

**Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
UNESP**

Instituto de Química - IQ

**“Estudo eletroquímico da corrosividade de biodiesel para aço carbono
e outros materiais metálicos usados em veículos automotores”**

Adriano Heleno Akita

Tese de Doutorado

Assis Vicente Benedetti (Orientador)
Cecílio Sadao Fugivara (Co-orientador)

**Araraquara
2013**

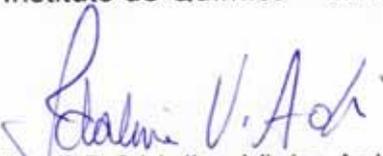
ADRIANO HELENO AKITA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 27 de fevereiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Profª Drª Idalina Vieira Aoki
Escola Politécnica – USP, São Paulo - SP


Prof. Dr. Hercilio Gomes de Melo
Escola Politécnica – USP, São Paulo - SP


Dr. Roberto Garcia
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Profª Drª Patricia Hatsue Suegama
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas - UFGD – Dourados - MS

ADRIANO HELENO AKITA

“Estudo eletroquímico da corrosividade de biodiesel para aço carbono e outros materiais metálicos usados em veículos automotores”

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Co-orientador: Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara

**Araraquara
2013**

DADOS CURRICULARES

Adriano Heleno Akita

Nascimento: 28 de Maio de 1985

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Mogi-Guaçu - SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Oscar Yoshimy Akita e Aparecida Helena da Silva

Endereço: Av. Alberto Toloi, n. 185, ap. 14 bl. 4, Araraquara – SP

E-mail: adriano.akita@gmail.com

Formação Acadêmica

Doutorado em Química

Curso de Doutorado em Química, área de concentração: Físico-Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara – SP. Concluído em Fevereiro de 2013.

Mestrado em Química

Curso de Mestrado em Química, área de concentração: Físico-Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara – SP. Concluído em Janeiro de 2009.

Bacharel em Química Tecnológica

Curso de Bacharelado em Química Tecnológica. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara – SP. Concluído em Dezembro de 2006.

Ensino Médio

Colégio Celtas de Votuporanga – Votuporanga – SP. Concluído em Dezembro de 2002.

Ensino Fundamental

Escola Estadual Dr. José Manoel Lobo – Votuporanga – SP. Concluído em Dezembro de 1999.

Atividades acadêmicas relevantes

- Estágio de doutorado sanduiche na Universidade de Udine – Itália (Università Degli Studi di Udine – Italia) no período de 01/03/2012 a 21/07/2012, sob orientação do Prof. Dr. Lorenzo Fedrizzi e Prof. Dr. Francesco Andreatta.

- Bolsista-didático auxiliando nas atividades pertinentes à disciplina de Físico-Química Experimental dos cursos de (a) Bacharelado em Química, sob responsabilidade do Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi e (b) Licenciatura em Química, sob responsabilidade do Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara, no 2º semestre de 2011 totalizando 8 horas de atividades semanais.
- Estagiário docente auxiliando nas atividades pertinentes à disciplina de Físico-Química Experimental II dos cursos de Bacharelado em Química e Bacharelado em Química Tecnológica, disciplina sob responsabilidade do Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara e Prof. Dr. Celso Valentim Santilli, no 1º semestre de 2010, totalizando 8 horas de atividades semanais.
- Bolsista-didático tendo ministrado a disciplina de Físico-Química Experimental II do curso de Bacharelado em Química (grade antiga), sob responsabilidade do Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara, no 1º semestre de 2009, totalizando 8 horas de aulas semanais.

Trabalhos publicados e/ou submetidos a periódicos indexados

AKITA, A. H.; PAUSSA, L.; ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Using electrochemical impedance spectroscopy to characterize different metallic materials in biodiesel B100. **Electrochimica Acta**. Submetido.

AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. Using the electrochemical impedance spectroscopy to characterize carbon steel in biodiesel. **ECS Transactions**, v. 43, n. 1, p. 71-77, 2012.

AKITA, A. H.; BARRAGAN, J. T. C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Desenvolvimento de microcélula eletroquímica para estudos de microrregiões. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 218-222, 2012.

ANDREATTA, F.; MATESANZ, L.; AKITA, A. H.; PAUSSA, L.; FEDRIZZI, L.; FUGIVARA, C. S.; GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; BENEDETTI, A. V. SAE 1045 steel/WC-Co/Ni-Cu-Ni/SAE 1045 steel joints prepared by dynamic diffusion bonding: Microelectrochemical studies in 0.6 M NaCl solution. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 551-559, 2009.

Participação em eventos científicos

2013

- Trabalho submetido e aceito para apresentação na forma de pôster no XIX SIBEE– Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Campos do Jordão-SP (Brasil).

AKITA, A. H.; PAUSSA, L.; ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Medidas de EIS realizadas em biodiesel previamente degradado. In: XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 19., 2013, Campos do Jordão. Submetido.

2012

- Trabalho apresentado na forma oral no EMCR 2012 – 10th Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research – “Corrosion Prevention: Minimizing Risks at New Energetic Challenges” – Maragogi-AL (Brasil).

AKITA, A. H.; PAUSSA, L.; ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Using the electrochemical impedance spectroscopy to characterize different metallic materials in biodiesel B100.

- Trabalho apresentado na forma de pôster no PRIME 2012 – Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science – Honolulu-HI (Estados Unidos da América).

AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical impedance spectroscopy to characterize different materials in soybean biodiesel medium.

2011

- Trabalho apresentado na forma oral no XVIII SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Bento Gonçalves-RS (Brasil).

AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. Utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterização de aço-carbono em meio de biodiesel.

- Participação em trabalho submetido no XXIII CIC – Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Araraquara-SP (Brasil).

DELBEN, V. A. O.; AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Uso da microcélula no estudo eletroquímico do aço CFF em solução aquosa de NaCl.

2010

- Participações em trabalhos submetidos ao EUROCORR 2010 – The European Corrosion Congress – Moscow (Rússia).

SUEGAMA, P. H.; AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; GARCIA JR, O.; BENEDETTI, A. V. Influence of pyrite inclusions on the electrochemical behavior of chalcopyrite mineral.

ANDREATTA, F.; PAUSSA, L.; AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; FEDRIZZI, L. On reproducibility of measurements obtained by means of electrochemical micro-cell technique.

- Participação em trabalho submetido ao EIS 2010 – 8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy – Carvoeiro – Algarve (Portugal).

SUEGAMA P. H.; AKITA, A. H.; ESPALLARGAS, N.; DE MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V. Impedance study of Ti-xSi alloys in NaCl solution using electrochemical conventional and microcell.

- Participação em trabalho apresentado no XXII CIC – Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Araraquara-SP (Brasil).

FAQUIM, D. C.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C. S.; AKITA, A. H.; AOKI, I. V. Avaliação preliminar da corrosividade do biodiesel ao Ti e Al por medidas eletroquímicas. Congresso de Iniciação Científica, Araraquara, 2010. <http://prope.unesp.br/xxii_cic/ver_resumo.php?area=100046&subarea=12886&congresso=30&CPF=37905200809> Acesso em: 22 de Fevereiro de 2011.

- Participação em trabalho apresentado no 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel / 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel – Belo Horizonte-MG (Brasil).

FAQUIM, D. C.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C. S.; CRUZ, F. M. Di L. da; AKITA, A. H.; AOKI, I. V. Utilização de fio de óxidos de tungstênio como eletrodo de referência em meio de biodiesel. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel / 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte, 2010. <<http://oleo.ufla.br/artigos/trabalhos-aprovados>> Acesso em: 22 de Fevereiro de 2011.

2009

- Participações em trabalhos apresentados no XXI CIC – Congresso de Iniciação Científica da UNESP – São José do Rio Preto-SP (Brasil).

FAQUIM, D. C.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C. S.; CRUZ, F. M. Di L. da; AKITA, A. H.; AOKI, I. V. Preparação de óxido de tungstênio e utilização como sensor de pH. Congresso de Iniciação Científica, São José do Rio Preto, 2009. <http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_37905200809.pdf> Acesso em: 08 de Março de 2010.

SILVA, M. F.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; AKITA, A. H. Desenvolvimento e aperfeiçoamento de microcélula eletroquímica para investigação em escala micrométrica. Congresso de Iniciação Científica, São José do Rio Preto, 21., 2009.

<http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_36843216803.pdf> Acesso em: 08 de Março de 2010.

- Trabalho apresentado no XVII SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Fortaleza-CE (Brasil).

AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Construção e aplicação de microcélula em estudos eletroquímicos. Estudo do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{(3-/4-)}$.

Premiações

- Prêmio recebido da METROHM PENSALAB E AUTOLAB pelo melhor trabalho de eletroquímica apresentado na forma de pôster no XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA. Título do trabalho apresentado: “Construção e aplicação de microcélula em estudos eletroquímicos. Estudo do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{(3-/4-)}$ ”
- Prêmio recebido da ELECTROCHEMICAL SOCIETY (ECS) pelo melhor trabalho de eletroquímica apresentado na forma oral no XVIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA. Título do trabalho apresentado: “Utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterização de aço-carbono em meio de biodiesel”.

