeito ao aço inoxidável. Na condição de vapor onde há contato direto com o oxigênio, nota-se para o cobre uma menor perda de espessura e para o aço inoxidável uma maior perda de espessura em relações às outras posições dos corpos de prova o que parece estranho para o aço inoxidável, diante da passividade dessa liga. Segundo Mankowski et al. (1997), em uma atmosfera rica em oxigênio o cobre forma uma camada externa de CuO/CuCO_3 , seguida de uma camada interna de Cu_2O . De acordo com Aquino (2012), na presença de biodiesel em estado gasoso pode-se formar uma camada passiva de óxido de cobre (CuO) sobre o metal e a velocidade de corrosão pode ser diminuída pela proteção do metal com tal camada. Isto explicaria por que o cobre em condição vapor apresentou uma menor velocidade de corrosão em comparação com as outras duas condições.

Tabela 4.2. Resultados médios das velocidades de corrosão e perda de espessura obtidos a partir das medidas de perda de massa segundo a norma ASTM G31 para os metais expostos ao biodiesel a 105 °C por 5 dias.

Metal	Condição de imersão	V_{corr} (mg/cm ² .h)	Perda de espessura média (μm/ano)	Desvio padrão
Cobre	Vapor	$4,9 \cdot 10^{-3}$	47,9	1,3
	Parcialmente imerso	$6,5 \cdot 10^{-3}$	63,9	0,5
	Totalmente imerso	$8,1 \cdot 10^{-3}$	79,9	0,1
Aço inoxidável 316	Vapor	$7,0 \cdot 10^{-4}$	7,7	1,0
	Parcialmente imerso	$4,6 \cdot 10^{-4}$	5,1	0,3
	Totalmente imerso	$4,1 \cdot 10^{-4}$	4,6	0,4

No caso do aço inoxidável, mesmo na condição vapor em que observou-se a maior velocidade de corrosão, em geral os valores são baixos (dez vezes menores) em relação aos valores observados para o cobre. Além disso não foi constatado a presença de pites na superfície do metal, indicando que ele é compatível com o biodiesel.

Aquino (2012) realizou ensaios de perda de massa para o cobre em três níveis diferentes de exposição (imerso, parcialmente imerso e vapor) com o biodiesel de soja a 55 °C durante 5 dias. A autora reporta uma menor perda de espessura na condição vapor (7,1 μm/ano) e uma maior perda de espessura quando o metal se encontra parcialmente imerso (134,4 μm/ano). No presente trabalho o cobre também apresentou uma menor perda de espessura na condição vapor (47,9 μm/ano), mas a condição que apresentou uma maior perda de espessura no presente trabalho, foi quando o cobre se

encontrava totalmente imerso (79,9 $\mu\text{m}/\text{ano}$). As diferenças nos valores de perda de espessura podem ser atribuídas ao aumento na temperatura do ensaio do presente trabalho.

No caso do cobre exposto ao vapor, a causa da velocidade de corrosão ser maior nos ensaios feitos a 105 °C em comparação com os ensaios feitos a 55°C, pode ser devido a maior quantidade de componentes voláteis provenientes da degradação do biodiesel. Já que ácidos e álcoois de cadeia curta foram evaporados do biodiesel e tornaram a condição de vapor mais agressiva que aquela no ensaio a 55° C. Além disso, a maior temperatura a camada de óxidos formada sobre o cobre deve ser mais espessa, levando a uma maior velocidade de corrosão, como é relatado por Aquino (2012). No caso do cobre totalmente imerso, se observou uma menor velocidade de corrosão para o ensaio feito a 105°C com respeito aos ensaios feitos a 55°C. Isto pode ser devido à eliminação dos componentes voláteis do biodiesel e O_2 do meio, o que diminui a agressividade do mesmo. Também é possível a formação de substâncias poliméricas que se tenham adsorvido na superfície do metal inibindo o processo de corrosão no metal, como foi relatado por Aquino (2012).

Fazal et al. (2012) reportam uma perda de espessura para o cobre em biodiesel de óleo de palma (B100) de 9,91 $\mu\text{m}/\text{ano}$ a temperatura ambiente durante 2880 h. Hu et al. (2012) reportaram uma perda de espessura para o cobre em biodiesel de óleo de colza (B100) de 20 $\mu\text{m}/\text{ano}$ a 43 °C durante 2 meses. Cursaru et al (2014) realizou ensaios de perda de massa para o cobre em biodiesel de óleo de girassol a temperatura ambiente e 60 °C durante 3000 horas. Os autores reportaram uma perda de espessura de 8,12 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para o cobre a temperatura ambiente e 16,3 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para uma temperatura de 60 °C.

Aquino (2012) também realizou ensaios de perda de massa para o aço inoxidável durante 5 dias de imersão a 55°C. A autora reportou uma perda de espessura de 0,1 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para a condição vapor, 0,2 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para a condição parcialmente imersa e 0,3 para a condição totalmente imersa. No presente trabalho o aço inoxidável em todas as condições apresentou valores de perda de espessura maiores, devido às condições mais agressivas do meio (maior temperatura) em relação àquelas utilizadas por Aquino

(2012). Infelizmente, são poucos os trabalhos reportados na literatura onde são feitos ensaios de perda de massa para o aço inoxidável em biodiesel. Particularmente a temperaturas diferentes da temperatura ambiente.

Cabe destacar que os resultados dos testes de imersão dependem de muitos fatores como as condições do teste, a preparação da amostra e a qualidade do biodiesel (meio corrosivo). Adicionalmente, está sujeito a muitos erros introduzidos pelo operador. Por essa razão, estes testes são complementares às técnicas eletroquímicas, mais refinadas, como EIS e seus resultados não podem ser considerados definitivos, já que sempre precisam ser comparados com os de outra técnica.

Segundo Kaul et al. (2007), os materiais 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 alumínio, aço inoxidável e aço carbono têm sido reportados como materiais compatíveis com o biodiesel e que não são muito corroídos nele (AQUINO, 2012).

4.3 Caracterização do biodiesel – Propriedades físico-químicas.

Devido à instabilidade do biodiesel, o trabalho experimental foi feito empregando 3 lotes diferentes de biodiesel seguindo o procedimento descrito anteriormente.

Biodiesel 1 foi usado nos ensaios eletroquímicos com os microeletrodos clássicos de cobre e platina e a análise por cromatografia gasosa. *Biodiesel 2* foi usado nos ensaios eletroquímicos com os arranjos de microeletrodos de cobre e *Biodiesel 3* foi usado nos ensaios gravimétricos assim como nos ensaios eletroquímicos com os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável e alguns de cobre (aqueles que haviam dado problema e precisaram de ser repetidos)

Para garantir a qualidade do biodiesel e poder comparar os resultados, algumas propriedades físico-químicas foram avaliadas após a produção do biodiesel. Adicionalmente, estas mesmas propriedades foram medidas depois dos ensaios

gravimétricos para avaliar a degradação sofrida pelo biocombustível após contato com cobre e o aço inoxidável.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores experimentais das propriedades físico-químicas avaliadas e os valores aceitos segundo ANP.

Tabela 4.3- Propriedades físico-químicas do biodiesel feito a partir do óleo de soja e em diferentes lotes.

Propriedade físico-química	Amostra	Resultado	Valor aceito segundo ANP
Teor de água	Biodiesel1	844±2 ppm	Máx. 500 ppm
	Biodiesel2	718±6 ppm	
	Biodiesel3	308±3 ppm	
Índice de acidez	Biodiesel1	-----	Máx. 0,50 mg KOH/g
	Biodiesel2	0,43±0,03 mg KOH/g	
	Biodiesel3	-----	
Viscosidade a 40°C	Biodiesel1	4,48±0,45 mm ² /s	3,0-6,0 mm ² /s
	Biodiesel2	5,98±0,01 mm ² /s	
	Biodiesel3	4,48±0,90 mm ² /s	
Estabilidade oxidativa a 110 °C	Biodiesel1	3,11±0,19 h	Min. 6 h Min. 3 h ²
	Biodiesel2	2,89±0,46 h	
	Biodiesel3	2,65±0,09 h	

Pode-se observar na Tabela 4.3 que todos os biodieseis estão dentro da faixa de valores de viscosidade aceitos pela ANP.

As medidas de índice de acidez foram feitas em triplicata. Para os biodieseis 1 e 3 não foi possível realizar a medida devido a problemas técnicos. O valor determinado experimentalmente para o biodiesel 2 se encontra dentro dos limites aceitos pelas normas. A presença de ácidos graxos livres deve-se à reação de transesterificação incompleta, à acidificação do biodiesel, às reações hidrolíticas e às etapas de aquecimento (na obtenção do biodiesel) que também provocam a degradação do biodiesel e favorecem a formação dos produtos de oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006).

² Valor aceito só pela norma ASTM D6751

Os biodieseis 1 e 2 apresentaram valores de teor de água acima dos limites permitidos pelas normas devido à diminuição em uma 1 h no tempo do segundo aquecimento do procedimento estabelecido por Aquino (2012) para a elaboração do biodiesel e que foi adotado no presente trabalho. De acordo com a autora o segundo aquecimento deve ser de 4 h quando não é adicionado secante, já que com 3h de aquecimento o teor de água não atinge os valores aceitáveis pelas normas.

O menor tempo empregado no segundo aquecimento foi feito com o objetivo de diminuir a degradação térmica que pode sofrer o biodiesel, o qual, uma vez degradado, gera produtos de oxidação que afetam a estabilidade oxidativa do biocombustível (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2011; KNOTHE, 2007; RAMALHO; JORGE, 2006). Segundo Lobo; Costa Ferreira e Cruz (2009), o contato com o ar e a alta temperatura são os principais fatores que afetam a estabilidade à oxidação, principalmente se os dois fatores estão presentes simultaneamente. Apesar de que a presença de água também favorece a degradação, seu efeito é menor em comparação com as altas temperaturas e a presença de oxigênio no biodiesel.

O biodiesel 3 apresentou um valor de teor de água dentro dos limites estabelecidos pelas normas devido ao segundo aquecimento ter sido feito por 4 h e a determinação de tal propriedade foi feita no dia seguinte ao do preparo final do biodiesel.

Finalmente para os biodieseis 2 e 3 o tempo de indução na estabilidade oxidativa está levemente abaixo do valor aceito, mas para o biodiesel 1, o valor se encontra dentro dos limites da norma. Isto pode se dever a diferenças na proporção dos componentes majoritários (Tabela 2.1) no óleo de soja (PULLEN; SAEED, 2012). Outra explicação para o menor valor de estabilidade oxidativa no biodiesel 3 está relacionada com o aumento no segundo tempo de aquecimento (etapa de produção do biodiesel) mencionado anteriormente, que favoreceu as reações de degradação e afetou a estabilidade oxidativa do biodiesel.

4.4 Avaliação da degradação do biodiesel após ensaios ASTM G31.

O biodiesel 3 empregado para os ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável foi caracterizado após os testes de imersão, com a finalidade de avaliar o grau de degradação sofrido pelo biodiesel e a influência dos dois metais nas propriedades reportadas anteriormente. Adicionalmente, foi registrado o aspecto físico (coloração) do biodiesel depois dos ensaios gravimétricos.

Observa-se na Figura 4.3 que o teor de água no biodiesel foi incrementado significativamente depois dos ensaios gravimétricos com o cobre e o aço inoxidável, sendo o cobre o metal que causou um maior impacto nesta propriedade físico-química. Conforme Leung et al. (2006), a velocidade de degradação do biodiesel aumenta significativamente quando há influência conjunta da alta temperatura e oxigênio, comparado ao efeito somente da temperatura ou presença de oxigênio (exposição ao ar). De acordo com Aquino (2012), a concentração de água presente no biodiesel não está relacionada somente à natureza higroscópica do biodiesel, mas também com as reações de degradação que levam à formação de água (hidrólise dos ésteres e triacilgliceróis) e que são favorecidas pelo calor, luz, oxigênio e íons metálicos, além disso devido ao ar injetado no ensaio não ter sido seco previamente este pode ter contribuído para o aumento no teor de água.

Na Figura 4.4 são apresentados os valores de viscosidade obtidos antes e depois dos ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável. Estes valores de viscosidade ficaram fora da norma estabelecidos pela ANP depois dos ensaios gravimétricos com os dois metais. No caso do cobre o valor aumentou quase três vezes com respeito ao valor inicial, no entanto, para o aço inoxidável o valor aumentou menos que duas vezes.

Figura 4.3. Variação do teor de água no biodiesel depois dos ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável.

Aquino (2012) mediu a viscosidade do biodiesel de soja comercial (aditivado com antioxidantes) antes e depois dos ensaios de imersão para o cobre e o latão durante 5 dias a 55°C com borbulhamento contínuo da ar. Inicialmente, o biodiesel comercial apresentou um valor de 4,15 mm²/s e ao final do ensaio em presença do cobre aumentou para 11,05 mm²/s, e na presença do latão aumentou para 17,55 mm²/s. A autora atribui este grande aumento no valor da viscosidade devido ao contato com o ar e a alta temperatura a que foi submetido o biodiesel e o valor foi maior para latão pela presença de dois íons metálicos, o Zn²⁺ e Cu²⁺.

Figura 4.4. Variação da viscosidade do biodiesel depois dos ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável.

Fazal, Haseeb e Majuski (2010) avaliaram a variação da viscosidade do biodiesel obtido de óleo de palma segundo a norma ASTM D6751 depois de realizar ensaios de imersão com cobre, alumínio e aço inoxidável durante 1200 h a 80°C. Nos resultados, os autores reportam valores de viscosidade similares para os biodieseis expostos aos três metais e muito próximos do valor de viscosidade reportado para o biodiesel antes dos ensaios de imersão. Estes resultados não são coerentes com outros resultados reportados na literatura (AQUINO, 2012) nem com os resultados reportados no presente trabalho quando há presença de temperatura.

Os valores de estabilidade oxidativa antes e depois dos ensaios gravimétricos são apresentados na Figura 4.5. Pode-se observar que na presença dos dois metais a estabilidade oxidativa foi reduzida a mais que uma quarta parte do seu valor inicial, mostrando a grande deterioração sofrida pelo biodiesel. Segundo Aquino, a presença de íons metálicos com grandes efeitos catalíticos como Cu^{+2} favorecem as reações de degradação e permitem a formação de água (AQUINO et al., 2012). De acordo com Aquino (2012), o período de indução após contato com o cobre e o latão, apresentaram o mesmo valor. Segundo a autora, o método Rancimat não é sensível aos efeitos dos fatores externos, como a soma da presença de íons metálicos com efeito catalítico semelhante. Sarin et al. (2009), estudaram o efeito catalítico de diferentes metais (Fe,

Ni, Mn, Co e Cu) no biodiesel de *Jatropha* puro (B100) a diferentes concentrações. De acordo com os autores, todos os valores de tempo de indução foram similares independente do tipo de íon metálico presente no biodiesel, para concentrações maiores que 1,5 ppm (SARIN et al., 2009). Isso explica os resultados obtidos neste trabalho.

Figura 4.5. Variação da estabilidade oxidativa do biodiesel depois dos ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável.

O cobre é um dos metais com maior efeito catalítico nas reações de degradação do biodiesel (SARIN et al., 2009), portanto é de esperar que as propriedades físico-químicas do biodiesel em contato com este metal se vejam mais afetadas em relação a um metal reportado como compatível, como é o caso do aço inoxidável.

Na Figura 4.6 pode-se observar a coloração do biodiesel após exposição ao cobre e o aço inoxidável segundo a norma ASTM G31. No caso do biodiesel exposto ao cobre sua coloração ficou marrom indicando a degradação do mesmo catalisada pelos íons Cu^{2+} . No caso do biodiesel exposto ao aço inoxidável, sua coloração, amarelada após o contato com o metal, não apresentou grande mudança em relação ao biodiesel de partida.

Figura 4.6. Aspecto do biodiesel após ensaios gravimétricos com cobre e aço inoxidável segundo norma ASTM G31.

4.5 Caracterização e avaliação da qualidade dos microeletrodos (simples e arranjos)

4.5.1 Microeletrodos clássicos

A Figura 4.7 mostra os voltamogramas típicos dos microeletrodos clássicos de platina e de cobre com diâmetro de 25 μm .

No voltamograma de platina (Figura 4.7a) a reação de oxidorredução é dada pela equação 19:

O $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ é gerado pela redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ onde o potencial cresce no sentido catódico; quando o potencial é invertido, a reação de oxidação toma lugar e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é gerado (CHING; DUDEK; TABET, 1994). No pico anódico (1) que aparece em 0,3 V foi registrada uma corrente de $2,1\text{E}-8$ A.

Figura 4.7. (a) Voltamograma obtido do microeletrodo de platina clássico numa solução de 0,006 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ mais KNO_3 1 mol/L com $v = 50$ mV/s; (b) Voltamograma obtido do microeletrodo de cobre clássico numa solução de 0,05 mol/L NaOH com $v = 50$ mV/s.

O voltamograma do cobre (Figura 4.7b) tem dois picos anódicos (1 e 2) e dois picos catódicos (3 e 4). Eles correspondem às seguintes reações:

Pode-se observar que quando ocorre uma inversão de potencial, os produtos formados no processo anódico são reduzidos em dois picos separados, revelando a presença de duas espécies oxidadas na superfície do eletrodo (DROGOWAKA; BROSSARD; MENARD, 1987). Adicionalmente é possível distinguir que entre os dois picos anódicos o pico 1 é o mais definido. Este pico aparece em um valor de potencial em torno de -0,1 V e a corrente registrada a este valor de potencial foi de $4,9 \cdot 10^{-9}$ A.

Tanto no microeletrodo de cobre como no microeletrodo de platina se observaram os picos de redução e oxidação característicos para os ensaios nestas soluções. Os dados experimentais concordam com aqueles reportados pela literatura e pode ser comprovado que os microeletrodos funcionaram corretamente.

É importante salientar que teoricamente a área exposta dos microeletrodos foi de $4,9 \cdot 10^{-6}$ cm² e as correntes registradas foram da ordem de grandeza de 10^{-8} e 10^{-9} A.

4.5.2 Arranjos de microeletrodos

4.5.2.1 Cobre

Foi feita a caracterização da superfície dos arranjos com o microscópio ótico antes de cada ensaio. Observou-se que os microeletrodos foram gravados no centro das amostras. Ao observar a totalidade da superfície dos arranjos era difícil distinguir possíveis defeitos na superfície do isolante, pois ele era quase transparente. Não foi feito nenhum registro fotográfico nesta etapa, pois pela resolução da câmara do microscópio não foi possível distinguir as janelas dos microeletrodos na superfície do metal. Em seguida, realizou-se a caracterização eletroquímica mediante voltametria cíclica. Todas as medidas foram feitas em duplicata.

Na Figura 4.8 são comparados os voltamogramas para microeletrodo clássico de cobre e os arranjos de microeletrodos de cobre com 1 e 16 janelas. Observam-se diferenças no eixo da escala de corrente do microeletrodo clássico e o arranjo com uma só janela.

Figura 4.8. Comparação dos voltamogramas para os arranjos de microeletrodos de cobre (1 e 16 janelas) e o microeletrodo clássico de cobre numa solução de 0,05 mol/L NaOH com $v = 50$ mV/s.

Observa-se da Tabela 4.4 que no caso do arranjo de microeletrodos de cobre com 1 janela a corrente registrada no potencial de -0,1 V foi de $2,2E-7$ A e no microeletrodo clássico de cobre a corrente registrada neste mesmo potencial foi de $4,9E-9$ A. Esta diferença no valor de corrente não faz sentido, pois a área exposta para os dois é a mesma, assim o sinal de corrente registrada deveria ter ao menos a mesma ordem de grandeza. Desta forma, todas as correntes registradas para os ensaios de voltametria cíclica nos arranjos de microeletrodos de cobre vão ser comparadas com a corrente registrada no microeletrodo clássico de cobre, já que este seria o valor mais próximo do valor ideal de corrente, uma vez que neste tipo de microeletrodos é mais difícil introduzir erros na área exposta em comparação com os erros introduzidos na construção de arranjos de microeletrodos pela técnica de fotolitografia.

Para o arranjo de microeletrodos de cobre com 16 janelas a corrente registrada foi de $5,5\text{E-}8$ A no potencial de $-0,1$ V, sendo este valor menor que o registrado no mesmo potencial para o arranjo de microeletrodos de cobre com 1 janela. Este resultado foi inesperado pois de acordo com a teoria (equação 1) de microeletrodos ao aumentar o número total de janelas no arranjo a corrente registrada deve aumentar proporcionalmente quando o sistema se comporta idealmente (MORF; ROOIJ, 1997).

Tabela 4.4. Valores de corrente registrados no potencial de $-0,1$ V no voltamograma para o microeletrodo clássico e os arranjos de microeletrodos de cobre

Tipo de microeletrodo de cobre	I (A)
Clássico	$4,9\text{E-}9$
Arranjo com 1 janela	$2,2\text{E-}7$
Arranjo com 16 janelas	$5,5\text{E-}8$

Ao comparar os valores de corrente registrados para o arranjo de microeletrodos de cobre com 16 janelas e o microeletrodo clássico de cobre, tem-se que a corrente aumentou quase proporcionalmente com o número de janelas (Tabela 4.5). Desta forma, foi possível corroborar que ao aumentar a área exposta na forma de arranjo de microeletrodos o valor da corrente registrada também se aumenta, em comparação com o valor que se teria com um microeletrodo simples, que era um dos objetivos que se tinha quando decidiu-se construir os arranjos de microeletrodos.

Tabela 4.5. Valor teórico e experimental da corrente para o arranjo de microeletrodos com 16 janelas.

	Área exposta teoricamente (cm^2)	Corrente registrada experimentalmente (A)	Corrente predita pela equação 1 (A)
Microeletrodo clássico	$4,9\text{E-}6$	$4,9\text{E-}9$	-----
Arranjo de microeletrodo com 16 janelas	$7,8\text{E-}5$	$5,5\text{E-}8$	$7,8\text{E-}8$

Como não foi possível explicar a grande diferença nas correntes registradas na voltametria cíclica para o microeletrodo clássico de cobre e o arranjo de microeletrodos de cobre com uma janela, foi necessário recorrer a outras técnicas como o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para analisar o arranjo de microeletrodos com MEV foi

necessário depositar níquel a partir de um banho Watts com o objetivo de revelar todas as áreas expostas por defeitos no isolante.

Na Figura 4.9a observam-se os defeitos na superfície do isolante (zonas claras correspondem ao níquel depositado; zonas escuras correspondem ao isolante) para o arranjo de microeletrodos com 1 janela, deixando em evidência que a área total exposta no experimento foi maior que aquela inicialmente planejada (Figura 4.9b). As Figura 4.9c e Figura 4.9d apresentam os pequenos cristais de níquel formados dentro da janela e nos defeitos do isolante. A presença do níquel depositado foi confirmada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

Figura 4.9. Micrografias obtidas por MEV do arranjo de microeletrodos com 1 janela após deposição do níquel. a. Micrografia geral da superfície do microeletrodo com BSE; b. Imagem com zoom da janela do microeletrodo obtida com BSE; c. Imagem com zoom da janela do microeletrodo obtida com SE; d. Imagem com zoom num dos defeitos do isolante no microeletrodo obtida com SE.

Pode-se notar que a deposição do níquel foi uma boa forma de revelar todas as áreas expostas no arranjo integral. No entanto, esta metodologia que só pode ser utilizada após os ensaios eletroquímicos, pois uma vez que o níquel é depositado nos arranjos ele só pode ser removido mediante lixamento e, portanto, os arranjos são destruídos.

Na Tabela 4.6 é apresentada a composição dos elementos presentes na área do defeito e na área dentro da janela do arranjo de microeletrodos de cobre com 1 janela. O cobre aparece como componente majoritário por ser a matriz metálica, portanto sua presença será sempre dominante. Depois, tem-se o níquel que foi o metal depositado com o objetivo de revelar as áreas expostas do fototransistor. Oxigênio e silício são os componentes do isolante que provavelmente não foram totalmente removidos. Finalmente, o cobalto é um metal que não esperava ser observado na análise e que provavelmente aparece como produto de uma contaminação cruzada (banho Watts).

O mesmo procedimento foi realizado para o arranjo de microeletrodos de cobre com 16 janelas. Este corpo de prova só apresentou níquel depositado nas janelas do microeletrodo (Figura 4.10), mostrando que o fototransistor não tinha defeitos e portanto, a área exposta era menor em comparação com o arranjo de uma janela. Isto explica as maiores correntes registradas no voltamograma para o arranjo de microeletrodos com uma janela que aquelas obtidas para o arranjo com um número maior de janelas, como consequência de uma maior área exposta pelos defeitos presentes no arranjo com uma janela.

Tabela 4.6- Composição dos elementos presentes na área de defeito e na área interna da janela do arranjo com 1 microeletrodo.

Elemento	% em peso
O	1,85
Si	3,23
Co	2,65
Ni	12,47
Cu	79,80

Figura 4.10. Micrografias obtidas por MEV do arranjo de microeletrodos com 16 janelas após deposição do níquel. a. Imagem geral da superfície do microeletrodo obtida com BSE; b. Imagem com zoom nas janelas do microeletrodo obtida com BSE; c. Imagem com zoom de uma janela do microeletrodo com BSE.

Finalmente, todos os arranjos de microeletrodos de cobre empregados nos ensaios com o biodiesel 2 de boa qualidade foram avaliados seguindo este procedimento para evitar falsos resultados. Um total de 20 amostras foram selecionadas para realizar os ensaios eletroquímicos sendo 4 corpos de prova para cada configuração de arranjo.

Em conclusão, a revelação dos defeitos no isolante pode ser feita mediante deposição de níquel e posterior análise com MEV. No entanto, esta metodologia mostrou-se menos precisa e mais custosa que a voltametria cíclica para caracterizar os arranjos de microeletrodos de cobre, pois com a voltametria é possível revelar os defeitos no isolante embora seja difícil saber a quantidade de janelas que estão parcialmente reveladas.

Para caracterizar os arranjos de cobre empregados nos ensaios eletroquímicos com biodiesel 3, nas duas qualidades de biodiesel (boa qualidade e degradado) foi empregada novamente a voltametria cíclica numa solução 0,05 mol/L de NaOH. Todos os ensaios foram feitos por triplicata empregando-se diferentes corpos de prova para cada tipo de arranjo (três arranjos diferentes com 1 janela teórica e três para 25 janelas teóricas).

Ao analisar os voltamogramas cíclicos obtidos para os arranjos com 1 janela teórica (dados não apresentados), foram registradas correntes maiores que aquelas esperadas as quais deveriam ter um valor em torno de 10^{-9} A, como foi demonstrado com o microeletrodo clássico de cobre. Ao analisar as correntes obtidas para os arranjos de

microeletrodos com 25 janelas teóricas, observou-se que os valores eram iguais ou menores que aqueles esperados, indicando que algumas janelas podiam não ter sido reveladas completamente.

Na Figura 4.11 são apresentados os voltamogramas cíclicos para dois arranjos de microeletrodos com 25 janelas teóricas que apresentaram grande diferença na sua área real exposta. Pode-se observar que os dois voltamogramas apresentam os picos característicos das reações de oxidorredução como foi analisado anteriormente no presente trabalho (Figura 4.7b).

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de corrente experimentais medidos para os arranjos com 25 janelas teóricas, no voltamograma ao potencial de - 0,1 V. Devido a que a área exposta é diferente, aquele com maior área exposta foi chamado de arranjo A e aquele com menor área exposta foi chamado de B.

Ao comparar estes resultados com os valores de corrente reportados na Tabela 4.4 pode-se concluir que o arranjo A têm uma área exposta equivalente a um arranjo de 16 janelas e no caso do arranjo B têm-se uma área exposta equivalente a um arranjo de 25 janelas, valor semelhante ao esperado. Como o principal objetivo destes ensaios é avaliar o comportamento dos arranjos de microeletrodos com diferentes áreas expostas frente ao biodiesel de duas qualidades, os dados obtidos com os arranjos A e B foram analisados.

É importante dizer que a caracterização por voltametria cíclica foi feita depois após os ensaios eletroquímicos, com todos os arranjos de microeletrodos de cobre, os quais foram recuperados mediante decapagem química com solução de ácido acético 0,1 mol/L. Isto foi feito para evitar qualquer modificação química que pudesse acontecer na superfície do arranjo depois dos ensaios voltamétricos. A voltametria cíclica se revelou técnica importante na avaliação quantitativa da área real exposta nos microeletrodos

Figura 4.11. Comparação de voltamogramas para os arranjos de microeletrodos de cobre (A e B) numa solução de 0,05 mol/L NaOH com $v = 50$ mV/s.

Tabela 4.7. Valores de corrente medidos na voltametria cíclica num valor de potencial de -0,1 V para os arranjos de microeletrodos de cobre com 1 e 25 janelas da Figura 4.11.

Arranjo de microeletrodos	Corrente registrada (A)	Número de janelas equivalentes expostas
A	3,2E-8	16
B	1,3E-7	25

4.5.2.2 Aço Inoxidável

Numa primeira tentativa de caracterizar eletroquimicamente os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável e conhecer a área real que estava exposta, foi feita a voltametria cíclica numa solução 0,5 mol/L de H_2SO_4 com 0,001 mol/L de KSCN numa faixa de frequência de -0,6 mV até 0,7 mV. Uma vez obtidos os voltamogramas nesta solução, notou-se que o metal estava sendo atacado, tornando impossível usar esta metodologia para caracterizar os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável.

Seguidamente tentou-se fazer a voltametria cíclica numa solução 0,006 mol/L de $K_3Fe(CN)_6$ em 1mol/L de KNO_3 a qual é usualmente empregada para caracterizar eletrodos de platina. A medida foi feita numa faixa de potencial de - 0,5 V até 0,5 V com velocidade de varredura de 75 mV/s. Infelizmente não foi possível observar os picos de oxidorredução (dados não apresentados) e, portanto, ainda não tem sido possível achar uma metodologia para caracterizar mediante voltametria cíclica os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável.

Também foram feitas medidas cronoamperométricas para tentar registrar a variação da corrente durante um determinado tempo quando é aplicado um potencial fixo (técnica potencioestática). As medidas foram feitas em solução 0,006 mol/L de $K_3Fe(CN)_6$ em 1mol/L de KNO_3 a um valor de potencial de 0,5 V durante 5 minutos. Infelizmente depois do ensaio o arranjo de microeletrodos foi atacado e apresentou defeitos nas áreas do isolante e das janelas (Figura 4.12).

Figura 4.12. Fotos no microscópio ótico do arranjo de microeletrodos de aço inoxidável; a) área do arranjo de microeletrodos antes do ensaio de cronoamperometria b) área do arranjo de microeletrodos depois do ensaio de cronoamperometria; c) área do isolante depois do ensaio de cronoamperometria.

4.6 Medidas eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica

4.6.1 Microeletrodos clássicos

A Figura 4.13 mostra os diagramas de impedância de Nyquist para os microeletrodos clássicos de cobre e platina. Quando o microeletrodo de cobre está em contato com o biodiesel de boa qualidade (BBQ) inicialmente observam-se dois arcos (linha azul), sendo aquele em baixas frequências maior e mais achatado que aquele em altas

frequências. No entanto no gráfico de ângulo de fase vs frequência (Figura 4.14) observa-se a presença de uma terceira constante de tempo na região de baixas frequências (0,1-0,01 Hz).

Para o microeletrodo de cobre em contato com biodiesel degradado (BD) também são observados inicialmente dois arcos (linha preta) no diagrama de Nyquist (Figura 4.13), sendo estes arcos menores em diâmetro em comparação com aqueles observados no biodiesel de boa qualidade. No diagrama de Bode (Figura 4.14) observam-se novamente na região de baixas frequências (0,1-0,01 Hz) a presença de um possível terceiro arco que pode estar sendo sobreposto.

No caso do microeletrodo clássico de platina o diagrama de impedância de Nyquist (Figura 4.13) apresenta duas constantes de tempo no biodiesel de boa qualidade (linha roxa) e três constantes de tempo no biodiesel degradado (linha verde). Ao analisar o gráfico de ângulo de fase vs frequência (Figura 4.14) para o microeletrodo de platina com biodiesel de boa qualidade nota-se na região de baixas frequências (1- 0,01 Hz) a presença de uma possível terceira constante de tempo, a qual pode estar sendo sobreposta e por isso não esteja sendo percebida nos diagramas de Nyquist (Figura 4.13).

Figura 4.13. Diagramas de Nyquist para os microeletrodos clássicos de cobre e platina, empregando o biodiesel em bom estado (BBQ) e degradado (BD) com zoom na região de alta frequência.

De acordo com Aquino (2012), os arcos em alta frequência no diagrama de Nyquist correspondem à resposta do biodiesel. O biodiesel além de apresentar as características de uma resistência ôhmica como ocorre nos meios condutores assume uma grandeza chamada impedância ôhmica representada por um número complexo. Dita grandeza está composta por um elemento resistivo e um elemento capacitivo. Segundo a autora o biodiesel se ajusta muito bem a um circuito R//C paralelo e obedece à lei de Ohm.

Figura 4.14. Diagramas de Bode para os microeletrodos clássicos de cobre e platina, empregando o biodiesel em bom estado (BBQ) e degradado (BD).

Segundo Keddam et al. (1997), os diagramas de Nyquist e de Bode para o estudo de aço carbono em concreto (meio de baixa condutividade) apresentam três constantes de tempo. A resposta do sistema na região de altas frequências foi relacionada com as propriedades do eletrólito (concreto). A resposta na região de mediana frequência (da ordem dos Hertz) é atribuída ao processo de corrosão e a resposta na região das

baixas frequências é associada a processos redox que acontecem na camada de passivação do aço.

Ao comparar os resultados do microeletrodo clássico de cobre para as duas qualidades de biodiesel, foi possível constatar um arco maior na região de altas frequências para o biodiesel de boa qualidade, indicando que o biodiesel de boa qualidade tem uma menor condutividade como era previsto. No diagrama de Bode (Figura 4.14) pode-se corroborar que o módulo de impedância para o microeletrodo de cobre em biodiesel degradado é menor que para o biodiesel de boa qualidade. Isso pode-se explicar pelo aumento na condutividade no biodiesel degradado devido à presença de íons metálicos introduzidos no processo de degradação e aos ácidos de cadeia curta, formados pela degradação do biodiesel.

No microeletrodo clássico de platina é possível observar um módulo de impedância maior para o biodiesel de boa qualidade com respeito ao biodiesel degradado, o qual era previsto seguindo o mesmo raciocínio feito para o microeletrodo de cobre. Adicionalmente, ao comparar os módulos de impedância para as duas qualidades de biodiesel percebe-se uma maior impedância para a platina que é o metal inerte.

Os arcos em baixas frequências podem ser atribuídos a algum processo ou característica da interface metal-eletrólito ou no pior dos casos a artefatos nas medições. Segundo Cherchirilian et al. (1990), em meios de baixa condutividade como o ácido acético é possível observar arcos em baixa frequência (10-100 Hz) produto de artefatos nas medições que podem levar a uma interpretação errônea dos resultados.

É importante resaltar que os resultados obtidos com os microeletrodos clássicos para os dois metais apresentam ao menos duas constantes de tempo, o que não tem sido reportado por outros pesquisadores em estudos anteriores para avaliar a corrosividade do biodiesel mediante técnicas eletroquímicas sem adição de eletrólitos suporte ou água. Ao comparar as respostas em baixas frequências do microeletrodo de cobre e do microeletrodo de platina em biodiesel de boa qualidade, nota-se uma diferença de uma ordem de grandeza no componente real da impedância, sendo maior para o microeletrodo de platina. Este resultado é alentador, pois tudo parece indicar que esta

técnica é promissora para o estudo da corrosividade do biodiesel, já que aparentemente é possível verificar uma resposta da interface metal - biodiesel, pois a resposta mudou ao se mudar o metal empregado. Em geral, os dados obtidos com o microeletrodo clássico de platina apresentaram uma dispersão que não foi observada no microeletrodo clássico de cobre. Isso talvez se deve à presença de alguma fresta no microeletrodo de platina.

Devido à ausência deste tipo de estudos reportados na literatura decidiu-se continuar os ensaios eletroquímicos empregando arranjos de microeletrodos de cobre (metal ativo no meio) e aço inoxidável (metal não ativo no meio como a platina) nas duas qualidades de biodiesel. O principal objetivo era aumentar a corrente registrada mantendo as vantagens dos microeletrodos e comparar os resultados obtidos com as duas modalidades de microeletrodos para assim demonstrar que o segundo arco corresponde a uma resposta da interfase metal - biodiesel.

4.6.2 Arranjos de microeletrodos

4.6.2.1 Cobre

Primeiramente foram feitas as medidas com os arranjos de microeletrodos de cobre com diferentes números de janelas (1,4,9,16 e 25) no mesmo biodiesel 2. Os diagramas de impedância quando foram corrigidos pela área resultaram curvas e valores que careciam de lógica e era difícil concluir alguma coisa a partir deles.

Peixoto, Peres e Ramirez-Fernandez (2000) fabricaram matrizes de microeletrodos de ouro para realizar medidas fisiológicas (NaCl a 0,9 %). Em seu artigo os autores discutem questões relevantes para a fabricação e caracterização de microeletrodos. Os autores não realizam nenhum tipo de tratamento nos dados e todas as conclusões são obtidas a partir dos valores sem correção pela área efetivamente exposta. Seguindo o método adotado por Peixoto, Peres e Ramirez-Fernandez (2000), decidiu-se trabalhar com os dados sem fazer nenhum tratamento neles (correção pela área) para comprovar se estava introduzindo erro quando se fazia a correção pela área.

Na Figura 4.15 se apresenta a variação do módulo da impedância para os arranjos de microeletrodos em cinco valores de frequência fixos (100000; 100; 10; 0,6 e 0,003 Hz) para os dados sem corrigir (Figura 4.15a) e para os dados multiplicados pela área (Figura 4.15b). De imediato observa-se uma mudança no comportamento dos dados para os arranjos de microeletrodos com 1, 4, e 9 janelas antes e depois de multiplicar a impedância pela área. A rigor se espera que a impedância diminua com o aumento da área exposta ou do número de janelas do arranjo. Isto indica que a área exposta é diferente da área teórica esperada da fabricação do arranjo e, portanto, ao multiplicar pelo valor teórico da área se introduz erro.

Devido a este primeiro indício de que se tem problemas na delimitação da área, decidiu-se que o melhor seria trabalhar com os dados brutos como fez Peixoto, Peres e Ramirez-Fernandez (2000). Todos os dados de impedância utilizados neste trabalho correspondem aos dados sem corrigir pela área, a menos que se especifique o contrário.

Figura 4.15. Variação do módulo de impedância para os arranjos de microeletrodos de cobre em 5 valores fixos de frequência.

Na Figura 4.16 apresenta-se a variação do módulo da impedância dos arranjos de microeletrodos para toda a faixa de frequência de trabalho.

Figura 4.16. Variação do módulo da impedância com a frequência para os arranjos de microeletrodos de cobre com biodiesel de boa qualidade.

Segundo Peixoto, Peres e Ramirez-Fernandez (2000), o módulo de impedância diminui conforme aumenta o número de janelas no microeletrodo (área total exposta) para um metal inerte no meio de reação. De acordo com a Figura 4.16 observa-se que em baixas frequências o módulo de impedância mostra a seguinte ordem em relação ao valor de módulo de impedância: 16 janelas > 25 janelas > 1 janela > 4 janelas > 9 janelas.

Já que os resultados da Figura 4.16 não seguem nenhuma tendência com relação ao número de janelas no arranjo, revisou-se a superfície das janelas depois dos ensaios de impedância e depois da deposição do níquel. Isto foi feito para verificar se elas tinham algum produto de corrosão na sua superfície que pudesse afetar os resultados em baixa frequência, além de comprovar se todas as janelas tinham sido reveladas na sua totalidade. De acordo com vários autores em meios de baixa condutividade o arco em altas frequências é a resposta do meio e os arcos em média e baixa frequência podem ser atribuídos a fenômenos interfaciais ou artefatos na medição (AQUINO, 2012; DIAZ-BALLOTE et al., 2009; PARK et al., 2014). Portanto, se o arco em baixas

frequências é uma resposta da interface metal-biodiesel, ele pode estar sendo afetado pela presença de produtos de corrosão nas janelas.

Na Figura 4.17 apresentam-se as imagens no microscópio ótico e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da superfície dos arranjos de microeletrodos depois dos ensaios de impedância em meio de biodiesel e depois da deposição de níquel. No microeletrodo com uma janela observou-se um defeito no isolante, o que aumenta a área total exposta, explicando porque os resultados do módulo de impedância apresentados na Figura 4.16 são muito próximos com o arranjo de 25 janelas e de uma janela. Para o microeletrodos com 16 janelas observa-se a deposição do níquel em todas as janelas, indicando que elas foram reveladas em sua totalidade. Nos arranjos de microeletrodos para 4, 9 e 25 janelas os produtos de corrosão depois do ensaio de impedância parecem ser escassos e também se observam dentro das janelas zonas mais claras, indicando a possível presença de pedaços de isolante (janela não revelada em sua totalidade).

De acordo com Haseeb et al. (2010a), a camada de óxido formada no cobre em biodiesel a temperatura ambiente pode ter também carbonato de cobre (CuCO_3) e é de maior espessura em comparação com a camada de óxido cúprico (CuO) formada no mesmo metal a 60 °C.

Na Figura 4.18 são apresentadas as imagens obtidas no MEV por elétrons retroespalhados para uma janela amplificada 50000 vezes dos arranjos com 4, 9 e 25 microeletrodos. Observa-se que a distribuição do níquel não é a mesma para os três tipos de janelas. Ao fazer uma determinação da composição dos produtos presentes nas janelas descobriu-se a presença de silício (isolante) em algumas delas. Na Tabela 4.8 apresentam-se as porcentagens em peso de silício e níquel dentro das janelas dos microeletrodos com 4, 9 e 25 janelas.

Figura 4.17. Imagens no microscópio ótico (em cor) e no microscópio eletrônico (em branco e preto) da superfície dos arranjos de microeletrodos de cobre depois dos ensaios de impedância e depois da deposição do níquel.

Figura 4.18. Imagens no MEV por BSE ampliada 50000 vezes para uma janela do arranjo de microeletrodos de cobre. a) Arranjo de 4 janelas. b) Arranjo de 9 janelas. c) Arranjo de 25 janelas.

Tabela 4.8- Porcentagens de silício e níquel presentes nas janelas dos arranjos com 4, 9 e 25 microeletrodos.

Elemento	4 janelas	9 janelas	25 janelas
Si	0.00%	0,50%	4.44%
Ni	69.04%	67.55%	33.10%

Os resultados da Tabela 4.8 indicam a ausência do isolante (silício) no interior das janelas para o microeletrodo de 4 janelas. No caso do arranjo com 9 janelas o conteúdo de silício (0.5 % em peso) é baixo indicando que ficaram traços do isolante dentro das janelas. Finalmente no arranjo com 25 microeletrodos observa-se um alto teor de silício (4.44 % em peso) indicando que estas janelas não foram reveladas em sua totalidade, e, portanto, a área exposta é menor que aquela que se tinha planejado.

Estes resultados confirmam o que se tinha observado na Figura 4.15. Os arranjos de microeletrodos com 1 e 25 janelas não tem revelada a área das janelas que se tinha planejado inicialmente e o defeito na forma de uma das janelas do arranjo com 4 janelas influi no cálculo da área total exposta. Portanto, quando estes dados brutos são corrigidos pela área total exposta teórica é introduzido erro. Por esta razão é mais adequado trabalhar com os dados sem corrigí-los pela área e é preciso sempre checar a real área exposta por uma técnica como a voltametria cíclica.

Segundo Fazal et al. (2013), a formação de diferentes compostos na superfície do cobre depende do tempo de exposição do metal com o biodiesel. Eles observaram que

para 200 horas de imersão tinha-se a presença de pequenas quantidades de Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuCO_3 . A medida que aumentou o tempo de imersão (300 h) aumentou a quantidade de CuCO_3 . A disponibilidade de O_2 , H_2O , CO_2 e radicais $\text{RCOO}^\cdot$ são os principais fatores na formação e dissolução destes compostos. No presente trabalho todos os ensaios de impedância só foram iniciados uma vez atingido valor de potencial estável (potencial de circuito aberto). Estes tempos de medida de potencial de circuito aberto foram diferentes para cada um dos ensaios de impedância, permitindo que o tempo de contato do metal com o biodiesel fosse diferente. Isto pode ter afetado a quantidade dos produtos de corrosão formados e, por consequência, ter alterado os valores de impedância obtidos às baixas frequências.

Na Tabela 4.9 apresentam-se os tempos decorridos antes de ser feita a medida de potencial de circuito aberto e observa-se que os tempos de monitoramento do potencial de circuito aberto (PCA) variam do maior ao menor na seguinte ordem: 16 janelas > 25 janelas > 1 janela > 9 janelas > 4 janelas.

Tabela 4.9- Tempos de monitoramento do potencial de circuito aberto para os arranjos de microeletrodos.

Número de janelas no arranjo	Tempo (s)
1	5152
4	1862
9	3662
16	13755
25	8753

Esta ordem coincide quase na sua totalidade com a ordem que seguiram os valores do módulo de impedância em baixa frequência: 16 janelas > 25 janelas > 1 janela > 4 janelas > 9 janelas. Isto dá indício de que os valores obtidos de módulo de impedância em baixas frequências estão relacionados com os fenômenos interfaciais biodiesel-cobre e que ditos valores são afetados pela quantidade de produtos de corrosão (maior para maiores tempos de monitoramento do PCA) e a área total exposta. Em ensaios futuros é preciso estabelecer um tempo único para estabilização do potencial para evitar esse tipo de interferência.

Adicionalmente foram obtidos os digramas de Nyquist (Figura 4.19) e de Bode (Figura 4.20) com os dados sem correção pela área. Uma das observações mais importantes obtidas a partir destes diagramas é o fato de que sempre o segundo arco no diagrama de Nyquist para todos os arranjos inicia-se em torno de 0,6 Hz, indicando que nesta frequência começa-se a observar outro fenômeno que provavelmente sejam os fenômenos da interface metal/eletrólito.

Figura 4.19. Diagrama de Nyquist para os arranjos de microeletrodos de cobre sem correção pela área.

Com o objetivo de obter mais dados para reforçar as hipóteses apresentadas até agora, foram realizadas as medidas de impedância em biodiesel degradado para os arranjos de microeletrodos de cobre com 1 e 25 janelas teóricas. Finalmente só se trabalhou com arranjos de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas, denominados arranjos A e B respectivamente, pois todos os arranjos com 1 janela teórica

apresentavam defeitos. O biodiesel foi degradado por contato com uma chapa de cobre durante 72 horas a 60°C, com borbulhamento constante de ar.

Figura 4.20. Diagramas de Bode para os arranjos de microeletrodos de cobre sem correção pela área

Na Figura 4.21 são apresentados os diagramas de módulo de impedância versus frequência para os arranjos de microeletrodos A e B no biodiesel de boa qualidade, os quais de acordo com os resultados obtidos na voltametria cíclica têm uma área exposta equivalente a um arranjo com 16 janelas e 25 janelas respectivamente. Observa-se que na região de baixas frequências o módulo de impedância é menor para o arranjo com maior área exposta, o qual é predito pela teoria de microeletrodos e reportado por outros autores (PEIXOTO; PERES; RAMIREZ-FERNANDEZ, 2000).

Figura 4.21. Diagrama de módulo de impedância versus frequência para os arranjos de microeletrodos de cobre com diferente área exposta em biodiesel de boa qualidade.

Na Figura 4.22 é apresentado o diagrama de Nyquist para os dois arranjos de microeletrodos de cobre de diferente área exposta, com os dados sem tratar. Nos dois arranjos se observam duas constantes de tempo. O primeiro arco que se encontra em altas frequências, que está relacionado com o biodiesel é o mesmo para os dois arranjos, o qual corrobora que se trata de uma resposta do meio, que foi o mesmo para os dois arranjos. O segundo arco em baixas frequências é menor para o arranjo B de maior área exposta (25 janelas). Estes resultados confirmam o que se tinha observado na Figura 4.21 e reforçam a hipótese de que se trata de uma resposta da interface metal/biodiesel. Por esta razão ao aumentar a área exposta no arranjo, a resposta de

impedância diminui. Nestes diagramas observou-se que a segunda constante de tempo começou a aparecer em torno de 0,3 Hz, valor de frequência muito próximo ao encontrado (0,6 Hz) nos primeiros ensaios com os microeletrodos de cobre reportados anteriormente no presente trabalho (Figura 4.19).

Figura 4.22. Diagrama de Nyquist para os arranjos de microeletrodos de cobre com diferente área exposta em biodiesel de boa qualidade. Arranjo A = 16 janelas e Arranjo B = 25 janelas

Na Figura 4.23 são apresentados os diagramas de Bode para os arranjos A e B. Observa-se uma maior dispersão dos dados na região das altas frequências, particularmente para o arranjo com 16 janelas. Pode-se corroborar que no arranjo de microeletrodos com 16 janelas o valor do módulo de impedância foi maior nas baixas frequências em comparação com o valor obtido para o arranjo de 25 microeletrodos, de maior área, o que concorda com o que se tinha observado no diagrama de Nyquist.

Figura 4.23. Diagrama de Bode para os arranjos de microeletrodos de cobre com diferentes áreas expostas em biodiesel de boa qualidade. Arranjo A = 16 janelas e Arranjo B = 25 janelas.

Na Figura 4.24 são apresentadas as mudanças no módulo de impedância dos arranjos de microeletrodos de cobre com 16 (Figura 4.24a) e 25 janelas (Figura 4.24b) em toda a faixa de frequência, para as duas qualidades de biodiesel: boa qualidade e degradado. Observa-se uma diminuição no módulo de impedância para o biodiesel

degradado nas baixas frequências, nos dois arranjos de microeletrodos de diferente área exposta.

Figura 4.24. Diagramas de módulo de impedância versus frequência para os arranjos de microeletrodos de cobre em duas qualidades diferentes de biodiesel. a) arranjo A (16 janelas); b) arranjo B (25 janelas).

Na Figura 4.25 são apresentados os diagramas de Nyquist para os arranjos A e B nos biodieseis de diferentes qualidades. Nos dois tipos de arranjo (16 e 25 janelas) o biodiesel degradado apresentou uma diminuição nos dois arcos (em altas e baixas frequências). No caso do primeiro arco, este resultado era esperado já que o biodiesel degradado apresenta maior condutividade, pois no processo de degradação foram introduzidos íons cobre e adicionalmente o biodiesel foi deixado em contato com o ar favorecendo as reações de auto oxidação (KNOTHE, 2006). O segundo arco está de acordo com o comportamento observado na Figura 4.24.

Figura 4.25. Diagrama de Nyquist para os arranjos A e B de microeletrodos de cobre com diferentes áreas expostas em biodiesel de duas qualidades diferentes. Arranjo A = 16 janelas e Arranjo B = 25 janelas

Na Figura 4.26 são apresentados os diagramas de Bode para o arranjo A com 16 janelas no biodiesel de duas qualidades diferentes. No biodiesel degradado diminuiu a dispersão dos dados nas altas frequências. Também observa-se um ângulo de fase maior (-20 graus) em torno de 0,1 Hz para o biodiesel de boa qualidade, indicando a menor agressividade desse biodiesel para o metal cobre.

Figura 4.26. Diagramas de Bode para o arranjo A de microeletrodos de cobre em biodiesel de duas qualidades diferentes.

Na Figura 4.27 são apresentados os diagramas de Bode para o arranjo B com 25 janelas nas duas qualidades de biodiesel. Novamente é constatada a diminuição no módulo de impedância nas baixas frequências para o biodiesel degradado.

Figura 4.27. Diagramas de Bode para o arranjo B de microeletrodos de cobre em duas qualidades diferentes de biodiesel.

Na Figura 4.27 também é observado um ângulo de fase maior (-10) para o biodiesel de boa qualidade com respeito ao degradado, em torno de 0,1 Hz. Este valor resultou ser a

metade do valor apresentado no arranjo de microeletrodos com 16 janelas para a mesma qualidade de biodiesel. A mudança no valor do ângulo de fase em baixas frequências para os dois tipos de arranjos (A e B) na mesma qualidade de biodiesel pode ser outro indicativo de que nestas frequências se têm uma resposta da interface, cujo valor de frequência muda, conforme muda a área exposta no arranjo de microeletrodos.

Finalmente, um arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas foi deixado em contato com biodiesel degradado durante um longo período de tempo. Foram feitas as medidas de impedância eletroquímica para 3, 12, 24, 36 e 60 horas de contato. Este ensaio foi feito com o objetivo de avaliar a variação do módulo de impedância na faixa de frequência de estudo com o tempo.

Na Figura 4.28 é apresentado o gráfico da variação do módulo da impedância com o tempo para o arranjo de microeletrodos com 25 janelas teóricas, em contato com biodiesel degradado para toda a faixa de frequência de estudo. Pode-se observar um aumento no módulo de impedância nas baixas frequências para tempos maiores de imersão.

Na Figura 4.29 é apresentada a variação do módulo de impedância em 5 valores fixos de frequência (100000; 100; 10; 0,3 e 0,005 Hz) para o arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas em contato com biodiesel degradado durante 3 horas e 60 horas. Observa-se que a partir dos 10 Hz começa a existir uma diferença nos módulos de impedância para os ensaios com 3 horas e 60 horas de contato entre o metal e o biodiesel degradado, sendo maior este valor para o ensaio de maior duração. A diferença no módulo de impedância aumenta progressivamente conforme diminui o valor da frequência. Este aumento pode ser atribuído à presença de produtos de corrosão na superfície das janelas, os quais dificultam a troca de carga na interface, o que estaria demonstrando que em baixas frequências é possível atingir a interface metal/biodiesel empregando microeletrodos.

Figura 4.28. Variação no módulo da impedância com o tempo em toda faixa de frequência de estudo para um arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas em contato com biodiesel degradado.

Figura 4.29 Variação do módulo de impedância para 3 h e 60 h de ensaio em toda a faixa de frequência de 0,3 Hz de trabalho para um arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas em contato com biodiesel degradado.

Na Figura 4.30 é apresentada a variação no módulo de impedância com o tempo para o arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas em contato com biodiesel degradado nas mais baixas frequências (desde 0,3 Hz até 0,005 Hz). Pode-se observar que o módulo de impedância aumenta conforme aumenta o tempo do ensaio,

igualmente ao que foi verificado nas Figura 4.28 e Figura 4.29. No entanto, o aumento de $|Z|$ não é proporcional ao tempo de imersão.

Figura 4.30. Variação do módulo de impedância no tempo na faixa de frequência de 0,3 Hz até 0,005Hz para um arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas em contato com biodiesel degradado.

Na Figura 4.31 é apresentada a variação do módulo de impedância a 0,03 Hz com o tempo. Observa-se que o incremento no módulo de impedância não é linear e que depois de 60 horas de ensaio sua tendência é continuar aumentando. Isto significa que o metal pode ainda continuar corroendo o que favoreceu o aumento da espessura da camada de produtos de corrosão nas janelas do arranjo, representando um aumento no módulo da impedância nas baixas frequências.

Figura 4.31. Variação do módulo de impedância no tempo do arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas, em biodiesel de boa qualidade

Na Figura 4.32 são apresentadas as imagens obtidas no microscópio ótico para o arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas teóricas, antes (Figura 4.32a) e depois (Figura 4.32b e Figura 4.32c) dos ensaios de impedância durante 60 horas com o biodiesel degradado. Observa-se a aparição de produtos de corrosão nas janelas do arranjo, os quais começam a expandirem-se pelas bordas das janelas, indicando que o isolante nestas regiões começou a ser atacado e o biodiesel conseguiu atingir a superfície do metal. Estas imagens sugerem que a área exposta pode ter sido mudada nos microeletrodos conforme avançava o tempo de experimento. No entanto, no caso disto ter acontecido, se esperaria uma diminuição na impedância como é predito pela teoria e como foi demonstrado anteriormente no presente trabalho. Adicionalmente, esta deformação nas bordas das janelas do arranjo pode ser devido à deposição de produtos de corrosão provenientes da interação do biodiesel com as janelas e não necessariamente devido a um ataque do isolante. Uma vez terminados os ensaios de impedância, tentou-se recuperar o arranjo de microeletrodos de cobre com uma solução decapante de ácido acético 0,05 mol/L por 3 minutos. O tempo foi diminuído em relação a ensaios anteriores para diminuir o risco de remover o isolante, caso ele tivesse sido atacado pelo biodiesel durante os ensaios. Infelizmente não foi possível remover todos

os produtos de corrosão e portanto não foi possível realizar a caracterização eletroquímica do arranjo mediante voltametria cíclica como se fez com outros arranjos de microeletrodos de cobre.

Figura 4.32. Imagens no microscópio ótico das janelas do arranjo de microeletrodos com 25 janelas teóricas; a) antes do ensaio com o biodiesel degradado; b) depois de 60 horas de contato com o biodiesel degradado; c) zoom das janelas depois de 60 horas de contato com o biodiesel degradado

4.6.2.2 Aço inoxidável

Foram feitos ensaios de impedância eletroquímica nos microeletrodos de aço inoxidável empregando as mesmas condições dos ensaios com os microeletrodos de cobre e, assim, poder comparar os resultados.

Inicialmente foram feitos os ensaios de impedância em biodiesel de boa qualidade empregando arranjos de microeletrodos com 1, 4, 9, 16 e 25 janelas (Figura 4.33). Foi padronizado o tempo para fazer a medida de potencial de circuito aberto e foi de 6500 s (todos os corpos de prova atingiram um estado semi-estacionário). Os dados foram analisados sem fazer nenhum tratamento (dados brutos).

Da Figura 4.33 observa-se uma tendência a diminuir o módulo de impedância conforme aumenta a área exposta teórica para os arranjos de microeletrodos com 4, 9 e 16 janelas, o qual está de acordo com a teoria dos arranjos de microeletrodos. No entanto para os arranjos com 25 e 1 janela, nota-se valores de módulo de impedância mais baixos comparados aos valores dos demais arranjos, indicando maior área exposta ao

biodiesel, provavelmente pela presença de defeitos. Este comportamento aleatório já tinha sido observado com alguns dos arranjos de microeletrodos de cobre. Desta forma, foi feito o mesmo tratamento para tentar caracterizar os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável. Primeramente foi feito o registro fotográfico das amostras no microscópio ótico, antes e depois dos ensaios com biodiesel, mas não observou-se nenhuma diferença e, portanto, esta metodologia não foi utilizada para caracterizar os arranjos de microeletrodos feitos com aço inoxidável.

Figura 4.33. Variação do módulo de impedância para arranjos de microeletrodos de aço inoxidável de diferente área exposta, em contato com biodiesel de boa qualidade.

Por causa dos inconvenientes para caracterizar os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável decidiu-se trabalhar só com arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 e 25 janelas, a grande diferença nas suas áreas teóricas diminuía a possibilidade de que as áreas expostas nos arranjos fossem muito próximas.

Na Figura 4.34 é apresentado o diagrama do módulo de impedância versus a frequência para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável. Foram empregados dois arranjos com 1 janela e dois arranjos com 25 janelas, em biodiesel de boa qualidade. Observa-se que nos arranjos de microeletrodos com 25 janelas as respostas

foram mais próximas e, portanto, as áreas expostas ao biodiesel também foram mais próximas. No caso dos arranjos de microeletrodos com 1 janela, a diferença na resposta foi um pouco maior, indicando que não houve repetibilidade na área exposta para os dois microeletrodos em réplica.

Figura 4.34. Diagrama de módulo de impedância vs frequência para os arranjos de microeletrodos com aço inoxidável de 1 janela e 25 janelas em biodiesel de boa qualidade.

Teoricamente a área exposta nos arranjos de microeletrodos com 1 janela deve ser de $4,9\text{E-}6 \text{ cm}^2$ e para os arranjos de microeletrodos com 25 janelas deve ser de $1,2\text{E-}4 \text{ cm}^2$. Como foi mencionado anteriormente na metodologia, os ensaios de impedância foram conduzidos em uma montagem que deixa exposta uma área total de $1,1 \text{ cm}^2$ do arranjo (conjunto isolante+microeletrodos), assim, a possibilidade de que exista um defeito na superfície do isolante nesta área de trabalho é muito grande, em particular para os arranjos com 1 janela.

Em geral, da Figura 4.34 é observada uma diminuição no módulo da impedância ao aumentar a área exposta nos arranjos de microeletrodos. Estes resultados estão de acordo com a teoria dos microeletrodos e os resultados reportados por Peixoto et al. (2000).

Na Figura 4.35 são apresentados os diagramas de Nyquist com os dados sem tratar para estes mesmos arranjos de microeletrodos. Nos dois arranjos de microeletrodos é possível verificar a presença de duas constantes de tempo, sendo que a primeira constante de tempo nas altas frequências é igual para os dois tipos de arranjos (1 e 25 janelas). Este resultado corrobora que efetivamente o arco em altas frequências é uma resposta do biodiesel que foi o mesmo para todos os ensaios. No caso da segunda constante, observa-se uma diferença na amplitude do arco, o qual foi maior para os arranjos com 1 janela. Este resultado reforça a hipótese de que em baixas frequências se está tendo uma resposta da interface metal/biodiesel. De acordo com a teoria de microeletrodos, ao aumentar a área exposta no arranjo, a corrente registrada aumenta e portanto diminui a impedância. Adicionalmente, em todas as medidas, a segunda constante de tempo começou a aparecer em torno dos 0,4 Hz de frequência. O que pode ser constatado ao observar os diagramas de Bode na Figura 4.36. Adicionalmente, observou-se um ângulo de fase maior (-20 graus) entre 0,1 e 0,01 Hz de frequência, para o arranjo de microeletrodos com 1 janela o que revela a maior dificuldade na transferência de carga numa menor área exposta.

Figura 4.35 Comparação diagramas de Nyquist para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 e 25 janelas em biodiesel de boa qualidade

Figura 4.36. Comparação diagramas de Bode para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 e 25 janelas em biodiesel de boa qualidade.

Foram realizados ensaios de impedância eletroquímica em biodiesel de duas qualidades diferentes para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 e 25 janelas, assim como os ensaios realizados com os arranjos de microeletrodos de cobre.

Nos diagramas de Nyquist (Figura 4.37 e Figura 4.38) observa-se, nos dois arranjos, uma diminuição da impedância para o biodiesel degradado em toda a faixa de frequência. A diminuição da impedância era esperada devido ao aumento na condutividade do biodiesel degradado. Novamente, observa-se que o segundo arco começa a aparecer para as duas qualidades de biodiesel a partir de aproximadamente 0,4 Hz de frequência para os dois tipos de arranjo (1 e 25 janelas). Estes resultados seguem a mesma tendência dos resultados obtidos para os arranjos de microeletrodos de cobre em biodiesel de duas qualidades diferentes, apresentados anteriormente.

Figura 4.37. Diagrama de Nyquist para o arranjo de microeletrodos de aço inoxidável com 1 janela em biodiesel de duas qualidades.

Figura 4.38. Diagrama de Nyquist para o arranjo de microeletrodos de aço inoxidável com 25 janelas em biodiesel de duas qualidades.

Nos diagramas de Bode para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 e 25 janelas em biodiesel de duas qualidades (Figura 4.39 e Figura 4.40) observa-se que a segunda constante de tempo nas baixas frequências é menos pronunciada para o biodiesel degradado nos dois arranjos de microeletrodos. Também observa-se que em torno de 0,1 Hz o ângulo de fase foi maior (-20 graus) para o arranjo de microeletrodos com 1 janela em biodiesel de boa qualidade, igual ao que aconteceu com os arranjos de microeletrodos de cobre com 16 janelas (Figura 4.26). Igualmente para o arranjo de microeletrodos de aço inoxidável com 25 janelas em biodiesel de boa qualidade, o ângulo de fase foi maior (-10 graus) em 0,1 Hz em relação ao biodiesel degradado. Este resultado é igual ao obtido para o arranjo de microeletrodos de cobre com 25 janelas em biodiesel de boa qualidade apresentado anteriormente (Figura 4.27).

Figura 4.39. Diagrama de Bode para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 1 janela para duas qualidades de biodiesel.

Figura 4.40. Diagrama de Bode para os arranjos de microeletrodos de aço inoxidável com 25 janelas em duas qualidades de biodiesel.

Inicialmente o objetivo era comparar os resultados de impedância em biodiesel de boa qualidade para dois arranjos de microeletrodos de cobre e aço inoxidável de igual área exposta. Infelizmente, como não foi possível caracterizar a área exposta nos arranjos de aço inoxidável é difícil garantir que as conclusões obtidas desta comparação sejam confiáveis, já que foi corroborado que a resposta em baixa frequência muda com a área exposta no arranjo de microeletrodos para os dois metais. Assim, para poder comparar estas respostas, necessariamente é preciso ter a mesma área exposta em cada um dos arranjos de diferentes metais.

Durante a realização deste trabalho foi observado que as principais variáveis que podem influenciar na qualidade dos arranjos de microeletrodos construídos por técnicas de fotolitografia onde o metal é a base do arranjo, tem-se a resistência à corrosão do metal, o coeficiente de dilatação térmica do metal, a resistência à deformação mecânica e o grau de pureza do metal.

Um metal com pouca resistência à corrosão pode corroer no processo de fabricação dos microeletrodos e apresentar impurezas na superfície do metal que vão afetar a aderência entre o isolante e o metal, além de que estas impurezas também podem ficar presentes nas janelas dos microeletrodos. Os corpos de prova de aço inoxidável e cobre, foram polidos com pó de diamante até 1 μm , apresentando uma superfície livre de riscos ou produtos de corrosão, antes de serem entregues ao laboratório de microeletrônica. Contudo na Figura 4.41 pode-se observar que a superfície do metal às vezes pode ser alterada no processo de fabricação do arranjo de microeletrodos podendo manchar a superfície do metal (Figura 4.41a) e as vezes até mudar sua coloração (Figura 4.41b). Esta mudança na aparência da superfície do metal foi só observada nos microeletrodos de cobre. No presente trabalho, os resultados reportados foram obtidos com arranjos de microeletrodos de cobre que não apresentavam mudanças tão dramáticas na sua superfície (Figura 4.41c e Figura 4.41d)

Figura 4.41. Arranjos de microeletrodos de cobre de diferentes lotes de fabricação.

Outro fator observado durante a realização do presente trabalho foi a presença repentina de trincas no isolante do arranjo com o passar do tempo. Como o cobre foi o primeiro metal empregado nos estudos com arranjos de microeletrodos, foi neste metal observado simultaneamente estas mudanças no isolante. Isto não foi observado em todas as amostras, apenas observou-se em amostras que passaram muito tempo após terem sido fabricadas. Uma possível explicação pode ser devido às mudanças na temperatura por fatores climáticos durante os meses de inverno e verão, fazendo que o metal se dilatasse ou comprimisse, o que facilita a aparição de trincas no isolante.

A presença de impurezas no metal também pode causar pontos de quebra no isolante, já que no processo de fabricação dos arranjos, o metal é exposto a diferentes temperaturas e processos físicos e químicos que podem facilitar a separação das impurezas na matriz do metal, levando à quebra do isolante. No presente trabalho,

foram fabricados arranjos de microeletrodos com duas chapas de cobre grau eletrolítico compradas de diferentes distribuidores. No entanto, uma delas apresentou problemas quando era depositado o isolante, pois ele quebrava facilmente e apresentava muitos defeitos na sua superfície (Figura 4.41a e Figura 4.41b). Foram feitas análises no metal para avaliar o grau de pureza (resultados não apresentados) e efetivamente ele apresentava a composição de um cobre eletrolítico, mas aparentemente tinha diferenças na microestrutura que afetavam a forma como o metal respondia ao processo de fabricação dos microeletrodos. Desta forma, não foi possível empregar esta chapa de cobre na fabricação dos microeletrodos e por isso foi necessário reutilizar os corpos de prova (mediante lixamento e polimento) antigos, feitos com outra chapa de cobre eletrolítico que não apresentou problemas na fabricação dos microeletrodos.

Finalmente, a resistência mecânica do metal pode afetar a qualidade dos arranjos de microeletrodos. No caso das chapas de cobre notou-se que por ser um metal mais mole ele podia se deformar mais facilmente que o aço inoxidável e conforme as peças eram reutilizadas elas ficavam mais finas e entortavam mais facilmente. Se o metal sofre um esforço mecânico, pode gerar trincas no isolante e afetar a qualidade do arranjo de microeletrodos.

4.6.3 Retratando os dados obtidos com os microeletrodos clássicos de cobre.

Devido à confiabilidade que se teve ao analisar os dados de impedância sem multiplicá-los pela área, decidiu-se retratar os dados obtidos no início do trabalho, com os microeletrodos clássicos de cobre para corroborar que as conclusões tiradas com eles estavam corretas.

Na Figura 4.42 são apresentadas as mudanças no módulo de impedância em toda a faixa de frequência para o microeletrodo clássico de cobre em biodiesel de boa qualidade e em biodiesel degradado. Pode-se constatar que o módulo de impedância diminuiu no biodiesel degradado. Estes resultados apresentam o mesmo comportamento observado na Figura 4.24 com os arranjos de microeletrodos de cobre com 1 e 25 janelas nas duas qualidades diferentes de biodiesel. Ao analisar a ordem de

grandeza do módulo de impedância observa-se um valor em torno de 10^{-9} - 10^{-10} (Ω), que é a mesma obtida com os arranjos de microeletrodos de cobre de diferente área exposta. Assim, percebe-se que o uso dos microeletrodos clássicos possibilita avaliar a resposta do metal em contato com o biodiesel sem passar pelo caminho penoso do controle dos defeitos quando se trabalha com os arranjos de microeletrodos.

Figura 4.42. Módulo de impedância vs frequência para o microeletrodo clássico de cobre (diâmetro de 25 μ m) em duas qualidades diferentes de biodiesel, com os dados brutos.

5 CONCLUSÕES

O cobre apresenta maior velocidade de corrosão em comparação com o aço inoxidável nos ensaios gravimétricos, em todas as condições de exposição do metal.

O teor de água, a estabilidade oxidativa e a viscosidade são propriedades físico-químicas que tem mudanças significativas em seus valores quando o biodiesel é degradado.

A construção de microeletrodos clássicos é barata e fácil de fazer no laboratório, mas sua aplicação em meios altamente resistivos como o biodiesel requer equipamentos sofisticados que consigam detectar valores de correntes muito baixas, da ordem de 10^{-8} - 10^{-9} A.

A construção de arranjos de microeletrodos mediante a técnica de fotolitografia para ter aplicações na quantificação da corrosividade de um meio para um metal precisa ser melhorada. Variáveis como o tipo de metal, grau de pureza, resistência mecânica e constante de dilatação térmica, podem influenciar na qualidade dos arranjos de microeletrodos quando eles são construídos empregando o metal como a matriz do arranjo.

Foi demonstrado mediante a construção de arranjos de microeletrodos que é possível aumentar a corrente registrada para um só microeletrodo clássico do mesmo metal e que este aumento é diretamente proporcional ao número de janelas no arranjo.

Os resultados de impedância revelaram a a resposta da interface biodiesel/metal ao utilizar os microeletrodos clássicos e os arranjos de microeletrodos, provando que é uma técnica promissora para avaliar a corrosividade dos metais em meios altamente resisitivos como o biodiesel.

Nos arranjos de microeletrodos para os dois metais e nas duas qualidades de biodiesel verificou-se a resposta da interface metal/biodiesel a partir de 0,6 Hz de frequência.

A construção dos arranjos de microeletrodos não representou uma melhoria na resposta obtida com os microeletrodos clássicos. Portanto, a corrosividade dos metais em meios altamente resisitivos pode ser estudada empregando microeletrodos clássicos.

Uma forma confiável e barata de caracterizar microeletrodos clássicos e na forma de arranjos é pela voltametria cíclica.

Outra forma rápida de caracterizar arranjos de microeletrodos é mediante a deposição de um metal e posterior análise por microscopia eletrônica de varredura. Infelizmente esta técnica, além de ser custosa é uma técnica de avaliação qualitativa e não quantitativa como a voltametria.

Devido à alta possibilidade de introduzir erros na determinação da área exposta em função de defeitos que surgem durante a fabricação de microeletrodos clássicos e de arranjos de microelétrodos, é melhor trabalhar sempre com os dados brutos, sem corrigí-los pela área.

Para a análise dos resultados de impedância é preciso estabelecer parâmetros que possam ser usados como referência. Como por exemplo avaliar o mesmo metal em biodiesel de duas qualidades diferentes (boa qualidade e degradado) ou usar para a mesma qualidade de biodiesel dois metais diferentes (um ativo e outro inerte no meio).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É importante continuar os estudos para avaliar a corrosividade do biodiesel frente a diferentes metais empregando microeletrodos clássicos de diferentes metais e diferentes diâmetros que são menos propensos a apresentar defeitos e cuja resposta é muito semelhante à dos arranjos de microeletrodos.

Alternativamente, é preciso otimizar o processo de fabricação dos arranjos de microeletrodos e avaliar se é possível obter bons resultados empregando outro método de fabricação de arranjos de microeletrodos, que seja mais simples e isentos de defeitos.

7 REFERÊNCIAS

AGARWAL, A. K. **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines**. Progress in Energy and Combustion Science, p. 233-271, 2007.

ANP- Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=6637).

Acesso em: 6 de Junho de 2012.

AQUINO, I. P.; HERNANDEZ, R.P.B.; CHICOMA, D.L.; PINTO, H.P.F.; AOIKI, I.V. **Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass**. Fuel, v. 102, p. 795-807, 2012.

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

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G1**: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, 2011.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G31**: Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445 - 12**: Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), 2006

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D664 - 11a**: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2009.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304-07**: Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2007.

ATABANI, A.E.; SOLITONGA, A.S.; BADRUDDIN, I.A.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. **A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resourced an its characteristics**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 2070-2093, 2012.

AVNER, S. H. **Introduction to physical metallurgy**. New York: Mc Graw Hill, 1974.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and applications**. 2^a. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

BENI, V.; ARRIGAN, D. M. W. **Microelectrode arrays and microfabricated devices in electrochemical stripping analysis**. Current Analytical Chemistry, v. 4, p. 229-241, 2008.

BERDUQUE, A.; LANYON, Y.H.; BENI, V.; HERZOG, G.; WATSON, Y.E.; RODGERS, K.; STAM, F.; ALDERMAN, J.; ARRIGAM, D.W.M. **Voltammetric characterisation of silicon-based microeletrode arrays and their application to merdury-free stripping voltammetry of copper ions**. Talanta, v. 71, p. 1022-1030, 2007.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. **Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study**. Bioresource Technology, v. 100, n. 7, p. 2234-2239, 2009.

BROSSIA, C. S.; SHIFLER, D. A. **Organic Liquids**. In: ASTM- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *Corrosion test and standards manual*. Cap. 38, 2005.

CAVALCANTI, E. H. S.; TOMACHUK, C.R.; ARAÚJO, F. DEL VALLE L.; FERRAZ, O. B. Controle da estabilidade oxidativa de biodiesel de soja através de mistura de aditivos antioxidantes. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia Biodiesel, Brasília, 2007.

CHERCHIRLIAN, S.; EICHNER, P.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; MAZILLE, H. **A specific aspect of impedance measurements in low conductivity media. Artefacts and their interpretations**. Electrochimica Acta, v. 35, p. 1125-1131, 1990.

CHING, S.; DUDEK, R.; TABET, E. **Cyclic voltammetry with ultramicroelectrodes**. Journal of Chemical Education v.71, n.7, p.602, 1994.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

CURSARU, D.L.; BRANOIU, G.; RAMADAN, I.; MICULESCU, F. **Degradation of automotive materials upon exposure to sunflower biodiesel**. Industrial Crops and Products, v. 54, p. 149-158, 2014.

CURSARU, D.; MIHAI, S.; **Corrosion behaviour of automotive materials in biodiesel from sunflower oil**. Revista de Chimie, v.63, n.9, p.945-949,2012.

DANTAS, M B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F. C.; Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Milho: Conversão em Ésteres Etílicos e Caracterização Físico-Química. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2006.

DE OLIVEIRA, P. C.; BERTAZZOLI, R. **Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: uso de microeletrodos para minimizar a queda ôhmica**. Química Nova, v. 2, n. 34, p. 325-329, 2011.

DEMIRBAS, A. Biodiesel A realistic fuel alternative for diesel engines. 1a. ed. Trabzon: Springer, 2010.

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

DINIZ, J. A. CCS UNICAMP. Centro de Componentes Semicondutores (CCS). Disponível em: <http://www.ccs.unicamp.br/download/ServicoFotogravacao.pdf>. Acesso em: 4 de outubro de 2013.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; VECHIATTO, W. W. D. **The influence of BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel)**. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, v. 18, n. 2, 2007.

DOS SANTOS, R. E. DSIF Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica. Página do DSIF. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf>. Acesso em: 21 de fevereiro de 2014.

DROGOWAKA, M.; BROSSARD, L.; MENARD, W. **Anodic copper dissolution in the presence of Cl⁻ ions at pH 12**. Corrosion, v. 43, n. 9, p. 549-552, 1987.

DUNN, R. O. **Antioxidants for improving storage stability of biodiesel**. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 2, n. 4, p. 304-318, 2008.

EICHENBERGER, G.C.D.; SILVA, L.A.; CHIERICATO, G.; COIMBRA, N.C. **Analysis of the performance of microelectrodes by cyclic and differential pulse voltammetry techniques**. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, v. 38, p. 315-319, 1995.

FAIDI, S. E.; SCANTLEBURY, J. D. **The limitations of the electrochemical impedance technique in the study of electrode reactions occurring in low conductivity media**. Journal Electrochemical Society, v. 134, n. 4, p. 990-995, 1989.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. **Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials**. Fuel Process Technology, n. 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.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. **Degradation of automotive materials in palm biodiesel**. Energy, v. 40, p. 76-83, 2012.

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

FERNANDO, S; KARRA, P; HERNANDEZ, R; KUMAR, S.J. **Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality**. Energy, v. 32, p. 844-851, 2007.

FORSTER, R. J.; KEYES, T. E. Behavior of ultramicroelectrodes. In: ZOSKI, C. G. Handbook of electrochemistry. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Cap. 6, p. 155-171.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Review: Biodiesel fuel production by transesterification of oil**. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.

GAMRY. Gamry. Gamry.com, 2005. Disponivel em: <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. Acesso em: 3 de junio de 2014.

GUI, F.; SRIDHAR, N. **Conducting electrochemical measurements in fuel-grade ethanol using microelectrodes**. Corrosion, v. 66, n. 4, p. 1-8, 2010.

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

HASEEB, A.S.M.A; SIA, S.Y.; FAZAL, M.A.; MASJUKI, H.H. **Effect of temperature on tribological properties of palm biodiesel**. Energy, v. 35, p. 1460-1464, 2010 b.

HU, E.; XU, Y.; HU, X.; PAN, L.; JIANG, S. **Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapessed oli and methanol**. Renewable Energy, v. 37, p. 371-378, 2012.

IZUTSU K. **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ISBNs: 3-527-30516-5 (Hardback); 3-527-60065-5 (Electronic). 2002

JAFARI, H.; IDRIS, M.H.; OURDJINI, A.; RAHIMI, H.; GHOBADIAN, B. **Effect of ethanol as gasoline additive on vehicle fuel delivery system corrosion**. Materials and Corrosion, v. 61, p. 432-440, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. **Effect of metal contaminants and antioxidants on the storage stability of Jathropa curcas biodiesel.** Fuel, v. 109, p. 379-383, 2013.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. **Influence of different factors on the stability of biodiesel: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 30, p. 154-163, 2014.

KAPILAN, N.; ASHOK BABU, T. P.; REDDY, R. P. **Technical aspects of biodiesel and its oxidation stability.** International Journal of Chemical Technology Research, v. 1, n. 2, p. 278-282, 2009.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. **Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends.** Fuel, v. 89, n. 9, p. 2483-2489, 2010.

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.

KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. **Impedance measurements on cement paste.** Cement and Concrete Research, v. 27, n. 8, p. 1191-1201, 1997.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.** Fuel Processing Technology, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. **Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air.** European Journal of Lipid Science and Technology, v. 108, p. 493-500, 2006.

KNOTHE, G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability.** Fuel Processing Technology, n. 88, p. 669-677, 2007.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, P.L. Manual do biodiesel. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

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, v. 84, p. 1059-1065, 2005.

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

LME- Laboratorio de Microeletrônica da Escola Politecnica da USP. Disponível em: http://www.lme.usp.br/servicos.php?serv_id=1. Acesso em: 4 de outubro de 2013.

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

LVOVICH, V. F.; SMIECHOWSKI, M. F. **AC impedance characterization of highly resistive media using four- electrode electrochemical cells**. The Society for solid-state and electrochemical science and technology, v. 25, n. 32, p.1-25, 2010.

MANKOWSKI, G.; DUTHIL, J. P.; GIUSTIT, A. **The pit morphology on copper in chloride and sulphate containing solutions**. Corrosion Science, v. 39, p. 27-42, 1997.

MASLIKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC. Santa Catarina, p. 98, ?.

MICHAEL, C. A.; WIGHTMAN, M. R. Microelectrodes. In: _____ **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry**. New York: Dekker, 1996. p. 367-402.

MOLENA, C. **Avaliação da corrosividade do etanol combustível utilizando arranjo de microeletrodos**. 2012. 70 p. Tese (Mestrado) Universidade de Campinas. Campinas, 02 de março de 2012. pdf.

MONTENEGRO, M. I.; QEIRÒS, M. A.; DASCHBACH, J. L. In: _____ **Microeletrodes: theory and applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 497 p. 1991.

MORF, E. W.; ROOIJ, F. N. **Performance of amperometric sensors based on multiple microeletrode arrays**. Sensors and Actuators, p. 538-541, 1997.

NABI, M. N.; RAHMAN, M. M.; AKHTER, M. S. **Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions**. Applied Thermal Energy, n. 29, p. 2265-2270, 2009.

NOGUEIRA, L. A. H. **Does biodiesel makes sense?**. Energy, v. 36, p. 3659-3666, 2011.

NOROUZI, S.; ESLAMI, F.; WYSZYNSKI, M.L.; TSOLAKIS, A. **Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper**. Fuel Processing Technology, v. 104, p. 204-210, 2012.

OGAWA, T.; KAJIYA, S.; OHSHIMA, A. **Analysis of the deterioration of Nylon-66 immersed in GTL Diesel fuel Part 2. Analysis of Model fuel and Nylon before and after immersion**. [S.I.]. 2006 (technical paper).

PACHECO, F. W. et al. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos**. Revista virtual de Química, v. 5, n. 4, p. 513-537, 2013.

PAIXÃO, R. L. C. T.; CARDOSO, L. J.; BERTOTTI, M. **The use of a copper microelectrode to measure the ethanol content in gasohol samples**. Fuel, v. 86, p. 1185-1191, 2007.

PANOSSIAN, Z. Apostila de eletrodeposição. São Paulo: IPT, 2013. 155 p. Apostila para a disciplina de pós graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PMT 5742- Mecanismos de eletrodeposição de materiais.

PARENTE, E. J. S. **BIODIESEL – Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Primeira edição, Tecbio, Fortaleza, 2003. 68p.

PARK, I.J.; NAM, T.H.; KIM, J.H.; KIM, J.G. **Evaluation of corrosion characteristics of aluminum alloys in the bio-ethanol gasoline blended fuel by 2-electrode electrochemical impedance spectroscopy**. Fuel, v. 126, p. 26-31, 2014.

PASCOINELLI, A. T. **Avaliação da corrosividade do biodiesel empregando técnicas eletroquímicas juntamente com o uso de microcélula e microeletrodos**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 61. 2013. Relatório final de projeto de iniciação científica (PIBIC/CNPq/USP)

PEIXOTO, N.; PERES, H.; RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J. Matrizes de microeletrodos para medidas fisiologicas. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Biomedica. Ilha de Santa Catarina. 2000. p. 1-6.

PEREIRA, D. N. L.; TAVARES, S. D. A. L. Agência Nacional de Petróleo. Disponível em:

<http://www.anp.gov.br/?pg=65538&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1366220019649>. Acesso em: 10 Fevereiro 2014.

PEREIRA, R. L.; THOMAS, K. K.; KURUNCZI, D. A. **Biodiesel- Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, 2003.

PETROBIO. Biodiesel: Aspectos actuais e viabilidade de aplicação. Industrias e comercio de equipamentos e processos para biodiesel Ltda. Disponível em: <http://www.cote.com.br/biodiesel/Biodiesel%20-%20Aspectos%20-%20Gerais.pdf>.

Acesso em : 12 de outubro de 2004.

PROC, K.; MCCROMICK, R.L.; CHANDLER, K.; BUCHHOLZ, B. **Operating experience and teardown analysis for engines operated on biodiesel blends (B20)**. SAE Commercial Vehicle Engineering Conference. Illinois. 2005. p. 12.

PULLEN, J.; SAEED, K. **An overview of biodiesel oxidation stability**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, n. 16, p. 5924-5950, 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z.; PIMENTA, G. S. **Estudos de corrosão em meio etanol**. In: Intercorr- Abraco 2010, Anais. Fortaleza: 2010.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. **Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel**. Energy, n. 34, p. 1271-1275, 2009.

SGROI, M.; BOLLITO, G.; SARACCO, G.; SPECCHIA, S. **BIOFEAT: Biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit. Study of the feed system.** Journal of Power Sources, v. 149, p. 8-14, 2005.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. **Advancements in development and characterization of biodiesel:** A review. Fuel, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

SILVA, M. A. F.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, A. M. **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante.** Química Nova, v. 22, p. 94-102, 1999.

SILVA, S.M.; ALVES, C.R.; CORREIA, A.N.; MARTINS, R.M.; NOBRE, A.L.R.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A. **Ultramicroelectrodes. Parte II: Construção e aplicações.** Química Nova, v. 21, n. 1, p. 78-85, 1998.

SINGH, S. P.; SINGH, D. **Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, n. 14, p. 200-216, 2010.

STROMBERG, N.; SARAMAT, A.; ERIKSSON, H. **Biodiesel degradation rate after refueling.** Fuel, v. 105, p. 301-305, 2013.

STULIK, K.; AMATORE, C.; HOLUB, K.; MARECEK, V.; KUTNER, W. **Microelectrodes. Definitions, characterization and applications.** Pure and Applied Chemistry, v. 72, n. 8, p. 1483-1492, 2000.

SZUNERITS, S.; THOUIN, L. Microeletrode Arrays. In: ZOSKI, C. Handbook of Electrochemistry. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 391-428.

TANAKA, D. K.; WOLYNEC, S. Corrosão de metais pelos alcoóis: revisão bibliográfica. In: Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool. Rio de Janeiro: [s.n.]. 1983.

TORSNER, E. **Solving corrosion problems in biofuels industry.** Corrosion Engineering, Science and Technology, v. 45, n. 1, p. 42-48, 2010.

WAYNICK, J.A. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. U.S. Energy Department. Golden, p. 51. 2005. (NREL/TP-540-39096).

WIGHTMAN, R. M.; WIPF, O. D. Voltammetry at ultramicroelectrodes. In: _____
Electroanalytical chemistry. Bard A.J., 1989. p. 267-353.

YAAKOB, Z; NARAYANAN, B.N; PADIKKAPARAMBIL, S; UNNI, S. K; M.P., AKBAR **A review on the stability of biodiesel**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 35, p. 136-153, 2014.