TIAGO MENDES FERRER

Avaliação da corrosividade do biodiesel por microeletrodos e por SVET e do desempenho de amidas graxas como inibidores de corrosão

São Paulo

2019

TIAGO MENDES FERRER

Avaliação da corrosividade do biodiesel por microeletrodos e por SVET e do desempenho de amidas graxas como inibidores de corrosão

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

São Paulo

2019

TIAGO MENDES FERRER

Avaliação da corrosividade do biodiesel por microeletrodos e por SVET e do desempenho de amidas graxas como inibidores de corrosão

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Ferrer, Tiago Mendes
Avaliação da corrosividade do biodiesel por microeletrodos e por SVET e do desempenho de amidas graxas como inibidores de corrosão / T. M. Ferrer - versão corr. -- São Paulo, 2019.
174 p.

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

1.Biodiesel 2.Corrosão 3.Microeletrodo 4.EIS 5.SVET I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Agradecimentos

Os cientistas e os artistas comungam da incansável necessidade de observar, entender e traduzir suas descobertas para sociedade – tornando, como ossos do ofício, o mundo um lugar melhor – por isso, costumo dizer que somos mais parecidos do que costumamos imaginar. Sendo assim, esse trabalho é uma “peça” de uma observação de três anos, de uma busca incessante por traduzir a arte – que natureza faz, espontaneamente, todo dia – de oxidar o que um dia foi reduzido.

Essa “peça”, contudo, envolveu esforços humanos que não foram exclusivamente meus e, por isso, gostaria de agradecer a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram as descobertas aqui traduzidas. Em especial, gostaria de agradecer aos meus pais, Itânia e Roberto, e a minha irmã, Mariana, que jamais hesitaram em apoiar essa minha infinita jornada em entender a natureza. Também gostaria agradecer aos meus amigos Robson Magalhães, Nicholas Beloso, Isismaria Machado, Lise Martins, Daniel Cruz, André Gonçalves, Renato Ferrer e Douglas de Souza, que contribuíram nessa minha trajetória até aqui.

Ainda, gostaria de lembrar e agradecer à Escola Politécnica e ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, berços da minha educação científica, no nome da Profª Drª Cristina Quintella e do Instituto Federal da Bahia no nome da Drª Marilena Moura, pela parceria ao longo dessa minha jornada acadêmica. Também gostaria de agradecer à Universidade de São Paulo e a todo corpo discente, docente e técnico do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica no nome da Profª Drª Idalina V. Aoki, pelos ensinamentos ao longo do meu mestrado. A toda equipe do LEC – em especial à Suelen Gomes, Bruna Mattos, Brunela Perreira, Tereza Regina e Fernando Cotting – com quem compartilhei vitórias, desesperos e muitas risadas – e alguns carnavais – nesses últimos três anos.

Agradeço à cidade de São Paulo por ter se tornado a minha casa e me presenteado com amizades que tornam meus dias aqui muito mais prazerosos – em especial à Laura Passos, Bernardo, Carlos Filho, Mariana Moura e Bruno Damásio.

Por fim, agradeço a toda sociedade brasileira em nome da CAPES, por terem financiado a realização desse sonho.

“(...) when there is no real answer,
and there is no real solution
we may to redefine the question (…)”
(Jana Sinyor)

Resumo

O biodiesel (BD) tem sido peça chave para redução das emissões de gases de efeito estufa em diversos países em virtude da sua compatibilidade com motores de ciclodiesel automotivos ou estacionários. Contudo, por ser um meio orgânico e altamente resistivo, o uso de técnicas eletroquímicas para estudar sua corrosividade frente a metais é bastante desafiador. No presente trabalho, foi estudada a corrosividade do BD através do uso de microeletrodos (MES) de níquel, alumínio e cobre, o potencial desempenho de amidas graxas na redução da corrosividade desse meio e, ainda, a viabilidade do uso da técnica Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET). Para tal, foram obtidos e caracterizados por voltametria cíclica staircase (VCS) MEs de 25 µm de diâmetro de platina, cobre, níquel e alumínio. Com exceção do ME de Pt, todos os MEs foram caracterizados em meios em que são ativos, sendo os resultados obtidos para os MEs de Ni e de Al não encontrados em buscas nas bases de dados da literatura. Foram realizados ensaios gravimétricos para o Ni, Al e para o Cu em BD, sendo o último utilizado também para o estudo das amidas graxas 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona e N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida como inibidores de corrosão. Foram feitas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com todos os MEs em BD bom (BDB) e degradado (BDDE), sendo também inéditos os resultados referentes aos MEs de Ni e de Al nesses meios. Nos ensaios com SVET foram avaliados, imersos em BDB e BDDE, os pares galvânicos Cu/Zn e Cu/Ni, com e sem polarização potenciostática e, ainda, o cobre puro. Os resultados de VCS evidenciaram que a técnica utilizada para obtenção dos MEs foi exitosa. Os ensaios gravimétricos evidenciaram que a corrosão é maior para o Cu, seguida do Al e do Ni. Ainda, estes ensaios evidenciaram que nenhuma das amidas testadas foi capaz de inibir a corrosão do Cu. Para os MEs de Al e Cu, nos espectros de EIE obtidos em BDB foi possível identificar a presença de duas constantes de tempo (CT), enquanto no BDDE as duas CT foram identificadas para todos os MEs. A primeira CT foi associada a uma resposta conjunta da capacitância do BD e da difusão frente à geometria do ME, sendo a segunda CT associada a resposta da dupla camada. A técnica SVET demonstrou que corrosão ao Zn do par Zn/Cu é maior do que frente a do Ni no par Cu/Ni, conforme esperado. Os resultados mostram a viabilidade de uso da técnica de SVET para avaliar o comportamento de metais em BD.

Palavras-chave: Biodiesel; Corrosão; Microeletrodo; EIS; SVET.

Abstract

Biodiesel has been a key to reduce greenhouse gas emissions in several countries because of its compatibility with automotive or stationary cycle motors. However, because it is an organic and highly resistive medium, the use of electrochemical techniques to study its corrosiveness toward metals is quite challenging. In the present work, biodiesel's corrosiveness was studied with nickel, aluminum and copper MEs by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Furthermore, it was studied the potential performance of fatty amides as corrosion inhibitor for copper, and the feasibility of using Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) in studies with biodiesel. Therefore, platinum, copper, nickel and aluminum ME's (∅=25 μm) were obtained and characterized by staircase cyclic voltammetry (VCS). Gravimetric tests were run for nickel, aluminum and copper in pure biodiesel. For biodiesel doped with 1- (1-pyrrolidinyl) -1-octadecanone and N- [2-hydroxy-1,1- bis (hydroxymethyl) ethyl] stearamide, the gravimetric tests were restricted to copper. EIS tests were carried out with all MEs on good (GB) and degraded (DB) biodiesel. From our best knowledge, it is the first time that nickel and aluminum MEs are being reported in studies with biodiesel. For SVET experiments, it was used Cu, Cu/Zn and Cu/Ni samples. The VCS results showed that the technique used to obtain the MEs was successful. The gravimetric tests showed that the biodiesel corrosiveness is higher for copper, followed by aluminum and nickel. Further, these tests showed that none of the amides were able to inhibit copper corrosion in biodiesel. For Cu and Al MEs in GB, the EIS spectra showed two-time constants (TC), while in DB the second TC could be seen for all MEs. The first TC was associated to biodiesel's capacitance and a ME's geometry response, while the second TC was related to double layer response. Also, from the fitting of the data to an equivalent electric circuit it was possible to determine the charge transfer resistance for each of the systems that showed two TCs. The SVET results showed that the corrosion of Zn in Zn / Cu pair is higher than that of Ni in the Cu / Ni pair, as expected. This fact proved that the SVET is feasible to study the corrosion behavior of metals in biodiesel.

Keyword: Biodiesel; Corrosion; Microelectrode; EIS; SVET.

Lista de Figuras

Figura 1. Linha do tempo das principais leis e decretos que fomentaram a produção de biocombustíveis nos países latino-americanos com exceção do Brasil..... 20
Figura 2. Trabalhos científicos publicados relacionados a biodiesel no Brasil por ano & Volume de biodiesel produzido no Brasil por ano..... 21
Figura 3. Reação global de transesterificação de rota etílica 23
Figura 4. Espectro de impedância apresentado em termos e ρ" versus ρ' plotado no plano dos números complexos, obtidos a partir das amostras de B1 (diesel com 1% de biodiesel), B5 (diesel com 5% de biodiesel) e B9 (diesel com 9% de biodiesel) para aço inoxidável. Resultados foram ajustados utilizando o modelo modificado de Debye 35
Figura 5. (Esquerda) Espectro de impedância apresentado em termos e z" versus z' plotado no plano dos números complexos, obtidos a partir da amostra de biodiesel puro e das amostras dopadas com os inibidores de corrosão para o aço carbono SAE-1018. (Direita) Taxa de corrosão determinada a partir dos testes de imersão 36
Figura 6. Diagramas de Nyquist para os microeletrodos clássicos de cobre e platina, empregando o biodiesel em bom estado (BBQ) e degradado (BD) com zoom na região de alta frequência..... 37
Figura 7. Camadas de difusão para macro (MA) (A) e ME (B-F)..... 39
Figura 8. Diagrama de Nyquist para difusão semi-infinita esférica; $r0$: (a) ∞ camada semi-infinita esférica, (b) 0,005, (c) 0,01, (d) 0,02, (e) 0,05 cm; Rs= 10 Ω·cm^2; Rct= 50 Ω·cm^2, Cdl= 20 μF·cm^{-2}, Ci= 2 mM, Di= 10-5 cm^2·s^{-1}..... 44
Figura 9. Esquema do procedimento para obtenção de ME a partir de um fio recoberto por prata. (a) o fio é inserido em um capilar. (b) o revestimento de prata é removido através de um ataque químico (c) após a selagem e o polimento..... 45
Figura 10. Perfil da curva de potencial aplicado em função do tempo..... 47
Figura 11. Exemplo de CV obtido para ME sob baixa (a) e alta (b) taxa de varredura 48
Figura 12. (A) CV do níquel em solução de 0,5 mol/L de H_2SO_4 com taxa de varredura de 0,1 V/s. A curva pontilhada representa os dados obtidos pelo segundo ciclo. (B) CV do alumínio em 1,0 mol/L HCl a 45 ºC com taxa de varredura de 50 V/s..... 50
Figura 13. Diagrama conceitual da montagem da sonda/PZT para SVET 53
Figura 14. Trabalhos relacionados a SVET publicados por ano a partir da década de 90 53

Figura 15. Mapa de relevância de palavras-chaves dos trabalhos relacionados a SVET 54
Figura 16. Mapas de densidade de corrente iônica obtidos pela SVET para ferro e zinco puro após 12 horas de imersão em etanol com e sem NaCl, isolado e em par galvânico (distância entre a sonda e a superfície = 100 μm)..... 55
Figura 17. Ilustração de como a geometria do eletrodo interfere na difusão de oxigênio sobre a microestrutura do eletrodo 56
Figura 18. Aparato utilizado para reação de obtenção do biodiesel. 61
Figura 19. Fluxograma dos processos de obtenção do biodiesel avaliadas neste trabalho 63
Figura 20. Ilustração do IRPrestige 21 da SHIMADZU 64
Figura 21. Imagem ilustrativa do titulador potenciométrico automático T50 Mettler Toledo 66
Figura 22. Ilustração do viscosímetro TV4000 da Tamson..... 67
Figura 23. Imagem ilustrativa do titulador columétrico C20 Mettler Toledo 69
Figura 24. Imagem ilustrativa do Rancimat 873 da Metrohm..... 70
Figura 25. Ilustração do espectrômetro de IV modelo Frontier da Perkin-Elmer 71
Figura 26. CG-MS modelo QP2010 Ultra da SHIMADZU..... 73
Figura 27. Ilustração das etapas de construção do ME: (a) cânula; (b) preparo da ponta do ME; (c) ME antes de ser inserido o micro fio 75
Figura 28. ME obtido a partir do procedimento desenvolvido neste trabalho 75
Figura 29. Potenciostato modelo *Reference 600* da Gamry 77
Figura 30. Célula eletroquímica utilizada para análises de VC dos MEs..... 79
Figura 31. Célula eletroquímica modelo Flat Cell da EG&G utilizada nas análises de VC dos MA 79
Figura 32. Célula desenvolvida para análise por EIE que permite o uso de alíquotas de 5 mL de biodiesel 81
Figura 33. Fluxograma do processo utilizado para avaliação da técnica e metodologia usadas para as análises em biodiesel com a técnica de SVET..... 83
Figura 34. Espectro de infravermelho dos biodieseis L1 e L3 em bom estado de qualidade..... 88
Figura 35. Espectros de infravermelho dos biodieseis (A) L1 e (B) L3, ambos em seu estado degrado e em boa qualidade..... 89

Figura 36. Espectros de IV referentes as amostras de (a) N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamide e (b) 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona 91
Figura 37. Cromatograma (a) obtidos por CG-EM e o (b) espectro de massas da N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida 93
Figura 38. Cromatograma (a) e espectro de massas (b) obtidos por CG-EM da 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona 95
Figura 39. Voltamogramas comparativos do ME Pt em solução de $K_4Fe(CN)_6$ 0,006 mol/L com 1 mol/L de KCl, montado com fio de Ni-Cr vs Cu para as taxas de varredura de (a) 0,05 V/s e (b) 50 V/s. 98
Figura 40. Voltamogramas comparativos do ME Cu em solução de NaOH 0,1 mol/L montado com fio de Ni-Cr vs fio de Cu em solução de NaOH 0,1 mol/L 99
Figura 41. Voltamogramas do ME de Cu em solução de NaOH 0,1 mol/L, montado com fio de Ni-Cr e fio de Cu obtidos com uma taxa de varredura de 0,1 V/s, varrendo potenciais entre -1,0 e 0,8 V e -1,4 e -0,8 V, respectivamente, com um passo de 5 mV. 100
Figura 42. Voltamogramas do MA (escala da direita) e ME (escala da esquerda) em 0,006 de $K_4F(CN)_6$ + 1 mol/L de KCl 101
Figura 43. Voltamogramas do MA (escala da esquerda) e ME de níquel (escala da direita) em 0,5 mol/L de H_2SO_4 103
Figura 44. Provável mecanismo de oxidação do níquel..... 103
Figura 45. Voltamogramas do MA (escala da esquerda) e ME de alumínio (escala da direita) em 1,0 mol/L de HCl..... 105
Figura 46. Voltamogramas do MA (escala da direita) e ME de Cu (escala da esquerda) em 0,1 mol/L de NaOH..... 106
Figura 47. Diagrama do módulo de impedância (a) e ângulo de fase (b) para MA e ME eletrodo de platina em NaCl 0,1 mol/L com e sem ajuste de área..... 109
Figura 48. Circuito equivalente proposto para ME de platina em NaCl 0,1 mol/L... 110
Figura 49. Diagrama de Bode com resultados experimentais e de regressão utilizando circuito equivalente para platina em NaCl 0,1 mol/L 111
Figura 50. Resultados experimentais do MA de Pt e dos simulados para ME Pt em NaCl 0,1 mol/L..... 113
Figura 51. Diagrama de erro relativo ponto a ponto para o Zreal, em vermelho, e para o Zimg, em azul, obtido a partir da transformada de Kramers-Kroning para os ensaios obtidos para (a) MA e (b) ME. 114

Figura 52. Resultados quantitativos para os ensaios de perda de massa do cobre, níquel e alumínio em biodiesel 115
Figura 53. Resultados quantitativos para os ensaios de perda de massa do cobre em biodiesel puro e dopado com amidas graxas A1 e A2 117
Figura 54. Espectros de EDX obtidos na superfície da amostra de cobre imersa em biodiesel aditivado com (A) 300 ppm da amida A1 e com (B) 1800 ppm da amida A2 118
Figura 55. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários, para amostra de **níquel** antes dos ensaios gravimétricos (esquerda) e para amostra submetida ao ensaio de imersão em biodiesel puro (direita)..... 120
Figura 56. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários, para amostra de **alumínio** antes dos ensaios gravimétricos (esquerda) e para amostra submetida ao ensaio frente ao biodiesel puro (direita) 121
Figura 57. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários, para amostra de **cobre** antes dos ensaios gravimétricos (esquerda) e para amostra submetida ao ensaio frente ao biodiesel puro (direita) 122
Figura 58. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários para amostra **de cobre** submetida ao ensaio gravimétricos com biodiesel aditivado com de 100 ppm (esquerda) e 200 ppm da amida A1 (direita),..... 123
Figura 59. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários para amostra **de cobre** submetida ao ensaio gravimétrico com biodiesel aditivado com 300 ppm de A1 124
Figura 60. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários para amostra de **cobre** submetida ao ensaio gravimétricos com biodiesel aditivado com de 300 ppm (esquerda) e 900 ppm da amida A2 (direita)..... 125
Figura 61. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários para amostra de cobre submetida ao ensaio gravimétricos com biodiesel aditivado com a amida A2 na concentração de 1800 ppm..... 126
Figura 62. Medidas de diferença de potencial (DP) para ME de Al, Cu, Ni e Pt, em biodiesel bom e biodiesel degradado..... 127
Figura 63. Diagrama de Bode para os MEs (A) alumínio, (B) cobre, (C) Níquel, e (D) platina em biodiesel de boa qualidade (BDBQ) e degradado (BDDE)..... 130
Figura 64. Circuito equivalente para sistemas com (A) onde não é possível e (B) onde é possível a leitura de uma segunda constante de tempo 133

Figura 65. Diagrama de Bode para os MEs (A) alumínio, (B) cobre, (C) níquel, e (D) platina em biodiesel de boa qualidade (BDBQ) e degradado (BDDE) com as suas respectivas curvas ajustadas 134
Figura 66. Diagrama de erro relativo ponto a ponto para Zreal, em vermelho, e para o Zimg, em azul, obtido a partir da transformada de Kramers-Kroning para os ensaios EIE dos ME de alumínio (A-B), cobre (C-D), níquel (E-F) e platina (G-H) 135
Figura 67. Medidas de potencial de circuito aberto (PCA) do Cu, Ni e Zn, em biodiesel bom e biodiesel degradado 139
Figura 68. Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Zn em BDB logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita) 142
Figura 69. Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Zn em BDDE logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita) 143
Figura 70.Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Ni em BDB logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita) 144
Figura 71. Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Ni em BDDE logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita) 145
Figura 72. Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Zn (esquerda) e Cu/Ni em BDB (direita) e após 27 dias de imersão 146
Figura 73. Micrografias e mapas de DCI para o Cu em BDB logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita) 149
Figura 74. Micrografias e mapas de DCI para o Cu em BDDE logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita) 150
Figura 75. Micrografias e mapas de DCI adquiridos durante os ensaios de SVET sob polarização da amostra Zn/Cu (cobre polarizado catodicamente) em BDB 151
Figura 76. Micrografias e mapas de DCI adquiridos durante os ensaios de SVET sob polarização da amostra Zn/Cu (cobre polarizado catodicamente) em BDDE..... 152
Figura 77.Micrografias e mapas de DCI adquiridos durante os ensaios de SVET sob polarização da amostra Cu/Ni (cobre polarizado anodicamente) em BDB 153
Figura 78. Micrografias e mapas de DCI adquiridos durante os ensaios de SVET sob polarização da amostra Cu/Ni (cobre polarizado anodicamente) em BDDE 154

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição do biodiesel obtido a partir do óleo de soja 23
Tabela 2. Especificação do biodiesel de acordo com a Resolução ANP 45/2014.... 26
Tabela 3. Bandas de absorção na faixa do infravermelho caraterísticas de biodiesel 33
Tabela 4. Grau de pureza e marca dos reagentes utilizados na transesterificação do óleo de soja. 60
Tabela 5. Rampa de aquecimento utilizada no método de secagem 2 62
Tabela 6. Amidas graxas recebidas e suas estruturas químicas 70
Tabela 7. Bandas de absorção na faixa do infravermelho caraterísticas amidas 72
Tabela 8. Lista de contaminantes e suas respectivas concentrações presentes nos fios utilizados neste estudo 76
Tabela 9. Configuração utilizada nos ensaios de VC dos ME e MA 77
Tabela 10. Resultados da caracterização dos lotes de biodiesel produzidos neste trabalho 87
Tabela 11. Amidas graxas, suas estruturas químicas e solubilidade máxima em biodiesel à 30 ºC 90
Tabela 12. Tempo de retenção e concentração das espécies químicas identificadas na amostra de N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida 92
Tabela 13. Tempo de retenção e concentração das espécies químicas identificadas na amostra de 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona 93
Tabela 14. Resultados da caracterização do biodiesel puro e aditivado com as amidas. 96
Tabela 15. Resultados obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIE para ME de Pt em NaCl 0,1 mol/L 111
Tabela 16. Valores utilizados para simulação de EIE onde o ME fosse sensível a resistência da solução de NaCl 0,1 mol/L 112
Tabela 17. DPs dos ME em BDB e BDDE 128
Tabela 18. Potencial padrão de redução a 25 ºC e 1 atm 129
Tabela 19. Módulo de impedância em 100KHz e 0,02 Hz para os MEs avaliados em biodiesel bom e em degradado 129
Tabela 20. Circuitos equivalentes testados para as medidas de EIE feitas com ME em BDB e BDDB 132

Tabela 21. Chi-quadrados obtidos a partir da KKT feita pra os dados de EIE de cada ME em biodiesel bom (BDB) e (BDDE)..... 136
Tabela 22. Resultados obtidos a partir da simulação com circuitos equivalentes para MEs frente ao biodiesel de boa qualidade (BDB) e degradado (BDDE)..... 137
Tabela 23. Resumo dos resultados e da avaliação da técnica e metodologias usadas para o estudo do comportamento de metais em biodiesel com a técnica de SVET 148

Sumário

1 Introdução 17
2 Objetivos 19
2.1. Objetivo Geral 19
2.2. Objetivos Específicos 19
3 Revisão de Literatura 20
3.1. Biocombustíveis e o Biodiesel 20
3.2. Biodiesel 22
3.2.1. Definição 22
3.2.2. Matéria-prima e composição 22
3.2.3. Processos de obtenção 23
3.2.4. Caracterização do biodiesel 26
3.2.4.1. Acidez total 29
3.2.4.2. Estabilidade oxidativa 29
3.2.4.3. Viscosidade 32
3.2.4.4. Técnicas analíticas clássicas 32
3.3. Corrosividade do Biodiesel frente aos metais 33
3.3.1. Técnicas para avaliação da resistência à corrosão 33
3.3.1.1. Técnica gravimétrica associada a estudos morfológicos 33
3.3.1.2. Técnicas eletroquímicas 34
3.3.1.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) 34
3.3.1.2.2. Microeletrodos (MEs) e suas aplicações 38
3.3.1.2.2.1. Definição 38
3.3.1.2.2.2. Classificação 38
3.3.1.2.2.3. Propriedades dos microelétrodos (MEs) 39
3.3.1.2.2.3.1. Transporte de massa e camada de difusão 39
3.3.1.2.2.3.2. Efeito iR *drop* ou queda ôhmica 42
3.3.1.2.2.3.3. Impedância de Warburg 43
3.3.1.2.2.4. Construção de ME 44
3.3.1.2.2.5. Caracterização dos microeletrodos (MEs) 46
3.3.1.2.2.5.1. Medidas eletroquímicas 46
3.3.1.2.2.5.1.1. Voltametria cíclica (VC) 46

3.3.1.2.2.6. Aplicações 50
3.3.1.2.3. Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) 52
3.4. Uso de inibidores de corrosão como aditivos para o biodiesel 57
3.4.1. Uso de inibidores de corrosão no biodiesel 58
3.4.2. Amidas como inibidores de corrosão 58
4 Materiais e métodos 60
4.1. Processo de obtenção do biodiesel 60
4.1.1. Purificação dos ésteres etílicos 61
4.1.2. Secagem dos ésteres etílicos 62
4.2. Caracterização do biodiesel 64
4.2.1. Caracterização química 64
4.2.1.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrier (IV) 64
4.2.2. Caracterização físico-química 64
4.2.2.1. Acidez total por titulação potenciométrica (ASTM D664-11a) 64
4.2.2.2. Viscosidade cinemática de líquidos opacos e transparentes (ASTM D445-15a) 66
4.2.2.3. Massa específica à temperatura ambiente. 67
4.2.2.4. Determinação de água em combustíveis por titulação Karl Fisher coulométrica (ASTM D6304-16) 68
4.2.2.5. Determinação da estabilidade oxidativa por teste acelerado de oxidação Rancimat (EN14112) 69
4.3. Amidas graxas 70
4.3.1. Caracterização química 71
4.3.1.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrier (IV) 71
4.3.1.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (CG-EM) .. 72
4.4. Fabricação dos microeletrodos (MEs) 73
4.4.1. Metais testados 75
4.5. Caracterização dos MEs 76
4.5.1. Voltametria cíclica *Staircase* (VCS) 76
4.6. Caracterização da corrosividade do biodiesel PARA diferentes metais 80
4.6.1. Técnicas eletroquímicas 80
4.6.1.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) 80

4.6.1.2. Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) 81
4.6.2. Técnica gravimétrica 84
5 Resultados e discussão 86
5.1. Processo de obtenção, purificação e secagem do biodiesel 86
5.2. Caracterização das amidas graxas 89
5.2.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV) 90
5.2.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (CG-EM)..... 91
5.3. Caracterização do biodiesel aditivado com as amidas 95
5.4. Caracterização dos microeletrodos (MEs) 96
5.4.1. Voltametria cíclica *Staircase* (VCS) 97
5.4.1.1. Avaliação da influência do material do contato eletrônico dos MEs nos voltamogramas 97
5.4.1.2. Caracterização dos eletrodos por VCS 100
5.4.1.2.1. Micro (ME) e macro (MA) eletrodos de platina em 0,06 mol/L de $K_4Fe(CN)_6$ + 1mol/L de KCl 100
5.4.1.2.2. Micro (ME) e macro (MA) eletrodos de níquel em 0,5 mol/L de H_2SO_4 101
5.4.1.2.3. Micro (ME) e macro (MA) eletrodos de alumínio em 1,0 mol/L de HCl 104
5.4.1.2.4. Micro (ME) e macro (MA) eletrodos de cobre em 0,1 mol/L de NaOH. 105
5.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) 107
5.4.2.1. Estudo comparativo entre micro (ME) e macro (MA) de diferentes metais por EIE em NaCl 0,1 mol/L 107
5.5. Caracterização da corrosividade do biodiesel 114
5.5.1. Ensaios gravimétricos 114
5.5.2. Técnicas eletroquímicas 127
5.5.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) utilizando microeletrodos (ME) em biodiesel bom e degradado 127
5.5.2.2. Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) 138
6 Conclusões 155
Trabalhos futuros 157
Referências 158

1 INTRODUÇÃO

Quando há 7 mil anos A.C., no período neolítico, o homem descobriu como produzir fogo, não se podia imaginar a importância que aquela fonte de energia teria para o desenvolvimento da humanidade. Ao longo das gerações, a energia transformou a forma como vivemos e como interagimos socialmente e com o ambiente. Hoje não é possível imaginar a vida sem a descoberta da energia elétrica ou a criação dos motores de combustão, assim como não conseguimos imaginar o futuro sem um crescimento sustentável das nossas matrizes energéticas. O panorama energético publicado pela Exxon Mobil em 2016 estima que em 2040 a demanda energética aumente cerca de 30%, sendo visto como maior demanda o uso dos combustíveis para a produção de energia elétrica [1]. Nesse cenário, o desenvolvimento de combustíveis sustentáveis ou biocombustíveis, e de tecnologias que viabilizem seus usos, ganham destaque.

O biodiesel, descoberto em 1937 pelo belga George Chavanne, é um combustível renovável e biodegradável produzido, em geral, a partir da transesterificação de óleos e/ou gorduras, usualmente de fonte vegetal [2,3]. Amplamente conhecido pela sua compatibilidade com motores de ciclodiesel automotivos ou estacionários, o biodiesel tem sido peça chave para redução das emissões de gases de efeito estufa em diversos países [2]. Em 2014, os EUA, por exemplo, produziram mais de 5,4 bilhões de litros de biodiesel e projetam aumentar esse valor até 2022 para conseguirem atingir as metas de emissão dos gases de efeito estufa [4]. De acordo com a Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil, em 2015 o Governo Brasileiro pretendia fazer o mesmo, dobrando a presença do biodiesel na matriz energética nacional de 5% para 9,8% até 2030, através do aumento gradual da sua concentração em diesel [5]. Contudo, este aumento vem sendo muito mais acelerado do que o estimado e em março de 2019 já será utilizado percentual de 15% de biodiesel em diesel, como estabelecido pela Lei nº 13.263. Esta lei destaca a importância desse combustível na matriz energética brasileira e, certamente, a relevância do estudo aqui apresentado.

Apesar de ser menos agressivo ao meio ambiente, o biodiesel é mais susceptível a mudanças rápidas na sua qualidade durante seu armazenamento, o que pode resultar no aumento da sua corrosividade e, também, em alterações de suas

propriedades físico-químicas de combustível como ponto de fulgor, viscosidade, ponto de fluidez, entre outras [6]. Por isso, para vencer as limitações técnicas que impedem a atual substituição do diesel pelo B100, se faz necessário o uso e/ou o desenvolvimento de aditivos capazes de aumentar sua estabilidade frente aos diferentes meios e materiais aos quais ele é submetido durante sua produção, armazenamento e uso.

O uso de antioxidantes para elevar a estabilidade oxidativa do biodiesel para valores superiores aos exigido pela resolução ANP 45/2014, já é bem difundido tanto na academia quanto nas indústrias [6–8]. No entanto, o estudo e uso de inibidores de corrosão para o biodiesel ainda são incipientes e encontram-se praticamente restritos à avaliação do efeito anticorrosivo dos antioxidantes já normalmente utilizados [6]. Por ser um meio orgânico e altamente resistivo, o uso de técnicas eletroquímicas no estudo do comportamento de resistência à corrosão de metais em biodiesel é bastante desafiador não havendo, ainda, um consenso científico a respeito do comportamento dos metais em biodiesel usando as técnicas clássicas como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) [9]. O uso de microeletrodos (MEs) se destaca por permitir a aquisição de medidas eletroquímicas em meios não aquosos e de baixa condução iônica, no entanto, a bibliografia que embasa o seu uso encontra-se restrita essencialmente a estudos em meios com resistividades muito inferiores ao do biodiesel e onde o ME não é um metal ativo, ou seja, ao seu uso como sensores eletroquímicos [10].

O presente trabalho estuda a corrosividade do biodiesel para diferentes metais através do uso de MEs, avaliando, adicionalmente, o desempenho de amidas para a redução da corrosividade do biodiesel frente ao cobre. Este trabalho apresenta resultados inéditos na literatura referentes à caracterização de ME de níquel e alumínio por voltametria cíclica, caracterização eletroquímica do biodiesel por MEs de níquel e alumínio, caracterização eletroquímica do biodiesel utilizando técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET) para cobre, zinco e níquel. Os resultados de ensaios de perda de massa utilizando amidas graxas, ainda nunca reportados para esse meio.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a corrosividade do biodiesel através do uso de MEs em níquel, alumínio e cobre, adicionalmente avaliar o potencial desempenho de amidas graxas na redução da corrosividade do biodiesel através de técnicas gravimétricas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Revisar as produções científicas e/ou técnicas referentes:
    - à indústria de biodiesel;
    - à obtenção e caracterização do biodiesel;
    - às técnicas gravimétricas e eletroquímicas de avaliação da corrosividade do biodiesel;
    - ao uso de inibidores de corrosão para biodiesel;
    - ao uso de inibidores de corrosão com grupo amida;
- Produzir biodiesel de óleo de soja de rota etílica de acordo com os padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP).
- Aditivar biodiesel com amidas graxas.
- Caracterizar os biodieseis aditivados quanto às suas propriedades físico-químicas.
- Avaliar por ensaios gravimétricos a corrosividade do biodiesel frente ao o cobre, alumínio e níquel.
- Avaliar por ensaios gravimétricos possível propriedade das amidas graxas de inibição da corrosividade do biodiesel frente ao cobre.
- Construir microeletrodos de cobre, níquel, alumínio e platina.
- Avaliar a viabilidade do uso de espectroscopia de impedância eletroquímica com uso de microeletrodos para determinação da corrosividade do biodiesel.
- Avaliar a viabilidade do uso da técnica de varredura com eletrodo vibratório ou Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) para determinação da corrosividade do biodiesel.

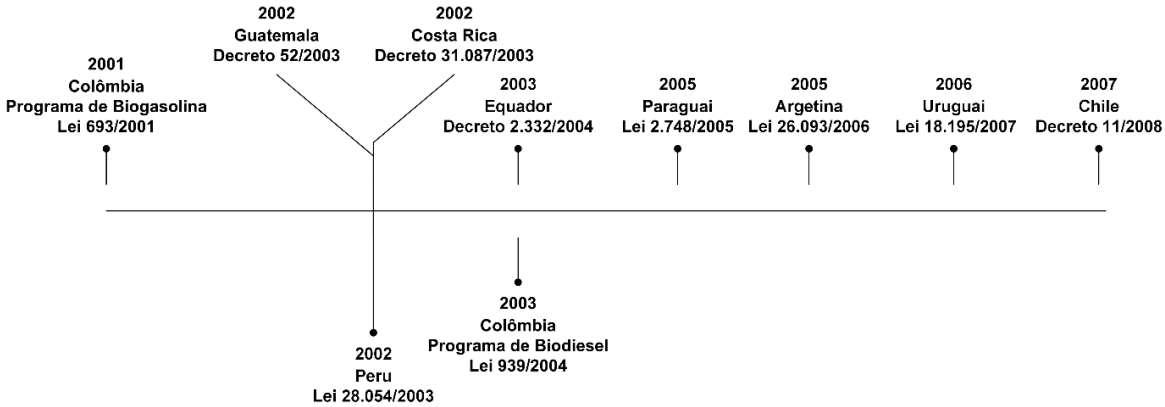
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS E O BIODIESEL

O desenvolvimento de novas técnicas, tecnologias e produtos está diretamente relacionado com as mudanças de necessidade e de comportamento da sociedade, ao longo dos anos. Inicialmente, como uma saída alternativa aos altos preços dos derivados de petróleo e, posteriormente, por serem menos agressivos ao meio ambiente, os biocombustíveis surgiram e ganharam espaço na matriz energética mundial [11,12].

Atualmente, segundo a Revisão Estatística de Energias Mundiais 2015 da *British Petroleum (BP)*, a produção mundial de biocombustíveis vem crescendo continuamente e já atingiu a marca de mais de 70 milhões de toneladas em 2014, com destaque para o biodiesel que teve um aumento na sua produção na ordem de 10,3% [13]. A necessidade de remediar as mudanças climáticas exerce um grande papel incentivador para esse crescimento, marcado pela criação de políticas de incentivo em todo o mundo a partir da década de 90. A Figura 1 evidencia a linha do tempo das principais leis e decretos propulsores do estímulo à produção de fontes energéticas alternativas nos países latino-americanos com exceção do Brasil.

Figura 1. Linha do tempo das principais leis e decretos que fomentaram a produção de biocombustíveis nos países latino-americanos com exceção do Brasil



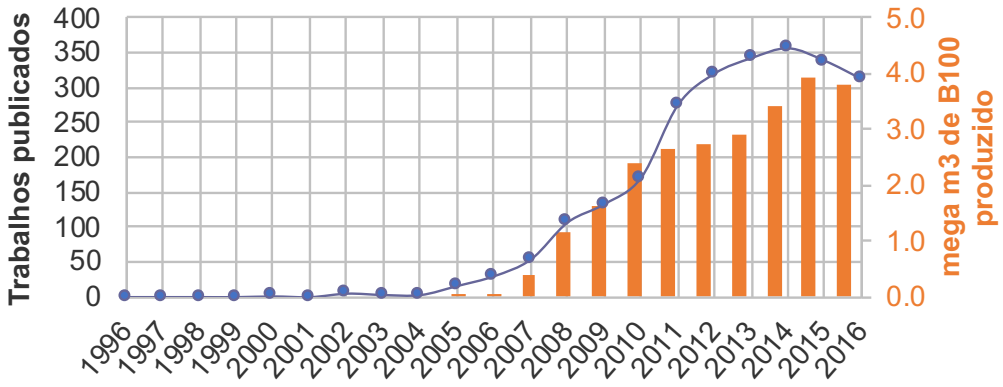
Fonte: Autoria própria (Dados: Adaptado de Rico et al. (2005, p. 514)).

No Brasil, a Lei nº 11.097/2005 foi a responsável por introduzir o biodiesel na matriz energética e por estabelecer obrigatoriedade da aditivação do diesel com biodiesel, inicialmente de 2% até 2008 e de 5% até 2013. A Lei nº 11.097/2005, diferentemente das citadas na Figura 1 para os outros países latino americanos,

fomentava a indústria do biodiesel através de uma política social, sendo os percentuais obrigatórios condicionados à participação da agricultura familiar e à redução das desigualdades regionais. Essa lei é revogada em 2014 pela Medida Provisória (MP) nº 647, onde o viés social é removido e estabelecem-se novos percentuais a serem aplicados até 2030. A grande relevância do viés social aplicado até 2014 está relacionada, além da grande disponibilidade de terra e grãos inerentes ao Brasil, ao incentivo da produção de biodiesel de primeira geração, ou seja, a partir de óleos e gorduras comestíveis.

O ano de 2003, anterior a Lei nº 11.097, marcou o surgimento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). O PNPB delegou ao Ministério da Ciência e Tecnologia a responsabilidade de incentivar o desenvolvimento tecnológico, necessário para vencer os gargalos existentes para o crescimento da produção e do uso do biodiesel, sendo investidos mais de R$ 12 milhões em ações de P&D até 2004. A partir de dados coletados com auxílio do Scival®, ferramenta *Elsiever Research Intelligence* para avaliação de áreas de estudo e seus impactos, o número de trabalhos científicos publicados por ano relacionados a biodiesel no Brasil cresceu significativamente a partir de 2005. Curiosamente, quando sobrepostos aos valores de biodiesel produzido por ano, a partir de dados coletados pela ANP, percebemos que o desenvolvimento científico tem acompanhado a demanda de produção do biodiesel no Brasil, como demostra a Figura 2.

Figura 2. Trabalhos científicos publicados relacionados a biodiesel no Brasil por ano & Volume de biodiesel produzido no Brasil por ano



Fonte: Autoria própria, 2017.

Apesar do grande volume de estudos desenvolvidos no Brasil e no Mundo a corrosividade do biodiesel para os metais com os quais está em contato, como aprofundaremos nos próximos itens, ainda é um gargalo tecnológico.

3.2. BIODIESEL

3.2.1. **Definição**

Cientificamente biodiesel é definido como um éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa, obtido a partir de gorduras animais, óleos vegetais (consumíveis e não consumíveis) ou de outras matérias-primas contendo triglicerídeos [14–17]. Seguindo uma linha mais restritiva, a ANP define-o como um combustível renovável obtido a partir da transesterificação de óleos e gordura animal com um álcool primário, metanol ou etanol, cujos produtos são ésteres e glicerina [18].

3.2.2. **Matéria-prima e composição**

O biodiesel é composto por ésteres de ácidos graxos de diversas cadeias (C8-C24) cujas concentrações variam de acordo com a matéria-prima utilizada [12,15,19]. A matéria-prima exerce papel fundamental na composição do biodiesel, que reflete diretamente na qualidade do produto obtido [12,15,19]. No entanto, sua escolha vai além de fatores de qualidade ou de rendimento de processo, uma vez que a disponibilidade para produção da matéria-prima, normalmente óleos derivados de fonte vegetal, varia para diferentes regiões do mundo e até mesmo dentro de um mesmo país [20].

O biodiesel é comumente categorizado em gerações de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada [15]. A <u>primeira geração</u> inclui os óleos e gorduras comestíveis, o que representa a maior parte da produção brasileira [12,15,21]. A <u>segunda geração</u> engloba os óleos e gorduras não comestíveis e biomassa através de processos de pirólise ou gaseificação [15,21]. Já a terceira geração é atribuída ao biodiesel produzido a partir de algas [15].

No Brasil a principal matéria-prima para o biodiesel é o óleo derivado da soja, que apesar de não apresentar a maior concentração de óleo disponível (15-20%),

quando comparada com outros grãos, tem como coproduto o farelo da soja que além de ser fonte de proteína para criação animal, ainda possui valor para exportação [12,15]. A Tabela 1 apresenta a concentração dos principais ácidos graxos obtidos a partir da sua transesterificação.

Tabela 1. Composição do biodiesel obtido a partir do óleo de soja

Concentração %(m/m) de ácidos graxos no biodiesel de soja							
C14:0	**C16:0**	**C18:0**	**C16:1**	**C18:1**	**C18:2**	**C18:3**	**Referência**
0-11	10,4-11,6	2,6-4,7	0-2,0	16,5-24,8	51,8-54,0	6,5-8,2	[12,15,19]

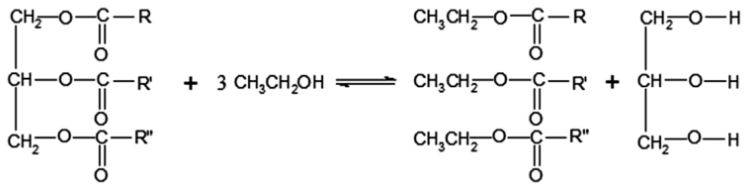
Fonte: Autoria própria, 2017.

3.2.3. **Processos de obtenção**

O biodiesel pode ser obtido a partir de diversas metodologias como: pirólise, microemulsão, mistura de hidrocarbonetos, esterificação e transesterificação; no entanto, industrialmente, a forma mais comum de produção é a transesterificação [15,19,20,22].

Bart et al. (2010, p. 286) define como transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal “a reação consistida por um número consecutivo de reações reversíveis na qual triglicerídeos (TG) são convertidos em diglicerídeos (DG), DG convertidos em monoglicerídeos (MG) e glicerol”[20]. A Figura 3 ilustra a reação global resultante para uma transesterificação de rota etílica.

Figura 3. Reação global de transesterificação de rota etílica



Fonte: Meira et al. (2014, p. 144) [6] .

Esta reação é desenvolvida frequentemente na presença de um álcool primário, catalisador, aquecimento moderado e pressão atmosférica [19,22]. Embora haja relatos bibliográficos, reações não catalisadas são menos frequentes industrialmente devido à alta demanda energética exigida nesses processos [20,23]. Entre as principais variáveis da transesterificação, destacam-se: matéria-prima, tipo de álcool, razão molar álcool/óleo, catalisador e temperatura.

É importante salientar que o produto da transesterificação só pode ser chamado de biodiesel quando as especificações estabelecidas pelas normas internacionais ou

nacionais são atingidas [20]. Logo, o processo de purificação torna-se uma variável, uma vez que a eficiência da metodologia adotada interfere diretamente no tempo de prateleira do produto final.

Como já abordado no item 3.2.2, a matéria-prima exerce papel fundamental na composição do biodiesel uma vez que o seu perfil de ácidos graxos é um reflexo do respectivo perfil da matéria-prima escolhida. Sendo assim, o grau de insaturação, tamanho da cadeia e ramificações dos ésteres obtidos, características que influenciam diretamente nas propriedades físicas do biodiesel obtido, estão ligadas à origem e qualidade do óleo/gordura escolhido para a reação [19,24]. O biodiesel de soja, por exemplo, possui um bom fluxo no frio em virtude do alto grau de ácidos graxos insaturados o que facilita o seu uso em regiões onde o clima também atinge temperaturas mais baixas, o que o torna adequado a todas as regiões do Brasil [14,19].

A maior parte dos trabalhos e normas estudados foram desenvolvidos para ésteres metílicos, ou seja, cuja alcoólise ocorre na presença de álcool metílico. No entanto, do ponto de vista ambiental, os ésteres etílicos são menos agressivos, além de apresentar melhores propriedades físicas como número de cetanos, ponto de névoa e ponto de fulgor [20,22]. É importante salientar que segundo Hassan e Kalam (2013), tanto o Brasil quanto os EUA entendem como biodiesel ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos [23]. No entanto, de acordo com a norma europeia, apenas ésteres metílicos de ácidos graxos são considerados biodiesel [20,23,25].

O grande desafio do uso do álcool etílico para síntese do biodiesel está associado à elevada formação de sabão e emulsão reportada em diversos trabalhos [9,12,24,26]. Contudo, um trabalho publicado em 2013 demonstrou, através do aperfeiçoamento da técnica de purificação, que é possível a remoção completa do sabão, ainda que presente em teores elevados [22]. Mendow et al. (2013) determinaram que o procedimento deve ser feito em duas etapas de lavagem, onde a primeira etapa (crítica) deve constar da lavagem do éster etílico com 10% v/v água pura [22]. Valores acima desse percentual resultam na formação de emulsão extremamente estável impossibilitando a purificação do biodiesel. A formação de emulsão durante a etapa de lavagem com água neutra também foi observado por Aquino (2012) [9]. A segunda etapa envolve a lavagem do biodiesel com água saturada com CO_2 [22]. Esta etapa, no entanto, pelos resultados relatados por Mendow et al. (2013) demonstrou poder ser substituída pela lavagem com água

acidulada com outros ácidos, ou ainda neutra [22]. Aquino (2012) concluiu anteriormente que a lavagem com solução de H_2SO_4 (0,1 mol/L) não apresenta bons resultados, tendo recomendado o uso de HCl [9].

A razão álcool:óleo exerce papel fundamental na eficiência da reação de transesterificação [20,27,28]. No artigo de revisão publicado por Musa (2016) foram apresentados resultados de diversos trabalhos que visaram direta ou indiretamente o estudo da razão molar álcool:óleo para diversos catalisadores, álcoois e óleos [27]. Avaliando os resultados apresentados por Musa (2016) é possível inferir que a razão molar ótima varia entre 6:1 e 12:1 a depender do catalisador e óleo utilizado para a síntese de biodieseis de rota etílica, sendo os rendimentos, respectivamente, de 45 e 72,5% [27]. Estes percentuais foram muito inferiores ao obtido por Aquino (2012) que apresentou rendimento aproximado de 80%, com uma razão álcool:óleo de 6:1 e 1% m/m de etóxido de sódio de elevado grau de pureza, como catalisador [9]. Silva et al. (2011) propôs uma condição ótima para produção de biodiesel de soja rota etílica através de modelamento matemático, sendo essa atingida com 1,3% m/v de NaOH como catalisador, a uma razão molar de 9:1 álcool:óleo e temperatura de 40 ºC [28]. Contudo, o trabalho de Silva et al. (2011) não informou o rendimento esperado para a condição proposta, tão pouco a utilizou em escala laboratorial de forma que permitisse concluir que o éster etílico, obtido nessas condições, atinge as especificações que permitem considerá-lo biodiesel [28].

De acordo com Baskar et al. (2016) os catalisadores podem ser agrupados em três grandes grupos: homogêneos, heterogêneos e enzimas [15]. A catálise homogênea alcalina foi a mais utilizada nos estudos analisados. Segundo Baskar et al. (2016) isso pode ser associado ao fato destes catalisadores requererem menos tempo de reação e condições de temperatura e pressão mais amenas [15]. Apesar dos catalisadores NaOH e KOH serem os mais utilizados, com rendimentos em rota metílica que chegam, respectivamente, a 86 e 92 %, os alcóxidos são mais eficientes para reações de transesterificação, atingindo em alguns casos rendimentos maiores que 98 % [9,15,20]. Entretanto, a grande desvantagem desses catalisadores está associada ao favorecimento de reações indesejadas de saponificação, mais comuns em biodiesel de rota etílica, onde o rendimento máximo não ultrapassa 85% [9,15,20,27]. Neste trabalho, o biodiesel de rota etílica será obtido exclusivamente utilizando catalisador homogêneo alcalino (etóxido de sódio) e por essa razão esta revisão não será expandida para os outros tipos de catalisadores. No entanto, a leitura

do artigo publicado por Baskar et al. (2016) e do livro *Biodiesel Science and Technology* (2010) é recomendada para o aprofundamento no tema [15,20].

Reações de transesterificação devem ser desenvolvidas em temperaturas entre 60 ºC e a temperatura de ebulição do álcool utilizado, uma vez que fora dessa condição processos de saponificação podem ser acelerados, o que indica que a condição teórica proposta por Silva et al. (2011), já discutida neste trabalho, não deve ser viável em escala industrial ou ainda laboratorial [20,25,28]. A velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura, no entanto, após atingir o equilíbrio da reação, que ocorre em torno de 30 minutos, essa velocidade deixa de sofrer influência da temperatura [25]. No trabalho desenvolvido por Aquino (2012) a etanólise do óleo de soja foi feita à 80ºC durante 30 minutos com agitação de 600 rpm, obtendo rendimento, como já relatado anteriormente, de aproximadamente 80%, o que corrobora os resultados reportados no artigo de revisão de Baskar et al. (2016) [9,15].

3.2.4. **Caracterização do biodiesel**

No Brasil as Leis 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e 12.490, de 16 de setembro de 2011, atribuem à ANP a competência por toda indústria de biocombustíveis, incluindo a responsabilidade por especificar a qualidade do biodiesel [29]. A Tabela 2, extraída da Resolução ANP 45/2014, detalha as especificações exigidas para o biodiesel no Brasil. A Tabela 2 ainda evidencia, em nota, que diversas normas referenciadas demandam validação para o biodiesel de rota de etílica. Ainda é importante salientar, que apesar de ser determinado pela ANP, o uso de algumas normas é claramente inapropriado, como é o caso do teor total de enxofre que não faz sentido ser analisado uma vez que o biodiesel, por ser de origem vegetal, é naturalmente livre de enxofre.

Tabela 2. Especificação do biodiesel de acordo com a Resolução ANP 45/2014

Característica	**Unidade**	**Limite**	**Método**		
			ABNT NBR	**ASTM D**	**EN/ISO**
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-

Tabela 2. Especificação do biodiesel de acordo com a Resolução ANP 45/2014

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20º C	kg/m^3	850 a 900	7148	1298	3675
			14065	2052	12185
Viscosidade cinemática a 40º C	mm^2/s	3,0 a 6,0	10441	445	3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	12937
Contaminação total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	ºC	100	14598	93	3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	20846
					20884
Sódio + potássio, máx.	mg/kg	5	15553	-	14108 (5)
			15554		14109 (5)
			15555		14538 (5)
			15556		
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	14538 (5)
			15556		
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	1553	4951	14107 (5)
					16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC, máx. (6)	-	1	14359	130	2160
Número de cetano	-	Anotar	-	613	5165
				6890 (8)	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	(9)	14747	6371	116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448	664	14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771	6584 (5)	14105 (5)
			15908 (5)		14106 (5)
Glicerol total, máx.	% massa	0,02	15771	6584 (5)	14105 (5)
			15908 (5)		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5)	6584 (5)	14105 (5)
			15344		
			15908 (5)		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5)	6584 (5)	14105 (5)
			15344		
			15908 (5)		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5)	6584 (5)	14105 (5)
			15344		
			15908 (5)		
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14110 (5)
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	14112 (5)
					15751 (5)

Notas:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

Tabela 2. Especificação do biodiesel de acordo com a Resolução ANP 45/2014

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

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

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II da Resolução ANP 45/2014. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19ºC. Para o estado de São Paulo esse limite máximo varia entre 8 e 12 ºC a depender da estação do ano.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 ºC terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1o de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)

Fonte: Adaptada da Resolução ANP 45/2014 [29].

A Resolução ANP 45/2014 não determina se o valor mínimo exigido para estabilidade de oxidação deve ser anterior ou posterior à aditivação do biodiesel com antioxidantes. No entanto, estudos têm demonstrado que este valor é impossível de ser atingido sem o uso de antioxidantes para biodieseis obtidos a partir da soja [9,10]. A norma ASTM D6751 de 2015, que estabelece a especificação do biodiesel em vigor nos EUA, determina que para qualquer biodiesel a estabilidade de oxidação mínima deve ser de 3 horas, salientando que esse valor pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada e que o uso de antioxidantes é recomendado [30]. A norma estabelecida pela ASTM D6751 para determinação da estabilidade oxidativa, a EN15751, assim como a EN14112 também demanda validação para os biodieseis de rota etílica. Os valores estabelecidos pela ASTM D6751 são mais coerentes com a realidade de produção do biodiesel do que estabelece a resolução brasileira.

A norma que determina as especificações do biodiesel dentro da União Europeia (UE), EN 14214, como relatado em diversos trabalhos, não consideram ésteres etílicos de ácidos graxos como sendo biodiesel [20,23,25]. No Anexo I, é

apresentada uma tabela comparativa entres especificações e métodos aceitos pelos EUA e UE.

3.2.4.1. Acidez total

A acidez total indica a quantidade de ácidos graxos livres no biodiesel [26,31]. Este parâmetro é muito eficiente para monitoramento da qualidade do biodiesel e predição do tempo de prateleira, uma vez que seu valor aumenta com a oxidação do biodiesel [31,32].

A acidez total da matéria-prima não deve ser superior a 2,0 mg KOH/g, de acordo com Sharma et al. (2008) citado por Aquino (2012) e Saluja et al. (2016) [9,31]. Caso esse valor seja ultrapassado, pode ocorrer a desativação do catalisador e ainda favorecer processos de saponificação e de formação de emulsão [9].

Para o combustível, a ANP estabelece as normas NBR 14.448, ASTM D664 e EN 14104, como formas de avaliar quantitativamente a acidez total [29]. Os EUA também recomendam a ASTM D 664, enquanto a UE estabelece a norma EN 14104 como ideal [14,30]. Em todos os casos, o limite máximo aceito é de 0,5 mg KOH/g [14,29,30]. Em linhas gerais, todos os métodos envolvem a titulação alcalina do biodiesel. A norma ASTM D664 exige que seja utilizado um titulador potenciométrico automático, em virtude da baixa acidez e da solubilidade do biodiesel [32].

Os estudos de Yusoff et al. (2014) e de Paul et al. (2017) demonstraram que a acidez total do biodiesel de soja rota etílica é superior ao biodiesel de soja de rota metílica [25,26]. No entanto, o trabalho desenvolvido por Fazal et al. (2010), citado por Arenas (2014) concluiu que a acidez total não está diretamente relacionada com a corrosividade do biodiesel, logo não é esperado que o biodiesel de rota etílica seja mais agressivo do que o de rota metílica [10].

3.2.4.2. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é uma das características mais estudadas e revisadas a respeito do biodiesel. De acordo com Wesbrook (2003), referenciado por Saluja et al. (2016), a “estabilidade é a habilidade do biodiesel de resistir física e quimicamente às mudanças causadas pela interação com o ambiente” [31]. Esta propriedade está diretamente relacionada com a estrutura química dos ácidos graxos, concentração de

oxigênio e água, temperatura, incidência de luz, presença de contaminantes e antioxidantes [6,26]. Em linhas gerais, quanto maior for a incidência de luz, a concentração de água, oxigênio e contaminantes e, ainda, quanto maior for a temperatura, mais rápida será a degradação do biodiesel [33]. Na ausência de inibidores de corrosão e antioxidantes, a corrosividade do biodiesel oxidado é, comumente, maior do que a de biodiesel não oxidado.

A ANP, UE e EUA definiram o uso da norma EN 14112 para determinação do tempo de indução, muito embora cada uma tenha adotado um limite mínimo diferente, 8, 6 e 3 horas, respectivamente [14,29,30]. A metodologia estabelecida pela norma consiste em manter uma amostra de biodiesel em um sistema fechado com temperatura igual à 110 ºC, sob borbulhamento contínuo e controlado de ar [34]. A mistura do vapor liberado pela oxidação da amostra e de ar é borbulhado em um volume fixo de água, onde se encontram mergulhados os eletrodos de um condutívimetro [34]. A condutividade é plotada em função do tempo de análise até que seja verificado um aumento abrupto desta [34]. O tempo “t”, no qual o aumento abrupto ocorreu, é chamado de tempo de indução e é o valor que deve ser reportado [34].