Dedico

à minha família, especialmente à Fabíola,
por me darem todo o apoio necessário
para eu chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por todas as oportunidades, desafios, chances e realizações;
- À minha GRANDE FAMÍLIA pelo apoio, incentivo e motivação;
- Aos amigos de Votuporanga e em especial ao casal Marcus e Joyce pelo companheirismo;
- Aos colegas e amigos que conheci em Araraquara e principalmente do laboratório do GEMAT pela ótima convivência. Em especial à Patrícia e Antônio pelas frutíferas discussões, ao Rodrigo pela grande ajuda na correção de textos em inglês, à Lígia pelos momentos de descontração, à Denise pela ajuda no início do desenvolvimento deste trabalho;
- Especialmente a Fabíola pela convivência, apoio, companheirismo e paciência;
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti, pela incondicional ajuda, paciência, incentivo, pelo exemplo de caráter e conduta ética e profissional, admirado por todos que o conhecem;
- Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara, pela grande ajuda prática com seu conhecimento, criatividade, persistência e dedicação ao laboratório do GEMAT;
- Ao CEMPEQC pela colaboração na síntese e análise do biodiesel.
- Ao Prof. Dr. Lorenzo Fedrizzi pela dedicação, disponibilidade e esforço em me receber em na Universidade de Udine-Itália;
- Ao Prof. Dr. Francesco Andreatta que ajudou muito na minha chegada e instalação em Udine e pela disponibilidade e ajuda principalmente nas questões experimentais;
- Aos colegas de trabalho de Udine por me ensinar o funcionamento das coisas, em especial ao Luca, Davide e Marco;
- Aos técnicos Maria Helena Dametto e Sebastião Dametto pela ajuda no laboratório e pelos serviços no torno;
- Ao Paulo e Claudio da vidraria pela confecção de aparatos em vidro;
- À Seção Técnica de Pós-Graduação, especialmente à Célia, Wennia e Sandra pelos vários anos de convivência;
- À equipe da biblioteca pelo suporte técnico, atendimento e convivência;
- Ao Instituto de Química da UNESP e todos seus funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento desta tese;
- À *Università Degli Studi di Udine – Italia*, sob responsabilidade dos Profs. Dr. Lorenzo Fedrizzi e Dr. Francesco Andreatta, pela parceria e facilidades no trabalho cooperativo, que me proporcionou experiência científica, cultural e pessoal realmente incríveis;
- Às agências de fomento FAPESP, CNPq (Procs. nº. 576273/2008-2 141674/2009-1 e 305890/2010-7) e CAPES (Proc. PDSE nº. 6621-11-2, PDSE) pelo auxílio financeiro;

... MUITO OBRIGADO!

*“A educação é a arma mais poderosa que
você pode usar para mudar o mundo.”*

Nelson Mandela

RESUMO

Nesta tese foi desenvolvida uma metodologia para avaliar a ação corrosiva de biodiesel usando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e análise do ruído eletroquímico com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono SAE 1020, cobre puro, latão e zinco puro em meio de biodiesel (B100), produzido a partir de óleo de soja e metanol, sem utilização de eletrólito de suporte. Devido à baixa condutividade ou elevada resistência à passagem de corrente do biodiesel foi necessária a realização de uma série de testes com potenciostato antes da realização das medidas eletroquímicas. Adicionalmente, foram realizados estudos para determinação do intervalo de amplitude de potencial AC mais adequado para a realização de medidas de impedância utilizando células eletroquímicas desenvolvidas para o estudo em meio de biodiesel. Todos os resultados de impedância eletroquímica obedeceram às premissas de causalidade, linearidade e estabilidade. Foram feitas medidas de impedância eletroquímica durante 5 ou 9 dias utilizando biodiesel sem degradação e degradado em diferentes condições, respectivamente. De forma geral, o biodiesel degradado a 110 °C apresentou maior corrosividade quando comparado ao biodiesel sem degradação e biodiesel degradado a 170 °C. Essa observação também foi confirmada pelos estudos de microscopia e microanálise feitos nas superfícies dos materiais. Esse comportamento provavelmente se deve a evaporação de espécies agressivas em maior temperatura. Foram feitas medidas de ruído eletroquímico em meio de biodiesel, mas os resultados ainda são pouco conclusivos e até o presente momento não é do conhecimento do grupo a existência de relatos na literatura sobre este tipo de medida neste meio. A espectroscopia na região do infravermelho indicou a formação de óxidos em algumas regiões da superfície do cobre, latão e zinco em contato com biodiesel. Amostras de biodiesel não degradado e degradado a 170 °C foram analisados por cromatografia gasosa com espectrometria de massas e os resultados praticamente não indicaram diferenças nos grupos constituintes das amostras. Ainda é necessário analisar diferentes estágios de degradação do biodiesel, e isso deverá ser feito futuramente.

Palavras-chave: Biodiesel (B100), corrosão, carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão, zinco, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), medida de ruído eletroquímico (ENM), microscopia e microanálise (SEM-EDXS), espectroscopia na região do infravermelho (DRIFTS), cromatografia com espectrometria de massas (GC-MS).

ABSTRACT

In this thesis we have developed a methodology for the electrochemical study of glassy carbon, SAE 1020 carbon steel, pure copper, brass and pure zinc in biodiesel (B100) medium, produced from soy bean oil and methanol, without the intentional addition of supporting electrolyte, utilizing electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis. Due to the biodiesel low conductivity or high resistance to current flow, it was needed to perform a series of tests with potentiostat before conducting the electrochemical measurements. Additionally, it was carried out studies in order to determine AC potential amplitude range more adequate to perform the impedance measurements by using electrochemical cells developed for using in biodiesel medium. All electrochemical impedance results obeyed the assumptions of causality, linearity and stability. Electrochemical impedance measurements were conducted during 5 or 9 days using biodiesel without degradation and with different degradation conditions, respectively. In general, the biodiesel degraded at 110 °C showed higher corrosivity compared to both non-degraded and degraded at 170 °C. This observation was also confirmed by microscopy and microanalysis studies performed on the materials surface. This behavior is probably due to aggressive species evaporation at higher temperatures. Electrochemical noise analyses were carried out in biodiesel medium, however the results are still inconclusive and as far as our knowledge go, there is no literature reports using this kind of measurement in this medium. Infrared spectroscopy indicated the oxides formation in certain surface regions of copper, brass and zinc in contact with biodiesel. Non-degraded and degraded at 170 °C biodiesel samples were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry and the results practically indicated no differences in the samples constituent groups. It is still needed to analyze different biodiesel degradation stages, and this should be done in future.

Keywords: Biodiesel (B100), corrosion, glassy carbon, carbon steel, copper, brass, zinc, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), electrochemical noise measurements (ENM), microscopy and microanalysis (SEM-EDXS), infrared spectroscopy (DRIFTS), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel (adaptado da fonte: WIKIPEDIA. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>>. Acesso em: 20 jan. 2013.). 36
- Figura 2:** Ciclo de funcionamento da cadeia do biodiesel, mostrando a reutilização de óleos e a contribuição para o equilíbrio do ciclo do carbono, onde o CO₂ emitido na queima do biocombustível é reabsorvido na agricultura de plantas oleaginosas (fonte: BLOG. **Biodiesel no Brasil**. Disponível em: <<http://biodieselunirb.blogspot.com.br>>. Acesso em 19 jan. 2013.). 38
- Figura 3:** *Dummy cell* utilizada para o teste do potenciostato, onde CE, RE e WE indicam as conexões dos cabos referentes aos eletrodos auxiliar, de referência e de trabalho, respectivamente. 53
- Figura 4:** Célula de condutividade da marca CRISON, constante de célula igual a 0,09 cm⁻¹, utilizada nas medidas de teste de potenciostato usando biodiesel produzido a partir de sebo animal e a partir de óleo de soja. 53
- Figura 5:** Célula eletroquímica para posicionar 2 eletrodos frente a frente, usada nas medidas de teste de potenciostato usando biodiesel produzido a com sebo animal. 54
- Figura 6:** Célula eletroquímica com 2 eletrodos em formato de placas separados entre si por uma membrana porosa de tecido-não-tecido (TNT) ou por *O-rings*, usada nas medidas de EIS e ENA em biodiesel produzido a partir de óleo de soja. 55
- Figura 7:** Formato geral do gráfico de contorno de precisão, onde o limite A indica a máxima impedância mensurável; B indica a capacitância mínima mensurável; C indica a frequência máxima mensurável; D indica a região de impedância mínima mensurável em alta frequência; e E indica a menor impedância mensurável (fonte: GAMRY INSTRUMENTS. **Accuracy contour plots: measurement and discussion**. Warminster, 2012. Technical note ⁶⁰.). 58
- Figura 8:** Gráfico de contorno de precisão, onde a máxima impedância mensurável é de 10¹² Ω; a capacitância mínima mensurável é de 6,4 – 1,1 pF; a frequência máxima mensurável é de 1 MHz; a região de baixa impedância em alta frequência é de aproximadamente 10¹ em 1 MHz e 10⁻² em 5 mHz; e a menor impedância mensurável é de 10⁻² Ω (fonte: GAMRY INSTRUMENTS. **Accuracy contour plots: measurement and discussion**. Warminster, 2012. Technical note ⁶⁰.). 59
- Figura 9:** Gráfico do tipo Bode-|Z| obtido com os terminais do potenciostato aberto e com os terminais conectados em curto-circuito, mostrando que a máxima impedância suportada pelo potenciostato é de 10¹³ - 60

$10^{14} \Omega$, o limite mínimo de capacitância é de aproximadamente 90 fF ($90 \times 10^{-15} \text{ F}$), e o limite de mínima impedância é de $10^{-6} - 10^{-5} \Omega$ em frequência abaixo de 10 Hz (fonte: GAMRY INSTRUMENTS. **Accuracy contour plots**: measurement and discussion. Warminster, 2012. Technical note ⁶⁰).

- Figura 10:** Gráfico do tipo Bode- $|Z|$ obtidos utilizando resistores de 10^6 a $10^{11} \Omega$ e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms). 61
- Figura 11:** Diagramas de EIS no plano complexo e do tipo Bode (com ajuste pelas Transformadas de Kramers-Kronig – KKT ⁶¹) obtidos utilizando a *dummy cell* de alta impedância, utilizando amplitude de potencial AC de 50 mV (rms). 62
- Figura 12:** Diagramas de EIS no plano complexo e do tipo Bode (com ajuste pelas Transformadas de Kramers-Kronig – KKT ⁶¹) obtidos utilizando a *dummy cell* de alta impedância, utilizando amplitude de potencial AC de 200 mV (rms). 63
- Figura 13:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos para diferentes distâncias entre os microeletrodos de Pt. 64
- Figura 14:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com a célula de condutividade em meio de biodiesel produzido a partir de sebo animal, utilizando amplitude de potencial AC de 20 a 100 mV (rms) no potenciostato GAMRY FAS2 FEMTOSTAT. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula. 65
- Figura 15:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com a célula de condutividade em meio de biodiesel produzido a partir de óleo de soja, utilizando amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) no potenciostato GAMRY REFERENCE 600. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula. 66
- Figura 16:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com a célula de condutividade: ao ar, em meio de biodiesel produzido a partir de óleo de soja imediatamente após montagem do sistema e após o sistema permanecer montado por 4 dias, em biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas borbulhando N_2 ou ar. As medidas foram realizadas utilizando amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) no potenciostato GAMRY REFERENCE 600. 67
- Figura 17:** Preparação dos materiais para serem utilizados como eletrodos nas medidas eletroquímicas utilizando a célula eletroquímica desenvolvida. 68
- Figura 18:** Diagramas de EIS no plano complexo e do tipo Bode obtidos utilizando eletrodos de aço carbono com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms). Foram testadas as premissas de causalidade, linearidade e estabilidade de acordo com Agarwal, Orazem e Garcia-Rubio ⁶³ utilizando o circuito equivalente mostrado. 69

Figura 19:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel com a célula desenvolvida e 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula e usando a membrana de TNT.	70
Figura 20:	Célula eletroquímica adaptada para pressionar 2 eletrodos em formato de placas separados entre si por um <i>O-ring</i> , usada nas medidas de EIS em biodiesel produzido a partir de óleo de soja.	71
Figura 21:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço ao ar com a célula que utiliza <i>O-ring</i> (<i>empty cell</i>) e 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC.	72
Figura 22:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel com a célula que utiliza <i>O-ring</i> e 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC.	72
Figura 23:	Diagrama de EIS no plano complexo obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo e amplitude de potencial AC de 10 a 1000 mV (rms) na célula montada com água deionizada ultrapura (sem utilização da membrana porosa, que é hidrofóbica). Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula.	73
Figura 24:	Diagrama de EIS do tipo Bode- $ Z $ (a) e do tipo Bode-ângulo de fase (b) obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo e amplitude de potencial AC de 10 a 1000 mV (rms) na célula montada com água deionizada ultrapura (sem utilização da membrana porosa, que é hidrofóbica). Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula.	74
Figura 25:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo em biodiesel com a célula desenvolvida e aplicando 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula.	75
Figura 26:	Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de carbono vítreo e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro de comparação.	76
Figura 27:	Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de carbono vítreo e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) como parâmetro de comparação.	79
Figura 28:	Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de liga de alumínio AA6063T5 em biodiesel e amplitude de potencial AC de 10 mV (rms) como parâmetro de comparação.	80
Figura 29:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) comparando os resultados obtidos em regime linear ($E_{AC} = 100$ e	82

1000 mV (rms)) e não linear ($E_{AC} = 3000$ mV (rms)) de resposta, utilizando eletrodos de liga de alumínio AA6063T5 em biodiesel.

- Figura 30:** Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro. 83
- Figura 31:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** comparando os resultados obtidos em regime linear ($E_{AC} = 100$ e 1000 mV (rms)) e não linear ($E_{AC} = 3000$ mV (rms)) de resposta, utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel. 84
- Figura 32:** Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro. 85
- Figura 33:** Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro. 86
- Figura 34:** Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 100 mV (rms) como parâmetro. 88
- Figura 35:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando biodiesel não degradado e 2 eletrodos de carbono vítreo separados pela membrana de TNT. O primeiro diagrama foi registrado após 2 horas de contato entre os eletrodos e o biodiesel usando amplitude de potencial AC de 10 mV (rms); em seguida o sistema foi mantido em repouso por 30 minutos e foi registrado outro diagrama de EIS usando 1000 mV (rms); o sistema foi novamente mantido em repouso por 30 minutos e foi registrado outro diagrama de EIS usando novamente 10 mV (rms). 91
- Figura 36:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando biodiesel não degradado e eletrodos de carbono vítreo em diferentes condições: após a montagem o sistema foi mantido em circuito aberto por 2 horas seguido por 5 medidas de EIS aplicando 10 mV (rms); após 1 hora em circuito aberto 3 medidas de EIS foram realizadas aplicando 200 mV (rms) com intervalo de 1 hora entre as medidas; após 1 hora, na mesma sequência, 2 diagramas de EIS foram registrados aplicando 200 e 10 mV (rms), respectivamente, com intervalo de 1 minuto entre as medidas; por fim, após 1 hora em circuito aberto mais 2 diagramas de EIS foram registrados aplicando 10 e 200 mV (rms), respectivamente, com intervalo de 1 minuto entre as medidas. 93
- Figura 37:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** registrados 48 horas após a montagem da célula, utilizando biodiesel não degradado e eletrodos de carbono vítreo: foram registrados 3 diagramas de EIS consecutivamente aplicando 10 mV (rms); após 1 94

hora em circuito aberto mais 3 diagramas de EIS foram registrados consecutivamente aplicando 200 mV (rms). O tempo total entre a primeira e última medida foi de aproximadamente 4h30min.

- Figura 38:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada. 96
- Figura 39:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 24 horas de a célula ter sido montada. 96
- Figura 40:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 48 horas de a célula ter sido montada. 97
- Figura 41:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 72 horas de a célula ter sido montada. 97
- Figura 42:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 96 horas de a célula ter sido montada. 98
- Figura 43:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada. 99
- Figura 44:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 24 horas de a célula ter sido montada. 99
- Figura 45:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 48 horas de a célula ter sido montada. 100
- Figura 46:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 72 horas de a célula ter sido montada. 100
- Figura 47:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 96 horas de a célula ter sido montada. 101
- Figura 48:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada. 102

Figura 49:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 24 horas de a célula ter sido montada.	102
Figura 50:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 48 horas de a célula ter sido montada.	103
Figura 51:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 72 horas de a célula ter sido montada.	103
Figura 52:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 96 horas de a célula ter sido montada.	104
Figura 53:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.	105
Figura 54:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 24 horas de a célula ter sido montada.	105
Figura 55:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 48 horas de a célula ter sido montada.	106
Figura 56:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 72 horas de a célula ter sido montada.	106
Figura 57:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 96 horas de a célula ter sido montada.	107
Figura 58:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.	108
Figura 59:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.	109
Figura 60:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos	109

utilizando eletrodos de cobre, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

- Figura 61:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de latão, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada. 110
- Figura 62:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de zinco, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada. 111
- Figura 63:** Comparação dos diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco utilizando biodiesel degradado por 1 hora a 110 °C borbulhando ar. 113
- Figura 64:** Comparação dos diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco utilizando biodiesel degradado por 2 horas a 110 °C borbulhando ar. 113
- Figura 65:** Comparação dos diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco utilizando biodiesel degradado por 3 horas a 110 °C borbulhando ar. 114
- Figura 66:** Comparação dos diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco utilizando biodiesel degradado por 6 horas a 110 °C borbulhando ar. 114
- Figura 67:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias. 115
- Figura 68:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias. 116
- Figura 69:** Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de cobre, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias. 116

Figura 70:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.	117
Figura 71:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.	118
Figura 72:	Diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos no dia de medidas número 9. Para facilitar a comparação está repetida a Figura 66, que mostra os diagramas no plano complexo (c) e do tipo Bode (d) obtidos imediatamente após a imersão dos eletrodos em biodiesel degradado por 6 horas a 110 °C borbulhando ar.	120
Figura 73:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.	122
Figura 74:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.	123
Figura 75:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de cobre, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.	123
Figura 76:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.	124
Figura 77:	Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.	125
Figura 78:	Exemplo de ENA demonstrando os dados de potencial e corrente (a) , os dados de ruído de potencial e corrente após a remoção da tendência DC (b) e os espectros de potência de potencial, corrente e resistência (c) .	126
Figura 79:	Espectros de DRIFTS de uma lamínula de vidro com uma camada fina de biodiesel, obtidos em regiões diferentes da amostra. Amostra exposta à luz (a) e amostra armazenada no escuro (b) .	137

Figura 80:	Medidas de DRIFTS realizadas sobre uma placa de aço carbono com uma camada fina de biodiesel. Amostra exposta à luz (a) e amostra armazenada no escuro (b) .	138
Figura 81:	Medidas de DRIFTS realizadas sobre uma placa de cobre com uma camada fina de biodiesel. Amostra exposta à luz (a) e amostra armazenada no escuro (b) .	138
Figura 82:	Medidas de DRIFTS realizadas sobre uma placa de latão com uma camada fina de biodiesel. Amostra exposta à luz (a) e amostra armazenada no escuro (b) .	139
Figura 83:	Medidas de DRIFTS realizadas sobre uma placa de zinco com uma camada fina de biodiesel. Amostra exposta à luz (a) e amostra armazenada no escuro (b) .	139
Figura 84:	Imagem SEM da superfície do aço carbono antes do contato com biodiesel.	143
Figura 85:	Imagem da superfície de análise por EDXS do aço carbono antes do contato com biodiesel.	143
Figura 86:	Espectro de EDXS obtido na superfície do aço carbono antes do contato com biodiesel.	144
Figura 87:	Imagem SEM da superfície do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias.	144
Figura 88:	Imagem da superfície de análise por EDXS do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias.	145
Figura 89:	Imagem SEM da superfície do cobre antes do contato com biodiesel.	147
Figura 90:	Imagem da superfície de análise por EDXS do cobre antes do contato com biodiesel.	147
Figura 91:	Espectro de EDXS obtido na superfície do cobre antes do contato com biodiesel.	148
Figura 92:	Imagem SEM da superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias. Área com poucas marcas.	148
Figura 93:	Imagem SEM da superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias. Área com muitas marcas.	149
Figura 94:	Imagem da superfície de análise por EDXS do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias.	149

Figura 95:	Imagem SEM da superfície do latão antes do contato com biodiesel.	151
Figura 96:	Imagem da superfície de análise por EDXS do latão antes do contato com biodiesel.	152
Figura 97:	Espectro de EDXS obtido na superfície do latão antes do contato com biodiesel.	152
Figura 98:	Imagem SEM da superfície do latão após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias.	153
Figura 99:	Imagem da superfície de análise por EDXS do latão após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias.	153
Figura 100:	Imagem SEM da superfície do zinco antes do contato com biodiesel.	155
Figura 101:	Imagem da superfície de análise por EDXS do zinco antes do contato com biodiesel.	156
Figura 102:	Espectro de EDXS na região1, obtido na superfície do zinco antes do contato com biodiesel.	156
Figura 103:	Imagem SEM da superfície do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias.	157
Figura 104:	Imagem da superfície de análise por EDXS do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias.	157
Figura 105:	Imagem SEM da superfície do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	159
Figura 106:	Imagem da superfície de análise por EDXS do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	160
Figura 107:	Espectro de EDXS obtido na superfície do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	160
Figura 108:	Imagem SEM da superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	162
Figura 109:	Imagem da superfície de análise por EDXS do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	162
Figura 110:	Espectro de EDXS obtido na superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	163
Figura 111:	Imagem SEM da superfície do latão após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	164
Figura 112:	Imagem da superfície de análise por EDXS do latão após o contato	165

com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

- Figura 113:** Espectro de EDXS obtido na superfície do latão após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias. 165
- Figura 114:** Imagem SEM da superfície do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias. 166
- Figura 115:** Imagem da superfície de análise por EDXS do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias. 167
- Figura 116:** Espectro de EDXS obtido na superfície do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias. 167
- Figura 117:** Cromatograma obtido a partir do biodiesel não degradado. 169
- Figura 118:** Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel não degradado em aproximadamente 54,60 minutos. 169
- Figura 119:** Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel não degradado em aproximadamente 58,80 minutos. 170
- Figura 120:** Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel não degradado em aproximadamente 59,00 minutos. 170
- Figura 121:** Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel não degradado em aproximadamente 59,50 minutos. 170
- Figura 122:** Cromatograma obtido a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar). 171
- Figura 123:** Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) em aproximadamente 54,50 minutos. 171
- Figura 124:** Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) em aproximadamente 58,70 minutos. 171
- Figura 125:** Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) em aproximadamente 58,90 minutos. 171
- Figura 126:** Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) em aproximadamente 59,40 minutos. 172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Características físico-químicas do biodiesel sintetizado.	51
Tabela 2:	Eletrodos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho.	52
Tabela 3:	Valores médios de $ Z / Z _{\text{ampl} = 0.05 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo em biodiesel.	78
Tabela 4:	Valores médios de $ Z / Z _{\text{ampl} = 0.20 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo em biodiesel.	79
Tabela 5:	Valores médios de $ Z / Z _{\text{ampl} = 0.2 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de liga de alumínio AA6063T5 em biodiesel.	81
Tabela 6:	Valores médios de $ Z / Z _{\text{ampl} = 0.05 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel.	83
Tabela 7:	Valores médios de $ Z / Z _{\text{ampl} = 0.05 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel.	85
Tabela 8:	Valores médios de $ Z / Z _{\text{ampl} = 0.05 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel.	87
Tabela 9:	Valores médios de $ Z / Z _{\text{ampl} = 0.10 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel.	88
Tabela 10:	Valores dos módulos de impedância obtidos em 0,1 e 0,03 Hz utilizando biodiesel em diferentes estágios de degradação e biodiesel não degradado.	112
Tabela 11:	Valores dos módulos de impedância obtidos em 0,1 e 0,03 Hz utilizando biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas. Os ensaios de EIS foram realizados durante 9 dias após a montagem da célula e os resultados são comparados ao obtido com biodiesel não degradado.	119
Tabela 12:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de aço carbono no dia 1, imediatamente após a montagem da célula.	128
Tabela 13:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de aço carbono no dia 2 (após 24 horas de contato).	128
Tabela 14:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de aço	129

carbono no dia 3 (após 48 horas de contato).

Tabela 15:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de cobre no dia 1, imediatamente após a montagem da célula.	130
Tabela 16:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de cobre no dia 2 (após 24 horas de contato).	131
Tabela 17:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de cobre no dia 3 (após 48 horas de contato).	131
Tabela 18:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de latão no dia 1, imediatamente após a montagem da célula.	132
Tabela 19:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de latão no dia 2 (após 24 horas de contato).	133
Tabela 20:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de latão no dia 3 (após 48 horas de contato).	133
Tabela 21:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de zinco no dia 1, imediatamente após a montagem da célula.	134
Tabela 22:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de zinco no dia 2 (após 24 horas de contato).	135
Tabela 23:	Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de zinco no dia 3 (após 48 horas de contato).	135
Tabela 24:	Números de onda onde foram observadas as bandas das medidas na região do infravermelho apresentadas nas Figuras 79 a 83.	140
Tabela 25:	Resultados obtidos a partir das microanálises por EDXS obtidas na superfície do aço carbono após 9 dias de contato com biodiesel degradado a 110 °C durante 6 horas.	146
Tabela 26:	Resultados obtidos a partir das microanálises por EDXS obtidas na superfície do cobre após 9 dias de contato com biodiesel degradado a 110 °C durante 6 horas.	150
Tabela 27:	Resultados obtidos a partir das microanálises por EDXS obtidas na superfície do latão após 9 dias de contato com biodiesel degradado a 110 °C durante 6 horas.	154

Tabela 28:	Resultados obtidos a partir das microanálises por EDXS obtidas na superfície do zinco após 9 dias de contato com biodiesel degradado a 110 °C durante 6 horas.	158
Tabela 29:	Análise de EDXS obtida na superfície do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	161
Tabela 30:	Análise de EDXS obtida na superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	163
Tabela 31:	Análise de EDXS obtida na superfície do latão após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	166
Tabela 32:	Análise de EDXS obtida na superfície do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.	168
Tabela 33:	Composição do óleo de soja, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) ⁶⁹ .	169
Tabela 34:	Possíveis fragmentos obtidos a partir dos picos apresentados nas espectrometrias de massas.	172

SIGLAS E ABREVIATURAS

%at.	Porcentagem atômica
Z	Módulo de impedância
A	Ampère
AC	Corrente alternada
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BD110_xh	Biodiesel degradado a 110 °C por x horas
BDx_yh_dz	Biodiesel degradado a x °C por y horas no z-ésimo dia de medidas
BND	Biodiesel não degradado
BX	Mistura de X por cento de biodiesel em petrodiesel
C _{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
CE	<i>Counter Electrode</i>
CGCRE/INMETRO	Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro
DC	Corrente direta
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
E _{AC}	Amplitude de potencial AC
EDXS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
E _{médio}	Potencial médio
ENA	<i>Electrochemical Noise Analysis</i>
ENM	<i>Electrochemical Noise Measurements</i>
E _{PSD}	Espectro de densidade de potencia de potencial
f	Frequência ou fração, dependendo do contexto
F	Forte
Φ	Ângulo de fase
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i>
Freq	Frequência
FT-IR	<i>Fourier Transform - Infrared</i>
GC	<i>Gas chromatography</i>
h	Hora
Hz	Hertz
I _{média}	Corrente média
I _{PSD}	Espectro de densidade de potencia de corrente
k	Constante de célula
KKT	<i>Kramers-Kronig Transform</i>

m	Metro, mili, ou muito fraca, dependendo do contexto
M	Mega ou média, dependendo do contexto
m/z	Razão massa/carga
Massa%	Porcentagem em massa
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MEM	Método da entropia máxima
MME	Ministério de Minas e Energia
min	Minuto
μ	Micro
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
n	Nano
p	Pico
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PSD	<i>Power Spectrum Density</i>
R	Resistência
RE	<i>Reference Electrode</i>
$R_{\text{média}}$	Resistência média
rms	<i>Root Mean Square</i>
R_n	Resistência de ruído
R_{sn}^0	Resistência de ruído espectral com freq. tendendo a zero
R_p	Resistência de polarização
R_{sn}	Resistência do espectro de ruído
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
S_E	Coefficiente angular do gráfico de PSD de potencial
σ_E	Desvio padrão de potencial
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
S_I	Coefficiente angular do gráfico de PSD de corrente
σ_I	Desvio padrão de corrente
$S_{R_{\text{sn}}}$	Coefficiente angular do gráfico de PSD de resistência de ruído espectral
S_Z	Coefficiente angular do gráfico de Bode
T	Temperatura
t	Tempo
TNT	Tecido-não-tecido
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
V	Volt
ω	Frequência angular
Ω	Ohm
WBA	<i>Wire Bean Electrode</i>
WE	<i>Working Electrode</i>
X	Reatância
XC	Reatância Capacitiva

XL	Reatância Indutiva
Y	Coeficiente linear do gráfico de PSD de resistência
Z _{img}	Impedância imaginária
Z _{mod}	Módulo de impedância
Z _n	Impedância de ruído eletroquímico
ZRA	<i>Zero Resistance Ammeter</i>
Z _{re}	Impedância real
Z _T	Impedância total

SUMÁRIO

I. Introdução	33
II. Revisão bibliográfica	41
<i>II.1 Testes de imersão estática e perda de massa</i>	41
<i>II.2 Estudos eletroquímicos envolvendo microeletrodos e microcélulas</i>	43
<i>II.3 Outros estudos da corrosão em meio de biodiesel</i>	44
<i>II.4 Técnicas eletroquímicas promissoras para estudo em meio de biodiesel sem adição de eletrólito de suporte</i>	46
III. Objetivos	50
IV. Parte experimental	51
<i>IV.1 Materiais</i>	51
IV.1.1 Biodiesel	51
IV.1.2 Materiais utilizados como eletrodos de trabalho	52
IV.1.3 Resistores	52
IV.1.4 Dummy cell	52
IV.1.5 Células eletroquímicas	53
<i>IV.2 Equipamentos</i>	55
IV.2.1 Potenciostatos	55
IV.2.2 Espectrômetro Infravermelho	55
IV.2.3 Microscópio	55
IV.2.4 Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas	56
<i>IV.3 Procedimento experimental</i>	56
V. Resultados e discussão	58
<i>V.1 Testes preliminares</i>	58
<i>V.2 Escolha da amplitude de potencial AC nos experimentos de EIS</i>	75
V.2.1 Eletrodos de carbono vítreo	76
V.2.2 Eletrodos de liga de alumínio AA6063T5	80
V.2.3 Eletrodos de aço carbono (SAE 1020)	82
V.2.4 Eletrodos de cobre	84
V.2.5 Eletrodos de latão	86
V.2.6 Eletrodos de zinco	87
<i>V.3 Mais investigações sobre a amplitude de potencial nos ensaios de EIS</i>	89
<i>V.4 Ensaios de EIS em função do tempo (5 dias de medidas)</i>	95
V.4.1 Eletrodos de aço carbono	95
V.4.2 Eletrodos de cobre	98
V.4.3 Eletrodos de latão	101
V.4.4 Eletrodos de zinco	104
<i>V.5 Ensaios de EIS em com biodiesel (produzido a partir de óleo de soja) degradado a 110 °C</i>	107

V.5.1 Medidas de EIS utilizando biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas com borbulhamento de ar -----	108
V.5.1.1 Medidas de EIS utilizando biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas com borbulhamento de ar – Medidas durante 9 dias após a montagem da célula usando TNT -----	115
V.6 <i>Ensaio de EIS em com biodiesel (produzido a partir de óleo de soja) degradado a 170 °C por 3 horas com borbulhamento de ar</i> -----	121
V.6.1 Medidas durante 9 dias após a montagem da célula -----	121
V.7 <i>Análise do Ruído Eletroquímico (ENA)</i> -----	125
V.8 <i>Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)</i> -----	136
V.9 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (SEM-EDXS)</i> -----	142
V.9.1 Eletrodos utilizados com biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas. -----	142
V.9.1.1 Aço carbono -----	142
V.9.1.2 Cobre -----	146
V.9.1.3 Latão -----	151
V.9.1.4 Zinco -----	155
V.9.2 Eletrodos utilizados com biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas borbulhando ar -----	159
V.9.2.1 Aço carbono -----	159
V.9.2.2 Cobre -----	161
V.9.2.3 Latão -----	164
V.9.2.4 Zinco -----	166
V.10 <i>Cromatógrafo Gasoso com Espectrômetro de Massas (GC-MS)</i> -----	168
VI. Conclusões -----	174
Propostas de atividades futuras -----	176
REFERÊNCIAS -----	177

I. Introdução

Historicamente o Brasil vem se destacando no cenário mundial pela produção de biocombustíveis. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) ¹, os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os exemplos mais conhecidos de biocombustíveis são o etanol combustível, o biodiesel e o biogás. No processo de queima os biocombustíveis emitem menos poluentes que os combustíveis fósseis e sua produção tende a ser ambientalmente correta.

A possibilidade no uso do etanol combustível já era conhecida no Brasil desde 1925, quando a extinta Estação Experimental de Combustíveis e Minérios (EECM), atual Instituto Nacional de Tecnologia (INT), já estudava a utilização do etanol em veículos automotores ². Somente em na década de 70, devido a uma sucessão de fatos que o Brasil retomou o interesse nesse novo combustível ³. Por volta de 1973 o abastecimento mundial de combustíveis foi abalado pela Crise Internacional do Petróleo. No Brasil, de 1973 para 1974 o gasto com a importação de petróleo saltou de cerca de US\$ 600 milhões para US\$ 2,5 bilhões, e isso obviamente causou um forte impacto na balança comercial e inflação brasileira. Politicamente o Brasil vivia a ditadura militar e para continuar com o “Milagre Econômico Brasileiro” (período de grande crescimento econômico que colocou o Brasil entre as economias mais desenvolvidas do mundo) e cumprir as principais metas do 2º Plano Nacional do Desenvolvimento, controlando a inflação, mantendo o crescimento acelerado e o equilíbrio da balança comercial, o general Ernesto Geisel (futuro presidente) solicitou a Shigeaki Ueki (diretor comercial da Petrobras e futuro Ministro de Minas e Energias) que consultasse o setor privado sobre o problema que a crise trazia ao Brasil. Assim, foi repassado a vários empresários, e principalmente Lamartine Navarro Jr., a questão de buscar fontes alternativas de energia. Um fórum de debates sobre a crise do petróleo foi formada sob coordenação de Lamartine, envolvendo um engenheiro especialista na tecnologia de produção de etanol, Cícero Junqueira Franco, além de acadêmicos e usineiros de São Paulo ³. Este grupo apresentou um

documento ao Conselho Nacional de Petróleo em 1974 sob o título “Fotossíntese como fonte de energia”; surgia a semente do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL). Este documento abordava as preferências do Instituto de Açúcar e do Álcool pela produção de álcool direto em destilarias autônomas e da Copersucar, pelo aproveitamento da capacidade ociosa das destilarias anexas às usinas açucareiras. Somado a isso tudo ainda pesava o baixo preço internacional do açúcar, justificando ainda mais o direcionamento dos esforços para a produção de etanol³.

Em 1975, meados a crise internacional do petróleo entre 1973 e 1979, o Brasil lançou o programa de substituição dos combustíveis derivados de petróleo por álcool (etanol combustível) conhecido como PROÁLCOOL, cujo objetivo principal era alcançar a independência do petróleo. A partir deste momento, no mercado nacional, houve uma crescente demanda por álcool combustível – hoje chamado de etanol combustível – até aproximadamente 1985, quando essa demanda praticamente se estabilizou.

Em 1979 era lançado no mercado brasileiro o primeiro automóvel movido a álcool. Este combustível se popularizou rapidamente de modo que até meados década de 80 era muito comum encontrar automóveis movidos somente a álcool combustível. A popularização do uso do etanol combustível foi impulsionada por diversos fatores, dentre os quais corroboraram fortemente a baixa internacional do preço do açúcar, elevação internacional do preço do petróleo (e da gasolina conseqüentemente) e constantes desabastecimentos de gasolina no mercado brasileiro. De certa forma, no Brasil houve uma imposição no uso de etanol combustível e isso forçou as montadoras desenvolverem veículos apropriados para uso deste novo combustível. Nessa época não havia alternativa no uso de combustível, pois os elevados preços para importação da gasolina e a baixa produção brasileira desse combustível de tornava a balança comercial muito desfavorável (aproximadamente 75% do petróleo consumido no Brasil era importado). Dessa forma as fabricantes e montadoras de veículos foram obrigados a adequar seus produtos para a utilização do etanol combustível. As principais vantagens em utilizar um automóvel movido a álcool tinham bases econômicas, pois o preço do álcool era muito menor que o da gasolina, além de uma menor carga tributária incidir sobre estes automóveis. No entanto também havia desvantagens, dentre as

quais merecem destaque a corrosão, comparativamente muito maior que a causada pela gasolina, além disso, *flash point* do etanol é de 13 °C, e isso causou muitos problemas no funcionamento dos motores nas regiões onde a temperatura era abaixo disso. Esse problema seria resolvido futuramente com o uso da injeção eletrônica nos motores ⁴.

No final da década de 80 e na década de 90 houve uma estabilização no consumo de álcool combustível por diversos fatores, dentre eles é importante citar o recuo no preço do petróleo e elevação do preço do açúcar. Concomitante a estabilização do consumo de etanol houve a maior preocupação com as emissões de gases provenientes da queima dos combustíveis. De 1989 para 1997 as Resoluções do PROCONVE / CONAMA estabeleceram e gradualmente reduziram drasticamente os limites de emissões ⁴. Foi somente a partir de 2003, quando foi lançado no Brasil o primeiro automóvel flexível, que houve novamente um grande aumento na procura pelo álcool combustível. Esse novo crescimento no consumo do etanol é devido principalmente à utilização de novas tecnologias nos motores, que superou a maioria dos problemas encontrados anteriormente.

Nos dias de hoje, 2013, praticamente todos os automóveis e até mesmo algumas motocicletas possuem motores flexíveis, ou seja, aceitam a utilização tanto de etanol como de gasolina. Embora o custo médio seja praticamente o mesmo ao utilizar etanol combustível ou gasolina, agora existe uma preocupação ambiental muito maior, além de considerar o problema de esgotamento das reservas de petróleo.

O uso do etanol como combustível seja ele hidratado, puro ou misturado com gasolina ajuda a minimizar o problema do aquecimento global devido ao fato que parte das emissões de CO₂ é reabsorvida nas plantações de cana-de-açúcar, ou seja, o balanço de massa é parcialmente compensado.

Ao pensar em um biocombustível para ser utilizado em motores mais robustos (geradores de energia, caminhões, camionetes, ônibus, tratores etc.) imediatamente nos vem à cabeça o biodiesel, cuja utilização tem motivação industrial, econômica e ambiental. Embora internacionalmente não exista uma definição exata para o termo “biodiesel”, no Brasil, a Lei nº 11.097 ⁵ define o biodiesel como “*um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme*

regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil". Essa é uma definição muito abrangente ⁶, de modo que outra definição mais específica poderia ser feita, conforme ilustrada na Figura 1: biodiesel é um biocombustível composto por ésteres de ácido graxo, renovável e biodegradável, obtido através da reação química entre óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal com etanol ou metanol na presença de um catalisador – reação de transesterificação ⁷.

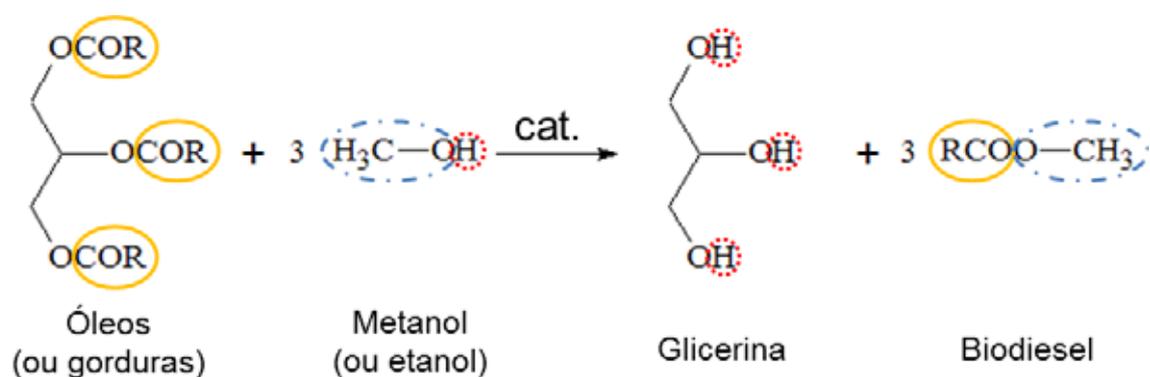


Figura 1: Reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel (adaptado da fonte: WIKIPEDIA. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>>. Acesso em: 20 jan. 2013.).

A primeira patente mundial do biodiesel data de 1980, escrita por um brasileiro chamado Expedito José de Sá Parente, quando era professor na Universidade Federal do Ceará ⁸. A patente intitulada “Processos de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas” não chegou a ser efetivamente utilizada na produção do combustível devido à falta de interesse do governo brasileiro naquela época. Após o período de validade da patente o processo desenvolvido por Parente acabou caindo em domínio público.

Em alguns países mais desenvolvidos (Alemanha, França, Itália, Suécia etc.) a tendência em usar o biodiesel se tornou forte no decorrer da década de 90 e o Brasil, de forma extremamente tardia e seguindo a tendência mundial (tendência já prevista há mais de 20 anos por Expedito José de Sá Parente), lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) somente

em 2004, com o objetivo de implantar em curto prazo a redução do consumo de petróleo através da mistura de biodiesel ao diesel comum. Comumente a designação para essa mistura de combustíveis é confundida; o termo correto tem origem na palavra “biodiesel”, de modo que a designação diesel B2, B5, B20 etc. correspondem à quantidade de biodiesel presente na mistura com o petrodiesel, ou seja, 2%, 5%, 20% respectivamente de biodiesel no petrodiesel. De forma semelhante, a designação correta para a mistura de etanol na gasolina é feita pela letra E (da palavra etanol) seguida da porcentagem de adição, por exemplo, E22 representa 22% de etanol na gasolina.

Considerando as questões ambientais (Protocolo de Kyoto, aquecimento global, recursos esgotáveis vs. renováveis), questões de saúde (problemas respiratórios), econômicas (crédito de carbono) e questões sociais (geração de emprego e renda) torna-se óbvio que a utilização de biocombustíveis é de extrema importância para qualquer país. Principalmente devido ao fato de praticamente não possuir enxofre em sua composição (dependendo da fonte oleaginosa utilizada para síntese do biodiesel), o biodiesel é muito menos poluente e menos nocivo à saúde do que o petrodiesel. Segundo a ANP, comparativamente ao petrodiesel, a queima do biodiesel puro (B100) chega a emitir na atmosfera cerca de 48% menos CO, 47% menos materiais particulados (causadores de problemas respiratórios) e 67% menos hidrocarbonetos. Além disso, a utilização do biodiesel ajuda no equilíbrio do ciclo do carbono (Figura 2).

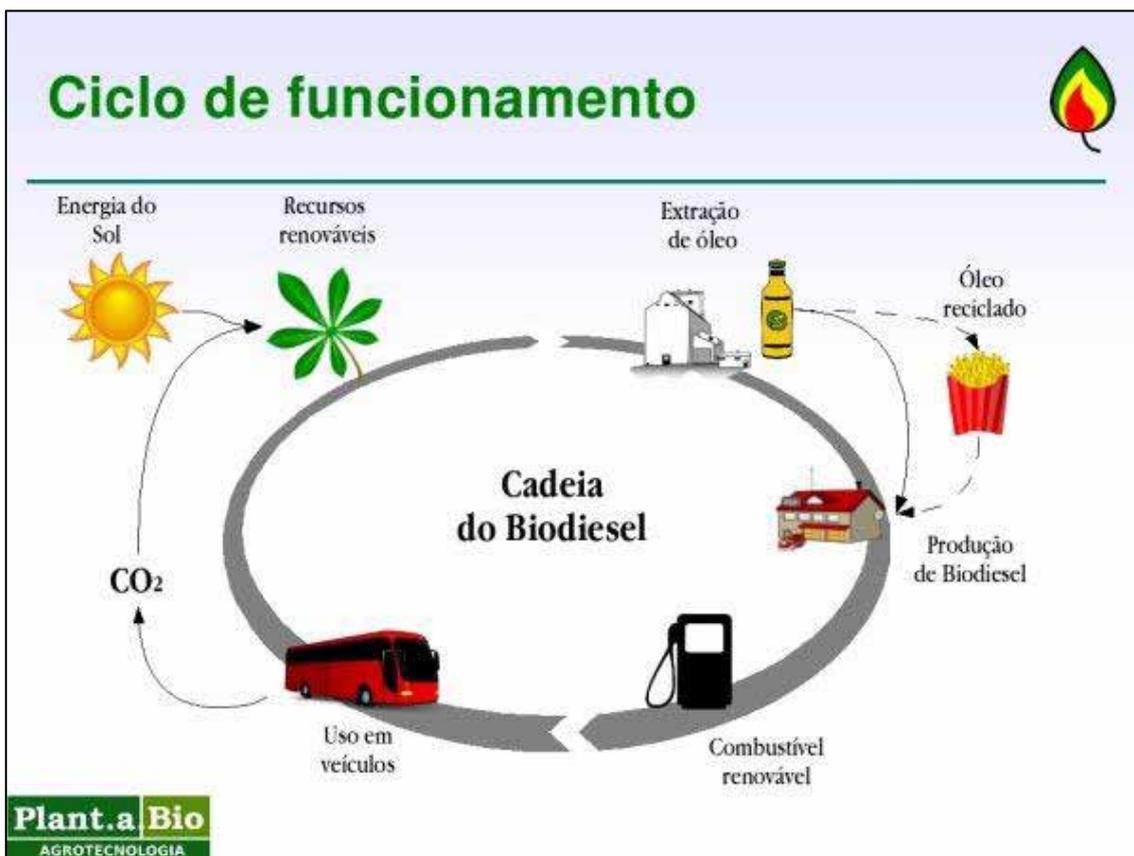


Figura 2: Ciclo de funcionamento da cadeia do biodiesel, mostrando a reutilização de óleos e a contribuição para o equilíbrio do ciclo do carbono, onde o CO₂ emitido na queima do biocombustível é reabsorvido na agricultura de plantas oleaginosas (fonte: BLOG. **Biodiesel no Brasil**. Disponível em: <<http://biodieselunirb.blogspot.com.br>>. Acesso em 19 jan. 2013.).

Após o lançamento do PNPB, as iniciativas pública e, principalmente, privadas têm feito maciços investimentos na logística de produção e distribuição e na pesquisa e desenvolvimento de biodiesel. Em 2008 entrou em vigor a obrigatoriedade de uso do diesel B2 em todo território nacional. Sucessivamente essa quantidade foi elevada até o uso do B5 em 2010⁹, ultrapassando a meta que era atingir esse percentual somente em 2013. Previamente, o uso de diesel B5 havia sido aprovado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA). A ANP regulamenta e fiscaliza a produção, o controle de qualidade, a distribuição, a revenda e a comercialização do biodiesel e da mistura biodiesel-petrodiesel^{5, 10}.

Dessa forma o Brasil alcançou o posto de 2º maior produtor deste combustível no mundo (praticamente empatado com a Alemanha que é o maior produtor de biodiesel), produzindo cerca de 2,4 bilhões de litros no ano de 2010 e tendo ainda capacidade instalada para a produção de aproximadamente 5,8 bilhões de litros ¹¹⁻¹³. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), até o final de 2011, o Brasil reduziu a importação de diesel em 5,3 bilhões de dólares, o que contribuiu bastante para a balança comercial ¹⁴. A grande diferença entre capacidade de produção e real produção se deve principalmente aos investimentos realizados de forma intensa na capacidade de produção e, em certo aspecto, um pouco descontrolado, pois não previu a falta de matéria-prima. Apesar de o Brasil figurar positivamente no cenário internacional, deve-se manter e incentivar ainda mais a pesquisa, desenvolvimento e inovação nesse setor. A concorrência internacional para consolidação nesse setor é fortíssima e é impossível afirmar quais países serão os mais bem sucedidos ¹⁵.

A produção do biodiesel ainda está muito concentrada, sendo os estados de Rio Grande do Sul, Goiás, Mato Grosso e São Paulo responsáveis por aproximadamente 83% da produção nacional ¹⁶. Considerando toda a produção brasileira de biodiesel, cerca de 80% é proveniente da produção a partir do óleo de soja, enquanto que aproximadamente 15% vem da gordura animal e os 5% restante vem de outras fontes ¹⁷ (mamona, palma (dendê), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, algodão, macaúba, linhaça, óleos reciclados etc.). Dentre os motivos para essa preferência pode se destacar: (a) a soja tem cadeia produtiva bem estruturada, com tecnologia de produção moderna e bem definida, tendo eficiência de produção praticamente igual em todo território nacional ¹⁷; (b) a soja é um dos produtos mais fáceis de vender, pois existem poucos produtores mundiais (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai), sendo que só os EUA, Brasil, Argentina e Paraguai são exportadores, ao passo que todos os países do mundo são compradores ¹⁷; (c) além do óleo, a soja ainda produz farelo proteico utilizado nas rações para animais produtores de carne ¹⁷; e (d) possibilidade de estocagem de soja por longos períodos. Já as outras culturas, por exemplo, mamona e palma (que podem produzir 3 e 10 vezes mais óleo que a soja por hectare plantado, respectivamente) esbarram em questões como: (a) produção mais adequada

em determinadas regiões (nordeste e norte principalmente); (b) a colheita da mamona deve ser feita de forma manual; (c) falta de mão-de-obra nas regiões produtoras; (d) o processamento precisa ser feito em no máximo 48 horas após a colheita da palma, entre outros ¹⁷. Apesar de o governo querer diversificar e descentralizar a produção de biodiesel, ainda será necessário investir mais na pesquisa, desenvolvimento e incentivo para a produção de outras culturas oleaginosas.

A produção mundial de biodiesel cresce exponencialmente e isso faz com que outro aspecto muito importante deva ser considerado. Apesar da geração de empregos, existe o temor que a produção de alimentos diminua para aumentar a produção de matéria-prima de biodiesel, e isso causaria a elevação dos preços dos alimentos com um forte impacto na população dos países menos desenvolvidos. É necessário ressaltar que houve este mesmo temor na época da implantação do etanol combustível, que não trouxe um impacto tão negativo.

A corrosão por desgaste geralmente é diminuída ao utilizar biodiesel e suas misturas com petrodiesel ¹⁸. Contudo diante de todo esse panorama e de toda a corrida neste setor, o ramo de pesquisa científica enfrenta o desafio de resolver o problema de CORROSÃO ¹⁹⁻²⁸ principalmente nos materiais que participam do circuito do combustível nos veículos. É evidente a maior potencialidade de corroer componentes metálicos, presentes nos motores, bombas de injeção, tanques de armazenamento e transporte. A corrosão ainda é agravada pelo uso de biodiesel a médio e longo prazo. Comparando o caso do etanol combustível usado nos motores de ignição por centelha, que teve início de utilização imposta devido a fatores já discutidos, e que necessitou de uma série de adequações para a satisfatória substituição da gasolina, o biodiesel vem substituindo o petrodiesel de forma extremamente rápida principalmente devido à possibilidade de utilização direta nos motores de combustão por compressão (motores ciclo-diesel) sem necessidade de adequações em curto prazo.

II. Revisão bibliográfica

O biodiesel, devido à sua composição por ésteres alquílicos graxos possui pouca miscibilidade com água e seria esperada que a corrosão fosse considerada baixa, mas apesar disso, ele é cerca de 30 vezes mais higroscópico que o petrodiesel^{20, 29}, e isso faz com que seja potencialmente corrosivo. Uma das razões de ele absorver água é a presença de mono e diglicerídeos que sobram da reação de transesterificação incompleta, pois estas moléculas podem emulsificar a água, permitindo a mistura com biodiesel²⁹. Ainda é possível que alguma quantidade de água proveniente da síntese, lavagem e purificação do biodiesel tenha permanecido no meio, ou que alguma quantidade de água tenha condensado nos tanques de armazenamento e transporte do combustível²⁹. A água presente no biodiesel causa uma série de desvantagens: (a) dificulta a partida do motor, diminui o calor de combustão do biodiesel, gerando menos potência e produzindo mais fumaça²⁹, (b) causa corrosão no circuito do combustível dos veículos, por exemplo, tanques, bombas de combustíveis e injetoras e outros componentes metálicos do motor²⁹ e (c) a hidrólise do biodiesel pode promover o abaixamento do pH e o crescimento microbiano e, por consequência, causar a corrosão química e microbiana^{20, 30} além da formação de material sólido (“borra”). Além da baixa estabilidade hidrolítica, ainda existe o problema da baixa estabilidade oxidativa, ou seja, o biodiesel é oxidado naturalmente ao ar e quando exposto a altas temperaturas, formando ácidos orgânicos e peróxidos que podem gerar processos corrosivos²⁰.

II.1 Testes de imersão estática e perda de massa

Sukkasi *et al.*³¹ avaliaram o comportamento de um revestimento do tipo *eletroless* à base de níquel para proteção de tanques de armazenamento de biodiesel compostos de aço contra corrosão. Os pesquisadores utilizaram a norma ASTM G31-72 para realizar testes de imersão estática onde foram avaliados três tipos de revestimento do tipo *eletroless*, sendo um deles composto por níquel, fósforo e tungstênio, e outros dois somente à base de níquel e fósforo, variando a quantidade de fósforo. O melhor revestimento

encontrado foi à base de níquel e fósforo (15%), que mostrou a maior resistência à corrosão e o revestimento intacto após um longo período em contato com biodiesel contendo água e acidez elevada.

Kaul *et al.*²² estudaram a corrosão de pistões de motores, por testes de imersão, em biodiesel originados de diferentes óleos não comestíveis de plantas indianas e concluíram que dependendo da fonte de óleo, o biodiesel pode conter certas quantidades de enxofre que inviabiliza o uso desse biodiesel porque o torna muito corrosivo²². Além disso, o fato da fonte oleaginosa (não comestível) conter enxofre pode favorecer, no meio de biodiesel, a formação de espécies que contém o enxofre e a queima desse combustível pode não obedecer às normas de emissões.

Boonyongmaneerat *et al.*³² avaliaram o comportamento protetor de recobrimentos à base de níquel eletrodepositado em tanques de armazenamento de aço carbono contra a corrosão. Três tipos de recobrimentos foram avaliados, sendo um deles à base somente de níquel e outros dois sendo à base de níquel e tungstênio, variando a quantidade de tungstênio. O tungstênio confere resistência mecânica ao recobrimento, mas reduz a capacidade protetora do níquel contra a corrosão. Dessa forma, o recobrimento de níquel seria mais apropriado para a proteção à corrosão de tanques de armazenamento à base de aço. Porém o níquel possui atividade catalítica para a oxidação do biodiesel³².

Haseeb *et al.*³³ estudaram diesel, biodiesel e suas misturas para avaliar a corrosão causada em cobre e bronze. Eles utilizaram testes de imersão e perda de massa além de micrografias como parâmetros e observaram que as maiores taxas de corrosão, nos dois materiais, ocorrem em meio de biodiesel puro. O chumbo mostrou-se mais resistente à corrosão do que o cobre nas condições estudadas, e com o biodiesel degradado a corrosão foi mais acentuada³³.

Aquino *et al.*^{27, 28} avaliaram a influência da luz, temperatura e íons metálicos na degradação do biodiesel comercial (B100 obtido da Petrobrás) e sua corrosividade ao cobre e latão principalmente por técnicas de imersão baseadas nas normas ASTM G1 e ASTM G31. Os pesquisadores destacaram principalmente que (a) a alta temperatura (55 °C) e a incidência de luz favorecem a degradação do biodiesel; (b) a velocidade de corrosão do cobre e

do latão diminui significativamente em altas temperaturas (55 °C) e na ausência de luz devido à baixa solubilidade de oxigênio no biodiesel sob essas condições; (c) íons de cobre e zinco aceleram as reações de oxidação do biodiesel ^{27, 28}. Os autores não discutiram a influência da temperatura na absorção de água devido ao caráter higroscópico ou na própria solubilidade da água do biodiesel, embora tenham determinado que a quantidade de água presente era originalmente 477 ppm.

II.2 Estudos eletroquímicos envolvendo microeletrodos e microcélulas

O uso de eletrólito de suporte diminui a resistência elétrica do biodiesel, porém isso altera a condição real do meio, produzindo valores de velocidade de corrosão absolutamente irreais e elevados. Alguns pesquisadores ¹⁹ adicionaram intencionalmente espécies contaminantes e impurezas ao biodiesel para elevar sua condutividade, mas os resultados dos ensaios eletroquímicos (curvas de polarização) apenas indicaram que a corrosão sobre alumínio depende do nível de contaminação. Neste caso, parece que elevados níveis de contaminação permitem a realização das medidas de polarização. Alternativamente, pode-se usar microeletrodos por causa da difusão radial que facilita o transporte de massa e a pequena corrente que minimiza os efeitos da resistência no estudo eletroquímico de meios resistivos ^{34, 35}.

Vivanco ³⁶ utilizou microeletrodos de aço AISI 1020 na determinação da velocidade de corrosão em etanol combustível por meio de curvas de polarização. Foi verificado que a queda ôhmica diminui com a redução das dimensões do eletrodo de trabalho somente até o valor limite de diâmetro de 50 μm ³⁶. Vivanco ³⁶ encontrou corrente de corrosão 10 vezes maior ao utilizar microeletrodo de 50 μm em relação ao eletrodo de diâmetro de 1 mm. De forma semelhante, Oliveira ^{37, 38} utilizou curvas de polarização com microeletrodos na determinação da velocidade de corrosão do aço AISI 1020 em óleo diesel sem uso de eletrólito de suporte. Oliveira ^{37, 38} determinou que o diâmetro de 36 μm para a fabricação de microeletrodos para serem utilizados nesse meio é mais adequado, pois praticamente não sofre influência de queda ôhmica. Como desvantagem, Oliveira ^{37, 38} destaca os pequenos valores de corrente medidos,

da ordem de 10^{-12} A. Os microeletrodos possuem camada de difusão esférica que favorece o transporte de espécies para a superfície do eletrodo, elevando a corrente devido aos processos eletroquímicos que ali ocorrem.

Principalmente quando não é possível construir microeletrodos a partir do material de interesse, ou quando não há disponibilidade de grande quantidade de “eletrólito” é possível sugerir a utilização de microcélulas eletroquímicas³⁹⁻⁴².

II.3 Outros estudos da corrosão em meio de biodiesel

Devido a baixa estabilidade hidrolítica e oxidativa do biodiesel, a estocagem deste combustível é um fator crítico que pode alterar a qualidade do produto e promover uma ação corrosiva que antes, com o uso do petrodiesel, era praticamente inexistente²⁰. Com todo o avanço tecnológico na produção do biodiesel, surge a necessidade de realizar cada vez mais estudos detalhados acerca da sua utilização. Nesse sentido, alguns pesquisadores avaliam a possibilidade do estudo eletroquímico da corrosão causada pelo uso de biodiesel e das suas misturas ao petrodiesel. As medidas eletroquímicas são muito trabalhosas porque o grande desafio nesta área consiste no fato destes combustíveis serem maus condutores elétricos e, geralmente com grande impedância²⁰.

Em sua revisão, Ambrozin, Kuri e Monteiro²⁰ afirmaram que até o momento, os estudos sobre a corrosão indicaram que aços inoxidáveis e alumínio são metais compatíveis com biodiesel, enquanto que bronze, latão, cobre, zinco, estanho, chumbo, níquel e ferro são incompatíveis, pois promovem a degradação do biodiesel, conseqüentemente aumentam sua ação corrosiva²⁰. Além disso, a ação corrosiva do biodiesel está relacionada ao grau de instauração, quantidade de metanol e água presentes, e também associada a degradação microbiana de forma semelhante ao diesel²⁰.

Dantas *et al.*⁴³ afirmam que os principais fatores responsáveis pelos processos oxidativos do biodiesel são a presença de oxigênio, traços de metais, alta temperatura e a quantidade de ácidos graxos insaturados. Os autores destacam que a espectrometria de UV-VIS é uma técnica que permite o monitoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que a

intensidade das bandas de absorção em 232 e 272 nm correspondem a essa degradação.

Wang, