ISABELLA PACIFICO AQUINO

**Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas
Gravimétricas e Eletroquímicas**

São Paulo

2012

ISABELLA PACIFICO AQUINO

**Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas
Gravimétricas e Eletroquímicas**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do Título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

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

São Paulo

2012

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

São Paulo, 20 de março de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Aquino. Isabella Pacifico

Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas / I.P. Aquino. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012.

243 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Biodiesel 2. Corrosão 3. EIE 4. Testes de imersão 5. Degradação 6. Transesterificação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Aos meus amores, Ju e Clara.

Amor eterno!!!

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki pela amizade, orientação e incentivo, que foram essenciais não somente para o desenvolvimento deste trabalho como também para o desenvolvimento da minha formação.

Ao meu marido pelo incentivo contínuo, colaboração, companheirismo e grande paciência.

À minha querida filha por cada sorriso, amor e alegria.

Aos meus pais pela dedicação, amor, carinho, incentivo e por tudo que fizeram por mim em toda minha vida. A minha avó Helena por todo apoio e carinho.

À minha irmã Ornella pela amizade, força e incentivo contínuo.

Aos demais familiares pelo apoio e constante torcida.

Ao Prof. Dr. Hercílio e Profa. Dra. Isabel pela força, dedicação, amizade e todos os conhecimentos transmitidos durante o trabalho.

Aos meus amigos da USP (LEC), especialmente Rocio, Fernando, Jean e Cristiane, agradeço por toda ajuda no laboratório e pela grande amizade. Em destaque, minha amiga-irmã Vera Rosa, agradeço a grande amizade, força e colaboração nos últimos cinco anos. Agradeço a esses amigos por tudo que vivemos juntos, pelos momentos felizes, por nossas risadas e companheirismo durante os momentos conturbados.

À Teresa pela amizade, carinho, dedicação e grande colaboração no laboratório. Ao Antonio Carlos pelo apoio no laboratório.

Ao grupo de amigos (Avarentos), especialmente Marcelo, Andréia e Lívia, que realmente entendem o verdadeiro sentido da palavra avaré, que torceram e apoiaram a minha dedicação durante todo trabalho.

Agradeço também À família Tonidandel pela grande amizade.

Aos professores do bloco 18, especialmente ao Prof. Dr. Neiva pela coloboração.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia, especialmente Elizete, Alexandre e Graça pelo auxílio prestado.

Ao Dennins Chicoma pela realização das análises Raman. Ao Herbert Favaro pela realização das análises de Fluorescência de Raios-X.

Ao Departamento de Engenharia Química, instituição em que este trabalho foi desenvolvido. Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e também Departamento de Minas e de Petróleo pelo auxílio concedido na realização de alguns ensaios necessários para o trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

RESUMO

AQUINO, I. P. **Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas**. 2012. 243 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

A corrosão provocada pelo biodiesel é um problema relevante associado à incompatibilidade do biodiesel com diversos materiais metálicos e poliméricos, sendo de suma importância quanto à durabilidade dos motores automotivos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a corrosividade do biodiesel sobre os metais presentes no circuito de combustível dos motores que trabalham segundo o ciclo diesel aplicando técnicas gravimétricas e eletroquímicas. Todos os ensaios foram realizados em biodiesel puro obtido pela reação de transesterificação do óleo de soja refinado com etanol na presença de um catalisador alcalino. Foi avaliada a influência de dois métodos de purificação na corrosividade do biodiesel. A corrosividade do biodiesel e a degradação após contato com os íons metálicos foram avaliadas bem como em função da incidência de luz natural, temperatura e disponibilidade de oxigênio. Os resultados foram comparados com um biodiesel comercial fornecido pela Petrobrás. Ensaio de perda de massa segundo as normas ASTM G1 e ASTM G31 foram realizados para determinar a taxa de corrosão para cada metal nas diferentes condições de incidência de luz e temperatura. Na caracterização eletroquímica foi empregada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar o comportamento de corrosão dos metais em contato com o biodiesel puro, sem adição de eletrólito suporte. A qualidade do biodiesel e a degradação após contato com metais foram avaliadas pelas medidas do teor de água, teor de ácidos livres, viscosidade e estabilidade à oxidação a 110 °C. Além disso, foram empregadas na caracterização química do biodiesel a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas, a espectroscopia vibracional Raman e a fluorescência de Raios-X. Alguns produtos de corrosão foram caracterizados por difração de Raios-X. Os resultados dos testes de imersão segundo ASTM G1 mostraram que a perda de espessura é levemente maior quando há incidência de luz e estes valores diminuem significativamente quando o biodiesel é exposto à alta temperatura em atmosfera natural de oxigênio. A inibição da corrosão provocada em temperatura mais elevada quando o biodiesel é exposto em atmosfera natural de oxigênio deve-se à redução da solubilidade de oxigênio no

biodiesel provocada pela temperatura mais elevada. Os resultados dos testes segundo a ASTM G31 indicaram que o borbulhamento de ar que favorece a reposição constante de oxigênio no meio, favorece o aumento da velocidade de corrosão, afetando principalmente os metais parcial ou totalmente imersos em biodiesel. Os testes de imersão realizados nas diferentes condições de luz, temperatura e oxigênio permitiram concluir que a corrosividade do biodiesel e a resistência à corrosão apresentada pelos metais dependem de um conjunto de variáveis os quais incluem a composição do biodiesel (matéria prima empregada na sua obtenção), grau de purificação do biodiesel somado ao efeito provocado pelo conjunto de fatores externos, tais como, incidência da luz, calor, presença de íons metálicos e oxigênio. Os ensaios eletroquímicos por espectroscopia de impedância eletroquímica permitiram usar uma célula de condutividade com eletrodos de platina como sensor da qualidade do biodiesel, mas os resultados com dois eletrodos iguais e com grande área não permitiram quantificar a corrosividade do biodiesel, apenas a qualidade do biodiesel. Os poucos resultados com microeletrodo de platina indicaram a possibilidade de uso dessa técnica para avaliar os fenômenos na interface metal/biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação, corrosão, degradação, testes de imersão, espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

AQUINO, I. P. **Evaluation of Biodiesel Corrosiveness by gravimetric and electrochemical techniques**. 2012. 243 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Corrosion caused by biodiesel is a relevant issue regarding the problem of biodiesel compatibility with various metallic and polymeric materials, which is extremely important to assure durability of engines. The objective of this study was to evaluate the corrosiveness of the biodiesel on the metals commonly encountered in the automotive fuel system in diesel engine by gravimetric and electrochemical techniques. The influence of two purification methods was investigated. The biodiesel corrosiveness and degradations after the contact with metallic ions were also evaluated in relation to the influence of natural light incidence, temperature and oxygen availability. The results were compared with a commercial biodiesel supplied by Petrobras. Immersion tests according to ASTM G1 and ASTM G31 standards were performed to determine the corrosion rate for each metal at different conditions. The electrochemical characterization was performed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to evaluate the metals corrosion behavior in contact with pure biodiesel, without addition of supporting electrolyte. The biodiesel quality and degradation after contact with metals were evaluated by assessing water content, viscosity and oxidation stability at 110 °C. In addition, the vibrational Raman spectroscopy and X-ray fluorescence were also performed. Some of the corrosion products were characterized by X-ray diffraction. The results of ASTM G1 tests showed that the thickness loss for metals determined at room temperature is slightly higher when there is light incidence and these values significantly decrease for the highest temperature at low availability of oxygen. The main conclusion is that the significant reduction in corrosion rate when the biodiesel is exposed to high temperature (heat) in a natural atmosphere of oxygen (ASTM G1) should be assigned to the impressive decrease of oxygen solubility caused by high temperature. The results of ASTM G31 tests indicated that air bubbling along with higher temperature affects mostly partial or totally immersed samples. The increase of corrosion rate evidenced by the weight loss measurements according to ASTM

G31 for different metals is attributed to the effect of high concentration of dissolved oxygen. The immersion tests showed that biodiesel corrosiveness as well as corrosion resistance presented by metals depends on a set of variables including composition (dependent on feedstock), biodiesel purity summed to external factors like incidence of light, heat, oxygen and presence of metallic ions. The degradation of biodiesel is strongly affected by heat, light and presence of metallic ions as evidenced by the increase in water content and viscosity as reduction in induction period and Raman peaks intensity decrease for assigned double bonds. The electrochemical characterization by EIS allowed finding that a classical conductivity cell can be used as an interesting quality of sensor for biodiesel quality, but the results with two similar electrodes and big exposed area could not evaluate the biodiesel corrosiveness. The potentiostatic tests performed for copper and carbon steel indicated that it is possible to evaluate both metals corrosion behavior in biodiesel and this is promising technique for this purpose and needs deeper investigation. The few results with a platinum microelectrode have indicated the possibility of using the technique to assess the metal/biodiesel interface phenomena.

Keywords: Biodiesel, transesterification, corrosion, degradation, immersion tests, electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Evolução dos biocombustíveis no Brasil (ANP, 2011).....	33
Figura 2.2 – Representação da reação de transesterificação de um triglicerídeo (CAMARGOS, 2005).	38
Figura 2.3 – Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel (PARENTE, 2003; HOLANDA, 2003).....	40
Figura 2.4 – Esquema geral da reação de auto-oxidação (Fonte:RANCIDEZ OXIDATIVA EM ALIMENTOS).....	53
Figura 2.5 – Esquema do método Rancimat (SANTOS, 2008).	63
Figura 2.6 – Determinação do período de indução segundo método Rancimat (CAVALCANTI et al., 2007).....	64
Figura 2.7 – Representação genérica de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode (AOKI; de MELO, 2009).	86
Figura 2.8 – Circuito equivalente (circuito de Randles) do sistema metal/solução....	87
Figura 3.1 – Esquema do aparato utilizado na reação de obtenção de biodiesel.	88
Figura 3.2 – Fluxograma da metodologia de obtenção, purificação e desumidificação do biodiesel de soja etílico.	91
Figura 3.3 – Equipamento de titulação automática modelo T50 da marca Metler Toledo para determinação do índice de acidez.....	94
Figura 3.4 – Equipamento de Karl Fisher Coulométrico modelo C20 da marca Metler Toledo para determinação do teor de água.....	95
Figura 3.5 – Equipamento Rancimat modelo 843 da Marca Metrohm para determinação da estabilidade oxidativa a 110 °C.....	96

Figura 3.6 – Viscosímetro Tamson modelo TV 4000.	97
Figura 3.7 – Ensaio de perda de massa segundo ASTM G1.	101
Figura 3.8 – Célula usada para os ensaios de perda de massa segundo a norma ASTM G31. (a) desenho dos componentes da célula: 1) suporte de teflon, 2) célula de vidro pirex e 3) borbulhadores. (b) desenho da celula após montagem do ensaio ASTM G31, c) foto dos componentes da célula e d) foto da célula montada.	104
Figura 3.9 – Estudo dos arranjos de células e condições dos ensaios de impedância eletroquímica em biodiesel.	105
Figura 3.10 – Representação esquemática da célula de três eletrodos.	106
Figura 3.11 – Desenho da célula de dois eletrodos de platina paralelos entre si, permitindo variação da distância entre os eletrodos. (a) Eletrodo de trabalho de platina. (b) Contra-eletrodo de platina ligado em curto-circuitamento aos terminais do contra-eletrodo e eletrodo de referência do potenciostato.	108
Figura 3.12 – Desenho da célula do condutivímetro de constante $\kappa=0,11$	109
Figura 3.13 – Desenho da célula de dois eletrodos de grande área para estudo da resistência à corrosão dos diferentes metais. (a) Eletrodo de trabalho e (b) Eletrodo ligado em curto-circuitamento aos terminais do eletrodo auxiliar e eletrodo de referência do potenciostato.	110
Figura 3.14 – Representação esquemática da célula de três eletrodos para ensaios com microeletrodo de trabalho de platina.	111
Figura 4.1 – Separação das fases. (a) Após a lavagem dos esteres etílicos com HCl 0,2 mol/L e (b) Após a lavagem dos esteres etílicos com H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L.	114
Figura 4.2 – Cromatograma dos ésteres etílicos após lavagem ácida (biodiesel etapa C). (a) Lavagem com HCl 0,2 mol/L e (b) Lavagem com H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L....	116
Figura 4.3 – Espectros na região infravermelho. (a) biodiesel purificado com HCl 0,2 mol/L (biodiesel etapa C); (b) biodiesel purificado com H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L (biodiesel etapa C); (c) Óleo de soja e (d) Biodiesel de soja de referência para comparação.	119

Figura 4.4 – Espectro Raman do biodiesel e do óleo de soja mostrando a ocorrência da reação de transesterificação. a) região entre 0-2500 cm^{-1} e b) região entre 2500 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}	127
Figura 4.5 – Banda de absorção característica Raman do grupo funcional OH. Comparação da intensidade de pico no decorrer das etapas de purificação.	128
Figura 4.6 – Perdas de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para os diferentes metais em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (purificação A) ou solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (purificação B) sem desumidificação (biodiesel etapa C). Ensaio com 17 dias de imersão.	130
Figura 4.7 – Aparência de algumas amostras metálicas após os ensaios gravimétricos segundo norma ASTM G1 em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem desumidificação. (a) cobre, (b) latão e (c) zinco.	131
Figura 4.8 – Aparência de algumas amostras metálicas após os ensaios gravimétricos segundo a norma ASTM G1 em biodiesel purificado com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L. (a) cobre, (b) latão e (c) zinco.	131
Figura 4.9 – Foto do biodiesel após os ensaios gravimétricos. (a) cobre, (b) latão e (c) zinco.....	132
Figura 4.10 – Perdas de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para os diferentes metais em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (purificação A) após etapa de desumidificação por aquecimento e tratamento com secante CaCl_2 (biodiesel etapa E).	133
Figura 4.11 – Comparação entre a perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para os diferentes metais em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (purificação A) com (biodiesel etapa E) e sem desumidificação (biodiesel etapa C).	134
Figura 4.12 – Comparação entre a perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para cobre e latão em biodiesel seguindo a norma ASTM G1 para 5 e 17 dias de imersão.....	136
Figura 4.13 – Comparação entre a perda de espessura para cobre, latão e zinco em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por	

aquecimento e adição de secante (biodiesel etapa E) após 5 dias de imersão segundo a norma ASTM G1.....138

Figura 4.14 – Produtos de corrosão formados na superfície do cobre após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de CaCl_2 (biodiesel etapa E). a) branco, b) com luz à temperatura ambiente, c) no escuro à temperatura ambiente e d) em estufa a 55 °C.141

Figura 4.15 – Produtos de corrosão formados na superfície do latão após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de CaCl_2 (biodiesel etapa E). a) branco, b) com luz à temperatura ambiente, c) no escuro à temperatura ambiente e d) em estufa a 55 °C.141

Figura 4.16 – Comparação entre a perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para cobre em biodiesel de soja com adição de CaCl_2 (biodiesel etapa E) e sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D) seguindo a norma ASTM G1 após 5 dias de imersão.143

Figura 4.17 – Comparação entre a perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para latão em biodiesel de soja com adição de CaCl_2 (biodiesel etapa E) e sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D) seguindo a norma ASTM G1 após 5 dias de imersão.143

Figura 4.18 – Produtos de corrosão formados na superfície do cobre após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D). a) branco, b) com luz à temperatura ambiente, c) no escuro à temperatura ambiente e d) em estufa a 55 °C.....145

Figura 4.19 – Produtos de corrosão formados na superfície do latão após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D). a) branco, b) com luz à temperatura ambiente, c) no escuro à temperatura ambiente e d) em estufa a 55 °C.....145

Figura 4.20 – Comparação da perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para cobre, latão e zinco em biodiesel comercial após 5 dias de imersão segundo a norma ASTM G1.	147
Figura 4.21 – Produtos de corrosão formados na superfície do cobre após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel comercial. a) com luz à temperatura ambiente, b) no escuro à temperatura ambiente e c) em estufa a 55 °C.	148
Figura 4.22 – Produtos de corrosão formados na superfície do latão após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel comercial. a) com luz à temperatura ambiente, b) no escuro à temperatura ambiente e c) em estufa a 55 °C.	148
Figura 4.23 – Teor de água das diferentes amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão nas diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel etílico de soja e (b) biodiesel comercial.	151
Figura 4.24 – Viscosidade das diferentes amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão nas diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel etílico de soja e (b) biodiesel comercial.	153
Figura 4.25 – Período de indução das diferentes amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão nas diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel etílico de soja e (b) biodiesel comercial.	156
Figura 4.26 – Teor de íons metálicos das diferentes amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão nas diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel etílico de soja e (b) biodiesel comercial.	158
Figura 4.27 – Espectros Raman do biodiesel após testes de imersão segundo norma ASTM G1 para cobre em diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel de soja e (b) biodiesel comercial. * Principais picos para seguir a oxidação ou degradação do biodiesel.	159
Figura 4.28 – Espectros Raman do biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L e desumidificado (Biodiesel etapa D) por aquecimento após testes de imersão	

segundo norma ASTM G1 para cobre e latão nas condições: (a) luz à temperatura ambiente, (b) escuro à temperatura ambiente e (c) escuro a 55°C (estufa). *
Principais picos para seguir a oxidação ou degradação do biodiesel. 161

Figura 4.29 – Espectros Raman do biodiesel comercial após testes de imersão segundo norma ASTM G1 para cobre e latão nas condições: (a) luz à temperatura ambiente, (b) escuro à temperatura ambiente e (c) escuro a 55°C (estufa). *
Principais picos para seguir a oxidação ou degradação do biodiesel. 162

Figura 4.30 – Comparação entre a perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para amostras de cobre e latão em biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento após 5 dias de imersão segundo norma ASTM G31 a 55 °C. 166

Figura 4.31 – Aspecto final das amostras de cobre após o teste de imersão em biodiesel de soja segundo a norma ASTM G31 a 55 °C (5 dias de imersão). (a) exposta ao vapor, (b) parcialmente imersa e (c) totalmente imersa. 167

Figura 4.32 – Aspecto final das amostras de latão após o teste de imersão em biodiesel de soja segundo a norma ASTM G31 a 55 °C (5 dias de imersão). (a) exposta ao vapor, (b) parcialmente imersa e (c) totalmente imersa. 167

Figura 4.33 – Comparação entre a perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para amostras de cobre e latão em biodiesel comercial após 5 dias de imersão segundo norma ASTM G31 a 55 °C. 168

Figura 4.34 – Aspecto final das amostras de cobre após o teste de imersão em biodiesel comercial segundo a norma ASTM G31 a 55 °C (5 dias de imersão). (a) exposta ao vapor, (b) parcialmente imersa e (c) totalmente imersa. 169

Figura 4.35 – Aspecto final das amostras de latão após o teste de imersão em biodiesel comercial segundo a norma ASTM G31 a 55 °C (5 dias de imersão). (a) exposta ao vapor, (b) parcialmente imersa e (c) totalmente imersa. 169

Figura 4.36 – Teor de água das amostras de biodiesel comercial após testes de imersão para cobre e latão segundo a norma ASTM G31 e ASTM G1 (escuro a 55°C). 170

Figura 4.37 – Viscosidade das amostras de biodiesel comercial após testes de imersão para cobre e latão segundo a norma ASTM G31 e ASTM G1 (escuro a 55°C).....	171
Figura 4.38 – Espectros Raman das amostras de biodiesel comercial após testes de imersão segundo norma ASTM G31 para cobre e latão (a) região entre 500 - 2000 cm^{-1} e (b) região entre 2500 - 3500 cm^{-1}	174
Figura 4.39 – Espectros Raman das amostras de biodiesel comercial após testes de imersão para latão segundo a norma ASTM G31 e ASTM G1 (escuro a 55 °C). (a) região entre 1800 – 400 cm^{-1} e (b) região de estiramento C-H.	175
Figura 4.40 – Espectros FTIR das amostras de biodiesel após testes de imersão para latão segundo a norma ASTM G31 e ASTM G1 (condição de escuro a 55 °C). (a) região entre 2000–400 cm^{-1} e (b) 2000–3400 cm^{-1}	176
Figura 4.41 – Produtos de corrosão formados na superfície do cobre após testes de imersão segundo ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L e desumidificado com e sem CaCl_2	180
Figura 4.42 – Produtos de corrosão formados na superfície do latão após testes de imersão segundo ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L. a) desumidificado por aquecimento e adição de CaCl_2 , b) desumidificado por aquecimento (sem CaCl_2), c) comparação com biodiesel comercial.....	181
Figura 4.43 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão de 24, 48 e 72h para as amostras metálicas em meio de biodiesel (biodiesel etapa C) purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (purificação A) . (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável, (c) alumínio, (d) cobre, (e) latão, (f) zinco e (g) níquel.....	185
Figura 4.44 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão de 24, 48 e 72h para as amostras metálicas em meio de biodiesel (biodiesel etapa C) purificado com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (purificação B). (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável, (c) alumínio, (d) cobre, (e) latão, (f) zinco e (g) níquel.....	187
Figura 4.45 – Diagramas de Nyquist para as amostras metálica em meio de biodiesel (biodiesel etapa C) purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (purificação A) e	

solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (purificação B) após 24h de imersão. (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável, (c) alumínio, (d) cobre, (e) latão, (f) zinco e (g) níquel.189

Figura 4.46 – Diagramas de Nyquist para as amostras metálicas em meio de biodiesel (biodiesel etapa C). (a) purificação com solução de HCl 0,2 mol/L (purificação A) e (b) purificação com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (purificação B). 190

Figura 4.47 – (a) Circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste dos diagramas de impedância e (b) Diagramas de Nyquist experimentais e o obtido pelo ajuste empregando o circuito elétrico.191

Figura 4.48 – Circuito equivalente utilizado para ajuste dos diagramas de impedância.192

Figura 4.49 – Diagramas de impedância para eletrodo de platina (Figura 3.11) em biodiesel purificado e desumidificado (biodiesel etapa E) para diferentes amplitudes do sinal de perturbação do potencial. Distância entre os eletrodos de 1 mm (ΔY). (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.195

Figura 4.50 – Diagramas de impedância para eletrodo de platina (Figura 3.11) em biodiesel purificado e desumidificado (biodiesel etapa E) para diferentes distâncias. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.196

Figura 4.51 – Valores do módulo da impedância a 0,025 Hz em função da distância entre os eletrodos de platina (mm).197

Figura 4.52 – (a) Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos diagramas de impedância e (b) Diagramas de Nyquist obtidos com o ajuste do circuito equivalente.198

Figura 4.53 – Valores da resistência do biodiesel obtida do ajuste ao circuito elétrico equivalente (Tabela 4.20) em função da distância entre os eletrodos de platina (mm).199

Figura 4.54 – Diagramas de impedância para a platina num arranjo de célula de condutivímetro (Figura 3.12) obtido nas diferentes etapas de purificação (purificação

A) e em etanol absoluto (99,7%). (a) Diagramas de Nyquist, (b) Diagramas de Bode e (c) ampliação do Diagrama de Nyquist.202

Figura 4.55 – Diagramas de impedância para a platina (arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro) em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (biodiesel etapa E) antes e após ensaio de oxidação forçada no equipamento Rancimat. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.203

Figura 4.56 – Diagramas de impedância para platina (arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro - Figura 3.12) em biodiesel após exposição ao cobre (ASTM G1) por um período de 5 dias em diferentes condições: luz à temperatura ambiente, escuro à temperatura ambiente e escuro à temperatura de 55 °C.....204

Figura 4.57 – Diagramas de impedância para platina (arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro - Figura 3.12) em biodiesel após exposição ao latão (ASTM G1) por um período de 5 dias em diferentes condições: luz à temperatura ambiente , escuro à temperatura ambiente e escuro à temperatura de 55 °C.....205

Figura 4.58 – Diagramas de impedância para a platina num arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro (Figura 3.12) obtido para amostras de biodiesel de soja produzido e purificado no laboratório e um biodiesel comercial distribuído pela Petrobrás. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.206

Figura 4.59 – Diagramas de impedância para os pares de metais iguais num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl₂ (biodiesel etapa D) após a) 1h, b) 24 h e c) 72 h de estabilização.....208

Figura 4.60 – Diagramas de impedância para eletrodos de aço-carbono e cobre num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl₂ (biodiesel etapa D) após 1h de estabilização. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.....209

Figura 4.61 – Diagramas de impedância para eletrodos de aço-carbono num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) em biodiesel purificado com

solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D) após 1h de estabilização para diferentes distâncias. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.210

Figura 4.62 – Valores do módulo da impedância a 0,025 Hz em função da distância (mm) entre os eletrodos de aço-carbono de 4 cm².210

Figura 4.63 – Diagramas de $\log(-Z'')$ x $\log f$ para determinação do número real de constantes de tempo a partir dos espectros de impedância (Figura 4.60) para eletrodos de aço-carbono e cobre num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D) após 1h de estabilização. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV.211

Figura 4.64 – Diagramas de impedância para eletrodos de aço-carbono num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D) após 1h de estabilização para diferentes amplitudes. Distância entre os eletrodos de 2 mm (Δy). (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.....212

Figura 4.65 – Diagramas de $\log(-Z'')$ x $\log f$ para determinação do número real de constantes de tempo a partir dos espectros de impedância (Figura 4.64) para eletrodos de aço-carbono e cobre num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D) após 1h de estabilização. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV.213

Figura 4.66 – Diagramas de impedância para eletrodos de aço-carbono e cobre num arranjo de célula de dois eletrodos de 60 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (biodiesel etapa D) após 1h de estabilização. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.....214

Figura 4.67 – Diagramas de impedância para o microeletrodo de trabalho de platina em biodiesel de soja num arranjo de eletrodo de célula de três eletrodos (a)

Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode. Valores de impedância corrigidos pela área do microeletrodo.....215

Figura 4.68 – Diagrama de $\log(-Z'')$ x $\log f$ para determinação do número real de constantes de tempo a partir dos espectros de impedância (Figura 4.67) para microelétrodos de trabalho de platina.215

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição de ácidos graxos do óleo de soja comercial (COSTA NETO et al., 2000).	37
Tabela 2.2 – Especificação do biodiesel segundo ANP (ANP, 2010b).....	58
Tabela 4.1 – Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel (biodiesel etapa C) produzido a partir de óleo de soja e etanol por cromografia gasosa.....	117
Tabela 4.2 – Bandas de absorção características do infravermelho (Silverstain, 1972; Agbenyega; Claybourn; Ellis, 1991)	118
Tabela 4.3 – Especificação do biodiesel segundo ANP (ANP, 2010b).....	120
Tabela 4.4 – Teor de ácidos das amostras retiradas no decorrer das etapas de purificação do biodiesel.....	121
Tabela 4.5 – Teor de água das amostras retiradas no decorrer das etapas de purificação do biodiesel.....	123
Tabela 4.6 – Tempo de indução para oxidação das amostras de biodiesel retiradas no decorrer das etapas de purificação do biodiesel.	124
Tabela 4.7 – Comparação do teor de água, teor de ácidos e resistência à oxidação para os biodieseis finais produzidos para avaliação da reprodutibilidade do método de obtenção e purificação.	126
Tabela 4.8 – Bandas caracterisíticas Raman (Agbenyega; Claybourn; Ellis, 1991)	127
Tabela 4.9 – Resultados das velocidades médias de corrosão e perdas de espessura, segundo norma ASTM G1 para os diferentes metais em biodiesel após lavagem com solução ácida (biodiesel etapa C) por 17 dias de imersão.....	129

Tabela 4.10 – Resultados das velocidades de corrosão e perdas de espessura, segundo norma ASTM G1 para os diferentes metais em biodiesel desumidificado (biodiesel etapa E) após 17 dias de imersão.....	133
Tabela 4.11 – Resultados de velocidade de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de secante (biodiesel etapa E) por 5 dias e 17 dias de imersão segundo ASTM G1.	135
Tabela 4.12 – Resultados das velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre, latão e zinco em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de secante (biodiesel etapa E) após 5 dias de imersão para as diferentes condições de incidência de luz e temperatura.	137
Tabela 4.13 – Comparação dos resultados de velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (biodiesel etapa E) após 5 dias de imersão para análise da reprodutibilidade.....	140
Tabela 4.14 – Resultados das velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e sem uso de CaCl_2 (biodiesel etapa D) após 5 dias de imersão.	142
Tabela 4.15 – Resultados das velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel comercial após 5 dias de imersão.	146
Tabela 4.16 – Resultados médios das velocidade de corrosão e perda de espessura obtidos a partir das medidas de perda de massa segundo a norma ASTM G31 para o cobre imerso em biodiesel (biodiesel etapa E) a 55°C.	164
Tabela 4.17 – Resultados semiquantitativos das análises feitas por EDX sobre a superfície do cobre e latão após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L com o uso e sem o uso de CaCl_2 anidro.	178
Tabela 4.18 – Resultados do módulo de impedância total a 100 Hz e 1 Hz para os metais em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (purificação A) e solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (purificação B).	183

Tabela 4.19 – Elementos do circuito equivalente da Figura 4.46 e seus valores para as amostras metálicas após 24h de imersão em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2M (purificação A) e solução de H ₂ SO ₄ 0,1M (purificação B).	192
Tabela 4.20 – Valores do módulo de impedância em 0,025Hz para diferentes distâncias entre os eletrodos de platina.	197
Tabela 4.21 – Elementos do circuito elétrico equivalente e seus valores, referentes às medidas de EIS para eletrodo de platina em biodiesel purificado para diferentes distâncias entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo curtocircuitado com o eletrodo de referência.	199
Tabela 4.22 – Valores do módulo da impedância a 0,01 Hz para célula de condutividade com eletrodos de platina fixos e paralelos em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L. Amostras de biodiesel retiradas ao decorrer das etapas de purificação do biodiesel (biodiesel etapa A a E).	201
Tabela 4.23 – Comparação entre os resultados de análises de caracterização e os resultados de impedância para platina (célula de condutivimetro – Figura 3.12) obtidos em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2mol/L e desumidificado por aquecimento após exposição do cobre e latão as diferentes condições de luz e temperatura.	205

SUMÁRIO

.....	Erro! Indicador não definido.
1. INTRODUÇÃO	27
2. REVISÃO DA LITERATURA	32
2.1. Definição de Biocombustível	32
2.2. Biodiesel.....	33
2.2.1. Definição brasileira	35
2.2.2. Definição americana	35
2.3. Obtenção do biodiesel.....	35
2.3.1. Purificação do biodiesel	43
2.4. Aspectos da estabilidade oxidativa do biodiesel	46
2.4.1. Reações hidrolíticas	48
2.4.2. Reações de foto-oxidação	49
2.4.3. Reações de auto-oxidação	49
2.4.4. Influência dos íons metálicos na oxidação	54
2.5. Caracterização e especificação do biodiesel	56
2.5.1. Teor de ácidos segundo a norma ASTM D664-09.....	60
2.5.2. Estabilidade à oxidação a 110°C segundo a norma EN 14112	62
2.5.3. Viscosidade cinemática a 40 °C	64
2.5.4. Teor de água	66
2.6. Corrosão provocada pelo biodiesel	67

2.7. Técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosividade em meios não aquosos	76
2.7.1. Uso de microeletrodos em meios resistivos	81
2.8. Fundamentos da espectroscopia de impedância eletroquímica.....	83
3. MATERIAIS E MÉTODOS	88
3.1. Obtenção de biodiesel.....	88
3.1.1. Purificação do biodiesel	89
3.1.2. Desumidificação do biodiesel	89
3.2. Caracterização físico-química do biodiesel	92
3.3. Caracterização do biodiesel segundo a ANP	93
3.3.1. Índice de Acidez	93
3.3.2. Teor de água	94
3.3.3. Estabilidade frente à oxidação a 110 °C.....	95
3.4. Caracterização da corrosividade do biodiesel para diferentes metais	97
3.4.1. Ensaio gravimétrico.....	98
3.4.1.1. Preparação das amostras metálicas para ensaios de perda de massa	98
3.4.1.2. Ensaio de perda de massa segundo ASTM G1	101
3.4.1.3. Ensaio de perda de massa segundo norma ASTM G31	102
3.4.2. Ensaio eletroquímico – Impedância eletroquímica.....	104
3.4.2.1. Arranjo de célula de três eletrodos	106
3.4.2.2. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina	107
3.4.2.3. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos	108
3.4.2.4. Arranjo de célula de dois eletrodos iguais paralelos e de grande área para os diferentes metais	109
3.4.2.5. Caracterização do comportamento de microeletrodo de platina em biodiesel	110

3.5.	Caracterização química e microestrutural dos produtos de corrosão	111
3.5.1.	Microscopia Eletrônica de varredura.....	111
3.5.2.	Difração de Raios-X.....	111
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	113
4.1.	Obtenção e purificação do biodiesel	113
4.2.	Caracterização físico-química do biodiesel	114
4.2.1.	Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas	114
4.2.2.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	117
4.3.	Caracterização do biodiesel purificado com HCl 0,2 mol/L	120
4.3.1.	Índice de acidez.....	120
4.3.2.	Teor de água	121
4.3.3.	Estabilidade frente à oxidação a 110 °C.....	123
4.3.4.	Viscosidade cinemática a 40 °C	124
4.3.5.	Comparação dos parâmetros exigidos pela ANP entre o biodiesel de soja e o biodiesel comercial	124
4.3.6.	Espectroscopia vibracional Raman.....	126
4.4.	Caracterização da corrosividade do biodiesel.....	128
4.4.1.	Resultados dos ensaios gravimétricos	128
4.4.1.1.	Ensaio gravimétrico segundo a norma ASTM G1	128
4.4.1.2.	Ensaio gravimétrico segundo a norma ASTM G31	163
4.4.1.3.	Comparação entre ASTM G1 e ASTM G31	176
4.4.1.4.	Caracterização química dos produtos de corrosão de alguns metais	178
4.4.2.	Resultados eletroquímicos	182

4.4.2.1.	Arranjo de célula de três eletrodos	182
4.4.2.2.	Arranjo de célula de dois eletrodos de platina paralelos- avaliação da influência da amplitude de perturbação do potencial	194
4.4.2.3.	Arranjo de célula de dois eletrodos paralelos – avaliação da influência da distância entre os eletrodos.....	196
4.4.2.4.	Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (CÉLULA DO CONDUTIVÍMETRO)- avaliação da qualidade do biodiesel após as diferentes etapas de purificação (amostras A, B, C, D e E).....	200
4.4.2.5.	Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (CÉLULA DO CONDUTIVÍMETRO)- avaliação da qualidade do biodiesel após oxidação forçada a 110 °C.	202
4.4.2.6.	Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (CÉLULA DO CONDUTIVÍMETRO)- avaliação da influência da luz, temperatura e íons metálicos na qualidade do biodiesel.	203
4.4.2.7.	Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (CÉLULA DO CONDUTIVÍMETRO)- comparação da qualidade do biodiesel produzido no laboratório com um biodiesel comercial.....	206
4.4.2.8.	Arranjo de célula de dois eletrodos paralelos de grande área – avaliação da corrosividade do biodiesel	207
4.4.2.9.	Arranjo de célula de dois eletrodos paralelos de grande área – avaliação da corrosividade do biodiesel – Potenciostato Gamry Reference 600.	209
4.4.2.10.	Caracterização do comportamento de microeletrodo de platina em biodiesel	214
5.	CONCLUSÕES	216
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	220
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	221
8.	ANEXO.....	238

1. INTRODUÇÃO

Desde a crise do petróleo de 1974, muitos países começaram a pensar em novas alternativas para suprimento de energia, devido à diminuição das reservas naturais e também às leis de restrições ambientais. Os combustíveis fósseis, derivados do petróleo, são as principais fontes de energia para o setor de transportes e agricultura, além de serem os maiores contribuintes para a poluição atmosférica, por conta da emissão de gases que causam o efeito estufa (AGARWAL, 2007). A poluição do ar é considerada um dos problemas mais graves em todo o mundo. Por este motivo, o uso de combustíveis alternativos (biocombustíveis) torna-se altamente necessário para reduzir a emissão de poluentes. O biodiesel e etanol são combustíveis renováveis e ambientalmente corretos produzidos a partir de biomassa. O termo biocombustível é utilizado para qualquer combustível derivado de biomassa. A abundância e a diversidade de matérias-primas distribuídas pelo planeta e a tecnologia conhecida e utilizada pela indústria agrícola fazem da biomassa uma das melhores fontes de energia renovável descobertas até hoje (CENBIO, 2007).

Atualmente, o biodiesel vem adquirindo grande importância no âmbito econômico e ambiental no cenário nacional e mundial. Biodiesel é um combustível biodegradável constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente (PARENTE, 2003). Dessa forma, esta reação tem por objetivo a modificação da estrutura molecular do óleo vegetal (triglicerídeo), tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel, além de manter também as propriedades físico-químicas do diesel (DANTAS et al., 2006). Por ser totalmente miscível e possuir praticamente as mesmas propriedades do petrodiesel, o biodiesel é visto como uma excelente alternativa ao combustível fóssil (PETROBIO, 2004), podendo ser usado nos motores de ciclo diesel (com ignição por compressão) sem a necessidade de modificação ou onerosas adaptações (PETROBIO, 2004; PARENTE, 2003).

O biodiesel se apresenta hoje, potencialmente, como a melhor alternativa energética de combustível veicular visando à sustentabilidade. Considerando a extensão do território brasileiro e as conseqüentes diferenças edafoclimáticas regionais, a consolidação da produção e uso de biodiesel no país deverá ser baseada em diferentes fontes de matérias-primas (BARROS et al., 2006).

O biodiesel pode ser empregado na forma pura ou mesmo misturado em qualquer proporção com o diesel mineral, de modo a formar uma mistura binária diesel/biodiesel (MEHER, 2006). Até o momento, somente misturas de óleo diesel/biodiesel com baixa porcentagem em volume de biodiesel estão sendo utilizadas nos motores do ciclo diesel, devido às preocupações com relação à incompatibilidade dos materiais que compõem o circuito de combustível dos motores com o biodiesel (HASEEB et al., 2010a). Apesar das vantagens apresentadas pelo biodiesel em relação ao diesel, o biodiesel é significativamente menos estável, ou seja, mais susceptível as reações de oxidação que levam à degradação e mais corrosivo que o diesel, a menos que seja modificado ou tratado com aditivos (HASEEB et al., 2010a; McCORNICK; RATCLIFF; MOENS; LAWRENCE, 2007). A degradação do biodiesel é provocada principalmente pelas reações de auto-oxidação, absorção de umidade e ataque de microorganismos durante o armazenamento e uso do biodiesel (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). Por consequência, há formação de uma série de produtos de oxidação, tais como, peróxidos e hidroperóxidos. Esses produtos, ao longo do processo de degradação são convertidos em aldeídos, cetonas e ácidos que são produtos voláteis de cadeias curta (KARAVALLAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010). Entre os ácidos, podem-se destacar o ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido capríco etc, os quais são responsáveis por tornar o biodiesel mais corrosivo (TSUCHIYA et al., 2006¹ apud FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). Além destes produtos, também podem ser formadas espécies de alto peso molecular por meio da polimerização oxidativa (KARAVALLAKIS et al., 2011). Sendo assim, os mecanismos de oxidação do biodiesel podem aumentar suas características corrosivas, além de alterar as propriedades do combustível (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). A natureza

¹ TSUCHIYA, T.; SHIOTANI, H.; GOTO, S.; SUGIYAMA, G.; MAEDA, A. Japanese Standards for Diesel Fuel Containing 5% FAME blended diesel fuels and its Impact on Corrosion. Investigation on Oxidation Stability of FAME Blended Diesel. SAE Tech. Pap. Ser., 2006-01-3303; 2006.

corrosiva do biodiesel também esta relacionada à presença de impurezas como água, álcool, ácidos graxos livres, glicerol e catalisador remanescentes do processo de obtenção do biodiesel (HASEEB et al., 2011).

Ao comparar com o diesel, o biodiesel é um combustível mais higroscópico, ou seja, tem tendência natural em absorver umidade. Como consequência, a água presente no biodiesel pode condensar sobre a superfície do metal, favorecendo também as reações de corrosão (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). Deve-se destacar que a presença de íons metálicos ocasionado pela corrosão também pode catalisar outras reações indesejáveis, levando a instabilidade e degradação do biodiesel, assim como a alta temperatura, o contato com ar e outros fatores que afetam a qualidade do biodiesel, reduzindo a durabilidade dos motores (KNOTHE, 2007).

A corrosão é um dos temas relevantes para o problema de compatibilidade do biodiesel com os diferentes materiais metálicos e poliméricos. É importante salientar que a composição do biodiesel influencia diretamente na resistência à corrosão dos metais presentes no circuito de combustíveis. A corrosividade do biodiesel também depende da matéria-prima de sua origem, em consequência as diferenças na composição química, principalmente em relação ao grau de insaturação, que leva aos processos de degradação e formação de produtos com graus distintos de corrosividade (MARU et al., 2009 e KAUL et al., 2007). Entretanto, o teste de corrosividade exigido pela ISO 2160 (1998) e ASTM D130 (2010), referente à corrosividade de derivados de petróleo, não consegue avaliar a ação corrosiva do biodiesel, pois se trata do teste de manchamento de uma chapa de cobre por produtos da decomposição de derivados do enxofre, sendo que o biodiesel é um combustível que não possui enxofre em sua composição.

Os materiais como bronze, latão, cobre, zinco, chumbo e estanho estão entre os metais e ligas metálicas que podem sofrer oxidação e criar sedimentos quando em contato com diesel ou biodiesel. Por outro lado, o alumínio e aço inoxidável têm sido reportados como materiais compatíveis com o biodiesel (KAUL et al., 2007). Em adição à literatura científica, relatórios reportando a compatibilidade dos materiais também são avaliados, os quais são produzidos por indústrias e agências governamentais (HASEEB et al., 2011). Os problemas de corrosão causados por biodiesel após testes práticos realizados em diferentes motores foram constatados por fabricantes de automóveis (AEA, 2003 e BENVENUTTI, 2005) e aparecem

sempre nos relatórios como um desafio ainda a ser vencido (FREITAS; PENTEADO, 2007).

Em motores automotivos, o combustível entra em contato com uma grande variedade de materiais, os quais podem ser agrupados em três categorias: não-ferrosos, ferrosos e elastômeros. Os materiais metálicos podem sofrer corrosão e desgaste quando em contato com o biodiesel (HASSEB et al., 2011). Entre eles, o cobre e as ligas de cobre presentes nas peças tais como bombas, injetores e rolamentos são as mais afetadas pelo biodiesel (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010; HASEEB et al., 2010a). Pesquisadores observaram que as ligas de cobre são mais propensas à corrosão pelo biodiesel, em comparação com ligas ferrosas (GELLER; ADAMS; GOODRUM, 2008; KAUL et al., 2007). Corrosão por pite também foi observada em filtros de bronze sinterizado, após contato a 70 °C por 10h (SGROI et al., 2005). A corrosão também foi relatada até mesmo para misturas com baixa porcentagem de biodiesel, ou seja, 2% de biodiesel (TSUCHIYA et al., 2006 apud FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010, HASEEB et al., 2010a). Logo, os materiais metálicos propensos à corrosão devem ser evitados no sistema de combustível, pois estes elementos aceleram a oxidação do biodiesel. Polímeros, como plásticos e elastômeros também podem sofrer degradação em contato com biodiesel (HASEEB et al., 2011).

Na literatura, são encontrados poucos trabalhos fornecendo informações sobre a corrosão dos metais por biodiesel (B100) ou mistura diesel/biodiesel (BXX)² (DIAZ-BALLOTE et al., 2009; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010; GRAINAWI; JAKAB, 2008; HASEEB et al., 2010a; KAUL et al., 2007; MARU et al., 2009). Além disso, os trabalhos encontrados mostram de uma maneira bastante superficial os prejuízos advindos da corrosão, sendo que em alguns casos as conclusões são errôneas e até mesmo não concordantes com os resultados obtidos. Por este motivo, são necessários estudos mais aprofundados no que diz respeito à corrosividade do biodiesel quanto à composição, qualidade, condições de armazenagem e uso,

² A mistura binária diesel/biodiesel é expressa por BXX, onde XX é a porcentagem em volume do biodiesel adicionado ao diesel de petróleo, portanto, B100 representa o biodiesel puro.

aplicando técnicas mais sensíveis e apropriadas para garantir principalmente a durabilidade dos motores.