É importante ressaltar que o uso de misturas de matérias-primas é recomendado industrialmente para valorizar a qualidade do biodiesel obtido, fazendo com que ele atinja os padrões de qualidade requeridos para comercialização [20]. O estudo desenvolvido por Serqueira et al. (2014) demonstrou que a mistura de biodiesel de baixa estabilidade oxidativa com um de melhor desempenho, eleva a estabilidade oxidativa do produto da mistura [35]. O estudo ainda demonstrou que a presença de antioxidantes na matéria-prima, eleva a estabilidade oxidativa do biodiesel sintetizado [35].

Neste trabalho, a estabilidade oxidativa será utilizada exclusivamente como parâmetro de qualidade para avaliar a condição de uso do biodiesel dopado ou não com os inibidores de corrosão que serão utilizados. Por esse motivo, apesar de ter sido parâmetro medido para o desenvolvimento deste estudo, não aprofundaremos a teoria que envolve os aspectos referentes à estabilidade oxidativa. Logo, discutiremos nesta revisão apenas os resultados de trabalhos onde a estabilidade oxidativa foi método utilizado para embasar estudos que objetivaram a avaliação da corrosividade do biodiesel.

O estudo desenvolvido por Almeida et al. (2011) investigou a estabilidade oxidativa e o caráter corrosivo do biodiesel de óleo residual rota metílica dopado com

terc-butil-hidroquinona (TBHQ) frente ao cobre [36]. Os testes de imersão foram desenvolvidos utilizando a norma ASTM G31. Os resultados de Almeida et al. (2011) demonstram que no tempo zero, o tempo de indução é aumentado significativamente de 6,4 para 24,0 horas [36]. No entanto, após 20 minutos de exposição ao cobre, os valores de tempo de indução do biodiesel puro e dopado praticamente se igualam [36]. Apesar da drástica queda no curto espaço de tempo, a presença de íons de cobre, no biodiesel só foi detectável a partir da amostra coletada após 96 horas de imersão. Segundo Almeida et al. (2011), a partir dos resultados da análise de íons de cobre por *ion trap–time-of-flight mass spectroscopy* (*IT-TOF-MS)*, a queda abrupta da estabilidade oxidativa ocorreu em virtude da queda da concentração de TBHQ disponível na solução, que foi adsorvido na superfície do cobre e por isso foi responsável por retardar o processo de corrosão, que só passou a ser significativo a partir de 96 horas de imersão [36]. O estudo de Almeida et al. (2011) conclui que o TBHQ atuou como inibidor de corrosão para o cobre, através da formação de um filme protetor na superfície do metal [36].

Outro estudo muito similar ao de Almeida et al. (2011) foi desenvolvido por Fernandes et al. (2013) investigando dessa vez a estabilidade oxidativa e o caráter corrosivo do biodiesel de óleo soja de rota metílica dopado com TBHQ frente ao aço carbono e ao aço galvanizado [36,37]. Assim como no estudo referido no parágrafo anterior, a norma utilizada para o teste de imersão foi a ASTM G31. Avaliando os dados de análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-MS) é possível verificar que a concentração de TBHQ para os dois sistemas avaliados cai abruptamente no 3º dia de imersão, mantendo-se constante após esse período, sendo a queda mais expressiva para o aço carbono [36]. A estabilidade oxidativa fica praticamente inalterada para os biodieseis puros e dopados com TBHQ [36]. Tanto o aço carbono quanto o galvanizado apresentaram baixa taxa de corrosão frente ao biodiesel puro [36]. A presença de TBHQ reduziu a taxa de corrosão do zinco presente no aço galvanizado e, para ambos os sistemas, até o 56º dia, conseguiu manter o biodiesel com tempo de indução superior a 6 horas [36].

O estudo de Aquino et al. (2012) concluiu também que a presença de íons de Cu^{+2} e Zn^{+2} catalisam a degradação do biodiesel de soja rota etílica puro [9]. O trabalho ainda destaca que a concentração de oxigênio exerce papel fundamental na dissolução ou corrosão do metal em biodiesel, em elevadas temperaturas [9].

3.2.4.3. Viscosidade

De forma análoga ao discutido para a acidez total, a viscosidade também é um parâmetro de qualidade muito eficiente para monitoramento do biodiesel e para predição do tempo de prateleira, uma vez que seu valor também aumenta com a oxidação do biodiesel [31,38,39]. A viscosidade cinemática também aumenta de acordo com o tamanho e insaturação das cadeias dos ésteres graxos, ou seja, de forma análoga ao discutido para estabilidade oxidativa é esperado que o biodiesel de rota etílica apresente uma viscosidade mais elevada do que o de rota metílica [40].

No estudo desenvolvido por Paul et al. (2017) o biodiesel de soja de rota etílica apresentou uma viscosidade cinemática levemente superior à viscosidade do biodiesel de rota metílica, como era esperado [26]. De acordo com Lobo et al. (2009), citado por Aquino (2012) a presença de impurezas e sabões residuais também pode aumentar a viscosidade [9].

A ANP estabelece que a viscosidade cinemática seja determinada pela norma NBR 10441, ASTM D445, ou ainda através da norma EN 3104 [29]. A viscosidade a 40ºC deve apresentar valor entre 3,0 e 6,0 mm^2/s para ser considerada aceitável. A regulamentação europeia estabelece uma faixa menor que vai de 3,5 a 5,0 mm^2/s, muito provavelmente em decorrência da maior variação térmica ao qual o biodiesel está submetido [14].

3.2.4.4. Técnicas analíticas clássicas

O uso de técnicas físico-químicas clássicas como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrier (IV), cromatografia gasosa (CG), GC-MS, espectroscopia Raman, espectroscopia de ressonância nuclear atômica (NMR), *inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry*, entre outras, são amplamente utilizadas para o monitoramento da reação de transesterificação, caracterização quantitativa e qualitativa do biodiesel produzido e para investigação de mudanças na sua composição.

A CG é comumente utilizada para determinação de glicerina, mono e diglicerídeos, concentração de metanol e etanol e determinação de ésteres totais por normas nacionais e internacionais, como as NBRs 15342, 15343, 15764, 15908 e a ASTM D6584, conforme descrito na Resolução ANP 45/2014 [29].

A espectroscopia Raman e a IV foram utilizadas para monitoramento de reação de transesterificação, determinação de contaminantes e estado oxidativo do biodiesel [9,15,17,33,41,42]. A Tabela 3, segundo Aquino (2012), apresenta as principais bandas de absorção na faixa do IV para biodiesel. Ainda, observa-se que NMR também é utilizada para o monitoramento e quantificação da conversão de óleo vegetal em biodiesel [15,19,42].

Tabela 3. Bandas de absorção na faixa do infravermelho caraterísticas de biodiesel

Número de onda da banda (cm^{-1})	**Atribuição do grupo à banda**
800-800	Estiramento de OH (CH_2-OH))
1100-1200	Estiramento de C-O (éster)
1600-1670	Estiramento de 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

Fonte: Aquino, (2012) [9].

3.3. CORROSIVIDADE DO BIODIESEL FRENTE AOS METAIS

3.3.1. **Técnicas para avaliação da resistência à corrosão**

3.3.1.1. Técnica gravimétrica associada a estudos morfológicos

Nos estudos, que objetivam a avaliação da corrosividade e/ou eficiência de inibidores de corrosão para o biodiesel, é comum o uso da técnica gravimétrica associada a estudos morfológicos e/ou físico-químicos [17,43–47]. Em especial, para os ensaios de perda de massa, as normas ASTM G1, ASTM G31 e ASTM G32, foram utilizadas para diversos metais [6,9,48,49].

No entanto, a quantidade de trabalhos que utiliza de procedimentos não normatizados ainda é elevada, possivelmente pelo fato da ASTM D130 (*Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test)*, norma exigida pela ANP e EUA, restringir a avaliação da corrosão frente ao cobre, o que em hipótese nenhuma reflete o comportamento corrosivo em relação aos demais metais [50]. Ainda é importante salientar que, o biodiesel sendo livre de enxofre, não

poderia ser analisado por esta norma, uma vez que ela define que o mecanismo de ataque ao metal é coordenado pela presença do enxofre.

Quanto aos estudos morfológicos, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstrou ser a técnica mais utilizada [17,43–47]. Outras técnicas como microscopia ótica e microscopia de força atômica também auxiliam o estudo morfológico [6,9]. Dentre as análises de caracterização físico-química utilizadas destacam-se análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), normalmente associada ao MEV, e de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV) [17,46,51–53]. As técnicas gravimétricas em conjunto com as análises físico-químicas, comprovaram ser eficazes para o estudo do comportamento corrosivo entre o substrato metálico e o meio.

Dentre os metais mais utilizados destacam-se em volume de trabalhos publicados, o cobre, seguido de ferro e suas ligas, com destaque para o aço carbono, e o alumínio. Mesmo variando a matéria-prima do biodiesel, o cobre demonstrou ser o metal mais sensível ao ataque [33,45,54,55]. Já o alumínio apresentou uma baixa taxa de corrosão e, também, catalisou mais lentamente as mudanças das propriedades do biodiesel como acidez total, viscosidade, entre outras [33,45,54,55]. Embora a corrosão no aço inoxidável não seja acentuada, sua presença aumenta a cinética da degradação do meio [54,55]. O zinco e o latão, por sua vez, também apresentaram elevadas velocidades de corrosão frente ao biodiesel de soja rota etílica [33].

O mecanismo de corrosão de metais no biodiesel ainda não é completamente entendido. No entanto sabe-se que, analogamente à estabilidade oxidativa, quanto maior for a incidência de luz, a concentração de água, oxigênio, microrganismos e outros contaminantes e, ainda, quanto maior for a temperatura mais agressivo será o ataque provocado pelo biodiesel [6,33].

3.3.1.2. Técnicas eletroquímicas

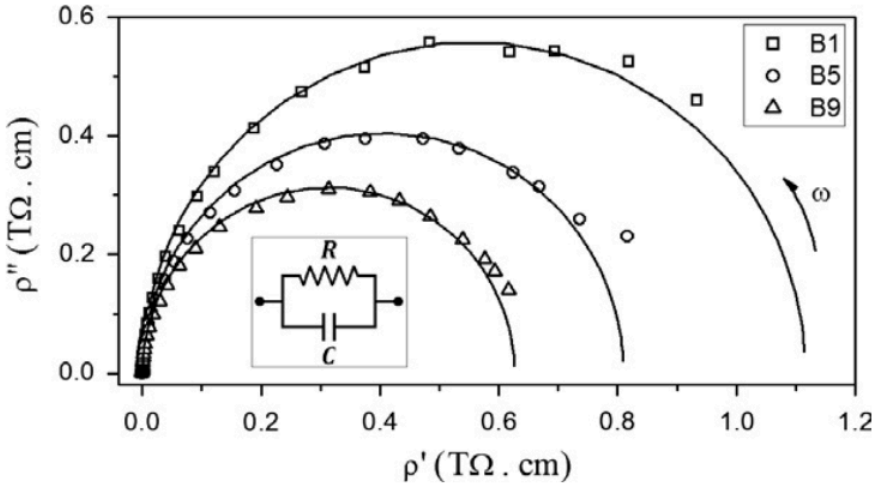
3.3.1.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Estudos teóricos e laboratoriais utilizando ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliação da corrosividade e/ou eficiência de inibidores de corrosão frente ao biodiesel tem se tornado mais frequentes [56–60]. Esta técnica também tem demonstrado um grande sucesso na caracterização e

quantificação de espécies presentes no biodiesel através da correlação das constantes dielétricas do meio com propriedades químicas e/ou físico-químicas conhecidas [61,62]. O uso de microeletrodos (MEs) se destaca por apresentar um novo cenário aos estudos com biodiesel, demonstrando ser uma técnica promissora tanto para a avaliação da qualidade do biodiesel quanto para avaliação da corrosividade frente a diferentes metais [10].

O estudo publicado por Souza et al. (2013) concluiu usando macro eletrodo de aço inoxidável que o uso da EIE para determinação da concentração de biodiesel em diesel é eficaz, sendo o aumento da concentração de biodiesel em diesel associado à redução do arco capacitivo, como ilustra a Figura 4 [61]. Em EIE a redução do arco capacitivo é comumente relacionada a uma maior agressividade do meio, o que permite concluir que o estudo desenvolvido por Souza et al. (2013) corrobora com as análises gravimétricas publicadas por Norouze et al. (2012) e por Chandran et al. (2016) [47,49]. Ambos concluíram que o aumento da concentração de biodiesel em diesel torna o meio mais agressivo aos metais estudados [47,49].

Figura 4. Espectro de impedância apresentado em termos e ρ" versus ρ' plotado no plano dos números complexos, obtidos a partir das amostras de B1 (diesel com 1% de biodiesel), B5 (diesel com 5% de biodiesel) e B9 (diesel com 9% de biodiesel) para aço inoxidável. Resultados foram ajustados utilizando o modelo modificado de Debye

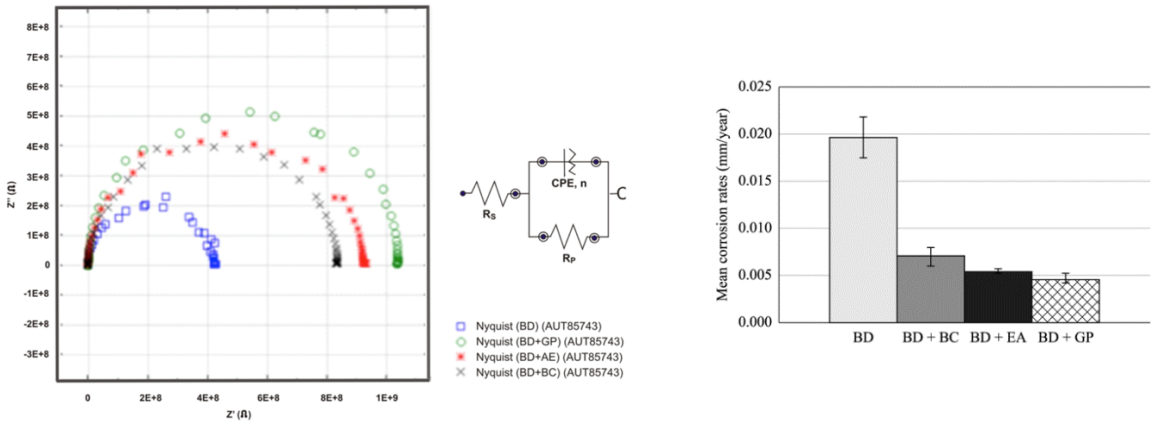


Fonte: Souza et al. (2013, p. 706) [61].

Resultados de EIE em estudo envolvendo uso de inibidores de corrosão para o biodiesel, também corroboraram com o comumente publicado para análises em meios pouco resistivos, em que o aumento do arco capacitivo é associado a maior eficiência do inibidor de corrosão. Santana et al. (2015) testaram o desempenho de três substâncias naturais como inibidores de corrosão para o aço carbono SAE-1018 em B100 por ensaios gravimétricos e de EIE, caracterizando por MEV os corpos de prova

antes e depois das análises [58]. Os resultados obtidos, ilustrados na Figura 5, não divergiram entre as diferentes técnicas, sendo a corrosividade dos biodieseis dopados inferior ao do biodiesel puro [58]. Entre as substâncias testadas o melhor desempenho foi o do beta-caroteno (BC), seguido pelo ácido esteárico (EA) e do propil galato (GP) [58]. Ainda referente a esse circuito, o *chi*-quadrado obtido pelos autores é da ordem de 10^{-2}, muito superior ao considerável como razoável que deve ser da ordem de 10^{-4}, o que deixa o estudo um pouco desacreditado [63].

Figura 5. (Esquerda) Espectro de impedância apresentado em termos e z" versus z' plotado no plano dos números complexos, obtidos a partir da amostra de biodiesel puro e das amostras dopadas com os inibidores de corrosão para o aço carbono SAE-1018. (Direita) Taxa de corrosão determinada a partir dos testes de imersão



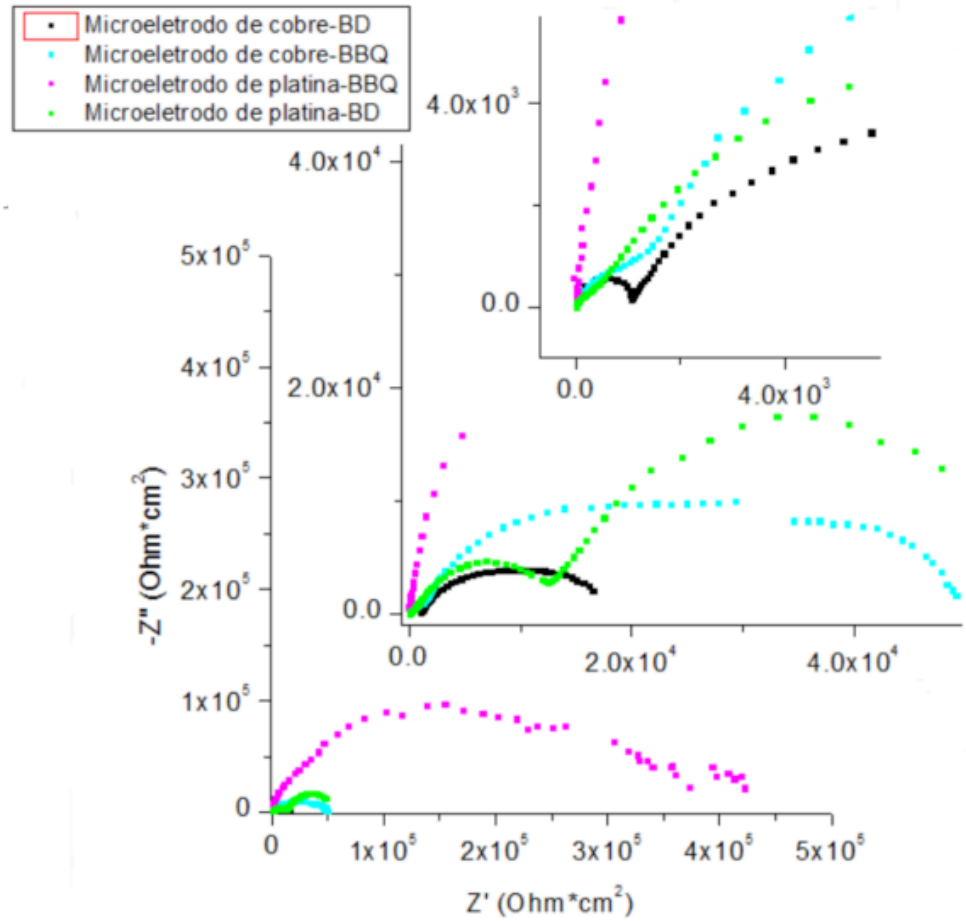
Fonte: Santana (2015, p. 166, 168) [58].

Numa linha contrária aos resultados e comparações feitas acima, há trabalhos que apresentam consistência dentro das variáveis avaliadas, mas que por não desenvolverem e por desconsiderarem os ensaios gravimétricos disponíveis na literatura chegaram a conclusões equívocadas. Como é o caso do trabalho publicado por Rocabruno-Valdés (2018), onde os autores concluíram a partir de ajuste com circuitos equivalentes feitos para os resultados de EIE que o biodiesel é mais agressivo frente ao aço carbono e no aço inoxidável do que ao cobre, o que vai de encontro com todos os trabalhos que estudaram a corrosão desses metais em biodiesel [53,54,64–66].

Há, ainda, muitos autores, mais prudentes, que constataram que os resultados de EIE em diversos casos não corroboram com as análises gravimétricas. Nestes trabalhos, o arco capacitivo, normalmente único, comum nos resultados obtidos para biodiesel é associado às propriedades dielétricas do meio e não a fenômenos interfaciais metal/biodiesel com exceção ao estudo desenvolvido por Arenas (2014) envolvendo uso de microeletrodos e seus arranjos [10,33,56,57,67].

O estudo desenvolvido por Arenas (2014) utilizando microeletrodos clássicos e arranjo de microeletrodos, reforça a linha que associa o primeiro arco capacitivo às propriedades dielétricas. Os espectros de EIE, obtidos por Arenas (2014) apresentaram mais de um arco capacitivo podendo o segundo arco ser associado à resposta da interface metal/biodiesel, a Figura 6 ilustra um dos resultados obtidos [10].

Figura 6. Diagramas de Nyquist para os microeletrodos clássicos de cobre e platina, empregando o biodiesel em bom estado (BBQ) e degradado (BD) com zoom na região de alta frequência



Fonte: Arenas (2014, p. 131) [10].

A falta de consenso sobre o comportamento eletroquímico do biodiesel fomentou o desenvolvimento deste trabalho, que estuda através de medidas eletroquímicas com macro e microeletrodos o comportamento do biodiesel puro e dopado com inibidores de corrosão. A comparação dos resultados eletroquímicos e gravimétricos indicará qual das duas vertentes é a mais plausível para estudos com biodiesel.

Ainda, é importante destacar que alguns autores têm realizados estudos utilizando a água resultante da lavagem do biodiesel para o desenvolvimento de estudos de corrosão, associando de maneira equivocada os fenômenos observados

para estes meios com o esperado para o biodiesel [68,69]. No trabalho de desenvolvido por Roman (2016) é proposto um método para extração de um meio iônico aquoso que segundo os autores seria o responsável pelo processo de corrosão no biodiesel [68]. O processo proposto consiste na adição de 50 mL de água em 100 mL de biodiesel, agitado por 10 minutos e separados após 20 horas de decantação [68]. Este processo é muito similar ao utilizado durante as etapas de purificação do biodiesel e não seriam, de maneira alguma, capazes de extrair as espécies responsáveis por coordenar o processo corrosivo no biodiesel. Se esta hipótese fosse verdadeira, o biodiesel após a purificação não seria corrosivo frente a metais o que seria uma inverdade. Esta hipótese ainda desconsidera a possível participação de espécies apolares no processo corrosivo, que não são extraídas em simples etapa de lavagem. Em 2018 os mesmos autores publicaram um novo trabalho utilizando o mesmo processo para estudar a corrosão de ligas de alumínio e cobre [69]. Destaca-se que em ambos os trabalhos os circuitos equivalentes ajustaram a resistência da solução para valores inferiores a 100 $\Omega \cdot cm^2$, indicando que o meio utilizado pelos autores é mais agressivo que uma solução NaCl 0,1 mol/L e evidenciando a falta de coerência desses estudos [68,69].

3.3.1.2.2. Microeletrodos (MEs) e suas aplicações

3.3.1.2.2.1. Definição

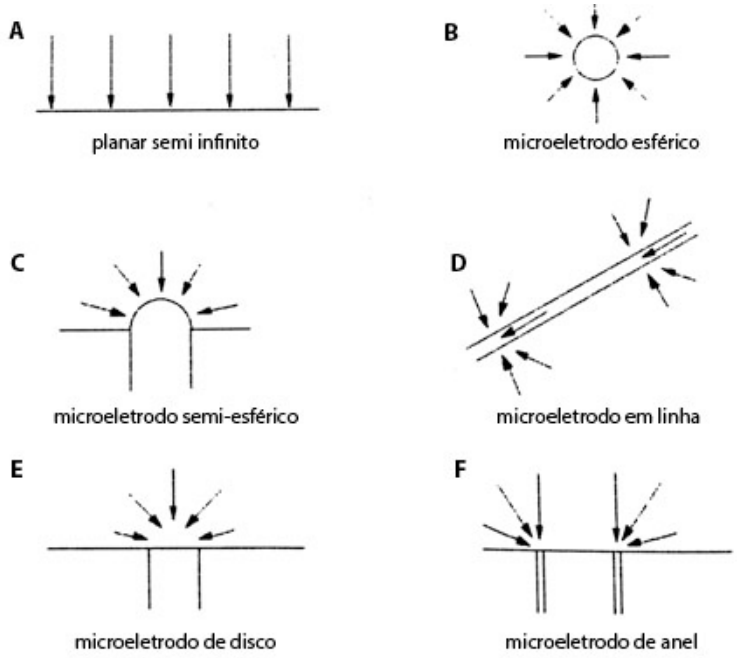
Microeletrodos (MEs) são eletrodos que apresentam dimensões iguais ou inferiores a dezenas de micrômetros [70,71]. Apesar de comum, o uso da termologia ultramicroeletrodos (UMEs) como subclassificação de ME não é recomendado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, o que pode justificar o fato de não haver um consenso, nas publicações avaliadas neste trabalho, sobre a faixa de diâmetros a partir da qual essa subclassificação se aplicaria [70–76].

3.3.1.2.2.2. Classificação

MEs são comumente classificados quanto a seu tipo, geometria da camada de difusão e arranjo – quando aplicável. Os MEs mais comuns são os: esférico, semiesférico, disco, anel e linha [73,74,77]. Já a camada de difusão pode ser

classificada como esférica, linear ou cilíndrica, mais à frente entenderemos que a geometria da camada de difusão é uma consequência do tipo ME e que esta geometria interfere diretamente na velocidade com que as reações acontecem na superfície da interfase metal/meio [73]. A Figura 7 ilustra os tipos de ME e suas camadas de difusão comparando-as ao formato e camada difusional referente a um eletrodo convencional.

Figura 7. Camadas de difusão para macro (MA) (A) e ME (B-F)



Fonte: Adaptado de Motenegro et al. (1990, p. 4) [73].

Um dos benefícios do uso de arranjos de ME é a amplificação da corrente medida, elevando-a a faixas dentro dos limites de detecção dos potenciostatos comerciais [75]. Genericamente, estes arranjos podem ser classificados quanto à sua distribuição e função. No entanto, não iremos aprofundar esses tópicos neste estudo, uma vez que Arenas(2014) concluiu que no biodiesel a amplificação da corrente obtida através do uso destes arranjos não contribuem de forma a justificar a sua aplicação [10].

3.3.1.2.2.3. Propriedades dos microelétrodos (MEs)

3.3.1.2.2.3.1. Transporte de massa e camada de difusão

Genericamente, transferência de massa é o movimento de matéria de um local para outro em um determinado meio. Na eletroquímica, a velocidade com que as

reações acontecem é influenciada diretamente pela forma como esse movimento de massa se dá próximo à superfície do eletrodo [76,77]. Portanto, é importante diferenciar as formas pelas quais essa transferência ocorre, são elas: migração; convecção e difusão.

Na migração, o movimento de carga se dá pela ação de um campo elétrico, enquanto na convecção a força motriz deste movimento decorre da diferença de densidade ou de regime de fluxo na região (estagnado, laminar ou turbulento) [76]. Já na difusão, este movimento é função da existência de gradiente de concentração [76]. As três formas ocorrem simultaneamente em um sistema eletroquímico, muito embora seja comum a existência de uma forma predominante [71,76,77]. É importante salientar que os efeitos da migração são comumente desconsiderados tendo em vista que o efeito do campo elétrico é limitado a distâncias muito pequenas do eletrodo [77].

Em ME, o transporte de massa é controlado predominantemente por difusão; para entendermos melhor o porquê vamos compará-lo com um macroeletrodo (MA) [71,75–79]. Em um eletrodo de disco de raio infinito (MA) os efeitos das bordas são minimizados pelo tamanho do corpo do eletrodo e por isso a camada de difusão é considerada planar semi-infinita (Figura 7-A). No entanto, à medida que este raio, é reduzido o efeito das bordas deixa de ser desprezível fazendo com o que o fluxo de massa, antes quase que exclusivamente perpendicular, passe a ocorrer também paralelamente ao disco, ou seja, temos a formação de uma camada difusiva compatível com o modelo semiesférico (Figura 7-C) [70,79]. Sendo assim, quanto menor o raio do disco maior será a camada difusiva formada e consequentemente menor será a densidade de corrente (I_l) [73,79]. Esta camada cresce significativamente até atingir o estado estacionário, onde a I_l passa ser função exclusiva do tamanho do eletrodo e onde os efeitos da convecção passam a ser desprezíveis. Analogamente, para as demais geometrias, associa-se que em áreas muito pequenas a camada de difusão, assim como a velocidade das reações no estado estacionário também estão relacionadas diretamente com a geometria do ME.

Matematicamente a difusão pode ser descrita pela segunda lei de Fick em coordenadas cilíndricas, quando aplicável com coordenada normal, de acordo com a geometria do eletrodo [79].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \text{Equação 1}$$

Difusão planar

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right)$$ Equação 2

Difusão em um eletrodo esférico

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right)$$ Equação 3

Difusão em um eletrodo cilíndrico

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$$ Equação 4

Difusão em um eletrodo de disco

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)$$ Equação 5

Difusão em um eletrodo de linha

onde r (coordenada radial) é a distância do centro da esfera/disco/linha até a borda, t é o tempo, D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa, z é a posição vertical (coordenada normal), c é a concentração como função de r, z, e do tempo [73,79].

De acordo com Montenegro et al. (1991), desenvolvendo a Equação 4, referente ao ME objeto de estudo deste trabalho, por técnicas de transformada de Laplace deduzimos que a densidade de corrente em um disco é dada por:

$$I_l = \frac{4nFDc^*}{\pi r_0} + \frac{nFD^{1/2}c^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$ Equação 6

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday, c^* é a concentração da espécie eletroativa e r_0 é o raio do disco [73]. Como discutimos, anteriormente nesta seção, ao atingir o estado estacionário, a densidade de corrente estabiliza, deixando de ser função do tempo, e por isso podemos simplificar a Equação 6 em:

$$I_l = \frac{4nFDc^*}{\pi r_0}$$ Equação 7

Normalizando essa equação em relação à área do ME, teremos que:

$$i_l = 4nFDc^* r_0$$ Equação 8

Logo, aplicando a Equação 8 em um sistema estacionário onde c^*, D e r_0 são conhecidos é possível determinar o número de elétrons envolvidos na reação. É importante salientar que é recomendado que todos os estudos com MEs sejam desenvolvidos no estado estacionário, normalmente atingido em milissegundos para

MEs com diâmetros inferiores a 0,5 μm [73,79,80]. Portanto, para o ME de 25 μm é esperado que o estado estacionário seja atingido em poucos segundos.

3.3.1.2.2.3.2. Efeito iR *drop* ou queda ôhmica

Em um sistema eletroquímico a queda ôhmica é representada pela diferença ou perda indesejada de potencial entre dois eletrodos. Na macro-eletroquímica o uso de sistemas com três eletrodos ou compensação eletrônica é comumente utilizado na correção dessa diferença e, consequentemente, mitiga a distorção nos dados em virtude deste fenômeno [73,79,81]. Nesse sistema, a diferença entre o potencial medido no eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER) é utilizado como parâmetro para fazer essas correções, sendo o potencial real calculado pela Equação 9, que obedece a lei de Ohm [81].

$$E_{real} = E_{aplicado} - \Delta E_{iRdrop} = E_{aplicado} - iR \qquad \text{Equação 9}$$

onde, ΔE_{iRdrop} é o potencial referente à queda ôhmica e R é a resistência não compensada.

Para ME de disco, a resistência R é diretamente proporcional ao raio do eletrodo (r_0), como descreve a equação abaixo [73]:

$$RC \propto r_0 \qquad \text{Equação 10}$$

onde, C é a condutividade da solução em $S \cdot cm^{-1}$.

Logo, associando a Equação 9 com a Equação 10 podemos perceber que, matematicamente, quanto menor o raio do eletrodo menor a queda ôhmica em sistemas que utilizam ME. Experimentalmente, se verificou que, ainda que em meios orgânicos muito resistivos, no estado estacionário e em processos controlados exclusivamente por difusão, a queda ôhmica atinge valores tão baixos que é considerada inexistente [71,73,75,79,82,83]. É importante salientar que em sistemas com baixo volume de eletrólito, o efeito do transporte de massa por migração pode deixar de ser desprezível e se somar ao efeito de difusão [79,80,82]. Este fenômeno pode criar a falsa impressão de que existe queda ôhmica em sistemas passiveis à variação de distância entre o eletrodo de trabalho (ET) e o CE. Portanto, é necessário identificar a distância mínima entre os eletrodos para assegurar que o transporte de

massa do sistema ocorra exclusivamente por difusão. Ou seja, a distância entre os eletrodos deve ser pequena, mas nem tanto, para evitar o transporte de massa por migração.

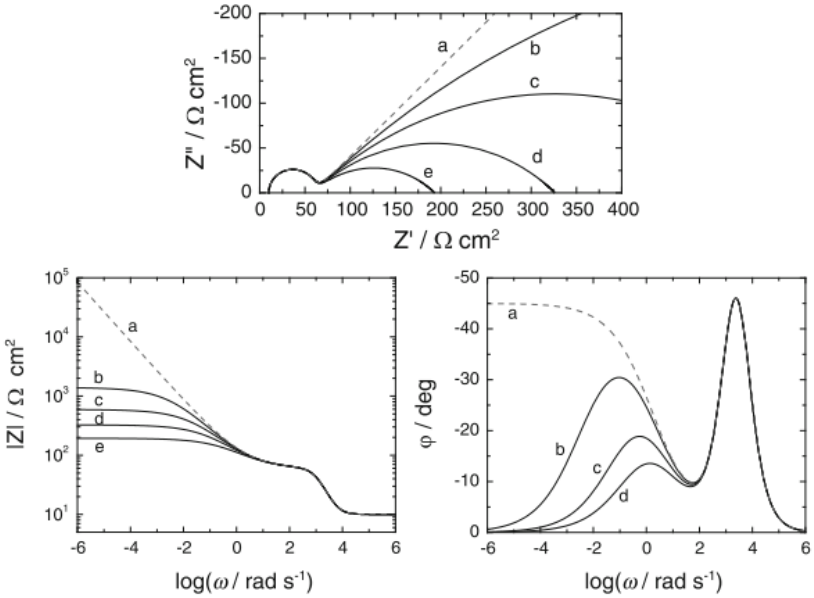
3.3.1.2.2.3.3. Impedância de Warburg

Segundo Lasia (2014), de maneira genérica, a impedância de Warburg pode ser associada a difusão não uniforme ou sob diferentes caminhos de espécies químicas em um sistema eletroquímico [84]. Este fenômeno sofre interferência direta da geometria do eletrodo e, portanto, se manifestará de maneiras diferentes para os diferentes tipos de camada difusiva [73,84]. Para uma camada semi-infinita linear, por exemplo, a impedância de Warburg tenderá ao infinito ($\hat{Z}_W \longrightarrow \infty$) com redução da frequência ($\omega \longrightarrow 0$) [84]. No entanto, para uma camada semi-infinita esférica, observada em eletrodos circulares, a impedância tenderá à uma constante real com o aumento da frequência [84]. A Equação 11 descreve a impedância de Warburg para uma camada difusiva esférica.

$$\hat{Z}_W = \frac{1}{(j\omega)^n \frac{1}{\sigma'} + \frac{1}{\sigma' r_0 / \sqrt{D}}} \qquad \text{Equação 11}$$

Onde, r_0 é o raio do eletrodo, D é o coeficiente de difusão do meio e n=0,5 [84]. A Figura 8 ilustra o efeito da redução da área do eletrodo na impedância de Warburg obtida para estes sistemas variando o raio do eletrodo.

Figura 8. Diagrama de Nyquist para difusão semi-infinita esférica; r_0: (a) ∞ camada semi-infinita esférica, (b) 0,005, (c) 0,01, (d) 0,02, (e) 0,05 cm; Rs= 10 Ω·cm^2; Rct= 50 Ω·cm^2, Cdl= 20 μF·cm^{-2}, Ci= 2 mM, Di= 10-5 cm^2·s^{-1}



Fonte: Lasia (2014, p. 111) [84]

Segundo Lasia (2014), este tipo de camada pode ser representado pela associação em paralelo de um resistor com um elemento de fase constante deste que n (expoente na Equação 11) seja igual 0,5 [84]. Ainda, Lasia (2014) observa que o circuito para ME pode ser ajustado segundo o mesmo modelo com $n \approx 0{,}5$, no entanto, a aproximação não é perfeita [84].

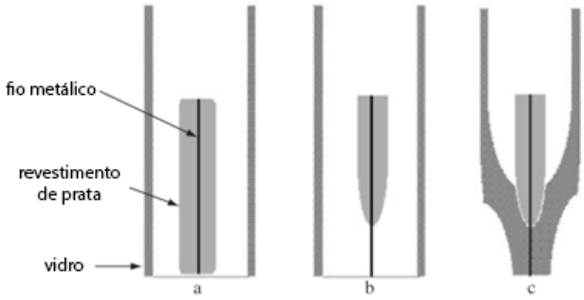
3.3.1.2.2.4. Construção de ME

As formas de se obter um ME variam de acordo com o tipo de ME desejado. Portanto, neste tópico iremos focar nas formas de construção de ME de disco, objeto de estudo deste trabalho. Para obter um ME de diâmetro superior a 5 μm, o método mais difundido envolve a selagem do fio com o qual se deseja obter um ME, em um vidro capilar de borossilicato com auxílio de uma fonte de calor, normalmente, uma resistência elétrica [75]. O contato elétrico do ME é feito utilizando cola de prata, solda de índio, estanho ou, ainda, cola epóxi condutora e um fio de cobre ou de níquel-cromo [10,85]. As etapas de limpeza do capilar, anteriores a selagem, são imprescindíveis para garantir uma boa selagem e evitar a contaminação por impurezas que possam estar aderidas à superfície do capilar [75,86]. Em seguida, o eletrodo é submetido à etapa de polimento [75,86]. Esta etapa visa assegurar que a

superfície esteja perfeitamente lisa e sem qualquer anomalia no metal exposto que possa levar a obtenção de resultados não confiáveis.

A fabricação de ME com diâmetros inferiores a 5 μm pode ser feita, ou pelo uso de fios recobertos por prata, ou pelo emprego de um *pipette puller* comercial [75]. No primeiro caso, o fio recoberto de prata é colocado dentro de um capilar de borossilicato e em seguida a sua extremidade é submetida a uma abrasão química capaz de expor o metal recoberto de dimensões ultramicroscópicas [75]. Posteriormente o conjunto é lavado, seco e submetido às etapas de selagem e polimento como já descrito anteriormente nesta seção. A Figura 9 ilustra as principais etapas do processo aqui descrito.

Figura 9. Esquema do procedimento para obtenção de ME a partir de um fio recoberto por prata. (a) o fio é inserido em um capilar. (b) o revestimento de prata é removido através de um ataque químico (c) após a selagem e o polimento



Fonte: Adaptado de Foster et al. (2007, p. 198) [75]

A obtenção de ME com o auxílio de um *pipette puller* comercial difere das demais técnicas aqui descritas por permitir a obtenção de eletrodos em escala nanométricas através de ciclos sequenciados de aquecimento, alongamento e resfriamento [75,85]. Nesse sistema, um fio é inserido em um capilar, em seguida esse conjunto é levado ao *puller* que, de acordo com a programação do operador, irá desenvolver ciclos controlados de aquecimento, alongamentos e resfriamento capazes de reduzir drasticamente o diâmetro do fio e simultaneamente selá-lo ao capilar [75,85]. No fim do procedimento, o conjunto capilar e fio se rompem, resultando em 2 MEs cujas dimensões são função do procedimento adotado [75]. O polimento desses eletrodos deve ser feito cuidadosamente, uma vez que estes MEs são mais frágeis e menos robustos do que os obtidos nos procedimentos anteriormente citados. Apesar de mais frágeis, estes MEs permitem o desenvolvimento de análises eletroquímicas em níveis intracelulares in vivo e, portanto, são amplamente utilizados em estudos voltados à área biológica, assim como o desenvolvimento de estudos

localizados de corrosão através de técnicas de microscopia eletroquímica de varredura [85,87].

3.3.1.2.2.5. Caracterização dos microeletrodos (MEs)

A caracterização é uma etapa mandatória para assegurar que o ME obtido está em condições próprias de uso, podendo se dar através de análises eletroquímicas, microscópicas e físico-químicas. Entre as técnicas identificadas se destacou o emprego de análises de voltametria cíclica (VC), microscopia ótica (MO) e MEV associada a EDX.

Técnicas de microscopia são largamente utilizadas para determinação da área, assim como possíveis anomalias ou micro danos na estrutura do ME, assegurando que o ME está em bom estado físico para ser utilizado nos ensaios eletroquímicos [10,75,86,88,89]. As técnicas de MO e MEV associada a EDX não serão detalhadas neste trabalho, uma vez que ambas já são largamente utilizadas no mundo científico. No entanto, recomenda-se a leitura dos seguintes livros caso haja interesse em se aprofundar nas referidas técnicas: *Electron Microscopy* (1997) [90]; *Low voltage Electron Microscopy* (2012) [91]; *Optics in Instruments* (2013) [92].

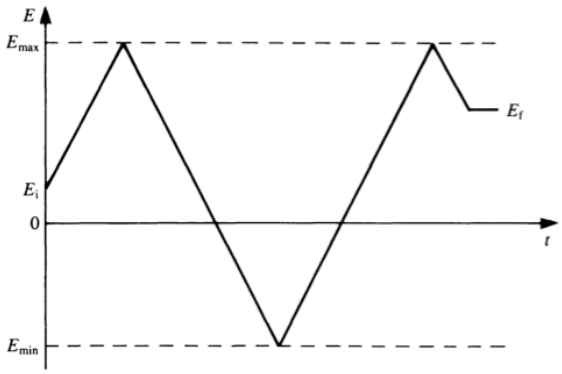
3.3.1.2.2.5.1. Medidas eletroquímicas

3.3.1.2.2.5.1.1. Voltametria cíclica (VC)

A VC é amplamente utilizada para caracterização de sistemas eletroquímicos por permitir tanto a elucidação de mecanismos de reação, quanto o desenvolvimento de estudos quantitativos, como, por exemplo, a determinação da área ativa [93–95]. A técnica consiste na variação cíclica do potencial do eletrodo, sob taxa de varredura constante, entre dois limites, o potencial mínimo (E_m) e o potencial máximo (E_M), onde frequentemente ocorre a decomposição do eletrolítico [93,95]. É comum que a varredura seja iniciada de um potencial inicial (E_i) neutro e elevada linearmente até E_M, onde a oxidação é o processo predominante. Após atingir E_M o potencial é reduzido até o E_m, onde majoritariamente ocorrem reações de redução, terminando num potencial final (E_f), que assim como o inicial, normalmente não coincide com o os valores dos limites de E_m e E_M [95]. Apesar das avaliações quantitativas, por conta de

razões teóricas serem restritas a análises com um ciclo único de VC, estudos cinéticos envolvendo vários ciclos são comumente encontrados [96]. A Figura 10 ilustra o formato triangular da variação do potencial impresso ao ET, assim como os potenciais acima citados.

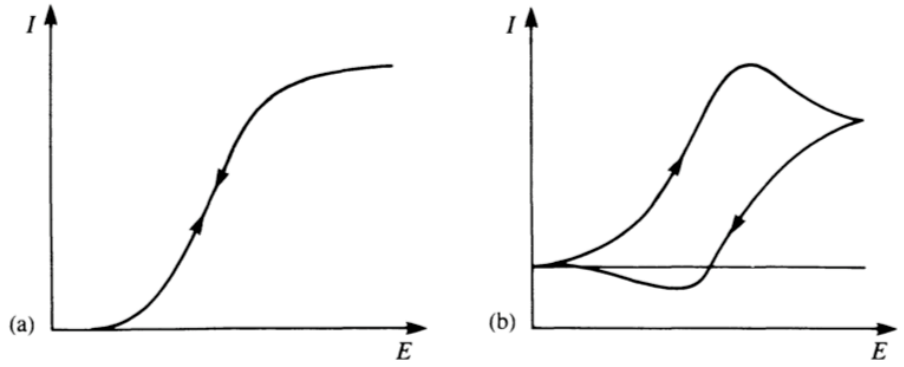
Figura 10. Perfil da curva de potencial aplicado em função do tempo



Fonte: Brett et al. (1993, p 175) [77].

Como já vimos no item 3.3.1.2.2.3.1, em sistemas com ME, o transporte de massa é predominantemente por difusão radial, o que torna os resultados para diversas técnicas eletroquímicas diferentes dos obtidos com uso de MA [94,95]. A VC não é uma exceção entre essas técnicas e, portanto, são observadas alterações quanto à forma dos voltamogramas obtidos. A principal alteração ocorre em função da alta velocidade com que o transporte de massa ocorre na superfície do eletrodo, fazendo com que as medidas feitas em experimentos longos, ou seja, com taxas de varredura baixas, respondam como um sistema no estado-estacionário [75,95]. Por sua vez, em ensaios com altas taxas de varredura, o comportamento das curvas passa a ser compatível com o observado em MA, onde é possível identificar picos referentes à oxidação e à redução da espécie em estudo [75,95]. A Figura 11 ilustra o perfil de curva obtido para um ME em um sistema sob baixa (a) e alta taxa de varredura (b).

Figura 11. Exemplo de CV obtido para ME sob baixa (a) e alta (b) taxa de varredura



Fonte: Brett, C & Brett, A (1993, p. 84) [77].

A grande vantagem de utilizar elevadas taxas de varredura é a possibilidade de caracterizar eventos que ocorrem em altas velocidades na superfície do ME, com quedas ôhmicas desprezíveis, o que não é possível com MA [73]. Outro benefício é a facilidade de aquisição de voltamogramas no estado-estacionário, ou seja, onde o processo é controlado puramente por difusão e onde é possível determinar a quantidade de elétrons envolvidas na reação através da Equação 8, como já discutido no item 3.3.1.2.2.3.1.

Kvoalcik et al. (2004) utilizaram a técnica de VC para caracterizar MEs dos tipos anel-disco, *ring-disk* (RD), e disco de cobre com diâmetro de 25 μm em solução alcalina de 0,1 mol/L de NaOH e, ainda, verificar a viabilidade do uso de ambos para determinação de carboidratos presentes no meio [88]. O estudo demonstrou que a resposta obtida para o ME RD era compatível com os resultados obtidos para o ME de disco, comprovando que ambos eram coerentes com o já reportado em outras bibliografias, sendo viável o uso desses MEs para determinação de carboidratos [88].

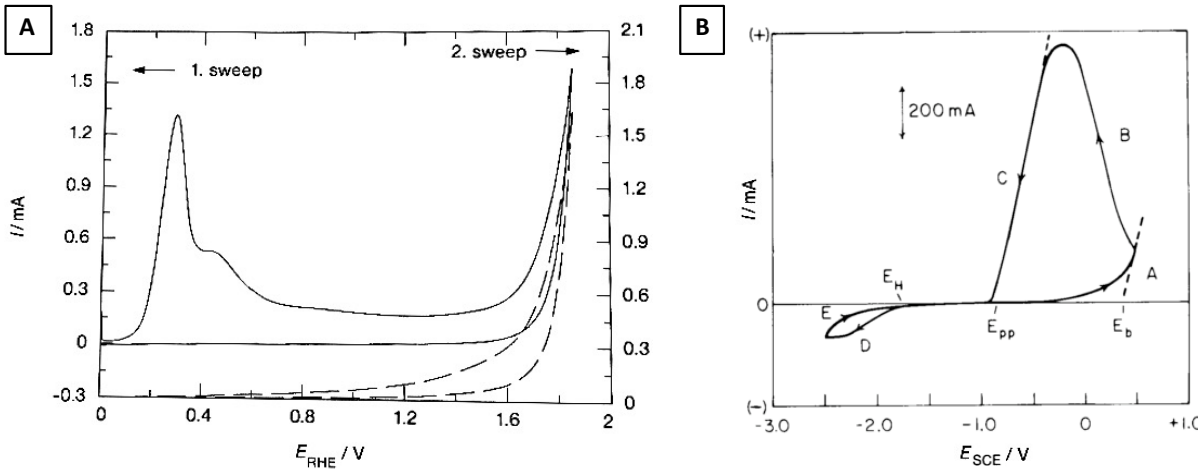
Em condições de ensaio diferentes, Arenas (2014) também utilizou a técnica de VC para caracterização de ME de cobre e de platina 25 μm em solução de 0,05 mol/L de NaOH e 0,006 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ com 1 mol/L de KNO_3, respectivamente[10]. Seu estudo demonstrou que para VC com taxa de varredura de 50 mV/s, os picos referentes à oxidação e redução de Cu^+ e Cu^{+2}, assim como os referentes às reações envolvendo $[Fe(CN)_6]^{-3}$ e $[Fe(CN)_6]^{-4}$ foram compatíveis com os reportados em estudos utilizando MA [10].

Fertonani et al. (1997) estudaram o comportamento de ME de platina de 36 a 150 μm em solução de 0,006 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ com 1 mol/L de KCl por VC em diferentes taxas de varredura [97]. Neste estudo verificou-se que para o ME de 36 μm,

para taxas de varredura entre 50 e 500 mV/s, o comportamento observado nos voltamogramas é compatível com o observado para MA, apresentando picos redox característicos do $[Fe(CN)_6]^{-3}$ e $[Fe(CN)_6]^{-4}$ [97]. Apesar de não conseguir observar o estado estacionário para nenhuma das condições trabalhadas, os autores conseguiram verificar a contribuição da difusão radial entre a transição de ME para semi-ME [97].

Esta técnica também é utilizada para investigar processos de corrosão e passivação. Nestes ensaios, o metal investigado deve ser naturalmente ativo no meio no qual a análise será feita e, antes do início do primeiro ciclo, o sistema deve ser polarizado catodicamente por intervalo suficiente para reduzir qualquer óxido formado na superfície do eletrodo [94]. Um experimento desenvolvido com este objetivo utilizando níquel em solução de 0,5 mol/L de H_2SO_4 demonstrou que estas análises só são possíveis a partir da avaliação dos resultados do primeiro ciclo de VC [94]. Como podemos ver na Figura 12A, que ilustra o resultado obtido com o sistema descrito acima, a curva referente ao segundo ciclo (curva pontilhada) não apresenta nenhuma alteração que permita identificar processos de formação e quebra de camada passiva. Outro estudo desenvolvido com objetivo similar, utilizando eletrodo de alumínio em solução de 1,0 mol/L HCl, demonstrou que é possível identificar o potencial a partir do qual a camada passiva é quebrada (E_b), o potencial de repassivação (E_{pp}) e o potencial de evolução do hidrogênio (E_H) através do uso da VC [98]. A Figura 12B ilustra o resultado obtido no referido estudo, onde A, B e C representam as reações de oxidação do alumínio e D e E representam a evolução do hidrogênio [98].

Figura 12. (A) CV do níquel em solução de 0,5 mol/L de H_2SO_4 com taxa de varredura de 0,1 V/s. A curva pontilhada representa os dados obtidos pelo segundo ciclo. (B) CV do alumínio em 1,0 mol/L HCl a 45 ºC com taxa de varredura de 50 V/s



Fonte: (A) Holze (2009, p. 84) [94]. (B) Adaptada de Moore et al. (1984, p. 645) [98].

3.3.1.2.2.6. Aplicações

De acordo com dados coletados com o auxílio do Scival® nos últimos 5 anos cerca de 6.476 trabalhos publicados estão relacionados com estudos envolvendo MEs. Um campo de estudo com fator de impacto de 1,08, o que indica que estes trabalhos apresentam juntos números de citações superiores à média global de publicação [99].

Apesar da maioria destes trabalhos estar presente em revistas, livros e conferências relacionados à engenharia e à química, respectivamente 36% e 27%, cerca de 45% estão relacionados diretamente a estudos na área da saúde. Nessa área os MEs têm apresentado resultados satisfatórios e muito promissores em estudos envolvendo neuropróteses, detecção de eventos bioquímicos, entre outros [87,100–102]. Esta vasta aplicação na área médica é justificada pela facilidade do uso de MEs e seus arranjos em análises de nível celular e subcelular [87].

No âmbito da engenharia, mais especificamente da corrosão, entre as aplicações de ME com mais destaque, em volume de trabalhos publicados, são técnicas de avaliação localizada como MEV e pela técnica de escaneamento por eletrodo vibratório *(Scaning Vibrating Electrode Techique, SVET)*, cerca de 39% dos 426 trabalhos publicados nesta área desde de 1951.

Segundo Kissinger et al. (1996), o artigo mais antigo onde MEs foram empregados para estudos em meio de alta resistividade data de 1977 [80]. Neste

trabalho ficou comprovada a possibilidade e excelência no emprego de ME de platina para determinação de potencial redox de hidrocarbonetos aromáticos em clorobenzeno e benzeno [80]. Em 1987, a influência dos processos de transferência de massa por migração em adição ao processo difusivo para meios com baixa força iônica foi comprovada, matematicamente e experimentalmente, em estudo utilizando acetonitrila com tetrabutilamônio hexafluorosfosfato como eletrólito suporte [82]. Em 1996 já era reportada a viabilidade de experimentos sem a necessidade de eletrólito suporte, assim como a possibilidade de medidas em meios com baixa mobilidade iônica i.e., em temperaturas reduzidas [80].

Em 2009, ME de ouro foi empregado para determinação de cobre em etanol comercial [103]. Nesse estudo, as amostras de etanol dopadas com Cu^{+2} foram submetidas a uma voltametria anódica de varredura linear, onde os resultados permitiram a construção de uma curva de calibração na qual a corrente anódica apresentou uma relação linear com o aumento da concentração da espécie metálica [103]. A partir dessa curva foi possível determinar, sem adição de eletrólito suporte ou qualquer pré-tratamento, a concentração de cobre em amostras comerciais de etanol. Em estudos citados por Arenas (2014), também foi demonstrado o potencial de ME para determinação da concentração de etanol na gasolina e para avaliação da corrosão frente ao aço carbono; no entanto, ambos utilizaram eletrólito suporte e/ou algum tipo de pré-tratamento [10]. A grande desvantagem do uso de eletrólito suporte é a falta de equivalência entre os resultados eletroquímicos obtidos com os resultados de perda de massa, dificultando o entendimento dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem nestes sistemas [104].

Ainda em 2009, Xu et al. (2009) publicaram estudo sobre os efeitos hidrodinâmicos de uma corrosão em fluxo utilizando um ME de liga de alumínio 3003 [105]. Apesar de apresentarem resultados interessantes quanto à influência da velocidade do fluxo e da tensão de cisalhamento no processo de corrosão, os autores utilizaram um eletrodo de diâmetro de 500 μm, valor muito superior ao limite comumente aceito como ME (100 μm) e a partir do qual se pode se observa os benefícios do ME frente ao MA [70,71,105].

Um estudo publicado um ano mais tarde, avaliou a relação entre o diâmetro de eletrodo com o fenômeno da queda ôhmica para um sistema com óleo diesel, sem eletrólito suporte [104,106]. Nesse experimento, ensaios de polarização de Tafel foram desenvolvidos utilizando eletrodos de diâmetros entre 1000 e 35 μm. As curvas

obtidas foram comparadas com as curvas corrigidas pela compensação ôhmica e então foram determinadas as densidades de corrente original e compensada e, também, calculado o erro entre elas. Esta investigação concluiu que a queda ôhmica passa a ser irrelevante para eletrodos com diâmetros inferiores a 50 μm, onde o erro apresentando passa a ser inferior a 10% [104,106]. Estes resultados ratificam que o estudo desenvolvido por Xu et al. (2009) não pode observar os benefícios decorrentes do uso de ME, sendo essa nomenclatura usada incorretamente no referido trabalho [104–106].

Em um trabalho mais recente, de Arenas (2014), MEs de platina e cobre com 25 μm de diâmetro foram utilizados para investigar a corrosividade do biodiesel frente a diversos metais [10]. O estudo teve como um dos seus objetivos a avaliação da corrosividade através do uso de MEs clássicos e arranjos pela técnica de EIE, sem eletrólito suporte. O estudo demonstrou que a técnica é promissora para o meio em questão e ainda que o emprego de arranjo de MEs não demonstrou uma melhora significativa em relação aos MEs clássicos [10].

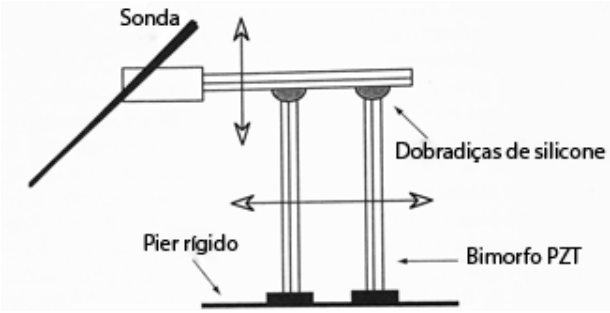
3.3.1.2.3. Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)

SVET se destaca por ser uma técnica não destrutiva e não invasiva que permite a identificação e avaliação da evolução de processos corrosivos pelo mapeamento das atividades catódicas e anódicas em uma superfície condutora [107,108]. A técnica permite a medição da distribuição de corrente iônica sobre a superfície livre de um eletrodo imerso em um meio agressivo de resistividade conhecida, através da vibração vertical e/ou horizontal de uma sonda em uma frequência específica [109]. Ao passar por uma zona onde há um gradiente de potencial, ilustrativamente um local onde estão ocorrendo reações de oxidação, a sonda detecta uma variação de potencial local cuja a magnitude é proporcional a densidade de corrente iônica local [109]. Os dados coletados são pré-amplificados, amplificados e filtrados, seguindo para computador onde são deconvolucionados com base na distância entre a sonda e a base da amostra e, então, é possível determinar a densidade de corrente em referência a superfície do eletrodo utilizado [107,109].

A Figura 13 ilustra um diagrama conceitual de um SVET bidirecional, ou seja, cuja sonda vibra tanto horizontalmente quanto verticalmente. A vibração da sonda é

feita por um transdutor piezoeléctrico bimorfo que vibra entre 100-1000 Hz, ilustrado na figura abaixo.

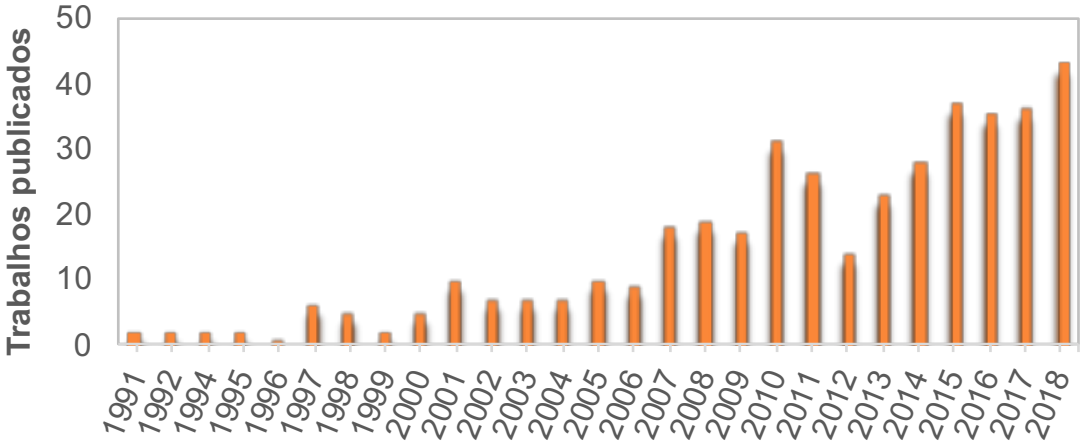
Figura 13. Diagrama conceitual da montagem da sonda/PZT para SVET



Fonte: Lillard, R S (2005, p. 586) [109].

A SVET é inicialmente reportada na década 80, no entanto de acordo com dados coletados da Web of Science® em novembro de 2018 é possível perceber que é apenas partir dos anos 2000 que a técnica começa a conquistar espaço no mundo científico (Figura 14) [110]. Destaca-se que cerca de 60% dos trabalhos publicados utilizando a técnica estão categorizados pelo *Web of Science*® nas áreas de ciências dos materiais, engenharia metalúrgica e de revestimento e filmes, o que evidencia o potencial da técnica nos estudos relacionados à corrosão.

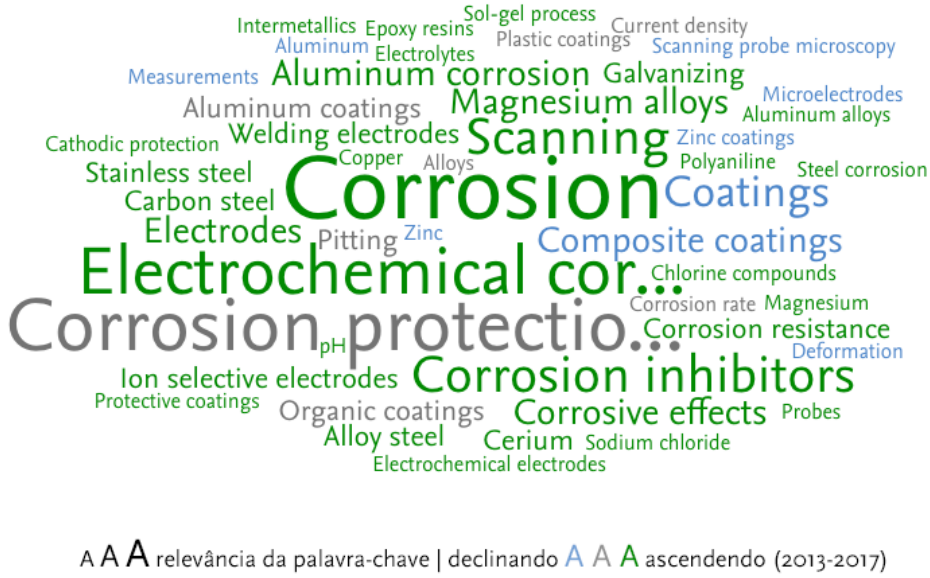
Figura 14. Trabalhos relacionados a SVET publicados por ano a partir da década de 90



Fonte: Autoria própria, 2018.

Ainda, a partir da análise das palavras-chaves dos trabalhos publicados entre 2013 e 2017, feita com auxílio do *Scival*®, é possível constatar as palavras mais relevantes dentre as mais publicadas e, ainda, as suas tendências de ascendência ou declínio (Figura 15). Como se pode observar, boa parte das publicações em SVET estão a associadas a estudos que visam a proteção contra corrosão através do uso de inibidores.

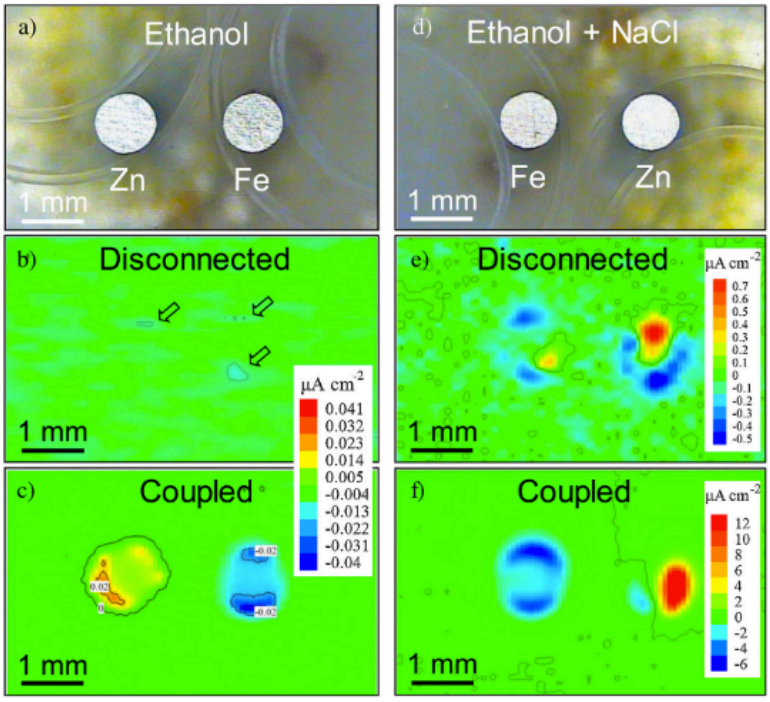
Figura 15. Mapa de relevância de palavras-chaves dos trabalhos relacionados a SVET



Fonte: Scival - Elsevier, 2018.

Até a presente data, apenas um artigo estudou a viabilidade do uso dessa técnica em meios não aquosos. Nesse trabalho, desenvolvido por Bastos et al. (2016), a técnica foi utilizada para avaliar sua aplicação em estudos de caracterização de fluxo de carga, corrosão e identificação de defeitos de diversos metais imersos em álcool etílico PA, com e sem adição de transportadores de carga [110]. A Figura 16 apresenta um dos resultados obtidos durante os ensaios realizados com zinco e ferro puros em etanol – com e sem NaCl – após 12 horas de imersão, desconectados e em par galvânico.

Figura 16. Mapas de densidade de corrente iônica obtidos pela SVET para ferro e zinco puro após 12 horas de imersão em etanol com e sem NaCl, isolado e em par galvânico (distância entre a sonda e a superfície = 100 μm)



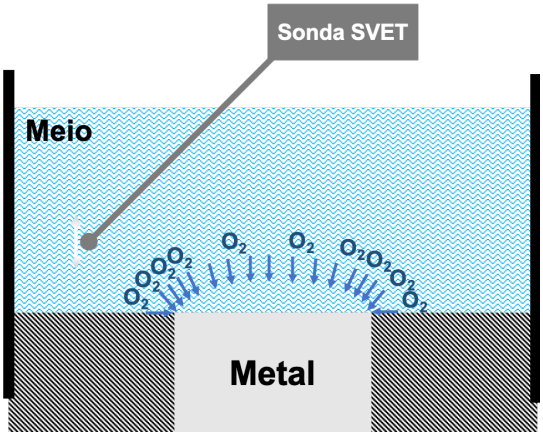
Fonte: Bastos et al. (2016, p. 313) [109].

Como podemos observar na Figura 16, a SVET consegue medir densidade de corrente iônica decorrente de fenômenos corrosivos com e sem adição de transportadores de carga (NaCl) e, ainda, com e sem estabelecimento de um par galvânico entre o Fe e Zn. Conforme observado por Bastos et al. (2016), a presença de NaCl foi capaz de aumentar a intensidade das correntes em cinco ordens de grandeza, o que era esperado em virtude da redução da resistividade do meio em estudo [110]. No entanto, é importante destacar que apesar dos autores reportarem a existência de corrente iônica sobre os eletrodos de Fe e Zn, quando os mesmos não estavam eletronicamente conectados (Figura 16b-c), não se levanta hipótese no estudo que justifique as possíveis causas desse fenômeno que foi intensificado com a adição de NaCl. Avaliando a Figura 16c é possível notar que após 12 horas de imersão, as regiões centrais dos eletrodos assumem comportamento anódico, enquanto as regiões mais próximas à borda assumem comportamento catódico. Esses resultados chamam atenção por suas semelhanças aos resultados obtidos com o – clássico – experimento da gota salina de Evans (1926) e destacam uma possível relevância da geometria do eletrodo na cinética dos processos corrosivos, como iremos aprofundar em seguida [111]. No estudo de Bastos et al. (2016), além do meio

(etanol) ser significativamente menos agressivo que solução de NaCl 3%, utilizada por Evans (1926), os metais utilizados possuíam elevado grau de pureza (>99,99%) o que retardou significativamente a atividade eletroquímica, inicialmente conduzida pelas heterogeneidades na microestrutura dos eletrodos, conforme proposto por Evans (1926) [110,111]. Ainda, analogamente ao estudo de Evans (1926), podemos associar a evolução do processo corrosivo à diferença na concentração de O_2 entre as microrregiões do eletrodo, influenciado pela geometria do mesmo com mais O_2 nas bordas do que no centro, fazendo das bordas preferencialmente locais catódicos [111].

Apesar da amostra em questão ser um macroeletrodo (∅ = 1 mm) e, portanto, apresentar uma camada de difusão, essencialmente, semi-inifinita linear, a técnica SVET varre a superfície em escala microscópica e, portanto, é sensível a variações provocadas pelas diferentes componentes dos processos de transferência de massas na superfície do eletrodo [112]. Como já vimos na seção Transporte de massa e camada de difusão (p. 39), na região central do eletrodo há presença apenas de componentes perpendiculares de transferência de massas. Contudo, quando nos aproximamos das regiões de borda do eletrodo o processo de transferência de massas é acelerado pela contribuição das componentes não perpendiculares (Figura 17), facilitando a difusão de O_2 e criando uma diferença de concentração entre a borda e o centro do eletrodo, que provavelmente passar a ser a principal força motriz do processo de corrosão em análise [70,79].

Figura 17. Ilustração de como a geometria do eletrodo interfere na difusão de oxigênio sobre a microestrutura do eletrodo



Fonte: Autoria própria, 2018.

Em comparação com experimento de Evans (1926), para o sistema de Bastos et al. (2016) a concentração de oxigênio disponível é quase que infinitamente superior

à disponível em uma gota, além do meio, por si só, já permitir concentrações de O_2 oito vezes superiores à da água [110,111]. Portanto, para o sistema onde não houve formação de par galvânico não é esperado grandes diferenças entre as densidades de corrente iônica anódica e catódica ao longo do tempo, fato que se observado poderia ser associado ao controle difusional das reações catódicas pela concentração de oxigênio [112]. Destaca-se que as semelhanças apontadas entre os estudos refletem apenas uma possível hipótese para o fenômeno observado, no entanto apenas uma análise de SIET com a determinação da concentração de O_2 poderia confirmar essa hipótese.

Ainda, para estudos cujo fim é a observação de fenômenos corrosivos, Bastos et al. (2016) recomenda o uso de sistemas polarizados, uma vez que os processos de oxidação e redução são naturalmente lentos em soluções não aquosas [110]. É importante destacar que para esse estudo o equipamento foi previamente calibrado em solução de NaCl 0,005 mol/L e, posteriormente, a condutividade foi alterada para corresponder a do etanol, com e sem NaCl [110].

3.4. USO DE INIBIDORES DE CORROSÃO COMO ADITIVOS PARA O BIODIESEL

Inibidores de corrosão são substâncias adicionadas ao meio para prevenir ou retardar a oxidação de um metal, através da adsorção da molécula adicionada na interfase metal-meio [113]. De acordo com Sastri (2001), “a adsorção do inibidor é coordenada pela carga residual na superfície do metal e pela natureza da estrutura química do inibidor” [113]. Podendo ser caracterizada por uma interação física ou eletrostática, ou ainda por uma ligação química [113].

A adsorção química envolve transferência de elétron do inibidor para o metal, por essa razão elas ocorrem em velocidades menores e resultam em ligações mais fortes que as eletrostáticas [113]. Essa transferência é facilitada quando o inibidor apresenta um par de elétrons livre em um átomo doador de um grupo funcional, por essa razão compostos orgânicos contendo heteroátomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo, são conhecidos por serem bons inibidores de corrosão [6,113,114]. De acordo com Wang et al. (2017), a presença de hidroxilas na estrutura química também aumenta significativamente a eficiência do inibidor frente a diversos metais e ligas [115]. O efeito de inibição se dá pelo bloqueio das reações anódicas ou catódicas

ou, ainda as duas, simultaneamente, criando uma barreira. física protetora entre o metal e o meio [113].

3.4.1. **Uso de inibidores de corrosão no biodiesel**

O desenvolvimento e uso de inibidores de corrosão para o biodiesel é incipiente e são encontrados poucos trabalhos que tiveram esse estudo como objetivo. A maioria dos trabalhos publicados envolveu a avaliação da eficiência dos antioxidantes, tradicionalmente utilizados no biodiesel, como inibidores de corrosão, como já discutido no item 3.2.4.2 [36,37]. Outro trabalho envolvendo inibidores foi desenvolvido por Santana et al. (2015)[58], em que estudaram o poder de inibição de substâncias naturais para o biodiesel [58]. Como foi discutido no item 3.3.1.2.1, todos os compostos testados apresentaram resultados satisfatórios [58].

O uso de aminas como inibidores de corrosão para o biodiesel foi estudado por Fazal et al. (2011) [116]. Foram selecionados compostos com grupamento amina, normalmente utilizados em óleos e diesel, e foram feitos ensaios de perda de massa [116]. Fazal et al. (2011) concluíram que apesar das aminas, etileno-diamina (EDA), n-butil-amina (nBA) e terc-butil-amina (TBA), terem demonstrado potencial como inibidores de corrosão, apenas a TBA conseguiu proteger o substrato sem favorecer a criação de depósitos espessos e desuniformes de óxido na superfície do metal [116]. A TBA também não catalisou a degradação do biodiesel [116].

3.4.2. **Amidas como inibidores de corrosão**

Compostos contendo grupamento amida são largamente utilizados como inibidores de corrosão na indústria de óleo, em geral, sob baixas temperaturas e na presença de água [114]. No entanto, foi constatado que o uso desses inibidores em meios exclusivamente não aquosos, corroborando com o já discutido sobre o biodiesel, ainda é incipiente, assim como o entendimento a respeito do seu mecanismo de inibição. Como já é amplamente discutido na literatura o uso de amidas como inibidores de corrosão em meios puramente aquosos, optou-se por detalhar nesta revisão apenas os estudos que reportaram o uso de amidas em meios não aquosos [113].

Um estudo desenvolvido por Yildirim, A e Çetin, M (2008), sintetizou e avaliou a eficiência de compostos derivados de acetamidas em meio aquoso, com 2 mol/L de HCl, e em meio oleoso, utilizando óleo mineral [114]. Tanto para o meio aquoso quanto para o meio não aquoso, os inibidores comprovaram sua eficácia em conter o processo de dissolução do aço carbono [114]. É importante salientar que para as análises desenvolvidas em meio não aquoso, o experimento controle no qual a amostra metálica ficou imersa em óleo mineral não aditivado, demonstrou que o tempo de imersão utilizado, 48 horas, era suficiente para identificar processos de corrosão[114]. A eficiência do inibidor foi atribuída principalmente ao elevado compartilhamento de elétrons pela presença dos heteroátomos de enxofre e nitrogênio, que permitiu uma boa adsorção do inibidor à superfície [114]. Os heteroátomos de oxigênio também contribuíram para eficiência do inibidor, ainda que a interação dele com a superfície do metal seja mais fraca do que as obtidas com nitrogênio e o enxofre [114].

Wang et al. (2017) sintetizaram e testaram quatro inibidores de corrosão com grupamento amida e com propriedade surfactante para o aço carbono em meio aquoso de HCl 1,5 mol/L [115]. Tanto para os ensaios eletroquímicos de EIE, quanto para os ensaios de perda de massa, todos os inibidores apresentaram um bom desempenho, reduzindo satisfatoriamente a dissolução do metal. Segundo os autores, uma vez adsorvidos na superfície pela presença dos heteroátomos, a parte hidrofóbica das moléculas dos inibidores foi a principal responsável por aumentar significativamente o efeito de proteção deste inibidor, criando uma camada protetora na interfase eletrólito/metal.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Neste estudo o biodiesel foi sintetizado para assegurar que o mesmo estivesse livre da presença de aditivos e/ou antioxidantes de qualquer natureza cuja presença pudesse interferir nas conclusões relativas à eficiência dos inibidores. Em virtude da facilidade de obtenção do biodiesel em laboratório através da transesterificação, este foi o método selecionado neste trabalho. Sendo o processo de obtenção e purificação desenvolvido com base nas metodologias reportadas por Aquino (2012) e Mendowm et al. (2013) [9,22].

A transesterificação alcalina foi conduzida em um reator de vidro encamisado de volume interno igual a 1 litro, com agitação e temperatura controladas, respectivamente, 600 rpm e 80 ºC. Os reagentes utilizados para síntese possuíam grau de pureza para análise (P.A) e encontram-se listados na Tabela 4. O óleo utilizado para a reação foi o óleo de soja da marca Liza, por ser livre de antioxidantes de qualquer natureza.

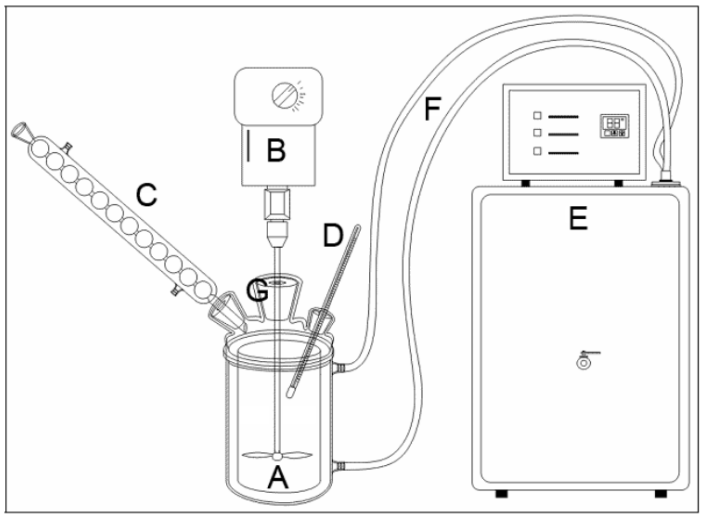
Tabela 4. Grau de pureza e marca dos reagentes utilizados na transesterificação do óleo de soja.

Reagente	Grau de pureza	Marca
Álcool etílico absoluto	99,7%	FMaia
Etóxido de sódio	95%	Sigma-Aldrich
Ácido acético glacial	99,7%	Cinética Química

Fonte: Autoria própria.

Para a síntese, foi utilizada a razão molar etanol:óleo de 6:1, sendo a massa do catalisador equivalente a 1% da massa de óleo. No reator, o óleo foi inicialmente adicionado e aquecido até 80ºC, sob agitação moderada, assegurando a não formação de vórtice. Ao atingir 80 ºC foram adicionados o catalisador e o etanol, já previamente misturados, e aumentada a agitação para 600 rpm. Após 30 minutos, foram adicionadas 3 gotas de ácido acético glacial para cada litro de óleo utilizado na reação e, então, o produto reacional foi removido. A adição de ácido acético glacial no final da reação visa neutralizar a ação do catalisador, que tem caráter básico. A Figura 18 ilustra o aparato utilizado na obtenção do biodiesel.

Figura 18. Aparato utilizado para reação de obtenção do biodiesel.



Fonte: Aquino (2017, p. 90).

4.1.1. **Purificação dos ésteres etílicos**

O produto reacional foi transferido para um funil de separação e, após 2 horas, a fase de ésteres etílicos foi separada da fase glicerina bruta, co-produto da reação. Após esta etapa, a fase contendo os ésteres foi misturada com água ultrapura na proporção de 10% $V_{água}/V_{ésteres}$, conforme recomendado por Mendow et al. (2013), e agitada em agitador magnético com rotação vigorosa, sem formação de vórtice, por 10 minutos [22]. Esta etapa é crítica e o uso de qualquer volume superior a essa proporção leva à formação de uma emulsão altamente estável e consequentemente à redução da eficiência da reação como reportado por Mendow et al. (2013) [22]. Ainda, destaca-se que essa etapa se diferencia da adotada nos estudos de Aquino (2012) e Arenas (2014), onde a primeira lavagem era feita utilizando 100% $V_{água}/V_{ésteres}$ [9,10]. Após 2 horas de decantação, a fase aquosa foi removida.

A etapa seguinte consistiu na lavagem ácida dos ésteres etílicos com solução de 0,2 mol/L de HCl na proporção de 100% $V_{água\ ácida}/V_{ésteres}$, conforme descrito por Aquino (2012), também sob as mesmas condições e tempo de agitação da lavagem anterior [9]. A fase aquosa foi removida após 2 horas de decantação. Posteriormente foram desenvolvidas três sucessivas etapas de lavagem com água ultrapura na proporção de 100% $V_{água}/V_{ésteres,}$ sob as mesmas condições relatadas anteriormente.

Em todas as etapas de lavagem, a influência da temperatura da água neutra e acidulada foi avaliada para otimização do processo de purificação, sendo monitoradas as temperaturas de 20, 30 e 45 ºC.

4.1.2. **Secagem dos ésteres etílicos**

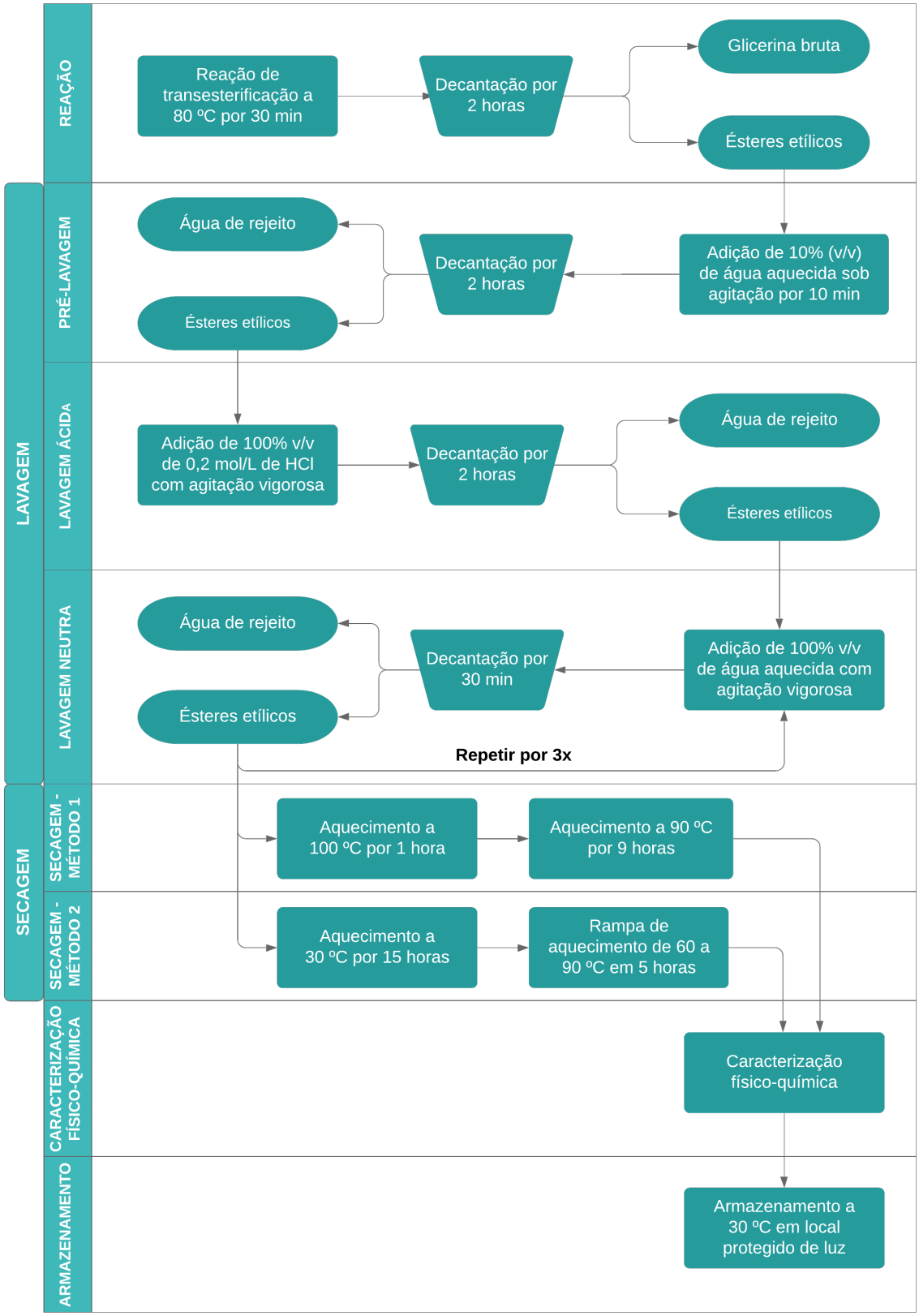
Após as etapas de lavagem, o biodiesel foi submetido à etapa de secagem, onde foram testadas duas condições. Na primeira, os ésteres etílicos foram aquecidos inicialmente à (100±4) ºC por 1 hora e posteriormente à (90±4) ºC até que os limites de teor de água estabelecidos pela ANP fossem atingidos, cerca de 9 horas. Já na segunda condição, após a última lavagem os ésteres foram conservados por 15 horas na estufa, a 30 ºC na ausência de luz, e em seguida foram secos por 5 horas utilizando uma rampa de aquecimento de (60±4) à (90±4) ºC, conforme detalha a Tabela 5. A Figura 19 ilustra os processos de obtenção avaliados neste trabalho.

Tabela 5. Rampa de aquecimento utilizada no método de secagem 2

Temperatura (ºC)	**Tempo (min)**
60 ± 4	120
90 ± 4	60
70 ± 4	60
60 ± 4	60

Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 19. Fluxograma dos processos de obtenção do biodiesel avaliado neste trabalho



Fonte: Autoria própria, 2017.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

As amostras de biodiesel de boa qualidade, degradado, com e sem a presença de amidas, foram caracterizadas química e físico-quimicamente. As técnicas e metodologias utilizadas encontram-se descriminadas neste item.

4.2.1. **Caracterização química**

4.2.1.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrier (IV)

As análises de IV visaram identificar bandas características da estrutura química esperada para o biodiesel sintetizado. Para estas análises foi utilizado o espectrômetro de IV modelo IRPrestige 21 da Shimadzu Corp com a técnica de reflexão total atenuada (ATR), disponível no Departamento de Engenharia Química da USP. É importante salientar que para a técnica utilizada, ATR, as amostras são analisadas diretamente pelo equipamento, sem necessidade de nenhum tipo de pré-preparo de amostra. A Figura 20 , ilustra o modelo do equipamento utilizado.

Figura 20. Ilustração do IRPrestige 21 da SHIMADZU

Fonte: Disponível em https://goo.gl/hJRmju.

4.2.2. **Caracterização físico-química**

4.2.2.1. Acidez total por titulação potenciométrica (ASTM D664-11a)

A acidez total foi determinada pelo método B descrito na norma ASTM D664-11a [32]. De acordo com a referida norma, a acidez total é determinada através da titulação potenciométrica da amostra de biodiesel, diluída em 50 mL de isopropanol P.A., com solução alcoólica titulante de 0,01 mol/L de KOH. A partir do volume de

titulante utilizado é possível determinar a acidez total através da Equação 12, sendo o resultado expresso em unidade de mg KOH/g de biodiesel.

$$Acidez\ total\ \left(mg\frac{KOH}{g}\right) = \frac{(A - B)\ \times\ c\ \times\ 56{,}1}{m} \qquad \text{Equação 12}$$

onde A é o volume total da solução alcoólica de KOH utilizada para titulação da amostra de biodiesel, B é o volume total da solução alcoólica de KOH utilizada para titulação do isopropanol P.A., c é a concentração alcoólica da solução de KOH em mol/L e m é a massa da amostra de biodiesel em gramas.

Para esta análise foi utilizado o titulador automático T50 da Mettler Toledo, Figura 21, acoplado a um eletrodo de pH para meios aquosos e não aquosos modelo DG113-SC também da Mettler Toledo, carregado com eletrólito de 1 mol/L LiCl em etanol. O titulante utilizado foi uma solução comercial de 0,01 mol/L KOH em isopropanol da marca Dinâmica Química, o isopropanol P.A. utilizado foi da marca Neon reagentes analíticos.

Ainda de acordo com a norma, antes de cada análise, o eletrodo foi calibrado utilizando solução aquosa padrão de pH 4 e 7, assim como foi confirmada a concentração do titulante através da titulação da solução de 0,01 mol/L de hidrogenoftalato de potássio. O hidrogenoftalato de potássio PA da marca Sigma-Aldrich foi utilizado para o preparo da solução. Ao finalizar cada análise o eletrodo foi lavado com isopropanol e imerso em água por 2 minutos. Antes de iniciar novas análises, o eletrodo foi enxaguado com isopropanol.

Figura 21. Imagem ilustrativa do titulador potenciométrico automático T50 Mettler Toledo

Fonte: Disponível em https://goo.gl/kqd8Ms.

4.2.2.2. Viscosidade cinemática de líquidos opacos e transparentes (ASTM D445-15a)

A viscosidade do biodiesel foi determinada a partir da norma ASTM D445-15a utilizando o viscosímetro TV 400 da Tamson, ilustrado na Figura 22, acoplado a um capilar número 100. O capilar foi preenchido com 10 mL de biodiesel e colocado no viscosímetro, com temperatura controlada de (40,0$\pm$0,1) ºC. Após 30 minutos, tempo necessário para estabilização da temperatura da amostra, uma pera foi utilizada para sugar a amostra até a posição inicial de análise. O tempo necessário para que a amostra atingisse a posição final de análise foi determinado com o auxílio de um cronômetro e a viscosidade foi calculada pela Equação 13. As análises foram feitas em triplicata e os valores médios e desvio padrão foram reportados.

$$\upsilon = C \times t \qquad \text{Equação 13}$$

onde a υ é a viscosidade em cst (centistokes), C é a constante do capilar (0,015 mm^2/s para o capilar nº 100) e t o tempo de escoamento entre a posição inicial e final do fluido em segundos.

É importante salientar que assim como estabelecido pela referida norma, os tempos de escoamento de cada medida obtidos com o capilar número 100 foram todos superiores a 200 segundos.

Figura 22. Ilustração do viscosímetro TV4000 da Tamson

Fonte: Disponível em https://goo.gl/V4wVoB.

4.2.2.3. Massa específica à temperatura ambiente.

Apesar de não estar listada como uma das metodologias aceitas pela ANP (*vide* seção 3.2.4) a massa específica foi determinada com o auxílio de um picnômetro por não demandar o uso de grandes alíquotas de biodiesel e/ou equipamentos mais específicos não disponíveis durante o desenvolvimento do projeto. Este método é clássico, no entanto para assegurar os valores medidos e eliminar qualquer possível erro decorrente da balança, um fator de correção foi desenvolvido tomando como base a massa especifica da água medida sob as mesmas condições do biodiesel e o valor da massa especifica da água, reportado na literatura a 25 ºC.

Para estas análises foi utilizado um picnômetro de 10 mL (V), uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AX200 e por razões técnicas as medidas foram feitas em temperatura ambiente, aproximadamente 25 ºC. Inicialmente foi medida a massa do picnômetro vazio (m_1), posteriormente as massas do picnômetro repleto das soluções objeto de estudo (m_2). Em seguida, a massa específica da água ($\rho_{água}$) e do biodiesel (ρ_{bio}) foi determinada através da Equação 14. A ρ_{Bio} foi corrigida de acordo com a Equação 15, considerando que o valor reportado na literatura da massa específica da água ($\rho_{água}^{Literatura}$) é de 997,0 kg/m^3 para essa temperatura.

$$Massa\ específica\ (\rho) = \frac{m_2 - m_1}{V_{picnômetro}} \qquad \text{Equação 14}$$

$$\rho_{Bio}^{Corr} = \rho_{bio} \times \frac{\rho_{água}^{Literatura}}{M_{água}}$$ Equação 15

4.2.2.4. Determinação de água em combustíveis por titulação Karl Fisher coulométrica (ASTM D6304-16)

O teor de água foi determinado pelo método A descrito na norma ASTM D6304-16 [117]. Neste método a quantidade de água é determinada através de um conjunto de reações químicas e eletroquímicas, espontâneas e induzidas, desenvolvidas em uma solução rica em iodeto e dióxido de enxofre.

Simplificadamente, no anodo do equipamento a oxidação do iodeto formando iodo é induzida a uma corrente constante. O iodo formado reage rápida e espontaneamente com a água presente no meio até que este seja totalmente consumida, de acordo com a Equação 16 [118].

$$ROH + SO_2 + 3\ RN + I_2 + H_2O \rightarrow (RNH)\bullet SO_4R + 2\ (RNH)I$$ Equação 16

Quando não há mais água disponível a concentração de iodo livre no meio aumenta significativamente, provocando uma mudança drástica de potencial redox na solução [118]. Esta mudança é o indicador de que a análise já pode ser interrompida. Até que a análise seja interrompida, no catodo do equipamento a reação de redução do hidrogênio é alimentada para evitar que os elétrons liberados pela oxidação do iodeto alimentem a reação reversa, que é indesejada, do iodo para iodeto [118]. O tempo necessário para o surgimento de iodo livre no meio, juntamente com a massa da amostra e a corrente utilizada durante a análise permitem a determinação da concentração de água presente na amostra com elevado grau de precisão [118].

Para análise de teor de água foi utilizado o titulador coulumétrico modelo C20 da Mettler Toledo, acoplado com uma célula sem diafragma, ilustrado na Figura 23. O reagente coulumétrico utilizado foi o HYDRANAL™ Coulomat AG da marca Fluka.

Figura 23. Imagem ilustrativa do titulador coulumétrico C20 Mettler Toledo

Fonte: Disponível em https://goo.gl/ih68ec.

4.2.2.5. Determinação da estabilidade oxidativa por teste acelerado de oxidação Rancimat (EN14112)

A estabilidade oxidativa foi determinada para o biodiesel puro e para o biodiesel dopado com amidas graxas de acordo com a norma EN 14112 utilizando o equipamento Rancimat Biodiesel 873 da Metrohm, ilustrado na Figura 24 [34]. Nesta técnica, 3 gramas de biodiesel são aquecidos e mantidos à 110 ºC sob borbulhamento de ar com vazão controlada de 10 L/h. Os voláteis liberados são arrastados e borbulhados em 50 mL de água ultrapura, onde se encontra mergulhado um eletrodo responsável por monitorar a condutividade da solução. O instante em que ocorre uma mudança abrupta da condutividade é chamado de tempo de indução, expresso em horas, e é o resultado reportado por esta análise.

Depois de cada análise os tubos, conexões, células de medida e vasos reacionais foram lavados pelo menos três vezes com acetona ou isopropanol, ambos de pureza absoluta. Os vasos reacionais e tubos de ensaio foram imersos em solução alcoólica de 0,1 mol/L de KOH por pelo menos 2 horas a 70ºC. Posteriormente, todos os componentes lavados foram enxaguados com água da torneira e em seguida com água ultrapura e secos na estufa por 2 horas à 80 ºC. Este procedimento de limpeza foi desenvolvido com base no que estabelece a norma ISO EN 14112 e o fabricante do equipamento [34,119].

Figura 24. Imagem ilustrativa do Rancimat 873 da Metrohm

Fonte: Metrohm AG. (2009, Capa) [119]

4.3. AMIDAS GRAXAS

As amidas graxas foram sintetizadas no Instituto Federal da Bahia (IFBA), unidade Simões Filho, com o qual este projeto foi desenvolvido em parceria. As amostras haviam sido previamente caracterizadas por CG-MS e FTIR, respectivamente na Central Analítica do Instituto de Química da USP e na Universidade Federal da Bahia. Os resultados das análises foram recebidos, tratados com o auxílio do Origin® 2016 e comparados com o material disponível na literatura. Destaca-se que assim que recebidas, as amidas foram submetidas ao um teste rápido de solubilidade, onde é preparada uma solução de 2000 ppm de cada amida em biodiesel à 30 ºC, sob agitação vigorosa. As amostras que foram então diluídas consecutivamente até a concentração mínima de 100 ppm, onde ficaram sob agitação *overnight*. O valor máximo de concentração adotado neste experimento, tomou como base que o uso de concentrações superiores a 2000 ppm inviabilizariam o estudo por conta da massa de inibidor disponível. Ainda, que a concentração mínima para os testes seria de 100 ppm.

Tabela 6. Amidas graxas recebidas e suas estruturas químicas

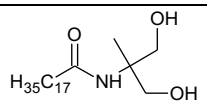
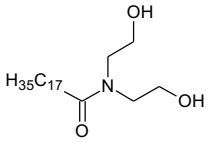
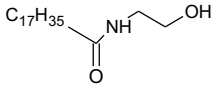
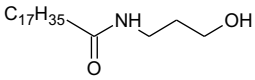
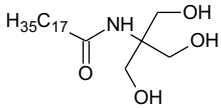
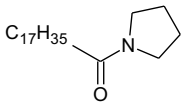
Amida	Estrutura Química
N-(1,3-dihidroxi-2-methilpropan-2-yl)octadecanamida	
N,N-Bis(2-hidroxietil)octadecanamida	

Tabela 6. Amidas graxas recebidas e suas estruturas químicas

Amida	Estrutura Química
N-(2-Hidroxietil)octadecanamida	
N-(3-Hidroxipropil)stearamida	
N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida (A1)	
1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona (A2)	

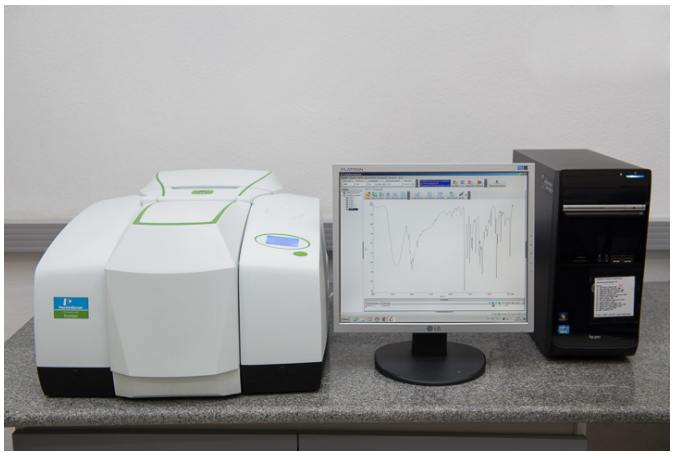
Fonte: Autória própria, 2017.

4.3.1. **Caracterização química**

4.3.1.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourrier (IV)

As análises de IV visaram identificar bandas características da estrutura química esperada para amida sintetizada. Para estas análises foi utilizado o espectrômetro de IV modelo Frontier da Perkin-Elmer com a técnica de reflexão total atenuada (ATR), disponível na Central Analítica do Instituto de Química da USP. É importante salientar que para a técnica utilizada, ATR, as amostras são analisadas diretamente pelo equipamento, sem necessidade de nenhum tipo de pré-preparado de amostra. A Figura 25, ilustra o modelo do equipamento utilizado.

Figura 25. Ilustração do espectrômetro de IV modelo Frontier da Perkin-Elmer



Fonte: Disponível em https://goo.gl/MHM823, 2018.

O uso de IV para caracterização de amidas já é amplamente difundido na literatura e, por isso, não foi explorado na revisão de literatura. No entanto, a Tabela

7, que apresenta as principais bandas esperadas em espectro de IV, foi incorporada neste trabalho para facilitar a interpretação dos dados que aqui serão apresentados.

Tabela 7. Bandas de absorção na faixa do infravermelho caraterísticas amidas

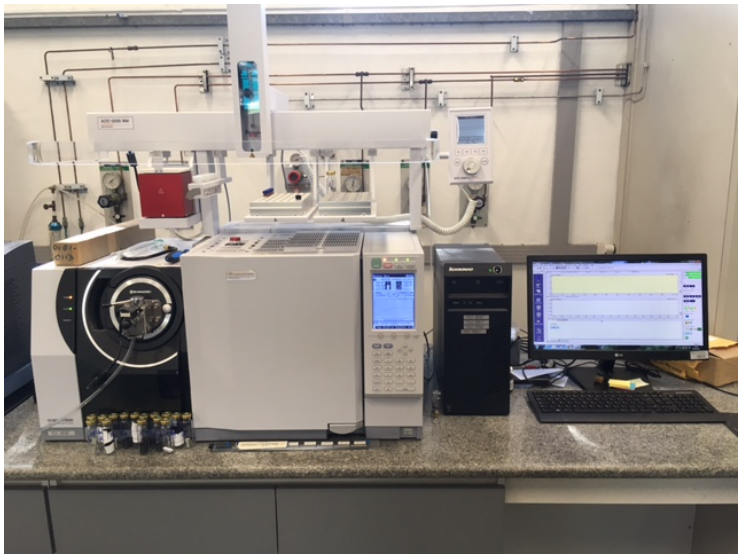
Número de onda da banda (cm^{-1})	**Atribuição do grupo à banda**
3520 – 3400	Alongamento de N-H
3500 – 3400	Alongamento de N-H livre (amostras diluídas)
3350 – 3180	Alongamento de N-H (em amostras sólidas)
3330 – 3060	Alongamento de N-H livre (amostras concentradas)
1655 – 1510	Dobramento de N-H (Banda amida II)
1615- 1700	Alongamento de C=O (Banda amida I)
1400	Alongamento de C-N (amidas primárias)
800 - 666	*Wagging* de N-H fora do plano (amidas primárias e secundárias)

Fonte: Adaptada de Silverstein (2005) [120].

4.3.1.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (CG-EM)

As análises de CG-EM que visaram confirmar a estrutura das amidas sintetizadas e avaliar qualitativamente os seus graus de pureza foram desenvolvidas na Central Analítica do Instituto de Química da USP, utilizando o equipamento modelo QP2010 Ultra da SHIMADZU com detector de massas quadrupolar, ilustrado na Figura 26. Os dados foram tratados com auxílio do software gratuito AMDIS versão 2.71.

Figura 26. CG-MS modelo QP2010 Ultra da SHIMADZU



Fonte: Disponível em https://goo.gl/pxmTdo, 2018.

Para a análise, a metodologia adotada foi uma adaptação da utilizada por Lopes (2010) sendo injetados 1 μL de amostra no modo *split*, com temperatura do injetor igual a 280 ºC e sob pressão da coluna de 150 Kpa, utilizando gás hélio como gás de arraste [121]. Temperatura inicial do forno foi de 60 ºC, sendo mantida por 1 minuto e depois elevada até 280 ºC com velocidade de 10 ºC/min e mantida nesta temperatura por 10 minutos [121]. A temperatura da interface foi de 280 ºC, voltagem de ionização de 70 eV e o modo de varredura de 35 – 550 M/Z [121]. A coluna utilizada foi uma polar SOLGEL-WAX (100% dimetilpolissilosano em matriz SOLGEL) de comprimento igual 30 metros.

4.4. FABRICAÇÃO DOS MICROELETRODOS (MEs)

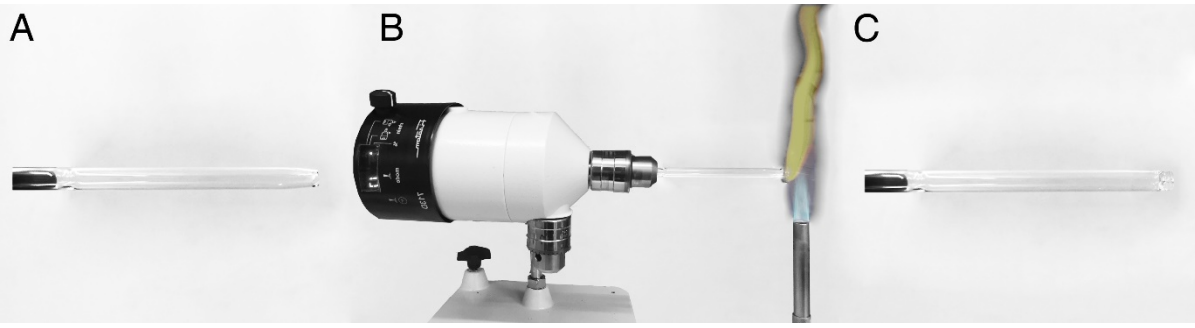
Como vimos na seção 3.3.1.2.2.4, os MEs são construídos em geral pela selagem de um microfio em um capilar de borossilicato ou ainda através do uso de um *pipette puller* comercial. Embora esses procedimentos sejam comuns, os MEs obtidos são frágeis e terminam sendo danificados durantes procedimentos comuns de laboratório em virtude dos seus diâmetros externos inferiores a 2 mm. Por isso, foi necessário desenvolver um procedimento novo que permitisse a obtenção de ME robustos e de fácil manejo.

A obtenção dos MEs de disco utilizados nesse estudo se baseou no princípio clássico de selar um microfio em vidro, no entanto utilizando um procedimento ainda não relatado na literatura, que combina o aquecimento do vidro à aplicação de uma

força centrípeta resultante de um movimento circular contínuo e controlado ao qual uma cânula de borossilicato é submetida. A força centrípeta combinada com uma fonte de calor favorece a selagem e o espessamento do vidro sobre o microfio, resultando na obtenção de um ME de disco robusto, com diâmetro externo aproximado de 7 mm na ponta do eletrodo.

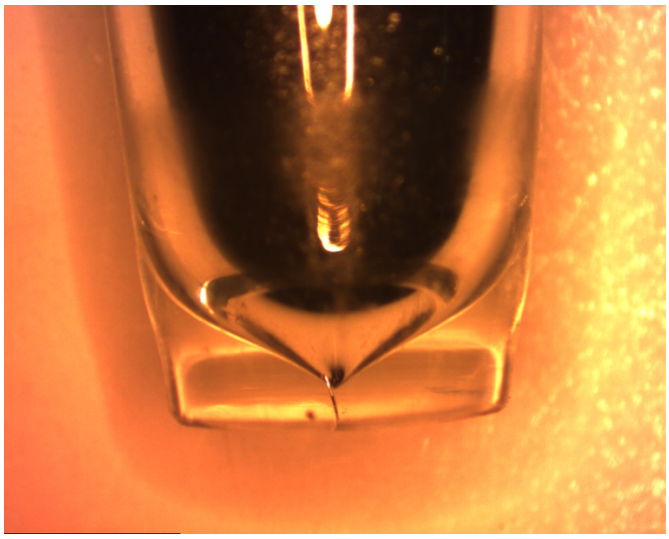
Para realização deste procedimento a cânula de vidro foi obtida a partir de uma pipeta de Pasteur cortada e lixada, de forma a uniformizar sua superfície (Figura 27a). A cânula foi lavada com água ultrapura, mergulhada em solução de 10% v/v de ácido nítrico por 30 minutos, e em seguida enxaguada com água ultrapura e acetona. Este procedimento assegura que a parede do vidro esteja livre de impurezas que possam vir a prejudicar a selagem do vidro. Uma das extremidades da cânula é presa em um agitador mecânico Fisatom modelo 713D, configurado para girar a (20±3) rpm, enquanto a outra extremidade da cânula é mergulhada dentro da chama de um bico de Bunsen por tempo suficiente para reduzir significativamente o seu diâmetro interno, mas ainda permitindo a passagem do micro fio (Figura 27b-c). A chama então é desligada e a rotação mantida até que a cânula resfrie. O microfio que foi devidamente limpo com acetona é inserido na cânula deixando um pequeno excesso do lado de fora. A chama é novamente estabelecida, assim como a rotação. O sistema (cânula-microfio) deve ser mantido sob rotação e aquecimento até que o microfio esteja visivelmente selado pela parede de vidro. Após o resfriamento, a superfície do ME deve ser lixado cuidadosamente com lixa 800, 1200, 2500, e polida com pasta de diamante de 3 μm e 1μm, e pasta de alumina de 0,05 μm. A cânula então é preenchida com grafite e é inserido o fio que irá fazer o contato externo, foram testados fios de cobre e níquel-cromo. Posteriormente o ME é lavado com água ultrapura, acetona e armazenado em local livre de umidade. A Figura 28 ilustra um ME obtido a partir deste procedimento.

Figura 27. Ilustração das etapas de construção do ME: (a) cânula; (b) preparo da ponta do ME; (c) ME antes de ser inserido o micro fio



Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 28. ME obtido a partir do procedimento desenvolvido neste trabalho



Fonte: Autoria própria, 2017.

4.4.1. **Metais testados**

Motores a diesel são constituídos essencialmente por ligas de cobre, alumínio e aço, como reportado por Sorate et al. (2015) [7]. O Anexo II ilustra onde cada metal está presente nestes motores. Portanto, inicialmente este estudo optou por selecionar estes metais. Em virtude da falta de disponibilidade de fios de 25 μm de aço, não foi possível obter ME deste metal, logo as análises de corrosão no aço carbono ficaram restritas à escala macro.

A platina foi selecionada como metal de referência para o estudo dos MEs, uma vez que quase toda teoria de ME foi desenvolvida a partir do estudo deste metal e do ouro. Já o níquel foi escolhido por não haver estudos com ME feitos a partir deste material.

Os fios de 25 μm de diâmetro de platina, cobre, níquel e alumínio foram adquiridos da Alfa Aesar©, com purezas, respectivamente, de 99,95%, 99,999%, 99,98% e 99,993%. A Tabela 8 apresenta os contaminantes presentes nos metais utilizados e as suas respectivas concentrações.

Tabela 8. Lista de contaminantes e suas respectivas concentrações presentes nos fios utilizados neste estudo

	Concentração (ppm)			
Contaminantes	**Cu**	**Al**	**Ni**	**Pt**
	Lote: U31C005	**Lote: Z28C081**	**Lote: I18Z024**	**Lote: W28C031**
Sb	1	0,0030	-	-
Fe	1	-	10	-
Mn	-	-	10	-
Pb	< 0,5	-	-	-
Ti	-	-	10	-
Mg	< 1	-	10	-
Si	< 1	0,0020	8	-
Ag	0,8	-	-	-
Rh	-	-	-	8
Cu	-	0,0020	10	-
Pd	-	-	-	2
Co	-	-	8	-
C	-	-	70	-
Cr	-	-	8	-
S	-	-	10	-

Fonte: Autoria própria com dados retirados dos certificados de qualidade emitidos pela Alfa Aesar, 2017.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MEs

4.5.1. **Voltametria cíclica *Staircase* (VCS)**

Foram desenvolvidos dois grupos de testes utilizando VCS. O primeiro grupo de testes visou avaliar a influência do material utilizado para realizar contato eletrônico entre o microfio do microeletrodo e o potenciostato. Na literatura, é comum o uso de fio de níquel-cromo para realizar esse contato eletrônico, no entanto a alta resistividade desta liga levanta questionamentos quanto à sua potencial interferência nas medidas feitas com esse sistema [10,75,85,86]. Por essa razão foram testados contatos feitos com fio de níquel-cromo e de cobre para ME de Pt, onde a superfície do metal não participa das reações de oxirredução durante os ensaios de VC, e de Cu, metal ativo no meio/faixa de potencial aplicado durante os ensaios de VC. Logo,

para esses testes foram utilizados quatro ME, sendo dois de Pt e dois de Cu. O eletrólito utilizado, faixa de potencial e condicionamento específico, utilizados para os ensaios com ME de cobre e de platina encontram-se descritos na Tabela 9.

Para o segundo grupo de testes, os voltamogramas foram obtidos para os metais platina, cobre, níquel e alumínio, MA e ME, utilizando o potenciostato da marca Gamry modelo *Reference 600* (

Figura 29). Destaca-se que os ME testados nesta etapa foram obtidos utilizando o material que apresentou melhor desempenho na conexão eletrônica entre microfio do microeletrodo e o potenciostato, conforme avaliado no primeiro grupo de testes. Para cada ME foi utilizado um eletrólito, faixa de potencial e condicionamento específico, também descritos na Tabela 9. É importante destacar que os tamanhos de passo utilizados foram pequenos o suficiente para inferir que as respostas obtidas pela VCS, fossem compatíveis com as obtidas em uma VC linear.

Figura 29. Potenciostato modelo *Reference 600* da Gamry

Fonte: Disponível em: https://goo.gl/fiyoLA.

Tabela 9. Configuração utilizada nos ensaios de VC dos ME e MA

	Platina		**Níquel**		**Alumínio**		**Cobre**	
	ME	**MA**	**ME**	**MA**	**ME**	**MA**	**ME**	**MA**
Corr. máx. (mA)	9×10^{-5}	500	9×10^{-5}	500	9×10^{-5}	500	9×10^{-5}	500
Eletrólito	0,006 mol/L de $K_4Fe(CN)_6$ + 1 mol/L de KCl		0,5 mol/L de H_2SO_4		1,0 mol/L de HCl		0,1 mol/L de NaOH	
$E_{condicionamento}$ (V)	-1,8		-0,9		-2,0		-1,2	
$T_{condicionamento}$ (s)	120		120		300		120	
$E_{inicial}$ (V)	-0,2		-0,7		-2,5		-1,0	
Limite $_{anódico}$ (V)	-0,6		1,8		0,5		0,8	
Limite $_{catódico}$ (V)	-0,2		-0,7		-2,5		-1,0	
E_{final} (V)	-0,2		-0,7		-2,5		-1,0	

Tabela 9. Configuração utilizada nos ensaios de VC dos ME e MA

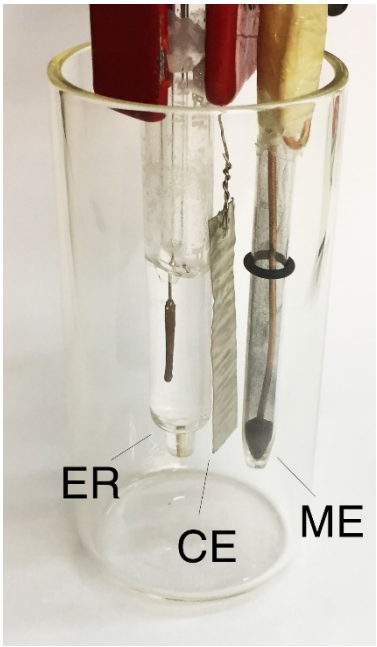
	Platina		**Níquel**		**Alumínio**		**Cobre**	
	ME	**MA**	**ME**	**MA**	**ME**	**MA**	**ME**	**MA**
Taxas de varredura (V/s)	0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 50		0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 50,0; 100,0		10; 25; 50; 100		0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0	
Tamanho do passo (mV)	2; 5; 5; 5; 5; 5; 5; 5		5; 5; 10; 10; 10; 10		10		2; 5; 5; 10; 10	
Modo de faixa de corrente	Fixo		Fixo		Fixo		Fixo	
Referência	[10,85,86,97]	[85]	-	[94,122,123]	-	[98]	[10,88]	[124–127]

Fonte: Autoria própria, 2017.

É importante salientar que os voltamogramas obtidos para os MEs de níquel e alumínio produziram dados ainda não reportados na literatura e representam um grande avanço no uso de ME em estudos de corrosão.

A Figura 30 ilustra o sistema utilizado para as medidas de VC dos MEs. O sistema utilizou um arranjo de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência um Ag/AgCl KCl saturado da marca *Analyticals*, o contraeletrodo de platina de área aproximada de 2 cm^2 e o eletrodo de trabalho o ME do metal em análise. Durante a etapa de condicionamento do ME foi utilizado um agitador magnético da marca Fisatom modelo 752, que ficou ligado apenas durante essa etapa, assegurando a dispersão do gás hidrogênio produzido na superfície do eletrodo em virtude dos potenciais aplicados, sem permitir a formação de vórtice. O volume de eletrólito utilizado para cada análise foi de aproximadamente 100 mL. Apenas para o ME de cobre foram feitas análises adicionais utilizando volume de eletrólito de 10 mL e contraeletrodo de platina com área aproximada de 0,15 cm^2, para avaliar a influência da dispersão dos íons cobre no meio durante os ensaios de VC. As análises de VCs dos MEs foram feitas fora da gaiola de Faraday.

Figura 30. Célula eletroquímica utilizada para análises de VC dos MEs.



Fonte: Autoria própria, 2017.

A Figura 31 ilustra o sistema utilizado para as medidas de VC dos MA eletrodos. Para esse sistema foi utilizado uma célula eletroquímica da marca Edgerton, Germeshausen, and Grier, Inc (EG&G) modelo *Flat Cell*, com um arranjo de três eletrodos, sendo o eletrodo referência o mesmo utilizado nas voltametrias dos MEs, o contraeletrodo de platina de área aproximada de 5 cm^2 e o eletrodo de trabalho o metal em análise com área igual à 1 cm^2, o volume de eletrólito utilizado em cada análise foi de aproximadamente 300 mL. Devido à indisponibilidade de um corpo de prova de platina com área circular de 1 cm^2, exclusivamente, para o ensaio do MA deste metal (platina), foi utilizada uma célula cuja área do eletrodo de trabalho era igual a 0,307 cm^2, no entanto seguindo o mesmo arranjo acima reportado.

Figura 31. Célula eletroquímica modelo Flat Cell da EG&G utilizada nas análises de VC dos MA

Fonte: Autoria própria, 2017.

Todos os dados foram tratados auxílio dos softwares *EChem Analyst*™ da Gamry e do *Origin*® 2016.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO BIODIESEL PARA DIFERENTES METAIS

4.6.1. **Técnicas eletroquímicas**

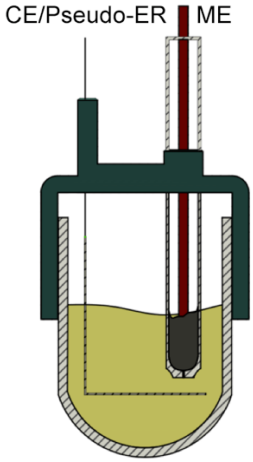
A falta de consenso sobre o comportamento eletroquímico de metais em biodiesel, já discutido na seção 3.3.1.2.1, fomentou o desenvolvimento deste trabalho, que estuda a viabilidade do uso de análises eletroquímicas com ME para avaliar o comportamento corrosivo de metais em biodiesel de boa qualidade e degradado, assim como o desempenho de amidas graxas como inibidores de corrosão.

4.6.1.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Nos ensaios de impedância eletroquímica também se utilizou o potenciostato da marca Gamry modelo *Reference 600* (Figura 29). Em virtude da alta resistividade do biodiesel, os ensaios que foram desenvolvidos utilizando ME como eletrodo de trabalho utilizaram um arranjo de dois eletrodos, onde o contraeletrodo e o eletrodo de pseudo-referência foram uma chapa da liga platina-irídio em formato de L, de área aproximada de 5 cm^2. Ainda, em virtude da resistividade do meio, foi utilizada uma perturbação de amplitude igual a 30 mV sobre o potencial de circuito aberto, que foi considerado estável após 30 minutos de imersão, por apresentar uma variação inferior a 5 mV em 5 minutos [128]. A Figura 32 ilustra a célula desenvolvida para essa análise que permite o uso de alíquotas de 5 mL de biodiesel. Todos os ensaios foram realizados dentro da gaiola de Faraday. Destaca-se que antes do início dos ensaios, as amostras foram previamente lixadas com lixas d'água (granulometria de #320, #400 e #600), lavadas com acetona e secas em corrente de ar quente.

Este ensaio além de reproduzir os resultados reportados por Arenas (2014) para biodiesel de boa qualidade e degradado, produziram espectros de impedância para os MEs de níquel e alumínio, inéditos na literatura até o presente momento [10].

Figura 32. Célula desenvolvida para análise por EIE que permite o uso de alíquotas de 5 mL de biodiesel



Fonte: Autoria própria, 2017.

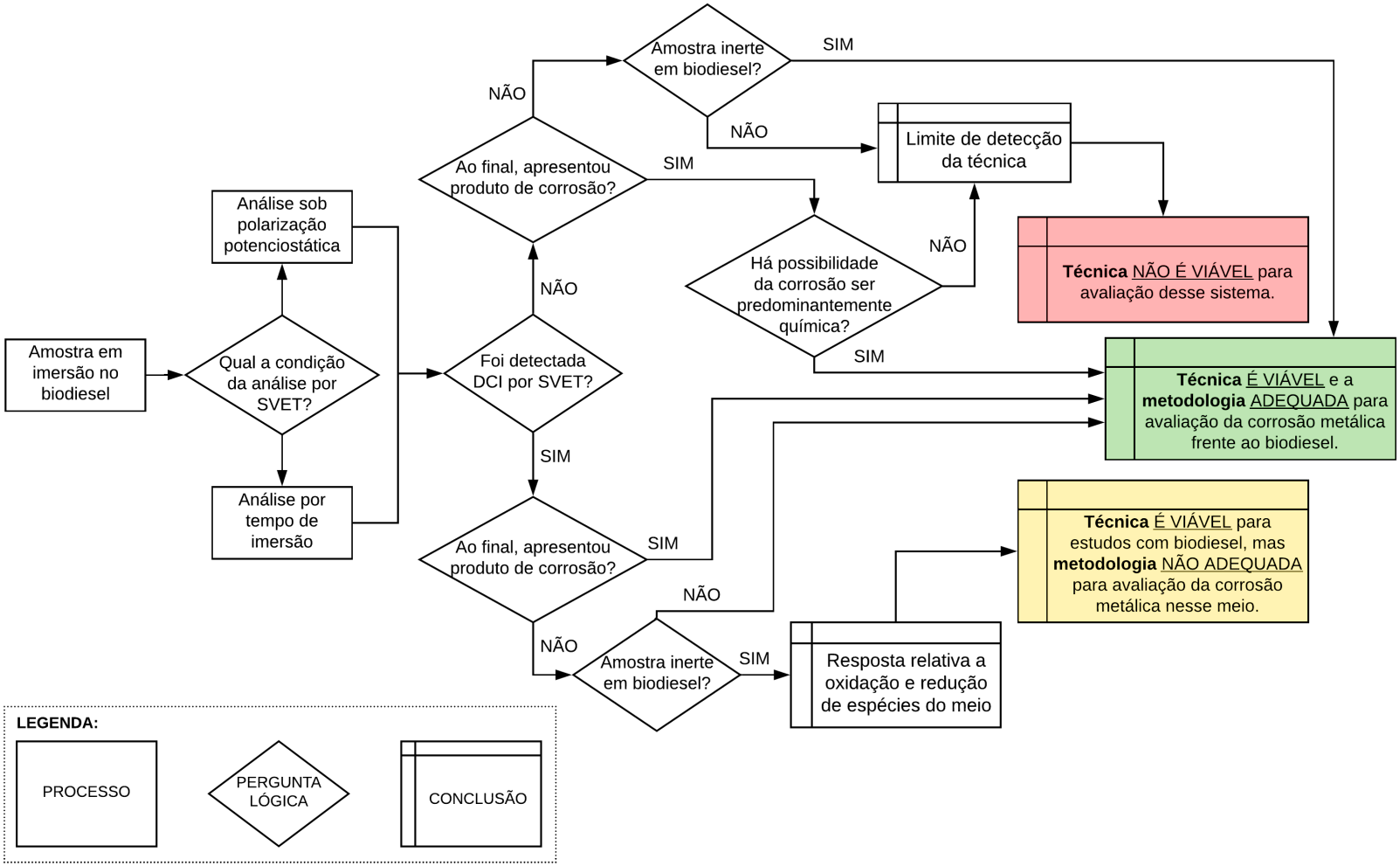
4.6.1.2. Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)

Os ensaios de SVET foram desenvolvidos em um equipamento desenvolvido pela Applicable Eletronic, com auxilio do software ASET-ScienceWares. Para estes ensaios foram utilizadas sondas da liga Pt-Ir, platinizadas até atingirem a capacitância mínima de 20 nF, com uma ponta de aproximadamente 10 μm. Foram desenvolvidas e comparadas três metodologias de análise, sendo a primeira o uso de pares galvânicos, a segunda, o uso de metais únicos embutidos, e a terceira envolveu a obtenção de medidas sob polarização potenciostática. Para todas as amostras e metodologias foram feitas medidas em biodiesel bom e biodiesel degradado. Nas medidas utilizando pares galvânicos e polarização potenciostática, foram utilizados os pares Cu/Ni e Cu/Zn, enquanto o cobre foi utilizado para as medidas isoladas. A justificativa para escolha dessas amostras envolve a discussão dos resultados gravimétricos e de EIE, por isso ela será melhor detalhada antes da discussão dos resultados.

Nas medidas sob polarização, foi utilizado o potenciostato Gamry Reference 600+ sendo aplicados os potenciais de 0,5, 1,5, 3,0, 4,5 e 7,5 V em relação ao eletrodo de pseudoreferência. Os valores de corrente medidos pelo potenciostato, assim como as DCI (densidade corrente iônica) medidas pela análise foram tratados com o auxílio do Origin 2018®. Destaca-se que foi realizado o registro micrográfico do estado das amostras em cada ensaio, com a câmera do próprio equipamento do SVET. Após a

realização dos ensaios, os resultados foram analisados de maneira a constatar se a técnica era viável e a metodologia adequada para os estudos propostos. Para essas analises foi utilizado o fluxograma da Figura 33.

Figura 33. Fluxograma do processo utilizado para avaliação da técnica e metodologia usadas para as análises em biodiesel com a técnica de SVET



Fonte: Autoria própria, 2018.

4.6.2. **Técnica gravimétrica**

Os ensaios de perda de massa foram desenvolvidos mergulhando amostras de alumínio, cobre e níquel de dimensões aproximadas de 2,5 x 2,0 x 0,5 cm em biodiesel puro à 70 ºC por 144 horas com aborbulhamento de ar atmosférico à uma vazão de 10 L/min. Estes ensaios foram realizados no equipamento Rancimat Biodiesel 873 da Metrohm, por permitir um controle preciso da temperatura e vazão de ar. As massas antes e depois dos ensaios foram aferidas na balança modelo AX205 Delta Range, com precisão de 0,00001 g, da Mettler Toledo e comparados com a massa de um padrão de titânio pesado na mesma balança durante a pesagem dos corpos de prova em estudo.

Antes do início dos ensaios, de maneira análoga ao desenvolvido para os ensaios eletroquímicos, as amostras foram previamente lixadas com lixas d'água (granulometria #320, #400 e #600), lavadas com acetona e secas em corrente de ar quente. Em seguida foram aferidas as dimensões dos CPs com o auxílio de um paquímetro e por fim foi montado o sistema no qual os CPs foram submetidos ao ensaio de perda de massa.

A velocidade de corrosão foi calculada de acordo com a Equação 17, tendo em vista que não foi necessário decapar as amostras.

$$V_{corr} = \frac{(m_i - m_f) - (m_{ipadrão} - m_{fpadrão})}{A \times t} \qquad \text{Equação 17}$$

onde, V_{corr} é a velocidade de corrosão em mg/cm^{2}h, m_i e m_f são, respectivamente as massas inicial e final do CP, $m_{ipadrão}$ e $m_{fpadrão}$ a massa do padrão de referência de titânio aferidas no respectivos momentos onde m_i e m_f foram determinadas, A a área exposta do CP em cm^2 e t o tempo de imersão em horas. A partir da velocidade de corrosão foi calculada a perda de espessura em μm/ano através da Equação 18, sendo estes valores reportados neste trabalho.

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

onde, P é perda de espessura, ρ é a massa específica em g/cm^3, V_{corr} a velocidade de corrosão em mg/cm^{2}h, 10 o fator de transformação entre g e mg e entre μm e cm, e 8760 o fator de transformação entre anos e horas.

Adicionalmente foram desenvolvidos ensaios de perda de massas para o cobre em biodiesel dopado com as amidas A1 e A2 em três diferentes concentrações. Para

a amida A1 foram utilizadas as concentrações de 100, 200 e 300 ppm – sendo a última concentração o limite de saturação dessa amida em biodiesel. Já para amida A2, foram utilizadas as concentrações de 300, 900 e 1800 ppm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PROCESSO DE OBTENÇÃO, PURIFICAÇÃO E SECAGEM DO BIODIESEL

Durante a etapa de avaliação do processo de obtenção, purificação e secagem do biodiesel, descritos no fluxograma da Figura 19, foram obtidos três lotes de biodiesel. O primeiro lote foi obtido durante o verão e a temperatura da água utilizada nas etapas de lavagem apresentou temperatura média de (30±2) ºC, utilizando o método 1 de secagem. Nesta condição não foi verificada nenhuma formação de emulsão que pudesse representar uma queda no rendimento do éster sintetizado que foi de aproximadamente 80%. Este percentual corroborou com os resultados apresentados por Aquino (2012), o que já era esperado, tendo em vista que a adição da etapa de pré-lavagem não representou nem ganho nem perda significativa do produto da transesterificação, etapa que não sofreu nenhuma alteração [9] .

O segundo lote de biodiesel sintetizado foi obtido no inverno, onde a temperatura da água utilizada na lavagem foi de (20 ± 2) ºC. Neste lote a formação de emulsão foi tão representativa que o rendimento do biodiesel teria atingisdo valores inferiores a 50%, caso a emulsão fosse descartada. A emulsão formada só desestabilizou quando foi aquecida a (45 ± 2) ºC. O volume do éster recuperado foi misturado à fração que não emulsionou e as etapas de lavagem foram repetidas utilizando água a (45 ± 2) ºC. Verificou-se que nessa temperatura, que não é elevada a ponto de oxidar o biodiesel, o processo de lavagem ficou mais rápido sendo a mistura água–óleo completamente separada em menos de 30 min, sem nenhuma formação de emulsão. O método de secagem utilizado neste lote, também, foi o método 1 e o rendimento final foi de aproximadamente 80%, valor esperado. Ainda, estes resultados ressaltaram a importância do uso de água previamente aquecida durante as etapas de lavagem.

No terceiro lote para evitar a possível formação de emulsão a lavagem já foi feita desde o princípio com água aquecida a (45 ± 2) ºC, sendo a secagem desenvolvida de acordo com o método 2. O rendimento do terceiro lote, também, foi de cerca de 80%.

A etapa de purificação escolhida neste estudo, que se diferenciou pela adição da etapa de pré-lavagem com 10% $V_{água}/V_{ésteres}$, demonstrou ser mais eficiente do que a adotada por Aquino (2012) e Arenas (2014), produzindo lotes com acidez total,

respectivamente, de (0,262 ± 0,031) mg KOH/g e (0,108 ± 0,002) mg KOH/g, valores inferiores ao apresentado pelas autoras, respectivamente, (0,320 ± 0,006) mg KOH/g e (0,43 ± 0,03) mg KOH/g [9,10].

Em relação aos métodos de secagem, o terceiro lote avaliou a eficiência do armazenamento do biodiesel por 15 horas em local seco, aquecido a 30 ºC, seguido de uma rampa de aquecimento por 5 horas, ou seja, o método de secagem 2. Nesta condição, a quantidade inicial de água antes do aquecimento vigoroso foi significativamente menor do que a do segundo lote, respectivamente, (1668,6 ± 39,8) ppm e (2999 ± 68) ppm. A menor demanda de tempo e as temperaturas mais amenas de aquecimento reduziram o desgaste térmico e elevaram a estabilidade oxidativa do biodiesel em quase 1 hora, o que evidenciou o melhor desempenho do método de secagem 2 em relação ao método 1.

A Tabela 10 apresenta os demais resultados da caracterização dos lotes de biodiesel utilizados neste trabalho, assim como os dados referentes à caracterização do biodiesel degradado à 110 ºC por 24 horas, com borbulhamento de ar com vazão de 10 L/h. Como é possível verificar todos os parâmetros avaliados com exceção do tempo de oxidação atingiram os valores estabelecidos pela ANP. É importante salientar que o tempo de indução exigido pela ANP, 8 horas, não é atingido para o biodiesel de soja rota etílica sem a presença de antioxidantes, como já abordado na revisão bibliográfica. Ainda, é importante destacar que o uso de água aquecida até 45 ºC durante as etapas de purificação foi capaz de evitar a formação de emulsão sem prejuízo no rendimento e na qualidade do biodiesel.

Tabela 10. Resultados da caracterização dos lotes de biodiesel produzidos neste trabalho

Biodiesel lote	Estado	Teor de água (ppm)	Acidez total (mg KOH/g)	Viscosidade (mm^2/s)	Estabilidade à oxidação (h)
L1	Novo	180 ± 6	0,260 ± 0,030	4,550 ± 0,007	3,3 ± 0,2
	Degradado	2162 ± 20	>> 0,5*	55,6 ± 0,4	N/A
L2	Novo	165 ± 9	0,110 ± 0,030	4,170 ± 0,007	3,8 ± 0,1
	Degradado	N/A	>> 0,5*	N/A	N/A
L3	Novo	439 ± 3	0,233 ± 0,006	4,435 ± 0,007	4,7 ± 0,1
	Degradado	5797 ± 95	>> 0,5*	56,7 ± 0,2	N/A

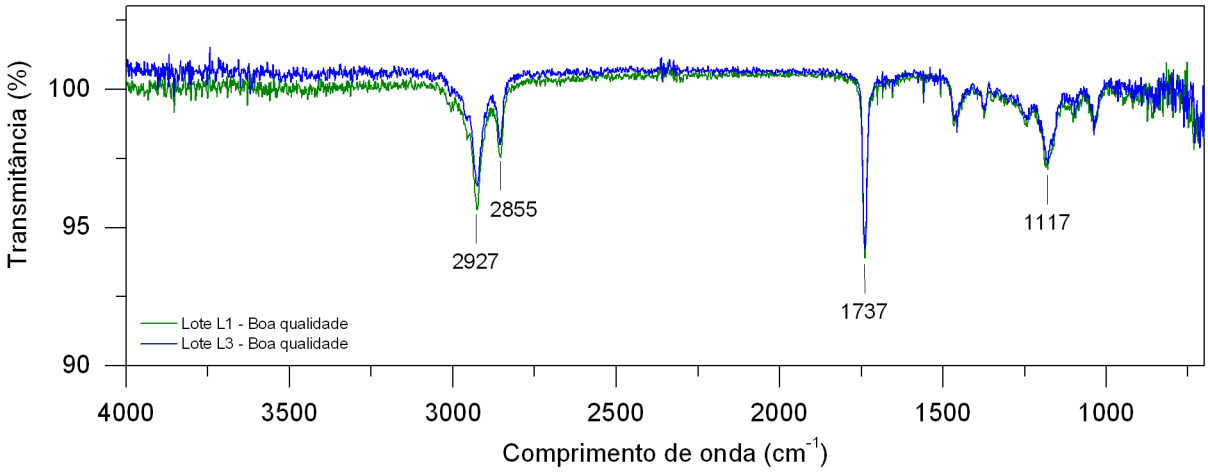
* Acidez total superior ao limite de detecção pela norma ASTM D664. N/A: Não se aplica ou não avaliado.

Fonte: Autoria própria, 2017.

As amostras de biodiesel L1 e L3 foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho, seus espectros podem ser visualizados na Figura 34 e Figura 35. Destaca-se que por descuido no uso, não houve alíquota restante para o

desenvolvimento dessa caracterização para o lote L2. Como podemos observar na Figura 34, ambos os lotes utilizados (L1 e L3) apresentaram espectros compatíveis entre sim, o que pode indicar que ambos os biodieseis possuem composições semelhantes. Quando comparados com a literatura, os espectros corroboraram o esperado, apresentando picos referentes ao estiramento de C-O, característico de ésteres, na banda de 1100 à 1200 cm^{-1} [9,120]. Ainda é possível identificar picos nas regiões de 1700-1750 cm^{-1} e próximos a 2900 cm^{-1}, que indicam respectivamente a deformação axial de C=O e estiramento simétrico e assimétrico de C-H, ambas respostas coerentes com a estrutura química do biodiesel [9,120].

Figura 34. Espectro de infravermelho dos biodieseis L1 e L3 em bom estado de qualidade



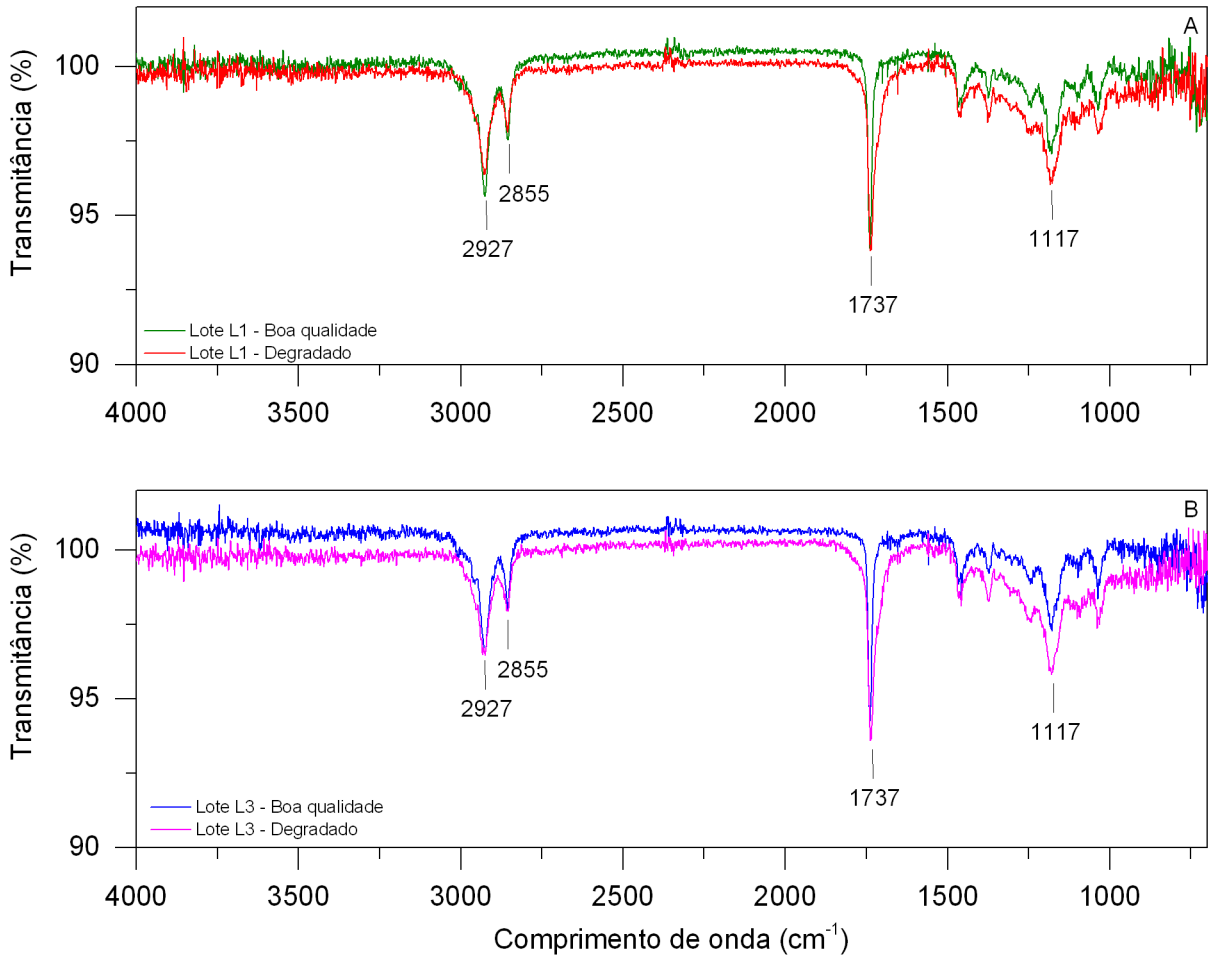
Fonte: Autoria própria, 2017.

As amostras degradadas de cada lote também foram submetidas à análise no infravermelho. Como podemos observar na Figura 35A-B o comportamento do biodiesel degrado de ambos os lotes também foi muito similar entre si, com alargamento dos picos entre 750-1950 cm^{-1}. Ainda é possível perceber que, em geral, os picos apresentam percentuais menores de transmitância, o que pode ser associado à alteração das propriedades de qualidade do biodiesel com a diminuição da intensidade do pico em 2927 refletindo a diminuição do tamanho das cadeias que são fragmentadas durante a degradação, gerando ácidos de cadeias pequenas como os ácidos fórmico e acético. O alargamento do pico na região de 1737 cm^{-1} também foi verificado por Aquino (2012), que associou este fenômeno à sobreposição do pico referente ao grupo carbonila com picos referentes a produtos de oxidação como aldeídos e cetonas [9].

É importante salientar que era esperado nos biodieseis degradados o surgimento de uma banda entre 3200-3700 cm^{-1}, que estaria associada à deformação

axial de O-H em decorrência do significativo aumento da quantidade de água das amostras degradadas em relação às de boa qualidade [120]. No entanto, é possível que a concentração de água no biodiesel degradado ainda seja muito baixa para a sensibilidade da técnica analítica.

Figura 35. Espectros de infravermelho dos biodieseis (A) L1 e (B) L3, ambos em seu estado degrado e em boa qualidade



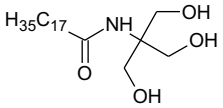
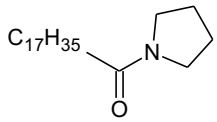
Fonte: Autoria própria, 2017.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMIDAS GRAXAS

Para as condições avaliadas no teste de solubilidade, apenas duas das seis amidas solubilizaram. A Tabela 11 apresenta o nome das amidas solúveis, suas estruturas químicas e a sua solubilidade. Apesar de todas as amostras terem sido caracterizadas por CG-EM e IV, apenas os resultados das duas amostras solúveis em biodiesel foram detalhados neste trabalho. Os resultados das caracterizações das outras quatro amidas, assim como os das duas solúveis que aqui serão detalhadas,

já se encontram publicados nos anais da 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química [129].

Tabela 11. Amidas graxas, suas estruturas químicas e solubilidade máxima em biodiesel à 30 ºC

Amida	Estrutura Química	Solubilidade (ppm)
N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida (A1)		327
1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona (A2)		2000

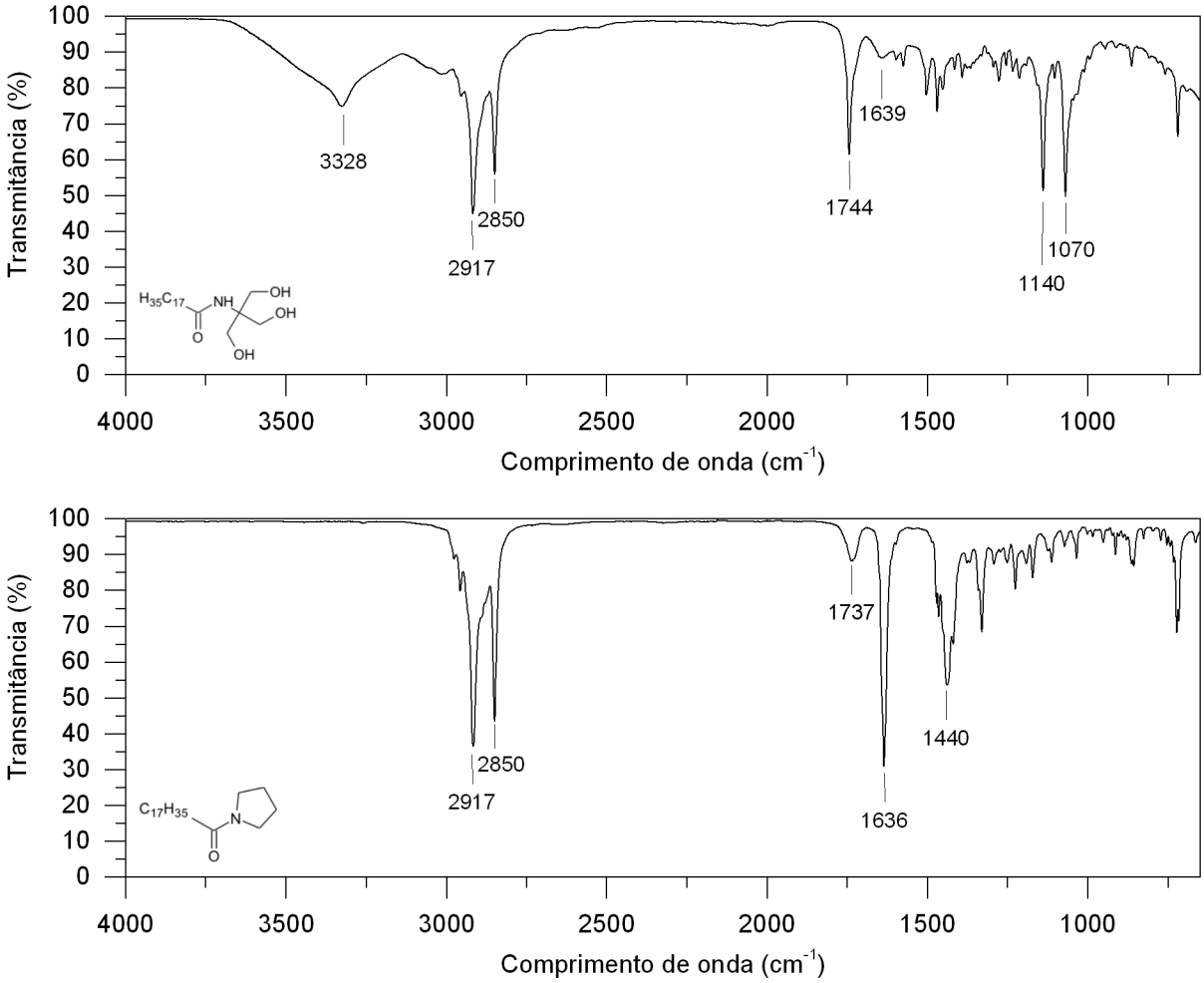
Fonte: Autória própria, 2017.

5.2.1. **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV)**

A partir dos espectros de IV, Figura 36, obtidos para as amidas estudadas foi possível identificar a banda correspondente ao alongamento de C=O com picos de absorção em 1639 e 1636 cm^{-1} para, respectivamente, N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamide e 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanone, corroborando com o que é reportado na literatura científica que indica que esse alongamento deve absorver próximo a 1640 cm^{-1} [120]. Em ambos espectros é possível identificar uma banda de absorção na região entre 1750 –1735 cm^{-1} característicos do alongamento de C=O em ésteres alifáticos insaturados, o que pode estar associado à presença ainda que residual do estearato de metila, éster utilizado para síntese dessas amidas. Essa banda é muito mais intensa para a amida N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamide o que pode justificar a redução da banda referente ao alongamento do C=O em amidas.

A N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida é uma amida secundária, portanto apresenta banda de absorção com pico em 3328 cm^{-1} referente às vibrações de alongamento de N-H [120]. Como esta amida possui três hidroxilas na sua estrutura, o alongamento de O-H faz como que a frequência do alongamento de N-H seja reduzida, o que justifica a baixa intensidade dessa banda [120]. A 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona é uma amida térciária, logo não é esperado nenhum pico de absorção nessa região, o que corrobora com o espectro obtido. A banda referente à absorção das vibrações de desdobramento de N-H (1655 – 1620 cm^{-1}) não é visualizada em nenhum dos dois espectros, no entanto está banda é comum apenas em amidas primárias [120].

Figura 36. Espectros de IV referentes as amostras de (a) N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamide e (b) 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona



Fonte: Autoria própria, 2017.

Apesar dos espectros indicarem a possível presença de éster residual da síntese, ambas as amidas analisadas apresentaram picos de absorção característicos dessa espécie química. As análises de CG-EM permitiram concluir que as amidas apresentam grau de pureza aceitável para a proposta deste estudo.

5.2.2. **Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas (CG-EM)**

O cromatograma da amostra de N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida indicou a presença de 6 espécies químicas cujo tempo de retenção e concentração encontram-se detalhados na Tabela 12. Os espectros de massas obtidos para as espécies separadas foram avaliados com a base de dados NIS107 e Willey 229, indicando que as espécies de 1 a 5, apresentaram espectros compatíveis com os dos

reagentes utilizados, e seus respectivos contaminantes, durante a síntese da amida, que juntos representam uma concentração total inferior 4%. Dois picos apresentaram áreas relevantes nos tempos de retenção (t_r) 22,785 e 23,529 minutos, com respectivas concentrações de 7,75 e 88,94%. Apesar de representarem a mesma espécie química os picos apareceram levemente separados em virtude de algum problema técnico durante a análise. Em geral, problemas na entrada da amostra na coluna cromatográfica são os responsáveis por dividir e ou duplicar picos [130]. A amida em questão não foi identificada pelas bases de dados usadas, sendo a análise do espectro de massas a responsável por confirmar a amida secundária analisada como a N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida.

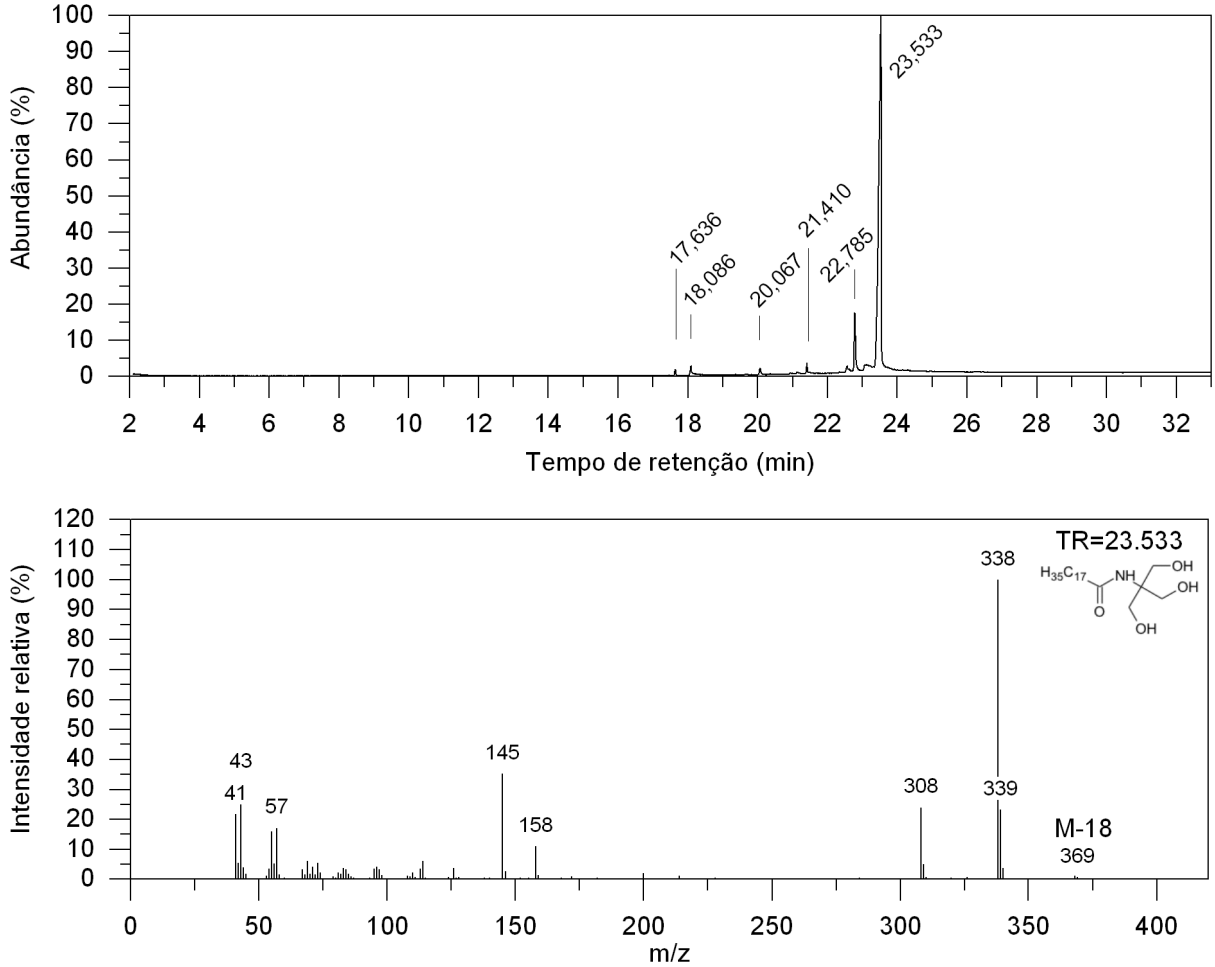
Tabela 12. Tempo de retenção e concentração das espécies químicas identificadas na amostra de N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida

Pico	**Tempo de retenção (min)**	**Área**	**Altura**	**Concentração (%)**
1	17,636	388485	205328	0,63
2	18,086	608896	248880	0,99
3	20,067	434159	185227	0,70
4	21,410	611621	308586	0,99
5	22,785	4785122	1776027	7,75
6	23,533	54885061	10620253	88,94
Total	-	61713344	-	100,00

Fonte: Autoria própria, 2017.

Como podemos observar na Tabela 12, a estrutura da N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida apresenta hidroxilas no grupamento amino, como consequência o primeiro fragmento detectado no espectro de massa, Figura 37b, ocorre após a perda de água, apresentando o primeiro pico em m/z 369 correspondente a M-18. A presença do íon molecular, ainda que apenas após à clivagem da água, sustenta a premissa que a amostra analisada é de fato a amida N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida. O pico base em m/z 338, de acordo com Silverstein et al (2005), pode ser associado ao íon $R\text{-}C{\equiv}O^+$, comum em derivados de ésteres metílicos, que é o caso da referida amida [120]. Os picos em m/z 57 e 43 correspondem a fragmentos resultantes da clivagem da cadeia alquílica que tende a perder hidrogênio, resultando em picos proeminentes de C_nH_{2n}, com respectivos n=3 e 4 [85,120].

Figura 37. Cromatograma (a) obtidos por CG-EM e o (b) espectro de massas da N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida



Fonte: Autoria própria, 2017.

A análise por cromatografia da amostra de 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona indicou a presença de quatro espécies químicas. Analogamente ao discutido para a amida N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamide, as espécies 1-3 estão associadas a impurezas decorrentes do processo de síntese da amida. Já o 4º pico, com concentração de 97,89%, foi identificado, após análise do espectro de massas, como sendo a amida 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona.

Tabela 13. Tempo de retenção e concentração das espécies químicas identificadas na amostra de 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona

Pico	Tempo de retenção (min)	Área	Altura	Concentração (%)
1	16,002	413423	198838	0,26
2	17,042	2084670	831383	1,33
3	17,640	806092	385372	0,51
4	23,492	153556160	22286357	97,89

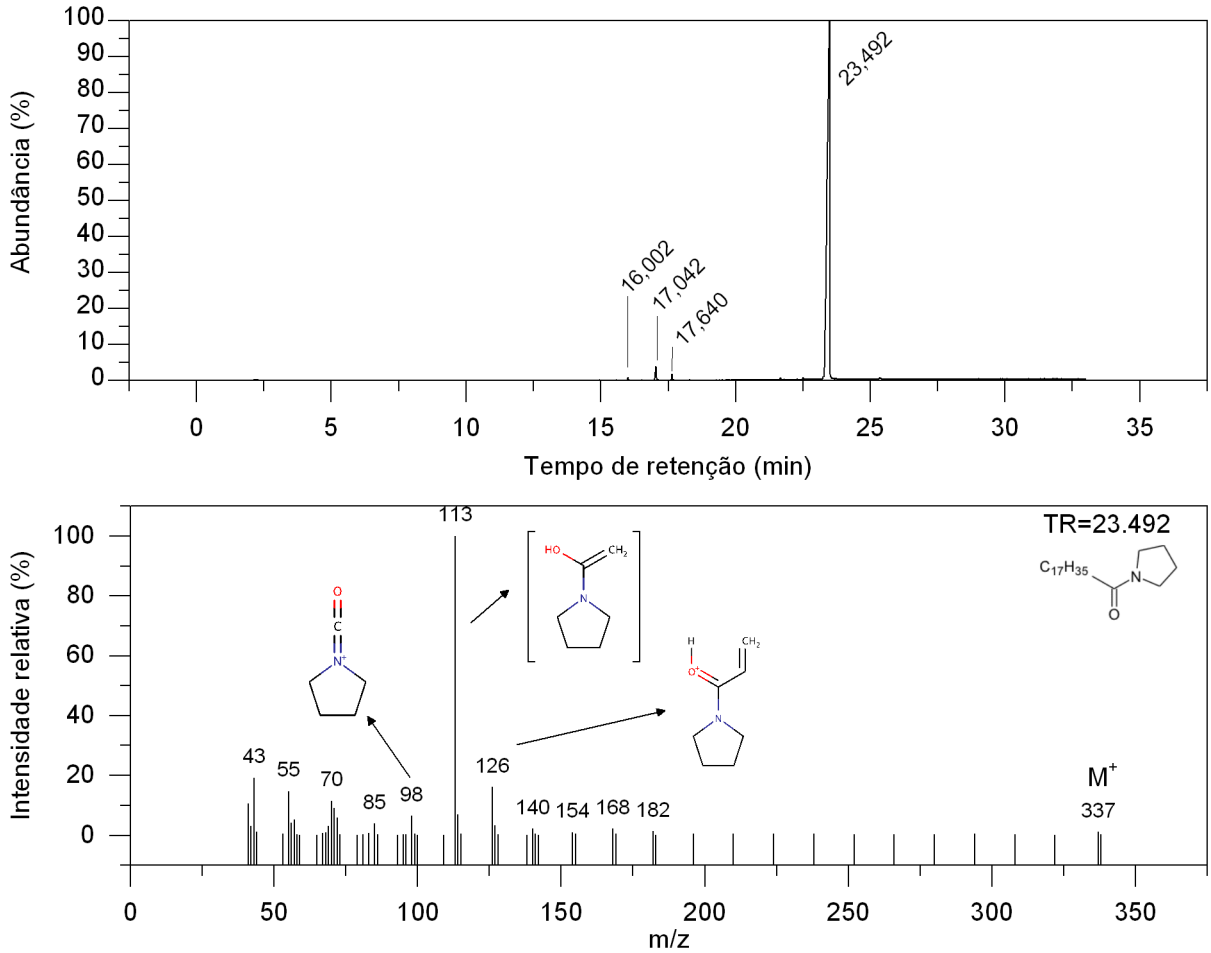
Tabela 13. Tempo de retenção e concentração das espécies químicas identificadas na amostra de 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona

Pico	Tempo de retenção (min)	Área	Altura	Concentração (%)
Total	-	156860345	-	100,00

Fonte: Autoria própria, 2017.

No estudo desenvolvido por D'Oca, CRM (2010) três amidas com estruturas muito similares a 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona foram sintetizadas [131]. A N-piperidinilhexadecanamida, N-piperidiniloctadecanamida e N-piperidinil-9-Z-octadecenamida obtidas por D'Oca (2010) foram caracterizadas por CG-EM apresentando t_r, aproximado em 13 min [131]. Apesar de muito similares a 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona, utilizada neste trabalho, apresentou t_r=23,49 min, essa diferença entre os tempo foi atribuída à diferença de metodologias de CG adotada entre as análises do artigo e a utilizada neste trabalho. No entanto, assim como as amidas de D'OCA (2010) o espectro de massas apresentaram picos proeminentes em comum, como foi o caso do m/z 126, 113 e 98, além do íon molecular M^+ que para essa amida foi em m/z 337 [131]. Fazendo analogia ao mecanismo de fragmentação explorado por D'Oca (2010), pode-se inferir que estes fragmentos são resultantes, respectivamente, do rearranjo de McLafferty e γ-clivagem, e o m/z 98 resultante da quebra da ligação C-C α-C=O [131].

Figura 38. Cromatograma (a) e espectro de massas (b) obtidos por CG-EM da 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona



Fonte: Autoria própria, 2017.

As análises dos cromatogramas e dos picos nele indentificados, 96,69% para N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil]stearamida e 97,89% para 1-(1-pirrolidinil)-1-octadecanona, assim como o estudo dos respectivos espectros de massas, permite inferir qualitativamente e semiquantitavamente que as amidas utilizadas neste estudo apresentaram grau de pureza compatível para seu uso como aditivo em biodiesel.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL ADITIVADO COM AS AMIDAS

A Tabela 14 apresenta os resultados de caracterização obtidos seguindo as metodologias reportadas na seção 4.2. Como é possível observar, a adição das amidas ao biodiesel quase duplicou o teor de água, para todas as concentrações avaliadas. Este aumento pode estar associado a uma reação secundária entre a amida e o iodo presente na solução utilizada no Karl Fisher, que tem como produto água, e consequentemente, eleva o teor de água medido na amostra a valores irreais

[118]. O fabricante do equipamento, Mettler Toledo, recomenda que a avaliação do teor de água de substâncias que apresentam compostos alimentadores de reações secundárias seja feito utilizando um forno de secagem. A indisponibilidade deste equipamento não permitiu o desenvolvimento dessa análise e, portanto, não é possível concluir com certeza que a presença da amida elevou o teor de água no biodiesel [118].

Para os demais parâmetros avaliados (acidez total, viscosidade, massa específica e estabilidade oxidativa) tanto para biodiesel de boa qualidade quanto para o degrado, a presença da amida não foi capaz de promover variações significativas que permitissem inferir que a sua presença melhorou ou piorou qualquer característica de qualidade do biodiesel.

Tabela 14. Resultados da caracterização do biodiesel puro e aditivado com as amidas.

Amostra	Estado	Teor de água (ppm)	Acidez total (mg KOH/g)	Viscosidade (mm^2/s)	Massa específica (kg/m^3)	Estabilidade à oxidação (h)
Biodiesel	Novo	439 ± 3	0,233 ± 0,006	4,435 ± 0,007	868,8 ± 0,1	4,8 ± 0,1
	Degradado	5797 ± 95	>> 0,5*	56,7 ± 0,2	1065,9 ± 1,4	N/A
Biodiesel + 100 ppm A1	Novo	857 ± 2	0,236 ± 0,005	4,300 ± 0,007	867,9 ± 0,6	4,5 ± 0,3
	Degradado	5873 ± 55	>> 0,5*	57,4 ± 0,2	1068,9 ± 1,4	N/A
Biodiesel + 200 ppm A1	Novo	865 ± 1	0,241 ± 0,010	4,305 ± 0,012	8694 ± 0,8	4,2 ± 0,3
	Degradado	5956 ± 68	>> 0,5*	57,7 ± 0,1	1063,5 ± 3,0	N/A
Biodiesel + 300 ppm A1	Novo	860 ± 3	0,238 ± 0,012	4,255 ± 0,007	867,7 ± 0,7	4,6 ± 0,2
	Degradado	5907 ± 117	>> 0,5*	57,6 ± 0,2	1069,4 ± 1,1	N/A
Biodiesel + 300 ppm A2	Novo	844 ± 2	0,17 ± 0,04	4,285 ± 0,007	867,5 ± 1,8	4,7 ± 0,1
	Degradado	5708 ± 148	>> 0,5*	56,9 ± 0,3	1027,1 ±1,0	N/A
Biodiesel + 900 ppm A2	Novo	839 ± 1	0,220 ± 0,020	4,220 ± 0,007	862,2 ± 0,4	4,6 ± 0,1
	Degradado	5341 ± 134	>> 0,5*	57,2 ± 0,3	1066 ± 1	N/A
Biodiesel + 1800 ppm A2	Novo	853 ± 3	0,227 ± 0,021	4,205 ± 0,007	865,1 ± 0,4	4,7 ± 0,1
	Degradado	5352 ± 71	>> 0,5*	57,4 ± 0,1	1067,5 ± 2,6	N/A

* Acidez total superior ao limite de detecção pela norma ASTM D664. N/A: Não se aplica ou não avaliado.

Fonte: Autoria própria, 2017.

Destaca-se que preliminarmente foram realizadas análises de IV para as amostras dopadas com amidas, no entanto os resultados demonstraram que as concentrações das amidas utilizadas não atingiram o limite de detecção da técnica. Portanto, como estes dados não agregaram nenhuma informação nova às discussões deste trabalho, optou-se por não apresentá-los.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MICROELETRODOS (MEs)

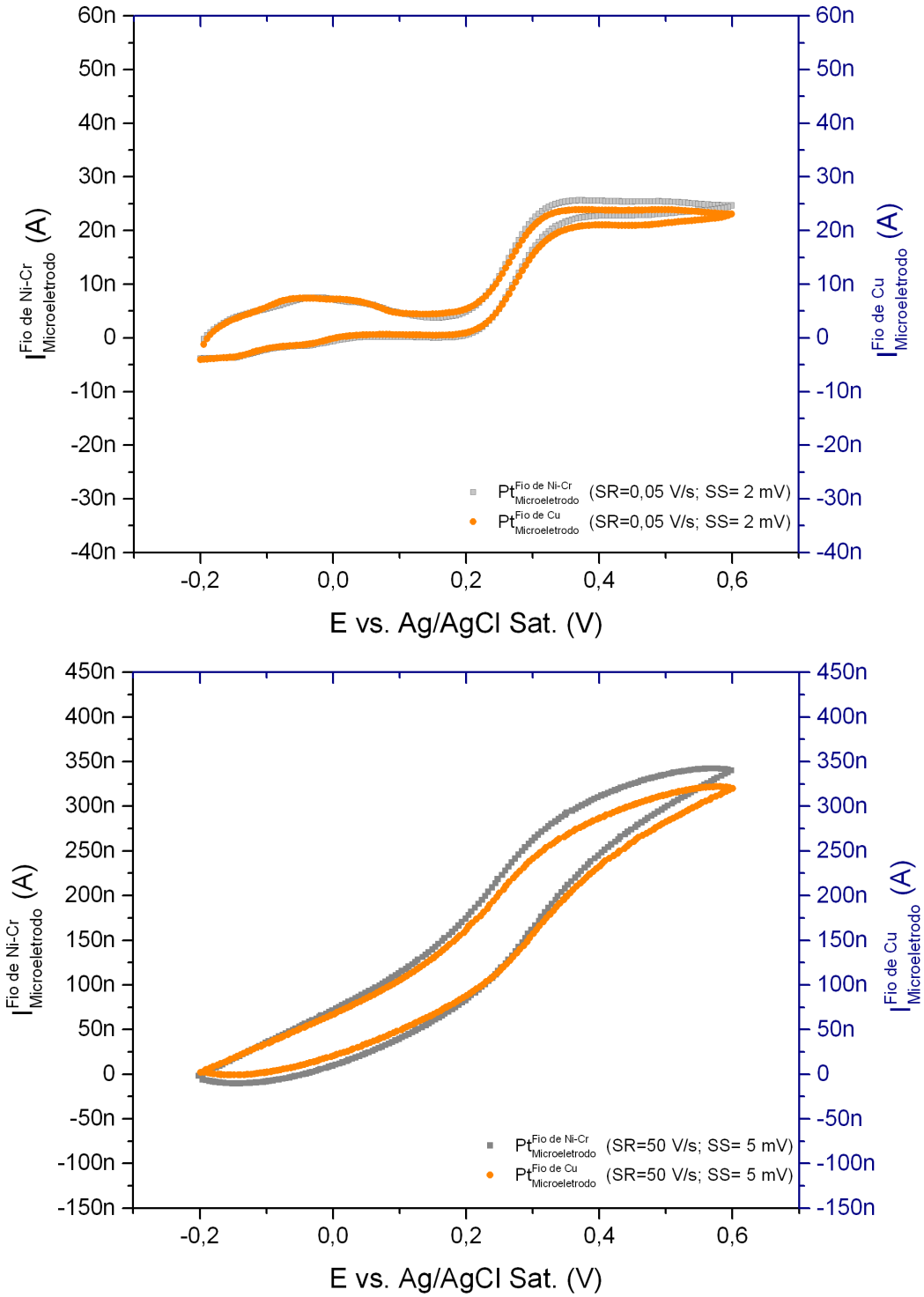
5.4.1. **Voltametria cíclica *Staircase* (VCS)**

5.4.1.1. Avaliação da influência do material do contato eletrônico dos MEs nos voltamogramas

Como abordado na seção de materiais e métodos, foram testados dois fios de metais distintos para realizar o contato eletrônico entre o microfio do microeletrodo e o potenciostato. Nesta etapa, foram testados contatos feitos com fio de Ni-Cr e Cu para ME de Pt, onde a superfície do metal não participa das reações de oxirredução durante os ensaios de VC, e de Cu, metal ativo no meio/faixa de potencial aplicado durante os ensaios de VC. A Figura 39 ilustra voltamogramas obtidos para o ME de Pt.

Como é possível observar na Figura 39, o perfil das curvas para o sistema com Ni-Cr e Cu foram semelhantes, não havendo nenhum deslocamento de pico anódico ou catódico entre os dois sistemas, mesmo em diferentes taxas de varredura. Estes resultados indicam que a maior resistividade do fio de Ni-Cr em relação ao fio de Cu não prejudica os resultados de VC obtidos para a Pt.