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar dois métodos de purificação dos ésteres etílicos obtidos por reação de transesterificação do óleo de soja refinado com etanol, utilizando técnicas eletroquímicas e gravimétricas, de modo a caracterizar a corrosividade do biodiesel puro (B100) sobre os metais presentes no circuito de combustível dos motores automotivos. Além disso, avaliar a corrosividade do biodiesel em função do tempo, incidência de luz, temperatura e do seu estado de oxidação por oxidação natural e forçada por fluxo de oxigênio bem como a degradação do biodiesel após ensaios de perda de massa. Na caracterização eletroquímica foi empregada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliar a tendência à corrosão dos metais em contato com o biodiesel puro, sem adição de eletrólito suporte. Por se tratar de um meio com alta resistência ôhmica é importante encontrar as condições que tornam melhores as respostas dos ensaios de impedância eletroquímica. Com essa finalidade foram feitas variações de diversos parâmetros (como geometria e arranjo das células eletroquímicas, variação de posicionamento dos eletrodos, tipo de contra-eletrodo e variação da amplitude do sinal de perturbação em potencial) até se obter um conjunto satisfatório. Ensaios de perda de massa segundo as normas ASTM G1 (2003) e ASTM G 31 (2004) foram realizados para determinar a taxa de corrosão para cada metal. Os ensaios foram feitos em amostras de aço-carbono, aço inoxidável 304, alumínio, cobre, latão, níquel, estanho e zinco.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Definição de Biocombustível

De acordo com a ANP (2011),

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não-renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia, como alternativas estratégicas ao petróleo.

O Brasil destaca-se mundialmente na produção de etanol obtido a partir da cana-de-açúcar, sendo um dos maiores produtores e exportadores de etanol. Recentemente, a Agência Americana de Proteção Ambiental (em inglês EPA) classificou o etanol brasileiro como o biocombustível menos poluente do planeta. Logo, as pesquisas desenvolvidas nesta área serão os mecanismos para a sustentabilidade deste biocombustível (DOS SANTOS; PANOSSIAN; PIMENTA, 2010). A Figura 2.1 apresenta a evolução dos biocombustíveis no Brasil.

Figura 2.1 – Evolução dos biocombustíveis no Brasil (ANP, 2011).

2.2. Biodiesel

O tecnólogo brasileiro Expedito Parente é autor da primeira patente mundial de um processo de obtenção de biodiesel requerida em 1980, patente PI – 8007957 (PARENTE, 2003). Biodiesel é o nome dado ao combustível renovável, biodegradável e não-tóxico (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; ZHANG et al., 2002), constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos (ésteres alquílicos) de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triacilglicerol (óleo vegetal) com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente (KNOTHE, 2006a; PARENTE, 2003). A principal razão para a conversão dos óleos vegetais e gorduras animais em ésteres alquílicos é a alta viscosidade dos triacilgliceróis que, no biodiesel, é muito mais próxima da viscosidade do diesel (KNOTHE et al., 2006).

“Bio” representa sua origem biológica e renovável ao contrário dos combustíveis fósseis; “diesel” refere-se ao seu uso em motores do ciclo diesel (ZHANG et al., 2002).

O biodiesel não contém componentes derivados de petróleo, podendo ser empregado na forma pura ou mesmo misturado em qualquer proporção com o diesel

mineral, de modo a formar uma mistura binária diesel/biodiesel (MEHER, 2006). Por ser totalmente miscível e possuir praticamente as mesmas propriedades do petrodiesel, o biodiesel é visto como uma excelente alternativa ao combustível fóssil (PETROBIO, 2004), podendo ser usado nos motores de ciclo diesel (com ignição por compressão) sem a necessidade de modificação ou onerosas adaptações (PETROBIO, 2004; PARENTE, 2003).

O biodiesel representa para o Brasil uma alternativa energética que traz uma série de vantagens, entre elas estão as vantagens estratégicas, econômicas e sociais, ambientais e tecnológicas. Por este motivo, há um grande incentivo para a substituição do uso do óleo diesel (PENTEADO, 2005).

Conforme citado anteriormente, a nomenclatura adotada mundialmente para identificar a concentração do biodiesel em uma mistura binária diesel/biodiesel foi definida como BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2 %, 5 %, 20 % e 100 % de biodiesel, respectivamente (ASTM D6751, 2009). É importante salientar, que as misturas binárias não podem ser caracterizadas como biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira a partir da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o que tornou obrigatório o uso de no mínimo 2% de biodiesel no diesel até 2008, e 5% até 2013 (PENTEADO, 2005; CRESTANA, 2006; ANP, 2011). A mesma lei ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a chamar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Além disso, instituiu a ANP, entre outras atribuições, a responsabilidade pela especificação do biodiesel (ANP, 2011). No entanto, esses prazos foram encurtados e desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deve conter 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. De acordo com a ANP (2011),

A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4

bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros.

2.2.1. Definição brasileira

A ANP, segundo a Portaria nº 255 de 2003 definiu o combustível (ANP, 2010a).

“Biodiesel é definido como um combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100”.

2.2.2. Definição americana

Segundo NATIONAL BIODIESEL BOARD (1998)³ apud COSTA NETO; ROSSI (1999),

De um modo geral, biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board”, órgão responsável pela implementação do biodiesel nos Estados Unidos, como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel)

Também, conforme especificação definida pela ASTM 6751, norma que define os padrões do biodiesel nos Estados Unidos, biodiesel é um combustível constituído de mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100 (ASTM 6751, 2009).

2.3. Obtenção do biodiesel

Diversos processos tecnológicos foram desenvolvidos para a obtenção de biodiesel a partir de óleos vegetais novos, residuais ou gorduras animais, destacando-se a transesterificação, a esterificação e o craqueamento térmico (pirólise) ou catalítico. Dentre estes, a reação de transesterificação alcoólica via catálise ácida, básica ou enzimática é apontada por vários especialistas como o principal processo de produção de biodiesel, devido à sua eficiência (PETROBIO, 2004). Apenas a reação

³ National Biodiesel Board; In: *Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos*; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, 1998; p. 42.

de transesterificação leva à formação de produtos comumente denominados biodiesel, isto é, ésteres alquílicos (ésteres metílicos ou etílicos) obtidos de óleos vegetais e gorduras (KNOTHE et al., 2006).

Quimicamente, os óleos e gorduras possuem moléculas de triacilgliceróis (TAG), muitas vezes chamadas de triglicerídeos (KNOTHE et al., 2006), que são moléculas compostas por três ácidos graxos de cadeia longa (AG) ligados a uma única molécula de glicerol (glicerina) (CANDEIA et al., 2006). Os TGA presentes em óleos e gorduras contêm diferentes tipos de ácidos graxos. A reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, é largamente utilizada para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais e aumentar a volatilidade, além de reduzir o peso molecular para 1/3 em relação aos triglicerídeos (PINTO et al., 2005). A reação para obtenção do biodiesel pode ser representada, de forma geral, como uma reação reversível. A estequiometria desta reação, requer 3 mols de álcool para cada 1 mol de triglicerídeo, produzindo 3 mols de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerina (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

Qualquer mistura de triacilgliceróis como os óleos vegetais ou gorduras animais pode ser utilizada na produção de biodiesel. Como matéria-prima para obtenção do biodiesel pode-se destacar o óleo de soja, girassol, amendoim, algodão, canola (colza), babaçu, dendê, pequi, mamona, entre outras, e também gordura animal. Esses óleos podem ser brutos, degomados ou refinados, bem como óleos residuais de fritura. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, também constituem matéria-prima para a produção de biodiesel (PETROBIO, 2004). Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima é necessário alterar o processo de produção do biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de triacilgliceróis, cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (COSTA NETO et al., 2000). Os óleos vegetais diferem entre si pela proporção entre os principais ácidos graxos (LEITE; BRIGHENTI; CASTRO, 2005). A diferença dos ácidos graxos está no comprimento da cadeia carbônica, número e posição das duplas ligações presentes na molécula (CANDEIA et al., 2006).

O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) como mostra a Tabela 2.1. (COSTA NETO et al., 2000).

Tabela 2.1 – Composição de ácidos graxos do óleo de soja comercial (COSTA NETO et al., 2000).

Nº Carbonos	Ácido Graxo	Nomenclatura	Concentração (%)
C16:0	Palmítico	Ácido hexadecanóico	9,9 - 12,2
C18:0	Esteárico	Ácido octadecanóico	3 - 5,4
C18:1	Oléico	Ácido cis 9- octadecanóico	17,7 - 26
C18:2	Linoléico	Ácido cis- 9,12 - octadecadienóico	49,7 - 56,9
C18:3	Linolênico	Ácido cis- 9,12,15 - octadecatrienóico	5,5 - 9,5

A reação de um triacilglicerol com um álcool consiste de uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, como mostra a Figura 2.2. A primeira etapa é a conversão das moléculas de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida pela conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e, finalmente, de monoglicerídeos em glicerol. A cada etapa reacional é liberado um mol de éster (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. Com relação ao agente de transesterificação, a reação ocorre preferencialmente com um álcool de baixa massa molecular, como por ex., metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005), porém o metanol e etanol são os mais empregados (MA; HANNA, 1999).

Figura 2.2 – Representação da reação de transesterificação de um triglicerídeo (CAMARGOS, 2005).

O metanol é o álcool mais utilizado devido ao seu baixo custo em grande parte dos países, além disso, o metanol apresenta algumas vantagens físicas e químicas, como por exemplo, reagir rapidamente com o triglicerídeo e dissolver facilmente o catalisador básico (MA; HANNA, 1999). Além disso, permite a separação simultânea da glicerina (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

A reação de transesterificação com etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Com relação à razão molar álcool:óleo, pesquisas revelam que a razão ideal está associada com o tipo de catalisador empregado na reação (MA; HANNA, 1999). Nas catálises básicas a razão molar é de 6:1, ou seja, deve ser utilizado na reação excesso de álcool quando comparado com a quantidade estequiométrica (3:1), enquanto que para catalisadores ácidos a razão molar é de 30:1 (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; MA; HANNA, 1999). Como se trata de uma reação reversível, o rendimento da reação depende do excesso de álcool usado para deslocar o equilíbrio químico em direção à formação de ésteres, bem como permitir a separação do glicerol formado. No entanto, apesar de reversível, a reação inversa pode ser desconsiderada, pois o glicerol e os ésteres são imiscíveis, formando, um sistema bifásico. O rendimento da reação também depende da otimização de outros parâmetros como a temperatura e o tempo de reação, o tipo e a concentração do

catalisador, entre outras (MA; HANNA, 1999). A transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas, mas geralmente a reação deve ser realizada em temperaturas próximas da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. O tempo necessário para favorecer o maior rendimento depende do catalisador utilizado, da temperatura e da razão molar óleo:álcool (BALAT; BALAT, 2008; MA; HANNA, 1998). Entretanto, segundo Quintela et al. (2007), na etanólise do óleo de soja, o tempo de reação e a velocidade de agitação não proporcionaram efeitos tão significativos sobre a produção dos ésteres em comparação aos outros parâmetros.

Deve-se ressaltar também que há reações interferentes que ocorrem paralelamente ao processo de transesterificação por catálise básica, que são causadas principalmente pela água e ácidos graxos livres presentes no meio. Dessa forma, a presença de água no meio reacional proporciona as reações de saponificação, produzindo sabões. A formação de sabões diminui o rendimento da reação e dificulta a separação dos ésteres e glicerina bem como a purificação dos ésteres. Logo, qualquer traço restante de saponificação, sais de ácido graxo, glicerina e outras impurezas presentes no biodiesel provoca a formação de emulsão. Por este motivo, óleos vegetais com menos de 0,5% de ácidos graxos livres e condições anidras são necessárias para viabilizar a reação por catálise básica (MA e HANNA, 1999; ZHANG et al., 2003). A Figura 2.3 apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel convencional por reação de transesterificação.

Figura 2.3 – Fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel (PARENTE, 2003; HOLANDA, 2003).

A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do triglicerídeo em ésteres metílicos (reação com metanol) ou etílicos (reação com etanol) de ácidos graxos, que constitui o biodiesel (PARENTE, 2003). Dessa forma, esta reação tem por objetivo a modificação da estrutura molecular do óleo vegetal (triglicerídeo), tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel, além de manter também as propriedades físico-químicas do diesel (DANTAS et al., 2006). Assim, *deve-se ressaltar que o produto da reação de transesterificação de um triglicerídeo é definido como biodiesel brasileiro quando este produto atende os parâmetros de especificação exigidos pela ANP.*

O catalisador influencia diretamente no processo de obtenção do biodiesel e consequentemente na formação dos subprodutos gerados, sendo desta forma, de grande importância no processo, devido principalmente às preocupações com o atendimento às leis de proteção ambiental quanto ao descarte de um subproduto indesejável gerado no processo. A maioria dos produtores de biodiesel, emprega principalmente os catalisadores homogêneos de caráter básico (NaOH e KOH) na reação de transesterificação dos triglicerídeos, pois segundo Parente (2003) e Penteadó (2005), as reações tanto por rota etílica ou metílica podem ocorrer na presença do NaOH ou KOH, utilizando diminutas proporções.

Os catalisadores básicos como NaOH, KOH ou sais metilatos e etilatos (de Na^+ e K^+) são os catalisadores mais comuns utilizados nas reações de transesterificação. Esses catalisadores são preferíveis, pois apresentam maior rendimento da reação. Os sais metilatos são mais reativos que os hidróxidos correspondentes, porém mais caros, além de requerer óleos de alta qualidade e álcool livre de água. Já os hidróxidos de sódio e potássio reagem com o álcool formando água, sendo essa reação indesejável, pois a presença de água favorece a reação do óleo com o hidróxido formando os sabões de Na^+ ou K^+ . Esta é a reação conhecida como reação de saponificação dos triglicerídeos que leva ao baixo rendimento do produto final (FELIZARDO et al., 2006; LEUNG; GUO, 2006). Além disso, a formação de sabões proporciona o aumento da viscosidade, dificultando a separação da glicerina da fase contendo ésteres (FREEDMAN et al, 1984). As reações de saponificação ocorrem principalmente acima da temperatura de ebulição do álcool (TORSNER, 2010).

Diversos trabalhos mostram as vantagens do processo de catálise básica, onde se observa maior rendimento e seletividade, além da diminuição dos problemas de corrosão dos equipamentos (OLIVEIRA, 2006), comparado aos processos de catálise ácida. No entanto, devido às reações paralelas que ocorrem na obtenção do biodiesel ao se utilizar os catalisadores homogêneos alcalinos, surge um interesse bem maior principalmente no uso dos processos catalíticos heterogêneos (catalisadores sólidos), sendo estes catalisadores insolúveis no meio reacional, com o objetivo de eliminar os problemas de saponificação, contaminação dos produtos, além da facilidade de purificação do catalisador do meio reacional e reutilização (NICOLAU et al., 2005).

Alguns trabalhos mostram que a reação de transesterificação pode ocorrer perfeitamente tanto por catálise homogênea quanto por catálise heterogênea, pois ambos os métodos possibilitam a formação dos produtos principais da reação, biodiesel e glicerina (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2005; KNOTHE; KRAHL; Van GERPEN, 2009). A transesterificação por catálise heterogênea (catalisadores ácidos e básicos) é considerada uma tecnologia verde devido aos seguintes atributos: o catalisador pode ser reciclado (reutilizado), a separação da glicerina é muito mais fácil e a produção de água residual durante o processo é bem menor ou nula (CHOUHAN; SARMA, 2011; LEE; SAKA, 2010).

Segundo Nicolau et al. (2006), a reação de transesterificação a partir de óleos vegetais via catálise heterogênea constitui um método eficiente para a obtenção de biodiesel, oferecendo alto rendimento da reação e melhor grau de purificação dos produtos finais. Além disso, a catálise heterogênea elimina etapas de neutralização e purificação, enquanto que a glicerina produzida é extraída na forma pura. Ao contrário do processo por catálise básica, onde a glicerina apresenta-se na forma de sais de glicerato.

Lee, Park e Lee (2009) afirmam que a catálise heterogênea é o processo mais viável para transesterificação dos triacilglicerol em biodiesel. Além disso, a catálise heterogênea é menos corrosiva e ambientalmente correta, devido à menor produção de subprodutos e reutilização do catalisador comparada à catálise homogênea. Segundo os autores os catalisadores heterogêneos (sólidos) podem ser classificados em seis categorias: óxidos metálicos simples, misturas de óxidos metálicos, zeolitas, óxidos de metais alcalinos/alcalinos-terrosos suportados, minerais de argila (hidrotalcites) e catalisadores orgânicos sólidos.

Entretanto, apesar das vantagens apresentadas, a transesterificação por catálise heterogênea é muito mais complexa e requer condições de operação severas, pois o desempenho dos catalisadores heterogêneos geralmente é menor do que os comumente usados na catálise homogênea (REFAAT, 2011). A conversão dos óleos em biodiesel é lenta, porém o processo é economicamente viável (MARCHETTI; ERRAZU, 2008). O aumento do desempenho pode ser obtido pelo uso de catalisadores na forma de nanocristais ao invés de catalisadores de grau comercial (REFAAT, 2011). Segundo Refaat (2011), duas etapas cruciais são importantes para uma catálise heterogênea eficiente: a escolha do catalisador apropriado e os cuidados de preparação da catálise. A seleção do catalisador apropriado depende da quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo (CHOUHAN; SARMA, 2011). O óxido de cálcio é o óxido metálico mais frequentemente aplicado para a síntese de biodiesel, devido ao seu baixo custo, menor toxicidade e alta disponibilidade. O uso de catalisadores heterogêneos assim como as tecnologias modernas de irradiação por micro-ondas e ultrassonificação para síntese de biodiesel parecem promissoras, porém devem ser investigadas em aplicações industriais (REFAAT, 2011).

Assis et al. (2006) estudou o processo de transesterificação de óleo de soja, utilizando etanol e catalisadores heterogêneos (CaO , ZnO e CaCO_3) para a produção de biodiesel. A catálise heterogênea foi empregada devido à facilidade de separação do catalisador do meio reacional, permitindo sua reutilização e evitando a etapa de neutralização e lavagem do produto final. Segundo Assis et al. (2006), os testes de rendimento utilizando óxido de cálcio (CaO) como catalisador apresentaram os melhores resultados.

Recentemente, os óxidos metálicos de terras raras têm sido empregados como catalisadores heterogêneos tais como $\text{Eu}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF/Eu}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, and $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (LI et al., 2007; YAN; KIM; SALLEY; NG, 2009; YAN, SALLEY, NG, 2009). No entanto, deve-se ressaltar que o $\text{Eu}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é extremamente caro para aplicação industrial. Já, o La_2O_3 é usado somente como um dopante para aumentar a atividade do MgO , CaO , e ZnO (RUSSBUELDT; HOELDERICH, 2010). Russbueldt e Hoelderich (2010) também usaram os óxidos de terras raras de Y (ítrio), La (lantânio) e Sm (samário) para transesterificação do óleo de palma cru e refinado.

2.3.1. Purificação do biodiesel

O produto final da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais na presença de um álcool e um catalisador é composto de ésteres de ácidos graxos, glicerol, álcool, catalisador, mono e diglicerídeos, entre outros. No entanto, o grau de pureza do biodiesel tem forte influência nas suas propriedades, principalmente a quantidade de glicerídeos e triglicerídeos presentes no biodiesel podem causar sérios problemas em sua aplicação. Outros fatores que devem ser levados em consideração são o teor de água livre, álcool, glicerina e catalisador que não reagiu. Os ésteres são denominados de biodiesel, após atingirem as especificações apropriadas, o que implica na necessidade de eliminação dos contaminantes presentes (COOKE, 2007⁴ apud PIGHINELLI, 2010). Assim, é muito importante que o biodiesel seja submetido às etapas de purificação que consiste na

⁴ COOKE, B. S.; ABRAMS, S.; BERTRAM, B. Purification of biodiesel with adsorbent materials, US Patent 0509959P, 2007.

recuperação do álcool presente em excesso, etapa de lavagem para retirada das impurezas ainda presentes e desumidificação do biodiesel para remoção da água decorrente da lavagem (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010).

De acordo com as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, o biodiesel após separação da glicerina deve ser submetido à lavagem. Esta lavagem deve ser feita com uma solução ácida de baixa concentração se o catalisador for básico, e uma solução básica se o catalisador utilizado for ácido, de tal forma que o pH do biodiesel fique em aproximadamente 7, pois o biodiesel não lavado, em tese pode provocar a oxidação dos tanques de aço inoxidável, devido à presença do catalisador e/ou pela água ou microorganismos no biodiesel (GALLINA et al., 2010)

O processo de lavagem é uma etapa essencial para purificação do biodiesel (ésteres de ácidos graxos) obtido pela reação de transesterificação, pois favorece a redução de impurezas (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010; FACCIO, 2005; KNOTHE; KRAHL; Van GERPEN, 2009). A remoção de contaminantes solúveis em água é feita por meio da lavagem do biodiesel, sendo este o método de limpeza do biodiesel (KNOTHE; KRAHL; Van GERPEN, 2009). No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como: catalisador que não reagiu; excesso do álcool utilizado na reação; glicerina livre residual; sais de ácidos graxos; e tri-, di- e monoglicerídeos, de forma a atender às especificações regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (FACCIO, 2005).

A obtenção de altos rendimentos da reação e a purificação final dos ésteres etílicos depende principalmente da eficiência da etapa de separação das fases contendo os ésteres (fase superior) e a glicerina (fase inferior) (KUCEK, 2004).

A literatura apresenta dois métodos para lavagem do biodiesel: purificação via úmida e purificação via seca. O método de purificação via úmida é largamente empregado para remover o excesso de contaminantes e reagentes. Entretanto, a adição de água ao processo oferece muitas desvantagens, incluindo o aumento do custo e o tempo de produção. O método de purificação via seca substitui a água ao empregar, por exemplo, resinas de troca iônica ou silicatos de magnésio para neutralizar as

impurezas (COOKE; ABRAMS; BERTRAM, 2003⁵ apud BERRIO; SKELTON, 2008; KNOTHE; KRAHL; Van GERPEN, 2009). A purificação via seca destaca-se por não utilizar água no processo gerando menos efluentes. Vários são os absorventes empregados neste processo: silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, sílica gel, fosfato de magnésio, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, carbonatos, bicarbonatos, argilas branqueadoras, entre outras (FACCIN, 2008).

Entre os métodos de purificação via úmida, encontrados na literatura, pode-se destacar a lavagem com água, água aquecida ou água acidificada. Os ácidos mais utilizados são ácido sulfúrico, cítrico, oxálico, fosfórico, clorídrico, entre outros (ANTOLÍN et al., 2002; ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; GALLINA et al., 2010; KARAOSMANOGLU; CIGIZOGLU; TUTER; ERTEKIN, 1996; PIGHINELLI, 2010; PREDOJEVIC, 2008;). No entanto, quando há grandes quantidades de sabão presente no biodiesel a lavagem com água pode provocar a formação de emulsões de tal forma que os ácidos graxos livres e os ésteres formados não irão se separar da água (BERTRAM; ABRAMS; COOKE, 2005⁶ apud FACCIN, 2008). Por este motivo, a lavagem com solução ácida é uma etapa importante a ser realizada após reação de transterificação, pois remove o catalisador básico que não reagiu e reduz a formação de emulsões, causada pelos sabões presentes no biodiesel (WYATT et al., 2005). Segundo Cvengros (1998), a acidificação é necessária para que os sabões formados sejam convertidos novamente em ácidos graxos livres e sais. Entretanto, segundo o estudo de Predojevic (2008), são poucos os trabalhos que comparam a eficiência entre os diversos tipos de tratamentos existentes.

Gallina et al., (2010), ao fazer um estudo da corrosão do aço inoxidável 304 e cobre em biodiesel lavado com diferentes soluções ácidas (ácido acético, oxálico, cítrico e ascórbico) ressalta que é importante ter cuidado com o ácido empregado na lavagem do biodiesel, pois pode haver a formação de complexos, devido aos ânions do sal formado na neutralização do catalisador com a solução ácida que aceleram

⁵ COOKE, B.S.; ABRAMS, S.; BERTRAM, B., Purification of biodiesel with adsorbent materials, US Patent 0509959P, 2003.

⁶ BERTRAM, B.; ABRAMS, C.; COOKE, B. American Patent Us 2005/0081436-A1, 2005.

as reações de oxidação quando em contato com um material metálico, formando complexos metálicos.

Nos trabalhos de Hill (2011 a e b) são apresentados dois métodos de lavagem para purificação do biodiesel e remoção das impurezas: adição de água no biodiesel com borbulhamento de ar na fase aquosa (em inglês “bubble washing”) para arrastar bolhas de água até a fase contendo o biodiesel e lavagem por borrifação (em inglês “mist washing”) utilizando um spray para borrifar a água no biodiesel como uma névoa fina.

2.4. Aspectos da estabilidade oxidativa do biodiesel

O biodiesel apresenta uma série de vantagens sobre o petrodiesel. No entanto, muitas preocupações surgem do fato que o biodiesel degrada por reações de oxidação, absorção de umidade, ataque por microorganismos durante uso e estocagem (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). O biodiesel não tratado ou modificado com antioxidantes (aditivos) é mais propenso às reações de oxidação durante a estocagem por longos períodos quando comparado ao diesel (McCORNICK; RATCLIFF; MOENS; LAWRENCE, 2007), o que provoca alteração nas suas propriedades químicas e físicas (MONYEM et al., 2001⁷ apud FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

A estabilidade do biodiesel tem sido investigada apenas há 20 anos, enquanto que estudos sobre as propriedades da estabilidade dos óleos vegetais e gorduras animais (triglicerídeos) tem sido o assunto de pesquisas há 80 anos. Logo, pode-se dizer que os mecanismos de degradação do biodiesel são os mesmos dos triglicerídeos dos quais é derivado (CHARACTERIZATION [...], 2005). Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter mais ou menos ácidos graxos insaturados em sua composição (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005) e a presença das ligações duplas (insaturações olefínicas) na cadeia de ácido graxo possibilita um alto nível de reatividade com o oxigênio, especialmente quando colocado em contato com o ar ou água (KAPILAN; ASHOK BABU; REDDY, 2009). Os vários fatores que influenciam os processos de oxidação e degradação do biodiesel incluem luz,

⁷ MONYEM, A.; VAN GERPEN, J.H.; CANAKCI, M. The effect of timing and oxidation emissions from biodiesel-fueled engines. **Transactions of the ASAE**, v.44, p.35-42, 2001.

temperatura, presença de metais catalíticos, peróxidos e tamanho da área superficial do biodiesel em contato com o ar (KAPILAN; ASHOK BABU; REDDY, 2009; KNOTHE, 2007; SARIN et al., 2009). As reações de autooxidação também são dependentes da estrutura dos hidrocarbonetos, concentração de oxigênio e tipo do heteroátomo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Segundo Kovalski (1991) os óleos e gorduras deterioram durante armazenamento em atmosfera de oxigênio, mas quando são expostos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo as reações de polimerização e decomposição termo-oxidativa. As modificações e alterações dos óleos e gorduras podem ser classificadas segundo Hellín e Clausell (1984)⁸ apud de Souza (2007) como:

- auto-oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C;
- polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 °C e 300°C, na ausência de oxigênio;
- oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização);
- modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas como viscosidade e densidade;
- modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;
- modificações químicas (Araujo, 1999⁹ apud de Souza, 2007): modificações da composição química ocasionadas pela oxidação, polimerização e hidrólise dos triacilgliceróis.

A degradação do biodiesel também é acelerada pelo contato com um metal e pode ser diferente de metal para metal, porém o fator mais agravante é que o contato com diferentes metais na presença de oxigênio dissolvido pode tornar o biodiesel mais

⁸ HELLÍN, L. C.; CLAUSELL, M. P. R. Incidencia de la fritura en la composición de la fracción lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro País. **Anal. Bromatol**, v. 36, n.1, p. 5-31, 1984.

⁹ ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 2.ed. Viçosa: UFV, 1999. 416p.

corrosivo (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010). A oxidação das cadeias de ácidos graxos é um processo complexo que ocorre por uma sequência de mecanismos. As reações de oxidação aceleradas pela exposição do biodiesel ao oxigênio e a altas temperaturas podem resultar em compostos poliméricos prejudiciais ao funcionamento do motor (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Assim, quanto maior o número de insaturações, mais susceptível à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando os produtos das reações de oxidação que podem aumentar a acidez do biodiesel e formar gomas e sedimentos insolúveis, além de provocar o entupimento dos filtros de combustível nos motores (KAPILAN; ASHOK BABU; REDDY, 2009; MONYEM; Van GERPEN, 2001).

Entre os diferentes mecanismos de oxidação das cadeias de ácidos graxos podem-se destacar as reações hidrolíticas, reações de foto-oxidação e reação de auto-oxidação.

2.4.1. Reações hidrolíticas

São as reações catalisadas pela ação de ácidos, bases, enzimas como a lipase ou pela ação de altas temperaturas e umidade (KUSDIANA; SAKA, 2004; RAMALHO; JORGE, 2006). Há também as reações que ocorrem sem a adição de catalisadores, em presença de água em condições supercríticas (KUSDIANA; SAKA, 2004; MINAMI; SAKA, 2006). A rancidez hidrolítica rompe a ligação éster presente nos lipídeos levando à formação de ácidos graxos livres e glicerol (RAMALHO; JORGE, 2006). Trata-se de uma reação reversível que ocorre em três etapas, formando três moléculas de ácidos graxos. Nesta reação, uma molécula de triacilglicerol (TG) é hidrolisada formando uma molécula de diglicerídeo (DG), a molécula de DG forma uma molécula de monoglicerídeo (MG) que por fim hidrolisa em glicerol. Em cada etapa é liberada uma molécula de ácido graxo (KUSDIANA; SAKA, 2004). A rancidez hidrolítica enzimática refere-se à hidrólise dos óleos e gorduras formando os ácidos graxos livres (AGL), devido à ação das enzimas lipases, presentes nas sementes oleaginosas ou lipases de origem microbiana. As reações hidrolíticas não enzimáticas ocorrem devido à influência das altas temperaturas, produzindo também ácidos graxos livres. Dessa forma, a rancidez é acelerada tanto por luz como pelo calor e, os ácidos graxos livres formados são responsáveis pelo sabor e odor desagradáveis, especialmente em gorduras como a manteiga, que possui grande

quantidade de ácidos graxos de baixo peso molecular (OSAWA; GONÇALVEZ; RAGAZZI, 2006). Nas condições supercríticas da água, a reação será completa somente na presença de grandes quantidades de água (KUSDIANA; SAKA, 2004).

2.4.2. Reações de foto-oxidação

O mecanismo de foto-oxidação de óleos e gorduras insaturados ocorre principalmente pela radiação dos raios ultravioleta (UV), onde as moléculas absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do UV próximo e do visível e transferem a energia para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), que é um dirradical ($\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$), gerando o oxigênio no estado singleto ($^1\text{O}_2$) (KNOTHE, 2007), sendo o estado singleto 1500 vezes mais reativo. A forma mais importante de geração do oxigênio singleto é a exposição à luz na presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, rivo flavina e outros). Clorofilas e compostos heme (moléculas contendo um anel porfirínico coordenado a um átomo central de Mg e Fe respectivamente) são fotossensibilizadores que ocorrem naturalmente nos óleos (LABUZA, 1971¹⁰ apud FERRARI, 2009). O oxigênio singleto reage diretamente com as duplas ligações por reação de adição formando hidroperóxidos (conjugados e não conjugados) diferentes daqueles formados na ausência de luz e de sensibilizadores, e posteriormente, por degradação, dão origem aos ácidos, aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos (RAMALHO; JORGE, 2006).

2.4.3. Reações de auto-oxidação

As reações de auto-oxidação são o principal mecanismo de oxidação do biodiesel e estão diretamente ligadas à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados presentes nos óleos e gorduras, principalmente quando as cadeias carbônicas com duplas ligações (insaturações olefínicas) apresentam configuração com geometria cis, e quando as ligações duplas múltiplas não conjugadas estão presentes, ou seja, quando são separados por um grupo metileno simples ($-\text{CH}_2-$ alílico) (McCORNICK; RATCLIFF; MOENS, LAWRENCE, 2007). A presença de ácidos graxos insaturados favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa, principalmente em óleos e

¹⁰ LABUZA, T. F.; Crit. Rev. Foods Tech. 1971, 2, 355.

gorduras que contêm alto teor dos ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (ROBEY; SHERMER, 1994¹¹ apud FERRARI, 2009).

A estabilidade à oxidação não está correlacionada com o número total de duplas ligações, mas com o número total de sítios bi-alílicos (grupo metileno adjacente às duplas ligações na molécula), ou seja, está relacionada com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica (McCORNICK; RATCLIFF; MOENS, LAWRENCE, 2007). Dessa forma, a auto-oxidação de ácidos graxos insaturados ocorre a diferentes velocidades. A extensão destas mudanças depende da composição do óleo, número, posição (FREEDMAN et al., 1990¹² apud SANTOS et al., 2010), geometria e conjugação das ligações duplas, presença de antioxidantes e condições de armazenagem (COLAKOGLU, 2007). Os isômeros cis são mais susceptíveis à oxidação do que os isômeros trans e as cadeias com duplas ligações não-conjugadas também são mais reativas do que as cadeias com duplas ligações conjugadas (SANIBAL; FILHO, 2006), pois os arranjos conjugados são termodinamicamente mais estáveis devido ao deslocamento dos elétrons π (CHARACTERIZATION [...], 2005).

Essas reações são bastante complexas, envolvendo reações radicalares capazes de se propagarem, dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH). O mecanismo de oxidação trata-se de uma reação em cadeia que ocorre em três etapas de evolução oxidativa (SILVA et al., 1999), a saber: iniciação, propagação e terminação.

Etapas de iniciação:

Na etapa de iniciação ocorre a formação dos radicais livres dos ácidos graxos insaturados (grupo olefínico) devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico ($-\text{CH}_2-$), em condições favorecidas por luz, calor e presença de metais catalíticos. Os

¹¹ ROBEY, W.; SHERMER, W.; *Feed Mix*. **1994**, 2, 22.

¹² FREEDMAN, B.; BAGBY, M. O.; CALLAHAN, T. J.; RYAN, T. W. Cetane Numbers of Fatty Esters, Fatty Alcohols and Triglycerides Determined in a Constant Volume Combustion Bomb. In: SAE Techn. Pap Ser. Warrendale PA: Society of Automotive Engineers, 1990.

radicais livres são suscetíveis às reações com oxigênio atmosférico (O_2). A posição mais reativa para retirada do hidrogênio e consequentemente, formação do radical livre inicial é a posição bis-alílica. O grupo metileno ou carbono bis-alílico, o CH_2 em $(-CH=CH-CH_2-CH=CH-)$ que separa as insaturações múltiplas dos ácidos graxos poliinsaturados (ácido linoléico e linolênico) é exemplo de posição bis-alílica. A posição alílica, posição em que há um metileno ($-CH_2$) adjacente a uma única dupla ligação, é muito menos reativa (McCORNICK; RATCLIFF; MOENS; LAWRENCE, 2007), consequentemente, os ácidos oléicos tem uma velocidade de oxidação muito menor, comparada ao ácido linoléico e linolênico (linolênico > linoléico > oléico). Isto ocorre, pois as cadeias de ácidos graxos di e tri insaturadas (C18:2 e C18:3) contêm sítios mais reativos para iniciação da auto-oxidação (COSGROVE; CHURCH; PRYOR, 1987¹³ apud McCORNICK; RATCLIFF; MOENS; LAWRENCE, 2007).

Valores apresentados na literatura mostram que a velocidades relativas de oxidação são de 1 para oleatos, 41 para linoleatos e 98 para linolenatos (KNOTHE; DUNN, 2003; KNOTHE, 2005).

Etapas de propagação:

Na propagação os radicais livres são convertidos em outros radicais pelo ataque do oxigênio atmosférico, formando os produtos primários da oxidação que são os peróxidos (radical peróxido). Quando o oxigênio diatômico está presente, a formação do radical peróxido é extremamente rápida. No entanto, o radical peróxido não é tão reativo quanto os radicais livres, mas é suficientemente reativo para retirar um hidrogênio de um ácido graxo, formando um hidroperóxido e um novo radical livre (CHARACTERIZATION..., 2005). O novo radical livre pode reagir com o oxigênio formando um novo radical peróxido. Os radicais livres são considerados propagadores da reação, pois quando se ligam com o oxigênio do ar iniciam um ciclo de auto-oxidação destrutiva (SARIN et al., 2009).

¹³ COSGROVE, J. P.; CHURCH, D.F.; PRYOR, W. A. The kinetics of the autooxidation of polyunsaturated fatty acids, *Lipids*, v. 22, p. 299–304, 1987.

Etapa de terminação:

A reação em cadeia finaliza (terminação) quando dois radicais ligam-se entre si, formando produtos mais estáveis, que são chamados de produtos secundários da oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006). O processo de decomposição dos hidroperóxidos leva à formação de uma variedade de produtos secundários, tais como, produtos monoméricos (produtos com o mesmo comprimento da cadeia original, mas com grupos funcionais diferentes), oligoméricos (produtos com alto peso molecular) e produtos voláteis de cadeia curta (hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos). Vários tipos de reações podem ocorrer durante o processo de decomposição dos hidroperóxidos e entre elas podem-se destacar as reações de desidratação, rearranjo dos radicais, cisão, substituição dos radicais, dimerização, entre outras. Em muitos casos, uma combinação destas reações ocorre para formar os produtos secundários da oxidação e as reações que ocorrem durante a formação dos produtos secundários também são influenciadas pela temperatura, luz, ar e íons metálicos (KNOTHE, 2007).

O aumento da acidez é consequência da oxidação do biodiesel devido à formação dos ácidos graxos de cadeia curta (CHARACTERIZATION [...], 2005), podendo provocar a corrosão do circuito de combustíveis (FREITAS; PENTEADO, 2007). Além disso, os hidroperóxidos são muito instáveis e podem atacar materiais poliméricos (elastômeros). A Figura 2.4 mostra o esquema geral da oxidação de óleos e gorduras.

Inicialização	$X^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + XH$
Propagação	$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$ $ROO^{\bullet} + R'H \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$
Término	$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow ROOR + O_2$ $ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow ROOR$ $R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow RR$
Segunda iniciação	$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + \cdot OH$ $2 ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + ROO^{\bullet} + H_2O$
Inicialização catalisada por metais:	$M^{n+} + ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + \cdot OH + M^{(n+1)+}$ $M^{(n+1)+} + ROOH \rightarrow ROO^{\bullet} + H^+ + M^{(n)+}$

RH = ácido graxo insaturado
 $R^{\bullet}$ = radical livre
 $ROO^{\bullet}$ = radical peróxido
 $ROOH$ = radical hidroperóxido
M = íon metálico

Figura 2.4 – Esquema geral da reação de auto-oxidação (Fonte: RANCIDEZ OXIDATIVA EM ALIMENTOS)¹⁴.

A formação de radicais livres é bloqueada na presença de antioxidantes, os quais, mesmo em pequenas quantidades, interferem nas reações de oxidação. Sendo assim, a estabilidade oxidativa influencia na qualidade do biodiesel e depende da presença de antioxidantes naturais ou sintéticos e das condições de estocagem (RAMALHO; JORGE, 2006).

Alguns óleos vegetais contêm antioxidantes naturais (McCORNICK; RATCLIFF; MOENS; LAWRENCE; 2007; SANTOS et al.; 2010). Os antioxidantes naturais mais comuns são os tocoferóis (McCORNICK; RATCLIFF; MOENS; LAWRENCE; 2007), também conhecidos como antioxidantes biológicos. Além dos tocoferóis podem ser citados os ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim e sálvia. (RAMALHO; JORGE, 2006). Estes antioxidantes são altamente reativos com radicais livres, formando compostos estáveis que não favorecem as reações de oxidação

¹⁴ Informação publicada no trabalho Rancidez Oxidativa em Alimentos. Revista Aditivos e Ingredientes.

(McCORNICK; RATCLIFF; MOENS; LAWRENCE; 2007). O óleo de soja, por exemplo, contém antioxidantes naturais, os tocoferóis como a vitamina E, (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; SANTOS et al., 2010; KNOTHE et al., 2006) que proporciona certa proteção contra a oxidação. No entanto, o nível de antioxidantes naturais em óleos vegetais é afetado pelo processo de refinamento, que ocorre antes da produção de biodiesel (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005) ou degradação térmica (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Como antioxidantes sintéticos destacam-se os polifenóis como butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), propil galato (PG), entre outros, que são capazes de aumentar a estabilidade ao armazenamento do biodiesel. Logo, qualquer combustível armazenado por um longo período, deve ser tratado com um antioxidante para garantir estabilidade à oxidação (KNOTHE et al., 2006).

A adição de antioxidantes leva às mudanças do mecanismo e cinética dos processos de oxidação (COLAKOGLU, 2007). Os diferentes antioxidantes têm diferentes efeitos sobre o biodiesel, dependendo da matéria-prima utilizada e condições de estocagem, porém não afeta as propriedades do biodiesel (COLAKOGLU, 2007; KNOTHE et al., 2006). A estabilidade à oxidação depende da concentração de antioxidantes, pois o período de indução à oxidação aumenta com o aumento da concentração de antioxidantes. Há relação direta da estabilidade à oxidação com o tipo de metal. A presença de metais de transição também acelera as reações de oxidação e diminuem o período de indução à oxidação. Neste caso, a concentração de antioxidantes para garantir estabilidade à oxidação depende de cada metal (SARIN et al, 2009; JAIN; SHARMA, 2011).

2.4.4. Influência dos íons metálicos na oxidação

Para minimizar as reações de auto-oxidação é importante que os óleos e gorduras sejam expostos ao mínimo de incidência de luz e temperatura, que são os principais fatores responsáveis pelo desencadeamento das reações de formação dos radicais livres. É importante também evitar o contato com oxigênio e íons metálicos que apresentam efeitos catalíticos fortes (RAMALHO; JORGE, 2006).

Todos os produtos de origem biológica contêm pequenas quantidades de metais de transição em sua composição. Isto se deve ao fato dos metais não serem totalmente removidos pelo processamento normal dos alimentos tais como o refinamento. Os íons metálicos são catalisadores da degradação dos óleos bem como do biodiesel, principalmente os íons oxidantes como Cu^{2+} , Cu^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cr^{3+} . 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). O cobre é a espécie metálica que apresenta o efeito catalítico mais forte seguido por cobalto, manganês, níquel e ferro (JAIN; SHARMA, 2011; SARIN et al., 2009). Os metais de transição, como ferro, cobre e cobalto, que possuem dois ou mais estados de valência, afetam tanto a velocidade da auto-oxidação quanto à direção da quebra dos hidroperóxidos, favorecendo a formação de compostos voláteis. Íons metálicos de transição, em seu estado de valência mais baixo (Mn^{+}), reagem rapidamente com hidroperóxidos, como mostrado na Figura 2.4. Além disso, atuam como doadores de um elétron para formar um radical alcóxi ($\text{RO}^{\bullet}$), o que pode ser considerado como uma ramificação da etapa de propagação como destacado pela Reação 2.1.

Em uma reação consecutiva lenta, o estado reduzido do íon metálico pode ser regenerado por moléculas de hidroperóxido (Reação 2.2).

De acordo com a Reação 2.3, os metais de transição podem retirar um átomo de hidrogênio dos próprios ácidos graxos, mas a presença de traços de hidroperóxidos

em óleos assegura que a decomposição dos hidroperóxidos é a reação normal de inicialização (RANCIDEZ OXIDATIVA EM ALIMENTOS)¹⁵.

Logo, os materiais mais compatíveis com o biodiesel são aço inoxidável e polímeros aditivados com protetores contra raios ultravioleta. O aço inoxidável, devido à formação de filmes passivos protetores contra a corrosão, previne a contaminação do biodiesel com íons metálicos e o desencadeamento da oxidação (TORSNER, 2010).

2.5. Caracterização e especificação do biodiesel

A especificação estabelecida para controle do biodiesel é necessária e de muita importância para assegurar a qualidade deste biocombustível e conseqüentemente, a livre comercialização desse produto, pois garante um combustível de qualidade sob qualquer situação, garantindo os direitos dos consumidores e preservação do meio ambiente.

As especificações para controle de qualidade do biodiesel brasileiro são exigidas pela ANP por meio da resolução nº 7 de 2008 (ANP, 2010b). Na Europa, o padrão de qualidade do biodiesel segue as especificações exigidas pela norma EN 14214 de 2003, com exceção da Alemanha que segue as normas DIN V 51606. Nos Estados Unidos, os parâmetros que conferem qualidade ao biodiesel devem estar de acordo com a norma ASTM D6751 (DA SILVA et al., 2010).

A produção de biodiesel envolve uma grande variedade de técnicas e grande diversidade de oleaginosas, tornando o processo uma prática com muitas variáveis e interferentes. Dessa forma, a complexidade destas variáveis fornece um biodiesel com diferentes características, fazendo com que a determinação de parâmetros e

¹⁵ Informação publicada no trabalho Rancidez Oxidativa em Alimentos. Revista Aditivos e Ingredientes.

Disponível em http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/209.pdf

normas que definam padrões de qualidade seja de fundamental importância (MARQUES et al., 2008).

Produzir um biodiesel com alta pureza é imprescindível, já que a presença de contaminantes pode deteriorar o combustível, criando depósitos no motor e obstrução dos filtros de combustível. Esses contaminantes podem estar presentes tanto no óleo (matéria prima) quanto no álcool e catalisador, bem como no produto final após reação (ésteres), como por exemplo, a presença de glicerol e dos subprodutos da reação, como mono e diglicerídios. Outro fator que afeta a qualidade do biodiesel é sua estocagem inadequada, que favorece a absorção de umidade e oxidação, aumentando assim as impurezas no combustível devido à degradação (KNOTHE, 2006a).

Assim, o controle de qualidade do biodiesel brasileiro deve ser feita segundo as especificações exigidas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), em que são empregadas as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), as normas internacionais ASTM ("American Society for Testing and Materials"), as normas ISO ("International Organization for Standardization" e as norma EN ("Comité Européen de Normalisation") (ANP, 2010b).

As especificações e os limites exigidos pela ANP são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Especificação do biodiesel segundo ANP (ANP, 2010b).

Características	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /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.

Segundo Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), a viscosidade, o índice de hidroperóxidos e, principalmente, o período da indução pelo método Rancimat são parâmetros que podem ser utilizados para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem. Entretanto, o teor de hidroperóxidos não foi incluído nos padrões de qualidade do biodiesel (KNOTHE, 2006b)

Estudos realizados por Knothe (2006b) revelam que a taxa de oxidação, a viscosidade e o teor de ácidos aumentam com tempo e o grau de exposição ao ar, sendo que a oxidação do biodiesel é mais sensível à área de superfície do biodiesel em contato com o ar. Segundo Leung, Koo e Guo (2006), a velocidade de degradação do biodiesel aumenta significativamente quando há influência da alta temperatura em conjunto com a exposição ao ar comparada ao efeito somente da temperatura ou da exposição ao ar. O teor de água também afeta a estabilidade a oxidação, pois favorece a degradação do biodiesel devido às reações de hidrólise, porém o seu efeito é bem menor que os outros dois fatores mencionados.

Os métodos empregados neste trabalho para caracterização da qualidade e degradação do biodiesel são descritos a seguir:

2.5.1. Teor de ácidos segundo a norma ASTM D664-09

O teor de ácidos no biodiesel é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra de biodiesel. Dessa forma, altos níveis de ácidos graxos livres afetam a estabilidade do biodiesel (DIAS; ALVIM-FERRAZ; ALMEIDA, 2008).

Os produtos de petróleo novos ou usados, biodiesel e misturas de biodiesel podem conter constituintes ácidos que estão presentes como aditivos ou como produtos de degradação formados durante uso ou estocagem, tais como produtos de oxidação. A quantidade relativa destes materiais pode ser determinada por titulação com uma base. O teor de ácidos é uma medida da quantidade de substância ácida no óleo, sempre sob condições do teste. O teor de ácidos é usado como guia no controle de formulações de óleos lubrificantes e também como uma medida da degradação de lubrificantes (ASTM D664-09, 2009).

Segundo Sharma, Singh e Upadhyay (2008), a reação de obtenção de biodiesel catalisada por uma base é muito sensível à pureza da matéria-prima, ou seja, ao teor de ácidos graxos livres. Sendo assim, o teor de ácidos graxos presente na matéria-prima não deve exceder um limite de 0,5 % em massa, de forma a evitar a desativação do catalisador bem como a formação de sabão e emulsão, já que estes são subprodutos indesejáveis.

O teor de ácidos estabelecido pela ANP é de 0,5 mg de KOH / g de amostra de biodiesel (ANP, 2010b) e portanto depende de algumas condições da reação de transesterificação. Estudos realizados por Dias, Alvim-Ferraz e Almeida (2008) mostram que o biodiesel obtido por transesterificação do óleo de soja com metanol e 0,8 % (em massa) de NaOH apresentou teor de ácidos de 0,51 mg KOH/g, ou seja, semelhante ao limite exigido. Os demais resultados variando a matéria prima, o tipo e concentração de catalisador revelaram teor de ácidos menor que 0,5% para todas as condições testadas.

Para determinação do índice de acidez a ANP designou a norma ASTM D664-09 (2009) que se refere à determinação do teor de ácidos para produtos do petróleo, lubrificantes, biodiesel e misturas de biodiesel (ANP, 2010b).

Diversos produtos de oxidação contribuem para o número de ácidos e os ácidos orgânicos interferem amplamente nas propriedades de corrosão. No entanto, este método não pode ser usado para prever a corrosividade de óleos ou biodiesel sob condições de serviço. Nenhuma correlação geral é conhecida entre o número de ácidos e a tendência corrosiva do biodiesel, mistura de biodiesel ou óleos frente aos metais.

A norma ASTM D664-09 está dividida em dois métodos: Método A e Método B. De acordo com a norma, a amostra deve ser dissolvida inicialmente em um solvente de titulação e titulada potenciométricamente com hidróxido de potássio alcoólico, usando um eletrodo de vidro combinado a um eletrodo de referência de Ag/AgCl em LiCl alcoólico. As leituras são plotadas manualmente ou automaticamente contra os respectivos volumes do titulante e são escolhidos somente os pontos finais das inflexões bem definidas da curva resultante. Quando inflexões não definidas são obtidas, principalmente para os óleos usados, a titulação finaliza quando o sinal atinge + 200 mV do potencial da solução padrão pH 11. Quando ácidos fortes estão presentes utiliza-se a solução padrão de pH 4.

Método A: para óleos e lubrificantes

Esta norma exige que os componentes ácidos dos produtos petrolíferos (ácidos orgânicos e inorgânicos, ésteres, compostos fenílicos, resinas, sais de metais pesados, sais de amônia e outras bases fracas, além de agentes como inibidores e detergentes) sejam solúveis ou parcialmente solúveis em misturas de tolueno e isopropanol. É aplicável para a determinação de ácidos cujas constantes de dissociação em água são maiores do que 10^{-9} ; ácidos extremamente fracos cujas constantes de dissociação são menores que 10^{-9} não interferem na análise. Sais reagem se a sua constante de hidrólise for maior do que 10^{-9} . O intervalo de números de ácido incluído na precisão da análise é de 0,1 mg / g KOH a 150 mg / g KOH.

Método B: para biodiesel e misturas de biodiesel

Este método foi desenvolvido especialmente para biodiesel ou misturas de biodiesel com baixa acidez e solubilidade ligeiramente diferente. Este método exige o uso de um titulador automático que seja capaz de finalizar o teste ao encontrar o ponto final quando os ácidos presentes no biodiesel são neutralizados. A publicação deste método como complementação da norma ocorreu em 2009.

2.5.2. Estabilidade à oxidação a 110°C segundo a norma EN 14112

A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância para o controle de qualidade do biodiesel. Este parâmetro está diretamente ligado ao número de insaturações presentes nos ésteres, bem como a posição na cadeia carbônica. O contato com o ar e a alta temperatura são os principais fatores que afetam a estabilidade à oxidação, principalmente quando esses dois fatores estão presentes ao mesmo tempo, devido à degradação térmica e oxidativa do biodiesel. A presença de água também favorece a degradação, mas em menor proporção, comparada à alta temperatura e à presença de oxigênio (LÔBO; FERREIRA; CRUZ 2009).

A determinação da estabilidade à oxidação, chamando de método Rancimat, consiste em expor a amostra de biodiesel (3,00 g $\pm$ 0,01g) a um fluxo de ar

constante de 10 L/h à 110°C. Segundo a norma EN 14112, a medição é feita em água deionizada (50 mL), cuja condutividade é monitorada continuamente (EN 14112, 2000). Nestas condições são formados os peróxidos, que são os principais produtos formados na etapa de iniciação da oxidação do biodiesel. Como a reação de oxidação baseia-se em um processo de propagação são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos voláteis são transportados junto com fluxo de ar para o frasco de medida contendo água deionizada e um eletrodo de medida de condutividade, como mostra a Figura 2.5. Os gases são absorvidos e dissociados na água e então quando um súbito aumento da condutividade é observado, é indicação do final do período de indução (PI) (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; SARIN et al., 2009). PI é também conhecido como índice de estabilidade à oxidação ou tempo de indução.

Figura 2.5 – Esquema do método Rancimat (SANTOS, 2008).

A Figura 2.6 mostra uma curva típica do ensaio conforme método Rancimat para determinação do período de indução. Acima do ponto em que é determinado o período de indução é observado um rápido aumento da condutividade que evidencia aumento na taxa de oxidação e formação de compostos ácidos voláteis (DE MAN, 1984¹⁶ apud CAVALCANTI et al, 2007). Este é um parâmetro comparativo

¹⁶ De Man, J.M, De Man L., Automated AOM test for fat stability, *J. American Oil Chemists Society*, v. 61, n. 3, p. 534-536, 1984.

empregado no controle de qualidade de diferentes tipos de óleos e biodíesels, bem como na determinação da eficiência da adição de antioxidantes, entre outros (CAVALCANTI et al., 2007).

Figura 2.6 – Determinação do período de indução segundo método Rancimat (CAVALCANTI et al., 2007).

A especificação segundo a ANP exige período de indução mínimo de 6 horas para o biodiesel conforme norma EN 14112. No entanto, conforme a resolução n ° 7/2008 “os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica” (ANP, 2010b). A norma ASTM D6751 de 2009 também segue o método EN 14112, porém reduziu o tempo de indução de 6h para 3h. Trabalhos relatados na literatura mostram que o tempo de indução para o biodiesel metílico de soja sem aditivos (antioxidantes) foi de 0,2 horas (LUTTERBACH et al., 2006 e CAVALCANTI et al., 2007) e 2,58 horas (SANTOS et al., 2010). Logo, para o biodiesel de soja obtido por rota metílica ou etílica atingir o limite exigido, requer a adição de antioxidantes.

2.5.3. Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática deve ser determinada segundo a norma ASTM D445-06 (2006), sendo o limite estabelecido pela ANP de 5 mm²/s (ANP, 2010b). Este método especifica o procedimento para determinar a viscosidade cinemática, U , dos produtos de petróleo líquidos, transparentes ou opacos. A viscosidade é a medida do tempo para um volume fixo de líquido fluir, sob efeito da gravidade, por meio do

capilar de vidro de um viscosímetro calibrado em uma temperatura fixa e controlada. O valor da viscosidade cinemática é dado pela Equação 2.1:

$$\nu = C \times t \quad \textbf{Equação 2.1}$$

Onde:

ν = viscosidade cinemática a 40 °C, em mm²/s

C = constante de calibração do capilar utilizado, em mm²/s²

t = tempo para o líquido fluir entre a marca superior e inferior do capilar, em s.

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e influencia no processo de queima na câmara de combustão do motor (KNOTHE, 2005). A viscosidade do biodiesel também pode aumentar, dependendo da concentração de glicerídeos não reagidos e, conseqüentemente, reduzir a eficiência da combustão, provocando entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores. Viscosidade elevada provoca heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Os sabões residuais resultantes do processo de obtenção do biodiesel, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos poliméricos da degradação oxidativa também aumentam a viscosidade do biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

O biodiesel deve apresentar uma viscosidade cinemática entre 3,5 e 5 mm²/s a 40 °C para que não cause problemas sérios no sistema de injeção e queima do motor.

2.5.4. Teor de água

O biodiesel é mais higroscópico comparado ao petrodiesel, ou seja, absorve mais umidade. A alta temperatura possivelmente favorece a absorção de umidade (HASEEB et al., 2010b). Segundo Tsuchiya et al. apud Haseeb et al. (2010 a e b), o processo de oxidação forma água livre além dos produtos de oxidação, tais como, ácidos graxos livres e ácidos orgânicos. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microorganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A ANP adotou a norma ASTM D6304 para controle do teor de água no biodiesel pelo método de Karl Fischer Coulométrico, método que apresenta maior sensibilidade para determinar o teor de água, estabelecendo a concentração máxima de água no biodiesel em 500 mg/Kg (0,05 %) (ANP, 2010b).

O método Karl Fischer Coulométrico é empregado para determinar o teor de água na escala de 10 a 25000 mg/Kg em produtos de petróleo e óleos lubrificantes utilizando instrumentação automática. Este método baseia-se em uma reação de oxirredução com medição da quantidade de corrente utilizada para gerar I_2 (cátodo) que reage estequiometricamente com a água presente na amostra como mostra a Reação 2.4.

Segundo a reação, I_2 reage quantitativamente com água. Essa reação forma a base para a determinação de água. Na titulação Karl Fisher Coulométrica, se produzirá, de modo eletroquímico, o iodo necessário, diretamente no eletrólito (bureta eletrônica). Entre a quantidade de carga elétrica e a quantidade de iodo produzido existe uma rigorosa relação quantitativa, a qual se utiliza nas dosagens precisas de iodo. A quantidade de água (ponto final da reação) é determinada por um eletrodo duplo de platina (eletrodo de pino de platina) quando há uma quantidade excedente de I_2 no meio. Desse modo aparece uma diferença de potencial que é alterada

quando se consome drasticamente o iodo livre e o potencial se altere novamente, indicando o ponto final da titulação (ASTM D6304, 2009).

2.6. Corrosão provocada pelo biodiesel

A corrosão metálica pode ser definida como sendo o processo em que os metais passam do estado metálico para a forma combinada (produto de corrosão), por uma interação com o meio. A interação entre o metal e o meio pode ser de natureza química ou eletroquímica e estar associada ou não a esforços mecânicos (AOKI, 2004¹⁷), sendo então um processo natural, espontâneo e irreversível, que, na maioria das vezes, ocorre em condições não controláveis. O processo eletroquímico é mais frequente, envolvendo a presença de água e transferência de elétrons. Sendo assim, a corrosão provoca a degradação dos materiais metálicos provocando perdas e falhas em equipamentos e motores.

Estudos sobre a corrosão de materiais metálicos em meios orgânicos têm atraído considerável interesse nos últimos anos devido à larga aplicação desses meios (ASHASSI-SORKHABI; NABAVI-AMRI, 2002; DE SOUZA; MATTOS, SATHLER; TAKENOUTI, 1987; DOS SANTOS; PANOSSIAN; PIMENTA, 2010; KAMIŃSKI; KURZYDŁOWSKI, 2008; MUTHUKUMARA et al., 2007). A corrosão provocada pelo uso de combustíveis fósseis e biocombustíveis é um tema de extrema importância, principalmente quando são considerados os prejuízos causados por processos corrosivos (AMBROZIN; KURI, 2009).

Atualmente, poucos trabalhos são encontrados na literatura avaliando a corrosão causada por biodiesel ou pela mistura diesel/biodiesel e mesmo os trabalhos encontrados mostram, de uma maneira pouco profunda, por meio de ensaios gravimétricos e observação visual ou por microscopia da superfície dos metais, os resultados advindos da corrosão.

Os problemas de corrosão pelo uso de ésteres de ácidos graxos em motores foram constatados por testes práticos realizados por fabricantes de automóveis, em diferentes motores, após o uso de biodiesel como combustível (AEA; 2003;

¹⁷ Informação fornecida por AOKI, I. V. Corrosão E Processos De Proteção De Materiais Metálicos. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Notas de aula da disciplina PQI 5760.

BENVENUTTI, 2005) e aparecem sempre como desafio a ser vencido em relatórios e apresentações de empresas de consultoria (FREITAS; PENTEADO, 2007). A maioria deles indica que o uso de biodiesel puro é inviável pelos graves problemas de corrosão causados nos metais do circuito de combustíveis dos automóveis.

O biodiesel é um combustível higroscópico que apresenta uma capacidade de absorção de água maior que o petrodiesel. Estudos demonstram que o biodiesel é 30 vezes mais higroscópico que o diesel comum, dependendo da matéria-prima, o que favorece as reações de oxidação e, conseqüentemente, elevação do seu potencial corrosivo, pois a oxidação promove o envelhecimento do biodiesel, provocando alterações na qualidade, tais como acidificação e formação de polímeros, além de favorecer a corrosão dos componentes dos motores e tanques, bem como o desgaste nos sistemas de injeção e entupimentos de filtros. Os processos corrosivos, principalmente o ataque a metais não-ferrosos, também podem ocorrer devido à presença simultânea de água e de microrganismos. Por este motivo, é essencial que o biodiesel atenda às especificações publicadas na resolução ANP nº 07/2008 – DOU 15/03/2008 para garantir a qualidade em todo território nacional, pois quando degradado e fora das especificações torna-se um produto corrosivo (CAVALCANTI, 2008a e b).

Os principais indícios de futuros problemas de corrosão principalmente sobre os metais não ferrosos como alumínio e revestimentos à base de zinco, relacionados à qualidade do biodiesel são: baixa estabilidade à oxidação que provoca a formação de ácidos carboxílicos, principalmente o ácido fórmico proveniente da rota metílica ou acético da rota etílica que atacam os metais constituintes dos motores e sistemas de injeção eletrônica; a presença de água livre que favorece as reações de hidrólise, levando a formação de ácidos graxos e metanol, além do crescimento microbiológico e o aumento da condutividade iônica do biodiesel que por consequência, eleva sua corrosividade para os metais; elevado teor de cinzas que representam a presença de resíduos dos catalisadores usados, o que aumenta a condutividade iônica do combustível, principalmente na presença de água (FREITAS; PENTEADO, 2007; PIMENTA, 2005).

Entre os problemas provenientes da utilização de biodiesel puro nos motores automotivos podem-se destacar o entupimento de filtros e do sistema de injeção de combustível, desgaste da bomba de combustível, formação de depósitos, ruptura de

anéis dos pistões e corrosão das partes metálicas por ação de água, ácidos *etc* (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009). Os materiais como bronze, latão, cobre, zinco, chumbo, estanho, ferro e níquel são, entre os metais, aqueles que podem oxidar com diesel ou biodiesel e criar sedimentos, enquanto que alumínio e aço inoxidável têm sido reportados como materiais compatíveis com o biodiesel (KAUL et al., 2007).

Segundo Bevenutti (2005), todos os sistemas de injeção modernos são influenciados pelo uso de biodiesel e sofrem grandes avarias. As falhas do sistema de injeção são causadas principalmente pelo envelhecimento e degradação do combustível. Dessa forma, as causas típicas do modo de falha são:

- Formação de depósitos por precipitação dos produtos de degradação do combustível como as gomas;
- Aderência de produtos de polimerização;
- Corrosão causada pelo ácido fórmico (corrosão de aço e materiais não ferrosos);
- Formação de sabão.

O registro fotográfico dos danos causados em motores que utilizaram biodiesel feito pela Ford Motors (BENVENUTTI, 2005) deixa clara a necessidade de estudos mais sistemáticos e emprego de técnicas mais sensíveis na avaliação da corrosividade do biodiesel puro ou em mistura com o petrodiesel.

A ANP recomenda que se use o teste de corrosividade normalizado pela ASTM D130-04, adequado para derivados do petróleo ricos em enxofre e seus derivados, em que se verifica e registra fotograficamente o manchamento da superfície de uma amostra de cobre (causado pelos compostos de enxofre), após contato com o biodiesel numa autoclave a 50 °C. No entanto, esse método realmente não consegue avaliar a corrosividade do biodiesel quer para o cobre quer para outros metais que estão em contato com o combustível.

Na literatura são encontrados testes de imersão para avaliação da corrosão de metais por técnica gravimétrica, como as normas ASTM G1 (2003) e ASTM G31 (2004), bem como as técnicas eletroquímicas, tais como polarização

potenciodinâmica, resistência de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Kaul et al. (2007) realizaram um estudo para avaliar a ação corrosiva do biodiesel proveniente de diferentes óleos vegetais não comestíveis, como por exemplo, o óleo de pinhão manso, sobre alguns materiais metálicos constituintes de peças de motor utilizando a técnica de perda de massa com longo tempo de imersão (300 dias). Os resultados demonstraram que a corrosão dos metais depende da matéria-prima (óleo vegetal) empregada na reação de obtenção de biodiesel.

Fazal, Haseeb e Masjubi (2010) investigaram o comportamento do cobre, alumínio e aço inoxidável em meio de biodiesel de palma e diesel. Testes de imersão foram realizados a 80 °C por 1200h. Além disso, a degradação de ambos combustíveis após aquecimento e exposição ao metal foi investigada por análise do teor de ácidos, viscosidade, densidade, CG-MS (cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa) e espectroscopia no infravermelho. A morfologia da superfície foi analisada por meio da microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de perda de massa mostram que o biodiesel é mais corrosivo para cobre e alumínio comparado ao diesel. O aço inoxidável não mostrou nenhuma corrosão significativa mesmo em biodiesel. O biodiesel após exposição ao cobre apresentou teor de ácidos relativamente maior que os demais metais, sugerindo que este metal atua como um forte catalisador para as reações de oxidação do biodiesel. No entanto, nota-se que a diferença em teor de ácidos do biodiesel exposto ao cobre e ao alumínio é pequena comparada à diferença na taxa de corrosão. Por este motivo, os autores destacaram que não há correlação forte entre o índice de acidez e a corrosividade do combustível. Os resultados após teste de imersão também mostraram que o biodiesel absorve mais água que o diesel, devido a sua natureza higroscópica, porém o teor de água não depende do metal. Na presença de um metal a água pode condensar sobre a superfície e acelerar os processos corrosivos. Logo, a corrosão do metal quando em contato com o biodiesel deve-se provavelmente ao teor de água, presença de oxigênio e ácidos graxos livres formados pelas reações de auto-oxidação. As análises de CG-MS realizadas para avaliar a mudança na composição do biodiesel após aquecimento a 80 °C por 1200h na presença e ausência dos íons de cobre mostraram que há redução elevada no teor dos principais ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel (palmítico e

oléico), bem como há a formação de ácidos, aldeídos e cetonas. Portanto, o biodiesel em contato com metais apresenta degradação significativa em suas propriedades, sendo evidenciada também pelo aumento da sua viscosidade e densidade.

Maru et al. (2009) também estudaram a interação entre aço-carbono e polietileno de alta densidade (materiais presentes em tanques de combustíveis) com biodiesel de soja, girassol e diesel. Diversas técnicas foram empregadas para analisar as mudanças nos metais e nos combustíveis. Apesar dos combustíveis analisados não provocarem ataque significativo à superfície do aço-carbono, os resultados das medidas de perda de massa mostram que o aço-carbono é mais compatível com biodiesel de soja do que o biodiesel de girassol e até mesmo o diesel. O material polimérico apresentou uma interação muito mais marcante com os diferentes combustíveis, sofrendo um ganho de massa. A técnica de espectroscopia no infravermelho revelou o envelhecimento do biodiesel de soja e girassol ao contrário do petrodiesel e a formação dos produtos secundários da oxidação promovidos pela presença de metais. Os espectros de infravermelho também mostraram a degradação do biodiesel após exposição ao polietileno comparada à degradação do diesel. A análise na superfície do polímero também revelou a presença de um pico de biodiesel comprovando a absorção do mesmo. Os autores destacaram que a degradação do biodiesel de soja e girassol não provoca corrosão significativa do aço-carbono e alteração da composição química do polietileno.

Testes de imersão com medidas de perda de massa para amostras de cobre e bronze comumente encontrados no sistema de combustíveis dos motores a diesel também são relatados na literatura. Haseeb et al. (2010a) realizaram testes em biodiesel de palma B0, B50 e B100 à temperatura ambiente (110 dias) e a 60 °C (35 dias). Análises nos diferentes biodieseis foram realizadas para avaliar a degradação após contato com metal. Os resultados demonstraram que a corrosão do cobre e bronze está diretamente ligada ao aumento da concentração de biodiesel na mistura, sendo o biodiesel mais corrosivo que o diesel. Isto se deve à presença de ácidos orgânicos de pequena cadeia e ácidos graxos insaturados que são mais propensos à reação com metais. A velocidade de corrosão foi menor para o bronze em todos os combustíveis analisados. Os autores afirmam que a velocidade de corrosão expressa em mpy (milésimos de polegada por ano) é comparativamente

maior a 60 °C do que à temperatura ambiente, devido ao fato que as temperaturas maiores aumentam a velocidade de reação e o transporte das espécies presentes, o que contribui para o aumento da velocidade de corrosão. Segundo Haseeb et al. (2010a), pode-se também atribuir este fato à dissolução de mais oxigênio do ar nos combustíveis. A exposição do biodiesel ao cobre ou ao bronze causou degradação significativa, como evidenciada pelo índice de acidez, produtos de oxidação e teor de água presente no biodiesel (HASEEB et al., 2010a). Porém, ao se fazer uma análise crítica desse trabalho percebe-se um erro na comparação da velocidade de corrosão, uma vez que o tempo de imersão não é o mesmo para a condição de temperatura ambiente e 60 °C. As medidas de perda de massa a 60 °C foram obtidas após imersão por 35 dias (840 h), enquanto que as medidas à temperatura ambiente foram obtidas após 110 dias de imersão (2640h), o que impede de fato a comparação destes resultados. Logo, não se pode predizer que as maiores temperaturas aumentam a velocidade de corrosão dos metais em biodiesel. Normalmente, tempos maiores de exposição, resultam em velocidades médias de corrosão menores, como no caso dos ensaios realizados à temperatura ambiente. Deste modo, não é possível avaliar a influência da temperatura como foi proposto pelos autores. Some-se ainda à crítica, a afirmação feita pelos autores que a solubilidade do oxigênio é maior em temperaturas mais elevadas.

Na literatura também são encontrados trabalhos que avaliam o comportamento do aço inoxidável austenítico 304 em contato com biodiesel lavado e não lavado com soluções de ácido cítrico, oxálico, acético e ascórbico 0,01 mol/L por meio da espectroscopia de absorção atômica e microscopia óptica. Os resultados mostraram baixa taxa de corrosão para o aço inoxidável 304 comparado ao cobre, sendo observada a oxidação mais acentuada (seletiva) para o elemento de liga cromo (do aço inoxidável) tanto em biodiesel lavado como não lavado (GALLINA et al., 2010).

A avaliação da corrosividade de um fluido não aquoso, por técnicas eletroquímicas, constitui desafio considerável, pois a alta resistividade (baixa condutividade) do meio dificulta a determinação dos parâmetros quantitativos de corrosão. As técnicas eletroquímicas são fundamentais na caracterização dos mecanismos de corrosão, já que a corrosão dos materiais metálicos ocorre freqüentemente por mecanismos eletroquímicos. No entanto, na literatura, há uma carência muito grande de informações sobre a caracterização eletroquímica em meios não aquosos (meios de

alta resistividade). Alguns relatos mostram o uso de eletrólitos suporte no meio, microeletrodos e eletrodos próximos entre si para minimizar a baixa condutividade do meio (SILVANNA et al., 2004).

As medidas de impedância em meios altamente resistivos, como por exemplo os biocombustíveis, são dificultosas. (DE SOUZA; MATTOS; SATHLER; TAKENOUTI, 1987; VIVANCO, 1999; DOS SANTOS; PANOSSIAN; PIMENTA, 2010; BROSSIA; KELLY, 2005).

Poucos trabalhos mostram a caracterização da corrosividade do biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), além de haver conclusões incorretas sobre o comportamento quanto à resistência à corrosão dos metais em biodiesel.

Díaz-Ballote et al. (2009) estudaram alumínio puro em meio de biodiesel contendo diferentes concentrações de contaminantes e impurezas. Os ensaios após diferentes ciclos de lavagem foram realizados por meio das técnicas eletroquímicas convencionais. O sistema eletroquímico utilizado foi uma célula de três eletrodos convencionais com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de platina. A área exposta do alumínio ao biodiesel foi de 0,282 cm². Os ensaios foram feitos na faixa de frequência de 100 kHz a 2 mHz com sinal de perturbação em potencial de 10 mV. Segundo os autores, a corrosão do alumínio em biodiesel segue um comportamento similar ao encontrado quando o alumínio é exposto em uma solução aquosa ou solução alcalina em etanol. Este comportamento deve-se a presença de dois arcos no diagrama de Nyquist, um arco na região de altas frequências e um arco na região de baixas frequências. Além disso, a densidade de corrente de corrosão encontrada para o alumínio em meio de biodiesel está intimamente ligada ao grau de pureza do biodiesel. Os resultados também revelam que a queda ôhmica no eletrólito afeta fortemente as curvas de polarização e as medidas de impedância. Segundo Díaz-Ballote et al. (2009), os resultados eletroquímicos fornecem um indicador quantitativo da qualidade do biodiesel, podendo substituir potencialmente a norma ASTM D130 de corrosividade ao cobre empregada na especificação da qualidade do biodiesel. No entanto, em decorrência da experiência adquirida pela execução de trabalhos realizados na mesma área, é possível afirmar que as conclusões dos autores são inconsistentes e não se aplicam totalmente ao estudo, pois não é possível avaliar a resistência à corrosão de um metal em meio de

biodiesel por técnicas eletroquímicas clássicas, utilizando célula eletroquímica convencional de três eletrodos e perturbação em potencial de 10 mV. Por este motivo, os autores não podem relatar sobre a corrosão do alumínio em biodiesel como apresentado neste trabalho, uma vez que as medidas de impedância eletroquímica avaliaram apenas a qualidade do biodiesel, independentemente do metal utilizado. Além disso, os resultados eletroquímicos obtidos pelos autores indicam o comportamento de um meio que apresenta composição química bem distinta de um biodiesel de qualidade, pois os diagramas de Nyquist obtidos em meio de biodiesel normalmente não apresentam dois arcos capacitivos quando é utilizado esse arranjo de célula eletroquímica. O comportamento eletroquímico mostrado nos diagramas de impedância desses autores evidencia o alto teor de álcool e contaminantes que aumentam a condutividade do meio, possibilitando o estudo eletroquímico e, portanto, um comportamento não representativo para o biodiesel. A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou-se capaz de analisar a qualidade do biodiesel, em relação ao método de purificação e a redução de impurezas (contaminantes, água e álcool em excesso), porém não avalia a corrosividade frente aos metais.

Jakab et al. (2008) também avaliaram a resistência à corrosão do aço de baixo carbono em biodiesel e misturas diesel/biodiesel por impedância eletroquímica empregando um sistema de dois eletrodos de aço-carbono separados por uma distância muito pequena, sendo que um eletrodo atua como eletrodo de referência (curtocircuitado ao contra eletrodo) e o outro como eletrodo de trabalho. Nenhum eletrodo de referência padrão foi utilizado. Jakab et al. (2008) afirmaram que os espectros de impedância indicam que a condutividade das misturas de biodiesel é tão baixa que nenhuma taxa de corrosão pode ser medida. Mesmo após 90 dias de teste com EIS, nenhuma taxa de corrosão foi medida em qualquer uma das misturas. Uma pequena quantidade de óxidos foi observada na superfície das amostras de aço-carbono após 90 dias de imersão que não foram detectadas por EIS. As amostras de biodiesel e misturas diesel/biodiesel após exposição do aço-carbono apresentaram teores de ácidos maiores em relação aos teores apresentados antes dos ensaios. No entanto, os autores também destacaram que não há correlação entre a alteração no teor de ácidos com a velocidade de corrosão.

Silveira (2010) avaliou as misturas de biodiesel e diesel aplicando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Também foram realizadas as medidas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) com o objetivo de identificar a composição das amostras e determinar a concentração de ésteres metílicos em cada mistura. Os ensaios de impedância eletroquímica foram feitos em uma célula cilíndrica de aço inoxidável. As medidas foram obtidas no intervalo de frequência de 2 MHz a 20 Hz com sinal de perturbação em potencial de 1 V. Os resultados deste trabalho revelam que é possível identificar amostras contendo diferentes concentrações de biodiesel em diesel de petróleo, pois a impedância exibiu uma tendência clara de diminuir com o aumento da concentração de biodiesel nas amostras. Os dados experimentais foram analisados empregando um circuito elétrico equivalente composto por dois pares R//C em paralelo associados em série. Este modelo sugere a existência de dois processos de relaxação dipolar ocorrendo nas amostras que são relacionados à orientação de moléculas de éster metílico e de gliceróis em relação ao campo aplicado. O ruído notado nas regiões de baixa frequência (inferiores a 10^{-3} Hz) aumenta com a concentração de diesel na amostra sugerindo um processo de relaxação relacionado aos constituintes do diesel, porém, devido ao ruído um circuito elétrico que simulasse este comportamento não pode ser satisfatoriamente desenvolvido. Logo, os autores acreditam que a espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser uma ferramenta importante no estudo do biodiesel e outros combustíveis.

Também foi proposta a adição de inibidores de corrosão no biodiesel e misturas de diesel/biodiesel (GERNON, et al. 2007¹⁸ apud AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009). Alguns trabalhos determinaram que o biodiesel pode ser misturado ao diesel como aditivo anti-corrosivo em proporção de 5 a 25 % (CRAWSHAW; LILLEY; VAN SLUIS, 2006¹⁹ apud AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009). Acredita-se também que as misturas diesel/biodiesel podem ser menos corrosivas ao se comparar com o diesel mineral puro (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009). Entretanto, essas

¹⁸ GERNON, M. D.; MARTYAK, N. M.; DOWLING, C. M.; ALFORD, D.; *WO pat. 2007018782*, 2007.

¹⁹ CRAWSHAW, E. H.; LILLEY, L. C.; VAN SLUIS, B.; *EP pat. 1,674,553*, 2006.

afirmações são contraditórias, pois sabe-se que o biodiesel e as misturas biodiesel/diesel são mais corrosivas que o diesel.

Haseeb et al. (2011) fizeram uma revisão dos resultados apresentados na literatura sobre a compatibilidade dos diferentes tipos de metais com o biodiesel, pois o biodiesel possui características químicas diferentes do diesel, podendo interagir com os materiais por diferentes formas, devido principalmente às diferenças da composição química do biodiesel ocasionada por inúmeros fatores. O biodiesel pode causar a corrosão e fenômenos tribológicos/tribocorrosão (desgaste associado à corrosão) em metais e elastômeros. Os estudos mostram que o biodiesel é mais corrosivo que o diesel. No entanto, não há conclusões evidentes se a extensão da corrosão dos componentes automotivos causada pelo biodiesel enquadra-se nos limites aceitáveis para o padrão automobilístico. A corrosão dos metais aumenta com o aumento da concentração de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. Cobre e ligas de cobre são mais susceptíveis à corrosão que ligas de ferro e ligas de alumínio. Os revestimentos a base de chumbo sobre chapas de aço ("terne") são fortemente afetados pelo biodiesel. A presença de água e impurezas aumenta a tendência à corrosão dos metais em biodiesel. Os resultados relatados mostram que os materiais metálicos são pouco afetados pelos fenômenos tribológicos. Dessa forma, o biodiesel oferece benefícios quanto ao desgaste e fricção comparado ao diesel. Entretanto, a oxidação do biodiesel ocasionada principalmente pela alta temperatura afeta suas propriedades tribológicas, sendo que o cobre é o metal que apresenta maior desgaste em biodiesel. Segundo Haseeb et al. (2011), a natureza corrosiva do biodiesel em relação à composição, condições ambientais e condições de operação ainda devem ser investigados, pois não há dados científicos sobre a durabilidade dos componentes automotivos, principalmente em misturas com alta porcentagem de biodiesel. Além disso, os estudos futuros devem abranger os efeitos da interação metal/biodiesel na estabilidade do biodiesel e vice-versa.

2.7. Técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosividade em meios não aquosos

A técnica de impedância eletroquímica é a que mais tem sido usada em meios não aquosos, principalmente em meio de etanol. Desde o início da sua utilização como combustível automotivo, diversos estudos foram realizados para avaliar a

compatibilidade dos materiais com o etanol. De acordo com Dos Santos, Panossian e Pimenta (2010), os estudos para avaliar a corrosão em meio de etanol têm sido desenvolvidos desde 1980. Segundo Ambrozín, Kuri e Monteiro, (2009), nos primeiros estudos, os diferentes materiais metálicos como zamak, aço-carbono, ligas de alumínio *etc*, foram avaliados por ensaios de imersão. Os resultados mostraram que o pH é um parâmetro determinante da corrosão e os íons cloreto, sulfato, acetato e água são as principais impurezas ligadas à corrosão provocada pelo etanol. De um modo geral, a corrosão provocada pelo álcool está ligada à presença de algumas impurezas e ao uso de aditivos. Posteriormente foi proposto o uso de técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão dos materiais metálicos em etanol, porém o uso destas técnicas em meios não condutores, ou com alta impedância, tais como os combustíveis, são bastante trabalhosas e complicadas até mesmo na interpretação de seus resultados (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009; DE SOUZA, MATTOS E TAKENOUTI 1987; DOS SANTOS; PANOSSIAN; PIMENTA, 2010;).

Brossia e Kelly (1995) descrevem as principais dificuldades de se trabalhar com técnicas eletroquímicas em meios orgânicos. Entre elas pode-se destacar a alta resistividade do meio que dificulta as medidas eletroquímicas devido à queda ôhmica provocada pela resistência da própria solução à passagem de corrente elétrica. A degradação dos meios orgânicos causada pela instabilidade química e a absorção de umidade que gera contaminações. Os problemas causados pela contaminação do meio quando é adicionado um eletrólito suporte que levam à decomposição. Além dos problemas gerados pelo uso dos eletrodos de referência adequados para meios aquosos.

Conforme De Souza, Mattos e Takenouti (1987), as técnicas eletroquímicas tais como curvas de polarização e medidas de impedância podem ser aplicadas como técnicas para avaliar a corrosão em meios de baixa condutividade como em meio de etanol. No entanto, na literatura, são encontrados muitos trabalhos que propõe o uso de um eletrólito suporte, por exemplo, adição de um sal, ácido ou base no meio, para aumentar a condutividade elétrica e com isso superar as dificuldades na obtenção das medidas (BHOLA et al. 2009; CAVALCANTI et al., 1987; FARINA; FAITA; OLIVIANI, 1978; KABASAKALOGU; KALYONCU; KIYAK, 1998; KAMIŃSKI; KURZYDŁOWSKI, 2008). De Souza, Mattos e Takenouti (1987) afirmaram que para

a obtenção de resultados reais nenhum eletrólito suporte deve ser adicionado nos meios de baixa condutividade. Em tais sistemas podem ser encontrados dois tipos de dificuldades experimentais: a alta resistência da solução e a influência da queda ôhmica na polarização do eletrodo. Assim, a correção do potencial devido à queda ôhmica é difícil de ser determinada com precisão. Para os autores, o uso de células de dois eletrodos idênticos com grande área superficial e paralelos (pequena distância entre os eletrodos) pode superar as dificuldades de se trabalhar com esses meios resistivos, pois pode diminuir acentuadamente a resistência da solução. Entretanto, nesta configuração de célula, as medidas eletroquímicas têm que ser restritas ao potencial de circuito aberto, pois neste potencial os dois eletrodos são polarizados na mesma condição. Neste trabalho foram avaliadas as vantagens de utilizar a célula de três eletrodos convencional e a célula de dois eletrodos idênticos de grande área fixos e paralelos. Na célula de três eletrodos foram utilizados eletrodo de referência com capilar de Luggin, eletrodo de trabalho de aço-carbono AISI 1005 (diâmetro de 4 mm) e contra eletrodo de platina. Na célula de dois eletrodos foram utilizados dois eletrodos idênticos de aço-carbono AISI 1005 com área de 52,4 cm² fixos e paralelos com diferentes distâncias entre os eletrodos ($d = 1, 2, 3$ e 4 mm). Para avaliação da corrosão do aço-carbono em meio de etanol foram realizados ensaios na presença e ausência de inibidor de corrosão. Os diagramas obtidos na célula de dois eletrodos mostraram que a resistência associada ao eletrólito aumentou com o aumento da distância entre os eletrodos. As medidas na célula de dois eletrodos são mais reproduzíveis comparadas à célula de três eletrodos. Os resultados demonstram que para as medidas restritas somente a condição de estar no potencial de corrosão espontâneo o uso da célula de dois eletrodos é mais vantajoso, pois não há nenhum eletrodo de referência e também não há resposta de impedância parasita nas regiões de médias e altas frequências o que contrasta com o uso da célula de três eletrodos, neste sentido. A impedância do eletrodo exibe um arco capacitivo nas regiões de baixa frequência (menor que 1 Hz) nas duas células estudadas. Neste estudo a impedância corresponde aproximadamente ao circuito equivalente R//C e o valor da capacitância foi atribuído à dupla camada elétrica na interface metal/etanol. O uso da célula de dois eletrodos exige alguns cuidados que devem ser avaliados experimentalmente para validade das medidas. A comparação dos resultados de impedância com os resultados das

medidas de perda de massa revelou que a técnica eletroquímica pode ser aplicada para avaliar a eficiência do inibidor de corrosão.

Dos Santos, Panossian e Pimenta (2010) realizaram um estudo empregando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de etanol com o objetivo de encontrar as condições necessárias, bem como avaliar a corrosividade deste meio de baixa condutividade, utilizando uma célula eletroquímica do tipo “célula de Tait” com aço-carbono AISI 1020 como eletrodo de trabalho e aço inoxidável AISI 316 como contra eletrodo e eletrodo de quase-referência (EQR). Os ensaios foram realizados em etanol anidro puro e também na presença de água, ácido acético ou cloreto de sódio nas quantidades permitidas pela norma ASTM D4809. As medidas foram feitas na faixa de frequência compreendida entre 100 kHz e 10 mHz após 1 h de estabilização. O EQR foi mantido a 1,0 mm e o contra-eletrodo a 19,0 mm da superfície do eletrodo de trabalho. Os resultados revelaram que a espectroscopia de impedância é adequada para estudos em meio de etanol, porém foi necessário um estudo detalhado da literatura sobre o comportamento eletroquímico dos meios orgânicos para interpretação dos resultados. Os resultados mostraram dois arcos capacitivos para o etanol anidro puro e para o etanol com 1 % de água e 1 % de água + ácido acético, sendo o primeiro arco na região de altas frequências atribuído ao comportamento capacitivo/resistivo dos meios orgânicos. Para o meio contendo 1% de água + cloreto de sódio não foi observado o primeiro arco devido ao aumento da condutividade do meio provocado pela adição de um sal, resultando em um comportamento resistivo. Logo, os autores concluíram que o etanol anidro é pouco agressivo, mesmo com a adição de 1 % de água e de 1 % de água + ácido acético ao etanol. Na presença de cloreto de sódio o etanol mostrou-se agressivo indicando um processo corrosivo na superfície do aço em contato com o etanol.

Lvovich e Smiechowski (2006) avaliaram a aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica para análise de lubrificantes industriais novos e usados ao estabelecer uma relação entre degradação do lubrificante e os dados de impedância. Os ensaios foram realizados na faixa de frequência de 10 MHz a 1 mHz com sinal de perturbação de 1 V e compensação do potencial eletroquímico dc entre 0 e 12 V (???). Os ensaios foram realizados a 20 °C e 120 °C em uma célula eletroquímica de dois eletrodos de aço inoxidável paralelos de mesma área (área

entre 1 e 5 cm²) com distância entre 0,1 e 1 mm. Dessa forma, foram avaliadas as influências da temperatura, área do eletrodo, distância entre os eletrodos, presença de um potencial dc e degradação do lubrificante. Os lubrificantes são tipicamente compostos por um grupo funcional polar e um grupo apolar de longa cadeia. Os aditivos polares frequentemente existem na forma de micelas inversas, sendo a cabeça hidrofílica e a cauda hidrofóbica. Os diagramas de impedância podem ser divididos em três regiões, representando os fenômenos de relaxação: região de altas frequências (10 MHz – 10 Hz), região de frequências médias (10 Hz – 100 mHz) e região de baixas frequências (100 – 1mHz). A região de altas frequências é representativa dos processos de relaxação que ocorrem no *bulk* da solução de um sistema não-aquoso composta por dois semicírculos distintos ocorrendo na região da ordem de MHz e kHz. A resposta em MHz está relacionada à polarização dos dipolos provenientes dos aditivos, enquanto que a resposta em kHz deve-se à presença do grupo apolar. A região de frequências médias é relacionada à adsorção e desorção das espécies carregadas na interface. Já o comportamento em baixas frequências está relacionado à difusão de espécies e transferência de carga na interface.

Rios (2011) desenvolveu um trabalho para avaliar a corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo empregando ensaios de perda de massa, medidas de impedância e ruído eletroquímico. Considerando a fase aquosa presente no petróleo, foram feitas análises por EIE em petróleo 17° API com diferentes quantidades de água do mar emulsificada. As medidas de impedância eletroquímica foram feitas em células de dois eletrodos idênticos de aço AISI 1020 de 1 cm² com variação da distância entre os eletrodos, aplicando 350 mV de perturbação em potencial. Os diagramas de impedância apresentaram três semicírculos. Em altas frequências (> 10 Hz) predomina-se o efeito capacitivo e resistivo do bulk do petróleo, enquanto que em médias (10 - 0,05 Hz) e baixas frequências (< 0,05 Hz) foram observados os efeitos de adsorção, dupla camada elétrica e resistência à transferência de carga que ocorrem na interface do eletrodo. Os resultados das análises dos sinais de ruído de corrente mostraram que existe uma maior tendência à corrosão por pites nos meios com maior concentração de H₂S e água, levando em consideração a presença de três espécies corrosivas no petróleo: água do mar (0,5 a 4 %), ácido naftênico (500 a 3000 ppm) e H₂S (50 a 1000 ppm). Foi observado que corrosão localizada ocorre

preferencialmente quando os níveis de concentração de água e H_2S são de 4 % e 1000 ppm, respectivamente. A presença de ácido naftênico no petróleo favorece os processos de corrosão generalizada. Logo, a metodologia aplicada possibilitou identificar e quantificar os diferentes tipos de corrosão provocados pelo petróleo em aço AISI 1020.

2.7.1. Uso de microeletrodos em meios resistivos

Os microeletrodos, também conhecidos na literatura por ultramicroeletrodos (UME), são sensores químicos ou eletroquímicos com dimensões micrométricas ou sub-micrométricas (STULIK et al, 2000). Os microeletrodos têm sido empregados em pesquisas nas mais diversas áreas da eletroquímica e, principalmente, da eletroanalítica, demonstrando uma ampliação dos limites experimentais (SILVA et al. 1997). As primeiras pesquisas envolvendo os microeletrodos foram desenvolvidas por Fleischmann e Pons no final dos anos 60 (FLEISCHAMANN²⁰ apud NOBRE; MAZO, 1996; DE OLIVEIRA, 2000).

Estes sensores podem ser fabricados isoladamente ou na forma de arranjos e são classificados conforme a sua forma geométrica em: disco, anel, lineares, cilíndrico, cônico, esférico, hemisfério, arranjo de discos e lineares, sendo os microeletrodos de disco os mais comumente utilizados nos ensaios eletroquímicos (PAIXÃO, BERTOTTI, 2009; VIVANCO, 1999). A dimensão do microeletrodo pode variar de 0,1 μm a 50 μm (CORREIA et al. 1995). No entanto, não é somente o tamanho do microeletrodo o único fator que deve ser levado em consideração na definição de microeletrodo, mas também a forma da superfície do eletrodo. Adicionalmente, são considerados os parâmetros temporais que governam a espessura da camada de difusão. Nesse sentido, a definição de microeletrodo pode ser mais abrangente e refere-se a qualquer eletrodo cuja dimensão, dentro de uma dada condição experimental, seja comparável ou menor que a da camada de difusão, δ (PAIXÃO, BERTOTTI, 2009).

²⁰ FLEISCHMANN, M.; PONS, S.; ROLISON, D. R.; SCHMIDT, P. P.; Ultramicroelectrodes, Datatech Systems Inc., Morganton, 1987.

Os microeletrodos apresentam vantagens em relação aos eletrodos convencionais (DE OLIVEIRA, 2000; NOBRE; MAZO, 1996; VIVANCO, 1999). Entre elas podem-se destacar:

- Os microeletrodos são de fácil construção e de baixo custo.
- As análises são mais rápidas e a reprodutibilidade maior.
- O estado estacionário é atingido mais rapidamente.
- A eficiência de transporte de massa e a velocidade de resposta dos microeletrodos são maiores em relação aos eletrodos convencionais, não necessitando de agitação.
- Os microeletrodos possibilitam o estudo da corrosão em meios altamente resistivos, pois as pequenas correntes registradas com os microeletrodos resultam em queda ôhmica desprezível permitindo que a análise seja feita sem adição de eletrólito suporte.

Vivanco (1999) realizou um estudo utilizando microeletrodos para avaliar a influência da área do eletrodo na determinação da velocidade de corrosão do aço AISI 1020 por técnicas de polarização em meio de etanol, pois nos meios resistivos há influência da queda ôhmica gerando resultados com baixa confiabilidade. Os resultados mostram que a queda ôhmica diminui com a área do eletrodo até um valor limite, correspondendo aos microeletrodos com diâmetros próximos de 50 μm . Além disso, a corrente de corrosão assume um comportamento estável para eletrodos com diâmetro abaixo de 100 μm . Dessa forma, nos ensaios de polarização em meios de baixa condutividade devem ser empregados microeletrodos, já que a área diminui o efeito da queda ôhmica.

Um estudo sobre a corrosão de microeletrodos de aço AISI 1020 em óleo diesel foi realizado por De Oliveira (2000). Neste trabalho foi avaliada a influência da área do eletrodo no comportamento da resistência do meio e na determinação da densidade de corrente de corrosão por meio de voltametria e varredura linear. Foram construídos microeletrodos com áreas variando de 1000 a 36 μm^2 . O eletrodo de referência foi o Ag/AgI ligado em curtcircuitamento ao terminal do contra-eletrodo. A célula eletroquímica foi montada utilizando a estrutura de um esteromicroscópio para aproveitar o mecanismo de movimentação das lentes para controlar a distância entre os eletrodos. Os resultados mostraram que as curvas de polarização obtidas

em óleo diesel indicam grande influência da queda ôhmica. A queda ôhmica diminui sensivelmente com a área do eletrodo. Para valores de diâmetros menores que 43 μm , o valor da queda ôhmica parece tender a uma constante. No entanto, a diminuição do diâmetro do eletrodo aumenta o valor da densidade de corrente de corrosão, pois elimina a contribuição natural da queda ôhmica para áreas com diâmetros menores. A única desvantagem de se utilizar os microeletrodos são os pequenos valores de corrente medidos e que exige equipamentos de alta sensibilidade e que pode ser contornada pelo uso de arranjos de vários microeletrodos do mesmo diâmetro.

2.8. Fundamentos da espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica é a que mais tem sido usada em meios altamente resistivos (baixa condutividade iônica), tais como biodiesel, petróleo e álcool, para compreender o comportamento do sistema (DE SOUZA, MATTOS; TAKENOUTI, 1987; DOS SANTOS; PANOSSIAN; PIMENTA, 2010; LVOVICH; SMIECHOWSKI, 2006 e 2008; SMIECHOWSHI; LVOVICH, 2003). As técnicas de corrente contínua tornam-se inviáveis nestes meios em decorrência da alta contribuição da queda ôhmica (HACK; MORAN; SCULLY²¹, 1990 apud RIOS, 2011).

Conforme Aoki e de Melo (2009),

A EIE é muito utilizada no estudo de casos de corrosão envolvendo metais, podendo esclarecer os mecanismos e a evolução do sistema com o tempo pelo fato do sistema não ser retirado do estado estacionário durante a medida. A impedância, semelhante a uma resistência, implica numa obstrução ao fluxo de elétrons ou corrente elétrica. Porém, diferentemente desta última, envolve o emprego de capacitores e indutores que respondem apenas ao fluxo de corrente alternada.

A EIE consiste no estudo da resposta de um sistema à aplicação de uma perturbação contínua com frequência de alternância de potencial (ΔE) ou de corrente (ΔI), superposta ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ou superposta à corrente existente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (AOKI; DE MELO, 2009). Normalmente, aplica-se a perturbação em

²¹ HACK, H.P.; MORAN, P. J.; SCULLY, J. R. The measurement and correction of electrolyte Resistance in Electrochemical Tests, ASTM STP 1056, 1990.

potencial e mede-se a resposta em corrente, devido ao fato das perturbações em potencial serem muito mais rápidas. Quanto menor a amplitude do potencial, menor será a variação da resposta na corrente (WOLYNEC, 2003). A medida de impedância é feita em uma ampla faixa de frequências, pois na técnica da EIS o eletrodo responderá na mesma faixa de frequência à da aplicação de uma perturbação no sinal de potencial (ΔE) ou corrente (ΔI), porém com possível defasagem e com diferença na amplitude (AOKI; de MELO, 2009). A relação entre o potencial e a corrente de resposta corresponde à impedância do sistema (AOKI; DE MELO, 2009, WOLYNEC, 2003). Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico varia de acordo com a equação 2.2:

$$\Delta E(\omega) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Equação 2.2}$$

onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos. A resposta da corrente elétrica a esta oscilação de potencial se dá por sua vez, conforme a Equação 2.3.

$$\Delta I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde, θ é a defasagem de corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser representada por uma expressão semelhante à lei de Ohm, de acordo com a Equação 2.4.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde, Z é chamado de impedância.

A impedância também ser calculada pela Equação 2.5:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} e^{j\theta} \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde, j é o operador de números complexos, sendo $j \equiv \sqrt{-1} \equiv e^{j\theta}$ e indica uma rotação de θ no sentido anti-horário em relação ao eixo X. Como $e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$, então $Z(\omega) = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} (\cos\theta + j\sin\theta)$.

Quando a resposta em corrente está defasada em relação ao potencial, o sistema tem características capacitivas ou indutivas e a impedância tem um componente imaginário. Quando não há defasagem, a impedância tem apenas um componente real e o comportamento é resistivo. Estes diferentes comportamentos e a sua variação ao longo de uma varredura de frequências podem estar associados às características do processo eletroquímico.

Para caracterizar uma impedância é preciso especificar o seu módulo ($|Z|$), o ângulo de fase (θ) e a frequência (f , em ciclos por segundo ou Hertz). A impedância é uma grandeza vetorial, sendo expressa em coordenadas polares ou cartesianas. O ponto no plano pode ser identificado pelas coordenadas polares, $|Z| \times \theta$, ou pelas coordenadas cartesianas, $Z' \times Z''$, nas quais $|Z|$, Z' e Z'' representam o módulo, a parte real e a parte imaginária da impedância, respectivamente. Logo, a impedância pode ser descrita por um componente real (representada no eixo X) e um componente imaginária (representada no eixo Y). O módulo da impedância pode ser calculado pela Equação 2.6:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{Equação 2.6}$$

Os diagramas mais utilizados para interpretação das informações obtidas no ensaio de impedância eletroquímica são o diagrama de Nyquist (Figura 2.7a) e o diagrama de Bode (Figura 2.7b), onde os valores da impedância real e imaginária são colocadas em coordenadas cartesianas. No diagrama de Nyquist observa-se a impedância imaginária (Z'') versus a impedância real (Z'), medidas em uma faixa de frequências. No diagrama de Bode encontra-se o logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (θ) em função do logaritmo da frequência. Os diagramas de Nyquist são úteis para reconhecer o tipo de processo envolvido. Os

diagramas de Bode, por sua vez, usualmente utilizam uma escala logarítmica para a frequência, o que pode ser particularmente interessante quando estão presentes processos que ocorrem em escalas de tempo muito diferentes. No entanto, os dois formatos de diagramas (Nyquist e Bode) são complementares, pois cada um tem suas características. A faixa de frequência pode variar entre 100000 Hz a 0,001 Hz (AOKI; de MELO, 2009).

Figura 2.7 – Representação genérica de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode (AOKI; de MELO, 2009).

Na análise do diagrama de Nyquist a frequência tem seu máximo à esquerda, no início do semicírculo, onde o intercepto com o eixo real Z' fornece a resistência do eletrólito (solução), R_s , enquanto que o intercepto no valor de baixas frequências indica a resistência de polarização, R_p , ou resistência à transferência de carga, R_{tc} , que representa as características da interface metal/eletrólito. De maneira geral, quanto maior a R_p menor é a corrosão do metal, ou seja, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência à corrosão.

Os sistemas eletroquímicos apresentam um comportamento que pode ser relacionado a um circuito elétrico equivalente, constituído por resistores, capacitores e *etc.* O circuito elétrico equivalente para uma célula eletroquímica simples representando um metal imerso num eletrólito (metal/solução) em processo de corrosão, chamado de circuito de Randles, é mostrado na Figura 2.8. Onde R_s é a

resistência do eletrólito, C_{dl} representa a capacitância da dupla camada elétrica da interfase metal/eletrólito e R_{tc} é associado a resistência à polarização, representando os fenômenos interfaciais aos processos de corrosão.

Figura 2.8 – Circuito equivalente (circuito de Randles) do sistema metal/solução

O equipamento para medida de impedância consiste de um analisador de resposta de frequência que gera e recebe os sinais alternados de potencial ou corrente acoplado a um potenciostato, ambos interfaciados a um computador e software que programa e monitora o ensaio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção de biodiesel

O processo de obtenção do biodiesel foi realizado neste trabalho devido à dificuldade de obtenção de amostras de biodiesel de origem comercial para avaliar a corrosividade frente aos diferentes metais presentes no circuito de combustível dos motores movidos a diesel. Dessa forma, foi necessário estudar o processo de purificação bem como a desumidificação com a finalidade de se obter um biodiesel de boa qualidade para o estudo da corrosividade.

Todos os reagentes utilizados nas reações e análises são de grau P.A. O óleo utilizado na reação foi um óleo de soja refinado comercial da marca Liza. O catalisador empregado foi o etanoato de sódio da marca Aldrich. Na esterificação também foi utilizado álcool etílico absoluto 99,7% da FMaia. Os ésteres etílicos foram obtidos por meio da reação de transesterificação alcalina do óleo de soja com etanol. A massa do álcool utilizado corresponde a 30% da massa do óleo, sendo a razão molar 6:1 (etanol:óleo). A massa do catalisador corresponde a 1% da massa do óleo. As reações de transesterificação foram conduzidas em um reator de vidro encamisado com capacidade interna para 1000 mL, apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema do aparato utilizado na reação de obtenção de biodiesel.

No reator contendo o óleo de soja aquecido a 80 °C foi adicionada a mistura de catalisador e álcool. A mistura óleo/álcool/catalisador foi agitada a 600 rpm por 30 min. Posteriormente, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por no mínimo 24 horas para permitir a separação das duas fases biodiesel e glicerina. Isso resulta na formação de uma fase superior composta por ésteres (biodiesel) (**Amostra A**), contendo excesso de álcool, sabões, glicerina, traços de água e outras impurezas. A fase inferior contém glicerina e impurezas.

3.1.1. Purificação do biodiesel

Após a etapa de separação das fases (**biodiesel etapa A**), a parte superior do funil de separação, que é o biodiesel, foi aquecida em torno de 80 °C (ponto de ebulição do etanol) para permitir a evaporação do álcool excedente da reação de transesterificação. Novamente, foi feita a separação das duas fases por decantação, devido à precipitação da glicerina presente na fase dos ésteres provocada pela evaporação do excesso de álcool (**biodiesel etapa B**). Em seguida, foi feita a purificação dos ésteres por um sistema de lavagem simples com aspersão da solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) ou solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L (**purificação B**). O volume de solução utilizada na lavagem correspondeu a 100 % do volume total de ésteres a serem purificados. A fase aquosa (inferior) foi separada durante a lavagem e a fase dos ésteres (**biodiesel etapa C**) foi levada à fase de desumidificação.

3.1.2. Desumidificação do biodiesel

A fase contendo os ésteres etílicos após purificação com solução de HCl 0,2 mol/L foi aquecida em baixa temperatura (aproximadamente 60°C) por 3h de forma a reduzir o teor de água presente, além de promover o desaparecimento da turbidez formada durante a lavagem ácida (**biodiesel etapa D**). Em método de desumidificação alternativo, adicionou-se 5% em massa de secante (CaCl₂ anidro) para eliminação dos traços de água restantes (**biodiesel etapa D**). A mistura foi agitada por 3 minutos e feita à filtração com a finalidade de separar o cloreto de cálcio do biodiesel obtendo-se o biodiesel final (**Biodiesel etapa E**). O fluxograma

de obtenção do biodiesel com todas as etapas de purificação é apresentado na Figura 3.2. As amostras de biodiesel foram coletadas no final de cada etapa do processo de obtenção, purificação e desumidificação e, nomeadas conforme descrição apresentada na metodologia descrita anteriormente.

A desumidificação do biodiesel purificado com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L não foi realizada, pois este método de purificação não apresentou resultados satisfatórios.

Figura 3.2 – Fluxograma da metodologia de obtenção, purificação e desumidificação do biodiesel de soja etílico.

3.2. Caracterização físico-química do biodiesel

O biodiesel obtido foi submetido à análise por cromatografia gasosa e cada grupo de compostos separados pelo tempo de eluição (em cada pico do cromatograma) foi analisado por espectrometria de massas (CG-MS) para sua identificação. As análises de CG-MS foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da USP utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo GC 17A com coluna de 30 m x 0,25 mm de diâmetro acoplado a espectrômetro de massa Shimadzu modelo QP5050A. A temperatura inicial da coluna foi de 50 °C, mantida por 3 min, sendo aumentada a razão de 15 °C/min até 320 °C. A temperatura da interface foi de 280 °C. Foi utilizado hélio como gás de arraste.

As análises por espectroscopia vibracional Raman foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. Todas as amostras foram analisadas via off-line num espectrômetro Raman modelo FRA106 (da Bruker Optics) acoplado a um infravermelho próximo (NIR) modelo IFS 28/N, à temperatura ambiente (20°C), em celas de quartzo com um caminho óptico igual a 2 mm, utilizando uma resolução de análise de 4 cm⁻¹ e 512 varreduras. Para cada amostra analisada foi realizada uma média de três replicatas. A aquisição de dados e tratamento dos espectros foi desenvolvida através do pacote computacional OPUS, próprio do equipamento.

As análises por fluorescência de Raios-X foram feitas para determinar a concentração dos íons metálicos liberados no biodiesel após a imersão das amostras de cobre e latão. As análises foram realizadas no Laboratório de Bens Culturais do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP. O equipamento consiste de um tubo de Raios-X ItalStructures W 60kV/1.5mA refrigerado com água, com uma janela lateral e um detector de silício esfriado com um elemento Ketek Peltier com uma janela de Zr. O sistema contém também um analisador multicanal tipo Ketek 4k, uma web camera, dois apontadores a laser e um sistema de resfriamento à água para os detectores eletrônicos.

3.3. Caracterização do biodiesel segundo a ANP

3.3.1. Índice de Acidez

A determinação do teor de ácidos foi feita segundo a norma ASTM D664-09 (2009). Para o óleo de soja utiliza-se o método A e para a análise do biodiesel o método B. O número de ácidos totais foi determinado por meio de titulação ácido-base realizada em um titulador automático modelo T50 da marca Mettler Toledo (Figura 3.3) usando um eletrodo de pH para meios não aquosos.

O índice de acidez mede a quantidade de constituintes ácidos no biodiesel. O teste expressa a quantidade de base em miligramas de KOH para cada grama de amostra necessária para titular a amostra de biodiesel em álcool isopropílico (solvente de titulação).

Para determinar o teor de ácidos presentes no biodiesel foram realizadas as seguintes etapas conforme método B da ASTM 664-09:

- a) Padronização da solução aquosa titulante KOH 0,01 mol/L: Colocar 2 g da solução de ftalato ácido de potássio 0,01 mol/L (titulação por massa) ou 2 ml da solução (titulação em volume) em um béquer e adicionar 50 ml de água livre de CO₂. Titular esta solução com a solução de KOH 0,01 mol/L. Repetir este procedimento 3 vezes para determinar a concentração média da solução de KOH.
- b) Branco: Titular 50 ml de isopropanol (solvente de titulação) com a solução de KOH 0,01 mol/L. A titulação do branco deve ser feita para cada conjunto de amostras ou para novo solvente de titulação.
- c) Análise da amostra: Colocar em um béquer 5g de biodiesel e 50 ml de isopropanol. Imersar os eletrodos do titulador até a metade da solução e agitar a solução. Titular com a solução de KOH 0,01 mol/L padronizada. Após a titulação, o eletrodo deve-ser lavado com isopropanol e água. O teor de ácidos foi calculado pela Equação 3.1:

$$\text{Teor de ácidos (mg KOH/g)} = \frac{(A - B) \times C \times 56,1}{m} \quad \text{Equação 3.1}$$

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

Figura 3.3 – Equipamento de titulação automática modelo T50 da marca Metler Toledo para determinação do índice de acidez.

3.3.2. Teor de água

Para determinar o teor de água no biodiesel foi utilizado um titulador Karl Fisher Coulométrico modelo C20 da marca Mettler Toledo, como mostra a Figura 3.4. Na titulação Karl Fischer coulométrica a amostra é adicionada em um reagente chamado de reagente de Karl Fisher coulométrico (livre de piridina), em que há íons iodeto e dióxido de enxofre presentes como os principais componentes do reagente. O método coulométrico baseia-se em uma reação de oxirredução com medição da quantidade de corrente utilizada para gerar I_2 (cátodo) que reage estequiometricamente com a água presente na amostra, como mostrado no item 2.5.4. A quantidade de água (ponto final da reação) é determinada por um eletrodo

duplo de platina (eletrodo de potencial redox) que altera o seu potencial quando há uma quantidade excedente de I_2 no meio. O método coulométrico é utilizado para amostras com até 5% de água. Dessa forma, a determinação foi feita ao adicionar aproximadamente 0,5 g de biodiesel à cela coulométrica, contendo o reagente de Karl Fischer coulométrico. Para isso, foi preciso preencher uma seringa com alguns mililitros de biodiesel e logo tarar a balança analítica com essa seringa contendo a amostra de biodiesel, sendo que a amostra de biodiesel deve estar isenta de ar e bolhas para não interferir na medida. Em seguida adicionou-se o biodiesel da seringa à cela coulométrica, medindo a variação da massa da seringa. Esse valor corresponde à massa de biodiesel adicionada, sendo registrado no equipamento para que o software de controle do equipamento (LABX Titration) determine o teor de água, segundo a norma ASTM D6304 (2009).

Figura 3.4 – Equipamento de Karl Fisher Coulométrico modelo C20 da marca Metler Toledo para determinação do teor de água.

3.3.3. Estabilidade frente à oxidação a 110 °C

A medida de estabilidade à oxidação a 110 °C foi feita em um equipamento Rancimat modelo 843 da marca Metrohm (Figura 3.5). A determinação da estabilidade à oxidação, pelo método Rancimat, consiste em expor a amostra de biodiesel a um fluxo de ar constante de 10 L/h, mantendo a temperatura constante de 110 °C. Segundo a norma EN 14112 (2000), 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. Para determinar a estabilidade à oxidação, primeiramente é necessário programar o equipamento para atingir uma temperatura de aquecimento de 110 °C e fluxo de ar constante com vazão de 10 L/h, conforme os parâmetros exigidos pela norma EN 14112 (000). As células de medição, tubos de ensaio e mangueiras de ar foram bem lavadas, enxaguadas com água deionizada e secadas. Na célula de medição da condutividade adicionou-se 50 ml de água deionizada. O eletrodo de medição da condutividade e as mangueiras foram conectadas conforme instruções do equipamento. Em seguida, pesou-se 3,00 g ($\pm$ 0,01g) de biodiesel no tubo de ensaio. Por fim, o tubo foi introduzido no compartimento apropriado já aquecido a 110 °C, fechando a conexão para iniciar o borbulhamento de ar constante com vazão de 10 L/h. Imediatamente a medida deve ser iniciada. A determinação é feita através de um gráfico de condutividade contra o tempo em horas. O tempo de indução é dado em horas, sendo determinado quando a condutividade aumenta bruscamente.

Figura 3.5 – Equipamento Rancimat modelo 843 da Marca Metrohm para determinação da estabilidade oxidativa a 110 °C.

3.3.4. Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática das amostras foi determinada em um viscosímetro Tamson modelo TV 4000 (Figura 3.6). Os ensaios foram conforme a norma ASTM D445 (2011). No capilar indicado para medição da viscosidade do biodiesel foi adicionado

10 mL de biodiesel. O capilar foi encaixado no banho térmico contendo óleo de silicone a 40 °C. A viscosidade foi determinada pela Equação 3.2:

$$u = C \times t \text{ (cSt ou mm}^2\text{/s)} \quad \textbf{Equação 3.2}$$

Onde :

u = Viscosidade cinemática em cSt (centistokes) ou $\text{mm}^2\text{/s}$.

$C = 0,03306 \text{ mm}^2\text{/s}^2$ constante para o referido capilar.

t = tempo de escoamento do fluido em segundos.

Figura 3.6 – Viscosímetro Tamson modelo TV 4000.

3.4. Caracterização da corrosividade do biodiesel para diferentes metais

A corrosividade do biodiesel frente aos metais com os quais estará em contato, no circuito do combustível nos veículos automotores pode ser avaliada pelas técnicas eletroquímicas como as medidas de potencial de circuito aberto ou de corrosão (E_{corr}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As medidas de perda de massa também são uma forma simples e confiável de avaliação da corrosividade do biodiesel. Dessa forma, neste trabalho, a caracterização da corrosividade do biodiesel foi feita apenas pela técnica gravimétrica e pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), conforme os procedimentos descritos abaixo. Para avaliar a corrosividade pelo método eletroquímico foram realizados diversos ensaios com o objetivo de encontrar as melhores condições de obtenção dos dados

eletroquímicos de EIS para determinação da corrosividade do biodiesel, visto que se trata de um meio com *alta resistência ôhmica*. Os ensaios realizados visaram encontrar melhores geometrias e arranjos de eletrodos e células eletroquímicas, onde foram testados diferentes tipos de células e diferentes posições dos eletrodos utilizados (distância entre os eletrodos). Também foi investigada a amplitude do sinal de perturbação em potencial aplicada no eletrodo de trabalho em circuito aberto.

3.4.1. Ensaios gravimétricos

3.4.1.1. Preparação das amostras metálicas para ensaios de perda de massa

As amostras metálicas utilizadas nos ensaios de perda de massa foram submetidas a tratamento superficial em uma politriz, com lixas d'água de SiC (# 320, # 400 e # 600). As dimensões dos corpos-de-prova (cps) foram obtidas com o auxílio de um paquímetro. A seguir, eles foram lavados com água destilada, desengraxados com álcool, acetona e secos em corrente de ar quente. Foram pesados em uma balança analítica para obtenção do valor da massa inicial (m_i). 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. Isso é feito para sanar problemas de aferição e calibração da balança nos dias diferentes em que se mede a massa inicial e a massa final dos cps. Todos os corpos-de-provas foram pesado duas vezes. Dessa forma, a massa de qualquer corpo-de-prova foi calculada em relação ao padrão de referência como sendo o valor médio da diferença entre a primeira e segunda pesagem, como mostra a Equação 3.3:

$$m = \frac{(R_1 - T_1) + (R_2 - T_2)}{2} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde:

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

R_1 = massa do padrão de referência na primeira pesagem em mg;

T_1 = massa do corpo-de-prova na primeira pesagem em mg;

R_2 = massa do padrão de referência na segunda pesagem em mg;

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

Ao final do ensaio de perda de massa, as amostras metálicas foram lavadas com água destilada, álcool, acetona e secas em ar quente. Os procedimentos empregados nos testes de imersão para avaliação da corrosão por medidas de perda de massa foram feitos conforme norma ASTM G1 (2003), pois esta é a norma que abrange os procedimentos sugeridos para preparação, limpeza, remoção dos produtos de corrosão e para avaliar a perda de massa advinda da corrosão.

Para remoção dos produtos de corrosão formados na superfície do cobre e latão foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (54 mL ácido sulfúrico concentrado/ L de H_2O) a 50 °C, como decapante. Para zinco, a solução decapante utilizada foi uma solução de óxido de cromo III (200 g de CrO_3 / L de H_2O) a 80°C. O tempo de imersão para decapagem do latão e zinco foi de 2 min e para o cobre de 1 min. Para os demais metais, por não haver presença de produtos de corrosão visíveis, não foi feita a decapagem química. É importante salientar que uma amostra em branco (não exposta) também deve ser decapada a fim de corrigir a perda de massa provocada pelo decapante. A perda de massa da amostra em branco deve ser considerada, pois mostra a perda de massa do material base durante a decapagem.

Após o ataque químico com solução decapante os corpos-de-prova foram novamente lavados e por fim pesados obtendo-se a massa final, m_f . Os ensaios foram realizados em triplicata.

A velocidade de corrosão foi expressa em termos da perda de massa por unidade de área exposta, por unidade de tempo de imersão. É importante destacar que a massa de cada corpo-de-prova antes e após o teste de imersão foi determinada seguindo a equação 3.3. O cálculo da velocidade de corrosão em termos da perda de massa é dado pela Equação 3.4:

$$v_{corr} = \frac{(m_{inicial} - m_{final}) - (m_{brancoinicial} - m_{brancofinal})}{A \times t} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

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

$m_{inicial}$ = massa do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inoxidável antes da imersão em mg;

m_{final} = massa do corpo de prova em relação ao padrão de referência de aço inoxidável após decapagem em mg;

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

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

A = área exposta ao meio corrosivo, em cm^2 ;

t = tempo de imersão, em horas.

Já o cálculo da perda de espessura expressa em $\mu\text{m}/\text{ano}$ é dado pela Equação 3.5:

$$P = \frac{v_{corr}}{\rho} \times 10 \times 8760 \quad \text{Equação 3.5}$$

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 $\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$

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

8760 = fator de transformação entre ano e horas

3.4.1.2. Ensaios de perda de massa segundo ASTM G1

Amostras de aço-carbono, aço inoxidável, alumínio, latão, cobre, níquel, zinco e estanho de 20 mm x 20 mm foram empregadas nos testes de imersão designado como ensaio de perda de massa segundo a norma ASTM G1. Este teste trata de um ensaio de perda de massa simples, onde os corpos-de-prova são totalmente imersos em um meio corrosivo. Desta forma, os corpos-de-prova foram imersos em biodiesel purificado com solução ácida e ficaram suspensos dentro de um béquer por um fio de nylon, como mostra a Figura 3.7.

Figura 3.7 – Ensaio de perda de massa segundo ASTM G1.

Os ensaios foram feitos para avaliar a influência do processo de purificação, o qual inclui o tipo de lavagem ácida e a desumidificação. O tempo total de imersão foi de 17 dias. Após a determinação do melhor método de purificação do biodiesel foram feitos os ensaios de perda de massa com tempo de imersão de 5 dias, somente para as amostras de cobre, latão e zinco. Além de avaliar a influência do tempo de exposição, os ensaios com 5 dias de imersão foram realizados com o objetivo principal de serem comparados com os ensaios realizados segundo a norma ASTM G31, cujo texto indica tempo de imersão entre 2 a 7 dias. Nos ensaios ASTM G1 (5 dias de imersão) para cobre, latão e zinco foram avaliadas também a influência da incidência de luz e da temperatura nas medidas de perda de massa, ou seja, na corrosividade do biodiesel. Por este motivo, os ensaios foram feitos na presença e ausência de luz natural à temperatura ambiente (TA) e na estufa a 55 °C (ausência de luz). Todos os ensaios foram feitos em condições naturalmente aeradas.

Após a finalização dos testes de imersão nas diferentes condições de luz e temperatura, as amostras de biodiesel foram submetidas à caracterização físico-química para avaliação da degradação decorrente da presença de luz e/ou temperatura somada à presença de íons metálicos, que são fatores que catalisam as reações de oxidação. O intuito deste estudo foi correlacionar a influência desses fatores externos com a oxidação do biodiesel e consequentemente, avaliar se a corrosão é ocasionada também pela degradação. De um modo geral, foram avaliados os principais fatores que afetam a corrosividade do biodiesel, os quais incluem método de purificação, desumidificação, qualidade final do biodiesel (grau de purificação), presença de fatores externos tais como luz, temperatura, concentração de oxigênio e íons metálicos.

3.4.1.3. Ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G31

Amostras de aço-carbono, aço inoxidável, alumínio, cobre, latão e zinco de 50 mm x 20 mm foram usadas nos testes de imersão designados como ensaios de perda de massa segundo a norma ASTM G31.

A norma ASTM G31 descreve os procedimentos e fatores que influenciam nos testes de corrosão por imersão. Estes fatores incluem preparação, aparato, condições dos testes, métodos de limpeza e avaliação dos resultados, uma vez que é impraticável propor um teste de corrosão por imersão para uso geral, exceto os testes de qualificação dos materiais onde a padronização é necessária. Os estudos têm mostrado que todos os metais e ligas metálicas não respondem da mesma forma aos principais fatores que afetam a corrosão. Além disso, os testes de corrosão “acelerados” fornecem apenas resultados indicativos, ou podem ser até enganosos (ASTM G31, 2004). Por este motivo, os testes de imersão foram baseados na metodologia proposta pela norma ASTM G31, por se tratar de um teste em que é possível avaliar a corrosão de materiais metálicos totalmente imersos, parcialmente imersos e expostos somente ao vapor do meio corrosivo.

Nos testes foi avaliada a influência da temperatura em conjunto com o borbulhamento de ar (presença de oxigênio). Considera-se um estudo feito na ausência de luz, pois foram realizados dentro de uma estufa. Dessa forma, os ensaios foram feitos em biodiesel aerado por borbulhamento constante de ar à

temperatura de aproximadamente $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ para forçar a degradação do biodiesel, já que o contato com o ar e a temperatura são os fatores que mais favorecem a degradação. O tempo total de exposição foi de 5 dias. Em cada ensaio foram utilizadas 6 amostras metálicas, onde 2 amostras ficavam totalmente imersas no meio corrosivo, 2 parcialmente imersas no meio e 2 expostas somente ao vapor de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L ou biodiesel comercial. O aparato usado nos ensaios de perda de massa foi projetado e construído em vidro pirex contendo suporte de teflon para fixar as amostras metálicas inspirado no modelo proposto pela norma ASTM G31. Os corpos-de-prova foram fixados no suporte da célula por parafusos de teflon. O desenho da célula é mostrado na Figura 3.8.

Para avaliar a velocidade de corrosão dos metais expostos nos diferentes condições (metais totalmente imersos, parcialmente imersos e expostos ao vapor) a célula de vidro foi parcialmente preenchida com biodiesel como apresentado na Figura 3.8 (b). Em seguida, foi introduzido na célula um tubo fino de vidro (borbulhadores) com ponta sinterizada (frita) para uniformizar a dispersão do ar injetado constantemente durante o ensaio. O borbulhamento foi feito por meio de um compressor de ar usado em aquários domésticos. A célula foi mantida na estufa a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 5 dias.

Figura 3.8 – Célula usada para os ensaios de perda de massa segundo a norma ASTM G31. (a) desenho dos componentes da célula: 1) suporte de teflon, 2) célula de vidro pirex e 3) borbulhadores. (b) desenho da célula após montagem do ensaio ASTM G31, c) foto dos componentes da célula e d) foto da célula montada.

3.4.2. Ensaios eletroquímicos – Impedância eletroquímica

Primeiramente, as amostras metálicas (eletrodos de trabalho) tiveram sua superfície tratada em uma politriz, com lixas d'água de SiC (granas # 320, # 400 e # 600, em sequência), lavadas com água destilada, etanol e acetona e secas numa corrente de ar quente. Em seguida, foi feita a medida do potencial de

circuito aberto, E_{oc} , em função do tempo. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo em meio de biodiesel (B100). O intervalo de frequência de todas as medidas foi de 50 kHz a 5 mHz com 10 medidas realizadas por década logarítmica em um potenciostato/galvanostato EG&G/PAR, modelo 283 acoplado a um analisador de frequências Solartron modelo 1255B. Os dados foram obtidos pelo programa de hardware, Zplot e os dados tratados pelo programa de software, Zview. Também foram feitas algumas medidas de impedância em um potenciostato/galvanostato da Gamry, modelo Reference 600. As demais condições para os ensaios de impedância foram variadas conforme os estudos apresentados na Figura 3.9 e descritos a seguir.

Figura 3.9 – Estudo dos arranjos de células e condições dos ensaios de impedância eletroquímica em biodiesel.

3.4.2.1. Arranjo de célula de três eletrodos

Os primeiros experimentos eletroquímicos foram conduzidos em uma célula eletroquímica de três eletrodos convencionais de 200 mL de capacidade (Figura 3.10). Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de $\text{Ag, AgCl} | \text{KCl}_{\text{sat}}$, colocado dentro de um capilar de Luggin, cuja extremidade ficava próxima ao eletrodo de trabalho a fim de minimizar a diferença de potencial devida à alta contribuição da resistência à queda ôhmica não compensada na solução entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar. Como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi utilizada uma folha de platina de 15 cm^2 de área exposta (dobrada em formato de L). Todos os ensaios foram feitos em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente. As amostras metálicas com área exposta de 1 cm^2 foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Foram feitos ensaios eletroquímicos em amostras de aço-carbono, aço inoxidável, alumínio, cobre, latão, níquel e zinco. Como meio corrosivo foram usados o biodiesel purificado com solução de HCl $0,2 \text{ mol/L}$ (**purificação A**) ou solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol/L}$ (**purificação B**) para o estudo da influência do tipo de purificação na corrosividade do biodiesel.

Figura 3.10 – Representação esquemática da célula de três eletrodos.

O tempo estabilização do potencial de circuito aberto foi de 24h devido à dificuldade de estabilização do potencial. As medidas de E_{oc} foram registradas durante a última hora. Neste estudo, foram feitas medidas com amplitude de perturbação do potencial

de 10, 20 e 30 mV rms. As medidas de impedância foram obtidas com o tempo de imersão de 24, 48 e 72h.

3.4.2.2. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina

Após a realização das medidas de impedância eletroquímica em uma célula eletroquímica de três eletrodos foi empregado um novo arranjo de célula, já que os meios de alta resistividade necessitam de arranjos mais adequados comparados aos meios condutores para minimizar os ruídos obtidos em baixa frequência atribuídos à distribuição não uniforme de linhas de corrente entre os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo, no meio. Para tal finalidade, foram testadas as células eletroquímicas de dois eletrodos. Primeiramente, foram avaliadas as medidas de impedância realizadas em uma célula de dois eletrodos de platina paralelas entre si com variação da distância entre os eletrodos. Os estudos em células de dois eletrodos foram feitos inicialmente em platina, por ser um metal inerte que não sofre corrosão, a fim de investigar apenas a influência da amplitude de perturbação e distância entre os eletrodos. Primeiramente, foi montada uma célula semelhante à célula usada em medidas de resistividade de meios líquidos, em condutivímetros. Um dos eletrodos de platina (um disco com área exposta de 0,82 cm² embutido em resina epóxi bicomponente Specifix-40 de cura a frio da marca Struers) foi ligado ao terminal do eletrodo de trabalho, enquanto que o outro eletrodo (uma folha de platina de 15 cm²) foi ligado em curto-circuito aos terminais do eletrodo de referência e contra eletrodo do potenciostato, como mostra a Figura 3.11. Foi utilizada resina epóxi no embutimento das amostras, por ser tratar de um material polimérico compatível com o biodiesel (ver Anexo A).

Em decorrência dos resultados obtidos utilizando-se as células de três eletrodos para avaliação da influência do método de purificação na corrosividade do biodiesel e da caracterização físico-química, as medidas de impedância passaram a ser feitas somente em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L **(purificação A)**.

Nesta etapa, todas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, após a imersão e estabilização por 1h. Deve-se ressaltar que a estabilização do potencial de circuito

aberto foi obtida rapidamente para este arranjo de célula de dois eletrodos paralelos. Primeiramente, foram feitas as medidas de impedância com amplitude de perturbação do potencial de 10, 20 e 30 mV rms. Após a determinação da melhor amplitude a ser utilizada foi feita a variação da distância entre os eletrodos de platina (d) de 1, 2, 5 e 10 mm.

Figura 3.11 – Desenho da célula de dois eletrodos de platina paralelos entre si, permitindo variação da distância entre os eletrodos. (a) Eletrodo de trabalho de platina. (b) Contra-eletrólito de platina ligado em curto-circuito aos terminais do contra-eletrólito e eletrodo de referência do potenciostato.

3.4.2.3. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos

A partir dos resultados obtidos com o arranjo de célula de dois eletrodos de platina descrito no item anterior empregou-se um eletrodo de condutivímetro clássico (constante de cela $\kappa=0,11$ e área exposta de cada eletrodo de $1,96 \text{ cm}^2$) por ser uma célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos com distância de aproximadamente 2,16 mm, como mostra a Figura 3.12. Esta célula de dois eletrodos foi utilizada como um sensor eletroquímico para avaliar a qualidade do biodiesel durante o processo de purificação com solução de HCl 0,2mol/l bem como a degradação do biodiesel. Todas as medidas de impedância foram realizadas com amplitude de perturbação de 30 mV após 1h de imersão e estabilização do E_{oc} .

Figura 3.12 – Desenho da célula do condutivímetro de constante $\kappa=0,11$.

3.4.2.4. Arranjo de célula de dois eletrodos iguais paralelos e de grande área para os diferentes metais

Na tentativa de avaliar a resistência à corrosão dos diferentes metais em biodiesel e em virtude das melhorias apresentadas pelos resultados de impedância ao se utilizar a célula de dois eletrodos de platina, amplitude de 30 mV e distância de 2 mm entre os eletrodos foi testado um arranjo de célula de dois eletrodos do mesmo metal, de grande área, isso foi feito para os diferentes metais. Dessa forma, dois eletrodos feitos do mesmo metal e de mesma área foram embutidos em resina epóxi Specifix-40 e fixados paralelamente com parafusos de teflon. Após a cura da resina por 24 horas, as amostras foram submetidas ao tratamento superficial como descrito anteriormente. Os parafusos de teflon permitem o controle da distância entre os eletrodos. A distância entre os eletrodos foi controlada por um espaçador. A Figura 3.13 mostra o desenho da célula com os eletrodos de grande área. Deve-se lembrar que no caso da célula de dois eletrodos, um dos eletrodos foi ligado ao terminal do eletrodo de trabalho e o outro ligado em curto-circuito aos terminais do eletrodo de referência e contra eletrodo do potenciostato. Foram embutidas amostras de aço-carbono, aço inoxidável, cobre, latão e zinco com área exposta de aproximadamente 4 cm². Também foram embutidas amostras de aço-carbono e cobre com área exposta de aproximadamente 60 cm². As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas com diferentes tempos de imersão para

verificar a resposta dos fenômenos na interface do metal/biodiesel. Além disso, foram realizados ensaios variando a amplitude de perturbação do potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho em até 2 V.

Figura 3.13 – Desenho da célula de dois eletrodos de grande área para estudo da resistência à corrosão dos diferentes metais. (a) Eletrodo de trabalho e (b) Eletrodo ligado em curto-circuitamento aos terminais do eletrodo auxiliar e eletrodo de referência do potenciostato.

3.4.2.5. Caracterização do comportamento de microeletrodo de platina em biodiesel

Primeiramente foi construído manualmente um microeletrodo de platina. Para confecção dos microeletrodos foi utilizado um fio de platina ($d = 40 \mu\text{m}$) soldado em um arame de cobre para estabelecer contato elétrico com o potenciostato. Em seguida, o fio de platina já soldado foi inserido em um capilar de vidro (pipeta de Pasteur), sendo a ponta do capilar selada no bico de bunsen. Por fim, antes dos ensaios eletroquímicos, a extremidade do microeletrodo foi lixada manualmente com lixas d'água de SiC (granas # 600 e #1200, em sequência), lavadas com água destilada, etanol e acetona e secas numa corrente de ar quente. Os ensaios de impedância foram realizados inicialmente em um arranjo de célula de três eletrodos (Figura 3.14), sendo o microeletrodo de platina o eletrodo de trabalho. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de $\text{Ag,AgCl|KCl}_{\text{sat}}$. O eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi uma folha de platina de 15 cm^2 de área exposta dobrada em formato de L. Os eletrodos foram colocados bem próximos entre si dentro de um

béquer de 25 mL. Os ensaios foram realizados após 1 h de estabilização do potencial de circuito aberto usando um potenciostato/galvanostato da Gamry, modelo Reference 600 com amplitude de perturbação em potencial de 30 mV. Esses ensaios foram feitos em meio de biodiesel de soja puro.

Figura 3.14 – Representação esquemática da célula de três eletrodos para ensaios com microeletrodo de trabalho de platina.

3.5. Caracterização química e microestrutural dos produtos de corrosão

3.5.1. Microscopia Eletrônica de varredura

As imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento Philipis modelo XL-30 acoplado a um analisador por energia dispersiva de raios-X (EDS), utilizando a voltagem do feixe de 20 KeV e corrente de 53 μA a 150 μA . As análises foram feitas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. As amostras tiveram que passar por um processo de recobrimento com ouro por sputtering, devido à presença de produtos de corrosão com baixa condutividade elétrica.

3.5.2. Difração de Raios-X

Para analisar os produtos de corrosão formados sobre a superfície das amostras de cobre, latão e zinco, por difração de Raios-X, utilizou-se uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), varredura por degraus com ângulo inicial de 2° e final de 110° , ângulo

de passo de $0,02^\circ$ e duração de 150 s. As análises foram feitas em um difratômetro da marca Philips no Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. A partir do espectro de difração de Raios-X foram obtidos os ângulos e as intensidades dos picos, e seus valores foram comparados com os valores catalogados pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), cujas fichas foram pré-selecionadas com base nos elementos químicos possivelmente presentes, tais como Cu, Zn, C, H e O e identificadas por comparação, com apoio do software da Philips. Aplicou-se a incidência dos raios-X em ângulo rasante de 2 graus diretamente sobre as amostras metálicas. Isso foi inecessário pela baixa espessura dos produtos de corrosão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Obtenção e purificação do biodiesel

De acordo com a metodologia descrita no item 3.1 para obtenção de biodiesel por reação de transesterificação do óleo de soja com etanol obteve-se um rendimento final de aproximadamente 80%.

Inicialmente foram avaliados somente os tratamentos de purificação da fase contendo os ésteres etílicos (**biodiesel etapa C** - fase superior). A etapa de desumidificação foi a última a ser incorporada ao processo.

O primeiro método de purificação avaliado foi a lavagem dos ésteres apenas com água, após a separação das fases, porém este método não apresentou resultados satisfatórios para os ésteres, pois este tipo de lavagem não permite a remoção total do excesso de álcool presente nos ésteres. Além disso, a lavagem com água provocou a formação de emulsões densas que não foram separadas.

Como a lavagem apenas com água não foi um método eficiente para eliminar o excesso de álcool e também provocou a formação de uma grande quantidade de emulsão, a fase rica em ésteres, após a etapa de separação por decantação, foi aquecida a 80 °C (acima do ponto de ebulição do etanol que é de 78,4 °C) para permitir a evaporação do álcool excedente da reação de transesterificação. O aquecimento foi interrompido quando o biodiesel atingiu 80 °C, sendo a média do tempo de aquecimento de 4h. Após a evaporação do álcool foi possível observar novamente a precipitação da glicerina livre presente como impureza nos ésteres, pois a solubilidade da glicerina diminui com a redução do álcool excedente (CAMARGOS, 2005; KUCEK, 2004). Dessa forma, constatou-se que o processo de evaporação reduz o excesso de álcool, além de remover a glicerina que ainda estava presente na fase de ésteres, como impureza. Após o resfriamento, a nova fase de ésteres foi submetida às etapas de lavagem. Sabendo-se da presença de sabões como impureza foi adotado o processo de purificação por lavagem dos ésteres com solução ácida. Os ácidos tem a função de neutralizar os sabões formados durante a transesterificação. A reação do ácido com o sabão produz ácidos graxos livres e sais (SOLOMONS, 2002). Os ésteres foram lavados com

solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) ou solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (**purificação B**). Durante a lavagem foi possível perceber que as soluções ácidas diminuíram a formação de emulsões. Observou-se neste caso, apenas uma leve turbidez, não impedindo a separação dos ésteres e sabões. Na Figura 4.1a pode-se perceber uma quantidade muito maior de sabões na fase aquosa (fase inferior) ao purificar o biodiesel com solução de HCl 0,2 mol/L. Dessa forma, foi possível constatar que a solução de HCl é mais eficaz na eliminação dos sabões que estavam presentes nos ésteres, quando comparada com a solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (Figura 4.1b), sendo os sabões um dos causadores do entupimento dos filtros de combustível (FREITAS; PENTEADO, 2007; PIMENTA, 2005).

Figura 4.1 – Separação das fases. (a) Após a lavagem dos ésteres etílicos com HCl 0,2 mol/L e (b) Após a lavagem dos ésteres etílicos com H_2SO_4 0,1 mol/L.

4.2. Caracterização físico-química do biodiesel

4.2.1. Cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas

O biodiesel após purificação com solução de HCl 0,2 mol/L e solução de H_2SO_4 0,1 mol/L foi analisado semi-quantitativamente por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) para verificar a conversão da reação de transesterificação do óleo de soja em ésteres etílicos e a presença de impurezas (Figura 4.2). A cromatografia é um método definido para determinação dos ésteres e

contaminantes presentes no biodiesel. Ao analisar os cromatogramas obtidos verificou-se a presença de ésteres etílicos formados a partir dos ácidos graxos característicos presentes no óleo de soja, tais como ácido linoléico, ácido oleico, ácido palmítico e ácido esteárico (LEITE; BRIGHENTI; CASTRO, 2005), confirmando a eficiência da conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos pelo método de obtenção adotado neste trabalho. Dessa forma, constatou-se que a análise por CG-MS é uma técnica eficiente que pode ser utilizada de forma qualitativa e semiquantitativa para avaliar se a conversão em ésteres etílicos foi completa e, conseqüentemente, se houve a produção de biodiesel e sua qualidade quanto à presença de impurezas e produtos da degradação.

Figura 4.2 – Cromatograma dos ésteres etílicos após lavagem ácida (**biodiesel etapa C**). (a) Lavagem com HCl 0,2 mol/L e (b) Lavagem com H₂SO₄ 0,1 mol/L.

Os óleos vegetais diferem entre si pela proporção entre os principais ácidos graxos (LEITE, BRIGHENTI E CASTRO, 2005). A diferença dos ácidos graxos deve-se ao comprimento da cadeia carbônica, número e posição das duplas ligações presentes na molécula (CANDEIA, et al., 2006). A Tabela 4.1 apresenta a composição das amostras de biodiesel purificadas pela lavagem com HCl (**purificação A**) ou com H₂SO₄ (**purificação B**) obtidas por CG-MS. Observa-se a predominância de ésteres etílicos de ácidos graxos insaturados, como ácido linoléico aparecendo em maior quantidade com 52,23% (**purificação A**) e 56,43% (**purificação B**) na composição do biodiesel de soja, sendo que esta porcentagem está de acordo com o teor de ácido linoléico presente no óleo de soja, 49,7 - 56,9 % (COSTA NETO et al., 2000). Deve-se destacar que as análises por CG-MS não foram feitas na melhor resolução e por isso não apresentam diferenças significativas para avaliar a eficiência do método de purificação, apenas a eficiência da conversão do óleo de soja em biodiesel, indicando que os parâmetros empregados na reação de transesterificação são adequados para obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e etanol, os quais são dependentes da matéria-prima utilizada ((KNOTHE et al., 2006). Em relação à

purificação, observa-se apenas que a lavagem com HCl 0,2 mol/L resultou num biodiesel sem contaminação por ácidos graxos que não foram esterificados.

Tabela 4.1 – Composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel (**biodiesel etapa C**) produzido a partir de óleo de soja e etanol por cromografia gasosa.

Pico	Tempo de retenção (s)	Identificação	Percentual de ésteres etílicos de ácidos graxos (%)
Ésteres etílicos purificados com HCl 0,2 mol/L (A)			
1	27,52	éster etílico de ácido palmítico	9,3
2	30,79	éster etílico de ácido linoléico	52,2
3	30,90	éster etílico de ácido oléico	32,7
4	31,30	éster etílico de ácido esteárico	5,1
5	34,83	éster etílico de ácido mirístico	0,3
6	38,05	éster etílico de ácido nonadecanóico	0,3
Ésteres etílicos purificados com H₂SO₄ 0,1 mol/L (B)			
1	27,54	éster etílico de ácido palmítico	10,5
2	30,88	éster etílico de ácido linoléico	56,4
3	31,00	éster etílico de ácido oléico	27,1
4	31,13	éster etílico de ácido linolênico	0,7
5	31,32	éster etílico de ácido esteárico	4,3
6	34,31	ácido oléico (não esterificado)	0,1
7	34,78	éster etílico de ácido eicosanóico	0,3
8	38,01	éster etílico de ácido nonadecanóico	0,4

4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A fase contendo ésteres após lavagem ácida (**biodiesel etapa C**) também foi avaliada por espectroscopia no infravermelho (IV). Os espectros no infravermelho dos ésteres produzidos no laboratório foram comparados com os espectros do óleo de soja e de um biodiesel de soja de referência. As bandas de absorção características no infravermelho são apresentadas na Tabela 4.2.

A Figura 4.3 apresenta os espectros no IV das amostras de biodiesel purificadas com HCl 0,2 mol/L (Figura 4.3a) e H₂SO₄ 0,1 mol/L (Figura 4.3b), amostra de óleo de soja (Figura 4.3c) e de um biodiesel de óleo soja comparativo (Figura 4.3d).

Os espectros na região do infravermelho apresentam as principais bandas de absorção dos ésteres de ácidos graxos, ou seja, bandas em 1200 cm⁻¹ de estiramentos C-O e bandas fortes em aproximadamente 1750 cm⁻¹ referentes aos grupos carbonila (C=O). Em 2900 cm⁻¹ é possível verificar as bandas de estiramento CH₂ presente nos ésteres e triglicerídeos de cadeias longas. Na Figura 4.3 (a) e 4.3 (b) observa-se uma possível banda em torno de 3500 cm⁻¹ referente ao grupo OH. Esta banda de OH é devido à presença de impurezas como o etanol que não foi totalmente eliminado durante o aquecimento ou água proveniente da lavagem com solução ácida (SILVERSTAIN, 1972). Na Figura 4.3 (b) é possível perceber que a banda referente ao grupo OH apresenta-se com intensidade e alargamento levemente maiores, apesar da diferença na escala, indicando que a purificação com H₂SO₄ 0,1 mol/L resulta em um biodiesel com mais contaminações.

Tabela 4.2 – Bandas de absorção características do infravermelho (Silverstain, 1972; Agbenyega; Claybourn; Ellis, 1991)

Número de Onda da banda (cm ⁻¹)	Atribuição do grupo à banda
800-800	Estiramento OH (CH ₂ -OH)
1100-1200	Estiramento C-O (éster)
1600-1670	Estiramento C=C
1700-1750	Deformação axial C=O (grupo carbonila do éster)
2900-3000	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH ₂ e CH ₃)
3000-3020	Estiramento C-H (alifático)
3200-3700	Deformação axial OH

Figura 4.3 – Espectros na região infravermelho. (a) biodiesel purificado com HCl 0,2 mol/L (**biodiesel etapa C**); (b) biodiesel purificado com H₂SO₄ 0,1 mol/L (**biodiesel etapa C**); (c) Óleo de soja e (d) Biodiesel de soja de referência para comparação.

A espectroscopia no infravermelho permitiu constatar que ainda há impurezas que necessitam ser retiradas para melhorar a qualidade dos ésteres obtidos. Por este motivo, o biodiesel foi submetido a uma nova etapa de aquecimento e a adição de secante para eliminar os traços de água provenientes da lavagem. O aquecimento brando a 60 °C desfaz qualquer emulsão formada durante a lavagem, decorrente da presença de sabões, deixando o biodiesel límpido. Assim, é realmente necessário submeter o biodiesel às etapas de desumidificação.

A caracterização inicial feita por CG-MS e depois por espectroscopia no infravermelho forneceu indícios de que a purificação com solução de HCl 0,2 mol/L é mais eficiente na eliminação de impurezas, comparada à solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L. Após a constatação do método de purificação mais eficaz, foi acrescentado ao processo as etapas de desumidificação por aquecimento ou adição de CaCl₂ anidro. Dessa forma, a especificação exigida pela ANP foi alcançada somente no biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e posteriormente desumidificado.

4.3. Caracterização do biodiesel purificado com HCl 0,2 mol/L

A influência do método de purificação com HCl 0,2 mol/L e o método de desumidificação foram analisadas para verificação dos parâmetros de qualidade exigidos pela ANP. As análises foram realizadas ao final de cada etapa do processo como apresentado no fluxograma da Figura 3.2 para três biodieseis produzidos. As características avaliadas e os limites exigidos pela ANP para verificação da qualidade são apresentados na Tabela 4.3

Tabela 4.3 – Especificação do biodiesel segundo ANP (ANP, 2010b).

Características	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

4.3.1. Índice de acidez

Pesquisadores relatam que a corrosividade do biodiesel diminuiu com a redução das impurezas provenientes da reação de obtenção do biodiesel (DIAZ-BALLOTE et al., 2009). Sendo assim, foram feitas titulações ácido-base para determinar o teor de ácidos presentes no biodiesel após as etapas de purificação e desumidificação. 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 que também provocam a degradação do biodiesel, favorecendo a formação dos produtos de oxidação (CHARACTERIZATION [...], 2005; CVENGROS, 1998; RAMALHO; JORGE, 2006). Observa-se, na Tabela 4.4, que o teor de ácidos aumenta com as etapas de purificação (**biodiesel etapa A e E**), devido provavelmente às etapas de aquecimento para eliminação do excesso de álcool e água, como também pela

acidificação para remoção dos sabões. No entanto, foi constatado que o aumento no tempo de aquecimento para promover a desumidificação do biodiesel provocou um aumento significativo no teor de ácidos (Biodiesel 2 e 3). O biodiesel 1 que foi aquecido por 2 h apresentou o menor teor de ácidos livres ao final da etapa E. Apesar do efeito negativo ocasionado pelo aquecimento, o teor de ácidos do biodiesel final após todo processo de purificação e desumidificação (**biodiesel etapa E**) ainda atende à especificação exigida pela ANP que é de 0,5 mg de KOH/g de biodiesel. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para determinação do valor médio. A caracterização segundo a ANP foi realizada em três biodieseis diferentes classificados como Biodiesel 1, Biodiesel 2 e Biodiesel 3, com o intuito de ajustar e melhorar o método de síntese do biodiesel por reação de transesterificação do óleo de soja com etanol, os quais incluem a etapa de purificação e desumidificação por aquecimento e secante. O biodiesel 1 e 2 apresenta diferença quanto ao tempo de aquecimento para desumidificação do biodiesel. A caracterização do biodiesel 3 foi feito para avaliação da reprodutibilidade do método.

Tabela 4.4 – Teor de ácidos das amostras retiradas no decorrer das etapas de purificação do biodiesel.

Meio	Teor de ácidos (mg de KOH/g amostra)			
	Etapa A	Desvio padrão	Etapa E	Desvio padrão
Biodiesel 1	0,04	±0,004	0,08	±0,001
Biodiesel 2	0,03	±0,002	0,32	±0,006
Biodiesel 3	0,02	±0,001	0,22	±0,007

4.3.2. Teor de água

O teor de água do biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L foi determinado pelo método de Karl Fischer coulométrico. Os ensaios foram realizados em triplicata para determinação do valor médio. O teor de água médio determinado para o óleo de soja foi de 562 ppm. Após a reação de transesterificação (**biodiesel etapa A**) foi observado um aumento no teor de água que é ocasionado pela água presente no álcool etílico 99,77% (reagente de transesterificação em excesso) e formação de água decorrente das reações paralelas à reação de transesterificação. O aquecimento inicial a 80 °C, temperatura de ebulição do álcool etílico, realizado para

eliminação do excesso de álcool presente no biodiesel, reduziu o teor de água (**biodiesel etapa B**) além do teor de álcool em excesso. Entretanto, a purificação com solução ácida (**biodiesel etapa C**) empregada para diminuir os sabões presentes no biodiesel favoreceu o aumento significativo do teor de água, como mostra a Tabela 4.5. As etapas de desumidificação, compreendendo o aquecimento (**Biodiesel etapa D**) para remoção das emulsões formadas pela lavagem e a adição de CaCl_2 (**Biodiesel etapa E**), reduziram significativamente a água presente no biodiesel.

Inicialmente foi constatado que o biodiesel produzido encontrava-se fora da especificação. O primeiro parâmetro da desumidificação modificado foi a percentagem em massa de CaCl_2 adicionado, aumentando de 5% para 10% em massa, porém não houve alteração no teor de água (resultados não apresentados). Dessa forma, para que o teor de água do biodiesel atingisse a especificação foi necessário aquecer o biodiesel por um tempo maior, passando de 2h para 3h, pois o biodiesel torna-se mais corrosivo se água e ácidos graxos livres estão presentes (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010 e 2011).

Os resultados apresentados para o biodiesel 2 e 3 mostram que o aumento do tempo de aquecimento tem efeito positivo na redução da água proveniente da lavagem com solução ácida. Com o aumento do tempo de aquecimento observou-se a diminuição do teor de água para aproximadamente 600 ppm (**biodiesel etapa D**) ao invés de 785 ppm como observado para o biodiesel 1. Os resultados apresentados constataram que o uso de secante é um método pouco eficiente para desumidificação do biodiesel quando comparado ao aquecimento. É possível perceber uma redução de cerca de 120 ppm ao adicionar o secante no biodiesel (**etapa D para etapa E**). Logo, o aquecimento por 3h e adição de 5% em massa de secante possibilita a desumidificação do biodiesel de forma a atingir a especificação exigida pela ANP com limite de 500 ppm (Biodiesel 2 e 3).

Quando não é adicionado secante ao processo é preciso aumentar o tempo de aquecimento para aproximadamente 4 h para atingir os valores aceitáveis, pois com 3 h de aquecimento o teor de água permaneceu em aproximadamente 600 ppm. Os resultados apresentados por Dias, Alvim-Ferraz, Almeida (2008) também mostraram que o uso de secante anidro (sulfato de sódio) não é um método eficaz para reduzir o teor de água do biodiesel metílico obtido de óleos virgens e residuais. A

evaporação à pressão reduzida apresentou-se mais efetiva. No entanto, aquecer o biodiesel excessivamente pode levar a alteração da sua composição química, já que a temperatura desencadeia as reações de oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2011; KNOTHE, 2007).

Tabela 4.5 – Teor de água das amostras retiradas no decorrer das etapas de purificação do biodiesel.

Meio	Teor de água médio (ppm)					
	Etapa A	Etapa B	Etapa C	Etapa D	Etapa E	Desvio padrão
Biodiesel 1	639	537	1868	785	640	±4
Biodiesel 2	650	497	1992	649	518	±7
Biodiesel 3	620	392	2642	600	505	±7
óleo	562					±11
Álcool (99,6%)	3160					±15

4.3.3. Estabilidade frente à oxidação a 110 °C

A Tabela 4.6 apresenta o período de indução do óleo e das amostras de biodiesel à oxidação (**etapa A e E**). Pode-se observar que o tempo de indução diminui com o processo de purificação, pois a luz, água e altas temperaturas favorecem as reações de oxidação do biodiesel. Dependendo da matéria-prima utilizada, o biodiesel pode conter mais ou menos ácidos graxos insaturados em sua composição, os quais são susceptíveis às reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas (FERRARI, OLIVEIRA E SCABIO, 2005). O mesmo tende a sofrer alterações nas suas propriedades ao longo do tempo devido às reações de natureza hidrolíticas e oxidativas ao entrar em contato com o ar ambiente onde se encontra armazenado. Essas alterações se devem aos processos de degradação que podem ser acelerados pela exposição ao ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo a ambientes contaminados por microrganismos (LUTTERBACH et al., 2006). Quando a oxidação ocorre são formados inicialmente os hidroperóxidos que reagem com moléculas levando a formação de aldeídos, cetonas e ácidos voláteis de cadeia curta (KARAVALAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010). Observa-se, na Tabela 4.6,

que o biodiesel final (**Etapa E** – Biodiesel 1) apresenta período de indução de aproximadamente 4 h. Para as demais amostras (Biodiesel 2 e 3) percebe-se que o período de indução diminuiu devido principalmente ao aumento do tempo de aquecimento de 2 h para 3 h para eliminação da água. O aquecimento de certa forma favorece a redução do teor de água, porém acelera o início da degradação do biodiesel devido ao maior tempo de exposição a altas temperaturas. O período de indução, ou seja, a resistência do biodiesel à oxidação não atingiu o limite mínimo estabelecido pela ANP que é de 6h. Recentemente, em 2009, a norma ASTM D 6751 reduziu o valor de período de indução para biodiesel não aditivado com antioxidantes para 3h.

Tabela 4.6 – Tempo de indução para oxidação das amostras de biodiesel retiradas no decorrer das etapas de purificação do biodiesel.

Meio	Período de indução médio (h)			
	Etapa A	Desvio padrão	Etapa E	Desvio padrão
Biodiesel 1	5,7	±0,58	4,3	±0,07
Biodiesel 2	4,4	±0,67	3,6	±0,15
Biodiesel 3	4,7	±0,01	3,3	±0,04
óleo	7,33 ±0			

4.3.4. Viscosidade cinemática a 40 °C

O estudo da viscosidade não foi realizado durante as etapas de purificação e desumidificação. O biodiesel após desumidificação por aquecimento e secante apresentou viscosidade de 4,36 mm²/s.

4.3.5. Comparação dos parâmetros exigidos pela ANP entre o biodiesel de soja e o biodiesel comercial

A Tabela 4.7 apresenta de um modo geral a comparação do teor de água, teor de ácidos e período de indução dos diferentes biodieseis produzidos de modo a avaliar o processo de síntese do biodiesel, purificação e desumidificação, bem como a reprodutibilidade e comparação com os parâmetros de biodiesel comercial fornecido pela Petrobrás que provem de uma mistura de biodieseis feitos de diferentes óleos

vegetais (matéria-prima). A caracterização do Biodiesel 4 também foi apresentada na Tabela 4.7 para comprovar a reprodutibilidade do método de síntese do biodiesel, considerando a desumidificação com 3 h de aquecimento e uso de 5% de CaCl_2 , assim como realizado no Biodiesel 2 e 3. Dessa forma, pode-se perceber que o aumento no tempo de aquecimento para remoção da água presente no biodiesel decorrente da lavagem ácida apresentou um efeito positivo na redução do teor de água e um efeito negativo no teor de ácidos e no tempo de indução, comprovando que a temperatura afeta a degradação do biodiesel.

O teor de água determinado foi de aproximadamente 500 ppm para os biodieseis produzidos como exigido pela ANP. Apesar do efeito negativo ocasionado pelo aquecimento, o teor de ácidos também se encontra dentro do limite permitido (limite de 0,5 mg de KOH/g de amostra). Já o tempo de indução não ultrapassou 4h e segue o limite exigido pela norma americana ASTM D6751 que é de 3h. Deve-se destacar que o limite de 6h estabelecido pela resolução n ° 7/2008 da ANP demanda validação para rota de produção etílica. Apesar do óleo de soja conter antioxidantes naturais como os tocoferóis é necessário adicionar antioxidantes sintéticos ao biodiesel de soja para aumentar a estabilidade à oxidação, pois este óleo contém alto teor de ácidos graxos insaturados, onde prevalecem as reações de oxidação e degradação do biodiesel (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; KNOTHE et al., 2006b SANTOS et al., 2010). Entre os parâmetros analíticos para avaliar a qualidade do biodiesel comercial, foi observado que o teor de ácidos é levemente maior que o limite exigido pela ANP. O alto valor de período de indução apresentado pelo biodiesel da Petrobrás se deve ao fato deste ser aditivado com antioxidantes sintéticos.

Portanto, os parâmetros empregados no processo de obtenção do biodiesel, que envolve a purificação e desumidificação, interferem na qualidade final do biodiesel e possivelmente na corrosão dos metais. As possíveis interferências serão constatadas pelos testes de imersão segundo ASTM G1, apresentados no item 4.4.1.1.

Tabela 4.7 – Comparação do teor de água, teor de ácidos e resistência à oxidação para os biodieseis finais produzidos para avaliação da reprodutibilidade do método de obtenção e purificação.

Meio	Teor de água médio (ppm)	Teor de ácidos médio (mg KOH/g de amostra)	Período de indução médio (h)	Viscosidade média (mm ² /s)
Biodiesel 1 (E1)	640	0,1	4,3	-
Biodiesel 2 (E2)	518	0,3	3,6	-
Biodiesel 3 (E3)	505	0,2	3,3	-
Biodiesel 4 (E4)	510	0,1	3,4	4,36
Biodiesel Petrobrás	477 ±14	0,678 ± 0,01	8,34 ±0,01	4,11 ±0,01
Limite - ANP	500	0,5	6	5

4.3.6. Espectroscopia vibracional Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada como uma técnica complementar de avaliação da qualidade do biodiesel após os diferentes processos de purificação. Por meio desta técnica foi possível acompanhar no decorrer das etapas de purificação, as variações de intensidade de picos atribuídos ao biodiesel e outros contaminantes presentes.

Picos Raman exibem informações químicas compreensíveis sobre os vários modos vibracionais dos diferentes grupos funcionais. O espectro Raman do óleo e os correspondentes ésteres metílicos ou etílicos apresentam diversas diferenças. Na Tabela 4.8 são apresentadas as bandas Raman. A Figura 4.4 mostra a região espectral principal do biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L em relação ao espectro do óleo de soja. Entre as mudanças pode-se destacar o deslocamento do pico de 1747 cm⁻¹ (pico atribuído ao grupo carbonila (C=O) presente no óleo) para 1738 cm⁻¹, devido à formação de éster, após a reação de transesterificação, e também, o aparecimento de picos em 859 cm⁻¹ e 377 cm⁻¹, atribuídos aos movimentos vibracionais das ligações C-C e CO-OC, respectivamente (Ghesti et al., 2006). Na Figura 4.4 pode-se ver um pico em 2932 cm⁻¹ atribuído a formação de CH₂. Outros picos podem ser observados, tais como, 1266 cm⁻¹ (C=O simétrico), 1302 cm⁻¹ (torção CH₂), 1440 cm⁻¹ (deformação CH₂), 1657 cm⁻¹ (estiramento C=C), e 3011 cm⁻¹ (estiramento =C-H) (Silverstein, 1972; Barthus;

Poppi, 2001; Agbenyega; Claybourn; Ellis, 1991). Adicionalmente, a sensibilidade desta técnica espectroscópica foi testada na avaliação da qualidade do biodiesel, especificamente, na identificação do álcool etílico residual, identificado pelo pico em 883 cm^{-1} atribuído ao grupo funcional $\text{CH}_2\text{-OH}$. Apresenta-se na Figura 4.5 a redução da intensidade do pico de etanol (impureza) em 883 cm^{-1} conforme as etapas de purificação e desumidificação do biodiesel.

Tabela 4.8 – Bandas características Raman (Agbenyega; Claybourn; Ellis, 1991)

Número de onda (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição do grupo à banda
800-900	Fraca	Estiramento OH ($\text{CH}_2\text{-OH}$)
900-1000	Fraca	Deformação angular C=C
1200-1300	Fraca (ombro)	Deformação simétrica =C-H
1300-1310	Média	Dobramento CH_2
1400-1500	Muito forte	Deformação CH_2
1600-1670	Muito forte	Estiramento C=C (alifático)
1700-1750	Fraca	Deformação axial de C=O (grupo carbonila do éster)
2900-3000	Muito forte	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH_2 e CH_3)
3000-3020	Média	Estiramento assimétrico =C-H (alifático)

Figura 4.4 – Espectro Raman do biodiesel e do óleo de soja mostrando a ocorrência da reação de transesterificação. a) região entre 0-2500 cm^{-1} e b) região entre 2500 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} .

Figura 4.5 – Banda de absorção característica Raman do grupo funcional OH. Comparação da intensidade de pico no decorrer das etapas de purificação.

4.4. Caracterização da corrosividade do biodiesel

Foram realizados ensaios gravimétricos segundo as normas ASTM G1 e ASTM G31. Após a finalização dos ensaios gravimétricos, foram realizadas análises para caracterização da degradação dos biodieseis estudados.

4.4.1. Resultados dos ensaios gravimétricos

4.4.1.1. Ensaios gravimétricos segundo a norma ASTM G1

4.4.1.1.1. Ensaios em biodiesel de soja

Os resultados de velocidade de corrosão, v_{corr} e perda de espessura, que foram obtidos inicialmente a partir dos ensaios de imersão com medidas de perda de massa, após 17 dias de exposição, para as amostras de aço-carbono, aço inoxidável, alumínio, cobre, estanho, latão, níquel e zinco em meio de biodiesel

purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) e solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L (**purificação B**) são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados das velocidades médias de corrosão e perdas de espessura, segundo norma ASTM G1 para os diferentes metais em biodiesel após lavagem com solução ácida (**biodiesel etapa C**) por 17 dias de imersão.

Método de Purificação	metal	V _{corr} média (mg/cm ² .h)	ρ (g/cm ₃)	Perda de espessura média (μm/ano)	Desvio padrão
A (HCl)	Aço-carbono	0	7,86	0	0
B (H ₂ SO ₄)	Aço-carbono	1,6 x 10 ⁻⁵	7,86	0,2	0
A	Aço inoxidável	0	7,87	0	0
B	Aço inoxidável	0	7,87	0	0
A	Alumínio	2,1 x 10 ⁻⁵	2,7	0,7	±0,2
B	Alumínio	4,2 x 10 ⁻⁵	2,7	1,3	±0,3
A	Cobre	3,9 x 10 ⁻⁴	8,92	3,9	±0,3
B	Cobre	1,2 x 10 ⁻³	8,92	12,0	±0,7
A	Estanho	4,5 x 10 ⁻⁵	7,31	0,5	±0,1
B	Estanho	1,8 x 10 ⁻⁴	7,31	2,1	±0,5
A	Latão	7,1 x 10 ⁻⁴	8,4	7,3	±1,5
B	Latão	1,6 x 10 ⁻³	8,4	16,4	±1,0
A	Níquel	0	8,9	0	0
B	Níquel	0	8,9	0	0
A	Zinco	9,0 x 10 ⁻⁴	7,14	10,9	±1,7
B	Zinco	1,6 x 10 ⁻³	7,14	19,4	±1,8

É importante salientar que inicialmente foram utilizadas as amostras de biodiesel não desumidificadas pelo processo de aquecimento ou adição de secante (**biodiesel etapa C**), pois foram avaliados somente os métodos de purificação. O biodiesel utilizado inicialmente apresentava teor de água de cerca de 2000 ppm. Os resultados da Tabela 4.9 mostram que o zinco, latão e cobre são menos resistentes à corrosão que o aço-carbono, aço inoxidável, alumínio, estanho e níquel, pois apresentaram maiores valores de velocidade de corrosão e perda de espessura para os 17 dias de imersão. De acordo com os resultados, o zinco é o metal menos

resistente à corrosão provocada pelo biodiesel, seguido pelo latão e depois pelo cobre, como mostra o gráfico de barras na Figura 4.6. 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 e aço inoxidável têm sido reportados como materiais compatíveis com o biodiesel e que não são corroídos. Os dados de perda de massa deste trabalho comprovam que o aço-carbono, aço inoxidável e o alumínio são mais resistentes à corrosão em biodiesel, independentemente da qualidade do biodiesel. Os resultados também mostram que os metais são menos resistentes à corrosão causada pelo biodiesel purificado com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L, o que é esperado, pois esse biodiesel possui maior teor de impurezas agressivas aos metais, fato já comprovado anteriormente. Logo, o método de purificação influencia na corrosividade do biodiesel. Todos os ensaios segundo a norma ASTM G1 foram realizados em triplicata obtendo-se um valor médio da velocidade de corrosão e perda de espessura.

Figura 4.6 — Perdas de espessura (µm/ano) para os diferentes metais em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) ou solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (**purificação B**) sem desumidificação (**biodiesel etapa C**). Ensaios com 17 dias de imersão.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram, respectivamente, as fotos das amostras de cobre, latão e zinco após os ensaios gravimétricos segundo a norma ASTM G1 em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) e solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (**purificação B**). Dessa forma, pode-se perceber a presença de produtos de corrosão na superfície dessas amostras metálicas após os ensaios de imersão, o que comprova a maior perda de espessura devido à baixa resistência destes metais em meio de biodiesel. As demais amostras metálicas não apresentaram produtos de corrosão na sua superfície e por isso suas fotos não foram apresentadas.

Figura 4.7 – Aparência de algumas amostras metálicas após os ensaios gravimétricos segundo norma ASTM G1 em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem desumidificação. (a) cobre, (b) latão e (c) zinco.

Figura 4.8 – Aparência de algumas amostras metálicas após os ensaios gravimétricos segundo a norma ASTM G1 em biodiesel purificado com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L. (a) cobre, (b) latão e (c) zinco.

Foi possível constatar também que o biodiesel apresenta uma coloração esverdeada após os ensaios de imersão de cobre e latão, devido aos produtos de corrosão de coloração verde-azulada característica da perda de massa do cobre (sais de cobre) e latão (sais de cobre e zinco). Já o zinco apresenta um produto de corrosão de coloração branca e por isso não há alteração da coloração do biodiesel após os ensaios de imersão desse metal (Figura 4.9).

Figura 4.9 – Foto do biodiesel após os ensaios gravimétricos. (a) cobre, (b) latão e (c) zinco.

4.4.1.1.1. Influência das etapas de desumidificação na taxa de corrosão provocada pelo biodiesel - Aquecimento e adição de secante

Após o estudo para avaliação da purificação com lavagem ácida foram realizados os ensaios de perda de massa em meio de biodiesel purificado somente com solução de HCl 0,2 mol/L, já que esta purificação foi mais eficiente. No entanto, devido ao alto teor de água (aproximadamente 2000 ppm) presente no biodiesel (**biodiesel etapa C**) foi necessário acrescentar ao processo de obtenção as etapas de desumidificação. Neste caso, os ensaios de perda de massa foram realizados em biodiesel após toda etapa de purificação e desumidificação por aquecimento e adição de secante (**biodiesel etapa E**) para as amostras de aço-carbono, aço inoxidável, alumínio, cobre, estanho, latão, níquel e zinco. Os valores de v_{corr} e perda de espessura são apresentados na Tabela 4.10. Observa-se que os valores de perda de espessura também mostram que o zinco, latão e cobre são os metais que apresentaram maior velocidade de corrosão e perda de espessura média para os 17 dias de imersão (Figura 4.10). Entretanto, os valores de velocidade de corrosão para todos os metais são menores que os apresentados na Tabela 4.9, em que foi utilizado o biodiesel purificado com HCl 0,2 mol/L sem desumidificação (**biodiesel etapa C**). Dessa forma, foi possível constatar que o processo de desumidificação do biodiesel por aquecimento e adição de cloreto de cálcio anidro influência nos resultados de velocidade de corrosão, tornando o biodiesel menos corrosivo, já que este apresenta um teor de água de aproximadamente 500ppm, comparado ao biodiesel com 2000 ppm de água (**biodiesel etapa C**).

Tabela 4.10 – Resultados das velocidades de corrosão e perdas de espessura, segundo norma ASTM G1 para os diferentes metais em biodiesel desumidificado (**biodiesel etapa E**) após 17 dias de imersão.

Metal	v_{corr} médio (mg/cm ² .h)	ρ (g/cm ³)	Perda de espessura média ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Desvio padrão
Aço-carbono	0	7,86	0	$\pm 0,0$
Aço inoxidável	0	7,87	0	$\pm 0,0$
Alumínio	$8,7 \times 10^{-6}$	2,7	0,3	$\pm 0,5$
Cobre	$1,2 \times 10^{-4}$	8,92	1,2	$\pm 0,1$
Estanho	$2,0 \times 10^{-5}$	7,31	0,2	$\pm 0,0$
Latão	$2,5 \times 10^{-4}$	8,40	2,6	$\pm 0,7$
Níquel	$1,6 \times 10^{-5}$	8,90	0,1	$\pm 0,0$
Zinco	$4,4 \times 10^{-4}$	7,14	5,4	$\pm 0,5$

Figura 4.10 – Perdas de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para os diferentes metais em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) após etapa de desumificação por aquecimento e tratamento com secante CaCl_2 (**biodiesel etapa E**).

Apresenta-se, na Figura 4.11, a comparação da perda de espessura dos diferentes metais em meio de biodiesel com e sem desumidificação (purificação com solução de HCl 0,2 mol/L). O biodiesel com maior teor de água na sua composição (biodiesel de partida) mostrou-se mais corrosivo.

Figura 4.11 – Comparação entre a perda de espessura ($\mu\text{m/ano}$) para os diferentes metais em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) com (**biodiesel etapa E**) e sem desumidificação (**biodiesel etapa C**).

Foram feitas também análises de perda de massa segundo a norma ASTM G1 com o intuito de avaliar os fatores que influenciam na degradação do biodiesel e consequentemente, nas medidas de velocidade de corrosão, como por exemplo, as condições de luz, temperatura, e tempo de exposição. O tempo de imersão escolhido foi de 5 dias para fins de comparação com os resultados obtidos segundo norma ASTM G31 realizados também por 5 dias e que exige temperatura de aproximadamente 55°C (resultados apresentados no item 4.4.1.2.). Para avaliar a influencia de fatores externos, os estudos foram feitos somente nas amostras que apresentam velocidade de corrosão considerável, como cobre, latão e zinco. Os resultados são apresentados nos itens abaixo.

4.4.1.1.2. Influência do tempo de imersão na taxa de corrosão

Ensaio de perda de massa com 5 dias de imersão foram realizados em biodiesel purificado com solução de HCl e desumidificado por aquecimento e secante. A Tabela 4.11 apresenta a comparação dos resultados de velocidade de corrosão e perda de espessura obtidos a partir dos ensaios de perda de massa segundo a

norma ASTM G1, para as amostras de cobre e latão após 5 dias e 17 dias de imersão em biodiesel.

Tabela 4.11 – Resultados de velocidade de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de secante (**biodiesel etapa E**) por 5 dias e 17 dias de imersão segundo ASTM G1.

Metal	5 dias de imersão			17 dias de imersão		
	v_{corr} médio (mg/cm ² .h)	Perda de espessura média (μm/ano)	Desvio padrão	v_{corr} médio (mg/cm ² .h)	Perda de espessura média (μm/ano)	Desvio padrão
Cobre	$4,0 \times 10^{-4}$	3,9	±0,4	$1,2 \times 10^{-4}$	1,2	±0,1
Latão	$6,3 \times 10^{-4}$	6,5	±1,1	$2,5 \times 10^{-4}$	2,6	±0,7

Ao fazer comparações entre os resultados dos ensaios realizados para cobre e latão segunda a norma ASTM G1 com 5 dias e 17 dias de imersão em biodiesel observam-se maiores valores para 5 dias de imersão (Figura 4.12). Usualmente a taxa de corrosão apresenta valores maiores no começo da exposição ao meio corrosivo e, ao longo do tempo, essa taxa vai diminuindo devido à cinética da corrosão que diminui pela formação de produtos de corrosão ou formação de camadas de passivação. Os cálculos efetuados estimam uma média da velocidade de corrosão e perda de espessura no tempo (horas) em que o ensaio foi realizado. Portanto, vemos que os valores encontrados estão de acordo com o esperado, onde os resultados de perda de espessura são maiores para os ensaios de perda de massa com 5 dias de imersão em biodiesel em comparação com os ensaios com 17 dias de imersão.

Figura 4.12 — Comparação entre a perda de espessura (µm/ano) para cobre e latão em biodiesel seguindo a norma ASTM G1 para 5 e 17 dias de imersão.

4.4.1.1.1.3. Influência da luz e da temperatura na taxa de corrosão em biodiesel

Também foram realizados ensaios para avaliar a influência da incidência de luz e da temperatura na taxa de corrosão após 5 dias de imersão, já que os ensaios segundo a norma G31 foram realizados a temperatura de 55 °C na ausência de luz (resultados apresentados no item 4.4.1.2). Dessa forma, foram realizados ensaios com e sem incidência direta de luz natural à temperatura ambiente (luz - TA e escuro - TA) e ensaios na estufa a temperatura de 55 °C (escuro a 55 °C). A Tabela 4.12 apresenta os resultados de velocidade de corrosão e perda de espessura obtidos a partir dos ensaios de perda de massa, segundo a norma ASTM G1, para as amostras de cobre, latão e zinco em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição CaCl₂ anidro (**biodiesel etapa E**) nas diferentes condições de luz e temperatura por 5 dias de imersão.

Tabela 4.12 – Resultados das velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre, latão e zinco em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de secante (**biodiesel etapa E**) após 5 dias de imersão para as diferentes condições de incidência de luz e temperatura.

Condição do meio	v_{corr} médio (mg/cm ² .h)	Perda de espessura média (μm/ano)	Desvio padrão
Latão			
Luz - TA	$9,3 \times 10^{-4}$	9,6	±0,2
Escuro - TA	$9,2 \times 10^{-4}$	9,5	±0,1
Escuro – 55 °C	$1,6 \times 10^{-4}$	1,6	±0,3
Cobre			
Luz - TA	$3,3 \times 10^{-4}$	3,5	±0,1
Escuro - TA	$3,2 \times 10^{-4}$	3,1	±0,0
Escuro – 55 °C	$1,4 \times 10^{-4}$	1,3	±0,1
Zinco			
Luz - TA	$1,7 \times 10^{-3}$	20,1	±0,3
Escuro - TA	$1,6 \times 10^{-3}$	19,8	±0,4
Escuro – 55 °C	$7,7 \times 10^{-4}$	9,4	±0,2

*TA – temperatura ambiente

Pode-se perceber na Figura 4.13 que a perda de espessura na presença e ausência de luz à temperatura ambiente (luz e escuro) é praticamente a mesma e que há diminuição da perda de espessura apenas no ensaio realizado na estufa a 55 °C. A Figura 4.13 mostra a comparação das perdas de espessura para cobre, latão e zinco. Os resultados indicam que o efeito da temperatura (na ausência de luz e condição naturalmente aerada) diminui a velocidade de corrosão do cobre, latão e zinco, contrariando totalmente o que era esperado, pois normalmente a velocidade de uma reação aumenta com o aumento da temperatura. Isto provavelmente deve-se a liberação dos ácidos orgânicos voláteis que são os produtos formados devido à degradação acelerada do biodiesel pela alta temperatura, talvez tornando o biodiesel

menos agressivo aos metais; ao aumento da viscosidade que pode retardar a difusão do O_2 ou pode estar ocorrendo uma possível adsorção de algum polímero formado em altas temperaturas que protege a superfície do metal contra a corrosão. Entretanto, segundo De Souza (2007), a velocidade de oxidação observada em testes acelerados para determinar a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras depende da concentração de oxigênio, cuja solubilidade decresce com o aumento da temperatura. Esta pode ser a explicação plausível para redução da velocidade de corrosão, levando em consideração que a concentração de oxigênio dissolvido no biodiesel é menor por conta do aumento da temperatura. Como o ensaio realizado na ausência de luz à temperatura ambiente e à 55 °C foram feitos em ambientes fechados e mesmo assim apresentaram diferenças significativas na velocidade de corrosão, é possível mesmo que a temperatura esteja afetando a solubilidade do O_2 em biodiesel.

(d)

Figura 4.13 – Comparação entre a perda de espessura para cobre, latão e zinco em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de secante (biodiesel etapa E) após 5 dias de imersão segundo a norma ASTM G1.

Haseeb et al. (2010a) realizaram testes de corrosão para os metais cobre e bronze em misturas de biodiesel de palma e diesel (B0, B50 e B100) à temperatura ambiente (110 dias) e a 60 °C (35 dias). Os resultados desse trabalho mostram que a velocidade de corrosão foi menor para o bronze em todos os combustíveis analisados, sendo o biodiesel mais agressivo que o diesel. No entanto, os autores

afirmam que a velocidade de corrosão expressa em mpy (milésimos de polegada por ano) é comparativamente maior a 60 °C do que à temperatura ambiente, devido ao fato que temperaturas maiores aumentam a velocidade de reação e o transporte das espécies presentes, o que contribui para o aumento da velocidade de corrosão. A velocidade de corrosão encontrada para o cobre e bronze à temperatura ambiente foi de 0,042 mpy e 0,018 mpy, enquanto que a 60 °C foi de 0,053 mpy e 0,023 mpy, respectivamente. Além disso, é observado que a camada de óxidos formada na superfície do cobre e bronze é mais fina a 60 °C comparada à temperatura ambiente.

Segundo Haseeb et al. (2010a), isto pode ser explicado pelo fato de que a camada de óxido é dissolvida em altas temperaturas e assim impede a passivação, além de manter os sítios metálicos em estado ativo. Logo, os nossos resultados obtidos nas diferentes condições de luz e temperatura (55 °C e temperatura ambiente) não estão de acordo com os resultados desse trabalho (HASEEB et al., 2010). Porém, como mencionado na revisão da literatura, ao fazer uma análise crítica do trabalho publicado por Haseeb et al. (2010) percebe-se um erro na metodologia de determinação da velocidade de corrosão, uma vez que o tempo de imersão não é o mesmo para a condição de temperatura ambiente e 60 °C. As medidas de perda de massa a 60 °C foram obtidas após imersão por 35 dias (840 h), enquanto que as medidas à temperatura ambiente foram obtidas após 110 dias de imersão (2640h), o que impede a comparação da velocidade de corrosão. Assim, não se pode prever que as maiores temperaturas aumentam a velocidade de corrosão dos metais em biodiesel. Normalmente, tempos maiores de exposição resultam em velocidades médias de corrosão menores, o que levou os autores a concluir que a velocidades de corrosão à temperatura ambiente é menor para o cobre e bronze do que a 60 °C. No entanto não é possível comparar os resultados já que o tempo e a temperatura dos ensaios são diferentes.

Deve-se destacar também que os autores afirmaram que as amostras de cobre e bronze expostas a 60 °C apresentaram camadas de óxidos bem mais finas, pois os óxidos são dissolvidos à alta temperatura. Entretanto, foi constatado neste trabalho que durante o processo de decapagem, os produtos de corrosão formados sobre os metais (cobre e latão) são bem insolúveis até mesmo em solução de H_2SO_4 a 50°C, consequentemente não há dissolução dos óxidos em alta temperatura (60 °C).

Dessa forma, as imagens apresentadas pelos autores fornecem indícios que a alta temperatura reduz de fato a corrosão dos metais em biodiesel, pois comportamento semelhante foi evidenciado por nós nos ensaios realizados a 55 °C.

É possível observar na Tabela 4.13 que a perda de espessura após 5 dias de imersão em biodiesel desumidificado por aquecimento e secante, condição de luz à temperatura ambiente, não foi reprodutível principalmente para o latão quando comparados com os resultados da Tabela 4.12 em que foram feitos nas diferentes condições de luz e temperatura com os resultados da Tabela 4.11 obtidos para cobre e latão com incidência de luz, também por 5 dias. No entanto, durante os ensaios constatou-se a formação de produtos de corrosão insolúveis e heterogêneos sobre a superfície dos metais ao utilizar o biodiesel desumidificado com CaCl_2 , principalmente na superfície do latão. A presença de produtos de corrosão insolúveis pode provocar uma taxa de corrosão falsa, uma vez que ainda há compostos insolúveis sobre a superfície após a decapagem. Logo, os produtos de corrosão não removidos igualmente pelo ataque químico interferem consequentemente, na reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 4.13 – Comparação dos resultados de velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**biodiesel etapa E**) após 5 dias de imersão para análise da reprodutibilidade.

Condição do meio	v_{corr} médio ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	Perda de espessura média ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Latão		
Luz - TA	$6,3 \times 10^{-4}$	6,5
Luz - TA	$9,3 \times 10^{-4}$	9,6
Cobre		
Luz - TA	$4,0 \times 10^{-4}$	3,9
Luz - TA	$3,3 \times 10^{-4}$	3,2

*TA – temperatura ambiente

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram respectivamente o aspecto dos produtos de corrosão formados na superfície do cobre e latão após os ensaios de perda de

massa, quando foi avaliada a influência da luz e da temperatura em biodiesel contendo secante. Deve-se destacar que na presença de CaCl_2 os produtos de corrosão são bem heterogêneos e claros. Também é possível comprovar com as imagens das Figuras 4.14 e 4.15 que as amostras de cobre e latão expostas à condição de escuro a 55 °C não apresentam produtos de corrosão sobre a superfície, corroborando os menores resultados de velocidade de corrosão.

Figura 4.14 – Produtos de corrosão formados na superfície do cobre após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de CaCl_2 (**biodiesel etapa E**). a) branco, b) com luz à temperatura ambiente, c) no escuro à temperatura ambiente e d) em estufa a 55 °C.

Figura 4.15 – Produtos de corrosão formados na superfície do latão após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de CaCl_2 (**biodiesel etapa E**). a) branco, b) com luz à temperatura ambiente, c) no escuro à temperatura ambiente e d) em estufa a 55 °C.

4.4.1.1.4. Influência do uso de secante (CaCl_2 anidro) na taxa de corrosão

Pela dificuldade de remoção dos produtos de corrosão, durante a decapagem, sobre as amostras de cobre, latão e zinco, principalmente das amostras de latão, que apresentaram produtos heterogêneos, devido a presença de produtos de corrosão tanto de Cu como de Zn, foram feitos ensaios de perda de massa em meio de biodiesel purificado com HCl 0,2 mol/L sem o tratamento com o secante CaCl_2

anidro (**biodiesel etapa D**), ou seja, desumidificado apenas por aquecimento, para avaliar a influência do CaCl_2 na formação dos produtos de corrosão. É importante lembrar que foi necessário aumentar o tempo de aquecimento para atingir o limite exigido de 500 ppm quando não foi adicionado o CaCl_2 . O tempo de aquecimento neste caso foi de aproximadamente 4h.

A Tabela 4.14 mostra os resultados de velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel sem a adição de CaCl_2 (**biodiesel etapa D**) por 5 dias de imersão. Os resultados revelam maior taxa de corrosão quando os ensaios foram realizados na ausência de CaCl_2 , como mostram as Figuras 4.16 e 4.17, porém ainda restaram produtos de corrosão insolúveis sobre as amostras metálicas. A condição de escuro a 55 °C também revelou ser a menos agressiva para os metais, mostrando que este comportamento não está diretamente ligado à qualidade do biodiesel e sim à condição de ausência de oxigênio. As amostras de zinco também apresentaram o mesmo comportamento que o cobre e latão. No entanto, o zinco é o metal menos resistente à corrosão, com maior perda de espessura (resultados não apresentados).

Tabela 4.14 – Resultados das velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e sem uso de CaCl_2 (**biodiesel etapa D**) após 5 dias de imersão.

Condição do meio	v_{corr} médio (mg/cm ² .h)	Perda de espessura média (μm/ano)	Desvio Padrão
Latão			
Luz - TA	$1,9 \times 10^{-3}$	19,2	±0,8
Escuro - TA	$1,4 \times 10^{-3}$	17,2	±2,1
Escuro – 55 °C	$8,7 \times 10^{-4}$	8,9	±0,9
Cobre			
Luz - TA	$8,9 \times 10^{-4}$	8,6	±0,8
Escuro - TA	$8,1 \times 10^{-4}$	7,8	±0,3
Escuro – 55 °C	$3,7 \times 10^{-4}$	3,6	±0,4

*TA – temperatura ambiente

Figura 4.16 – Comparação entre a perda de espessura (μm/ano) para cobre em biodiesel de soja com adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa E**) e sem adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa D**) seguindo a norma ASTM G1 após 5 dias de imersão.

Figura 4.17 – Comparação entre a perda de espessura (μm/ano) para latão em biodiesel de soja com adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa E**) e sem adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa D**) seguindo a norma ASTM G1 após 5 dias de imersão.

As Figuras 4.18 e 4.19 também revelam que as amostras de cobre e latão após os ensaios de perda de massa realizados no escuro a 55 °C apresentam uma superfície menos oxidada comparada à obtida nos ensaios realizados à temperatura

ambiente. É importante salientar que há grande diferença no aspecto dos produtos de corrosão formados quando não é adicionado CaCl_2 no biodiesel, Figuras 4.18 e 4.19, ao comparar com os produtos de corrosão quando há o CaCl_2 (Figura 4.14 e 4.15). É possível observar que os produtos de corrosão são bem mais escuros e aparentemente mais espessos, principalmente os produtos de corrosão formados sobre o latão. Observa-se também que as amostras expostas a 55 °C na condição sem secante (Figura 4.18d e 4.19 d) apresentam mais produtos de corrosão do que as amostras expostas em biodiesel com secante (Figura 4.14d e 4.15d), além de maiores valores de perda de espessura, indicando que o aquecimento para eliminar água levou à degradação do biodiesel em maior intensidade. Logo, o aumento na taxa de corrosão para condição sem secante não está relacionada à solubilidade dos produtos de corrosão, mas a agressividade do meio, ou seja, a composição do biodiesel em razão do seu grau de degradação.

A coloração escura dos produtos de corrosão (Figura 4.18 e 4.19) pode ser associada à formação de CuO (óxido cúprico) que possui coloração preta, enquanto que o Cu_2O (óxido cuproso) possui coloração vermelha típica de cobre limpo. Neste trabalho, para o biodiesel desumidificado com secante foi observado que os produtos de corrosão de cobre apresentaram coloração mais avermelhada.

Segundo Mankowski et al. (1997), sobre o cobre em presença de oxigênio, formam-se produtos de corrosão ricos em CuO/CuCO_3 e Cu_2O , sendo a camada interna de Cu_2O seguida pela camada mais externa de constituída de CuO e CuCO_3 . Tal comportamento parece ocorrer em biodiesel rico em O_2 dissolvido como demonstrado por Fazal, Haseeb e Masjuki (2010). Esses autores constaram que na superfície do cobre quando imerso em biodiesel forma-se predominantemente o CuCO_3 de cor verde.

Conforme Huang e Tsai (2003) a variação da cor é um indicador da transformação do cobre em diferentes espécies com diferentes estados de oxidação, os quais são influenciados pelos fatores externos, tais como, temperatura e concentração de oxigênio. Os produtos de corrosão formados na superfície do cobre e latão após imersão em biodiesel a 55 °C não apresentaram coloração escura provando a relação com o teor de oxigênio nesta condição.

O uso de CaCl_2 mostrou-se menos efetivo que o aquecimento para desumidificação do biodiesel, como mostrado no item 4.3.2, porém os resultados de perda de massa

e a aparência dos produtos de corrosão indicaram que o aumento excessivo no tempo de aquecimento, para suprir a adição de secante, interferiu mais na corrosão dos metais, pois o aspecto das amostras fornece indícios de que a corrosão é mais acentuada quando se aqueceu excessivamente o biodiesel. Logo há correlação direta da qualidade do biodiesel de partida com a corrosividade, pois a composição química do biodiesel alterou-se provavelmente com o aquecimento refletindo na corrosão, visto que a temperatura acelera o início das reações de oxidação como já destacado. Em suma, o tipo do processo de desumificação do biodiesel afeta a corrosão dos metais, porém é de grande importância, assim como o método de purificação. Dessa forma, deve-se optar por um processo de desumidificação menos agressivo aos metais, uma vez que a presença de alto teor de água no biodiesel influencia na corrosividade, além de provocar as reações de hidrólise levando à degradação do biodiesel.

Figura 4.18 – Produtos de corrosão formados na superfície do cobre após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (**biodiesel etapa D**). a) branco, b) com luz à temperatura ambiente, c) no escuro à temperatura ambiente e d) em estufa a 55 °C.

Figura 4.19 – Produtos de corrosão formados na superfície do latão após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (**biodiesel etapa D**). a) branco, b) com luz à temperatura ambiente, c) no escuro à temperatura ambiente e d) em estufa a 55 °C.

4.4.1.1.2. Ensaios em biodiesel comercial

Os ensaios de perda de massa realizados em biodiesel comercial puro (fornecido pela Petrobrás), nas diferentes condições de luz e temperatura, apresentaram o mesmo comportamento, sendo menos agressiva a condição de escuro a 55 °C, como mostra a Figura 4.20, comprovando os resultados obtidos em biodiesel de soja produzido no laboratório. Os resultados de velocidade de corrosão e perda de espessura são apresentados na Tabela 4.15. No entanto, há diferença quanto à resistência à corrosão apresentada pelos metais. Pode-se notar que o latão é o metal menos resistente à corrosão, seguido pelo zinco e pelo cobre, enquanto que em biodiesel de soja destaca-se a sequência zinco<latão<cobre. Isto mostra que a resistência à corrosão depende da matéria-prima, composição e purificação do biodiesel, uma vez que os ensaios foram realizados nas mesmas condições de luz, temperatura e presença de oxigênio.

Tabela 4.15 – Resultados das velocidades de corrosão e perda de espessura para cobre e latão em biodiesel comercial após 5 dias de imersão.

Condição do meio	v_{corr} médio (mg/cm ² .h)	Perda de espessura média (µm/ano)	Desvio padrão
Latão			
Luz - TA	$2,14 \times 10^{-3}$	22,0	±0,80
Escuro - TA	$2,00 \times 10^{-3}$	20,6	±0,0
Escuro – 55 °C	$5,60 \times 10^{-5}$	0,6	±0,1
Cobre			
Luz - TA	$5,98 \times 10^{-4}$	5,8	±0,3
Escuro - TA	$4,54 \times 10^{-4}$	4,4	±0,8
Escuro – 55 °C	$4,77 \times 10^{-5}$	0,5	±0,0
Zinco			
Luz - TA	$7,12 \times 10^{-4}$	8,6	±0,8
Escuro - TA	$7,22 \times 10^{-4}$	8,9	±0,5
Escuro – 55 °C	$6,71 \times 10^{-5}$	0,6	±0,1

*TA – temperatura ambiente

Figura 4.20 – Comparação da perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) para cobre, latão e zinco em biodiesel comercial após 5 dias de imersão segundo a norma ASTM G1.

As Figuras 4.21 e 4.22 também mostram, respectivamente, o aspecto dos produtos de corrosão formados na superfície do cobre e latão, após 5 dias de imersão nas diferentes condições de luz e temperatura. É possível notar que os produtos de corrosão formados sobre o cobre são mais finos, aderidos e homogêneos comparados ao latão. Em adição, pode-se observar nas Figuras 4.21d e 4.22d que as amostras de cobre e latão, respectivamente, expostas a 55 °C apresentam menos produtos de corrosão, confirmando os menores valores de perda de espessura para esta condição. Os ensaios realizados em condição naturalmente aerada, para avaliar a influência somente da luz e da temperatura, mostraram que o cobre é o metal mais resistente à corrosão tanto em biodiesel etílico de soja como em biodiesel comercial (origem desconhecida) comparado ao latão e zinco.

Figura 4.21 – Produtos de corrosão formados na superfície do cobre após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel comercial. a) com luz à temperatura ambiente, b) no escuro à temperatura ambiente e c) em estufa a 55 °C.

Figura 4.22 – Produtos de corrosão formados na superfície do latão após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel comercial. a) com luz à temperatura ambiente, b) no escuro à temperatura ambiente e c) em estufa a 55 °C.

Após a determinação da taxa de corrosão dos metais no biodiesel, a análise das razões para os diferentes comportamentos nas diferentes condições de luz e temperatura se faz necessária, principalmente pela redução da velocidade de corrosão quando o biodiesel é exposto no escuro a 55 °C. Para isso, foram feitas as análises de alguns parâmetros de qualidade do biodiesel em que os metais estavam imersos, determinando os possíveis fatores que provocaram a corrosão dos metais bem como a degradação do biodiesel, já que a maior influência na corrosão dos metais está nas modificações sofridas pelo próprio biodiesel.

4.4.1.1.3. Avaliação da degradação do biodiesel após ensaios ASTM G1.

A caracterização físico-química foi realizada nas amostras de biodiesel etílico de soja e biodiesel comercial coletadas após exposição dos metais nas diferentes condições de luz e temperatura. Esta caracterização teve como objetivo investigar a degradação do biodiesel e as alterações da sua composição química. Os testes de imersão promoveram um envelhecimento acelerado por conta da exposição ao

calor, luz, presença de íons metálicos e oxigênio (atmosfera natural). Para identificar a degradação do biodiesel por possíveis reações hidrolíticas foram feitas medidas do teor de água (em ppm) das amostras pelo método de Karl Fisher Coulométrico, já que o biodiesel apresenta características higroscópicas. O estudo da degradação foi feito no biodiesel desumidificado apenas por aquecimento (**biodiesel etapa D**), pois este foi o último biodiesel avaliado nos ensaios de perda de massa. O biodiesel antes das análises apresentou um teor de água próximo de 500 ppm. Segundo Ramalho e Jorge (2006), a presença de água pode degradar o biodiesel, causando a hidrólise do éster, além de proporcionar proliferação de microorganismos (KAMISNKI; KURZYDLOWSKI, 2008) e corrosão dos motores (FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2010 e 2011).

As amostras de biodiesel de soja e comercial expostas nas diferentes condições de luz e temperatura, mas sem o contato com os íons metálicos (biodiesel branco), apresentaram teores de água menores, principalmente a 55 °C, em ambos os casos. Ao expor o biodiesel (branco) à temperatura de 55 °C, o teor de água do biodiesel de soja aumentou de 500 ppm para 580 ppm, enquanto que teor de água do biodiesel comercial aumentou de 477 ppm para 720 ppm. Já a exposição à temperatura ambiente, propiciou maior aumento no teor de água, sendo o maior valor para condição com incidência de luz, seguido pela condição com ausência de luz. Este comportamento, nos leva a concluir que o aquecimento brando a 55 °C na ausência de íons metálicos, durante os 5 dias, desempenhou um papel de desumidificar o biodiesel. Entretanto, a exposição excessiva ao calor favorece as reações de oxidação, levando a formação de ácidos orgânicos, assim como a exposição à luz (RAMALHO; JORGE, 2006; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; KNOTHE, 2007).

A reação de oxidação (auto-oxidação) à temperatura ambiente é muito lenta e prossegue em uma taxa relativamente maior em temperaturas abaixo de 100 °C. No entanto, a velocidade da reação quando há influência da temperatura ou luz é acelerada significativamente na presença de um iniciador oxidativo, como por exemplo, as enzimas e os íons de metais de transição (DE SOUZA, 2007). A Figura 4.23 destaca que o teor de água do biodiesel de soja e comercial aumenta após o teste de imersão dos metais nele. Os maiores valores foram observados no biodiesel exposto ao calor (55 °C) ao contrário da condição sem íons metálicos. Entretanto, na

condição a 55 °C houve redução significativa da velocidade de corrosão. Isto revela que a alta temperatura associada à presença de íons metálicos devido à corrosão do cobre e latão, mesmo em baixa concentração, acelera as reações de oxidação, levando à formação dos produtos de oxidação (KARAVALLAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010, RAMALHO; JORGE; 2006) e provavelmente formação de água. Tsuchiya et al. apud Haseeb et al. (2010 a e b) revelam que o processo de oxidação forma água livre além dos produtos de oxidação, tais como, ácidos graxos livres e ácidos orgânicos. O mecanismo da reação de autooxidação apresentado no trabalho A Rancidez Oxidativa em Alimentos publicado na revista Aditivos & Ingredientes, trabalho de autoria desconhecida, também mostra a possível formação de água na segunda etapa de iniciação das reações oxidativas, como apresentado na Figura 2.4. A água também pode ser produto da esterificação dos ácidos graxos com o álcool residual (DE SOUZA, 2007). Logo, o aumento no teor de água em todas as condições não se deve apenas à higroscopicidade do biodiesel. A condição de luz também apresentou sinais favoráveis à oxidação, porém em menor grau quando comparado ao calor. Os teores de água do biodiesel comercial são maiores que do biodiesel de soja para todas as condições. Provavelmente, isto é atribuído à composição da matéria-prima (tipo de óleo vegetal) bem como à qualidade do biodiesel, mesmo quando há antioxidantes sintéticos como no caso do biodiesel comercial, pois os tipos de ácidos graxos insaturados (matéria-prima) afetam a velocidade da reação de oxidação.

O biodiesel de soja e o comercial após imersão do latão apresentaram maior teor de água em todas as condições estudadas. Logo, estes resultados mostram que o latão favorece muito mais a degradação do biodiesel do que o cobre, devido à liberação dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , cujo efeito de ambos os íons contribui ainda mais para oxidação. Na ausência de luz e temperatura ambiente a presença de íons não tem um efeito tão significativo na degradação quanto o teor de água como evidenciado nas demais condições, pois as reações são desencadeadas pela luz ou calor. A Figura 4.23 b mostra um comportamento mais proeminente para o biodiesel comercial. Por esta razão, é possível dizer que o teor de água ocasionado pela degradação depende do tipo de metal e da influência de fatores externos como luz e temperatura e até mesmo da composição da matéria-prima, contrariando os resultados obtidos por Fazal, Haseeb and Masjubi (2010). Em seu trabalho, os

autores mostraram que o aumento no teor de água não depende do tipo do metal (cobre, alumínio e aço inoxidável) exposto ao biodiesel.

Além disso, os resultados revelam que a corrosão provocada pelo biodiesel de soja e comercial para períodos curtos de imersão não está associada à água formada ou absorvida, pois os menores valores de perda de massa foram obtidos na condição que levou ao maior teor de água após 5 dias de imersão.

(a)

(b)

Figura 4.23 – Teor de água das diferentes amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão nas diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel etílico de soja e (b) biodiesel comercial.

Na Figura 4.24 pode-se notar que a viscosidade cinemática do biodiesel de soja e do comercial apresenta um comportamento similar ao teor de água em relação à presença de íons metálicos, sendo a viscosidade inicial para o biodiesel de soja de 4,4 mm²/s e 4,11 mm²/s para o biodiesel comercial (como recebido). Observa-se que o biodiesel de soja apresentou viscosidade maior que o biodiesel comercial em todas as condições estudadas. Isto provavelmente é consequência da presença de glicerina e sabões, pois há dificuldade de separação da glicerina e purificação do biodiesel etílico, já que as propriedades físico-químicas de equilíbrios de miscibilidade e solubilidade são favoráveis ao metanol e seus ésteres. Pode-se notar que a viscosidade aumenta após imersão do cobre e latão. Os maiores valores foram obtidos para as amostras de biodiesel após imersão do cobre e latão por 5 dias a 55 °C, enquanto que os menores valores foram observados na condição de ausência de luz. Logo, estes resultados também evidenciam que a temperatura, luz e os íons metálicos propiciam as reações de degradação do biodiesel como relatado na literatura. Fazal, Haseeb, Masjuki (2010) demonstrou por CG-MS que o aquecimento a 80 °C associado à presença de íons Cu²⁺ provoca a redução da concentração dos principais ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel de palma e a formação de ácidos, aldeídos e cetonas, além do aumento na viscosidade e densidade.

O aumento da viscosidade cinemática pode fornecer indícios da presença de espécies com alta massa molecular via mecanismo de polimerização, as quais podem levar à formação de depósitos e entupimento de bicos e filtros no motor (KARAVALLAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010; KARAVALLAKIS et al., 2011).

(a)

(b)

Figura 4.24 – Viscosidade das diferentes amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão nas diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel etílico de soja e (b) biodiesel comercial.

Para minimizar as reações de auto-oxidação é importante que os óleos e gorduras sejam expostos aos mínimos níveis de energia (incidência de luz e temperatura) que são os fatores principais e responsáveis pelo desencadeamento das reações de formação dos radicais livres. Por este motivo, é importante evitar o contato com oxigênio, pois os ácidos graxos reagem com o oxigênio em condições favorecidas por luz e calor bem como o contato com íons de metais que apresentam efeitos catalíticos (RAMALHO; JORGE, 2006). Nestas condições são formados os

hidroperóxidos e peróxidos, que são os produtos predominantes formados na etapa de iniciação da oxidação do biodiesel (degradação). Como a reação de oxidação se trata de um processo de cisão (processo radicalar), são formados compostos orgânicos voláteis e não voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular (KARAVALAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010; KARAVALAKIS et al., 2011).

Na condição sem contato com íons metálicos (biodiesel branco), foi observado menor período de indução à oxidação quando o biodiesel (soja e comercial) foi exposto na condição de maior temperatura (55°C), comprovando que a alta temperatura afeta significativamente a estabilidade à oxidação, ou seja, a resistência à oxidação, pois favorece as reações de oxidação mesmo na presença de antioxidantes sintéticos, como é o caso do biodiesel comercial (Figura 4.25). O biodiesel de soja como não foi tratado com antioxidantes sintéticos revelou menor estabilidade à oxidação, pois o período de indução reduziu significativamente para 0,05 h na presença e ausência de íons metálicos quando exposto a luz e alta temperatura. Na Figura 4.25 observa-se maior período de indução (PI) tanto para o biodiesel de soja como biodiesel comercial após 5 dias de exposição na ausência de luz (escuro) à temperatura ambiente sem imersão do metal (biodiesel branco). No entanto, o contato somente com o ar por 5 dias também afeta a estabilidade à oxidação, porém em proporções menores comparadas à luz e ao calor, pois o período de indução do biodiesel de soja diminuiu de 4,5 h (condição inicial após desumidificação) para aproximadamente 3,5 h na condição de escuro, enquanto que para o biodiesel comercial a redução foi de 8 h (condição como recebido) para 7 h.

Observa-se na Figura 4.25 que após o contato com os metais, ou seja, quando há influência dos íons metálicos, o período de indução à degradação decresce de aproximadamente 4,5 h para 0,05 h e de 8 h para 0,05 h para biodiesel de soja e biodiesel comercial respectivamente. No caso do biodiesel comercial, deve-se destacar a redução brusca no período de indução de 8 h para 0,05 h. Isto demonstra que os íons metálicos como Cu^{2+} e Zn^{2+} têm um forte efeito catalítico sobre as reações de oxidação do biodiesel (degradação), independentemente da condição de luz, temperatura, matéria-prima ou mesmo presença de antioxidantes, pois o período de indução na presença desses íons foi igual em todas as condições analisadas. Sarin et al. (2009) mostraram que a presença de íons metálicos no biodiesel resulta

na aceleração da formação de radicais livres, precursores dos hidroperóxidos, devido à reação de iniciação mediada por um metal. Diversos íons de metais apresentam influência negativa na estabilidade à oxidação tanto em pequenas quanto em grandes concentrações, como por exemplo, cobre, ferro, níquel, manganês, cobalto e outros, de tal forma que o valor do período de indução torna-se quase constante para concentração de íons a partir de 1,5 ppm. Cobre tem o efeito catalítico mais forte seguido por cobalto, manganês, níquel e ferro (JAIN; SHARMA, 2011; SARIN et al., 2009). Isto explica a igualdade dos resultados de PI para o biodiesel de soja e biodiesel comercial provindos dos ensaios de perda de massa nas diferentes condições de luz e temperatura, pois mesmo com concentrações diferentes de íons metálicos, os períodos de indução mantiveram-se praticamente os mesmos e muito baixos até na presença de antioxidantes (biodiesel comercial). Alguns autores demonstraram que a estabilidade à oxidação depende da concentração de antioxidantes para manter a especificação de 6h quando o biodiesel está em contato com metais, pois o período de indução aumenta com o aumento da concentração de antioxidantes. No entanto, esta correlação depende do tipo de íon metálico (JAIN; SHARMA, 2011; SARIN et al., 2009). Foi observado nos ensaios de estabilidade à oxidação pelo método Rancimat que o período de indução decresce para 0,05 h logo após 24 h de contato com os íons metálicos provindos do cobre e latão (resultados não apresentados). Sendo assim, fica claro que no biodiesel comercial a adição de antioxidantes para garantir estabilidade durante armazenagem retardou o desencadeamento das reações de oxidação favorecidas pela luz e calor quando não há íons metálicos presentes que apresentam efeitos catalíticos, confirmando que há correlação entre a concentração ideal de antioxidantes e a presença e tipo de íons metálicos.

(a)

(b)

Figura 4.25 – Período de indução das diferentes amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão nas diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel etílico de soja e (b) biodiesel comercial.

A caracterização do biodiesel após testes de imersão em diferentes condições provou que a alta temperatura mais a presença de íons metálicos aceleram a oxidação do biodiesel, pois os íons metálicos proporcionaram o aumento da viscosidade, do teor de água e redução do período de indução. Dessa forma, a

condição de escuro à temperatura ambiente é a mais adequada para estocagem do biodiesel, pois apresentou menor grau de degradação.

As análises feitas no biodiesel por fluorescência de raios-X para quantificar o teor de íons metálicos presentes no biodiesel de soja e comercial comprovaram a menor velocidade de corrosão para os metais cobre e latão expostos na condição de escuro à temperatura elevada (Figura 4.26), confirmando a tendência anteriormente determinada pelos ensaios de perda de massa. Os resultados mostrados na Figura 4.26 revelam que biodiesel após exposição por 5 dias a 55 °C apresenta um teor de íons metálicos menor comparado às condições de luz e escuro à temperatura ambiente para biodiesel de soja e comercial. Os resultados para amostra de latão revelam a liberação de maior quantidade de íons Cu^{2+} , provando que a corrosão ocorre de forma generalizada e uniforme, nas amostras de latão, especialmente nas condições de luz e escuro à temperatura ambiente, como mostrado nas fotos das Figuras 4.19 e 4.22.

(a)

(b)

Figura 4.26 – Teor de íons metálicos das diferentes amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão nas diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel etílico de soja e (b) biodiesel comercial.

As bandas dos espectros Raman exibem informação química compreensiva sobre os modos dos diferentes grupos funcionais, como apresentado anteriormente na Tabela 4.8.

A oxidação do biodiesel nas diferentes condições de luz e temperatura também foi avaliada por espectroscopia Raman. O biodiesel de soja e o biodiesel comercial apresentaram comportamentos similares após contato com cobre e latão. Algumas bandas de espalhamento Raman características do biodiesel após imersão do cobre são mostradas na Figura 4.27. As bandas características dos compostos insaturados como o biodiesel atribuídas aos diferentes modos de vibração $=C-H$ em 960 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} e 3011 cm^{-1} reportam uma redução discreta quando o biodiesel é exposto em condição de alta temperatura (55 °C).

A ampliação (zoom) da região de 1266 cm^{-1} e 3011 cm^{-1} está destacada nos espectros. Este comportamento revela que a alta temperatura favorece a oxidação do biodiesel, indicando a degradação do biodiesel pelo ataque às duplas ligações que levaram à diminuição da intensidade dos picos mencionados bem como à redução do pico que representa o tamanho da cadeia carbônica, em 2932 cm^{-1} , pois ocorre cisão das grandes cadeias formando compostos de menor peso molecular.

Este comportamento está de acordo com os dados reportados por Maru et al. (2009) para biodiesel de soja e biodiesel de girassol após imersão do aço-carbono.

Figura 4.27 – Espectros Raman do biodiesel após testes de imersão segundo norma ASTM G1 para cobre em diferentes condições de luz e temperatura. (a) biodiesel de soja e (b) biodiesel comercial.

* Principais picos para seguir a oxidação ou degradação do biodiesel.

Nas Figuras 4.28 e 4.29, as sobreposições dos espectros Raman para o biodiesel de soja e biodiesel comercial, após contato com o cobre e o latão, mostram respectivamente que o latão influencia mais na oxidação do biodiesel de soja e

comercial do que o cobre, para todas as condições analisadas. A área que corresponde ao modo de estiramento assimétrico das ligações C-H indica uma banda com intensidade menor para o biodiesel após contato com o latão devido à oxidação favorecida pela presença de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , pois ambos apresentam efeitos catalíticos. Portanto, há correlação direta entre a espectroscopia Raman e as técnicas empregadas para caracterização da degradação do biodiesel, com resultados de teor de água, teor de ácidos, viscosidade e estabilidade à oxidação a 110 °C (período de indução), sendo esta uma ferramenta analítica que pode ser usada para controlar melhor a qualidade e degradação do biodiesel.

Figura 4.28 – Espectros Raman do biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L e desumidificado (**Biodiesel etapa D**) por aquecimento após testes de imersão segundo norma ASTM G1 para cobre e latão nas condições: (a) luz à temperatura ambiente, (b) escuro à temperatura ambiente e (c) escuro a 55°C (estufa). * **Principais picos para seguir a oxidação ou degradação do biodiesel.**

Figura 4.29 – Espectros Raman do biodiesel comercial após testes de imersão segundo norma ASTM G1 para cobre e latão nas condições: (a) luz à temperature ambiente, (b) escuro à temperature ambiente e (c) escuro a 55°C (estufa). * **Principais picos para seguir a oxidação ou degradação do biodiesel.**

4.4.1.2. Ensaios gravimétricos segundo a norma ASTM G31

4.4.1.2.1. Ensaios em biodiesel de soja

Foram feitos ensaios para aço-carbono, aço inoxidável, alumínio, cobre, latão e zinco segundo a norma ASTM G31 durante 5 dias de imersão à temperatura de 55 °C com borbulhamento contínuo de ar. Os ensaios foram realizados em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento (**biodiesel etapa D**) e em biodiesel comercial. Os resultados obtidos de velocidade de corrosão em termos da perda de espessura são apresentados respectivamente na Tabela 4.16.

É importante ressaltar que os testes de imersão segundo a norma ASTM G31 foram feitos com borbulhamento de ar constante a 55 °C para acelerar a degradação do biodiesel e avaliar o quanto a oxigenação afeta a corrosão dos metais. Os resultados das medidas de perda de massa mostram que o borbulhamento de ar junto com a alta temperatura afeta principalmente as partes imersas das amostras metálicas. Apenas os resultados de perda de massa para cobre e latão em biodiesel de soja são apresentados em um gráfico de barras na Figura 4.30, pois serão comparados com os resultados em biodiesel comercial (Figura 4.33).

Tabela 4.16 – Resultados médios das velocidade de corrosão e perda de espessura obtidos a partir das medidas de perda de massa segundo a norma ASTM G31 para o cobre imerso em biodiesel (biodiesel etapa E) a 55°C.

Metal	v_{corr} média (mg/cm².h)	Perda de espessura média (μm/ano)	Desvio Padrão
Cobre			
Cobre – Vapor	$7,3 \times 10^{-4}$	7,1	±0,2
Cobre – Parc. Imeroso	$1,4 \times 10^{-2}$	134,4	±2,5
Cobre – Imeroso	$7,4 \times 10^{-3}$	71,5	±1,3
Latão			
Latão – Vapor	$1,5 \times 10^{-3}$	15,9	±0,6
Latão – Parc. Imeroso	$6,4 \times 10^{-3}$	65,8	±0,8
Latão – Imeroso	$7,1 \times 10^{-3}$	73,3	±2,2
Zinco			
Zinco – Vapor	$3,3 \times 10^{-3}$	40,5	±3,2
Zinco – Parc. Imeroso	$3,5 \times 10^{-2}$	432	±2,8
Zinco – Imeroso	$2,4 \times 10^{-2}$	295	±2,2
Aço-carbono			
Aço-carbono – Vapor	$9,2 \times 10^{-6}$	0,1	±0,0
Aço-carbono – Parc. Imeroso	$1,8 \times 10^{-5}$	0,2	±0,1
Aço-carbono – Imeroso	$1,4 \times 10^{-5}$	0,2	±0,0
Aço inoxidável			
Aço inoxidável – Vapor	$7,3 \times 10^{-6}$	0,1	±0,0
Aço inoxidável – Parc. Imeroso	$1,6 \times 10^{-5}$	0,2	±0,1
Aço inoxidável – Imeroso	$3,3 \times 10^{-5}$	0,3	±0,1
Alumínio			
Alumínio – Vapor	$2,2 \times 10^{-5}$	0,7	±0,0
Alumínio – Parc. Imeroso	$2,9 \times 10^{-5}$	0,9	±0,1
Alumínio – Imeroso	$4,0 \times 10^{-5}$	1,3	±0,1

Pode-se notar que o cobre parcialmente imerso e o latão totalmente imerso apresentaram maiores valores de perda de espessura, como mostrado na Figura 4.30. Os menores valores de perda de espessura foram observados para as amostras de cobre e latão expostas ao vapor, onde há contato direto com o oxigênio. Para cobre, isto provavelmente deve-se à formação de uma camada passiva de (CuO) que caracterizou a menor perda de espessura, enquanto que para o latão a presença na liga de um elemento ativo como o zinco não favorece a formação de uma camada passiva, justificando a velocidade de corrosão levemente maior que a do cobre exposto ao vapor. Entretanto, a influência do borbulhamento de ar (oxigênio dissolvido) é mais acentuado para cobre, pois as amostras de cobre parcialmente imersas apresentaram o maior valor de perda de espessura devido também à corrosão por aeração diferencial. Percebe-se também que os testes de imersão ASTM G31 resultaram em valores de velocidade de corrosão e perda de espessura bem maiores em comparação com os resultados da ASTM G1 realizados na condição de ausência de luz (escuro) a 55 °C sem borbulhamento de ar, pois a presença de oxigênio, em decorrência do borbulhamento de ar constante, caracteriza o contato permanente com um agente oxidante, afetando fortemente a corrosão do metal. Os resultados dos testes ASTM G1 realizados a 55 °C mostraram redução significativa da velocidade de corrosão, sendo a possível causa deste comportamento atribuída à baixa solubilidade de O₂ provocado pela alta temperatura, ficando claro que a corrosão é afetada principalmente pela concentração de oxigênio no biodiesel. Na condição de total imersão, as velocidades de corrosão para cobre e latão foram muito próximas.

Figura 4.30 – Comparação entre a perda de espessura (μm/ano) para amostras de cobre e latão em biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento após 5 dias de imersão segundo norma ASTM G31 a 55 °C.

Nas Figuras 4.31 e 4.32 apresentam-se as imagens dos produtos de corrosão sobre a superfície do cobre e latão, respectivamente. Observa-se que os produtos de corrosão são mais escuros nas regiões em que ocorreu o contato direto com o O₂. Nas regiões imersas onde ocorreu maior perda de espessura manifestou-se um aspecto bem opaco e esbranquiçado tanto para cobre como para latão, diferentemente do aspecto das amostras após os testes de imersão ASTM G1 (sem borbulhamento de ar). Deve-se ressaltar o fenômeno de redeposição de cobre nas regiões de frestas sob região de aperto do parafuso de fixação, tornando essas regiões avermelhadas, nas amostras de latão totalmente imersas (vide Figura 4.32 c). Esse fenômeno deve ter mascarado um pouco os resultados de corrosão dessas amostras de latão, fazendo-as mostrar uma velocidade menor que a real, na condição de imersão total.

Figura 4.31 – Aspecto final das amostras de cobre após o teste de imersão em biodiesel de soja segundo a norma ASTM G31 a 55 °C (5 dias de imersão). (a) exposta ao vapor, (b) parcialmente imersa e (c) totalmente imersa.

Figura 4.32 – Aspecto final das amostras de latão após o teste de imersão em biodiesel de soja segundo a norma ASTM G31 a 55 °C (5 dias de imersão). (a) exposta ao vapor, (b) parcialmente imersa e (c) totalmente imersa.

4.4.1.2.2. Ensaio em biodiesel comercial

Os testes de imersão segundo norma ASTM G31 realizados para cobre e latão em biodiesel comercial apresentaram o mesmo comportamento em relação à posição das amostras na célula e resultados similares ao biodiesel de soja (Figura 4.33). Portanto, os ensaios de perda de massa realizados em diferentes condições de degradação (ASTM G1 e G31) provaram que a resistência à corrosão apresentada pelos metais depende dos fatores externos, tais como, luz, temperatura e oxigênio bem como da matéria-prima para síntese do biodiesel, pois o cobre é menos resistente à corrosão que as ligas de cobre (latão) em presença de alta

concentração de oxigênio (ASTM G31), resultados observados em biodiesel de soja e comercial. Em condições de degradação não forçadas pelo borbulhamento de ar (ASTM G1) o cobre apresentou-se mais resistente à corrosão que o latão, como mostrado anteriormente nas Figuras 4.13 e 4.20. Os resultados também mostraram que o biodiesel de soja demonstrou-se mais corrosivo para cobre como indicado pelas medidas de perda de massa ASTM G1 e ASTM G31, enquanto que o biodiesel comercial (mistura de vários óleos) é mais corrosivo para o latão, evidenciando a relação da resistência à corrosão apresentanda pelos metais com a matéria-prima que dá origem ao biodiesel.

Figura 4.33 – Comparação entre a perda de espessura (μm/ano) para amostras de cobre e latão em biodiesel comercial após 5 dias de imersão segundo norma ASTM G31 a 55 °C.

Também foi observado que os produtos de corrosão do cobre e latão após testes de imersão em biodiesel comercial são mais escuros nas regiões não imersas. Nas regiões imersas destacou-se o aspecto opaco proveniente da formação de camada de produtos de corrosão dos metais (Figura 4.34 e 4.35).

Figura 4.34 – Aspecto final das amostras de cobre após o teste de imersão em biodiesel comercial segundo a norma ASTM G31 a 55 °C (5 dias de imersão). (a) exposta ao vapor, (b) parcialmente imersa e (c) totalmente imersa.

Figura 4.35 – Aspecto final das amostras de latão após o teste de imersão em biodiesel comercial segundo a norma ASTM G31 a 55 °C (5 dias de imersão). (a) exposta ao vapor, (b) parcialmente imersa e (c) totalmente imersa.

4.4.1.2.3. Avaliação da degradação do biodiesel após ensaios ASTM G31.

As amostras de biodiesel de soja e comercial foram caracterizadas após os testes de imersão segundo ASTM G31. Os resultados de viscosidade, teor de água e período de indução foram comparados com os resultados obtidos após os testes de imersão segundo ASTM G1, realizados na condição de escuro a 55 °C, para avaliação da degradação ocasionada pela temperatura (55 °C), oxigênio e íons metálicos. Em relação ao teor de água, viscosidade e período de indução foram observados comportamentos semelhantes para o biodiesel de soja e comercial.

O teor de água do biodiesel comercial após testes de imersão para cobre e latão aumentou significativamente na presença de temperatura e oxigênio em relação ao teor de água inicial de 477 ppm (Figura 4.36). Além disso, foi constatado que a concentração de água presente no biodiesel submetido ao teste ASTM G31 é bem maior que a concentração encontrada no biodiesel após teste ASTM G1 tanto para cobre como para o latão, provando que o oxigênio tem forte efeito na degradação. Como o ar injetado no biodiesel não foi seco há uma pequena contribuição da presença de água no ar para este aumento significativo. Conforme Leung, Koo e Guo (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).

Figura 4.36 – Teor de água das amostras de biodiesel comercial após testes de imersão para cobre e latão segundo a norma ASTM G31 e ASTM G1 (escuro a 55°C).

Logo, os ensaios realizados nas diferentes condições de luz, temperatura e oxigênio possibilitaram constatar que a concentração de água presente no biodiesel não está relacionada somente à natureza higroscópica do biodiesel, mas também as reações de degradação que levam à formação de água e que são favorecidas pelo calor, luz, oxigênio e íons metálicos. É importante lembrar que o teor de água não variou quando o biodiesel comercial foi protegido da luz e calor (condição de escuro à temperatura ambiente), até mesmo na presença de íons metálicos, destacando para

esta condição o comportamento higroscópico do biodiesel. Segundo Leung, Koo e Guo (2006) a presença de água afeta a estabilidade à oxidação, já que favorece a degradação do biodiesel devido às reações de hidrólise, mas o seu efeito quanto à degradação é bem menor comparado ao efeito da temperatura e oxigênio. Percebe-se também que o biodiesel evidenciou sinais de maior envelhecimento após contato com o latão, provocado pela liberação de dois tipos de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , os quais são íons que apresentam efeitos catalíticos das reações de degradação. Entretanto, este comportamento é mais acentuado quando há presença de oxigênio (ASTM G31). Isto demonstra a relação dos fatores externos e tipo de íons metálicos com a degradação do biodiesel, levando à formação de água.

Apresenta-se, na Figura 4.37, os valores de viscosidade do biodiesel comercial, onde é possível verificar valores bem maiores para o biodiesel após testes segundo ASTM G31, 11 mm^2/s and 17 mm^2/s para cobre e latão respectivamente, lembrando que a viscosidade do biodiesel comercial na condição como recebido é de 4,11 mm^2/s . Isto demonstra que a influência da alta temperatura associada ao contato com o ar propicia mais a oxidação do biodiesel do que a influência apenas da temperatura, como destacado na literatura por Leung, Koo e Guo (2006).

Figura 4.37 – Viscosidade das amostras de biodiesel comercial após testes de imersão para cobre e latão segundo a norma ASTM G31 e ASTM G1 (escuro a 55°C).

O período de indução do biodiesel de soja e comercial após exposição das amostras de cobre e latão nos testes de imersão ASTM G31 também diminui para 0,05 h. Portanto, os resultados são similares àqueles obtidos após testes de imersão segundo ASTM G1. Apesar do biodiesel apresentar alto grau de oxidação após testes segundo ASTM G31, provado pelo alto teor de água e viscosidade, a comparação do período de indução provou que a medida de estabilidade à oxidação pelo método Rancimat não é sensível aos efeitos dos fatores externos somado a presença de íons metálicos com efeito catalítico semelhante, pois os resultados são iguais independentemente da concentração de íons no meio. A avaliação da estabilidade à oxidação pelo método Rancimat após contato com íons metálicos mostrou-se sensível quando os íons metálicos apresentam efeitos catalíticos diferentes e também para diferentes concentrações de antioxidante (JAIN; SHARMA, 2011; SARIN et al, 2009).

Os resultados das análises realizadas por fluorescência de Raios-X evidenciaram maior teor de íons metálicos para as amostras de biodiesel após exposição do cobre (874 ppm), provando que o cobre é menos resistente à corrosão que o latão quando há influência de oxigênio no meio. O biodiesel em contato com o latão apresentou um teor de íons metálicos total (Cu^{2+} e Zn^{2+}) de 673 ppm. No caso do biodiesel submetido aos testes de imersão segundo ASTM G1 foi constatado maior teor de íons metálicos provenientes do latão (Figura 4.26). Logo, pode-se afirmar que a corrosão dos metais depende do conjunto de fatores externos que propicia as reações de oxidação, tais como temperatura, luz, contato com ar associado à composição da matéria-prima e grau de purificação do biodiesel. A matéria-prima apresenta diferença no número e posição de insaturações, o qual gera produtos com graus distintos de corrosividade frente aos diferentes metais (KAUL et al., 2007; MARU et al., 2009).

Os espectros Raman das amostras de biodiesel após testes de imersão segundo a norma ASTM G31 mostraram-se similares em relação ao comportamento apresentado pelo biodiesel após ensaios ASTM G1, ao avaliar o efeito dos íons metálicos. No entanto, neste caso em que há presença de oxigênio, as reações de oxidação que levam à formação de hidroperóxidos foram manifestadas principalmente na região de estiramento C=C (1657 cm^{-1}), não evidenciadas após os testes de imersão segundo a ASTM G1 (sem borbulhamento de ar). Na Figura 4.38

é apresentada a comparação dos espectros do biodiesel após contato com cobre e latão (ASTM G31). É possível observar uma redução significativa na intensidade do pico em 1657 cm^{-1} quando há íons Cu^{2+} e Zn^{2+} (provenientes do latão) presentes no biodiesel. Os picos em 1266 cm^{-1} e 3011 cm^{-1} correspondentes às ligações $=\text{C-H}$ também decrescem em relação ao biodiesel em contato com o cobre, sendo estas as características Raman que têm sido relatadas na literatura como picos relacionados à degradação de sistemas insaturados (AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991; BARTHUS; POPPI, 2001). Estas informações Raman também sugerem que o latão acelera mais o processo de decomposição do biodiesel comparado ao cobre, como observado anteriormente nos espectros do biodiesel após testes ASTM G1. Deve-se lembrar que neste caso o biodiesel apresentou menor teor de íons metálicos quando em contato com o latão. Logo, este comportamento deve-se à presença de diferentes íons metálicos no biodiesel, íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , provando que os metais aceleram as reações de oxidação, em consequência do forte efeito catalítico apresentado por ambos os íons metálicos e não só pela concentração. De acordo com Fazal, Haseeb e Masjuki (2010), a degradação do biodiesel causada pelo contato com um metal pode ser diferente de metal para metal, porém o fator mais agravante é que o contato com diferentes metais na presença de oxigênio dissolvido pode degradar muito mais o biodiesel tornando o biodiesel mais corrosivo.

Figura 4.38 – Espectros Raman das amostras de biodiesel comercial após testes de imersão segundo norma ASTM G31 para cobre e latão (a) região entre 500 - 2000 cm^{-1} e (b) região entre 2500 - 3500 cm^{-1} .

Na Figura 4.39 é possível verificar a influência do oxigênio na oxidação do biodiesel ao comparar os resultados dos testes de imersão feitos segundo a norma ASTM G31 com os resultados da ASTM G1 (condição de escuro a 55°C) para o mesmo metal. Os picos em 1266 cm^{-1} , 1657 cm^{-1} e 3011 cm^{-1} diminuem quando o biodiesel é exposto na condição de alta temperatura e presença de oxigênio (ASTM G31). A redução destas bandas são características da decomposição de ésteres de ácidos graxos (AGBENYEGA; CLAYBOURN; ELLIS, 1991; GHESTI ET AL., 2006; MARU et al., 2009), onde foi observado que a degradação do biodiesel é mais acentuada na presença de ambos os fatores (temperatura e oxigênio). Segundo Agbenyega, Claybourn; e Ellis (1991), as mudanças na composição química dos ésteres decorrentes da oxidação aparecem nas estruturas C=C e são manifestadas principalmente na região de 1670 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , sendo a intensidade do pico proporcional à concentração do grupo funcional. Estas mudanças têm sido atribuídas à isomeria cis/trans (isomeria geométrica) e à migração das duplas ligações causada pela incorporação do oxigênio à cadeia levando a formação dos ácidos hidroperóxidos (reações de auto-oxidação), pois os ésteres de ácidos graxos têm capacidade única para reagir com o oxigênio. Os espectros da Figura 4.39 mostram correlação com a literatura. As variações da intensidade Raman como produto da

decomposição do biodiesel após testes de imersão (ASTM G31) também foram provadas pelos maiores valores de viscosidade e teor de água (Figura 4.36 e 4.37). Segundo Knothe (2006b) a taxa de oxidação e a viscosidade aumentam com tempo e o grau de exposição ao ar, sendo que a oxidação do biodiesel é mais sensível à área de superfície em contato com o ar, como é o caso dos ensaios ASTM G31.

Figura 4.39 – Espectros Raman das amostras de biodiesel comercial após testes de imersão para latão segundo a norma ASTM G31 e ASTM G1 (escuro a 55 °C). (a) região entre 1800 – 400 cm⁻¹ e (b) região de estiramento C-H.

A espectroscopia no infravermelho, usada para avaliar as reações de oxidação em relação à presença de um agente oxidante, complementa os dados Raman.

Observa-se, nos espectros da Figura 4.40, que há evidências da formação de hidroperóxidos representada pelo aumento na intensidade da banda em 3500 cm^{-1} , quando o biodiesel é borbulhado com ar. A redução no pico em 3010 cm^{-1} , atribuído ao estiramento simétrico C-H do grupo C=C, demonstra a degradação de um sistema insaturado acelerada pelo oxigênio. Pode-se notar um leve alargamento do pico em 1740 cm^{-1} , referente ao grupo carbonil (C=O), relacionado à formação dos produtos de oxidação, aldeídos, cetonas e ésteres voláteis, os quais são sobrepostos. As características da degradação do biodiesel evidenciadas pelo infravermelho estão de acordo com os resultados mostrados por Maru et al. (2009). Estes resultados também foram relatados por Agbenyega, Claybourn e Ellis (1991) quando avaliou a reação de cura de diversos ésteres metílicos de ácidos graxos, podendo ser utilizada para modelar os processos de auto-oxidação de resinas a base de óleo.

Figura 4.40 – Espectros FTIR das amostras de biodiesel após testes de imersão para latão segundo a norma ASTM G31 e ASTM G1 (condição de escuro a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$). (a) região entre $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ e (b) $2000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$.

4.4.1.3. Comparação entre ASTM G1 e ASTM G31

Os resultados obtidos pelas técnicas gravimétricas realizadas em diferentes condições de luz, temperatura e oxigênio (ASTM G1 e ASTM G31) associada à caracterização físico-química do biodiesel permitiram correlacionar a corrosividade

com os fatores que favorecem a oxidação do biodiesel. Dessa forma, é possível concluir que a redução significativa da velocidade de corrosão observada para cobre, latão e zinco quando o biodiesel é exposto à alta temperatura em atmosfera natural de oxigênio (ASTM G1) deve-se à redução da solubilidade do oxigênio em alta temperatura e também à dificuldade de permeação do oxigênio agregada ao leve aumento da viscosidade. O aumento na velocidade de corrosão evidenciado pelas medidas de perda de massa segundo ASTM G31 para os diferentes metais é atribuído ao efeito da alta concentração de oxigênio dissolvido em decorrência do borbulhamento de ar constante (oxidação forçada). A oxidação forçada pelo borbulhamento de ar proporciona tanto a alimentação da reação de corrosão do metal, sendo o reagente catódico, como também a reação com os ésteres de ácidos graxos, gerando os produtos de oxidação do biodiesel que levaram ao aumento excessivo do teor de água e viscosidade. Logo, a grande diferença dos resultados de velocidade de corrosão para os ensaios ASTM G1 e ASTM G31 reside na presença constante e renovada de oxigênio, como ocorre nos ensaios ASTM G31.

O conjunto dos fatores externos, isto é, concentração de oxigênio (espécie oxidante) somado ao calor (temperatura) e à presença de íons metálicos propicia fortemente o desencadeamento da reação de oxidação do biodiesel. A presença de íons metálicos acelera ainda mais as reações de oxidação provocadas pela temperatura e luz. Então, o grau de degradação do biodiesel depende da intensidade de cada fator, como mostrado na caracterização do biodiesel após ensaios ASTM G1 e ASTM G31. A matéria-prima que dá origem ao biodiesel interfere na corrosividade e oxidação do mesmo, dependendo do número e da posição das ligações duplas presentes na cadeia carbônica. O grau de purificação e a desumidificação do biodiesel (qualidade final do biodiesel) estão diretamente ligados à corrosividade. No entanto, foi constatado que não há correlação direta entre o teor de água formando durante a exposição do biodiesel (degradação) com o processo da corrosão do metal, durante curto período de imersão em meio naturalmente aerado. Talvez em períodos longos possa ocorrer o crescimento de microorganismos em meios com alto teor de água, propiciando a corrosão microbiológica. Portanto, dependendo da intensidade dos fatores externos, especialmente a concentração de oxigênio dissolvido no biodiesel, o grau de degradação do biodiesel após contato com os metais não está diretamente ligado à sua corrosividade.

4.4.1.4. Caracterização química dos produtos de corrosão de alguns metais

4.4.1.4.1. Microscopia eletrônica de varredura – análise elementar por EDX

Foram feitas imagens de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um analisador de energia dispersiva de Raios-X (EDX), esta para caracterizar a composição química elementar dos produtos de corrosão formados na superfície do cobre e latão, após os ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1, onde se estava avaliando a influência da adição de CaCl_2 anidro como secante do biodiesel e que mostrou interferência na determinação da velocidade de corrosão por favorecer a formação de produtos de corrosão insolúveis, talvez influenciados pelo CaCl_2 . Os resultados das análises semiquantitativas realizadas por EDX apresentados na Tabela 4.17 mostram um alto teor de C presente nos produtos de corrosão, indicando a presença de produtos de corrosão orgânicos ou com carbonatos, provenientes da reação dos ácidos orgânicos formados durante a degradação do biodiesel com o metal, além da presença de oxigênio.

Tabela 4.17 – Resultados semiquantitativos das análises feitas por EDX sobre a superfície do cobre e latão após ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1 em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L com o uso e sem o uso de CaCl_2 anidro.

Metal/Biodiesel	%Atômica				
	Cu	Zn	O	C	Ca
Cobre – Biodiesel com CaCl_2	45,52	-	8,72	44,29	1,47
Cobre – Biodiesel sem CaCl_2	53,89		5,97	40,24	
Latão – Biodiesel com CaCl_2	33,99	18,14	5,83	42,04	
Latão – Biodiesel sem CaCl_2	32,61	12,54	9,1	45,76	

4.4.1.4.2. Difração de Raios-X

Os espectros obtidos por difração de Raios-X (DRX) mostrados na Figura 4.41 revelam a formação de CuO e Cu_2O sobre a superfície do cobre quando exposto em biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L na presença e ausência

de CaCl_2 , utilizado como secante no processo de desumidificação. Provavelmente há formação de compostos orgânicos como demonstrado pelo alto teor de carbono nos espectros de EDS, porém estes não foram detectados pela difração de Raios-X, talvez por formarem compostos de baixo índice de cristalinidade. Além disso, os espectros do cobre não apresentaram diferenças em relação ao tratamento com CaCl_2 , pois não apareceram compostos de cálcio.

O latão após contato com o biodiesel de soja apresentou produtos de corrosão contendo CuO , Cu_2O e ZnO , porém neste caso foi observado que o processo de desumidificação influencia na composição do produto de corrosão. Na Figura 4.42a observa-se a predominância de Cu_2O sobre o latão após exposição ao biodiesel desumidificado por aquecimento e secante, enquanto que na ausência do CaCl_2 destaca-se a formação de CuO (Figura 4.69b), comprovando a relação dos produtos de corrosão com a composição e qualidade do biodiesel. Os produtos de corrosão formados sobre o latão na ausência de CaCl_2 , mostrados nas fotos da Figura 4.19, apresentaram coloração mais escura, sendo característica do CuO , como evidenciado pela DRX. Para suprir o efeito do CaCl_2 foi necessário aumentar o tempo de aquecimento, porém a exposição excessiva ao calor pode ocasionar mudanças na composição química do biodiesel, afetando a corrosão do metal. O espectro da Figura 4.42c indica predominantemente o CuO formado sobre o latão após contato com o biodiesel comercial. Os produtos de corrosão em biodiesel comercial também apresentaram coloração bem escura destacando algumas regiões brancas (Figura 4.22). No entanto, há indícios da formação de produtos de corrosão orgânicos derivados do ácido esteárico. Dentre as características físicas deste composto pode-se destacar o aspecto de um pó branco a branco-amarelado, ou cristais brancos, floculosos e cerosos. É um composto praticamente insolúvel em água, facilmente solúvel em clorofórmio e éter etílico, solúvel em etanol e éter de petróleo. Com isso, pode-se justificar a possível formação de produtos de corrosão insolúveis em solução de H_2SO_4 (solução decapante) sobre as amostras de cobre, latão e zinco.

Figura 4.41 – Produtos de corrosão formados na superfície do cobre após testes de imersão segundo ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L e desumidificado com e sem CaCl_2 .

(a)

(b)

(c)

Figura 4.42 – Produtos de corrosão formados na superfície do latão após testes de imersão segundo ASTM G1 em biodiesel de soja purificado com HCl 0,2 mol/L. a) desumidificado por aquecimento e adição de CaCl_2 , b) desumidificado por aquecimento (sem CaCl_2), c) comparação com biodiesel comercial

4.4.2. Resultados eletroquímicos

4.4.2.1. Arranjo de célula de três eletrodos

Foram realizados também os ensaios de caracterização da corrosividade por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) das amostras de aço-carbono, aço inoxidável, alumínio, cobre, latão, níquel e zinco em meio de biodiesel (**biodiesel etapa C**) purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) e solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L (**purificação B**) com o tempo de imersão de 24, 48 e 72h e faixa de frequência de 50 KHz a 5 mHz. Inicialmente as medidas de impedância eletroquímica foram feitas em uma célula de três eletrodos (Figura 3.10), como as empregadas em meios condutores. Em meios condutores, normalmente se utiliza uma perturbação pequena (10 mV) de potencial e isto garante a linearidade de resposta do sistema e medidas sem ruído, principalmente em baixas frequências. No entanto, para meios mais resistivos, baixas amplitudes de perturbação podem levar a medidas com muita flutuação (ruído) em baixas frequências e de má qualidade. Por este motivo, utilizou-se amplitude de perturbação de 30 mV, pois favorece a obtenção de resultados de melhor qualidade e baixa dispersão em baixas frequências. Os resultados de impedância realizados nas amostras metálicas com o tempo de imersão de 24, 48 e 72h apresentaram uma variação pouco significativa nos valores de módulo de impedância, como mostra a Tabela 4.18. Além disso, alguns metais não apresentaram coerência na alteração da cinética de interação dos metais com o tempo de imersão. Por exemplo, o zinco apresentou valores constantes de módulo de impedância para tempos maiores de imersão, mesmo tendo sua superfície coberta com produtos de corrosão após os ensaios.

Tabela 4.18 – Resultados do módulo de impedância total a 100 Hz e 1 Hz para os metais em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) e solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L (**purificação B**).

Biodiesel / Purificação	Metal/ Tempo de imersão	Z (Ohm.cm ²) a 100 Hz	Z (Ohm.cm ²) a 1 Hz
B (H₂SO₄)	Aço-carbono 24h	1,52 x 10 ⁸	8,48 x 10 ⁸
	Aço-carbono 48h	1,11 x 10 ⁸	5,80 x 10 ⁸
	Aço-carbono 72h	1,56 x 10 ⁸	4,55 x 10 ⁸
A (HCL)	Aço-carbono 24h	1,35 x 10 ⁸	8,06 x 10 ⁹
	Aço-carbono 48h	1,01 x 10 ⁸	6,30 x 10 ⁹
	Aço-carbono 72h	1,0 x 10 ⁸	7,0 x 10 ⁹
B	Aço inoxidável 24h	1,48 x 10 ⁸	6,70 x 10 ⁸
	Aço inoxidável 48h	1,31 x 10 ⁸	6,30 x 10 ⁸
	Aço inoxidável 72h	1,60 x 10 ⁸	7,71 x 10 ⁸
A	Aço inoxidável 24h	1,57 x 10 ⁸	7,35 x 10 ⁹
	Aço inoxidável 48h	1,18 x 10 ⁸	4,40 x 10 ⁹
	Aço inoxidável 72h	1,20 x 10 ⁸	4,52 x 10 ⁹
B	Alumínio 24h	1,55 x 10 ⁸	1,18 x 10 ⁹
	Alumínio 48h	1,25 x 10 ⁸	9,99 x 10 ⁸
	Alumínio 72h	1,20 x 10 ⁸	1,04 x 10 ⁹
A	Alumínio 24h	1,13 x 10 ⁸	2,0 x 10 ⁹
	Alumínio 48h	1,10 x 10 ⁸	4,10 x 10 ⁹
	Alumínio 72h	1,31 x 10 ⁸	4,75 x 10 ⁹
B	Cobre 24h	1,0 x 10 ⁸	7,46 x 10 ⁸
	Cobre 48h	1,45 x 10 ⁸	6,85 x 10 ⁸
	Cobre 72h	1,13 x 10 ⁸	4,55 x 10 ⁸
A	Cobre 24h	1,84 x 10 ⁸	1,73 x 10 ⁹
	Cobre 48h	1,28 x 10 ⁸	1,06 x 10 ⁹
	Cobre 72h	1,44 x 10 ⁸	3,69 x 10 ⁸
B	Latão 24h	1,43 x 10 ⁸	2,39 x 10 ⁹
	Latão 48h	1,63 x 10 ⁸	1,97 x 10 ⁹
	Latão 72h	1,72 x 10 ⁸	1,31 x 10 ⁹
A	Latão 24h	1,61 x 10 ⁸	8,28 x 10 ⁹
	Latão 48h	1,38 x 10 ⁸	5,17 x 10 ⁹
	Latão 72h	1,34 x 10 ⁸	4,63 x 10 ⁹
B	Níquel 24h	1,21 x 10 ⁸	7,50 x 10 ⁸

	Níquel 48h	$1,35 \times 10^8$	$6,11 \times 10^8$
	Níquel 72h	$2,25 \times 10^8$	$7,44 \times 10^8$
A	Níquel 24h	$9,87 \times 10^7$	$4,48 \times 10^9$
	Níquel 48h	$1,22 \times 10^8$	$5,44 \times 10^9$
	Níquel 72h	$5,14 \times 10^7$	$2,93 \times 10^9$
B	Zinco 24h	$1,08 \times 10^8$	$9,22 \times 10^8$
	Zinco 48h	$1,06 \times 10^8$	$1,11 \times 10^9$
	Zinco 72h	$8,46 \times 10^7$	$9,55 \times 10^8$
A	Zinco 24h	$9,36 \times 10^7$	$5,0 \times 10^9$
	Zinco 48h	$1,12 \times 10^8$	$5,3 \times 10^9$
	Zinco 72h	$8,99 \times 10^7$	$4,53 \times 10^9$

As Figuras 4.43 e 4.44 apresentam, respectivamente, os diagramas de impedância das amostras metálicas em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) e solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (**purificação B**) com o tempo de imersão de 24, 48 e 72h.

(a)

(b)

Figura 4.43 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão de 24, 48 e 72h para as amostras metálicas em meio de biodiesel (**biodiesel etapa C**) purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**). (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável, (c) alumínio, (d) cobre, (e) latão, (f) zinco e (g) níquel.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

Figura 4.44 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão de 24, 48 e 72h para as amostras metálicas em meio de biodiesel (**biodiesel etapa C**) purificado com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (**purificação B**). (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável, (c) alumínio, (d) cobre, (e) latão, (f) zinco e (g) níquel.

Pode-se constatar que os valores do módulo de impedância em baixas frequências (1Hz) para todas as amostras metálicas em meio de biodiesel purificado com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L são menores comparados aos valores obtidos em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L, indicando muito provavelmente que as impurezas neste último meio estão presentes em maior quantidade, resultados também comprovados pela caracterização química por CG-MS (cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa) e infravermelho. Dessa forma, os resultados nos permitem avaliar apenas a diferença entre os diferentes meios, como apresentado na Figura 4.45 e não a resistência à corrosão de cada metal em meio de biodiesel.

(a)

(b)

(d)

(e)

(e)

(f)

(g)

Figura 4.45 – Diagramas de Nyquist para as amostras metálica em meio de biodiesel (**biodiesel etapa C**) purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) e solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L (**purificação B**) após 24h de imersão. (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável, (c) alumínio, (d) cobre, (e) latão, (f) zinco e (g) níquel.

Esses resultados também foram comprovados pelas medidas de perda de massa em que foi constatada maior perda de espessura dos metais no meio purificado com H₂SO₄ (**purificação B**). Sendo assim, pode-se afirmar que o sistema eletroquímico de três eletrodos empregando o eletrodo de referência de Ag,AgCl|_{KCl}sat (célula de três eletrodos) permite avaliar apenas os diferentes meios, pois os resultados mostraram que não há coerência nos resultados de resistência à corrosão entre os diferentes metais em biodiesel (Figura 4.46). Assim, como todos os metais apresentam resultados muito próximos entre si não é possível fazer a distinção entre eles e sim apenas a distinção entre os biodieseis em que estão imersos. Logo, o mais condutor (com maior quantidade de espécies condutoras) apresentará resultados de módulos de impedância menores.

Figura 4.46 – Diagramas de Nyquist para as amostras metálicas em meio de biodiesel (**biodiesel etapa C**). (a) purificação com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) e (b) purificação com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (**purificação B**).

Em termos de resistência à corrosão dos metais, os resultados de impedância não estão de acordo com as medidas de perda de massa, pois o módulo da impedância é quase o mesmo para todos os metais (Figura 4.46) e somente uma diferença significativa é observada quando comparados os diferentes métodos de purificação, ou seja, somente quando é avaliada a qualidade do biodiesel (Figura 4.45).

Na tentativa de quantificar os resultados de EIS para facilitar a comparação de desempenho dos metais ou comparar os diferentes biodieseis, os resultados de impedância das amostras metálicas após 24h de imersão foram ajustados utilizando um circuito equivalente. Os resultados foram ajustados utilizando o modelo de circuito mais simples (modelo de célula de Randles). A Figura 4.47 apresenta o circuito equivalente utilizado para o ajuste dos diagramas de impedância das amostras metálicas e os diagramas de impedância obtidos pelo ajuste ao circuito equivalente.

Figura 4.47 – (a) Circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste dos diagramas de impedância e (b) Diagramas de Nyquist experimentais e o obtido pelo ajuste empregando o circuito elétrico.

Devido aos baixos valores de R_e obtidos com o ajuste de circuito para um meio de alta resistividade, foi possível perceber que esses valores não são representativos da resistência do eletrólito. Provavelmente os valores de R_1 são os valores que estão associados à resistividade do eletrólito. Os valores de R_e , resistência do eletrólito, não são reproduzíveis, além de apresentarem alta porcentagem de erro (resultados não apresentados).

Como os valores de R_e (resistência do eletrólito) obtidos pelo ajuste do circuito de Randles não são coerentes, os resultados de impedância foram ajustados com um circuito simples de um resistor e um capacitor em paralelo ($R//C$), ou seja, sem a presença de R_e , como mostra a Figura 4.48. Os valores obtidos de R_1 para o circuito $R//C$ (Tabela 4.19) são iguais aos valores obtidos com o ajuste ao circuito de Randles. Dessa forma, podem-se associar esses valores de R_1 à resistividade do eletrólito e, indiretamente à qualidade do biodiesel. Os valores de R_1 para o biodiesel purificado com solução de H_2SO_4 0,1 mol/L (**purificação B**) são menores comparados ao biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**), indicando maior resistividade do biodiesel purificado com HCl 0,2 mol/L e sua melhor qualidade ou pureza.

Figura 4.48 – Circuito equivalente utilizado para ajuste dos diagramas de impedância.

Tabela 4.19 – Elementos do circuito equivalente da Figura 4.46 e seus valores para as amostras metálicas após 24h de imersão em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2M (**purificação A**) e solução de H₂SO₄ 0,1M (**purificação B**).

Metal (meio)	Elemento	Valor	% Erro
Aço-carbono (purificado com HCl)	R ₁ (Ω)	1,10 x 10 ¹⁰	2,04
	C ₁ (F)	1,14 x 10 ⁻¹¹	1,16
Aço-carbono (purificado com H ₂ SO ₄)	R ₁	8,42 x 10 ⁸	0,67
	C ₁	9,85 x 10 ⁻¹²	0,59
Aço inoxidável (HCl)	R ₁	1,27 x 10 ¹⁰	4,27
	C ₁	1,08 x 10 ⁻¹¹	2,45
Aço inoxidável (H ₂ SO ₄)	R ₁	6,64 x 10 ⁸	0,79
	C ₁	9,83 x 10 ⁻¹²	0,73
Alumínio (HCl)	R ₁	2,10 x 10 ⁹	1,72
	C ₁	1,36 x 10 ⁻¹¹	1,26
Alumínio (H ₂ SO ₄)	R ₁	1,15 x 10 ⁹	1,14
	C ₁	9,92 x 10 ⁻¹²	0,97
Cobre (HCl)	R ₁	1,68 x 10 ⁹	3,90
	C ₁	8,15 x 10 ⁻¹²	3,47
Cobre (H ₂ SO ₄)	R ₁	7,44 x 10 ⁸	1,08
	C ₁	1,41 x 10 ⁻¹¹	0,97
Latão (HCl)	R ₁	1,0 x 10 ¹⁰	3,58
	C ₁	9,43 x 10 ⁻¹²	0,90
Latão (H ₂ SO ₄)	R ₁	2,50 x 10 ⁹	1,69
	C ₁	1,04 x 10 ⁻¹¹	1,17
Níquel (HCl)	R ₁	4,72 x 10 ⁹	3,0
	C ₁	1,54 x 10 ⁻¹¹	1,80
Níquel (H ₂ SO ₄)	R ₁	7,45 x 10 ⁸	0,98
	C ₁	1,18 x 10 ⁻¹¹	0,95
Zinco (HCl)	R ₁	6,65 x 10 ⁹	2,31
	C ₁	1,69 x 10 ⁻¹¹	1,35
Zinco (H ₂ SO ₄)	R ₁	8,94 x 10 ⁸	1,54
	C ₁	1,27 x 10 ⁻¹¹	1,30

Nesse estudo foi possível verificar que a medida de impedância eletroquímica com um arranjo de célula de três eletrodos nos permite avaliar somente a qualidade do

biodiesel, pois os resultados de ajuste dos dados de impedância utilizando circuitos elétricos equivalentes levaram a valores de resistência e capacitância próximos, mesmo utilizando diferentes metais como eletrodos de trabalho. Dessa forma, conclui-se que o que se estava avaliando era a qualidade do biodiesel e não o comportamento dos metais quando imersos nesse biocombustível. Diaz-Ballote et al. (2009), apresentaram curvas de polarização em biodiesel e valores de EIS dizendo que estes correspondiam à velocidade de corrosão de alumínio, o que é questionável, pois os valores de impedância reportados pelos autores são da ordem de grandeza daqueles obtidos em etanol, e não em biodiesel. Além disso, afirmaram que a corrosão do alumínio em biodiesel é um indicador quantitativo da corrosividade do biodiesel. Por outro lado, os mesmos autores acabaram por concluir que o grau de pureza do biodiesel (qualidade do biodiesel) influencia nos valores obtidos de resposta em densidade de corrente e nos valores de módulo de impedância.

Devido à escassez de trabalhos publicados na literatura que mostram a corrosão de diferentes metais caracterizada por técnicas eletroquímicas em um meio de baixa condutividade, foram realizados também estudos com outros arranjos de células, pois a maioria dos trabalhos encontrados mostra apenas o comportamento de um determinado metal em meios resistivos contaminados com soluções condutoras (eletrólito suporte), avaliando, portanto, apenas a qualidade do meio. Por este motivo pensou-se em utilizar uma configuração de eletrodos iguais e paralelos entre si, para facilitar o paralelismo das linhas de corrente entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em meio de biodiesel. Desta forma, estudou-se um arranjo de célula com dois eletrodos de platina paralelos entre si. A platina foi escolhida por ser um metal inerte, para confirmar se a resposta obtida com os diferentes metais era do metal em si, ou do biodiesel.

O biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L foi o método de purificação mais eficaz constatado por diferentes técnicas nos ensaios de caracterização analítica. Logo, os ensaios de caracterização da corrosividade por espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando arranjo de célula de dois eletrodos foram realizados apenas com este método de purificação.

4.4.2.2. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina paralelos- avaliação da influência da amplitude de perturbação do potencial

Para obtenção de dados eletroquímicos em meios orgânicos de alta resistividade como, por exemplo, o biodiesel, é necessário um arranjo de célula e geometria mais apropriadas, já que a resistência do meio é função da distância entre os eletrodos. Os estudos eletroquímicos iniciais (item 4.4.2.1) mostraram que não é possível distinguir a resistência à corrosão de diferentes metais em biodiesel usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma célula de três eletrodos comum, com área exposta do eletrodo de trabalho de 1 cm^2 , amplitude de perturbação de 30 mV e após 24 h de imersão. A partir deste estudo, foi possível verificar que a medida de impedância eletroquímica com um arranjo de célula de três eletrodos nos permite avaliar somente a qualidade do biodiesel, pois os resultados de ajuste dos dados de impedância utilizando circuitos elétricos equivalentes levaram a valores de resistência e capacitância próximos, mesmo utilizando diferentes metais como eletrodos de trabalho. Dessa forma, concluiu-se que o que se estava avaliando era à qualidade do biodiesel e não o comportamento dos metais quando imersos nesse biocombustível. Por este motivo, pensou-se em utilizar a técnica eletroquímica de EIS para caracterização da qualidade do biodiesel usando um arranjo diferente de eletrodos na célula, ou seja, uma célula de dois eletrodos de platina (que não sofre corrosão) paralelos entre si, semelhante àquela usada em medidas de resistividade de meios líquidos.

Esse estudo teve por objetivo provar que se a resposta de impedância variar com a distância entre os eletrodos, a medida feita representa uma medida da resistência do biodiesel, como eletrólito presente entre os dois eletrodos de platina paralelos entre si. Ou seja, estar-se-á medindo a qualidade do biodiesel, pois quanto mais impuro estiver o biodiesel (mais rico em impurezas) menor deverá ser a impedância medida.

Na Figura 4.49 pode-se observar os diagramas de impedância da platina em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L obtidos com amplitudes de perturbação de 10, 20 e 30 mV e com uma distância fixa de 1 mm entre os eletrodos. Neste estudo, a distância entre os eletrodos de platina foi fixada em 1 mm para avaliar apenas a influência da amplitude do sinal de perturbação do potencial. Observa-se que todos os diagramas de Nyquist apresentaram um arco capacitivo

em altas frequências, um pequeno arco indutivo em frequências intermediárias e um pequeno arco capacitivo em baixas frequências (Figura 4.49a).

Esse tipo de resultado é registrado na literatura (CHECHIRLIAN; KEDDAM; TAKENOUTI, 1993; STEWART; KOLMAN; TAYLOR, 1993) como sendo artefatos criados a altas frequências que podem provir de capacitâncias parasitas provenientes do potenciostato ou entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, ou ainda entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Ou seja, não se pode ver a resposta da interface (fenômenos faradaicos) em frequências baixas entre 0,025 – 0,10 Hz, pois a resposta no diagrama de Bode $\theta \times \log f$, (Figura 4.49b), nessa faixa de frequências, é zero, indicando que se trata da resposta de um resistor, a resistência do biodiesel. O diagrama de Bode $\theta \times \log f$ mostra descontinuidade na faixa de frequências de 100-300 Hz, o que reforça a tese de que se trata mesmo de artefato, como já relatado na literatura (CHECHIRLIAN; KEDDAM; TAKENOUTI, 1993; STEWART; KOLMAN; TAYLOR, 1993). Nota-se que para amplitudes de perturbação maiores (30 mV), obtém-se menor dispersão de pontos e diminuição do arco indutivo na região de baixas frequências. Dessa forma, constata-se que a amplitude de 30 mV é realmente a mais indicada para este meio de alta resistividade, pois favorece a obtenção de resultados de melhor qualidade e baixa dispersão em baixas frequências.

Figura 4.49 – Diagramas de impedância para eletrodo de platina (Figura 3.11) em biodiesel purificado e desumidificado (**biodiesel etapa E**) para diferentes amplitudes do sinal de perturbação do potencial. Distância entre os eletrodos de 1 mm (ΔY). (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

4.4.2.3. Arranjo de célula de dois eletrodos paralelos – avaliação da influência da distância entre os eletrodos

O parâmetro avaliado neste estudo foi a distância entre os eletrodos paralelos de platina (ΔY) (Figura 3.11) e a influência nos valores de impedância, ou resistência, para provar que na verdade se está medindo a resistência do biodiesel e não os fenômenos interfaciais metal/biodiesel. Foram obtidos diagramas de impedância para distâncias de 1, 2, 5 e 10 mm, utilizando amplitude de perturbação fixa de 30 mV. Na Figura 4.50 (a) observa-se uma maior dispersão dos pontos em baixas frequências para maiores distâncias entre os eletrodos, ΔY (5 e 10 mm) em comparação com os diagramas de impedância obtidos para ΔY menores (1 e 2 mm). Isso indica a necessidade de um arranjo de eletrodos bem aproximados, em meios de alta resistividade, para minimizar as interferências de queda ôhmica e os problemas de artefatos nas medidas.

Figura 4.50 – Diagramas de impedância para eletrodo de platina (Figura 3.11) em biodiesel purificado e desumidificado (**biodiesel etapa E**) para diferentes distâncias. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

A Tabela 4.20 mostra os valores de módulo de impedância ($|Z|$) em frequência de 0,025 Hz para cada distância avaliada. É possível observar que o valor do módulo de impedância aumenta linearmente com o aumento da distância entre os eletrodos de platina, podendo-se concluir que a resistência elétrica do biodiesel é proporcional à distância entre os eletrodos de platina (ΔY), como mostra a Figura 4.51. Estes resultados estão de acordo com a lei de Ohm, onde a resistência ôhmica é diretamente proporcional ao comprimento do caminho iônico do condutor (distância

entre os eletrodos paralelos de platina) e inversamente proporcional à área de secção (área frontal exposta do eletrodo de trabalho), que neste caso é constante. Nota-se também, na ampliação dos diagramas em altas frequências, que o valor da impedância real, Z_{real} , que deveria representar a resistência do eletrólito, não se altera para as diferentes distâncias entre os eletrodos, mostrando que essa impedância não se refere à resistência do eletrólito, pois, em altas frequências, o valor do ângulo de fases não é zero, o que corresponderia a um resistor, mas assume esse valor somente para frequências entre 0,025- 0,1 Hz. Isso prova que o valor de impedância nessa faixa de frequências, representa a impedância ou resistência ôhmica do biodiesel.

Tabela 4.20 – Valores do módulo de impedância em 0,025Hz para diferentes distâncias entre os eletrodos de platina.

Distância (mm)	IZI (Ohm $\times$ cm ²) a 0,025Hz
1	4.57×10^9
2	7.89×10^9
5	3.36×10^{10}
10	6.68×10^{10}

Figura 4.51 – Valores do módulo da impedância a 0,025 Hz em função da distância entre os eletrodos de platina (mm).

Na tentativa de quantificar os resultados de EIS e poder extrapolar os valores para o eixo Z_{real} e determinar a resistência do biodiesel em baixas frequências, estes

foram ajustados utilizando um circuito elétrico equivalente simples, tipo R//C em paralelo. Na Figura 4.52 (a) e (b) são apresentados o circuito equivalente e o diagrama de Nyquist com os dados do ajuste, respectivamente. Os valores dos elementos do circuito obtidos com o ajuste são mostrados na Tabela 4.21. Verificam-se erros de no máximo 3%, o que demonstra a adequação do modelo do circuito escolhido. Se os valores de R_{bio} (resistência do biodiesel) mudam com a distância entre os eletrodos é porque o meio apresenta as características de uma resistência ôhmica, como ocorre nos meios condutores, mas a diferença é que assume uma grandeza chamada impedância ôhmica, representada por um número complexo, não sendo apenas um elemento resistivo, mas composto também por um elemento capacitivo (capacitâncias parasitas). Daí o ajuste tão bom para o circuito R//C paralelo. Verifica-se que o valor de capacitância obtido do ajuste dos dados ao circuito elétrico da Figura 4.52, apresentados na Tabela 4.21, diminui para distâncias maiores entre os eletrodos. Foi tentado o ajuste para um circuito clássico do tipo Randles bem como para um circuito R//CPE., mas não houve ajuste.

Recentemente, o conceito de impedância ôhmica tem sido apresentado e explorado por pesquisadores que fazem medidas localizadas de impedância (HUANG et al., 2007a, HUANG et. al, 2007b e HUANG et al., 2007c) e também por outros autores que buscam explicação para alguns artefatos que surgem em altas frequências, para meios de baixa condutividade (CHECHIRLIAN; KEDDAM; TAKENOUTI, 1993; STEWART; KOLMAN; TAYLOR, 1993).

Figura 4.52 – (a) Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos diagramas de impedância e (b) Diagramas de Nyquist obtidos com o ajuste do circuito equivalente.

Tabela 4.21 – Elementos do circuito elétrico equivalente e seus valores, referentes às medidas de EIS para eletrodo de platina em biodiesel purificado para diferentes distâncias entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo curto-circuitado com o eletrodo de referência.

Distância (mm)	Elemento	Valores	% Erro
1	$R_{bio} (\Omega)$	5.44×10^9	0.96
	$C_{bio} (F)$	1.52×10^{-11}	0.73
2	$R_{bio} (\Omega)$	7.68×10^9	1.31
	$C_{bio} (F)$	1.13×10^{-11}	0.89
5	$R_{bio} (\Omega)$	3.09×10^{10}	2.4
	$C_{bio} (F)$	4.50×10^{-12}	1.7
10	$R_{bio} (\Omega)$	6.51×10^{10}	2.9
	$C_{bio} (F)$	2.55×10^{-12}	1.7

Para verificar a obediência à Lei de Ohm, no biodiesel, a resistência do biodiesel obtida do ajuste ao circuito elétrico (Tabela 4.21) foi colocada num gráfico em função da distância entre os eletrodos de platina (mm). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.53 e mostram que há obediência, com a obtenção de uma reta de coeficiente de correlação, $R^2 = 0,99$. A equação da reta obtida é muito semelhante à reta obtida na Figura 4.49 ($|Z|$ 0,025 Hz x d). Dessa forma, acredita-se ter demonstrado que os resultados de impedância dizem respeito à impedância ou resistência ôhmica do biodiesel, e não aos fenômenos faradaicos da interface biodiesel/platina.

Figura 4.53 – Valores da resistência do biodiesel obtida do ajuste ao circuito elétrico equivalente (Tabela 4.20) em função da distância entre os eletrodos de platina (mm).

A partir desses ensaios pode-se constatar que os ensaios de impedância eletroquímica em meio de biodiesel necessitam de uma configuração de arranjo de célula mais específica por ser um meio de alta resistividade comparado aos sistemas eletroquímicos comumente usados em ensaios com soluções condutoras. Dessa forma, é fundamental a utilização de células com eletrodos fixos e paralelos para assegurar uma melhor distribuição de corrente neste sistema, além da necessidade de aplicação de maiores amplitudes do sinal de perturbação do potencial do eletrodo. Assim, os ensaios de impedância eletroquímica também podem ser utilizados na caracterização da qualidade do biodiesel.

4.4.2.4. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (CÉLULA DO CONDUTIVÍMETRO)- avaliação da qualidade do biodiesel após as diferentes etapas de purificação (amostras A, B, C, D e E)

Os ensaios para a caracterização da qualidade do biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L foram feitos em uma cela de condutivímetro clássico (constante de cela $\kappa = 0,11$ e área = $1,96 \text{ cm}^2$), como mostra a Figura 3.12, por ser uma cela de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (com distância de aproximadamente 2,16 mm). A amplitude de sinal senoidal de perturbação do potencial foi de 30 mV. Para os arranjos de células de dois eletrodos idênticos o valor de impedância é dividido por dois, pois o equipamento mede a impedância total dos dois eletrodos e para saber o valor da impedância de um só eletrodo se divide por dois.

Os resultados de impedância eletroquímica utilizando a célula do condutivímetro mostram que os valores do módulo da impedância em baixa frequência (0,025 Hz) obtidos a partir dos diagramas de Bode (Figura 4.54) aumentam com o decorrer das etapas de purificação (etapa A, B, C, D e E), devido provavelmente à eliminação das impurezas como etanol e água (por evaporação e secagem, respectivamente) e de outras impurezas, o que provoca o aumento da impedância ou resistência do biodiesel (Tabela 4.22). No entanto, pode-se observar que o valor do módulo da impedância para etapa C, amostra de biodiesel retirada após etapa de lavagem com solução de HCl 0,2 mol/L, diminuiu comparada à etapa B, indicando o elevado teor de água presente no biodiesel devido à lavagem, que provocou o aumento da condutividade do meio. Este aumento do teor de água também foi comprovado pela análise do teor de água pelo método de Karl Fischer Coulométrico. Assim, é possível

acompanhar a diminuição das impurezas resultantes da reação de transesterificação nas diferentes etapas e processos de purificação do biodiesel, utilizando a técnica eletroquímica de EIS, principalmente em relação ao álcool, em que foi possível perceber uma diferença significativa nos valores do módulo de impedância com a eliminação do excesso de etanol (da etapa A para etapa B).

É possível verificar dois arcos capacitivos no diagrama do álcool (Figura 4.54a) como evidenciado na literatura. O primeiro arco na região de alta frequência é atribuído ao comportamento capacitivo/resistivo dos meios de baixa condutividade. A literatura também mostra que o diâmetro do primeiro arco diminui com o aumento da condutividade. Já o segundo arco observado deve ser atribuído aos fenômenos interfaciais, ou seja, as reações de eletrodo (DE SOUZA; MATTOS, SATHLER; TAKENOUTI, 1987; DOS SANTOS; PANOSSIAN; PIMENTA, 2010; FENG, ZHOU, CAI, 1991).

Tabela 4.22 – Valores do módulo da impedância a 0,01 Hz para célula de condutividade com eletrodos de platina fixos e paralelos em meio de biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L. Amostras de biodiesel retiradas ao decorrer das etapas de purificação do biodiesel (biodiesel etapa A a E).

AMOSTRA	$ Z $ (Ohm.cm ²) a 0,01 Hz
Etanol 99,7%	$1,20 \times 10^5$
A	$5,37 \times 10^6$
B	$7,04 \times 10^9$
C	$6,33 \times 10^9$
D	$1,34 \times 10^{10}$
E	$2,90 \times 10^{10}$

Figura 4.54 – Diagramas de impedância para a platina num arranjo de célula de condutivímetro (Figura 3.12) obtido nas diferentes etapas de purificação (**purificação A**) e em etanol absoluto (99,7%). (a) Diagramas de Nyquist, (b) Diagramas de Bode e (c) ampliação do Diagrama de Nyquist.

4.4.2.5. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (CÉLULA DO CONDUTIVÍMETRO)- avaliação da qualidade do biodiesel após oxidação forçada a 110 °C.

A Figura 4.55 apresenta os diagramas de impedância em meio de biodiesel (**biodiesel etapa E**) após oxidação forçada por fluxo de ar constante por 4 h à temperatura de 110 °C realizada no equipamento Rancimat 843. Pode-se perceber uma diminuição significativa na resistividade do biodiesel após a oxidação com borbulhamento constante de ar (vazão de 10 L/h). Isto comprova que os ensaios eletroquímicos na célula de um condutivímetro permitem avaliar a qualidade do biodiesel, destacando, neste caso, a sua degradação do biodiesel.

Figura 4.55 – Diagramas de impedância para a platina (arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro) em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**biodiesel etapa E**) antes e após ensaio de oxidação forçada no equipamento Rancimat. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

4.4.2.6. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (CÉLULA DO CONDUTIVÍMETRO)- avaliação da influência da luz, temperatura e íons metálicos na qualidade do biodiesel.

Como a espectroscopia de impedância eletroquímica expressa muito bem o estado de degradação do biodiesel em termos de sua condutividade devido à presença do álcool, água e ácidos no biodiesel, ou ainda devido à presença de espécies iônicas, foram realizados ensaios de impedância para completar o estudo de degradação das amostras de biodiesel após exposição ao cobre e latão nas condições de luz à temperatura ambiente, escuro à temperatura ambiente e escuro à temperatura de 55 °C, realizado no item 4.4.1.1.3 (Avaliação da degradação do biodiesel após ensaios ASTM G1). As Figuras 4.56 e 4.57 mostram que os efeitos da luz e temperaturas elevadas favorecem as reações de degradação quando há espécies metálicas presentes no biodiesel, sendo que estas apresentam também um efeito catalítico das reações de oxidação já comprovado pelo teor de água, viscosidade e período de indução. Logo, é possível observar uma influência positiva quando há ausência de luz sobre o biodiesel, pois os resultados revelam maiores valores de impedância para o biodiesel que ficou em contato com cobre e latão no escuro.

Os resultados eletroquímicos mostram valores de impedância menores para o biodiesel exposto nas condições de maior temperatura (55 °C) e incidência de luz.

Neste caso, os valores de impedância mais baixos para condição a 55 °C demonstram que o biodiesel apresenta maior grau de oxidação em comparação ao biodiesel exposto na ausência de luz. Dessa forma, esses resultados também indicam que a temperatura elevada e presença de luz, além da contribuição negativa dos íons metálicos, são fatores que desencadeiam as reações de auto-oxidação, foto-oxidação e reações hidrolíticas que levam à formação de hidroperóxidos e compostos orgânicos voláteis, refletindo na resistividade do biodiesel. No entanto, apesar das características negativas, como teor de água elevado e menor valor de impedância, a condição de maior temperatura mostrou-se menos agressiva para cobre e latão nos ensaios de perda de massa, contrariando as expectativas, o que fornece indícios de que os produtos da degradação do biodiesel na presença de íons metálicos (Cu e Zn) não influenciam a corrosividade do mesmo. Neste caso, a redução da velocidade de corrosão é consequência da redução da concentração de oxigênio por conta da alta temperatura. Outra possível explicação seria a formação de compostos poliméricos que se adsorveriam e atuariam como inibidores da corrosão dos metais.

A Tabela 4.23 apresenta a comparação de todos os resultados de análises obtidos em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento após exposição do cobre e latão as diferentes condições de luz e temperatura

Figura 4.56 – Diagramas de impedância para platina (arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro - Figura 3.12) em biodiesel após exposição ao cobre (ASTM G1) por um período de 5 dias em diferentes condições: luz à temperatura ambiente, escuro à temperatura ambiente e escuro à temperatura de 55 °C.

Figura 4.57 – Diagramas de impedância para platina (arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro - Figura 3.12) em biodiesel após exposição ao latão (ASTM G1) por um período de 5 dias em diferentes condições: luz à temperatura ambiente , escuro à temperatura ambiente e escuro à temperatura de 55 °C.

Tabela 4.23 – Comparação entre os resultados de análises de caracterização e os resultados de impedância para platina (célula de condutivímetro – Figura 3.12) obtidos em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2mol/L e desumidificado por aquecimento após exposição do cobre e latão as diferentes condições de luz e temperatura.

Condição do meio	Teor de água (ppm)	Período de indução (h)	Teor de íons Cu^{2+} (ppm)	Teor de íons Zn (ppm)	$ Z $ (Ohm.cm²) a 0,01 Hz
Latão					
Luz – TA	1259	0,05	31	17,6	$5,76 \times 10^9$
Escuro – TA	1285	0,05	22,5	6,9	$8,25 \times 10^9$
Escuro – 55 °C	1676	0,05	17	6,6	$5,94 \times 10^9$
Cobre					
Luz – TA	1262	0,05	14,4	-	$1,22 \times 10^{10}$
Escuro – TA	1253	0,05	7,9	-	$1,40 \times 10^{10}$
Escuro – 55 °C	1590	0,05	3,0	-	$5,02 \times 10^9$

4.4.2.7. Arranjo de célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (CÉLULA DO CONDUTIVÍMETRO)- comparação da qualidade do biodiesel produzido no laboratório com um biodiesel comercial

A Figura 4.58 mostra a comparação dos resultados de impedância para a platina (célula de condutivímetro) em biodiesel de soja produzido pelo Laboratório de Eletroquímica e Corrosão com um biodiesel de origem comercial, distribuído pela Petrobrás. Os ensaios de impedância foram realizados no biodiesel de soja purificado com solução de HCl 0,2 mol/L e desumidificado por aquecimento e adição de secante (CaCl_2) (**Biodiesel etapa E**). Foram apresentados os resultados de três biodieseis de soja (Biodiesel 3, Biodiesel 4 e Biodiesel 5) para mostrar reprodutibilidade do método de síntese e purificação do mesmo. Os diagramas revelam que o biodiesel de soja produzido apresenta a mesma resistividade que o biodiesel comercial, o que significa que a qualidade de ambos é muito semelhante. Pode-se observar que o módulo de impedância encontra-se na mesma ordem de grandeza para o biodiesel de soja e comercial. Tudo indica que a célula do condutivímetro funciona como um sensor simples e interessante usando medidas de EIS para avaliar a qualidade de biodiesel.

Figura 4.58 — Diagramas de impedância para a platina num arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro (Figura 3.12) obtido para amostras de biodiesel de soja produzido e purificado no laboratório e um biodiesel comercial distribuído pela Petrobrás. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

4.4.2.8. Arranjo de célula de dois eletrodos paralelos de grande área – avaliação da corrosividade do biodiesel

Tomando por base a célula apresentada no trabalho de De Souza, Mattos, Sathler e Takenouti (1987) num estudo de corrosão de metais em etanol, uma célula com dois eletrodos iguais e de grande área foi construída de forma a controlar, com parafusos, a distância entre os eletrodos embutidos (Figura 3.13). Primeiramente foram feitos eletrodos com aproximadamente 4 cm² de área exposta.

A Figura 4.59 mostra os resultados de impedância realizados num arranjo de célula de dois eletrodos de grande área (Figura 3.13) para pares de metais iguais em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L, como por exemplo, cobre/cobre, com tempo de imersão e estabilização de 1 h, 24 h e 72 h. Os eletrodos foram fixados por parafusos de teflon a uma distância de 2 mm. Pode-se ver que para este arranjo também não há coerência dos resultados de impedância com os resultados gravimétricos para os diferentes metais. É importante lembrar que a ordem decrescente das medidas de perda de espessura é zinco>latão>cobre. Assim, os metais menos resistentes à corrosão, constatados pelos resultados das medidas de perda de massa, e que formam produtos de corrosão quando estão expostos ao biodiesel, apresentaram maiores valores de impedância em baixas frequências.

Como os resultados encontrados até o momento, utilizando arranjos de células de três e dois eletrodos e um Potenciostato EG&G/PAR modelo 283, não forneceram informações concretas sobre a corrosão dos diferentes metais estudados, foram realizadas algumas medidas no potenciostato da Gamry Reference 600, com o intuito de se obter melhores respostas, pois este é um potenciostato mais preciso às correntes mais baixas, já que o biodiesel é um meio de baixa condutividade.

Figura 4.59 – Diagramas de impedância para os pares de metais iguais num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa D**) após a) 1h, b) 24 h e c) 72 h de estabilização.

4.4.2.9. Arranjo de célula de dois eletrodos paralelos de grande área – avaliação da corrosividade do biodiesel – Potenciostato Gamry Reference 600.

As medidas de impedância realizadas no potenciostato Gamry Reference 600 foram feitas em células de dois eletrodos de 4 cm^2 e também de 60 cm^2 . Os resultados de impedância para aço-carbono e cobre empregando as células de dois eletrodos iguais de 4 cm^2 são apresentados na Figura 4.60. Os ensaios foram realizados com distância de 2 mm e amplitude de perturbação de 30 mV. Nota-se que as medidas de impedância não apresentaram diferenças significativas que permitesse avaliar a resistência à corrosão dos diferentes metais de forma coerente com os resultados gravimétricos. Foi observado apenas melhora da resposta em virtude da maior sensibilidade apresentada pelo potenciostato da Gamry, principalmente na região de 125 Hz, em que havia descontinuidade da frequência no potenciostato EG&G/PAR modelo 283, devido às interferências de sinal da rede ou problemas de artefato do potenciostato.

Figura 4.60 – Diagramas de impedância para eletrodos de aço-carbono e cobre num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm^2 (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2\text{ mm}$ em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (**biodiesel etapa D**) após 1h de estabilização. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Na Figura 4.61 são apresentados os resultados de impedância para diferentes distâncias entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar para provar que está se medindo a resistência do biodiesel e não os fenômenos de interface. Foram obtidos diagramas de impedância para distâncias de 2, 3 e 4 mm, utilizando amplitude de perturbação fixa de 30 mV. Os valores do módulo de impedância para o aço-carbono

aumentam linearmente com o aumento da distância entre os eletrodos obtendo-se uma reta com coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,99$, como mostrado na Figura 4.62. A partir desse resultado pode-se dizer que diagrama de impedância para este sistema também está relacionado aos efeitos resisitivos e capacitivos do biodiesel, não sendo representativo dos fenômenos interfaciais metal/biodiesel. O mesmo comportamento em diferentes distâncias foi obtido para o eletrodo de cobre (dados não apresentados).

Figura 4.61 – Diagramas de impedância para eletrodos de aço-carbono num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa D**) após 1h de estabilização para diferentes distâncias. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Figura 4.62 – Valores do módulo da impedância a 0,025 Hz em função da distância (mm) entre os eletrodos de aço-carbono de 4 cm².

Resolveu-se determinar o número de constantes de tempo seguindo a metodologia proposta por Bryan et al. (2010) e obteve-se a Figura 4.63, onde se nota a presença clara de duas constantes de tempo, o que nos leva a cogitar que o único arco encontrado se refere, na realidade, a dois fenômenos distintos de difícil separação: a resistividade do meio e os fenômenos da interface metal/biodiesel. Entretanto, como os valores do módulo de impedância para cobre são levemente maiores que o do aço-carbono não se pode avaliar a corrosão entre os metais.

Figura 4.63 – Diagramas de $\log(-Z'')$ x $\log f$ para determinação do número real de constantes de tempo a partir dos espectros de impedância (Figura 4.60) para eletrodos de aço-carbono e cobre num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa D**) após 1h de estabilização. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV.

Na tentativa de se obter resposta dos fenômenos que ocorrem na interface foram feitas medidas de impedância com maiores amplitudes de perturbação em potencial, conforme resultados apresentados por Lvovich e Smiechowski (2006 e 2009) e Rios (2011). Desta forma, foram feitas as medidas de impedância utilizando a célula de dois eletrodos iguais e de área exposta de 4 cm² com distância fixa entre os eletrodos de 2 mm, porém aplicando amplitude de perturbação crescentes de até 2 V. Fica claro na Figura 4.64 que para este sistema não é possível identificar a presença de um segundo arco capacitivo representativo da interface do eletrodo, conforme apresentado na literatura (LVOVICH; SMIECHOWSKI, 2006 e 2009; RIOS,

2011). Rios (2011) empregou uma célula eletroquímica de dois eletrodos de aço-carbono de 1 cm^2 com geometria bem semelhante a da Figura 3.13. No entanto, os ensaios foram feitos em meio de petróleo contaminado com água do mar, sendo que o petróleo apresenta impedância menor que a do biodiesel, da ordem de 10^6 Ohm.cm^2 . A menor resistividade do meio, comparada à do biodiesel, possibilitou o estudo da corrosão do aço-carbono em petróleo contaminado empregando-se uma célula de dois eletrodos iguais e amplitude de 350 mV. Entretanto, ao aplicar a metodologia proposta por Bryan et al. (2010) como mencionado anteriormente para as diferentes amplitudes (Figura 4.65), pode-se notar novamente a presença de duas constantes de tempo atribuídas a um único arco capacitivo representativo da Figura 4.64. Verifica-se que para amplitudes de perturbação maiores o diâmetro dos arcos diminui, mas não de maneira proporcional.

Figura 4.64 – Diagramas de impedância para eletrodos de aço-carbono num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm^2 (Figura 3.13) em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl_2 (**biodiesel etapa D**) após 1h de estabilização para diferentes amplitudes. Distância entre os eletrodos de 2 mm (Δy). (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Figura 4.65 – Diagramas de $\log(-Z'')$ x $\log f$ para determinação do número real de constantes de tempo a partir dos espectros de impedância (Figura 4.64) para eletrodos de aço-carbono e cobre num arranjo de célula de dois eletrodos de 4 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa D**) após 1h de estabilização. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV.

O mesmo estudo foi feito para o aço-carbono e cobre empregando a célula de dois eletrodos com aproximadamente 60 cm², variando a distância e a amplitude de perturbação, porém os resultados obtidos foram semelhantes, ou seja, não é possível avaliar a resistência à corrosão dos diferentes metais (Figura 4.66), apenas a qualidade do biodiesel, independentemente da área do eletrodo, e setup do potenciostato para este arranjo de célula e tempo de imersão. Jakab et al. (2008) também não conseguiram avaliar a corrosão do aço-carbono em biodiesel, empregando célula de dois eletrodos idênticos, mesmo após 90 dias de imersão.

Figura 4.66 – Diagramas de impedância para eletrodos de aço-carbono e cobre num arranjo de célula de dois eletrodos de 60 cm² (Figura 3.13) e $\Delta Y = 2$ mm em biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L sem adição de CaCl₂ (**biodiesel etapa D**) após 1h de estabilização. Amplitude do sinal de perturbação de potencial de 30 mV. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

4.4.2.10. Caracterização do comportamento de microeletrodo de platina em biodiesel

As medidas de impedância realizadas num arranjo de célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o microeletrodo de platina ($d = 40 \mu\text{m}$) são apresentadas na Figura 4.67. Os ensaios foram realizados com diferentes amplitudes de perturbação de potencial. Percebe-se a existência de dois arcos e, portanto, a existência de duas constantes de tempo. Isto foi confirmado pelo método de Bryan et al. (2010) comprovado na Figura 4.68. Ou seja, se conseguiu ver dois fenômenos: a resposta do biodiesel e a resposta da interface metal/biodiesel. No entanto, é necessário fazer alguns ensaios com microeletrodos de trabalho de metais ativos como cobre para avaliar se realmente o uso de microeletrodos permite estudar a corrosão dos metais em biodiesel empregando técnica eletroquímica, pois os microeletrodos possibilitam o estudo da corrosão em meios altamente resistivos, diminuindo a contribuição da queda ôhmica.

Figura 4.67 – Diagramas de impedância para o microeletrodo de trabalho de platina em biodiesel de soja num arranjo de eletrodo de célula de três eletrodos (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode. Valores de impedância corrigidos pela área do microeletrodo.

Figura 4.68 – Diagrama de $\log(-Z'')$ x $\log f$ para determinação do número real de constantes de tempo a partir dos espectros de impedância (Figura 4.67) para microelétrodos de trabalho de platina.

5. CONCLUSÕES

Os resultados de perda de massa em biodiesel de soja etílico purificado com solução de HCl 0,2 mol/L (**purificação A**) e solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L (**purificação B**) segundo norma ASTM G1, mostraram que o zinco, latão e cobre apresentam maiores velocidades de corrosão e perda de espessura, sendo, portanto, menos resistentes à corrosão que o aço carbono, aço inoxidável, alumínio, estanho e níquel.

O processo de purificação e desumidificação são importantes para garantir qualidade ao biodiesel. No entanto, o método de purificação assim como o método de desumidificação empregado no processo de síntese do biodiesel afeta a corrosividade. Sendo assim, foi possível constatar que o biodiesel purificado com solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L é mais corrosivo que biodiesel purificado com solução de HCl 0,2 mol/L frente aos metais estudados, revelando que a purificação com solução de HCl retira muito mais impurezas do biodiesel, deixando-o menos agressivo para os metais, como evidenciado pela caracterização físico-química. Foi constatado também que o biodiesel desumidificado é menos corrosivo. Deve-se destacar, que o tempo de aquecimento excessivo para desumidificar o biodiesel induz a degradação o que torna o biodiesel mais agressivo. Dessa forma, é importante utilizar um método de purificação e desumidificação adequado para minimizar os problemas de corrosão.

O índice de acidez do biodiesel e teor de água são parâmetros que se encontram dentro das especificações exigidas pela ANP. O tempo de indução para degradação por oxidação determinado para o biodiesel de soja foi de aproximadamente 4 h (4,23h) o que vai contra a especificação da ANP, mas está coerente com a norma ASTM D6751 de 2009.

Ao estudar a influência da incidência de luz e temperatura nos ensaios de perda de massa segundo norma ASTM G1, constatou-se que a alta temperatura leva à redução da velocidade de corrosão e perda de espessura para os metais estudados. A redução significativa da velocidade de corrosão observada para cobre, latão e zinco quando o biodiesel é exposto à alta temperatura em atmosfera natural de oxigênio (ASTM G1) deve-se a redução da solubilidade do oxigênio ocasionado pela

temperatura e também à dificuldade de permeação do oxigênio relacionada ao aumento da viscosidade ocasionada pela degradação. Os resultados das análises por fluorescência de raios-X comprovaram que o biodiesel apresenta teores menores (em ppm) de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} (latão) após a exposição dos metais cobre e latão na condição de escuro à temperatura de 55 °C.

Resultados de perda de massa similares a 55 °C foram obtidos para o biodiesel de soja produzido no laboratório e para o biodiesel comercial fornecido pela Petrobrás. Em biodiesel comercial, o latão foi o metal menos resistente à corrosão, seguido pelo zinco e pelo cobre.

A temperatura e a luz são fatores que desencadeiam as reações de oxidação (degradação) do biodiesel. A presença de íons metálicos acelera a reações de oxidação desencadeadas pela temperatura e luz. A ausência de luz (escuro) e temperatura ambiente são condições favoráveis para estocagem do biodiesel. Os resultados de teor de água, viscosidade, período de indução e intensidade Raman das amostras de biodiesel após exposição do cobre e latão a 55 °C mostraram que a temperatura e a presença de íons metálicos com forte efeito catalítico, como o Cu^{2+} , são os fatores que mais favorecem a oxidação do biodiesel. Este comportamento foi mais acentuado para o latão em decorrência da presença de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , que provavelmente afetam ainda mais a oxidação. A luz apresentou um efeito menor que o calor quanto à degradação. Além disso, foi constatado que o grau de degradação após contato com os metais não está diretamente ligado a sua corrosividade, pois o biodiesel que apresentou maior degradação, evidenciado pelos maiores valores de teor de água e viscosidade e pela intensidade Raman mostrou-se menos corrosivo.

Os ensaios de perda de massa segundo ASTM G31 para cobre e latão revelaram valores de velocidade de corrosão e perda de espessura bem maiores em relação aos valores da ASTM G1. O cobre parcialmente imerso apresentou maiores valores de velocidade corrosão em biodiesel de soja e biodiesel comercial. O borbulhamento de ar, ou seja, o contato direto com uma espécie oxidante, influencia fortemente na velocidade de corrosão. Logo, a velocidade de corrosão dos metais em biodiesel é afetada fortemente pela concentração de oxigênio. Neste caso, a redução da solubilidade do O_2 provocada pela temperatura não é significativa, pois o borbulhamento de ar é constante mantendo constante a concentração de oxigênio disponível.

Valores de viscosidade e teor de água significativamente maiores foram observados para cobre e latão após ensaio ASTM G31, sendo o comportamento da degradação mais acentuado para o latão. A técnica Raman também identificou maior degradação do biodiesel em 3011 cm^{-1} , 1657 cm^{-1} e 1266 cm^{-1} , e a espectroscopia no infravermelho indicou maior concentração de hidroperóxidos em 3500 cm^{-1} , devido a maior concentração de O_2 no meio. Dessa forma, a oxidação forçada pelo borbulhamento de ar proporciona tanto a reação direta do oxigênio com o metal, acelerando a corrosão como também a reação com os ésteres de ácidos graxos, gerando os produtos de oxidação destes ácidos.

A corrosividade do biodiesel e a resistência à corrosão apresentada pelos metais dependem da matéria-prima que dá origem ao biodiesel, composição química de partida do biodiesel (grau de purificação) associado ao efeito provocado pelo conjunto de fatores externos (condições de estocagem), tais como, incidência da luz, calor, oxigênio e presença de íons metálicos.

A caracterização química dos produtos de corrosão por EDS evidenciou a formação de compostos orgânicos sobre a superfície do cobre e latão após testes de imersão segundo ASTM G1 em biodiesel de soja, que não foram identificados pela DRX. Os resultados da difração de Raios-X revelaram apenas os compostos inorgânicos, CuO , Cu_2O e ZnO (latão). A composição dos produtos de corrosão está ligada a qualidade do biodiesel.

O arranjo de célula de três eletrodos bem como o arranjo de dois eletrodos mostrou apenas a qualidade do biodiesel, independentemente dos parâmetros empregados nas medidas e não mostraram os fenômenos interfaces metal/eletrodo, ou seja, a resistência à corrosão apresentada pelos metais. Dessa forma, a impedância eletroquímica não pode ser utilizada para avaliar a corrosividade do biodiesel. Para substituir a norma ASTM D130 exigida pela ANP para avaliar a corrosividade do biodiesel recomenda-se os testes de imersão, principalmente o teste realizado segundo a norma ASTM G31, em que é possível avaliar a corrosão de um metal totalmente imerso, parcialmente imerso e exposto ao vapor de biodiesel.

Os ensaios de impedância eletroquímica em meio de biodiesel (meio de alta resistividade) necessitam de uma configuração de arranjo de eletrodos na célula mais específica, comparada aos sistemas eletroquímicos comumente usados em ensaios com soluções condutoras (células de três eletrodos). Dessa forma, um

arranjo de célula de 2 eletrodos é mais adequado para sistemas de alta resistividade (biodiesel) e condições experimentais como: menores distância entre eletrodos (2 mm), posicionamento dos eletrodos (fixos e paralelos) e maiores amplitudes de perturbação de potencial (30 mV) que minimizam as interferências externas e o ruído nas medidas de EIS em altas e baixas frequências. Apesar de todas tentativas feitas, não se conseguiu ter resposta da interface metal/biodiesel.

As medidas de impedância eletroquímica usando uma célula de condutivímetro clássico (célula de dois eletrodos) como sensor eletroquímico é uma ferramenta que permite monitorar a qualidade do biodiesel bem com a degradação do biodiesel, uma vez que maiores valores de impedância foram associados ao biodiesel mais purificado.

Os poucos resultados com microeletrodo de platina indicaram a possibilidade de uso dessa técnica para avaliar os fenômenos na interface metal/biodiesel e devem ser realizados em metais ativos como cobre.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Uso de microeletrodos de metais ativos para poder usar a espectroscopia impedância eletroquímica como técnica para avaliar o comportamento de corrosão de diferentes metais em biodiesel.
2. Analisar o teor de hidroperóxidos, como uma forma de estudar o início da degradação oxidativa de biodiesel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEA – Associação de Engenharia Automotiva- Programa de Testes para Uso da Mistura Diesel/Biodiesel. In: 10. Seminário de Biodiesel do Estado do Paraná, Londrina, 2003.

AOKI, I. V., DE MELO, H. G. Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). *Metalurgia & Materiais*. v. 66, 2009.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, S. E. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.

ASSIS, M. P. et al. Transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos. In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2006.

AGBENYEGA, J. K; CLAYBOURNA, M.; ELLIS, G. A. Study of autoxidation of some unsaturated fatty acid methyl esters using Fourier transform Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta**. v. 47A, p.1375-88, 1991.

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 233–271, 2007.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. PORTARIA Nº 255, de 15.9.2003 - DOU 16.9.2003. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ra_np%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=8430](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ra_np%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=8430). Acessado em 15 de outubro de 2010a.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO Nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ra_np%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=8430](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ra_np%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=8430). Acessado em 15 de outubro de 2010b.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em:

<http://www.anp.gov.br/?pg=33972&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1298634452218>. Acessado em 20 de outubro de 2011.

ASHASSI-SORKHABI, H.; NABAVI-AMRI, S. A. Polarization and Impedance Methods in Corrosion Inhibition Study of Carbon Steel by Amines in Petroleum - Water Mixtures. **Electrochimica Acta**. v. 47, p. 2239 -2244, 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-03**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2003.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G31 - 72**: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445 - 06**: Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), 2006

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D664 - 09**: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2009.

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

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6751 – 09**: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle istillate Fuels, 2009.

ANTOLÍN et al. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource technology**. v. 83, p. 111-114, 2002)

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p. 437-443, 2011.

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2727-2741, 2008.

BALLESTER, M.; PIGHINELLI, A. L.; FREIRE, C. M. A.; FERRARI, R.; RODRIGUES, J. R. P. Caracterização eletroquímica do biodiesel produzido a partir de diversos óleos vegetais através de EIE. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química- COBEQ, Foz do Iguaçu, 2010.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. Biodisel science and technology. Primeira edição. CRC Press, Boca Raton, 2010. 840p.

BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J. Determination of the total unsaturation in vegetable oils by Fourier transform Raman spectroscopy and multivariate calibration. **Vibrational Spectroscopy**, v. 26 p. 99–195, 2001.

BENVENUTTI, L. H. Visão da OEM – Qualidade – Especificação – Programa de Testes para o Uso de Misturas Diesel/Biodiesel. Ford Motor Company. Salvador, 2005.

BERRIO, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 459–465, 2008.

BHOLA, S. M.; BHOLA, R.; JAIN, L.; MISHRA, B.; OLSON, D. L. Corrosion behavior of mild carbon steel in ethanolic solutions. **Journal of Material Engineering and Performance**, 2010.

Biodiesel Handling and Guidelines, U. S. Department of Energy, DOE/GO-102006-2356, Third edition, 2006. Disponível em: <http://www.phila.gov/fleet/Warranty%20Recalls/Biodiesel%20gov't%20article.pdf>.

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

BRYAN H., ORAZEM M.E., TRIBOLLET B., VIVIER V., FRATEUR I., MUSIANI M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6218-6227, 2010.

CAMARGOS R. R. S., **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos**. 2005.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

CANDEIA, R. A.; FREITAS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, F. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Álcoois. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Armazenamento/AnaliseComparativa2.pdf>. Acessado em 14 de abril de 2010.

Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products, 2005. Disponível em: <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/nrbf/pdfs/39096.pdf>. Acessado em: 02 de novembro de 2010.

CAVALCANTI, E.; WANDERLEY, V. G.; MIRANDA, T. R. V.; ULLER, L. The effect of water, sulphate and pH on the corrosion behaviour of carbon steel in ethanolic solutions. *Electrochimica Acta*, v. 32, p. 935-937, 1987.

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.

CAVALCANTI, E. H. S. Biodiesel – Corrosion can become a problem if ... In: 28º Congresso Brasileiro de Corrosão – INTERCORR 2008, Recife, 2008 a.

CAVALCANTI, E. H. S. O biodiesel é corrosivo? Biodiesel-Processos de degradação e corrosão. In: INTERCORR 2008, Recife, 2008 b.

CENBIO. Revista Brasileira de Bioenergia. n°1, 2007.

CHECHIRLIAN, S.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. Specific aspects of impedance measurements in low conductivity media. *Electrochemical Impedance: analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, Eds. American Society for Testing and materials, Philadelphia, p. 23-36. 1993.

CHOUHAN, A. P. S; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4378– 4399, 2011.

COLAKOGLU, A.S. Oxidation kinetics of soybean oil in the presence of monoolein, stearic acid and iron. **Food Chemistry**, v. 101, p. 724–728, 2007.

CORREIA, A. N.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. Microeletrodos. Parte I: Revisão teórica e perspectivas. **Química Nova**, v. 18, p. 475-480, 1995.

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.

CRESTANA, S. Matérias-primas para a produção de Biodiesel: Priorizando Alternativas. São Paulo, 2005. Disponível em:

[http://www21.sede.embrapa.br/a_embrapa/unidades_centrais/gpr/publicacoes/institucional/Palestra Diretor Presidente Produção Biudiesel.pdf](http://www21.sede.embrapa.br/a_embrapa/unidades_centrais/gpr/publicacoes/institucional/Palestra_Diretor_Presidente_Produção_Biudiesel.pdf). Acessado em: 10 de outubro de 2006.

CVENGROS, J. Acidity and corrosiveness of methyl esters of vegetable oils, **Fett/Lipid** 100, p. 41–44, 1998.

DA SILVA, N.L.; BATISTELLA, C.B, WOLF MACIEL, M.R.; MACIEL FILHO, R. Estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente de diferentes matérias primas. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.

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 SOUZA, J. P.; MATTOS, O. R., SATHLER, L.; TAKENOUTI, H. Impedance measurements of corroding mild steel in na automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. **Corrosion Science**, v. 27, n 21, p. 1351-1364, 1987.

DE SOUZA, E. C. **Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes para uso em tratamento térmico de têmpera**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materias) – Escola de Engenharia de São Carlos- USP. São Carlos, 2007.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEDIA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, v. 87, p. 3572-3578, 2008.

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

DOS SANTOS, C. A. L., PANOSSIAN, Z., PIMENTA, G. S. **Estudos de corrosão em meio de etanol**. In: INTERCORR 2010, Fortaleza, 2010.

EUROPEAN NORM. **EN 14112**: Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2000.

FACCIO, C. Influência das variáveis no processo de alcoólise enzimática do óleo de mamona. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 178-182, 2005.

FACCIN, C.S.; **Uso de absorventes na purificação do biodiesel de soja**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FARINA, C. A; FAITA, G.; OLIVANI F. Electrochemical behaviour of iron in methanol and dimethylformamide solutions. **Corrosion Science**, v. 18. p. 465-479, 1977.

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

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. **Energy**, v. 36, p. 3328-3334, 2011.

FELIZARDO P.; NEIVA CORREIA M. J.; RAPOSO I.; MENDES J. F.; BERKEMEIER R.; BORDADO J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Manage**, v. 26, p. 487–94, 2006.

FREITAS, C; PENTEADO, M. Via tecnológica para produção de biodiesel a partir de sebo bovino. Trace Consultoria em Agronegócios, 2007. Disponível em:

<http://www.iea.usp.br/mo/biodieselsebofreitaspenteado.pdf>. Acessado em 20 de abril de 2008.

FENG, Y.; ZHOU, G.; CAI, S. Short communication - Explanation of high-frequency phase shift in ac impedance measurements for copper in low-conductivity media. **Electrochimica Acta**, v. 36, n°. S/6, p. 1093-1094, 1991

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

FERRARI, R. A. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes, **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.

FREEDMAN, B; PRYDE, E. H; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J Am Oil Chem Soc**, v. 61, n. 10, p.1638–43, 1984.

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.

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

GELLER D. P., ADAMS T. T., GOODRUM J.W., Pendergrass J., Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity, **Fuel**, v. 87 p. 92–102, 2008.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; BRAGA, V. S.; SOUZA, A. T. C. P.; PARENTE, V. C. I.; FIGUERÊDO, E. S.; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Application of Raman spectroscopy to monitor and quantify ethyl esters in soybean oil transesterification. **J Am Oil Chem Soc**, v. 83, p. 597-601, 2006.

GRAINAWI, M. L.; JAKAB, M. A. Testing for Compatibility of Steel with Biodiesel. SwRI Project No. 08.13070, Southwest research institute, 2008. Disponível em:

http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20080407_GEN385.pdf. Acessado em 17 de outubro de 2009.

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

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

HILL, Phillip. Bubble washing biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselgear.com>. Acessado em: 10 de janeiro de 2011a.

HILL, Phillip. Mist washing biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselgear.com>. Acessado em: 10 de janeiro de 2011b.

HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social: Relatório apresentado ao Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. Centro de Documentos e Informação Coordenação de Publicação. Caderno de Altos Estudos 1. Brasília, 2003. Disponível em: <http://www.camara.gov.br/internet/diretoria/caeat/conteudo/07020.pdf>. Acessado em: 21 de setembro de 2006

HUANG, V. M.-W.; VIVIER, V.; ORAZEM, M. E., PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode: A global and local impedance analysis, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154 (2), p. 81-88, 2007.

HUANG, V. M.-W.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; ORAZEM, M.E.; TRIBOLLET, B. The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior, **Journal of the Electrochemical Society**, v.154, n. 2, p. 89-98, 2007.

HUANG, T. J.; TSAI, D. H. CO oxidation behavior of copper and copper oxides. **Catalysis Letter**, v.87, p. 173–178, 2003.

ISO - International Standard. **ISO 11844-2**: Corrosion of metals and alloys - Classification of low corrosivity of indoor atmospheres - Part 2: Determination of corrosion attack in indoor, Proc. ISO / CD 11844-: 1-8, 2001

JAIN, S; SHARMA, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the stability of Jatropha curcas biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 2045-50, 2011.

JAKAB, M. A.; WESTBROOK, S. R; HUTZLER, S. A. Testing for compatibility of steel with biodiesel. 2008. Disponível em: http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20080407_GEN385.pdf.

KABASAKALOĞLU, M.; KALYONCU, I.; KIYAK T. The polarization behavior of mild steel in ethanol/water/sulfuric acid system. **Applied Surface Science**, v.135, p. 188–192, 1998.

KARAOSMANOĞLU, F.; CİĞİZOĞLU, K.B.; TUTER. M, ERTEKİN, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. **Energy Fuel**, v. 10, p. 890–895, 1996.

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

KARAVALAKIS, G.; HILARI, D.; GIVALOU, L.; KARONIS D.; STOURNAS S. Store stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**, v. 36, p. 369-374, 2011.

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

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

KAPILAN, N.; ASHOK BABU, T. P.; REDDY, R.P, Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability, **International Journal of Chem. Tech. Research**, v.1, n. 2, p. 278-282, 2009.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 80, p. 1021-1026, 2003.

KNOTHE G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Process Technology**, v.34, p. 1271-1275, 2005.

_____. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Chemist's Society**, v. 83, n. 10, p. 823 - 833, 2006a.

_____. 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, 2006b.

_____. Some aspects of biodiesel oxidative stability, **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669–677, 2007.

KNOTHE, G.; J.; KRAHL, van GERPEN, J. The biodiesel handbook. Segunda edição, AOCS Press, Urbana, 2009. 501p.

KNOTHE, G.; van GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do biodiesel. Primeira edição, 2006. 340p.

KOWALSKI, B. evaluation of the stability of some antioxidants for fat based foods. **Thermochimica Acta**, v.177, p. 9-14, 1991

KUCEK, K.T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. 123 p.

KUSDIANA D, SAKA S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production: Hydrolysis and methyl esterification. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.115, p. 781–92, 2004.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the stability of Jatropha curcas biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 2045-2050, 2011.

LEE, A. JIN-SUK; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7191–7200, 2010.

- LEE, D. W.; PARK, Y. M.; LEE, K. Y. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. **Catal Surv Asia**, v. 13, p. 63–77, 2009.
- LEITE, R. M. B. C.; BRIGHENTI, A. M.; CASTRO, C. **Girassol no Brasil**. Embrapa Soja, 2005, p. 158, 641 p.
- LEUNG, D.Y.C, GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Process Technology**, v.87, p.883–890, 2006.
- 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.
- LI, X.; LU, G.; GUO, Y.; GUO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; LIU, X.; WANG, Y. A novel solid superbase of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel **Catalysis. Communication**, v. 8, p. 1969–1972, 2007.
- 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. Impedance characterization of industrial lubricants. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1487–1496, 2006.
- _____. Non-linear impedance analysis of industrial lubricants. *Electrochimica Acta*. v. 53, p. 7375-7385, 2008.
- _____. AC impedance investigation of conductivity of automotive lubricants using two– and four-electrode electrochemical cells. **Journal Applied Electrochemical**, v. 39, p. 2439-2452, 2009.
- LUTTERBACH, M., BARRETO. A, TOMACHUK, C. R., FERRAZ, O. B., CAVALCANTI, E. Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Mistura B5. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006.
- MA, F., HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

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.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2005.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, p.3477–80, 2008.

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n. 33, p. 72-87, 2008.

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

NOBRE, A. L. R.; MAZO, L. H. Análise potenciométrica de redissolução com ultramicroeletrodos – fundamentos e aplicações na determinação de metais traços. *Química nova*, v. 20, n.4, p. 412-419, 1997.

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

MEHER, L. C., SAGAR, D. VIDYA & NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p.248 – 268, 2006.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolisis and methyl esterifications for biodiesel productions in two-step supercritical methanol process. **Fuel**. v. 85. p. 2479-2483, 2006.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, p. 317-325, 2001.

MUTHUKUMARA, N.; ILANGOVA, A.; MARUTHAMUTHU, S.; PALANISWAMY, N.; Surface analysis of inhibitor films formed by 1-aminoanthraquinones on API 5L-X60 steel in diesel–water mixtures. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7183–7192, 2007.

NICOLAU et al. Estudo preliminar da obtenção de Metil Ésteres de ácidos graxos por processos heterogêneos. In: 29^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química-SBQ, TC-005, 2005.

OLIVEIRA, P. C. A. **Determinação da corrente de corrosão através da extrapolação para área de ensaio tendendo a zero**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.

OLIVEIRA, L. B. **Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transportes**. Disponível em: <http://www.ivig.coppe.ufri.br/pbr/luciano.htm>. Acessado em: 15 de outubro de 2006.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, No. 3, p. 593-599, 2006.

PAIXÃO, T. R. L. C.; BERTOTTI, M. Métodos para fabricação de microeletrodos visando à detecção em microambientes. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1306-1314, 2009.

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

PENTEADO, M. C. P. S. **Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do Programa Brasileiro do Biodiesel**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

PETROBIO, Indústrias e Comércio de Equipamentos e Processos para Biodiesel LTDA. Relatório – Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação, 2004.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Estudo da extração mecânica e da transesterificação etílica de óleos vegetais**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) –

Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

PIMENTA, V. Participação da Delphi no Teste Brasileiro de Biodiesel - Tratores e outros Motores/Os testes para levar o biodiesel ao mercado, 2005

PINTO et al. Biodiesel: An Overview. **Journal Brazilian Chemical Society**. V. 16, n 6B, p. 1313-1330, 2005.

PREDOJEVIC, Z.J. The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps. **Fuel**, v. 87, p. 3522 – 3528, 2008.

QUINTELA, P. H. L.; LOPES, A. C. O.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Estudo de variáveis operacionais no processo de produção de ésteres etílicos (biodiesel), obtidos a partir do óleo de soja. In: XXXIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - ENEMP, Aracajú, 2007.

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

REFAAT, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalyst. **International journal of Environmental Science and Technology**, v. 8, p. 203-221, 2011.

RIOS, E. C. **Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. 2011. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011.

RUSSBUELDT, B. M. E.; HOELDERICH, W. F. New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 271, p. 290–304, 2010

SANDUN, F. KARRA, P. HERNANDEZ, R. JHA, S. K. Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. **Energy**, v. 32, p. 844-851, 2007.

SANIBAL, E. A. A.; FILHO, J. M. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. Caderno de Tecnologia de Alimentos e Bebidas, p. 48-54, 2006. Disponível em: <http://hygeia.fsp.usp.br/~eatorres/gradu/frituras.pdf>. Acessado em 25 de novembro de 2010.

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.

SANTOS, F. F. P.; ALMEIDA, F. D. L; MALVEIRA, J. Q.; LIMA, A. A. S.; FERNANDES, F. A. N. estudo da estabilidade oxidativa dos óleos e biodiesel dos óleos de mamona, algodão, soja, peixe, girassol, canola, dendê e óleo de fritura. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química- COBEQ, Foz do Iguaçu, 2010.

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

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal Braziliam Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

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

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.

SILVA et al. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-102, 1999.

SILVA, S. M. ULTRAMICROELETRODOS. PARTE II: CONSTRUÇÃO E APLICAÇÕES. **QUÍMICA NOVA**, v. 21, n.1, p. 78-85,1998.

SILVANNA et al. Estudo de corrosão metálica em meios não aquosos por aplicação de técnicas eletroquímicas. In: 24º Congresso Brasileiro de Corrosão – CONBRASCORR. Rio de Janeiro. 2004.

SILVEIRA, L. G. D. **Aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica no estudo de blendas de biodieesel/diesel**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

SILVERSTEIN, R. M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Sexta edição. Editora JC, 1972.

SMIECHOWSKI, M. F.; LVOVICH, V. F. Electrochemical monitoring of water surfactant interactions in industrial lubricants. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 534, p. 301-306, 2003.

STEWART, K.C.; KOLMAN, D.G.; TAYLOR, S.R. The effect of parasitic conduction pathways on EIS measurements in low conductivity media. *Electrochemical Impedance: analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, Eds. American Society for Testing and materials, Philadelphia, 1993, pp. 73-93.

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.

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

VIVANCO, M. J. F. **Influência da área do eletrodo na determinação da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1999.

WYATT, V.; HESS, M.A.; DUNN, R.O.; FOGLIA, T.A.; HAAS, M.J.; MARMER, W.N. Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 82, p. 585 – 591, 2005.

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

YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 163–170, 2009.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG, K.Y.S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, p. 203–212, 2009.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, p.1-16, 2003.

8. ANEXO

Resultados gravimétricos após 17 dias de imersão– Materiais Poliméricos

- Anel de Viton (Viton o-rings):

Características Físicas – Anel Viton		
	Biodiesel H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L (amostra C)	Biodiesel HCl 0,2 mol/L (amostra C)
m inicial (g)	0,6413	0,6499
m final (g)	0,6726	0,6877
Δm (g)	+ 0,0313*	+0,0378*
Aparência do material após ensaio gravimétrico	Sem alteração	Sem alteração
Coloração do biodiesel após ensaio de gravimétrico	Amarela clara	Amarela clara
* + Δm = ganho de massa * - Δm = perda de massa		

Fotos dos anéis de Viton		
	Biodiesel H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L (amostra C)	Biodiesel HCl 0,2 mol/L (amostra C)
Antes
Depois

- Resina para embutimento

Características Físicas – Resina para embutimento de amostra		
	Biodiesel H_2SO_4 0,1 mol/L (amostra C)	Biodiesel HCl 0,2 mol/L (amostra C)
m inicial (g)	4,2740	4,1487
m final (g)	4,2697	4,1434
Δm (g)	-4,3E-03	-5,3E-03
Aparência do material após ensaio gravimétrico	Sem modificação	Sem modificação
Coloração do biodiesel após ensaio de gravimétrico	Amarelo claro	Amarelo escuro

Fotos das amostras de resina		
	Biodiesel H_2SO_4 0,1 mol/L (amostra C)	Biodiesel HCl 0,2 mol/L (amostra C)
Antes
Depois

- **Silicone:**

Características Físicas – Silicone		
	Biodiesel H_2SO_4 0,1 mol/L (amostra C)	Biodiesel HCl 0,2 mol/L (amostra C)
m inicial (g)	1,8703	1,9147
m final (g)	2,2479	2,1658
Δm (g)	+0,3776	+0,2511
Aparência do material após ensaio gravimétrico	Textura mais mole com mudança da coloração	Textura mais mole com mudança da coloração
Coloração do biodiesel após ensaio de gravimétrico	Amarelo claro com precipitado branco	Amarelo claro

Fotos das amostras de silicone		
	Biodiesel H_2SO_4 0,1 mol/L (amostra C)	Biodiesel HCl 0,2 mol/L (amostra C)
Antes
Depois

- **Polipropileno:**

Características Físicas – Polipropileno		
	Biodiesel H_2SO_4 0,1 mol/L (amostra C)	Biodiesel HCl 0,2 mol/L (amostra C)
m inicial (g)	0,3017	0,3180
m final (g)	0,3085	0,3205
Δm (g)	+6,8E-03	+2,5E-03
Aparência do material após ensaio gravimétrico	Sem modificação	Sem modificação
Coloração do biodiesel após ensaio de gravimétrico	Amarelo claro	Amarelo claro

Fotos das amostras de polipropileno		
	Biodiesel H_2SO_4 0,1 mol/L (amostra C)	Biodiesel HCl 0,2 mol/L (amostra C)
Antes
Depois