Figura 39. Voltamogramas comparativos do ME Pt em solução de $K_4Fe(CN)_6$ 0,006 mol/L com 1 mol/L de KCl, montado com fio de Ni-Cr vs Cu para as taxas de varredura de (a) 0,05 V/s e (b) 50 V/s.

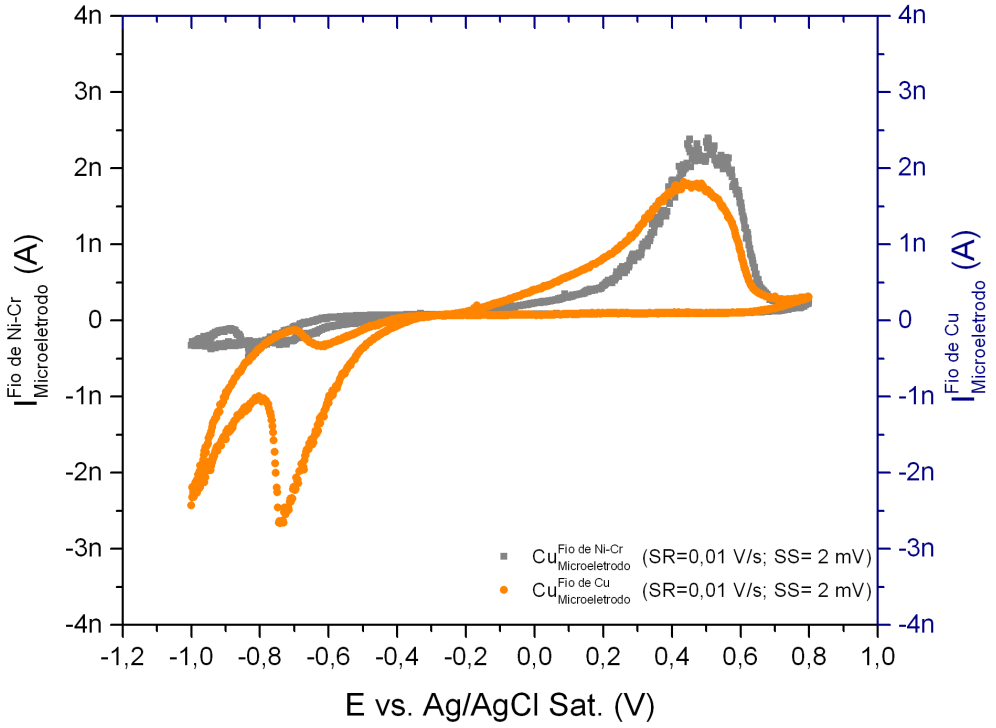


Fonte: Autoria própria, 2017.

No entanto, o resultado obtido para o ME de Cu (Figura 40) não apresentou o mesmo comportamento. Como podemos ver na Figura 40, o sistema que utilizou Ni-Cr diferiu do sistema com Cu tanto para o trecho anódico, quanto para o trecho catódico. Na região de potenciais anódicos, a corrente medida foi sensível às

variações de potencial, fazendo com que houvesse um leve deslocamento do pico no ramo anódico com aumento na intensidade das correntes medidas. A maior variação, contudo, é vista na região de potenciais catódicos, onde há uma drástica redução na intensidade das correntes medidas e uma clara mudança no número e perfil dos picos.

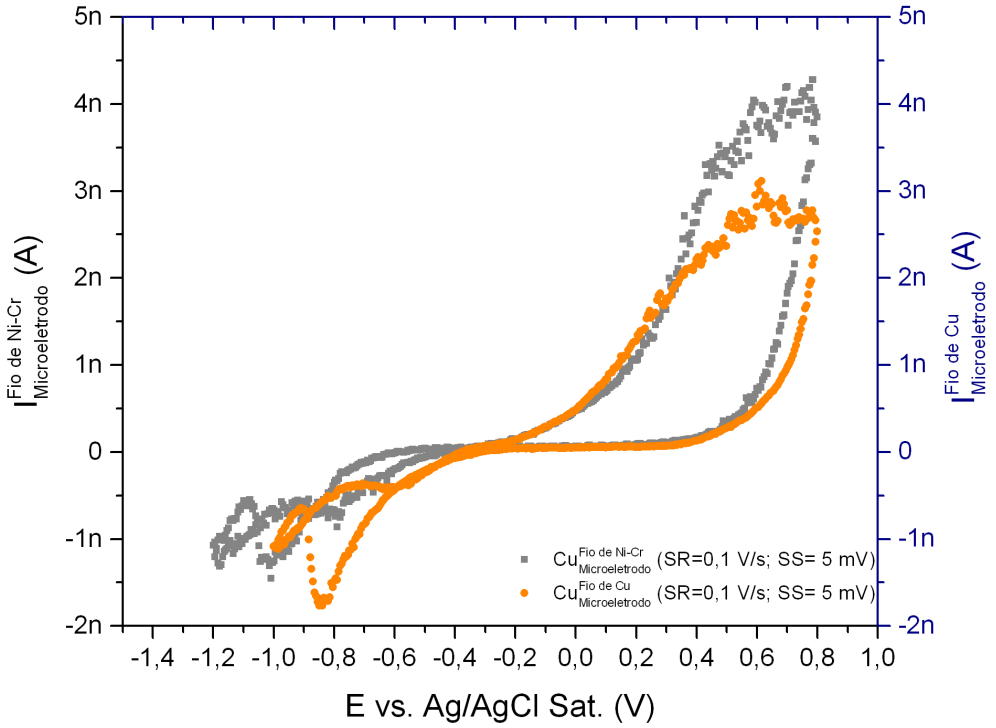
Figura 40. Voltamogramas comparativos do ME Cu em solução de NaOH 0,1 mol/L montado com fio de Ni-Cr vs fio de Cu em solução de NaOH 0,1 mol/L



Fonte: Autoria própria, 2017.

Uma nova análise de VC foi desenvolvida exclusivamente para o ME montado com o fio de Ni-Cr ampliando a faixa do potencial varrido, com ciclos variando entre -1,2 a 0,8 V e *velocidade de varredura* de 0,1 V/s. Como é possível ver na Figura 41, além da atenuação dos picos referentes as reações de redução no trecho catódico, já constatada na Figura 40, há um deslocamento dessas reações para potenciais mais negativos, não obstante o que foi observado nas varreduras de 0,10 V/s, os perfis do voltamogramas foram semelhantes. Não há relato na literatura a respeito desse tipo de comportamento, no entanto, a partir dos resultados aqui apresentados é possível inferir que a resistividade do Ni-Cr parece ser a principal responsável por essa alteração de resposta. Logo, o fio de Cu foi o escolhido para fazer a ligação eletrônica de todos os MEs.

Figura 41. Voltamogramas do ME de Cu em solução de NaOH 0,1 mol/L, montado com fio de Ni-Cr e fio de Cu obtidos com uma taxa de varredura de 0,1 V/s, varrendo potenciais entre -1,0 e 0,8 V e -1,4 e -0,8 V, respectivamente, com um passo de 5 mV.



Fonte: Autoria própria, 2017.

5.4.1.2. Caracterização dos eletrodos por VCS

5.4.1.2.1. Micro (ME) e macro (MA) eletrodos de platina em 0,06 mol/L de $K_4Fe(CN)_6$ + 1mol/L de KCl

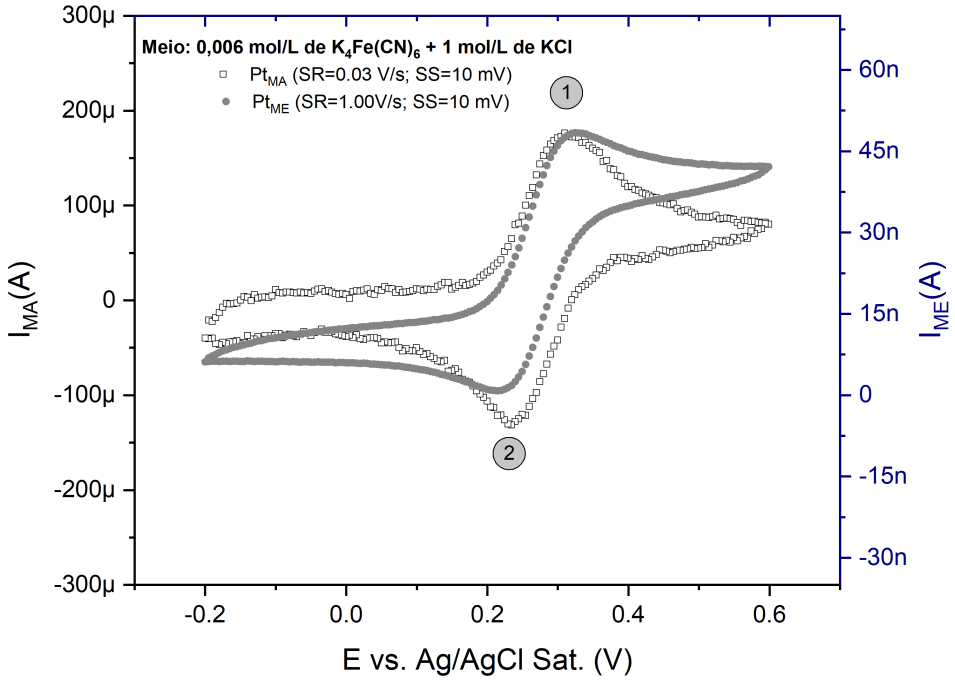
A Figura 42 apresenta os voltamogramas obtidos para os MA e ME de Pt. Para os dois eletrodos, o comportamento observado é compatível entre si e com o reportado na literatura, apresentando picos, praticamente, simétricos, e bem definidos em ambos os trechos, anódicos e catódicos, de varredura [10,85,86,97].

Para ambos os eletrodos, no trecho anódico, a espécie $[Fe(CN)_6]^{4-}$ oxida liberando um elétron e formando $[Fe(CN)_6]^{3-}$, sendo o pico da reação atingido no potencial 0,30 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$. No trecho catódico o $[Fe(CN)_6]^{3-}$ reduz para $[Fe(CN)_6]^{4-}$, atingindo a maior intensidade de corrente em 0,23 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$. Estes valores corroboram os obtidos por Arenas (2014) onde a concentração da espécie que sofre oxirredução foi a mesma utilizada nesse trabalho [10].

É importante observar que, assim como relatado na literatura, o ME apresentou o comportamento de MA em taxas de varreduras mais elevadas [10,85,86,97]. Na

legenda da Figura 42 é possível ver que o voltamograma do ME foi obtido em uma taxa de varredura 3.3% maior que a taxa utilizada para varrer com o MA.

Figura 42. Voltamogramas do MA (escala da direita) e ME (escala da esquerda) em 0,006 de $K_4F(CN)_6$ + 1 mol/L de KCl



Fonte: Autoria própria, 2017.

5.4.1.2.2. Micro (ME) e macro (MA) eletrodos de níquel em 0,5 mol/L de H_2SO_4

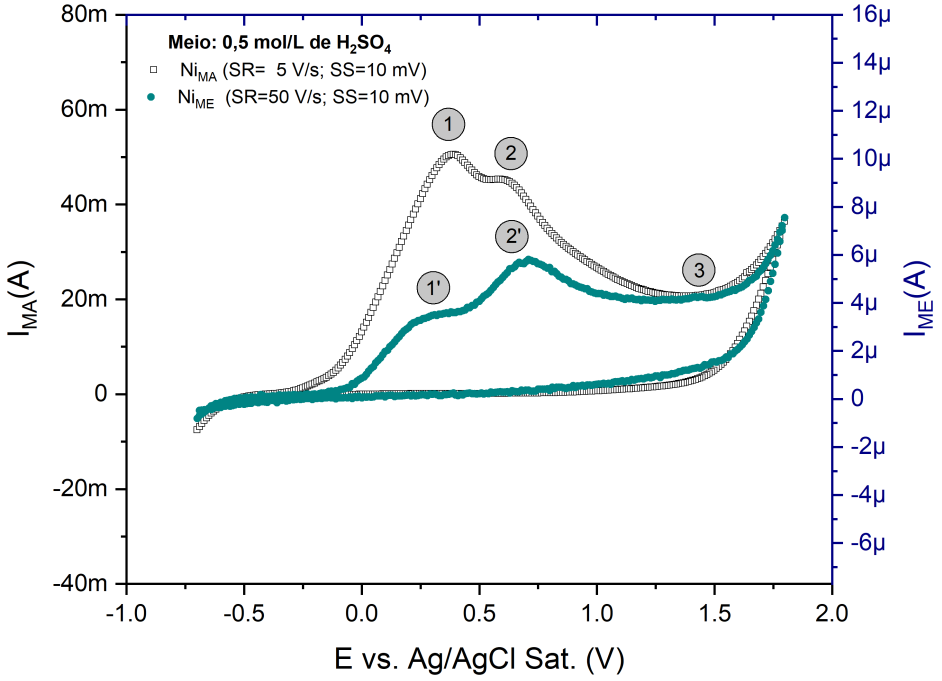
A Figura 43 apresenta os resultados das análises de CV do MA e ME de níquel. Não há relatos na literatura da caracterização ou uso de ME de níquel, portanto a análise do MA eletrodo foi imprescindível para entender e avaliar comportamento desse ME.

Para o MA eletrodo de Ni, o comportamento observado foi muito similar ao relatado em vasta bibliografia, como exemplo cita-se o experimento desenvolvido por Holze (2009) cuja ilustração pode ser vista na Figura 12 do capítulo de revisão da literatura deste trabalho [94,122,123,132]. Como podemos ver na Figura 43, no trecho anódico, o Ni oxida através de uma série de reações eletroquímicas finalizando com a formação, essencialmente, de $Ni(OH)_2$ na superfície do eletrodo, como indicado pela reação 4 da Figura 44. A oxidação do níquel também pode levar à formação de Ni^{2+}, que compete com a reação de formação do $Ni(OH)_2$ indicada pela reação 5 na Figura

44. Essas reações competitivas justificam a alta demanda de corrente que pode ser visualizada pela intensidade da região 1 (E_1=0,37 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$) [122,123,132]. Ao atingir a corrente da região 1, a superfície do eletrodo está coberta por uma fina camada $Ni(OH)_2$ que irá se espessar até atingir a região de corrente constante 2 (E_{p2}=0,57 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$) [122,123,132]. Esse espessamento, resultante da reação 4 na Figura 44, é favorecido pelo pH básico na região o que demandará menos corrente justificando o valor atenuado de corrente para a região 2 em relação a região 1 [122,123,132]. À medida que essa camada se espessa, as reações de interface alimentadas pela concentração de H^+ e água são diminuídas e o $Ni(OH)_2$ começa a ser convertido gradativamente em NiO a partir da perda de água, o que pode ser acompanhado na Figura 43 pela queda na intensidade da corrente a partir da região 2 [122,123,132].

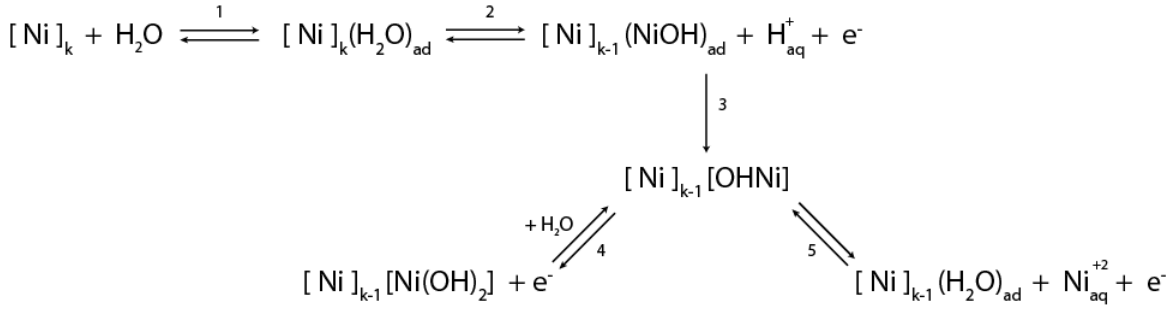
Como é possível observar, ainda, na Figura 43 a passivação deste metal não é efetiva uma vez que as correntes apesar de serem reduzidas não chegam a atingir valores muito baixos. O potencial de 1,4 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$, representado pelo ponto 3, indica a passagem da região *quasi*-passiva para região transpassiva, onde o aumento da corrente indica a evolução do oxigênio [94].

Figura 43. Voltamogramas do MA (escala da esquerda) e ME de níquel (escala da direita) em 0,5 mol/L de H_2SO_4



Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 44. Provável mecanismo de oxidação do níquel.



Fonte: Adaptada de Real et al. (1990, p. 1701) [122].

Apesar de ser possível observar o fenômeno de *quasi*-passivação e transpassivação em uma faixa de potencial muito similar à do MA, o ME de Ni apresentou uma inversão na intensidade das regiões 1' e 2' em relação a 1 e 2, e ainda, um aumento entre os picos das regiões 1 e 2 de $\Delta_{E2,\ E1}$ = 0,2 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$ para $\Delta_{E2',\ E1'}$ = 0,4 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$. Nos estudos desenvolvidos por Barbosa et al. (1988), Real (1990) e Barbosa et al. (1998) utilizando eletrodos rotativos de Ni, o mesmo comportamento foi observado [122,123,132]. Fazendo analogia ao mecanismo apresentado nestes trabalhos é possível concluir que tanto a redução de corrente no

patamar 1' quanto o aumento da região 2' estão associados à maior velocidade nos processos de transferência de massa desse eletrodo que permite diferenciar com mais clareza as etapas do processo de passivação do níquel, que é coordenada essencialmente pela reação 4 descrita na Figura 44 [122,123,132]. Segundo Barbosa et al. (1988), Real (1990) e Barbosa et al. (1998), ao rotacionar o eletrodo favorecemos uma maior velocidade de transferência de massa, o que facilita a saída do H^+, inicialmente, presente na superfície do eletrodo para regiões mais distantes, catalisando a formação da camada de $Ni(OH)_2$ [122,123,132]. Na presença de H^+ o $Ni(OH)_2$ é solúvel e, portanto, sob rotação demandará corrente e potenciais mais elevados para que a camada atinja uma espessura que permita a conversão de $Ni(OH)_2$ em NiO [122,123,132]. Essa maior demanda de corrente justifica o crescimento da intensidade de corrente na região 2' assim como o seu deslocamento para potenciais mais positivos [122,123,132].

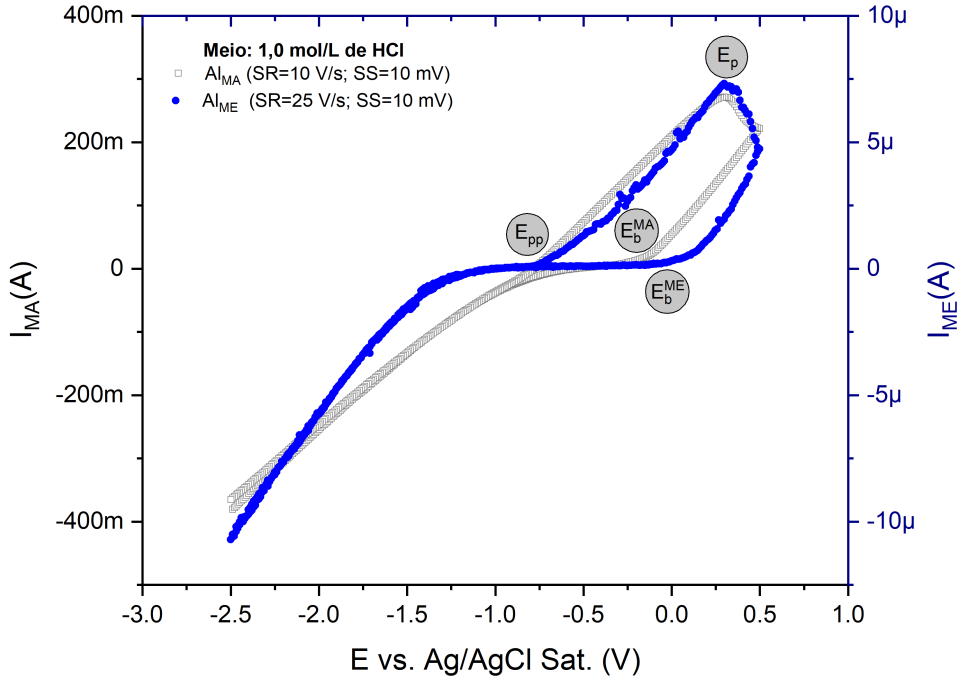
Sendo assim, o voltamograma do ME não apenas apresenta comportamento similar ao do MA, como confirma que os processos de transferência de massa que ocorrem na sua superfície são mais acelerados do que os observados no MA, corroborando as informações da literatura disponível para ME, apresentada na seção "Transporte de massa e camada de difusão" (p.39).

5.4.1.2.3. Micro (ME) e macro (MA) eletrodos de alumínio em 1,0 mol/L de HCl

A Figura 45 apresenta os voltamogramas obtidos para os MA e ME de alumínio. Ambos os eletrodos apresentaram os mesmos potenciais de reversão (E_p), em 0,3 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$, e de repassivação (E_{pp}), em -0,7 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$. No entanto, cada eletrodo apresentou um potencial de quebra da camada passiva (E_b) distinto, sendo E_b^{ME} mais positivo do que E_b^{MA}, respectivamente -0,05 e –0,25 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$, o que deve estar associado às diferenças entre as taxas de varredura e/ou diferentes velocidades nos processos de transferência de massa entre ME e o MA. Maiores taxas de varredura implicam em menor estresse para forçar a quebra do filme passivo e esta ocorre em potencial mais positivo. O trecho anódico do MA apresentou comportamento muito similar ao reportado por Moore et al. (1984), ilustrado na Figura 12b da seção 3.3.1.2.2.5.1.1 da revisão de literatura deste trabalho [98]. No entanto, como a temperatura dos experimentos desenvolvidos por Moore et al. (1984) foi de 45 ºC, os potenciais de E_b, E_p e E_{pp} não puderam ser comparados [98]. O trechos catódico e

anódico do ME foram compatíveis com os resultados apresentados por Moore et al. (1984) para MA, o que permite inferir, mesmo sem bibliografia específica, que o referido ME de Al apresenta o comportamento eletroquímico esperado no meio avaliado [98].

Figura 45. Voltamogramas do MA (escala da esquerda) e ME de alumínio (escala da direita) em 1,0 mol/L de HCl



Fonte: Autoria própria, 2017.

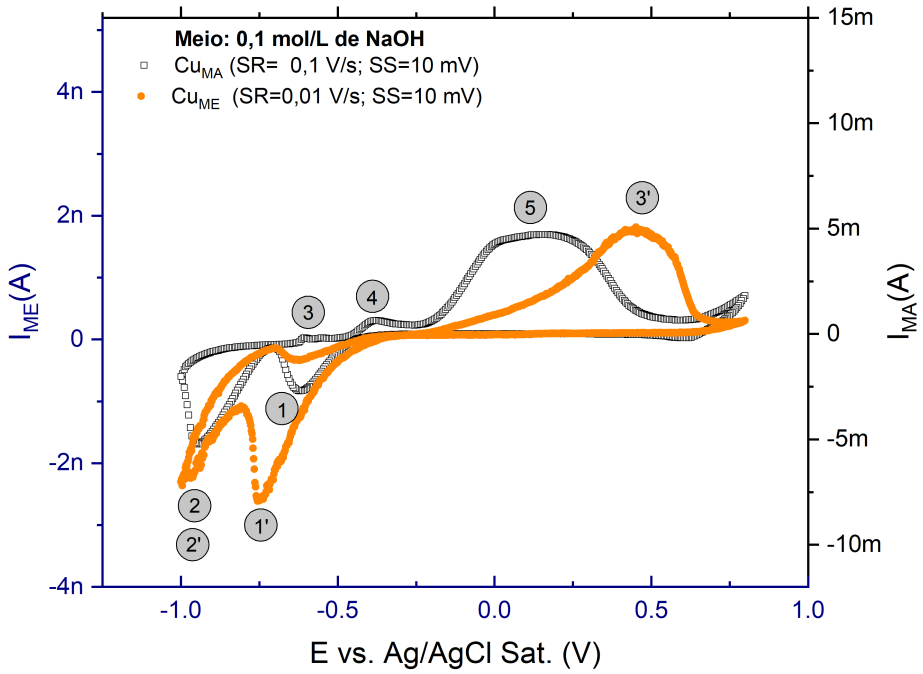
5.4.1.2.4. Micro (ME) e macro (MA) eletrodos de cobre em 0,1 mol/L de NaOH

A Figura 46 exibe os resultados obtidos a partir dos ensaios de VC do ME e do MA de cobre. Em linhas gerais o voltamograma do MA de Cu corroborou o perfil do voltamograma de todos os trabalhos da literatura que foram analisados durante este estudo [124–127,133]. Sendo os picos 1 e 2 referentes à redução de Cu(II) para Cu(I) e Cu(I) para Cu(0), com respectivos potenciais em -0,6 e -0,9 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$ [124–127]. Já no sentido anódico, os pequenos picos 3 e 4, representam respectivamente a oxidação do hidrogênio formado no ciclo catódico, no potencial -0,61 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$, e a primeira oxidação do Cu(0) para Cu(I) que ocorre em -0,38 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$ [124–127]. O pico anódico de maior intensidade, pico 5, ocorre em 0,12 $V_{Ag/AgCl/KClsat}$ e é atribuído a oxidação tanto do Cu(0) para Cu(II), quanto do Cu(I) para o Cu(II) [124–127]. Os picos

citados atingiram potenciais similares aos obtidos por Sierra et al. (2008) e Matthew et al. (1995), e ambos utilizaram o mesmo meio e eletrodo de referência utilizado neste trabalho [125,126]. É importante salientar que segundo trabalho citado por Pyun et al. (1986) em sistemas utilizando eletrodos rotatórios ocorre deslocamento do pico 4 para região muito próxima ao pico 5 [127].

Já no voltamograma do ME de Cu, só foi possível identificar os principais picos presentes em voltamogramas deste metal. Sendo eles 1', correspondente a redução de Cu(II) para Cu(I), 2', referente a redução de Cu(I) para Cu(0), e 3', associado a oxidação de do Cu(0) para Cu(II) e do Cu(I) para o Cu(II). Como é possível notar, o voltamograma do ME apesar de ter sido obtido sob as mesmas condições que o MA, teve seus picos deslocados no trecho catódico para potenciais mais negativos e no trecho anódico para potenciais mais positivos, no entanto o perfil do voltamograma obtido não deixa dúvidas de que o ME obtido apresenta condições para o seu uso neste estudo.

Figura 46. Voltamogramas do MA (escala da direita) e ME de Cu (escala da esquerda) em 0,1 mol/L de NaOH



Fonte: Autoria própria, 2017.

Os resultados aqui apresentados demonstraram que para os eletrodos que participam da reação durante a voltametria cíclica, se oxidando e reduzindo, os comportamentos dos voltamogramas apresentaram deslocamentos de potencial e

diferença no perfil das intensidades dos picos, no entanto sem o comprometimento do perfil geral do voltamograma, que foi compatível qualitativamente para todos os metais analisados. Estes resultados reforçam a necessidade de aprofundar a teoria de ME, até então restrita a estudos feitos em meios onde o metal não está ativo.

Apesar de na maioria dos voltamogramas apresentados, a taxa de varredura escolhida para o ME ter sido maior que a do MA, durante os ensaios laboratoriais feitos para o Cu, Ni e Al, o perfil das curvas não variou significativamente com o aumento da taxa de varredura. Logo, inferimos que para análises de VCS em meios onde o ME participe da reação, a teoria relatada na literatura onde é reportado que o ME só apresenta comportamento de MA em taxas de varreduras mais elevadas, parece não se aplicar [75,95].

5.4.2. **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

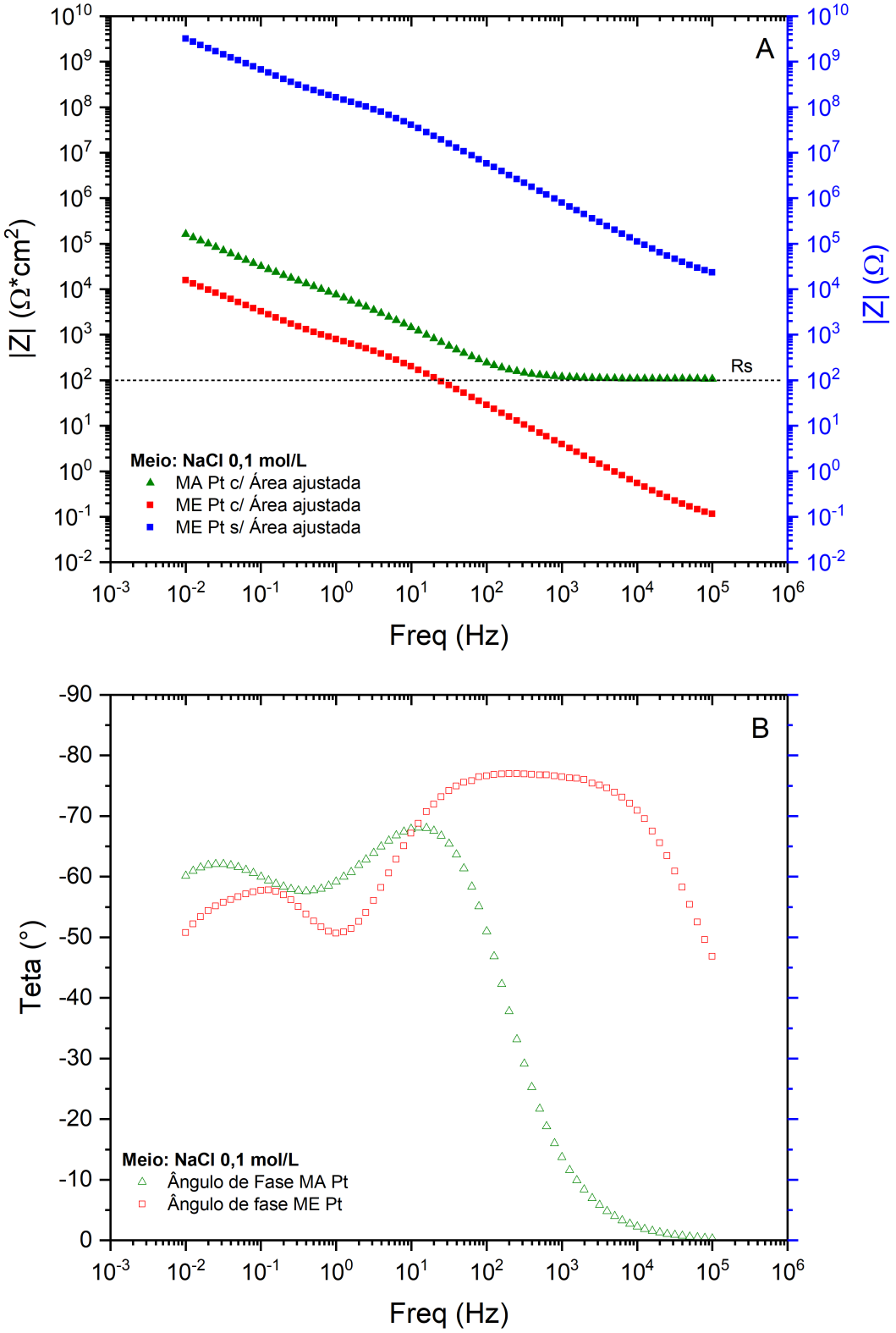
5.4.2.1. Estudo comparativo entre micro (ME) e macro (MA) de diferentes metais por EIE em NaCl 0,1 mol/L

Durante a etapa de revisão bibliográfica deste trabalho foi observado que, em vasta bibliografia não relacionada à corrosão com número representativo de citações, os diagramas de Nyquist e Bode obtidos com ME não se encontravam normalizados em relação a área do eletrodo, a exemplo ilustrativo, não restritivo, nos trabalhos de Anshley et al. (1985), Parthasarathy et al. (1995), Bai et al. (2006) e Bellagambi et al. (2017) [134–137]. Este fato levantou necessidade de fazer um estudo comparativo de EIE utilizando MA e ME, para que fosse definido à relevância do ajuste de área para medidas feitas com ME.

A Figura 47A apresenta o diagrama do módulo de impedância obtido para o ME e MA eletrodo de platina em NaCl 0,1 mol/L, com e sem ajuste de área. Analisando a Figura 47A podemos perceber que em baixa frequência (0,01 Hz) há uma diferença de cerca de quatro ordens de grandeza entre a resposta do ME sem ajuste de área e o MA. Essa diferença cai para apenas uma ordem de grandeza quando o ajuste de área é feito para o ME. A discrepância no módulo de impedância entre o ME, sem ajuste de área, e o MA, em baixa frequência, pode direcionar estudos, cujo foco é a

observação de processos corrosivos, a conclusões equivocadas, criando a evidência fictícia de que sistemas análogos apresentam comportamentos absurdamente diferentes. Ainda, é importante destacar que a diferença em cerca de uma ordem de grandeza, entre o ME com ajuste de área e MA, pode ser justificada pelo diferente grau de pureza entre as platinas comparadas. O ME, conforme descrito na seção de materiais e métodos, foi obtido a partir de um fio de platina com pureza 99,95%, enquanto o MA foi obtido a partir de uma chapa de platina, enriquecida com irídio. Platinas enriquecidas com irídio, conforme reportado em literatura, apresentam módulos de impedância superiores à platina pura em cerca de uma ordem de grandeza, tal como se observa nos resultados aqui apresentados [138].

Figura 47. Diagrama do módulo de impedância (a) e ângulo de fase (b) para MA e ME eletrodo de platina em NaCl 0,1 mol/L com e sem ajuste de área



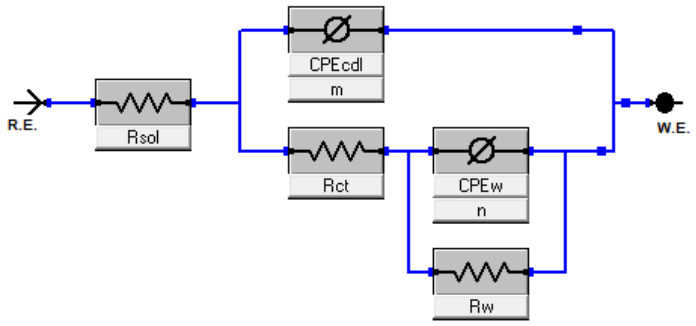
Fonte: Autoria própria, 2018.

Contudo, ao ajustar a área do ME, deslocamos os valores de impedância em alta frequência para valores muito próximos de zero (≈ 0,1 $\Omega \cdot cm^2$). Em sistemas

clássicos, a impedância em alta frequência é dominada pela resistência da solução (Rs), enquanto em baixa frequência a Rs é quase negligenciada e a resposta de impedância passa a ser dominada pela resposta a processos faradáicos na superfície do eletrodo [139]. Este fato levanta a hipótese de que o ME pode não ser sensível a Rs, que é de aproximadamente 100 $\Omega \cdot cm^2$ para o sistema avaliado. A análise do diagrama de fases na Figura 47B ratifica essa hipótese, evidenciando que para o ME não é possível observar Rs uma vez que o ângulo de fase já se inicia em torno de 45º, enquanto o esperado durante a leitura de Rs era de 0º.

Para confirmarmos essa hipótese, os dados de EIE do ME com correção de área foram ajustados utilizando o circuito equivalente ilustrado na Figura 48, com auxílio do software *Gamry Echem Analyst*®. Observando o diagrama de ângulo de fase para o ME de Pt na Figura 47 podemos observar que a presença clara de duas constantes de tempo, indicando que o circuito proposto deve apresentar dois CPE // R. Considerando que o ET encontra-se desnudo no meio, a primeira constante de tempo foi associada à resposta da dupla camada. Enquanto a segunda constante de tempo, considerando a elevada pureza da Pt, foi atribuída à camada de difusão formada em decorrência da geometria do eletrodo, cuja resposta esperada, conforme a revisão de literatura, é uma constante de tempo.

Figura 48. Circuito equivalente proposto para ME de platina em NaCl 0,1 mol/L



Fonte: Autoria própria e desenvolvido em *Gamry Echem Analyst*®, 2018.

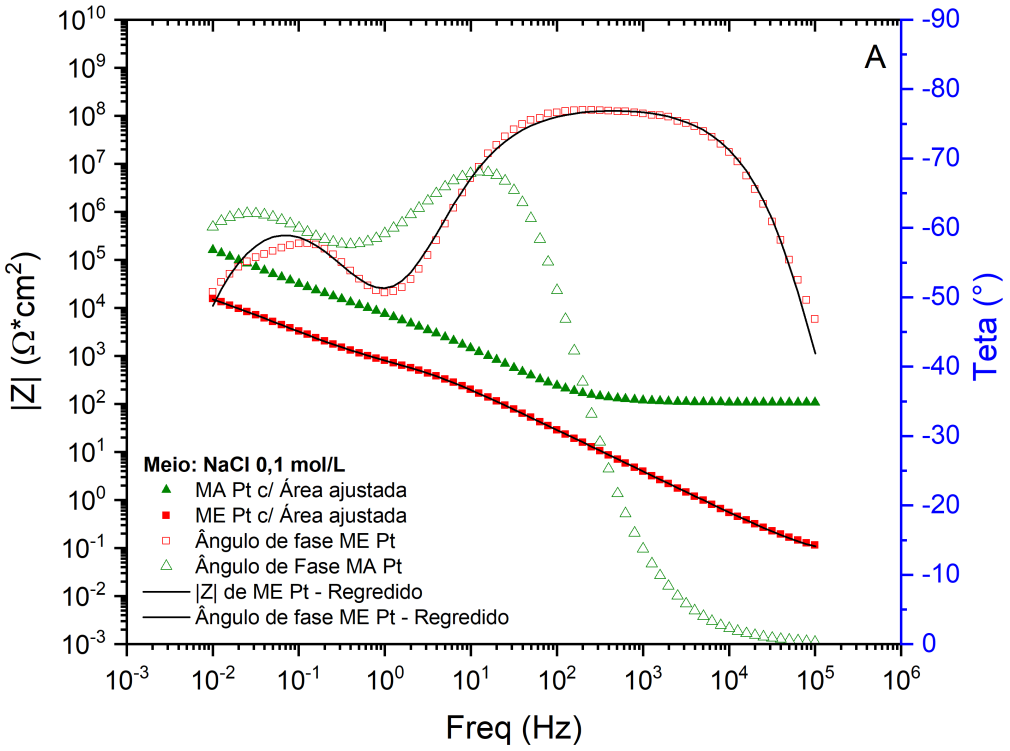
O modelo proposto já foi reportado para platina em estudo de mapeamento neural avaliando o uso de ME de Pt [140]. A Tabela 15 apresenta os valores de cada elemento do circuito determinado pela regressão. Conforme podemos observar na referida tabela, com um erro relativo de apenas 3,25% a resistência associada a solução foi ajustada para $(6{,}50 \pm 0{,}21) \cdot 10^{-2}$ ($\Omega \cdot cm^2$), ou seja, um valor muito próximo de zero, conforme esperado. A Figura 49 apresenta o diagrama de Bode com a curva

de ajuste obtida a partir do circuito equivalente, em comparação com os resultados experimentais.

Tabela 15. Resultados obtidos a partir do ajuste dos resultados de EIE para ME de Pt em NaCl 0,1 mol/L

Elemento	Valor	Erro(%)
Rsol ($\Omega \cdot cm^2$)	$(6,50 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$	3,25%
CPEdl ($S \cdot s^m\ cm^{-2}$)	$(1,32 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	1,79%
m	$(8,64 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	0,24%
Rct	$(9,44 \pm 0,41) \cdot 10^{2}$	4,41%
CPEw ($S \cdot s^n\ cm^{-2}$)	$(3,55 \pm 0,60) \cdot 10^{-4}$	1,69%
n	$(7,49 \pm 0,13) \cdot 10^{-1}$	1,70%
Rw ($\Omega \cdot cm^2$)	$(4,14 \pm 0,38) \cdot 10^{4}$	9,26%
Chi-quadrado	$6,08 \cdot 10^{-5}$	

Figura 49. Diagrama de Bode com resultados experimentais e de regressão utilizando circuito equivalente para platina em NaCl 0,1 mol/L



Fonte: Autoria própria, 2018.

Como podemos na Figura 49 além do *chi*-quadrado inferior a 10^{-3} e dos elementos individuais do circuito terem apresentado erros inferiores a 10%, as curvas

ajustadas demonstraram serem capazes de reproduzir os fenômenos eletroquímicos medidos pela EIE.

No intuito de ratificar a hipótese que o ME não é capaz de ler a resistência da solução, foi realizada uma simulação utilizando o modelo obtido com o circuito equivalente discutido acima (vide Tabela 15 e Figura 49) trocando a resistência da solução (Rs) pelo valor fixo de 100 $\Omega \cdot cm^2$ que corresponde à resistência da solução utilizada. A Tabela 16 apresenta parâmetros utilizados na simulação desenvolvida com o auxílio do software *Gamry Echem Analyst®*. O resultado obtido encontra-se ilustrado na Figura 50, onde também é feita a comparação com os resultados experimentais obtidos para o MA Pt.

Tabela 16. Valores utilizados para simulação de EIE onde o ME fosse sensível a resistência da solução de NaCl 0,1 mol/L

Elemento	Valores
Rsol ($\Omega \cdot cm^2$)	100
CPEdl ($S \cdot s^m\ cm^{-2}$)	$1,32 \cdot 10^{-4}$
m	$8,64 \cdot 10^{-1}$
Rct + Rsol	$10,44 \cdot 10^{2}$
CPEw ($S \cdot s^n\ cm^{-2}$)	$3,55 \cdot 10^{-4}$
n	$7,49 \cdot 10^{-1}$
Rw ($\Omega \cdot cm^2$)	$4,14 \cdot 10^{4}$

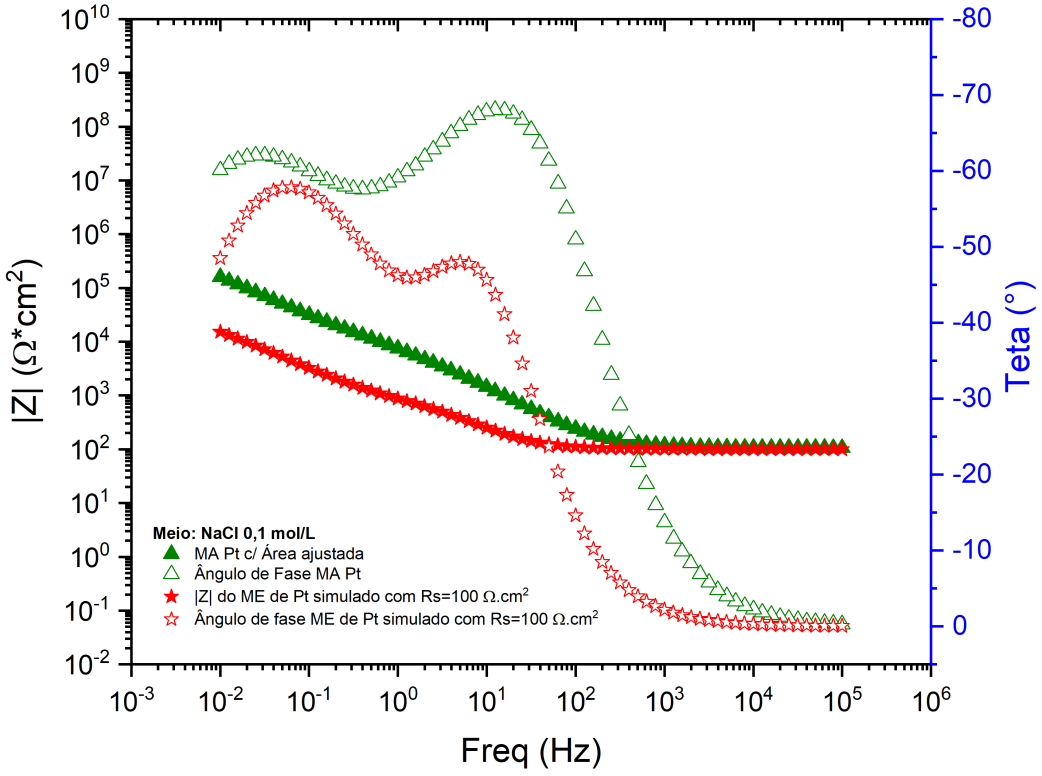
Fonte: Autoria própria, 2018.

A Figura 50 permite concluir que se o ME fosse sensível à resistência da solução ao ser normalizada a sua área, os resultados de EIE seriam completamente equivalentes. Esses resultados ratificam que as diferenças no módulo de impedância entre ME e MA estão apenas associadas a diferenças nos seus graus de pureza. Ainda, é possível perceber que a resistência da solução não é relevante em baixa frequência, conforme reporta a literatura e, portanto, o ajuste de área para ME em estudos cujo objetivo é avaliação de processos corrosivos é de extrema importância [141].

Apesar de não ter sido encontrada nenhuma observação análoga na literatura, em decorrência do comum não ajuste de área para ME, podemos associar a ausência da leitura de Rs em função da ausência de queda ôhmica nos sistemas em estudo, que conforme foi discutido na revisão de literatura, está relacionada com o raio do eletrodo, conforme demonstra a Equação 10 [71,73,75,79,82,83]. Ainda, a partir desses resultados podemos concluir que tanto o raio do ME utilizado, quanto o volume de eletrólito e a distância entre CE e ET foram as ideais, sendo capazes de assegurar

a exclusividade da componente difusional no transporte de massa [79,80,82]. É importante destacar que o ajuste foi uma ferramenta utilizada para se avaliar a hipótese levantada nesse estudo. No entanto, o seu uso como uma ferramenta normalizadora dos resultados não é recomendado, uma vez que em meios resistivos o eletrólito não se comporta exclusivamente como um resistor, mas como um dielétrico.

Figura 50. Resultados experimentais do MA de Pt e dos simulados para ME Pt em NaCl 0,1 mol/L

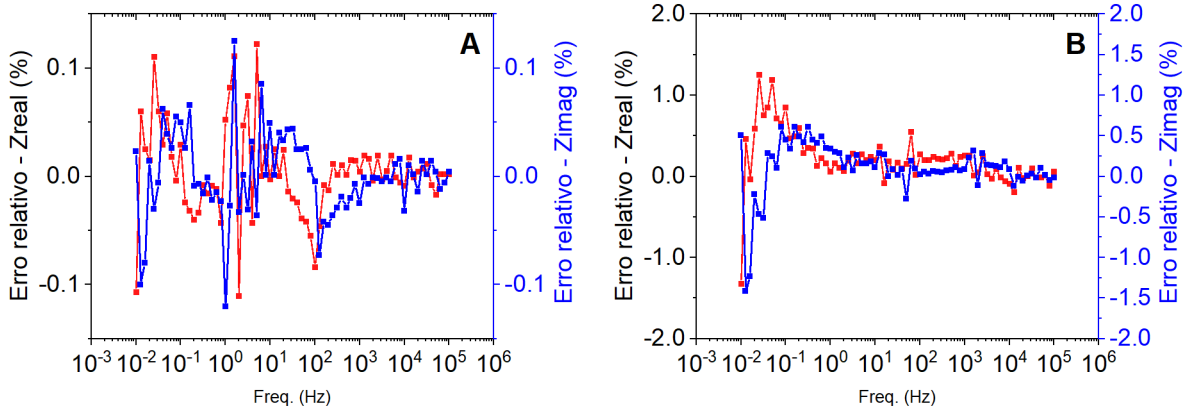


Fonte: Autoria própria, 2018.

Para ratificar a validade dos resultados experimentais aqui discutidos, foi usada a análise por transformada de Kramers-Kronig (KKT) nos dados de EIE obtidos para o ME e MA. Para essa análise, feita com o auxílio do software *Gamry Echem Analyst*®, nenhum modelo de circuito equivalente é assumido [142,143]. Neste teste, a parte real do resultado experimental é utilizada para calcular a parte imaginária esperada para um sistema linear, estável e causal [142,144]. Em seguida é determinado o erro relativo entre a parte imaginária experimental e a calculada, gerando um o diagrama de erro relativo ponto a ponto [142,144]. Analogamente é feito o mesmo procedimento para a parte real do resultado experimental. Por fim, é reportado um valor de *chi-*

quadrado que se menor que 10^{-3}, permite validar os resultados experimentais [142,144]. A Figura 51 apresenta os diagramas de erro relativo obtido ME e MA a partir da KKT que se mostraram muito pequenos.

Figura 51. Diagrama de erro relativo ponto a ponto para o Zreal, em vermelho, e para o Zimg, em azul, obtido a partir da transformada de Kramers-Kroning para os ensaios obtidos para (a) MA e (b) ME.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Como podemos observar na Figura 51, tanto as medidas de EIE feitas com MA, quanto aquelas feitas com ME, atenderam às premissas da técnica e, portanto, foram validadas pela KKT, apresentando *chi*-quadrados, respectivamente, iguais a $3{,}23 \cdot 10^{-11}$ e $2{,}716 \cdot 10^{-7}$ e, ainda, com erro relativo ponto a ponto inferior a 2%.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO BIODIESEL

5.5.1. **Ensaios gravimétricos**

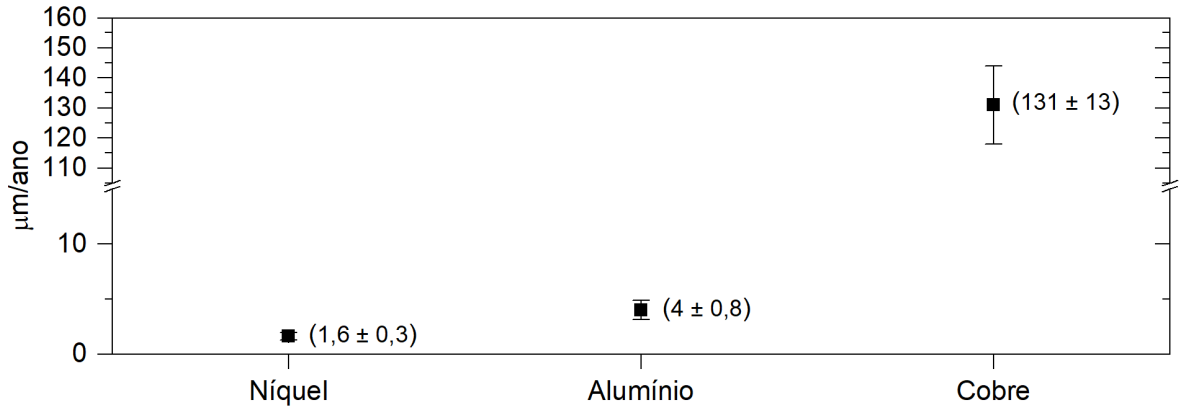
Apesar de não terem sido feitos registros fotográficos dos corpos de prova antes e depois dos ensaios, é importante destacar que após a sua conclusão, as amostras não apresentaram produtos de corrosão visíveis a olho nu, e, portanto, dispensaram o uso de decapante, sendo todas lavadas, com água destilada, sabão, e acetona em banho ultrassônico por cerca de 1 minuto, posteriormente secas em ar quente e pesadas.

Foram feitas micrografias por MEV com detector de elétrons secundários antes e depois dos ensaios gravimétricos que podem ser observadas da Figura 55 à Figura 61 (pg. 121-126). As micrografias evidenciam que, apesar de não ser visível a olho nu, todas as amostras foram atacadas, tendo suas morfologias iniciais

modificadas, apresentando para todos os sistemas avaliados pontos de ataque na superfície, ainda que em menor grau para o níquel e o alumínio.

A Figura 52 apresenta as taxas de corrosão obtidas para o níquel, alumínio e cobre em biodiesel. Conforme podemos observar, o níquel apresentou o melhor desempenho com uma taxa de corrosão inferior a 2 μm/ano, seguido do alumínio com cerca de 4 μm/ano e do cobre com 131 μm/ano. É importante destacar que os resultados aqui apresentados corroboram com as taxas de corrosão reportadas na literatura [17,33,45,54].

Figura 52. Resultados quantitativos para os ensaios de perda de massa do cobre, níquel e alumínio em biodiesel



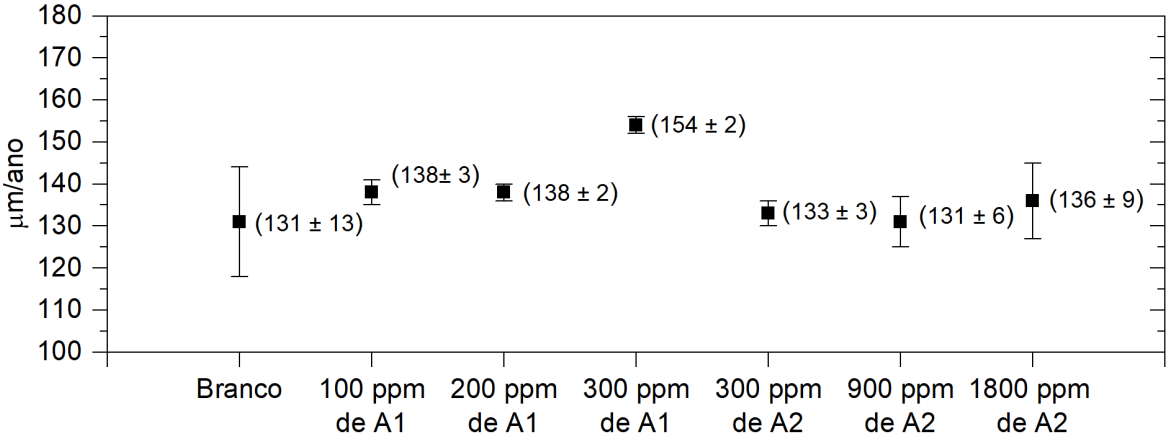
Fonte: Autoria própria, 2018.

Aquino (2012) realizou estudos de perda de massa de acordo com a norma ASTM G31, onde constatou que o níquel apresentou taxa de corrosão igual (0,0 ± 0,0) μm/ano e alumínio de (1,3 ± 0,3) μm/ano [9]. Já para o cobre, totalmente imerso em biodiesel de soja etílico à 55 ºC com borbulhamento de ar, uma perda de espessura anual de (71,5 ± 1,5) μm/ano [9]. Tendo em vista que a condição utilizada por Aquino (2012) foi mais amena que a desenvolvida neste trabalho, as taxas de corrosão aqui determinadas podem ser consideradas coerentes [9]. No entanto, é preciso relatar que o dado aqui apresentado referente ao biodiesel puro não corroborou com o resultado publicado por Arenas (2014), onde a perda de espessura anual foi de (79,9 ± 0,1) μm/ano em uma condição muito mais agressiva, com temperatura de 105 ºC e borbulhamento de ar [10]. Contudo, Arenas (2014) relata em seu estudo que ao finalizar os ensaios gravimétricos, as amostras de cobre apresentavam um filme viscoso adsorvido, sendo plausível inferir que este filme, não identificado nas amostras que aqui estão sendo comparadas, pode ter sido o responsável por desacelerar o processo de oxidação do cobre no sistema avaliado pela autora [10].

Ainda, avaliando os resultados das perdas de massa para níquel e alumínio do ponto de vista da engenharia de corrosão, podemos concluir que não havendo ataque localizado não há demanda para mitigação da corrosão desses metais para o biodiesel uma vez que as peças feitas desses materiais certamente nunca precisariam ser trocadas por razões relativas à corrosão – durante a vida útil de um motor a diesel. As taxas de corrosão determinadas para o cobre, de acordo com Mattsson (2001) encontram-se em nível aceitável (100 – 500 μm/ano) para pequenos períodos de exposição [145]. No entanto, como essas taxas são maiores que as observadas em diesel, meio para o qual os motores foram desenvolvidos, o risco de falha de peças de cobre pode reduzir a vida útil dos motores. Portanto, apenas o cobre foi utilizado nos ensaios envolvendo uso de possíveis inibidores.

A Figura 53 apresenta as taxas de corrosão determinadas a partir dos ensaios de perda de massas para o biodiesel puro e aditivado com as amidas A1 e A2 em diferentes concentrações. Uma análise comparada entre as amostras imersas em biodiesel puro e aditivado com 100, 200 e 300 ppm de A1, indicaram que a amida A1 não foi capaz de inibir o ataque do biodiesel ao cobre. Ainda, é possível perceber que a maior concentração utilizada de A1 (300 ppm) aumentou significativamente a taxa de corrosão. Resultados similares foram obtidos para a amida A2, considerando apenas os valores médios, o sistema aditivado com 300 ppm foi o mais agressivo, seguido do sistema com 900 ppm, e, por fim, pelo de 1800 ppm. Estes resultados indicam que para as concentrações testadas das amidas A1 e A2, estas não funcionaram como inibidores de corrosão.

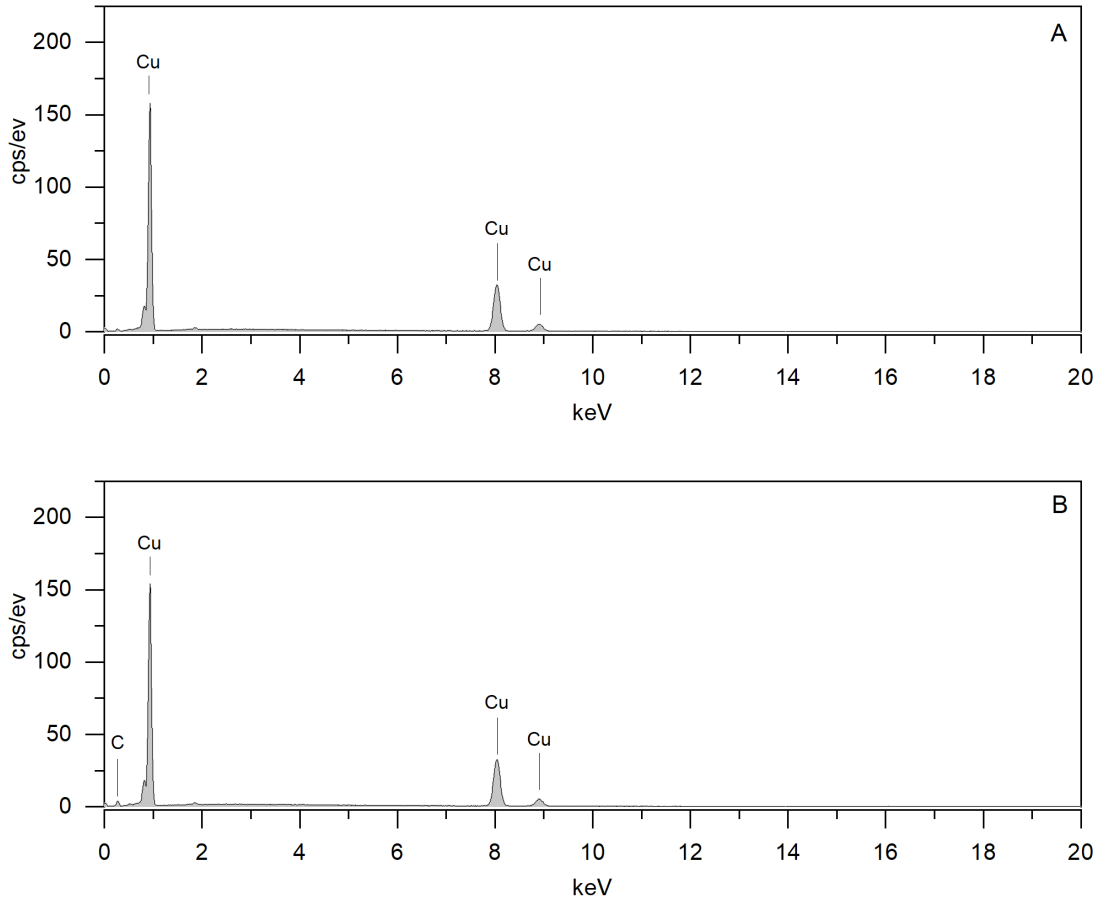
Figura 53. Resultados quantitativos para os ensaios de perda de massa do cobre em biodiesel puro e dopado com amidas graxas A1 e A2



Fonte: Autoria própria, 2018.

As amostras também foram submetidas a análises de EDX sendo os espectros obtidos similares para todos os sistemas avaliados, a exemplo ilustrativo a Figura 54 apresenta os espectros referentes às amostras de cobre que foram imersas em biodiesel com 300 ppm de A1 e com 1800 ppm da amida A2. Como podemos observar no espectro da Figura 54, não foram encontrados indícios do elemento nitrogênio em nenhuma das análises, o que pode reforçar a idéia de que a amidas testadas não se adsorveram na superfície do metal. Yadav et al. (2015) estudou a eficácia de aminas derivadas da pirimidina como inibidores de corrosão para o aço doce, sendo possível confirmar a formação de filme adsorvido da amina pela presença de nitrogênio nas amostras submetidas aos ensaios de perda de massa, por análises de EDX [146]. No entanto, é importante destacar que, em uma hipótese mais otimista, a quantidade de amida adsorvida pode não ter alcançado o limite mínimo de detecção da técnica. A presença de carbono não pode ser associada à adsorção da amida, uma vez que este elemento pode estar associado ao biodiesel residual no corpo de prova. Esta consideração se baseia nos resultados experimentais, onde todas as amostras analisadas apresentaram quantidades estimadas de carbono similares para todas as amostras avaliadas.

Figura 54. Espectros de EDX obtidos na superfície da amostra de cobre imersa em biodiesel aditivado com (A) 300 ppm da amida A1 e com (B) 1800 ppm da amida A2



Fonte: Autoria própria, 2018.

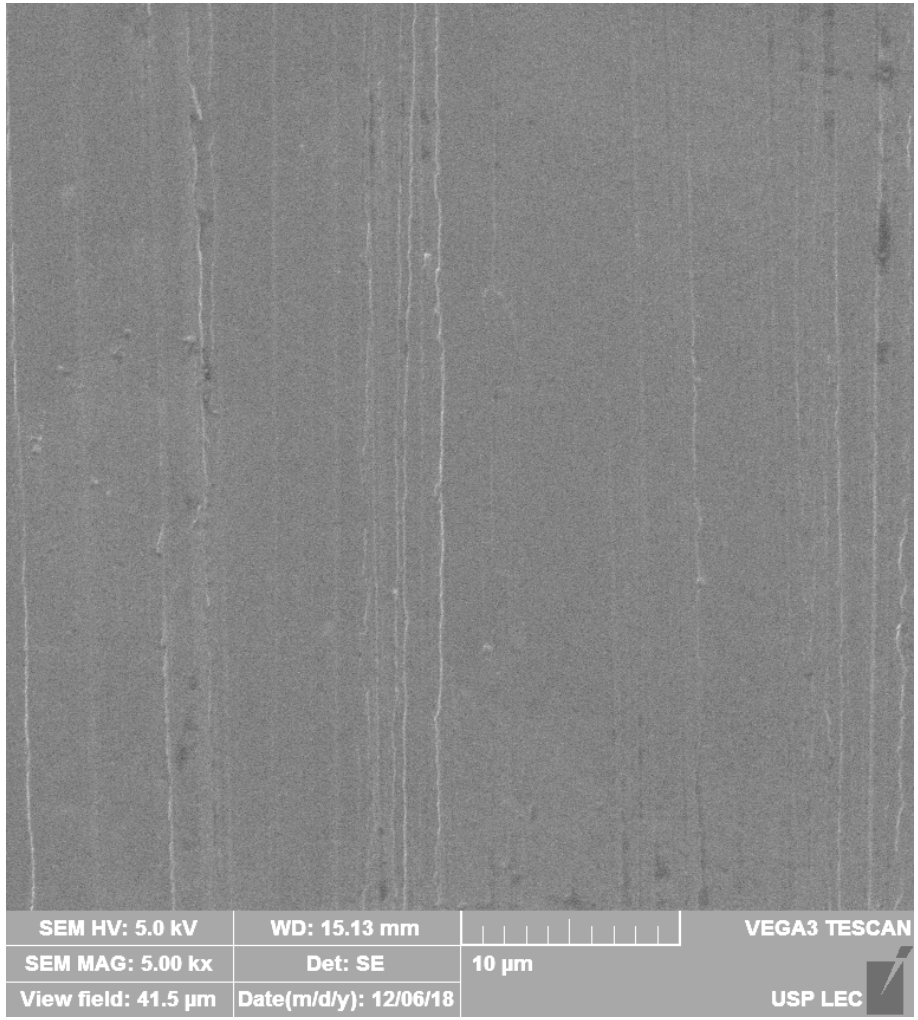
A Figura 55 apresenta as micrografias obtidas para o níquel antes e após os ensaios gravimétricos. Não foram identificadas características morfológicas que pudessem indicar ou evidenciar que o biodiesel é corrosivo frente ao níquel. Destaca-se que também não foram encontradas evidências de corrosão localizada para essa amostra. A Figura 56 apresenta as micrografias referentes ao ensaio com o alumínio. De maneira análoga ao discutido para o níquel, também não foram encontradas evidências de corrosão localizada ou generalizada para esse metal. Esses resultados corroboram com os ensaios de perda de massa que apontaram taxas de corrosão inferiores a 5 μm/ano para o alumínio e a 2μm/ano para o níquel.

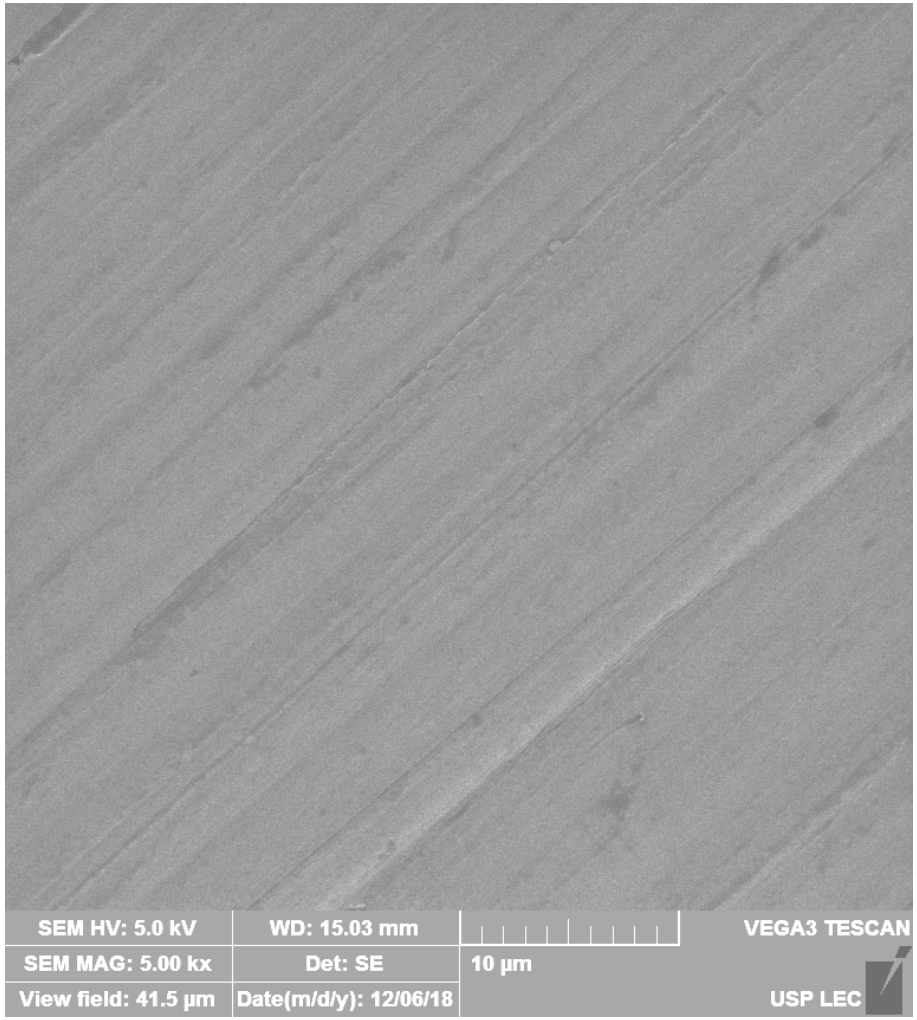
A Figura 57 apresenta as micrografias obtidas antes e após os ensaios de perda de massa onde o metal em estudo foi o cobre. Como podemos observar na Figura 57B, diferentemente dos resultados obtidos para níquel e alumínio, há evidências clara do ataque generalizado e áreas com ataque localizado (ver também

Figura 60) do biodiesel no cobre, resultando na completa alteração da morfologia do cobre ao final do ensaio gravimétrico. Estes resultados, novamente, corroboram com as taxas de corrosão obtidas nesses ensaios onde o cobre apresentou uma taxa média de 131 μm/ano, muito superior àquelas observadas para o níquel e alumínio.

Já as Figura 58 e 59 apresentam as micrografias referentes aos ensaios que avaliaram a eficiência da amida A1 a 100, 200 e 300 ppm como inibidores de corrosão para o cobre. Enquanto as Figura 60 e 61 apresentam os resultados referentes a amida A2 a 300, 900 e 1800 ppm. Como se observar na sequência de micrografias, não é possível concluir que houve uma mitigação do ataque do biodiesel ao cobre para nenhuma das condições avaliadas. Na Figura 60 a profundidade do ataque com 900 ppm da amida 2 aparenta ser menor que para 300ppm. Por outro lado, a presença de maior quantidade produtos de corrosão na presença de 900 ppm da amida 2 é evidenciada. Destaca-se que estes resultados também confirmam as taxas médias de corrosão obtidas nesses ensaios que não apontaram as referidas amidas como potenciais inibidores de corrosão para o cobre em biodiesel.

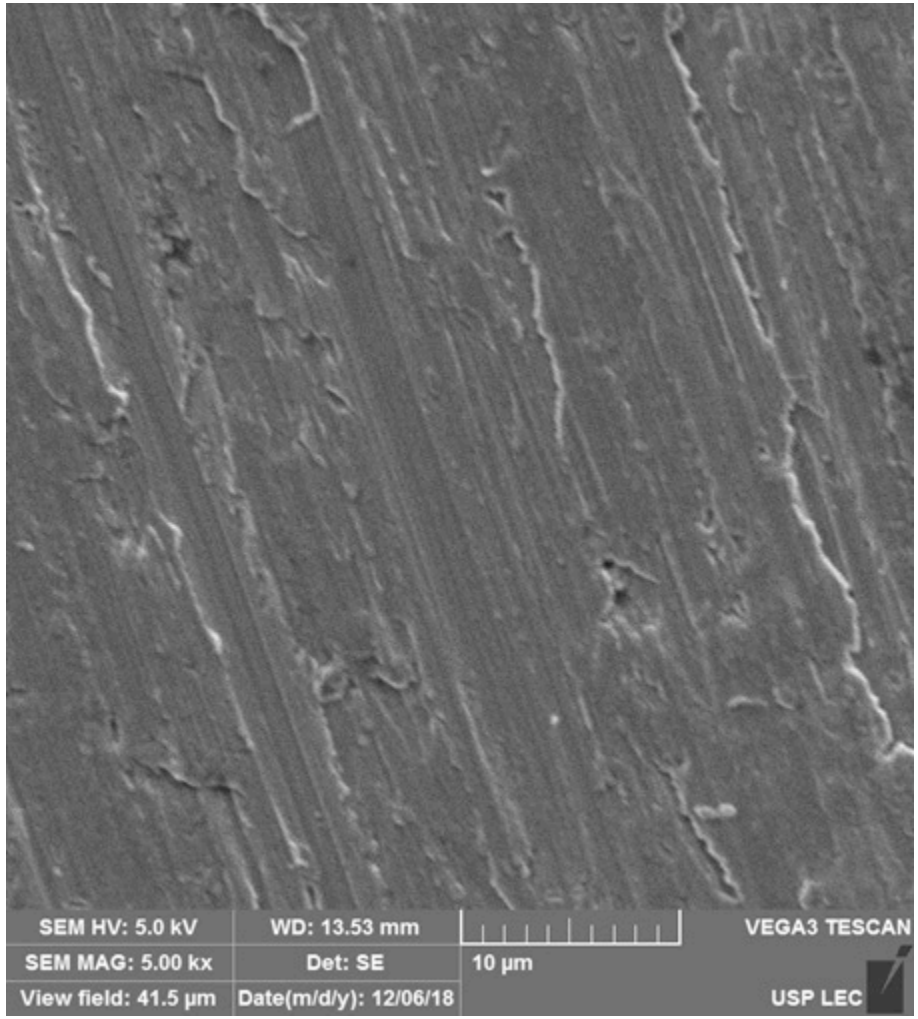
Figura 55. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários, para amostra de **níquel** antes dos ensaios gravimétricos (esquerda) e para amostra submetida ao ensaio de imersão em biodiesel puro (direita)

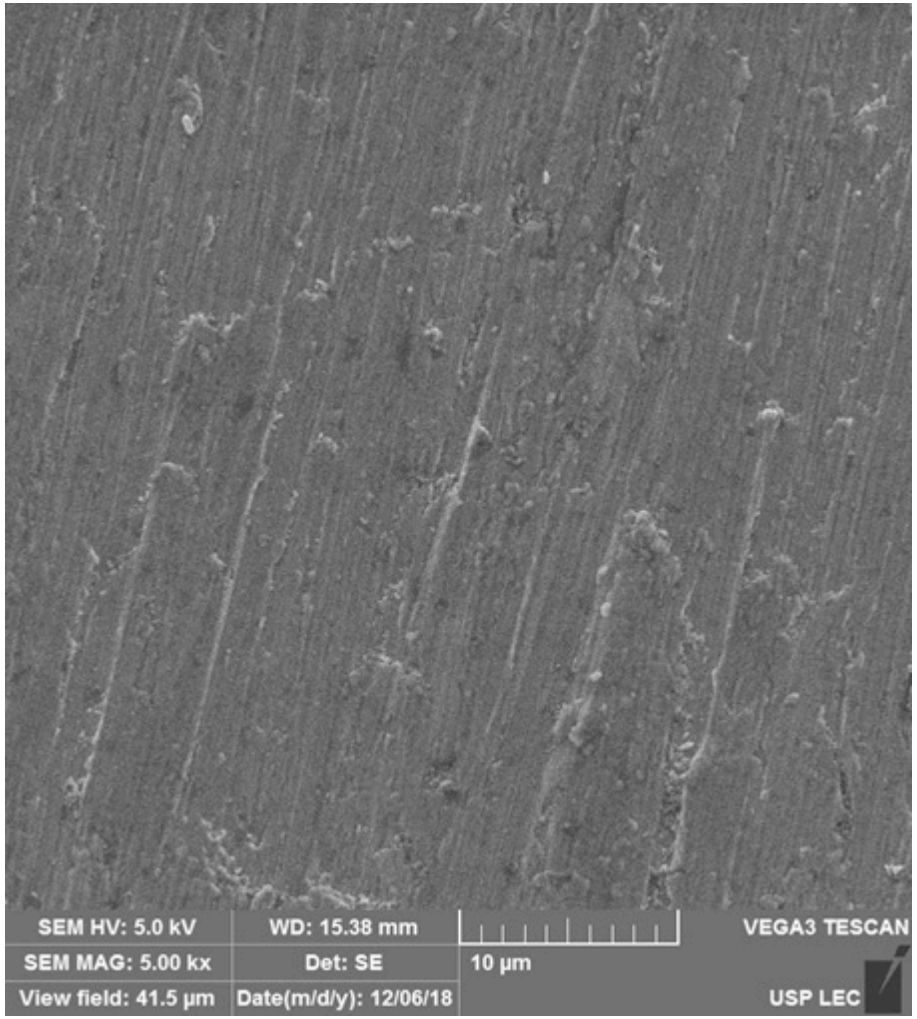




Fonte: Autoria própria, 2018.

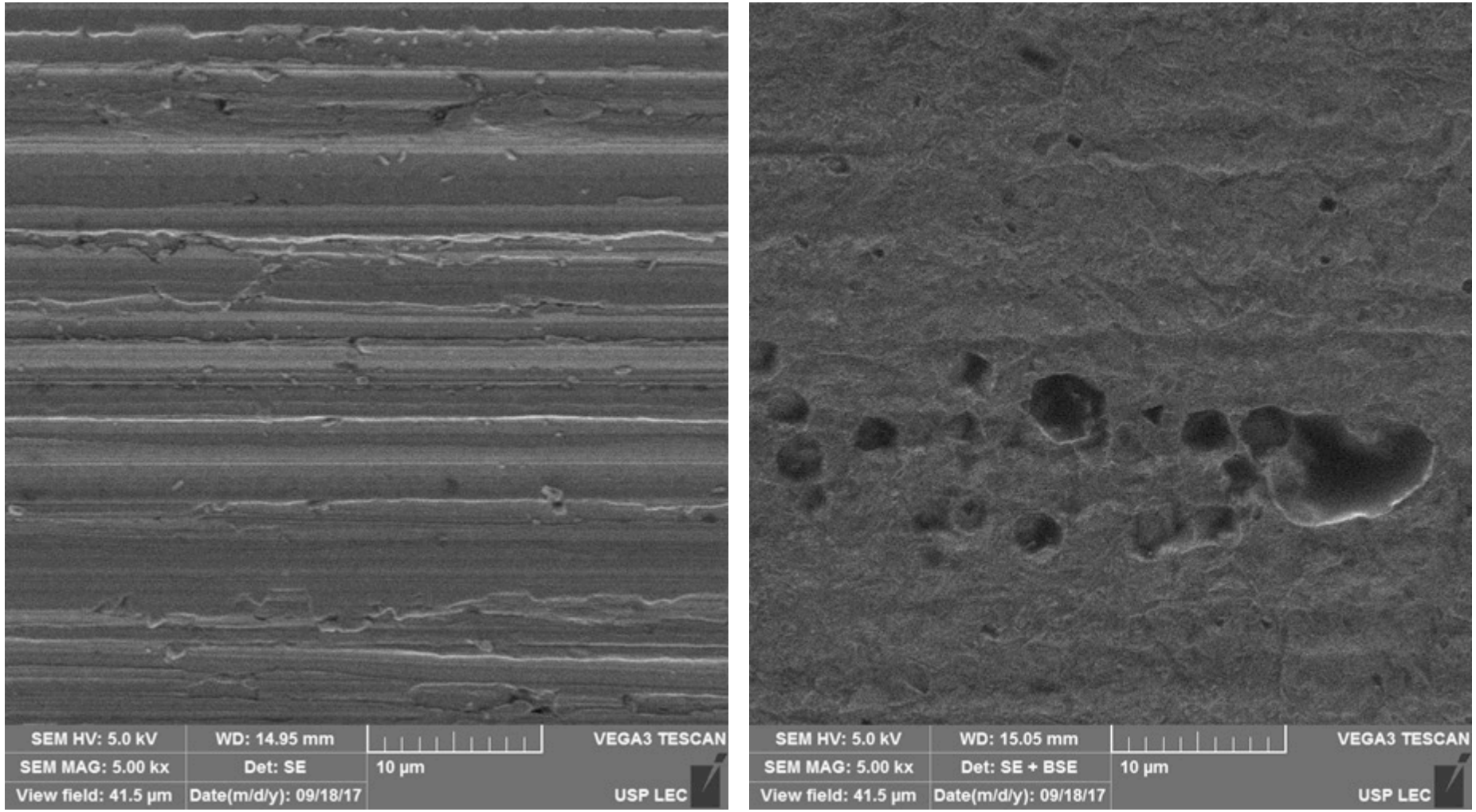
Figura 56. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários, para amostra de **alumínio** antes dos ensaios gravimétricos (esquerda) e para amostra submetida ao ensaio frente ao biodiesel puro (direita)





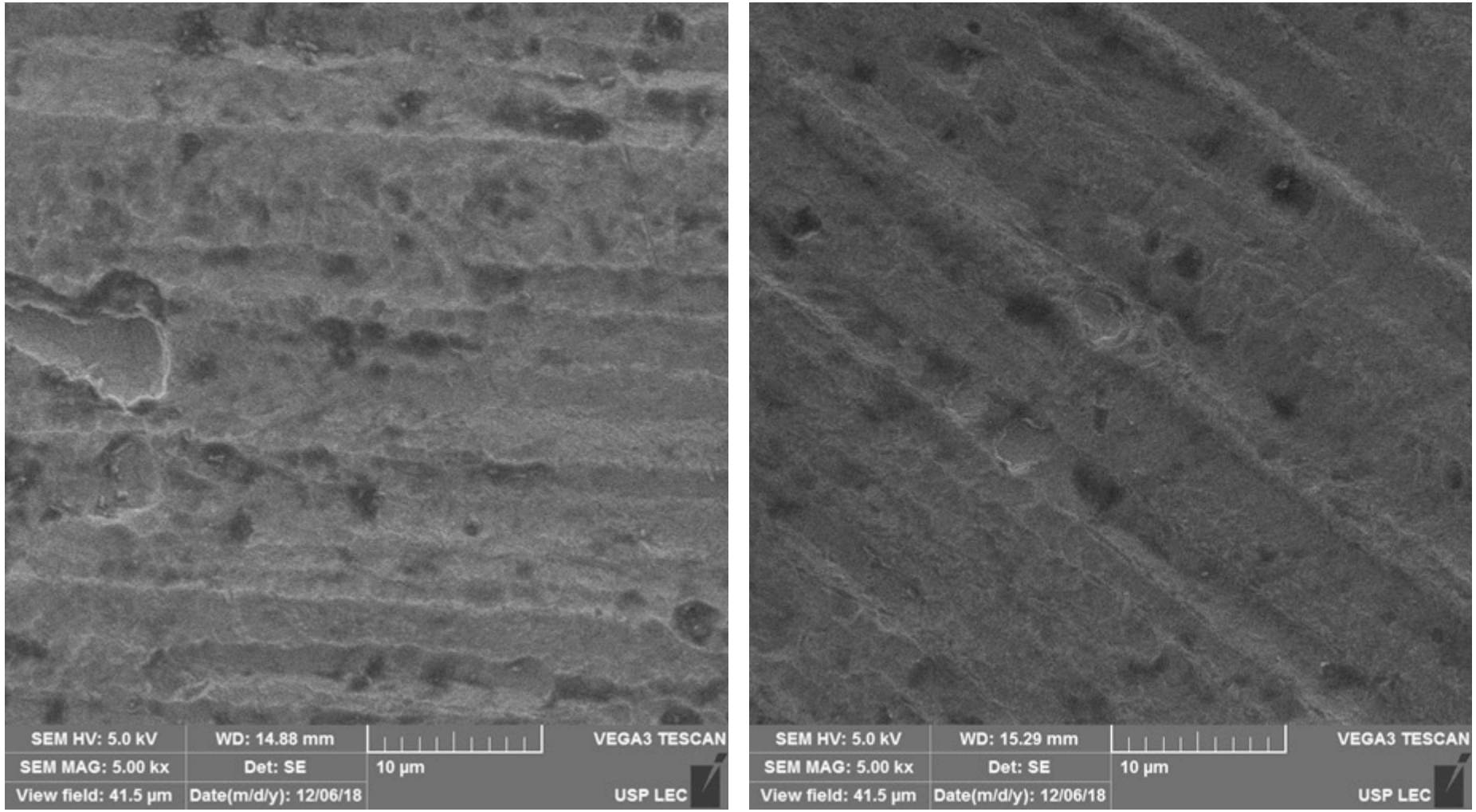
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 57. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários, para amostra de **cobre** antes dos ensaios gravimétricos (esquerda) e para amostra submetida ao ensaio frente ao biodiesel puro (direita)



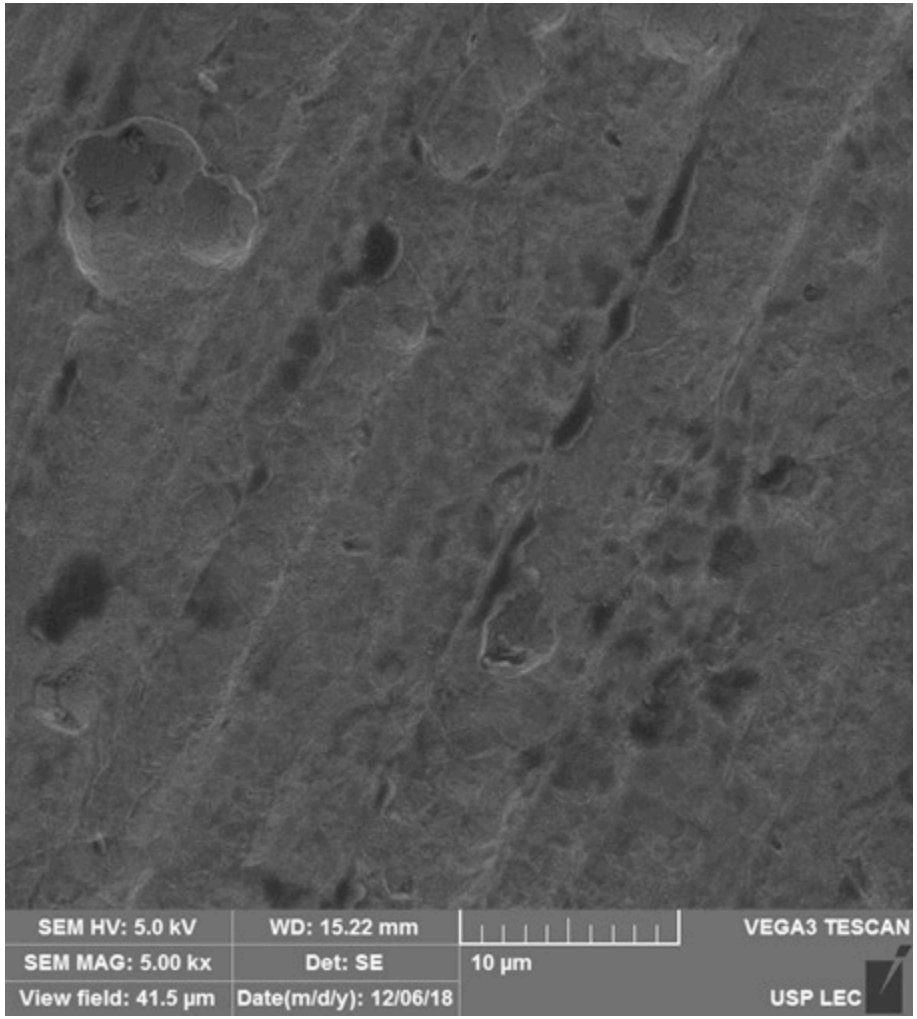
Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 58. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários para amostra **de cobre** submetida ao ensaio gravimétricos com biodiesel aditivado com de 100 ppm (esquerda) e 200 ppm da amida A1 (direita),



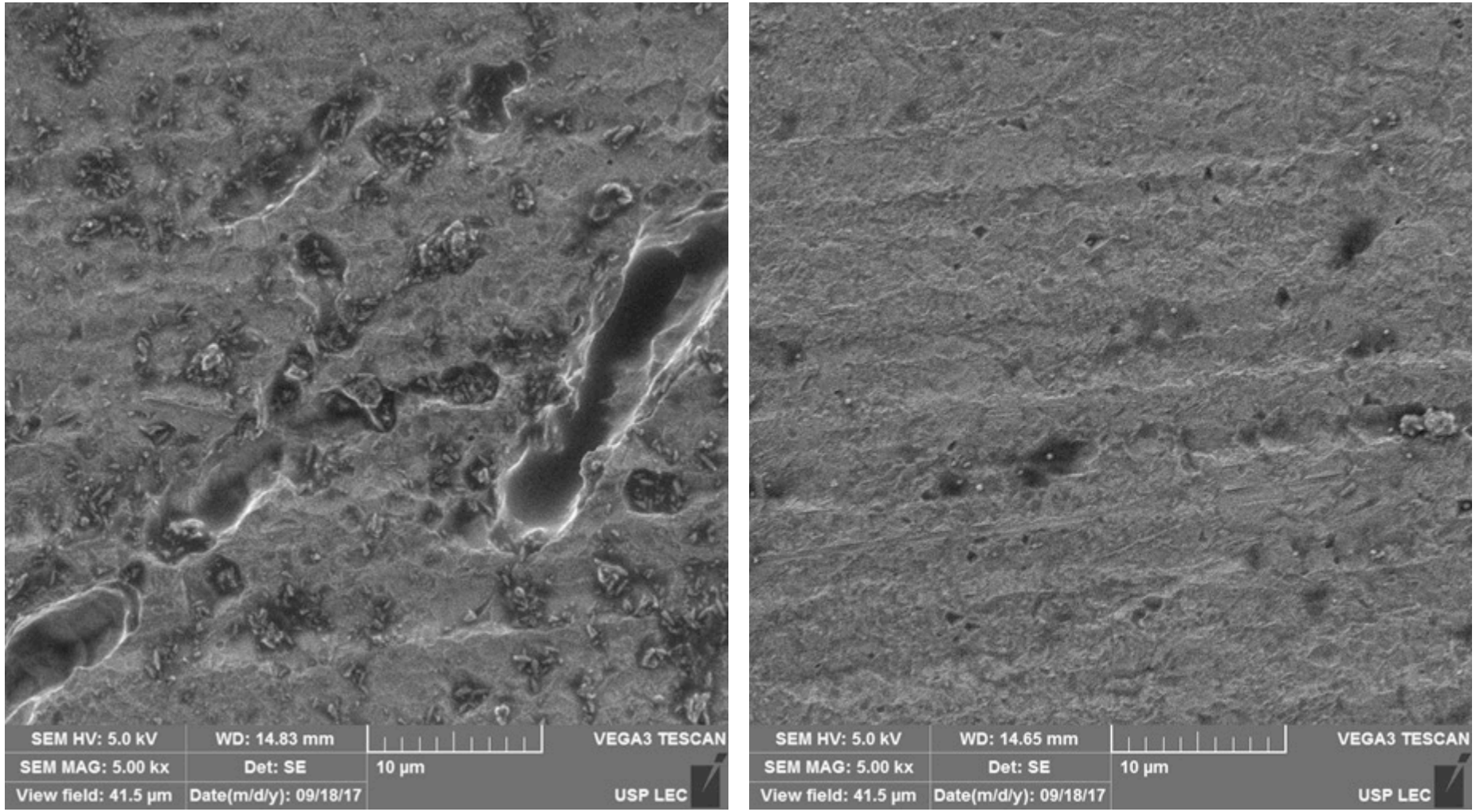
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 59. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários para amostra **de cobre** submetida ao ensaio gravimétrico com biodiesel aditivado com 300 ppm de A1



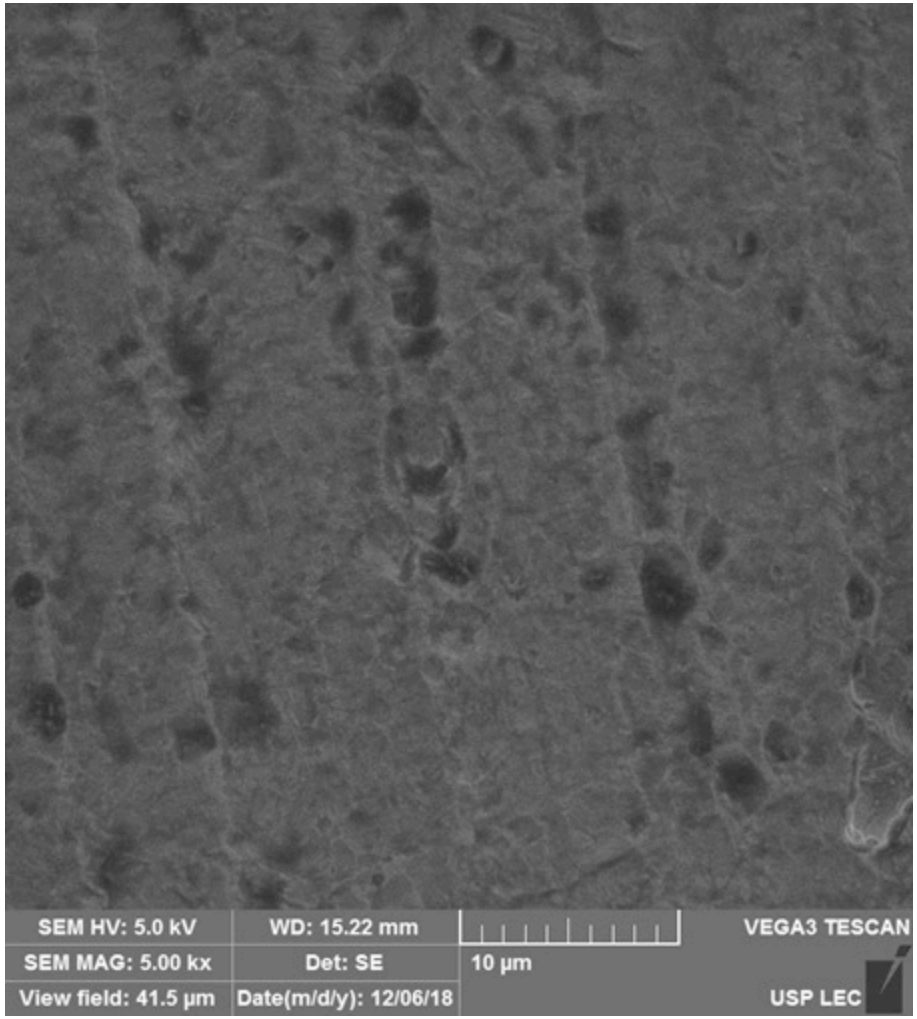
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 60. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários para amostra de **cobre** submetida ao ensaio gravimétricos com biodiesel aditivado com de 300 ppm (esquerda) e 900 ppm da amida A2 (direita)



Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 61. Micrografias obtidas por MEV utilizando detector de elétrons secundários para amostra de cobre submetida ao ensaio gravimétricos com biodiesel aditivado com a amida A2 na concentração de 1800 ppm



Fonte: Autoria própria, 2018.

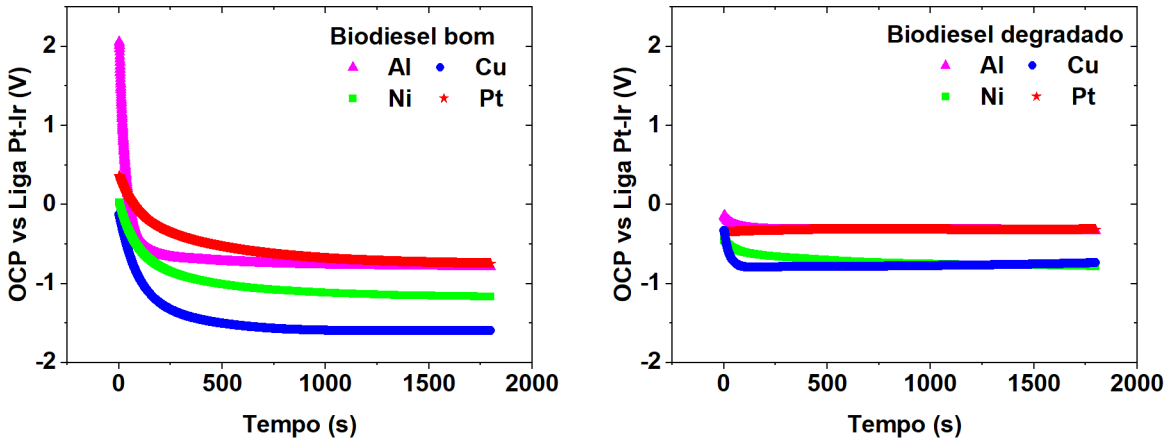
5.5.2. **Técnicas eletroquímicas**

Em virtude dos resultados de perda de massa, onde ficou comprovado que as amidas testadas não foram capazes de funcionar como inibidores de corrosão, os ensaios eletroquímicos ficaram restritos à avaliação dos metais em contato com biodiesel em bom estado e no estado degradado.

5.5.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) utilizando microeletrodos (ME) em biodiesel bom e degradado

Conforme descrito na metodologia e, agora, apresentado na Figura 62, as diferenças de potencial (DP) dos MEs em relação a liga de platina-irídio atingiram o estado estacionário após 30 minutos de imersão, quando o potencial apresentava variação inferior a 5 mV em 5 minutos [128]. Como podemos observar na Figura 62, para o BDB o ME de platina apresentou o potencial mais positivo, seguido do alumínio, níquel e cobre. Enquanto no BDDE, o potencial mais positivo foi o da platina, seguido pelo do alumínio, cobre e níquel. Destaca-se ainda que em geral a diferença de potencial entre a platina e o metal de interesse no BDB foi maior do que no BDDE. Sendo no BDDE os comportamentos dos metais nobres ou passivados superior ao dos menos nobres ou ativos como Ni e Cu, não se podendo fazer distinção entre os mais ativos, como se obteve no BDB.

Figura 62. Medidas de diferença de potencial (DP) para ME de Al, Cu, Ni e Pt, em biodiesel bom e biodiesel degradado



Fonte: Autoria própria, 2018.

Comparando os DPs para os MEs em BDB (Tabela 17) com a série eletroquímica (Tabela 18), determinados a partir de parâmetros termodinâmicos,

percebemos uma reordenação na escala de nobreza dos metais. A ordenação esperada, tomando como base a série eletroquímica, seria $DP_{Pt} > DP_{Cu} > DP_{Ni} > DP_{Al}$, no entanto houve deslocamento tanto do cobre, que no BDB apresentou potencial menor que níquel, quanto do alumínio, que apresentou potencial próximo ao da platina. Deslocamentos de potenciais são comumente observados quando o metal em estudo apresenta uma camada passiva, que protege o substrato e eleva o DP, ou quando há presença de complexantes no meio, que formam íons complexos na bainha de solvatação primária mais estáveis que os *aquoíons*, deslocando o DP para potenciais mais baixos [147]. Sendo assim, o deslocamento do DP do alumínio para valores maiores é um indicador da existência de uma camada passiva no mesmo, assim como, o deslocamento do DP do cobre para valores menores ou mais negativos, é um indicador da presença de complexantes de cobre no biodiesel. Essa conclusão toma força quando se vê o Al com potencial maior que o do cobre, nos diferentes meios Ainda, é possível que o baixo teor de água disponível no BDB não esteja permitindo a solvatação completa na bainha de solvatação primária com *aquoíons*, deslocando todos os potenciais para valores mais negativos. Essa hipótese ganha força quando observamos os DPs medidos no BDDE, que apresenta teor de água 10x superior ao do BDB. Esses resultados, mais facilmente visualizados na Tabela 17, demonstram um deslocamento dos potenciais para valores 50% maiores no BDDE em relação ao BDB, o que poderia estar associado à solvatação completa ou parcialmente completa da bainha solvatação primária com *aquoíons*. Contudo, destaca-se que a última hipótese não invalida a existência de complexantes de cobre no meio, uma vez que ainda no BDDE o DP_{Cu} é muito próximo do DP_{Ni}.

Na Tabela 17 podemos observar os DPs médios medidos com cada ME durantes os últimos 5 minutos da análise, assim como seus respectivos desvios padrão. Esses resultados, além de evidenciar que os DPs estavam estáveis antes do inicio dos ensaios de EIE, ainda destacam que o BDDE é mais agressivo do que o BDB, uma vez que todos os potenciais foram deslocados para DPs mais positivos ,estando os metais polarizados anodicamente, nesse meio mais agressivo.

Tabela 17. DPs dos ME em BDB e BDDE

ME	**DP vs Liga de Pt-Ir (mV)**	
	BDB	**BDDE**
Platina	-740,4 ± 4,4	-320,5 ± 2,8
Alumínio	-786,7 ± 2,1	-330,5 ± 1,6
Níquel	-1159,7 ± 3,8	-775,4 ± 3,8

Cobre	-1595,8 ± 1,9	-746,9 ± 5,0

Fonte: Autoria própria, 2018.

A Tabela 18, já discutida anteriormente, apresenta os potenciais padrão de redução das reações envolvendo metais utilizados neste trabalho.

Tabela 18. Potencial padrão de redução a 25 ºC e 1 atm

Reação	Eº (V_H) a 25 ºC e 1 atm
$Pt^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pt$	+1,180
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	+0,340
$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$	-0,257
$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	-1,670

Fonte: Adaptado de Revie (2011) [148].

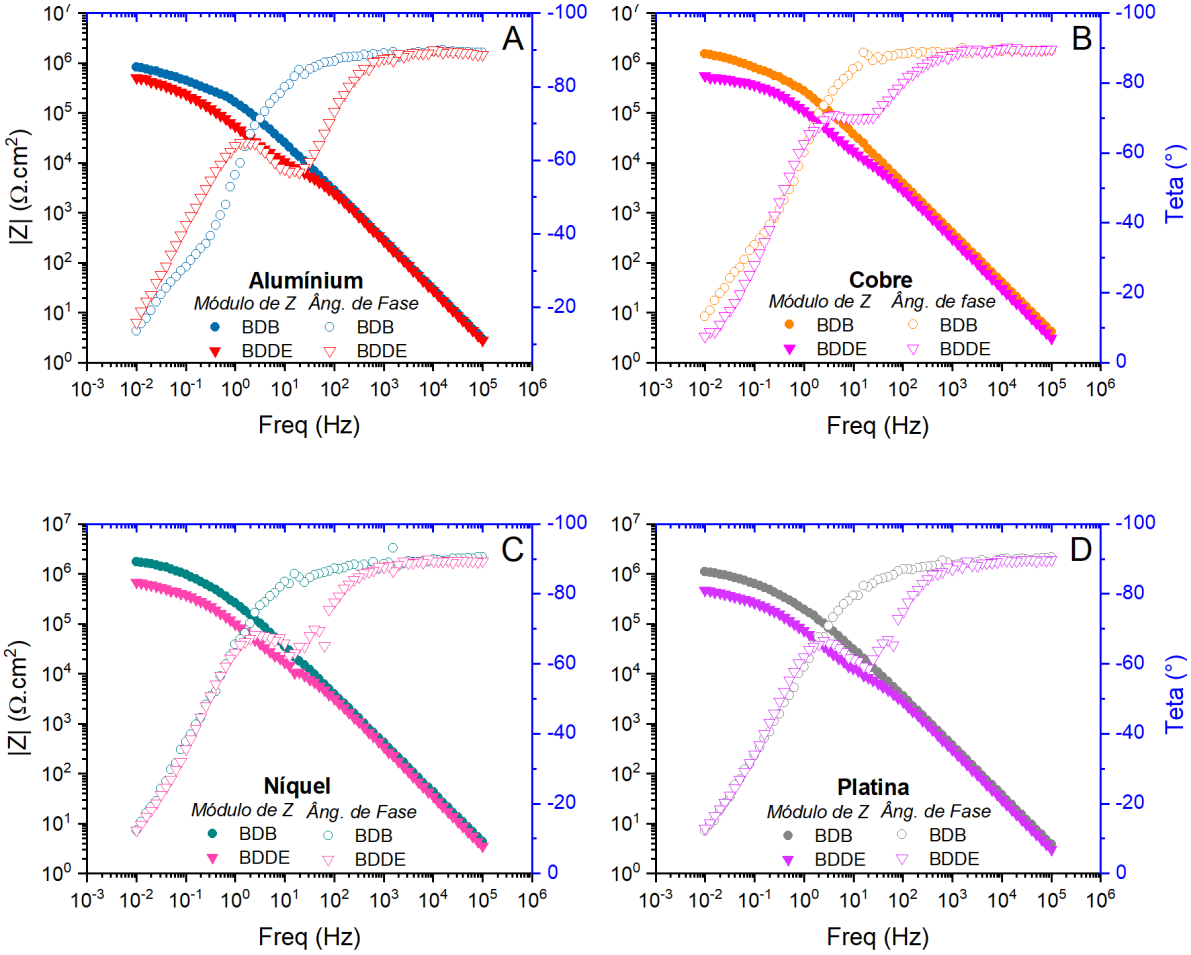
Foram obtidos os diagramas de Bode para os sistemas utilizando os ME em biodiesel de boa qualidade e degrado, apresentados na Figura 63. Como podemos observar no diagrama de Bode e ratificar na Tabela 19 para o biodiesel de boa qualidade frente os MEs utilizados, houve uma variação em cerca de meia ordem de grandeza entre o módulo de impedância do biodiesel bom para o do biodiesel degradado em baixa frequência. Já em alta frequência, essa variação é praticamente insignificante, indicando que a técnica de EIE usando ME não é capaz de diferenciar os meios. Estes resultados reforçam os resultados já apresentados neste trabalho que evidenciaram que para ME não é possível detectar a componente resistiva do meio. Em relação ao ângulo de fase, para o biodiesel de boa qualidade, é possível identificar, ainda que de modo incipiente, a evolução de uma possível segunda constante de tempo de 1 a 0,01 Hz. Essa segunda constante pode indicar uma possível resposta da interface metal/meio, como reportado por Arenas (2014), ou ainda estar associada a reação de redução do oxigênio, estas hipóteses serão melhores discutidas após os ajustes utilizando circuitos equivalentes [10].

Tabela 19. Módulo de impedância em 100KHz e 0,02 Hz para os MEs avaliados em biodiesel bom e em degradado

Freq. (Hz)	**|Z| (Ohms × cm²)**							
	Alumínio		**Cobre**		**Níquel**		**Platina**	
	BDB	**BDDE**	**BDB**	**BDDE**	**BDB**	**BDDE**	**BDB**	**BDDE**
0,02	$7,15\times10^5$	$4,24\times10^5$	$1,34\times10^6$	$4,90\times10^5$	$1,56\times10^6$	$6,22\times10^5$	$1,01\times10^6$	$4,12\times10^5$
100000	3,00	2,79	4,17	3,11	4,29	3,49	3,82	3,04

Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 63. Diagrama de Bode para os MEs (A) alumínio, (B) cobre, (C) Níquel, e (D) platina em biodiesel de boa qualidade (BDBQ) e degradado (BDDE)



Fonte: Autoria própria, 2018.

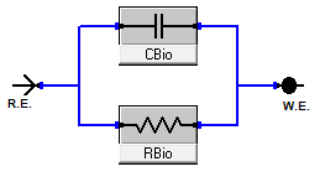
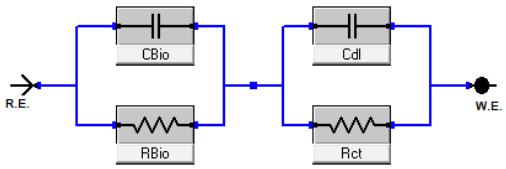
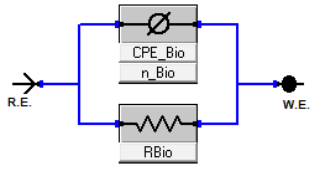
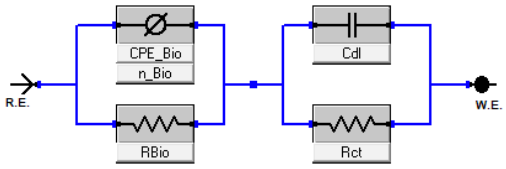
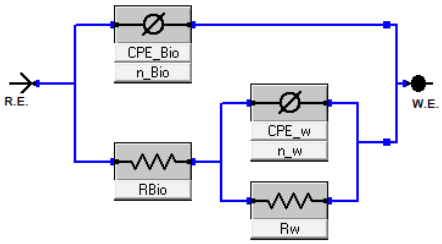
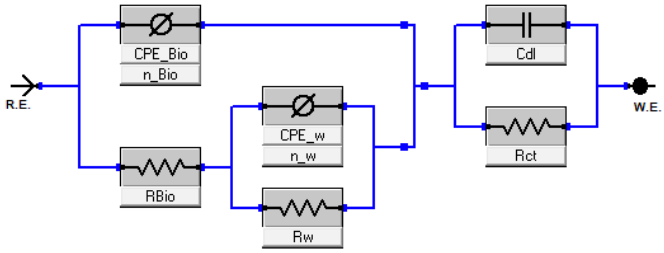
Para os ensaios desenvolvidos no biodiesel degradado, as respostas eletroquímicas foram distintas em relação àquelas obtidas no biodiesel de boa qualidade a partir de 10^3 Hz. Como podemos observar através da Figura 63, há uma redução no módulo de impedância para todos os metais avaliados em biodiesel degradado quando comparados com a resposta obtida para o biodiesel de boa qualidade. Ainda na Figura 63, para o biodiesel degradado, fica mais claro o desenvolvimento de uma segunda constante de tempo, que passa à evoluir abaixo 10 Hz, assim como já observado por Arenas (2014) [10].

Em linhas gerais os resultados obtidos para o biodiesel bom frente ao cobre e à platina corroboram os resultados apresentados por Arenas (2014), quando levado em consideração que a mesma não fez o ajuste de área [10]. No entanto, ainda em comparação aos resultados de Arenas (2014), para o biodiesel degradado, não foi possível observar uma terceira constante de tempo, essa diferença pode estar associada aos diferentes métodos de degradação do biodiesel, que certamente

levaram à obtenção de biodieseis de diferentes agressividades [10]. É importante destacar que os dados aqui produzidos e discutidos referentes ao níquel e ao alumínio estão sendo reportados na literatura pela primeira vez e por isso não puderam ser confrontados com outros resultados.

A fim de tentar confirmar as hipóteses levantadas, os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica foram ajustados com base em um circuito elétrico equivalente. Nesta etapa foram testados diversos modelos de circuitos, e avaliada a capacidade dos mesmos em reproduzir os resultados obtidos pelas medidas de EIE realizadas neste trabalho, observando os seus erros relativos, o chi-quadrado e o seu sentido físico. Como podemos ver na Tabela 20, que apresenta apenas alguns dos circuitos testados, inicialmente foram feitos ajuste conforme os circuitos A, para os sistemas onde havia uma (I) e duas (II) constantes de tempo. Esse modelo de circuito era o esperado para medidas feitas em biodiesel para MA, onde a primeira constante de tempo estaria associada ao meio, que se comporta como dielétrico, e a segunda constante com uma possível resposta da dupla camada. Os resultados obtidos não apresentavam nenhuma coerência, destacando as diferenças entre as respostas obtidas a partir dos MAs e MEs. Outras possibilidades testadas, também sem sucesso, foram as baseadas na substituição do capacitor (C_) por um elemento de fase constante (CPE_) nas suas mais diversas possibilidades, ilustrada simbolicamente pelo circuito B. Após diversas tentativas com diversos outros modelos o único circuito que apresentou uma curva de ajuste razoável foi o obtido a partir do circuito C. Contudo o melhor ajuste foi obtido quando o elemento RBio era fixado em 0 $\Omega \cdot cm^2$. Estes resultados corroboraram como aqueles obtidos com as medidas feitas com ME em NaCl 0,1 mol/L, apresentados anteriormente, que destacaram que o ME não é sensível a Rsol. Ainda, a presença dos elementos associados a difusão de Warburg, CPE_w e Rw, são justificados pela geometria do ME e pela elevada espessura da camada de difusão, esperadas conforme reportado na revisão de literatura. A elevada espessura da camada de difusão pode ser a razão para estarmos identificando os elementos de difusivos associados a primeira constante e não com a segunda, como é observado em meios condutores.

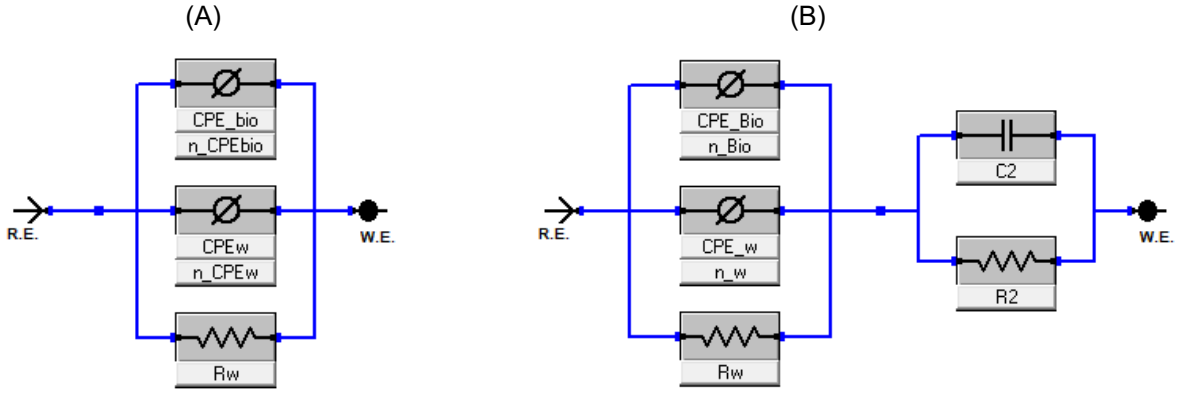
Tabela 20. Circuitos equivalentes testados para as medidas de EIE feitas com ME em BDB e BDDB

	Uma constante de tempo (I)	Duas constantes de tempo (II)
A		
B		
C		

Fonte: Autoria própria, 2019.

Dentre os modelos avaliados, os circuitos representados na Figura 64, conseguiram ajustar os resultados experimentais com valores razoáveis de erro individual e *chi*-quadrado para os modelos onde a segunda constante de tempo pode (Figura 64B) e não pode ser visualizada (Figura 64A), os respectivos resultados encontram-se sumarizados na Tabela 22 (pg. 137). É possível observar na Figura 64A, no circuito proposto, a primeira constante de tempo representa a característica capacitiva não ideal do biodiesel (CPE_bio) em paralelo com o CPE_w e um Rw, associados a difusão de Warburg para ME. Na Figura 64B, há uma segunda constante de tempo, associada à resposta da interfase metal/meio. A ausência de um elemento associado a resistência solução (R_s) decorre do fato, já discutido neste trabalho, de que a técnica de EIE com ME não permitir a leitura desse elemento. Este modelo, corrobora o modelo proposto para resposta de MAs frente ao biodiesel por Aquino (2012), assim como para o modelo comumente aceito para ensaios de EIE em concreto, meio de alta resistividade, como relatado por Song, G (2000), onde a primeira constante de tempo é associada à resposta do meio e a segunda à respostas da interfase metal/meio [9,149].

Figura 64. Circuito equivalente para sistemas com (A) onde não é possível e (B) onde é possível a leitura de uma segunda constante de tempo



Fonte: Autoria própria, 2018.

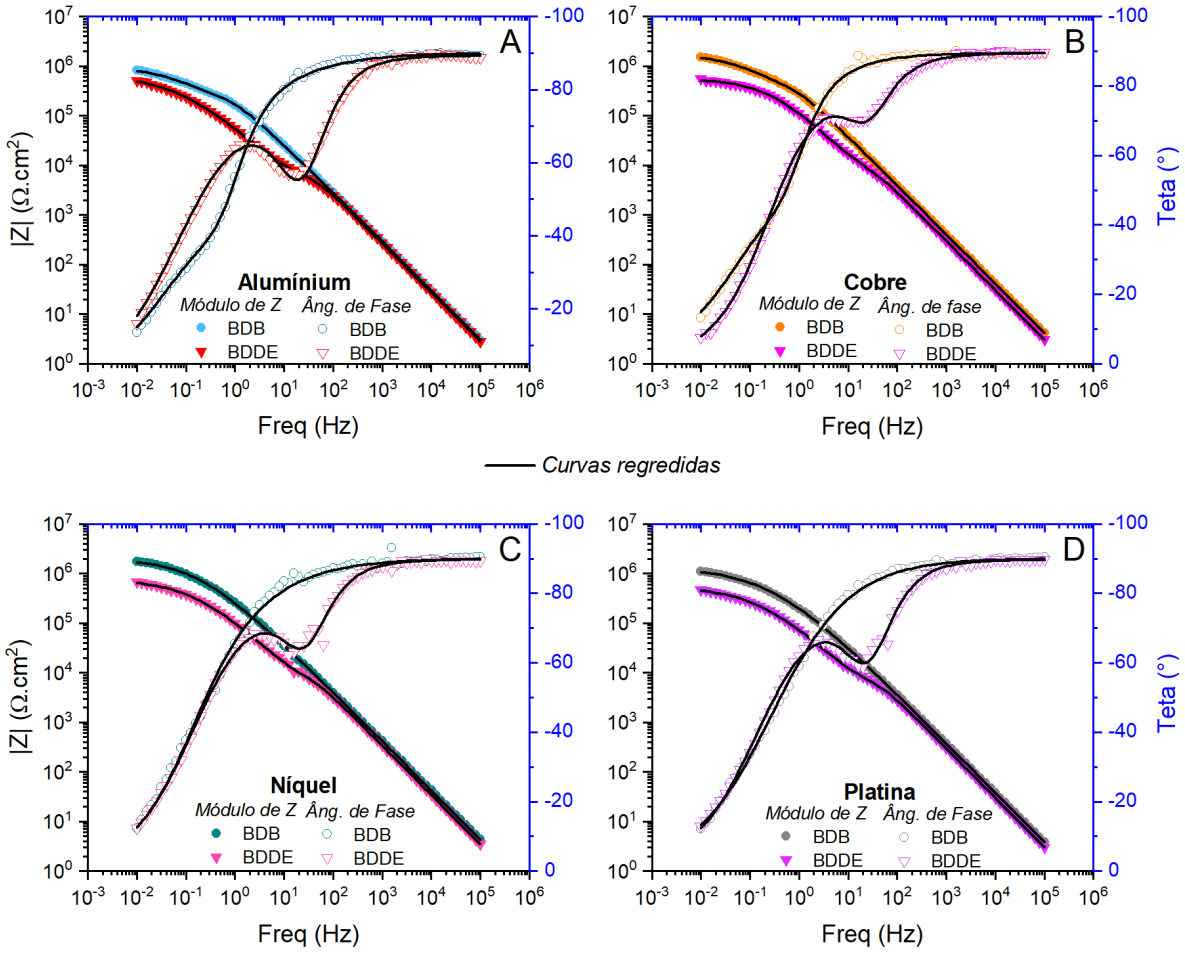
Destaca-se que o circuito da Figura 64A foi utilizado com o sistema com ME de platina e níquel em biodiesel de boa qualidade, uma vez que os erros obtidos para os elementos Cdl e Rct, quando utilizado o circuito da Figura 64B foram maiores que 30%, ou seja, muito superiores ao limite aceitável de 10%.

Observa-se que era esperado que houvesse uma diferença significativa entre a resposta do elemento C2 e R2 (ver Tabela 22) para os diferentes metais, o que indicaria que a segunda constante de tempo estaria associada a reações de transferência de carga na dupla camada. Contudo, a diferença observada para esses elementos entre os diferentes metais foi mínima o que indicou que a segunda constante de tempo estaria possivelmente associada a detecção de uma reação eletroquímica do meio. Como durante a etapa de revisão bibliográfica não foi encontrada nenhuma referência aos mecanismos de corrosão para o biodiesel e levando em consideração que a segunda constante de tempo surge no meio em que parte do processo de degradação foi devido a se aerar o meio, acreditasse que a segunda constante de tempo esteja associação a reações de redução do oxigênio. Foi realizada uma tentativa de análise por voltametria cíclica a fim de tentar confirmar essa hipótese, no entanto a medida não foi possível em virtude da resistividade do meio.

A Figura 65 apresenta os diagramas de Bode com os valores experimentais e ajustados, evidenciando que o modelo proposto é capaz de traduzir o comportamento experimental. Adicionalmente, o erro individual de cada elemento simulado foi inferior a 10% e o chi-quadrado (vide p.137), para todas as regressões feitas, foi menor que $9{,}70\times10^{-4}$. Estes valores de *chi*-quadrado, totalmente dentro da ordem de grandeza

de 10^{-4}, associado aos baixos erros individuais, ao sentido físico e aos diagramas da Figura 65 permitem concluir que os modelos propostos são coerentes [63].

Figura 65. Diagrama de Bode para os MEs (A) alumínio, (B) cobre, (C) níquel, e (D) platina em biodiesel de boa qualidade (BDBQ) e degradado (BDDE) com as suas respectivas curvas ajustadas



Fonte: Autoria própria, 2018.

Os diagramas de erro relativo ponto a ponto da Figura 66 foram obtidos pela KKT dos resultados experimentais. Essa transformada foi desenvolvida para ratificar a validade dos resultados apresentados na Figura 63. Como podemos observar na Figura 66, para todos os sistemas, o erro relativo de cada medida foi inferior a 10%, indicando que os dados de EIE apresentados atendem as premissas de causalidade, linearidade e estabilidade e, portanto, são válidos. Destaca-se que a partir dos resultados aqui discutidos é possível confirmar a viabilidade do uso de EIE para avaliar a corrosividade do biodiesel através do uso de MEs.

Figura 66. Diagrama de erro relativo ponto a ponto para Zreal, em vermelho, e para o Zimg, em azul, obtido a partir da transformada de Kramers-Kroning para os ensaios EIE dos ME de alumínio (A-B), cobre (C-D), níquel (E-F) e platina (G-H)

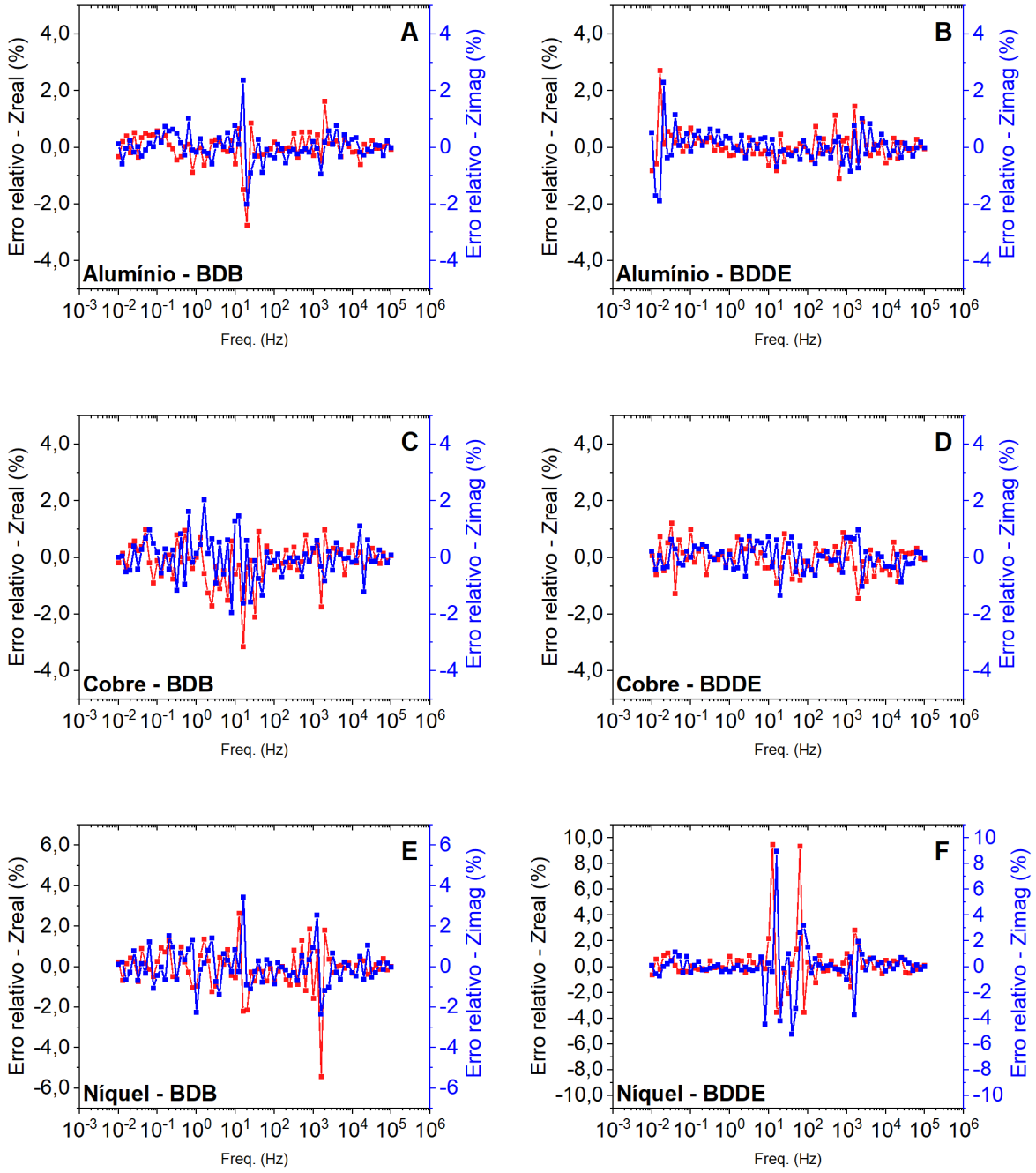
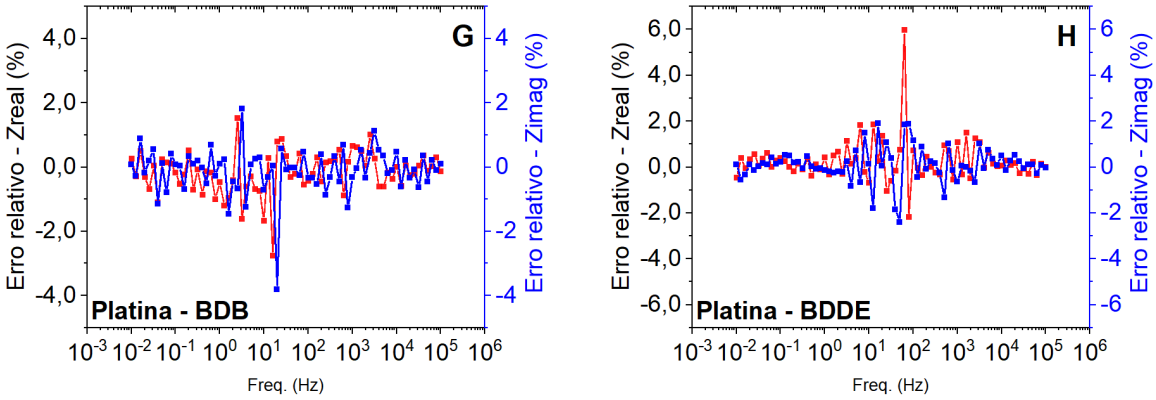


Figura 66. Diagrama de erro relativo ponto a ponto para Zreal, em vermelho, e para o Zimg, em azul, obtido a partir da transformada de Kramers-Kroning para os ensaios EIE dos ME de alumínio (A-B), cobre (C-D), níquel (E-F) e platina (G-H)



Fonte: Autoria própria, 2018.

A Tabela 21 apresenta os *chi*-quadrados obtidos para cada KKT. Destaca-se que todos os *chi*-quadrados apresentaram valores inferiores a $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ e, portanto, aceitáveis.

Tabela 21. Chi-quadrados obtidos a partir da KKT feita pra os dados de EIE de cada ME em biodiesel bom (BDB) e (BDDE)

ME \ Meio	***Chi*-quadrado**	
	BDB	**BDDE**
Alumínio	$5{,}688 \cdot 10^{-5}$	$5{,}982 \cdot 10^{-5}$
Cobre	$1{,}061 \cdot 10^{-4}$	$4{,}658 \cdot 10^{-5}$
Níquel	$1{,}947 \cdot 10^{-4}$	$6{,}489 \cdot 10^{-4}$
Platina	$9{,}600 \cdot 10^{-5}$	$1{,}466 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Autoria própria, 2018.

Tabela 22. Resultados obtidos a partir da simulação com circuitos equivalentes para MEs frente ao biodiesel de boa qualidade (BDB) e degradado (BDDE)

	Al		**Cu**		**Ni**		**Pt**	
	BDB	**BDDE**	**BDB**	**BDDE**	**BDB**	**BDDE**	**BDB**	**BDDE**
CPE_bio ($S \cdot s^{\Phi}$ cm^{-2})	$7{,}78\times10^{-7}$	$2{,}03\times10^{-6}$	$7{,}61\times10^{-7}$	$9{,}96\times10^{-7}$	$3{,}85\times10^{-7}$	$1{,}04\times10^{-6}$	$4{,}16\times10^{-7}$	$1{,}42\times10^{-6}$
Erro%	6,08	2,89	10,17	2,58	1,50	2,71	1,64	2,93
n_CPEbio	0,99	0,97	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98
Erro%	0,34	0,53	0,44	0,37	0,16	0,45	0,17	0,51
CPE_w ($S \cdot s^{\Phi}$ cm^{-2})	$2{,}16\times10^{-6}$	$3{,}00\times10^{-6}$	$1{,}03\times10^{-6}$	$1{,}26\times10^{-6}$	$6{,}61\times10^{-7}$	$1{,}67\times10^{-6}$	$1{,}04\times10^{-6}$	$2{,}38\times10^{-6}$
Erro%	5,11	3,21	5,47	4,21	2,29	3,21	1,98	3,27
n_CPEw	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Erro%	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo	Fixo
Rw ($\Omega \cdot cm^2$)	$1{,}05\times10^{6}$	$7{,}17\times10^{5}$	$1{,}79\times10^{6}$	$5{,}87\times10^{5}$	$2{,}25\times10^{6}$	$8{,}28\times10^{5}$	$1{,}40\times10^{6}$	$5{,}74\times10^{5}$
Erro%	3,15	2,90	3,64	1,78	1,94	2,21	1,83	2,21
C2 ($F \cdot cm^{-2}$)	$1{,}76\times10^{-6}$	$9{,}31\times10^{-7}$	$8{,}87\times10^{-7}$	$1{,}30\times10^{-6}$	-	$9{,}00\times10^{-7}$	-	$9{,}23\times10^{-7}$
Erro%	7,55	2,21	8,06	3,95	-	3,06	-	2,63
R2 ($\Omega \cdot cm^2$)	$9{,}77\times10^{4}$	$4{,}36\times10^{3}$	$2{,}11\times10^{5}$	$3{,}77\times10^{3}$	-	$4{,}61\times10^{3}$	-	$4{,}34\times10^{3}$
Erro%	9,11	3,11	8,53	6,45	-	4,60	-	3,84
Chi-quadrado	$2{,}24\times10^{-4}$	$5{,}72\times10^{-4}$	$3{,}14\times10^{-4}$	$2{,}79\times10^{-4}$	$6{,}79\times10^{-4}$	$9{,}70\times10^{-4}$	$4{,}08\times10^{-4}$	$4{,}17\times10^{-4}$

Fonte: Autoria própria, 2018.

5.5.2.2. Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)

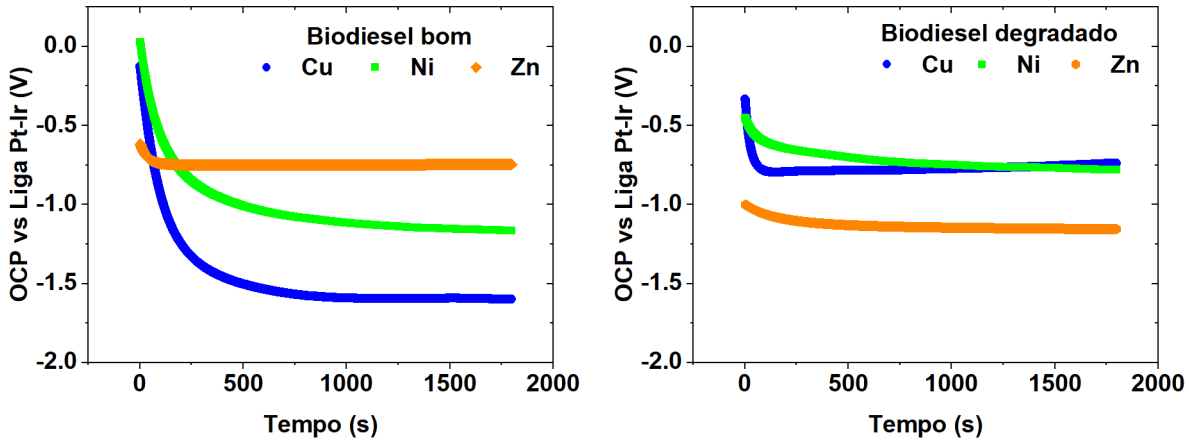
Os ensaios de SVET conforme descrito previamente foram planejados com o objetivo de verificar a viabilidade do uso da técnica e a melhor metodologia para avaliação do comportamento de resistência à corrosão de metais imersos em biodiesel. Seguindo a maioria dos estudos publicados utilizando a técnica, dentre eles o estudo pioneiro de Bastos et al (2016), que avaliou a viabilidade do uso da técnica para o estudo da corrosão de metais frente ao álcool etílico, optou-se por iniciar os ensaios utilizando pares galvânicos [110,112,151,152]. A escolha dos metais que iriam compor os pares tomou como ponto de partida os metais utilizados previamente no estudo, sendo eles o níquel, cobre e o alumínio. No entanto, conforme observado nos resultados referentes as análises gravimétricas e EIE, o alumínio e o níquel demonstraram ser resistentes frente ao biodiesel, apresentando taxas de corrosão e Rct muito próximos. Sendo assim, optou-se por utilizar apenas o cobre e o níquel, dentre os metais previamente utilizados neste estudo e adicionar o zinco que conforme o estudo desenvolvido por Aquino (2012) apresentou taxa de corrosão muito elevada de (295±2) μm/ano [9].

Adicionalmente, o PCA do zinco foi medido em BDB e BDDE durante 30 minutos, analogamente às medidas desenvolvidas e apresentadas na Figura 62. A Figura 67 apresenta o PCA_{Zn}, assim como os PCAs do níquel e cobre, já apresentados anteriormente. Como podemos visualizar, no BDB o PCA_{Cu} é o mais negativo, seguido PCA_{Ni} e, por fim, do PCA_{Zn}. Já no BDDE o cobre apresentou o potencial mais positivo, seguido do níquel e do zinco, mas com valores muito próximos entre si.

Ainda na Figura 67, em BDB o níquel apresentou um PCA mais negativo que o cobre, enquanto no BDDE o PCA_{Ni} passou a ser, ainda que levemente, mais positivo que o do cobre. Podemos observar um fenômeno semelhante quando avaliamos os potenciais do Zn em comparação com os do Cu. Esta característica destaca a importância do estudo desses pares, uma vez que quando considerados os potenciais de redução padrão e a equação de Nernst, a formação de uma pilha galvânica com os pares CuNi e CuZn tendo o Ni e Cu, respectivamente, como catodos é – no primeiro momento – termodinamicamente incoerente, cenário que ocorre para o BDB. Já no BDDE, observamos que a formação das referidas pilhas galvânicas passa a ser possível, uma vez que o cobre tenderá a assumir o papel de catodo na reação. A

diferença entre as duas pilhas se dará na diferença de potencial antes e após a formação do par galvânico, uma vez que é esperado uma menor diferença para o par CuNi, em comparação com o par CuZn. Idealmente, sendo a técnica viável, é esperado que a SVET seja capaz de perceber esses diferentes sistemas, não apresentando densidade de corrente iônica (DCI) para os sistemas termodinamicamente incoerentes e, ainda, apresentando uma maior DCI para o par CuZn em comparação com o par CuNi, ambos em BDDE. Destaca-se que essa é a justificativa para escolhas desses pares galvânicos.

Figura 67. Medidas de potencial de circuito aberto (PCA) do Cu, Ni e Zn, em biodiesel bom e biodiesel degradado



Fonte: Autoria própria, 2018.

As Figura 68 – 72 apresentam os resultados obtidos nas referidas medidas. Como podemos observar pelas micrografias feitas antes e depois de cada ensaio, é possível perceber que apenas o zinco do par galvânico Zn/Cu apresentou produto de corrosão após as 24 horas de imersão em BDDE, sendo esta condição a única a registrar DCI nos ensaios de SVET. No mapa de DCI da Figura 69 podemos verificar que após uma hora de imersão já é possível detectar um DCI incipiente da ordem de 70 pA/cm^2. Essa densidade de corrente aumentou com o tempo de imersão, indicando a evolução do processo corrosivo que levou a oxidação do zinco e à provável redução de oxigênio sobre cobre. Após vinte e quatro horas de imersão as DCI atingiram cerca de 140 pA/cm^2. Nos estudos preliminares desenvolvidos por Bastos (2016), foi detectada DCI da ordem de 0,04 μA/cm^2 sob o par galvânico Zn/Fe em álcool etílico [110]. Considerando que a resistividade do biodiesel é cerca de três ordens de grandeza superior à do álcool, os resultados aqui apresentados demonstraram razoabilidade. Ainda, é importante destacar que os resultados obtidos atenderam ao esperado, uma vez que não era esperada a detecção de DCI ou produto de corrosão

sob os pares Zn/Cu e Cu/Ni no BDB. Adicionalmente, foi possível diferenciar o par cuja diferença de potencial era maior, conforme esperado. Destaca-se que, apesar de não ter sido detectada DCI sobre o par Cu/Ni em BDDE, é plausível que ela exista, no entanto pode estar promovendo uma variação de potencial no limite de detecção do equipamento.

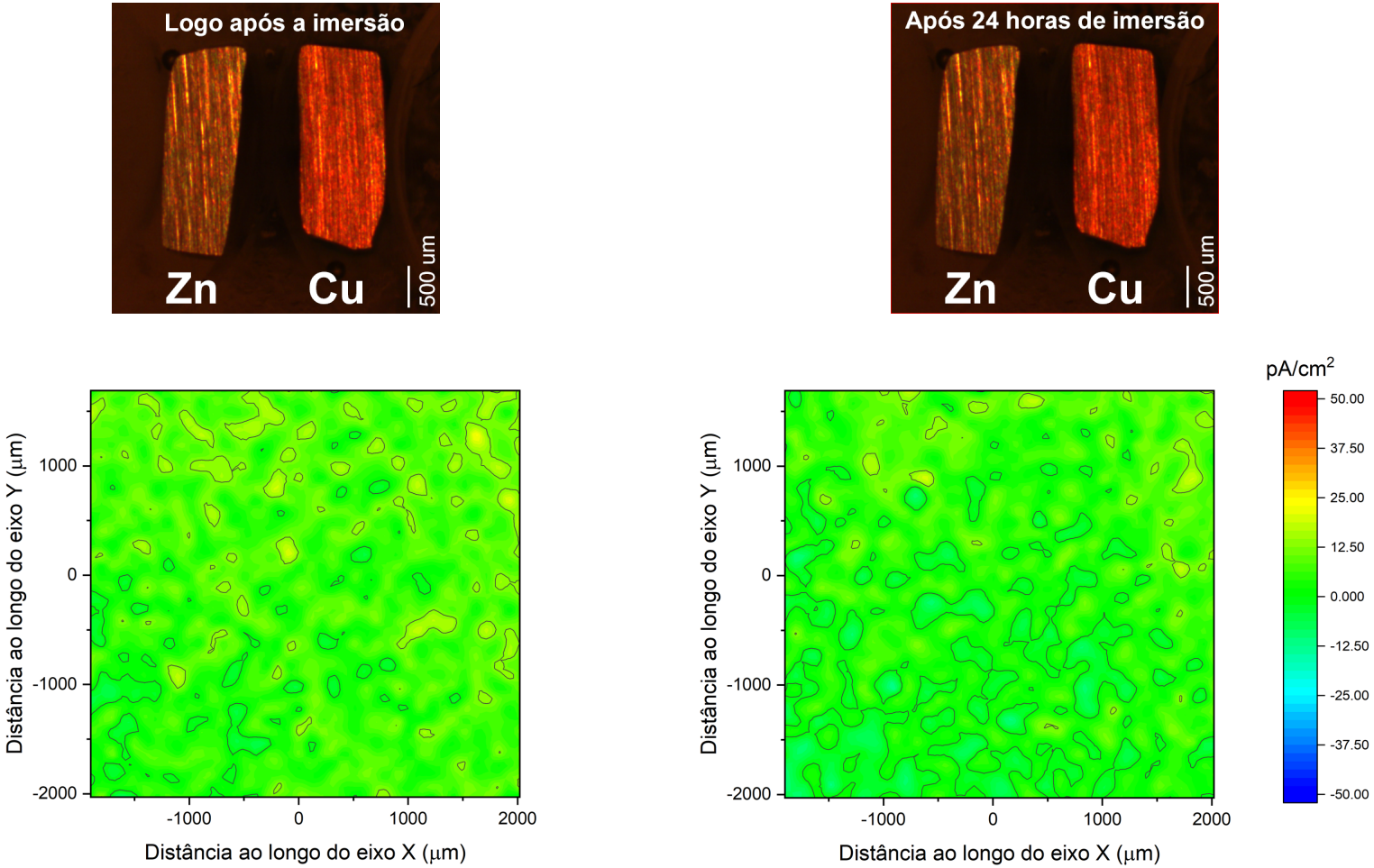
Os pares Cu/Zn e Cu/Ni foram guardados imersos em BDB, com o intuito de tentar monitorar e identificar o momento em que o processo de corrosão se inicia e, a partir de qual momento é possível detectá-lo por SVET. Contudo, mesmo passados 27 dias de imersão não foi possível verificar nenhuma alteração nas fotografias do par Zn/Cu, nem a detecção de nenhuma DCI nos ensaios de SVET. Este fenômeno pode ser um indicador de que ainda não foi atingido o potencial no qual a formação do par seja termodinâmica coerente. No entanto, para o par Cu/Ni a micrografia indica um escurecimento tanto da superfície do níquel quanto da superfície do cobre. Esse fenômeno pode estar associado a formação de produto de corrosão sobre o níquel e a redução de espécies do biodiesel sobre o cobre que devem estar promovendo um ataque químico da superfície. É importante destacar que a ausência de DCI nos mapas de SVET dessa amostra reforçam a hipótese levantada anteriormente, ao que tange a existência DCI fora da faixa de detecção. Essa hipótese considera que o níquel apresenta taxas de corrosão próximas a zero no biodiesel, sendo o surgimento de óxido sobre sua superfície associado à sua polarização anódica, decorrente da formação da pilha. Destaca-se, ainda, que a pilha formada deve possuir uma baixa diferença de potencial, ou seja, a polarização anódica do níquel deve gerar níveis muito baixos de DCI, o que dificulta sua medida.

Uma outra metodologia, muito utilizada com a técnica de SVET, é a análise de amostras isoladas, ou seja, sem a presença de um par galvânico. Esses ensaios objetivam a observação do surgimento de um processo corrosivo cuja força motriz inicial deve estar associada às diferenças na composição da microestrutura da superfície do metal em estudo. Tendo em vista os resultados aqui apresentados até o momento, podemos inferir com plausibilidade que não é esperada a detecção de DCI para amostras de metais sozinhos imersos em biodiesel. O fato de não ser esperada DCI iônica não se deve ao fato de que não é esperado o surgimento de um processo corrosivo nesse arranjo, mas ao fato de que esse processo irá envolver uma DCI tão baixa que a SVET não será capaz de detectar, ainda que em longo prazo seja possível enxergar produtos de corrosão. Contudo, a fim de ratificar essa hipótese a superfície

de uma amostra de cobre foi mapeada pela SVET em um ensaio de imersão de vinte quatro horas.

Figura 68. Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Zn em BDB logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita)

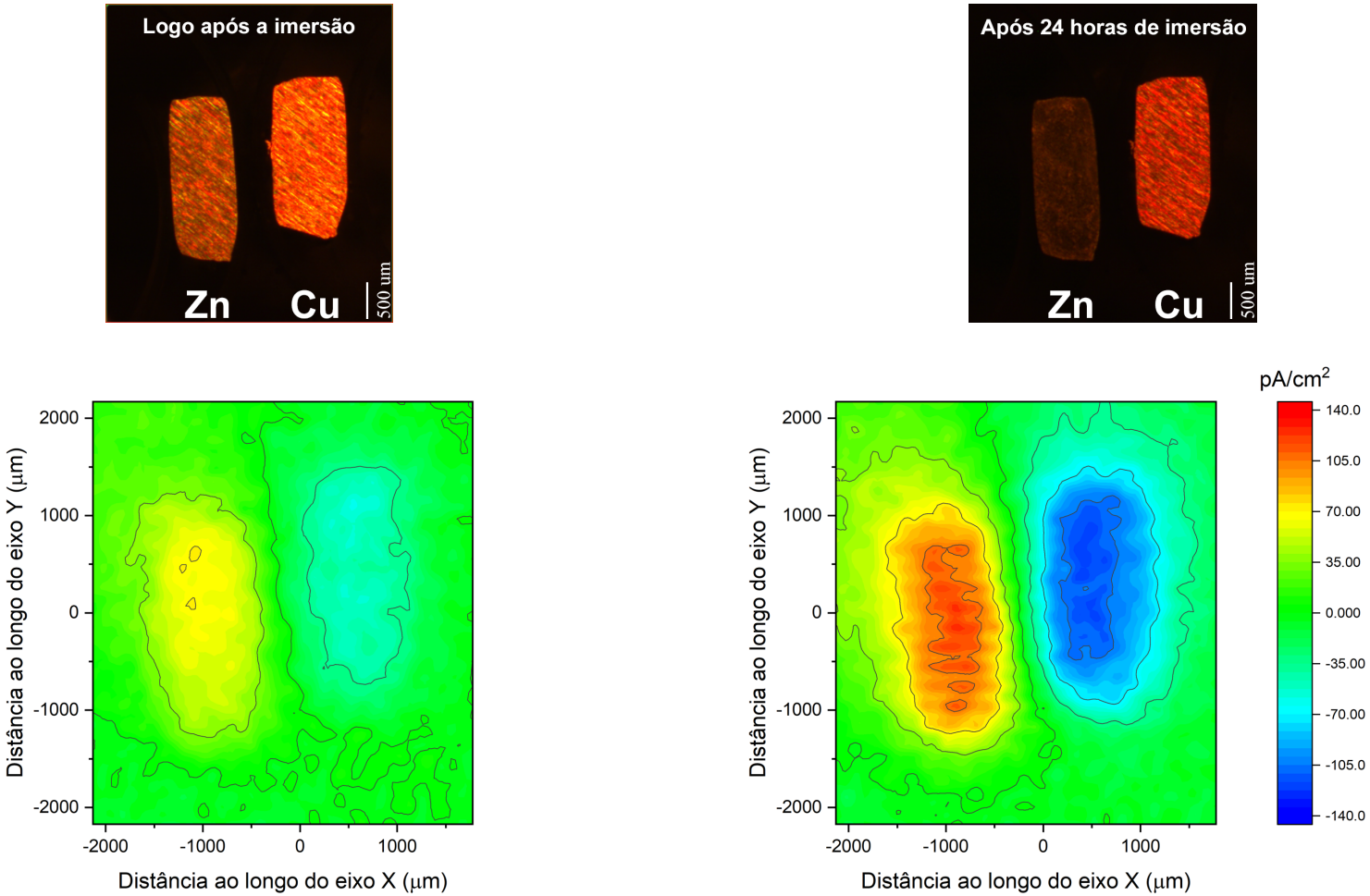
Zn/Cu EM BIODIESEL BOM



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 69. Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Zn em BDDE logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita)

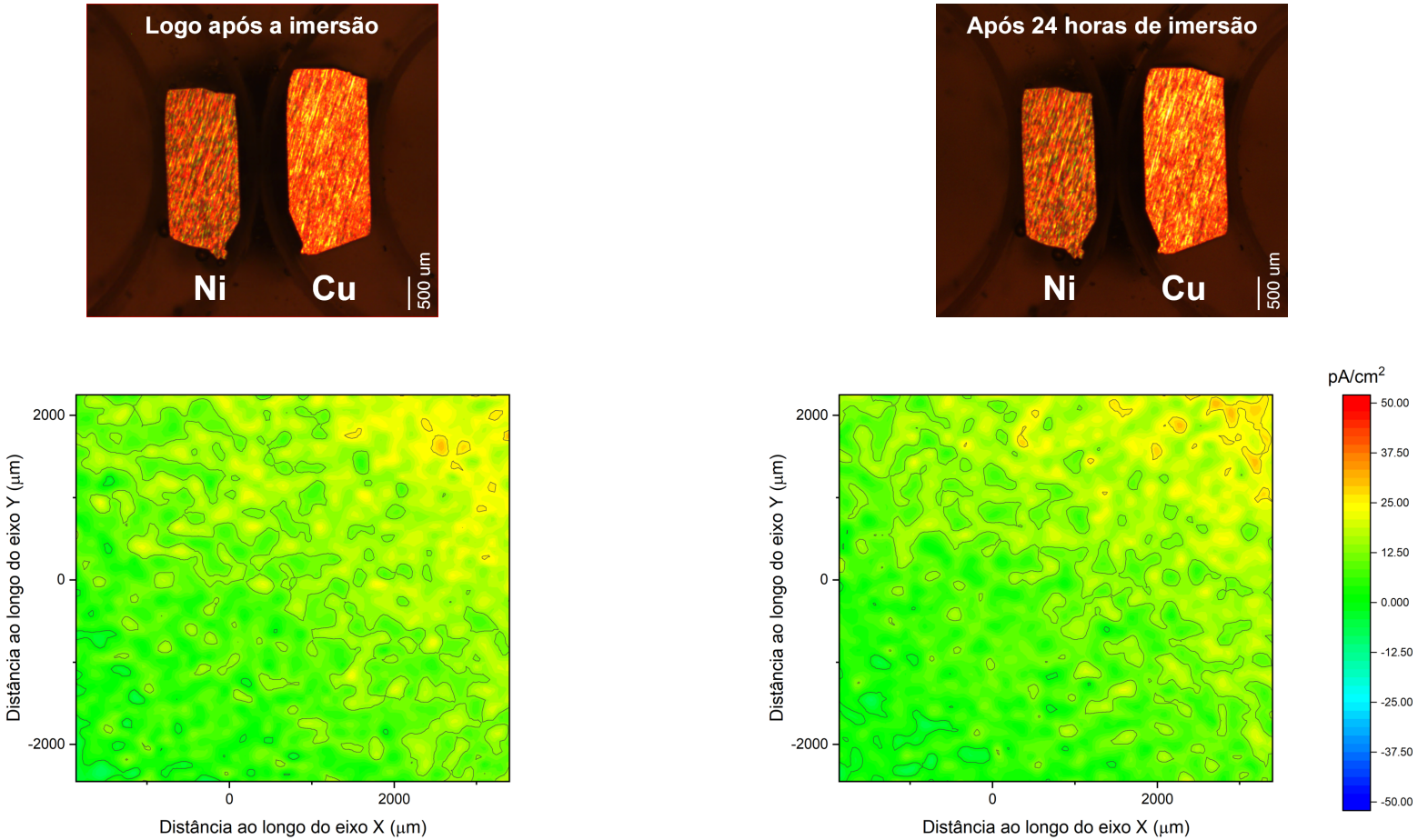
Zn/Cu EM BIODIESEL DEGRADADO



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 70.Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Ni em BDB logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita)

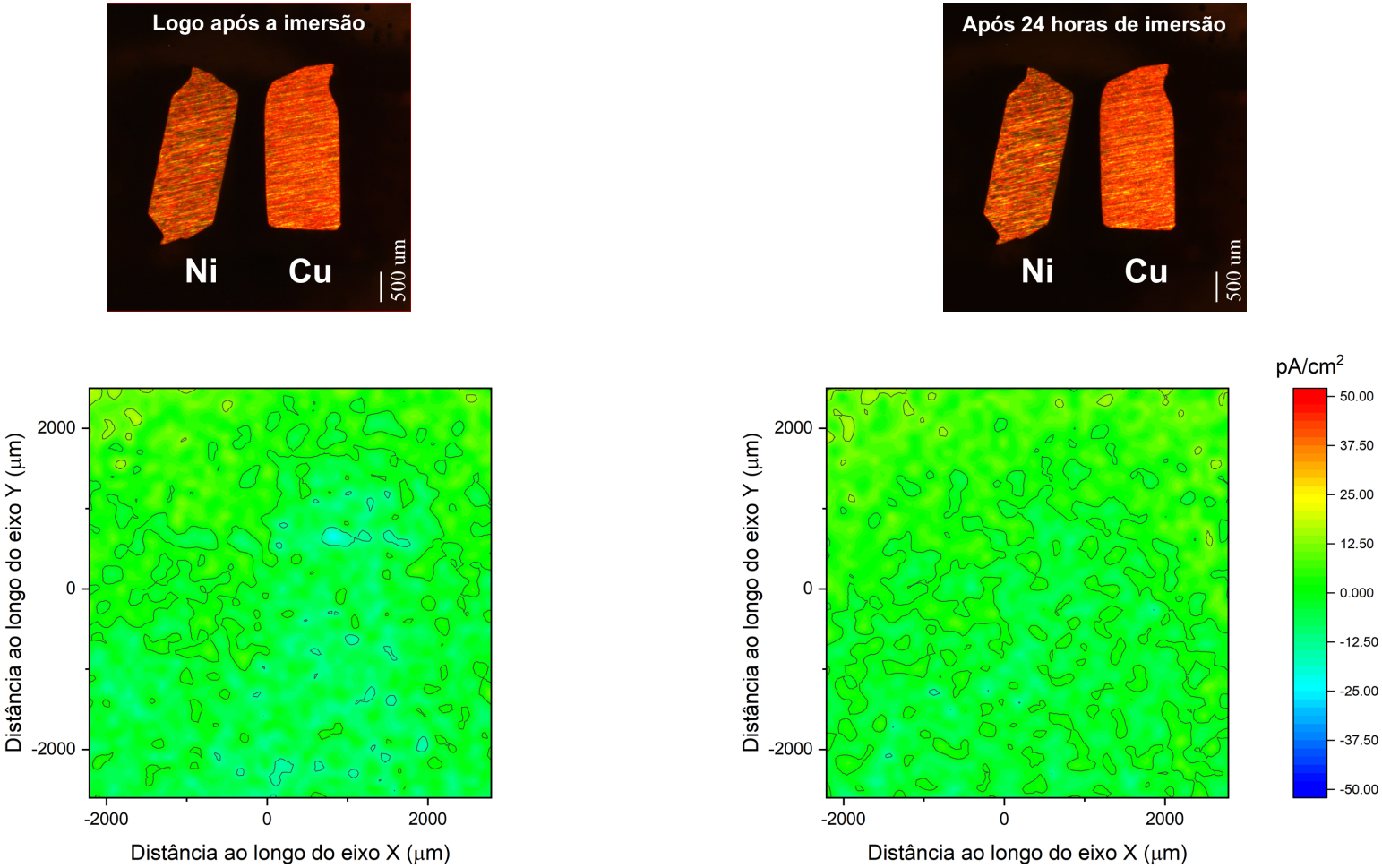
Ni/Cu EM BIODIESEL BOM



Fonte: Autoria própria, 2018.

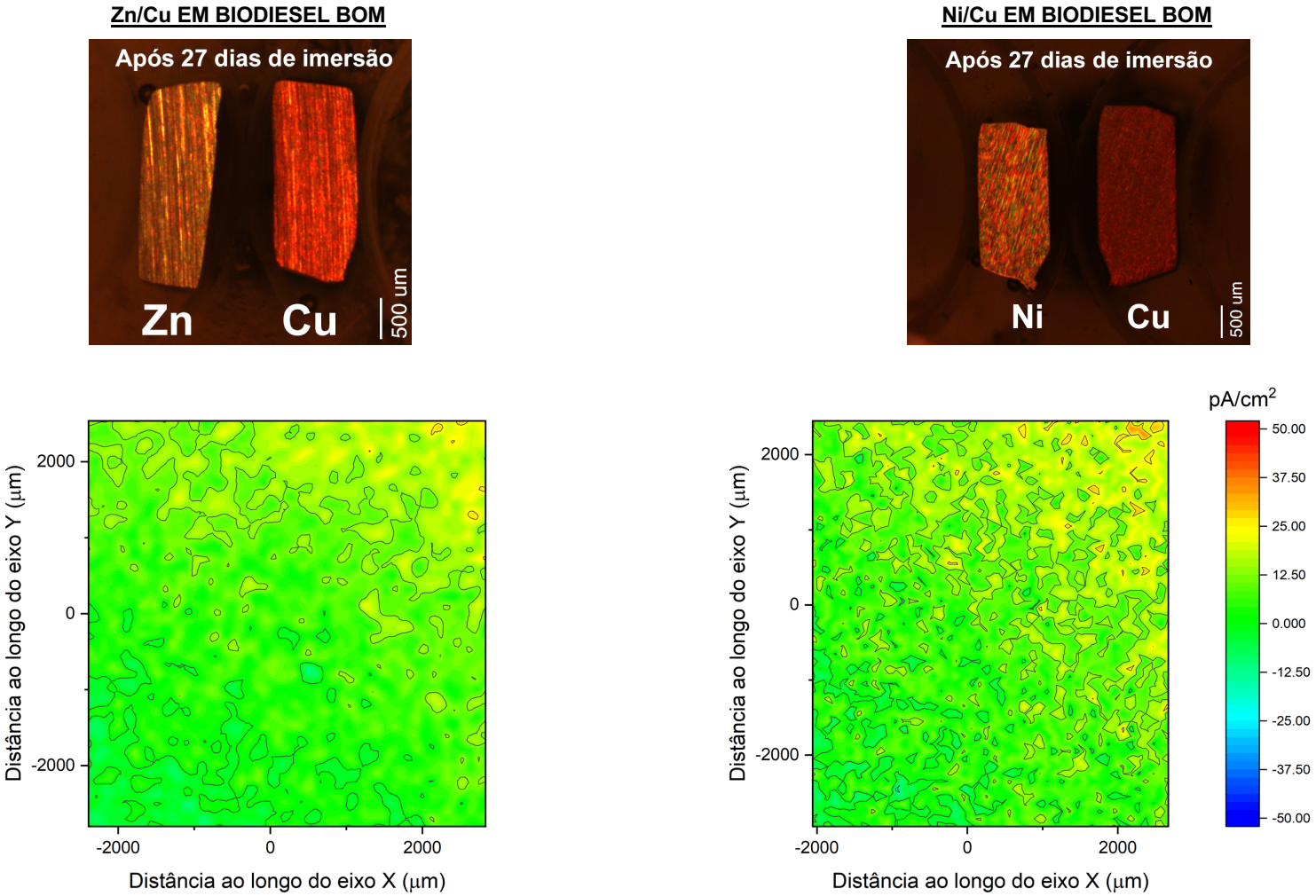
Figura 71. Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Ni em BDDE logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita)

Ni/Cu EM BIODIESEL DEGRADADO



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 72. Micrografias e mapas de DCI para o par Cu/Zn (esquerda) e Cu/Ni em BDB (direita) e após 27 dias de imersão



Fonte: Autoria própria, 2018.

A Figura 73 apresenta as micrografias e os mapas de DCI obtidos para o cobre imerso em BDB, enquanto a Figura 74 os dados referentes a imersão em BDDE. Como podemos visualizar nas referidas imagens, o resultado foi o esperado, não havendo nem a detecção de DCI sobre o cobre, nem registro microscópico de produto de corrosão sobre o cobre após apenas 24h de imersão. Conforme discutido anteriormente, a ausência de DCI nesse cenário não esta associada à ausência de um processo corrosivo, mas a um processo corrosivo lento e pouco intenso – com baixa DCI – uma vez que é sabido por vasta bibliografia e pelos resultados gravimétricos apresentados neste trabalho, que o biodiesel é corrosivo para o cobre [10,33,54,153–156].

Outra metodologia testada neste estudo foi o mapeamento de uma amostra sob **polarização potenciostática**. Neste método, as amostras embutidas de Cu/Zn foram conectadas em um potenciostato, sendo o Zn o eletrodo de trabalho (ET) e Cu o contra eletrodo (Cu). Incialmente um fio de platina foi imerso para ser utilizado como pseudo-referencia (PER), no entanto como a superfície dos eletrodos precisavam estar livres para passagem da sonda utilizada pelo SVET, o PER não pode ficar próximo do ET. Por conta deste fato, o sistema de medida não funcionou adequadamente e, portanto, optou-se por utilizar o Cu, também, como PER. A segunda amostra a ser analisada sob polarização foi o Cu/Ni, nesse sistema optou-se por utilizar o Ni como CE/PER e o Cu como ET. Os resultados encontram-se organizados nas Figura 75 a 79.

Como é possível observar na Figura 75, que apresenta os resultados do arranjo para Cu/Zn em BDB, e na Figura 77, com os resultados e para Cu/Ni no mesmo meio, podemos perceber que no BDB ainda com aplicação de potenciais elevados como 7,5 V vs Ref. a DCI sobre os eletrodos ainda é muito baixa e não permite a definição de uma zona anódica ou catódica bem definida. Para nenhuma dos dois arranjos foi possível a identificação de produto de corrosão sobre o ET, isso é um indicador que o processo corrosivo nesses sistemas, ainda que sobre aplicação de altos potenciais, é lento em decorrência da alta resistividade do meio em BDB. No entanto, para o BDDE foi possível visualizar um aumento significativo na DCI entre os potenciais aplicados, tanto para a amostra Cu/Zn (Figura 76) quanto para Cu/Ni (Figura 78). A amostra Cu/Zn destacou-se por obter DCI da ordem de nano A/cm^2 quando polarizada a 7,5 V vs Ref, enquanto a amostra de Cu/Ni atingiu cerca de 500 pA/cm^2. Se compararmos apenas as zonas anódicas de cada sistema é possível notar que a DCI sobre Zn é muito superior à do Cu, o que corrobora o esperado, uma vez que é sabido que o Zn

é mais sensível à corrosão frente ao biodiesel do que o cobre [9]. Ainda sobre os resultados do Zn, é possível perceber nas micrografias da Figura 76 a evolução de uma camada de óxido com o aumento do potencial, evidenciando que o processo de transporte de carga desse sistema é faradáico.

A Tabela 23 apresenta um panorama geral de todas as análises realizadas com SVET e dos resultados obtidos. Como se pode notar, a técnica demonstrou ser viável para o estudo da corrosão metálica frente ao biodiesel. No entanto, o limite de detecção da técnica evidenciou que as melhores metodologias para esse tipo de estudo é o uso de pares galvânicos e/ou polarização potenciostática.

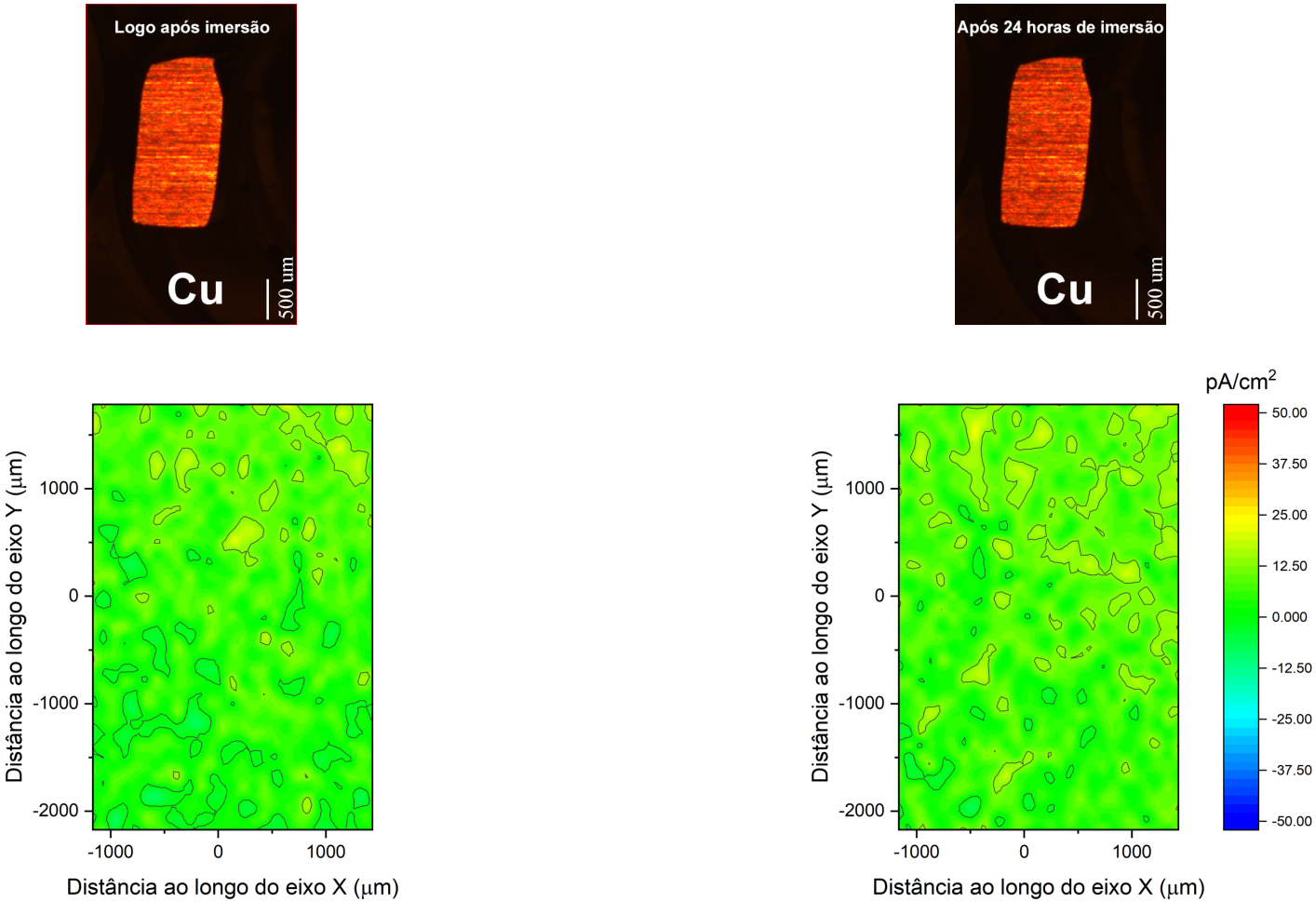
Tabela 23. Resumo dos resultados e da avaliação da técnica e metodologias usadas para o estudo do comportamento de metais em biodiesel com a técnica de SVET

Meio	Condição de análise	Amostra	DCI detectável	Produto de corrosão visível	Técnica / Metodologia
BDB	Polarização potenciostática	Cu/Zn	Sim	Sim	Viável
		Cu/Ni	Sim	Não	Viável
	Imersão de 24 horas	Cu/Zn	Não	Não	Viável
		Cu/Ni	Não	Não	Limite de detecção
		Cu	Não	Não	Limite de detecção
	Imersão 27 dias	Cu/Zn	Não	Não	Limite de detecção
		Cu/Ni	Não	Sim	Limite de detecção
BDDE	Polarização potenciostática	Cu/Zn	Sim	Sim	Viável
		Cu/Ni	Sim	Não	Viável
	Imersão de 24 horas	Cu/Zn	Sim	Sim	Viável
		Cu/Ni	Não	Não	Limite de detecção
		Cu	Não	Não	Limite de detecção

Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 73. Micrografias e mapas de DCI para o Cu em BDB logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita)

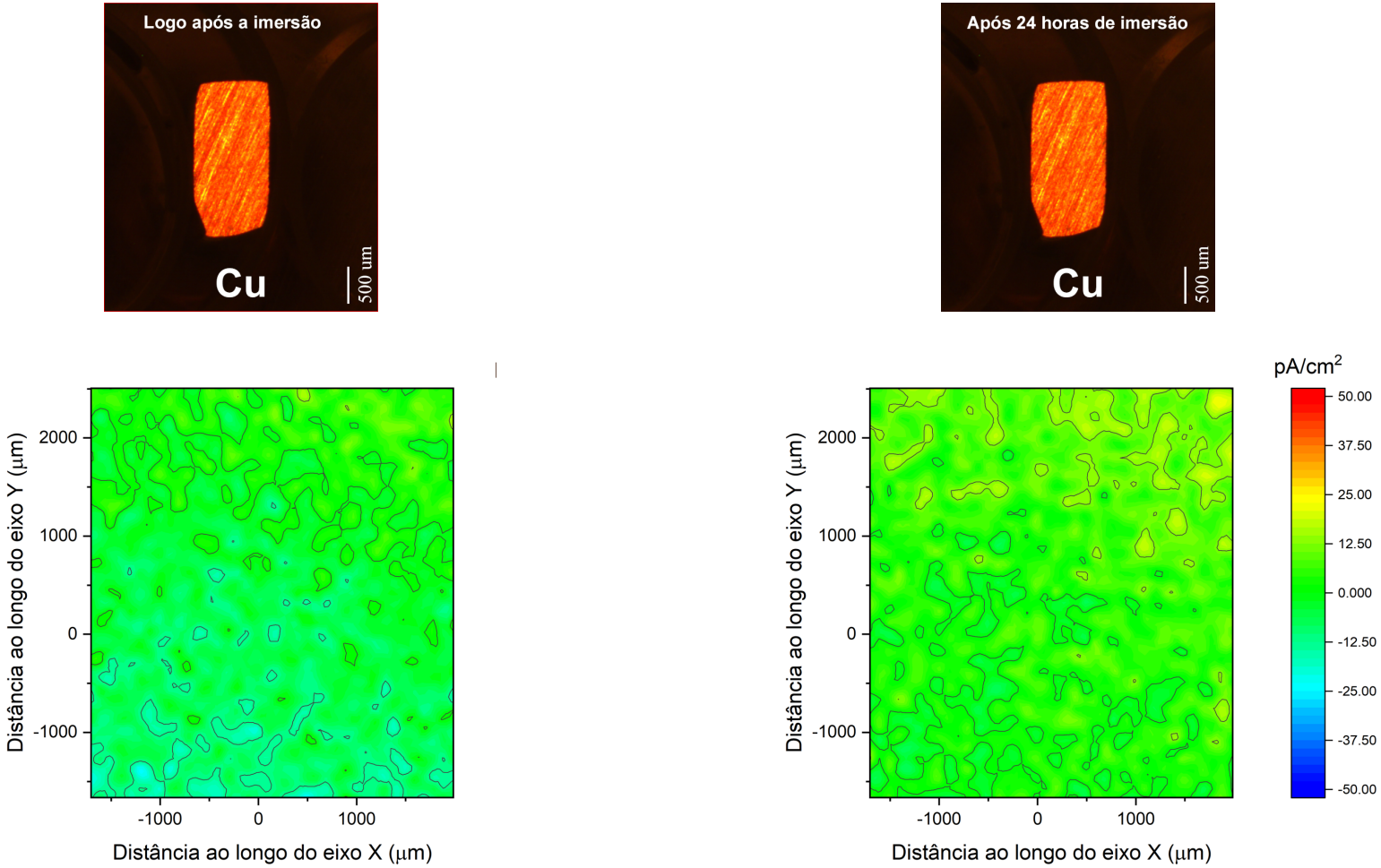
Cu EM BIODIESEL BOM



Fonte: Autoria própria, 2018.

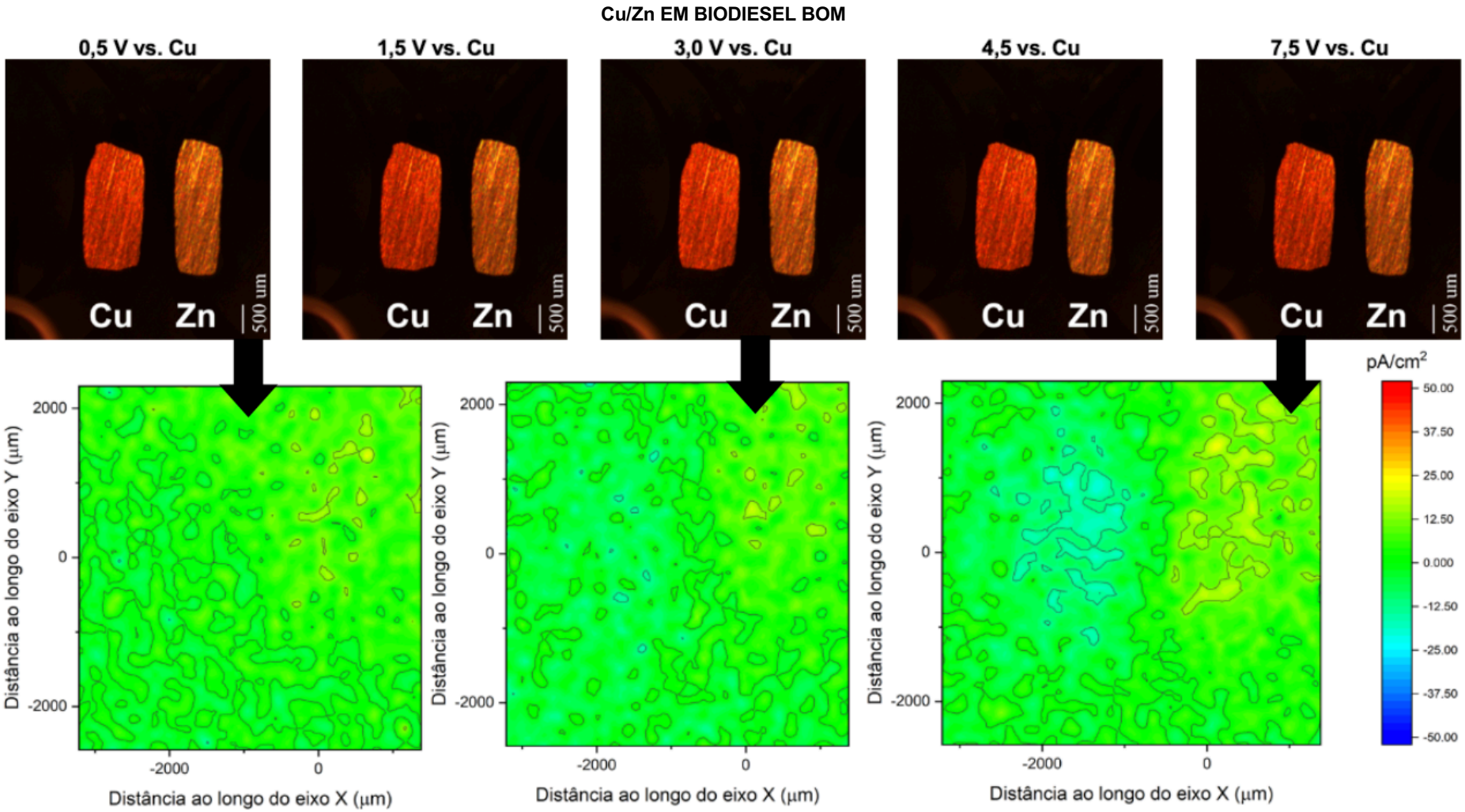
Figura 74. Micrografias e mapas de DCI para o Cu em BDDE logo após imersão (esquerda) e após 24 horas de imersão (direita)

Cu EM BIODIESEL DEGRADADO



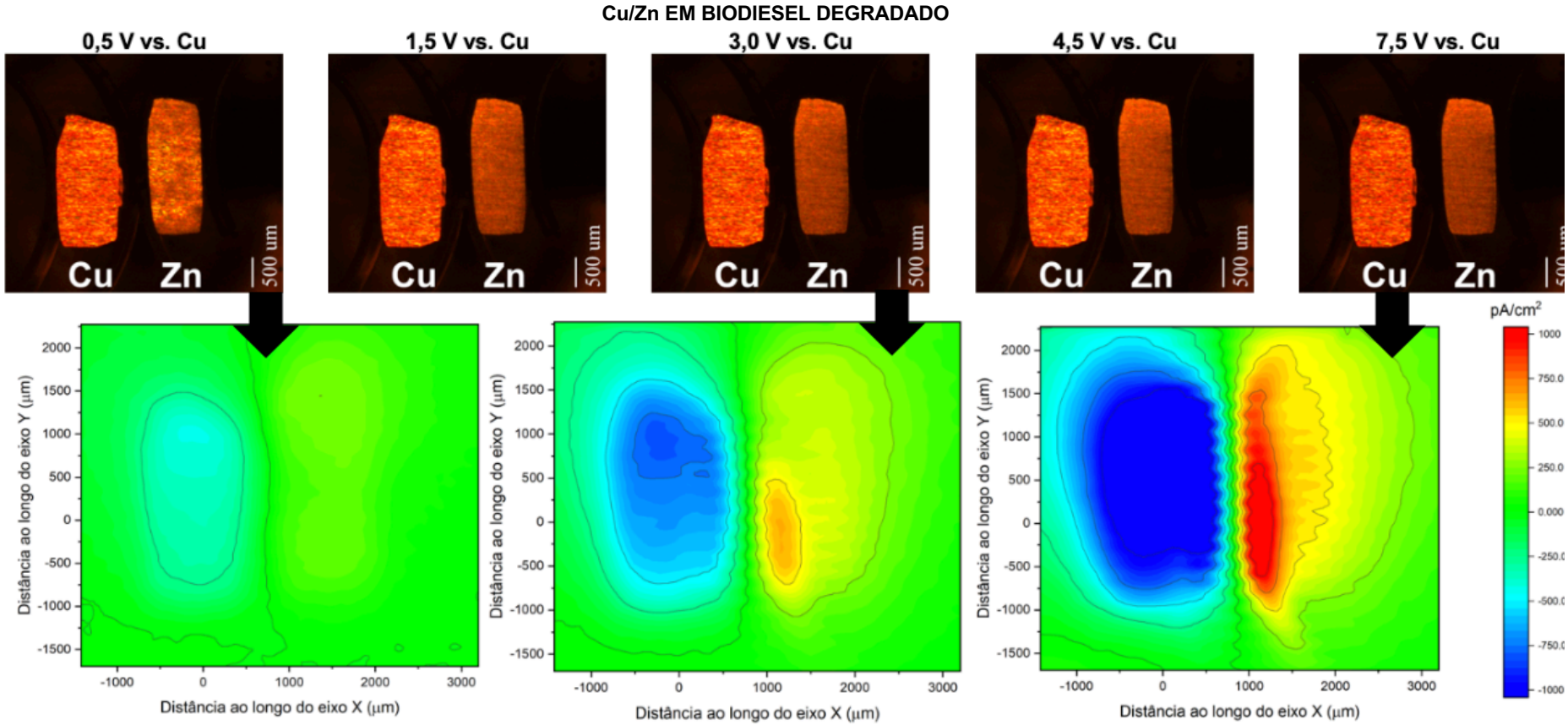
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 75. Micrografias e mapas de DCI adquiridos durante os ensaios de SVET sob polarização da amostra Zn/Cu (cobre polarizado catodicamente) em BDB



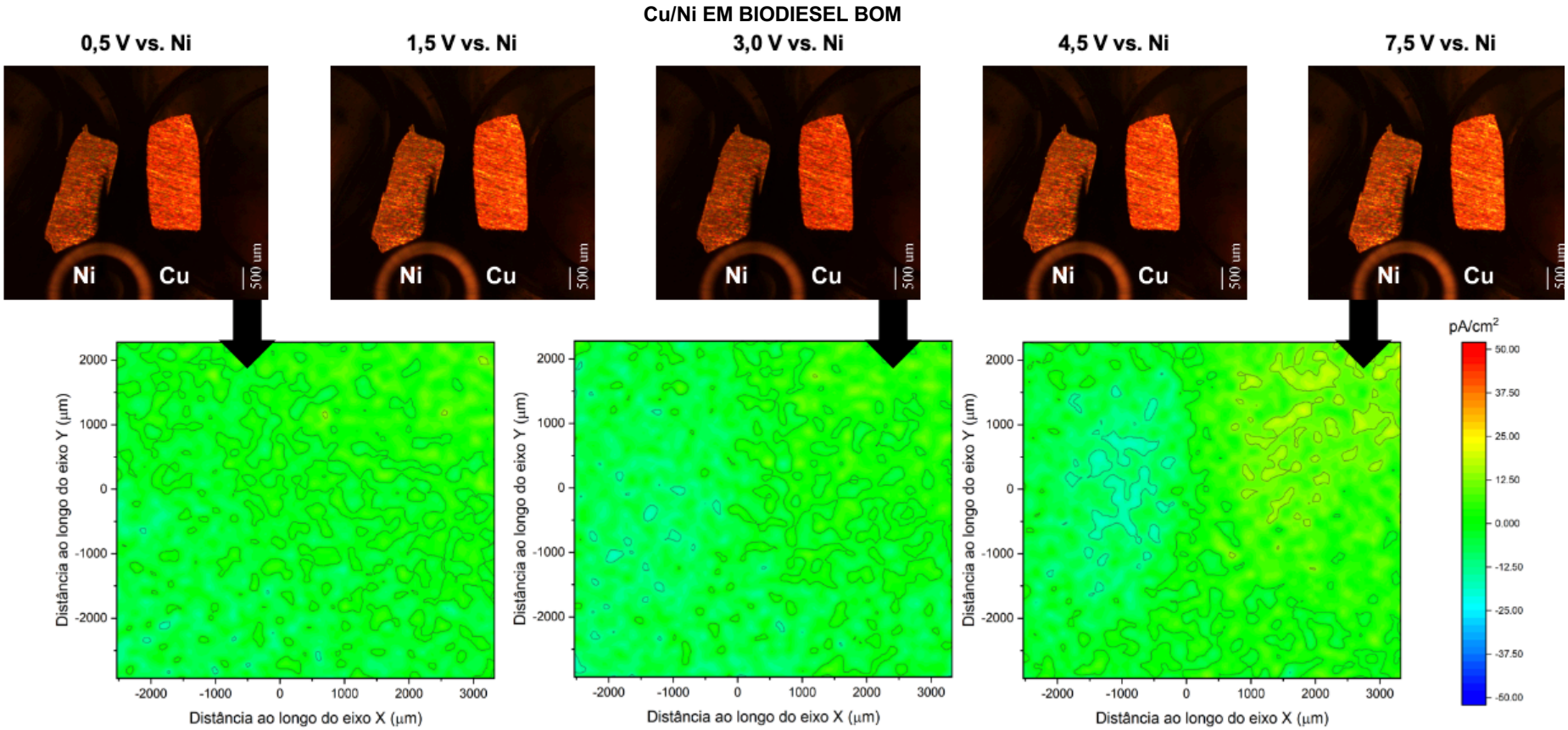
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 76. Micrografias e mapas de DCI adquiridos durante os ensaios de SVET sob polarização da amostra Zn/Cu (cobre polarizado catodicamente) em BDDE



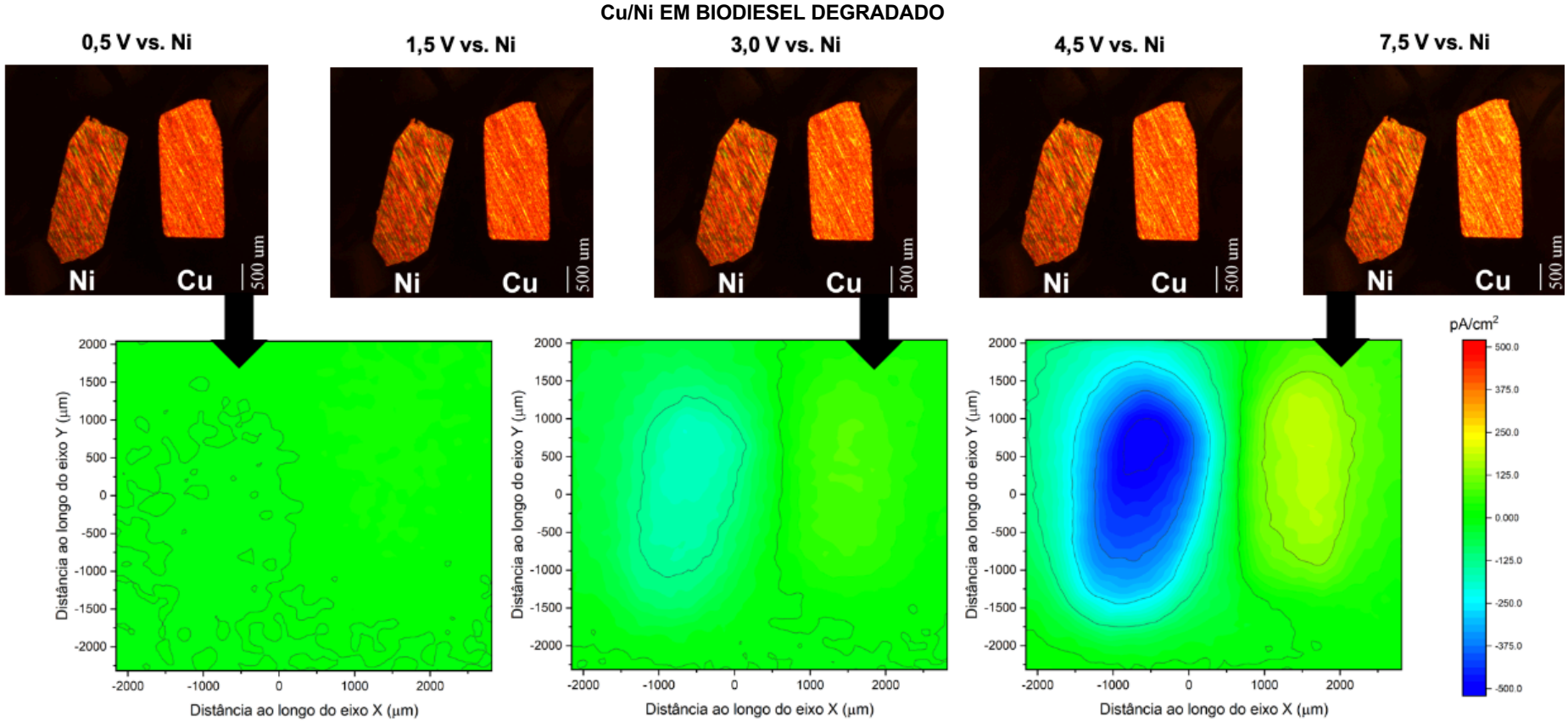
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 77.Micrografias e mapas de DCI adquiridos durante os ensaios de SVET sob polarização da amostra Cu/Ni (cobre polarizado anodicamente) em BDB



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 78. Micrografias e mapas de DCI adquiridos durante os ensaios de SVET sob polarização da amostra Cu/Ni (cobre polarizado anodicamente) em BDDE



Fonte: Autoria própria, 2018.

6 CONCLUSÕES

Para todos os processos de obtenção de biodiesel, foi possível obter biodiesel que atendesse aos parâmetros estabelecidos pela ANP, contudo o processo 3, onde a amostra foi submetida a um menor tempo de aquecimento durante a transesterificação e lavagem com água aquecida foi considerado o mais adequado.

A caracterização química das amidas A1 e A2 permitiu concluir que ambas apresentam respostas compatíveis com a sua estrutura química frente às diferentes técnicas utilizadas e ainda que os seus graus de pureza são compatíveis para o uso como aditivos. Ainda, para as concentrações testadas tanto para amida 1 (100, 200 e 300 ppm) quanto para a amida A2 (300, 900 e 1800 ppm) não foi identificada a presença delas no biodiesel ou interferência em sua qualidade.

Em relação aos ensaios gravimétricos, tanto para o níquel quanto para o alumínio, as taxas de corrosão ficaram inferiores a 5 μm/ano sem evidência de ataques localizados, destacando que do ponto de vista da engenharia não há necessidade de remediar esse processo corrosivo. Já o cobre, apresentou uma taxa de corrosão igual a (131 ± 3) μm/ano, levemente superior ao limite aceitável de 100 μm/ano, sendo plausível a remedição pela adição de inibidores de corrosão. As amidas graxas testadas, no entanto, não foram capazes de reduz as taxas de corrosão e, portanto, não puderam ser classificadas como inibidores para o cobre frente ao biodiesel.

A técnica desenvolvida para obtenção dos MEs permitiu a obtenção de MEs robustos e próprios para uso, conforme evidenciado pelos ensaios de VCS. Com as medidas de EIE foi possível demonstrar que a queda ôhmica para sistemas utilizando ME é muito próxima de zero, não sendo os sistemas sensíveis às resistividades dos meios e, portanto, ideais para medidas em meios resistivos com o biodiesel. Quanto aos ensaios de EIE com biodiesel, foi possível diferenciar com todos os MEs testados a agressividade do BDB e do BDDE. Contudo, os ajustes feitos utilizando circuitos equivalentes, permitiram que a segunda constante de tempo não está associada a processos de transferência de carga na dupla camada, mas possivelmente a detecção da reação de redução do oxigênio.

A técnica SVET demonstrou ser viável e útil no estudo da corrosão de metais quando imersos em biodiesel, apresentando resultados coerentes com o esperado e,

sensível às diferentes formas de medidas testadas. Destaca-se que dentre as metodologias testadas o uso de pares galvânicos e da polarização potenciostática associada às fotografias dos eletrodos demonstraram ser as mais eficazes para estudo de corrosão de metais em meios tão resistivos quanto o biodiesel. É importante destacara relevância dos resultados de SVET apresentados neste trabalho, uma vez que não há bibliografia disponível até o presente momento que tenha reportado resultados em um meio de tão elevada resistividade.

TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de estudos utilizando combustíveis comerciais contendo biodiesel em mistura com diesel;
- Desenvolvimento de ensaios utilizando arranjo com microeletrodos impressos.

REFERÊNCIAS

[1] EXXON MOBIL. **Panorama Energético: Perspectivas para 2040 - Destaques**. Irving, Texas: [s.n.].

[2] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA DO BRASIL. **Biodiesel - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>. Acesso em: 15 jan. 2017.

[3] BIODIESELBR. **História do Biodiesel**. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>. Acesso em: 15 jan. 2016.

[4] WANG, Z.; DUNN, J. B.; HAN, J.; WANG, M. Q. Influence of corn oil recovery on life-cycle greenhouse gas emissions of corn ethanol and corn oil biodiesel. **Biotechnology for Biofuels**, v. 8, n. 1, p. 178, 4 dez. 2015.

[5] APROBIO - ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL DO BRASIL. **Biodiesel Mais Que Dobrará na Matriz Energética Brasileira até 2030**. Disponível em: <http://aprobio.com.br/2015/10/29/biodiesel-mais-que-dobrara-na-matriz-energetica-brasileira-ate-2030/>. Acesso em: 12 fev. 2015.

[6] MEIRA, M.; SANTANA, P. M. B.; ARAÚJO, A. S.; SILVA, C. L.; FILHO, J. R. L. L.; FERREIRA, H. T. Oxidative degradation and corrosiveness of biodiesel. **Corrosion Reviews**, v. 32, n. 3–4, 1 jan. 2014.

[7] SORATE, K. A.; BHALE, P. V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 777–798, jan. 2015.

[8] AGARWAL, A. K.; KHURANA, D.; DHAR, A. Improving oxidation stability of biodiesels derived from Karanja, Neem and Jatropha: step forward in the direction of commercialisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 107, p. 646–652, nov. 2015.

[9] AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas.** Tese (Doutor em Ciências) - São Paulo: Universidade de São Paulo, 24 jan. 2012.

[10] ARENAS, B. E. S. **Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos**. Dissertação (Mestre em Ciências) - São Paulo: Universidade de São Paulo, 4 set. 2014.

[11] RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513–529, 2015.

[12] ANDRÉ CREMONEZ, P.; FEROLDI, M.; CÉZAR NADALETI, W.; ROSSI, E. DE; FEIDEN, A.; CAMARGO, M. P. DE; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415–428, 2014.

[13] BRITISH PETROLEUM. **Statistical Review of World Energy 2015 - 64th edition**. [s.l: s.n.].

[14] SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 62–92, set. 2016.

[15] BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496–504, 2016.

[16] Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels 1. [s.d.].

[17] FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 11, p. 2154–2159, nov. 2011.

[18] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, G. N. E B. (ANP). **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 22 maio. 2017.

[19] VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063–1071, 2016.

[20] BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. (EDS.). **Biodiesel science and technology: From soil to oil.** Woodhead E ed. Boca Raton, FL, USA: Woodhead Publidhing LImited, 2010. v. 22

[21] MATHEWS, J. A. Biofuels: What a Biopact between North and South could achieve. **Energy Policy**, v. 35, n. 7, p. 3550–3570, jul. 2007.

[22] MENDOW, G.; QUERINI, C. A. High performance purification process of methyl and ethyl esters produced by transesterification. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 93–101, jul. 2013.

[23] HASSAN, M. H.; KALAM, M. A. An Overview of Biofuel as a Renewable Energy Source: Development and Challenges. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 39–53, 2013.

[24] SUNDUS, F.; FAZAL, M. A.; MASJUKI, H. H. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 399–412, abr. 2017.

[25] FIRDAUS, M.; YUSOFF, M.; XU, X.; GUO, Z. Comparison of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters as Biodiesel Base Stock: a Review on Processing and Production Requirements. 2014.

[26] PAUL, A. K.; ACHAR, S. K.; DASARI, S. R.; BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Analysis of thermal, oxidative and cold flow properties of methyl and ethyl esters prepared from soybean and mustard oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 3 maio 2017.

[27] MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. 2016.

[28] SILVA, G. F.; CAMARGO, F. L.; FERREIRA, A. L. O. Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 407–413, 2011.

[29] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, G. N. E B. (ANP). RESOLUÇÃO ANP Nº 45/2014. . 2014, p. 8.

[30] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D6751 - 15c - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels 1**. 2015Disponível em: <https://compass-astm.ez67.periodicos.capes.gov.br/download/D6751.9036.pdf>. Acesso em: 25 maio. 2017

[31] SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. 2016.

[32] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D664 - 11a - Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric. **Current**, v. 05, n. December, p. 1–7, 2011.

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

[34] BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS EN 14112:2003 Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). **European Committee for Standardization**, v. 3, 2003.

[35] SERQUEIRA, D. S.; FERNANDES, D. M.; CUNHA, R. R.; SQUISSATO, A. L.; SANTOS, D. Q.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**, v. 118, p. 16–20, fev. 2014.

[36] ALMEIDA, E. S.; PORTELA, F. M.; SOUSA, R. M. F.; DANIEL, D.; TERRONES, M. G. H.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 11, 2011.

[37] FERNANDES, D. M.; MONTES, R. H. O.; ALMEIDA, E. S.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P. V.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Storage stability and corrosive character of stabilised biodiesel exposed to carbon and galvanised steels. **Fuel**, v. 107, 2013.

[38] KNOTHE, G. Analytical Methods for Biodiesel. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. H. VAN; (FIRM), K. (Eds.). . **The biodiesel handbook**. 2nd;2; ed. Urbana, Ill: AOCS Press, 2010. p. 97–136.

[39] TAŞYÜREK, M.; ACAROĞLU, M.; KAHRAMAN, A. The Effects of Storage Conditions on Viscosity of Biodiesel. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 32, n. 7, p. 645–656, 25 jan. 2010.

[40] GABITOVA, A. R.; MAZANOV, S. V; USMANOV, R. A.; ZARIPOV, Z. I.; GUMEROV, F. M.; ABDULAGATOV, I. M. Viscometry as a Method for Determining Concentration of Fatty Acid Ethyl Esters in Biodiesel Fuel. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 53, n. 1, p. 77–86, 28 mar. 2017.

[41] GULZAR, M.; MASJUKI, H. H.; VARMAN, M.; KALAM, M. A.; ZULKIFLI, N. W. M.; MUFTI, R. A.; LIAQUAT, A. M.; ZAHID, R.; ARSLAN, A. Effects of biodiesel blends on lubricating oil degradation and piston assembly energy losses. **Energy**, v. 111, p. 713–721, set. 2016.

[42] TARIQ, M.; ALI, S.; AHMAD, F.; AHMAD, M.; ZAFAR, M.; KHALID, N.; KHAN, M. A. Identification, FT-IR, NMR (1H and 13C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, 2011.

[43] DEYAB, M. A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol

extracts of Rosemary leaves. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 536–541, jan. 2016.

[44] DEYAB, M. A. The inhibition activity of butylated hydroxytoluene towards corrosion of carbon steel in biodiesel blend B20. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 369–375, mar. 2016.

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

[46] CHEW, K. V.; HASEEB, A.; MASJUKI, H. H.; FAZAL, M. A.; GUPTA, M. Corrosion of magnesium and aluminum in palm biodiesel: A comparative evaluation. **Energy**, v. 57, p. 478–483, ago. 2013.

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

[48] AMBROZIN, A. R. P.; KURI S. E. & MONTEIRO, M. R. Metallic corrosion related to mineral fuels and biofuels utilization. **Quimica Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910–1916, 2009.

[49] CHANDRAN, D.; KIAT, N. H.; NANG, H. L. L.; GAN, S. Y.; CHOO Y. M. & JAHIS, S. Compatibility of biodiesel fuel with metals and elastomersin fuel delivery system of a diesel engine. **Journal of Oil Palm Research**, v. 28, n. 1, p. 64–73, 2016.

[50] KOVÁCS, A.; TÓTH, J.; ISAÁK, G.; KERESZTÉNYI, I. Aspects of storage and corrosion characteristics of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 59–64, jun. 2015.

[51] JIN, D. F.; ZHOU, X. H.; WU, P. P.; JIANG L. & GE, H. L. Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steel in palm biodiesel. **Renewable Energy**, v. 81, p. 457–463, 2015.

[52] FAZAL, M. A.; HASEEB ASMA & MASJUKI, H. H. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 3328–3334, 2011.

[53] 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, n. 10, p. 1308–1315, out. 2010.

[54] HU, E.; XU, Y.; HU, X.; PAN, L.; JIANG, S. Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 371–

378, jan. 2012.

[55] FAZAL, M. A.; HASEEB ASMA & MASJUKI, H. H. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1314–1324, 2011.

[56] AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. **Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize Carbon Steel in Biodiesel Medium**. 18º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalitica. **Anais**...Electrochemical Soc Inc, 2012

[57] CALDERON, J. A.; BAENA L. M. & LENIS, J. Possibilities of corrosion assessment of metals in biodiesel using EIS. **Ct&F-Ciencia Tecnologia Y Futuro**, v. 5, n. 4, p. 85–95, 2014.

[58] SANTANA, P. M. B. DE; MEIRA, M.; TENTARDINI, E. K. Effects of Adding Some Natural Substances to Biodiesel to Control its Effect on Carbon Steel Corrosion. **Materials Research**, v. 18, n. suppl 2, p. 164–169, dez. 2015.

[59] SINGH, B.; KORSTAD, J.; SHARMA, Y. C. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3401–3408, jun. 2012.

[60] SANI, W. B. W.; SAMO, K. B.; DA, T. H.; ZULKIFLI, M. F. R. **The study of palm oil methyl ester and its corrosiveness**. (M. A. Wahid, S. Samion, N. A. C. Sheriff J. M. & Sidik, Eds.)4th International Meeting of Advances in Thermofluids. **Anais**...Melville: Amer Inst Physics, 2012

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

[62] M'PEKO, J.-C.; REIS, D. L. S.; SOUZA, J. E. DE; CAIRES, A. R. L. Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9355–9359, jul. 2013.

[63] UMEDA, M.; DOKKO, K.; FUJITA, Y.; MOHAMEDI, M.; UCHIDA, I.; SELMAN, J. R. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part I. Graphitized carbon. **Electrochimica Acta**,

v. 47, p. 885–890, 2001.

[64] ROCABRUNO-VALDÉS, C. I.; HERNÁNDEZ, J. A.; JUANTORENA, A. U.; ARENAS, E. G.; LOPEZ-SESENES, R.; SALINAS-BRAVO, V. M.; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, J. G. An electrochemical study of the corrosion behaviour of metals in canola biodiesel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 153–162, 17 fev. 2018.

[65] CURSARU D. & MIHAI, S. Corrosion Behaviour of Automotive Materials in Biodiesel from Sunflower Oil. **Revista De Chimie**, v. 63, n. 9, p. 945–948, 2012.

[66] BHARDWAJA, M.; GUPTAB, P.; KUMARC, N. Compatibility of Metals and Elastomers in Biodiesel: A review. **International Journal of Research (IJR)**, v. 1, p. 376–391, ago. 2014.

[67] NIKA, W. B. W.; SYAHRULLAILB, S.; ROSLIZAC, R.; RAHMAND, M. M.; ZULKIFLIA, M. F. R. Corrosion Behaviour of Aluminium Alloy in Palm Oil Methyl Ester (B100). **Jurnal Teknologi**, v. 58, p. 73–76, 2012.

[68] ALEJAMLRA, R.; MENDEZ, O. M.; ARES, A. E. CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEELS IN BIODIESEL. In: TIRYAKIOĞLU, M.; JOLLY, M.; BYCZYNSKI, G. (Eds.). . **Shape Casting: 6th International Symposium**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 109–116.

[69] ROMÁN, A. S.; BARRIENTOS, M. S.; NOCERAS, M. Á.; MÉNDEZ, C. M.; ARES, A. E. Resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Cu en biodiesel. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 2, 19 jul. 2018.

[70] STULÍK, K.; AMATORE, C.; HOLUB, K.; MARECEK, V.; KUTNER, W. Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 8, p. 1483–92, 2000.

[71] WIGHTMAN, R. M.; WIPF, D. O. **Voltammetry at Ultramicroelectrodes**. New York: Marcel Dekker Inc, 1989. v. 15

[72] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: ARTMED EDITORA S. A., 2002.

[73] NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE ON MICROELECTRODES: THEORY AND APPLICATIONS PORTUGAL), (1990 : ALVOR. **Microelectrodes : theory and applications / edited by M. Irene Montenegro, M. Arlete Queiros, and John L. Daschbach**. Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic, 1991.

[74] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5. ed. [s.l.] Saunders College Pub., 1998.

[75] FORSTER, R.; KEYES, T. Ultramicroelectrodes. In: ZOSKI, C. G. (Ed.). . **Handbook of Electrochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2007. p. 156–260.

[76] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2nd Ed. ed. [s.l.] Wiley, 2001.

[77] BRETT, C. M. A. M. A.; BRETT, A. M. O. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. [s.l.] Oxford University Press, 1993. v. 98

[78] AOKI, K. J.; ZHANG, C.; CHEN, J.; NISHIUMI, T. Heterogeneous reaction rate constants by steady-state microelectrode techniques and fast scan voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 706, p. 40–47, 2013.

[79] HEINZE, J. **Ultramicroelectrodes in ElectrochemistryAngewandte Chemie International Edition in English**, 1993. Disponível em: <http://resolver.scholarsportal.info/resolve/05700833/v32i0009/1268_uie.xml>. Acesso em: 8 abr. 2017

[80] P. T. KISSINGER; W. R. HEINEMAN. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1996.

[81] METROHM AUTOLAB B.V. **Ohmic Drop: Part 1 – Basic Principles (Autolab Application Note EC04)**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.metrohm-autolab.com/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_EC03.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2017.

[82] AMATORE, C.; DEAKIN, M. R.; WIGHTMAN, R. M. Electrochemical kinetics at microelectrodes. Part IV. Electrochemistry in media of low ionic strength. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 225, n. 1–2, p. 49–63, jun. 1987.

[83] SKOOG, D. A. **Fundamentos da química Analítica**Belmont, CAThomson-Brooks/Cole, , 2004.

[84] LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, NY: Springer New York, 2014.

[85] CASTRO, P. S. **Fabricação de microeletrodos para aplicações em microscopia eletroquímica de varredura**. Dissertação (Mestre em Ciências) - São Paulo: Universidade de São Paulo, 19 ago. 2011.

[86] FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V. Microeletrodos: I. Construção e caracterização. **Eclética Química**, v. 22, n. 0, p. 147–169, 1997.

[87] JONES, I. L.; LIVI, P.; LEWANDOWSKA, M. K.; FISCELLA, M.; ROSCIC, B.; HIERLEMANN, A. The potential of microelectrode arrays and microelectronics for biomedical research and diagnostics. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.

399, n. 7, 2011.

[88] KOVALCIK, K. D.; KIRCHHOFF, J. R.; GIOLANDO, D. M.; BOZON, J. P. Copper ring–disk microelectrodes: fabrication, characterization, and application as an amperometric detector for capillary columns. **Analytica Chimica Acta**, v. 507, n. 2, p. 237–245, 2004.

[89] HOWELL, J. O.; WIGHTMAN, R. M. Ultrafast voltammetry and voltammetry in highly resistive solutions with microvoltammetric electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 524–529, mar. 1984.

[90] AMELINCKX, S.; DYCK, D. VAN; LANDUYT, J. VAN; TENDELOO, G. VAN (EDS.). **Electron Microscopy**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997.

[91] BELL, D. C.; ERDMAN, N. (EDS.). **Low Voltage Electron Microscopy**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

[92] GOURE, J.-P. (ED.). **Optics in Instruments**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

[93] GIRAULT, H. H. **Analytical and Physical Electrochemistry**. [s.l.] EPFL, 2004.

[94] HOLZE, R. **Experimental Electrochemistry**. [s.l.] Wiley, 2009.

[95] BRETT, A. M. C. F. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. [s.l.] Livraria Almedina, 1996.

[96] PLAMBECK, J. A. **Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons Australia, Limited, 1982.

[97] FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V. Microeletrodos: II. Caracterização eletroquímica. **Eclética Química**, v. 22, n. 0, p. 171–190, 1997.

[98] MOORE, W. M.; CHEN, C.-T.; SHIRN, G. A. A Voltammetric Investigation of AC Corrosion Phenomena at an Aluminum Electrode in Hydrochloric Acid. **CORROSION**, v. 40, n. 12, p. 644–649, dez. 1984.

[99] **Usage Guidebook**. . [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.elsevier.com/__data/assets/pdf_file/0007/53494/ERI-Usage-Guidebook-1.01-March-2015.pdf>. Acesso em: 3 maio. 2017.

[100] COLLINGER, J. L.; WODLINGER, B.; DOWNEY, J. E.; WANG, W.; TYLER-KABARA, E. C.; WEBER, D. J.; MCMORLAND, A. J. C.; VELLISTE, M.; BONINGER, M. L.; SCHWARTZ, A. B. High-performance neuroprosthetic control by an individual with tetraplegia. **The Lancet**, v. 381, n. 9866, 2013.

[101] HOCHBERG, L. R.; BACHER, D.; JAROSIEWICZ, B.; MASSE, N. Y.;

SIMERAL, J. D.; VOGEL, J.; HADDADIN, S.; LIU, J.; CASH, S. S.; SMAGT, P. VAN DER; DONOGHUE, J. P. Reach and grasp by people with tetraplegia using a neurally controlled robotic arm. **Nature**, v. 485, n. 7398, 2012.

[102] ZRENNER, E.; BARTZ-SCHMIDT, K. U.; BENAV, H.; BESCH, D.; BRUCKMANN, A.; GABEL, V.-P.; GEKELER, F.; GREPPMAIER, U.; HARSCHER, A.; KIBBEL, S.; KOCH, J.; KUSNYERIK, A.; PETERS, T.; STINGL, K.; SACHS, H.; STETT, A.; SZURMA, P.; WILHELM, B.; WILKE, R. Subretinal electronic chips allow blind patients to read letters and combine them to words. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 278, n. 1711, 2011.

[103] TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; MEDEIROS, M. J.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel samples by anodic stripping voltammetry at a gold microelectrode. [s.d.].

[104] TÉCNICA, N.; CÉSAR, P.; OLIVEIRA, A. DE; BERTAZZOLI, R. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO EM MEIOS DE BAIXA CONDUTIVIDADE: USO DE MICROELETRODOS PARA MINIMIZAR A QUEDA ÔHMICA. **Quim. Nova**, v. 34, n. 2, p. 325–329, 2010.

[105] XU, L. Y.; CHENG, Y. F. Effect of fluid hydrodynamics on flow-assisted corrosion of aluminum alloy in ethylene glycol–water solution studied by a microelectrode technique. **Corrosion Science**, v. 51, n. 10, p. 2330–2335, out. 2009.

[106] OLIVEIRA, P. C. A. DE; BERTAZZOLI, R. **Determination of the corrosion current density in low conductivity media: The use of microelectrodes to minimize the ohmic drop in Diesel oil**. European Corrosion Congress 2010 - EUROCORR 2010. **Anais**...2010

[107] GECEA - IST. **SVET Scanning Vibrating Electrode Technique: Manual de utilização**. [s.l: s.n.].

[108] ALVAREZ-PAMPLIEGA, A.; TARYBA, M. G.; BERGH, K. VAN DEN; STRYCKER, J. DE; LAMAKA, S. V.; TERRYN, H. Study of local Na+ and Cl− distributions during the cut-edge corrosion of aluminum rich metal-coated steel by scanning vibrating electrode and micro-potentiometric techniques. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 319–327, jul. 2013.

[109] LILLARD, R. S. Scanning Electrode Techiniques for Investigating Near-Surface Solution Current Densities. In: MARCUS, P.; MANSFELD, F. (Eds.). . **Analytical Methods In Corrosion Science and Engineering**. Corrosion Technology. [s.l.] CRC Press, 2005. v. 22p. 571–604.

[110] BASTOS, A. C.; QUEVEDO, M. C.; FERREIRA, M. G. S. Preliminary research on the use of SVET in non-aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 202, p. 310–315, jun. 2016.

[111] ULICK R. EVANS, M. A. The Ferroxyl Indicator in Corrosion Research, With Special Refrence to the Controversy Regarding the Cause of Pitting. **The Metal Industry**, n. 19, p. 481–482, 507–508, 1926.

[112] SOUTO, R. M.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; BASTOS, A. C.; SIMÕES, A. M. Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron. **Corrosion Science**, v. 49, n. 12, p. 4568–4580, 1 dez. 2007.

[113] SASTRI, V. S. **Corrosion Inhibitors**. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

[114] YILDIRIM, A.; ÇETIN, M. Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 50, n. 1, p. 155–165, jan. 2008.

[115] WANG, X. Synthesis of Amide-Based Surfactant Inhibitor for Carbon Steel Corrosion Protection Electrochemical Analysis. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, n. 10, p. 268–279, jan. 2017.

[116] FAZAL, M. A. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; HASEEB ASMA & MASJUKI, H. H. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 11, p. 2154–2159, 2011.

[117] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D6304 − 16 - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration**. ASTM International. **Anais**...2016

[118] METTLER TOLEDO. Good Titration Practice ™ in Karl Fischer Titration. **GTP KF brochure**, p. 98, 2011.

[119] METROHM AG. **Manual: 873 Biodiesel Rancimat**. Switzerland: [s.n.].

[120] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

[121] LOPES, C. R.; DA, C.; MONTES D ’OCA, R.; DA, R.; DUARTE, C.; KURZ, M. H. S.; PRIMEL, E. G.; CLEMENTIN, R. M.; VILLARREYES, A. M.; MONTES, M. G.; ’OCA, D. Síntese de novas amidas graxas a partir da aminólise de ésteres

metílicos. **Quim. Nova**, v. 33, n. 6, p. 1335–1341, 2010.

[122] REAL, S. G.; BARBOSA, M. R.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. Influence of Chloride Concentration on the Active Dissolution and Passivation of Nickel Electrodes in Acid Sulfate Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 6, p. 1696–1702, 1990.

[123] BARBOSA, M. .; BASTOS, J. .; GARCÍA-JAREÑO, J. .; VICENTE, F. Chloride role in the surface of nickel electrode. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 6–7, p. 957–965, 1998.

[124] REYTER, D.; ODZIEMKOWSKI, M.; BÉLANGER, D.; ROUÉ, L. Electrochemically Activated Copper Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 8, p. K36, 2007.

[125] LUO, M. Z.; BALDWIN, R. P. Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 387, n. 1–2, p. 87–94, maio 1995.

[126] SIERRA, E. V.; MÉNDEZ, M. A.; SARRIA, M.; CORTÉS, M. T. Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre. **Quim. Nova**, v. 31, n. 2, p. 220–226, 2008.

[127] PYUN, C.-H. In Situ Spectroelectrochemical Studies on Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, n. 10, p. 2024, 1986.

[128] BRUNELA, A. **Avaliação da resistência à corrosão em meio salino dos recobrimentos de ZrN e ZrSiN depositados em aço inoxidável 304L por magnetron sputtering reativo Avaliação da resistência à corrosão em meio salino dos recobrimentos de ZrN e ZrSiN depositados em aço**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

[129] MEIRA, M.; FERRARI, J.; FERRER, T. M.; LUNA, S.; QUINTELLA, C. M.; MOREIRA, L. B.; CATARINO, F. B. S. **Biodiesel Multifunctional Additives – Fatty Acid Amides Part I: Synthesis.** 39a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). **Anais**...Goiânia: 2016

[130] SANTOS NETO, A. J. Problemas com o formato dos picos em cromatografia líquida Parte 1. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 3, p. 69–77, 2009.

[131] FEDERAL, U.; RIO, D. O. **SÍNTESE DE NOVAS AMIDAS GRAXAS : Estudo da Influência da Variação Estrutural na Atividade Antituberculose Aluna : Caroline Da Ros Montes D ' Oca Orientador : Marcelo G . Montes D ' Oca**. [s.l.]

Universidade Federal do Rio Grande, 2010.

[132] BARBOSA, M. R. Comparative Potentiodynamic Study of Nickel in Still and Stirred Sulfuric Acid-Potassium Sulfate Solutions in the 0.4–5.7 pH Range. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135, n. 5, p. 1077, 1988.

[133] DROGOWSKA, M.; BROSSARD, L.; MÉNARD, H. Dissolution of tin in the presence of Cl- ions at pH 4. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 19, n. 2, p. 231–238, 1989.

[134] ASHLEY, S. W.; SOYBEL, D. I.; DE, L.; CHEUNG, L. Y. Microelectrode studies of Necturus antral mucosa. II. Equivalent circuit analysis. **Am J Physiol**, v. 248, n. 5 Pt 185196464, p. G574-9, 1985.

[135] BELLAGAMBI, F. G.; BARAKET, A.; LONGO, A.; VATTERONI, M.; ZINE, N.; BAUSELLS, J.; FUOCO, R.; FRANCESCO, F. DI; SALVO, P.; KARANASIOU, G. S.; FOTIADIS, D. I.; MENCIASSI, A.; ERRACHID, A. Electrochemical biosensor platform for TNF-α cytokines detection in both artificial and human saliva: Heart failure. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 251, p. 1026–1033, 2017.

[136] PARTHASARATHY, A. The Platinum Microelectrode/Nafion Interface: An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nafion Characteristics. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 6, p. 1634, 1992.

[137] BAI, X.; DEXTER, S. C.; LUTHER, G. W. Application of EIS with Au-Hg microelectrode in determining electron transfer mechanisms. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8–9, p. 1524–1533, 2006.

[138] FONTES, M. B. A. Impedance Characterization and Modeling of Microelectrodes for Neural Recording. **IBERSENSOR - Revista Iberoamericana de Sensores**, v. 6, n. 1, p. 108–113, 20 jul. 2008.

[139] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

[140] FONTES, M. B. A. Impedance Characterization and Modeling of Microelectrodes for Neural Recording. **IBERSENSOR - Revista Iberoamericana de Sensores**, v. 6, n. 1, p. 108–113, jul. 2008.

[141] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

[142] GAMRY INSTRUMENTS, I. **Gamry Echem Analyst - Manual**. [s.l: s.n.].

[143] BOUKAMP, B. A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance

Data Validation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1885, 1995.

[144] BOUKAMP, B. A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1885, 1995.

[145] MATTSSON, E. **Basic corrosion technology for scientists and engineers**. [s.l.] Institute of Materials, 2001.

[146] YADAV, M.; KUMAR, S.; SINHA, R. R.; BAHADUR, I.; EBENSO, E. E. New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 135–145, 2015.

[147] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 49. ed. São Paulo: EdUSP, 2003.

[148] REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

[149] GUANGLING, S. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1723–1730, 2000.

[150] LIDE, D. R. (ED.). **Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004**. 84th. ed. [s.l.] CRC Press LLC, 2003.

[151] KALLIP, S.; BASTOS, A. C.; YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials. **Electrochemistry Communications**, v. 20, n. 1, p. 101–104, 2012.

[152] BASTOS, A. C.; QUEVEDO, M. C.; KARAVAI, O. V; FERREIRA, M. G. S. Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 14, p. 973–990, 2017.

[153] WATSON, S. A. G.; WONG, V. W. & A. **THE EFFECTS OF FUEL DILUTION WITH BIODIESEL AND LOW SULFUR DIESEL ON LUBRICANT ACIDITY, OXIDATION AND CORROSION - A BENCH SCALE STUDY WITH CJ-4 AND CI-4+LUBRICANTS**. New York: Amer Soc Mechanical Engineers, 2009.

[154] THANGAVELU, S. K.; AHMED A. S. & ANI, F. N. Impact of metals on corrosive behavior of biodiesel-diesel-ethanol (BDE) alternative fuel. **Renewable Energy**, v. 94, p. 1–9, 2016.

[155] HASEEB, A.; MASJUKI, H. H.; ANN L. J. & FAZAL, M. A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing**

Technology, v. 91, n. 3, p. 329–334, 2010.

[156] LAFONT, J. J.; ESPITIA A. A. & SODRE, J. R. Potential vegetable sources for biodiesel production: cashew, coconut and cotton. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 4, n. 1, p. 7, 2015.

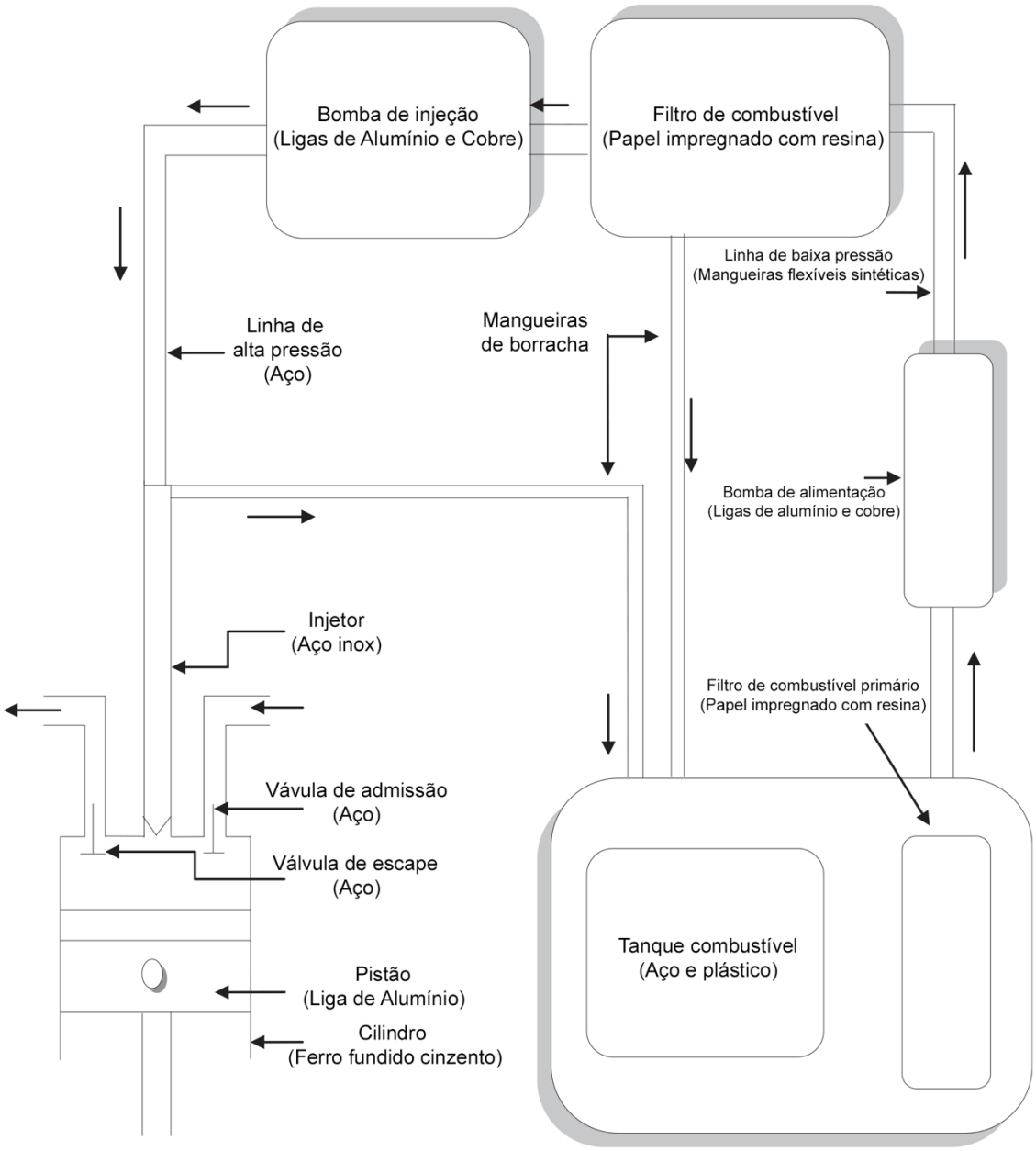
ANEXO I – Especificação do biodiesel para UE e EUA

Property	**Unit**	**U.S.(ASTM** Limits	**D6751-08)** Method	**Europe** Limits	**(EN 14214)** Method
Water and sediment	(vol.%, max)	0.05	D2709	0.05	En12937[g]
Total contamination	(mg/kg, max.)			24	EN 12662
Kinematic viscosity @ 40 °C	(mm^2/s)	1.9–6.0	D445	3.5–5.0	EN 3104/3105
Flash point, closed cup	(°C, min)	93	D93	101	EN 3679
Methanol	(wt.%, max.)	0.20[a]	EN14110	0.20	EN 14110
Cetane no.	(min)	47	D613	51	EN 5165
Cloud point	(°C)	Report[b]	D2500	Country Specific[b]	
Sulfated ash	(wt.%, max.)	0.020	D874	0.020	EN 3987
Total ash	(wt.%, max.)				
Gp I metals Na+K	(mg/kg, max.)	5.0	EN14538	5.0	EN 14108/14109
Gp II Metals Ca+Mg	(mg/kg, max.)	5.0	EN14538	5.0	EN 14538
Total Sulfur	(ppm, max.)	15[c]	D5453	10	EN 20846
Phosphorous	(ppm, max.)	10	D4951	4	EN 14107
Acid no.	(mg KOH/g, max.)	0.50	D664	0.50	EN 14104
Carbon residue	(wt.%, max)	0.05	D45.0	0.30[d]	EN 10370
Free glycerin	(wt.%, max.)	0.02	D6584	0.02	EN 14105/14106
Total glycerin	(wt.%, max.)	0.24	D6584	0.25	EN 14105
Mono glyceride	(wt.%, max)			0.80	EN 14105
Diglyceride	(wt.%, max)			0.20	EN 14105
Triglyceride	(wt.%, max)			0.20	EN 14105
Distillation	(T90 °C, max.)	36[e]	D1160		
Copper strip corrosion	(3-h at 50 °C, max.)	No.3	D130	No.1	EN 2160
Oxidation Stability	(h @ 110 °C, min)	3.0	EN14112	6.0	EN 14112
Linolenic acid methyl ester	(wt.%, max)			12.0	EN 14103
Polyunsaturated acid methyl esters	(wt.%, max)			1.0	prEN 15799
Ester Content	(wt.%, min)			96.5	EN 14103
Iodine Value	(g l2/100 g, max.)			120	EN 14111
Density	(kg/m3)			860–900	EN 3675
Lubricity @ 60 °C, WSD, microns (max.)					
Cold Soak Filterability (seconds, max.)		360	D7501		

[a] Alternatively, flash point must be > 130 °C.
[b] Low temperature properties are not strictly specified, but should be agreed upon by the fuel supplier or purchaser.
[c] For blending with ULSD. For other fuels, higher sulfur levels are allowed.
[d] This limit is based on the bottom 10% fraction of the fuel, not the entire fuel.
[e] Atmospheric equivalent T-90 point.

Fonte: Sajjadi et al. (2016, p. 69) [14].

ANEXO II - Esquema básico de um motor a diesel e os principais metais que o compõem



Fonte: Adaptada de Sorate et al (2005, p. 787) [7].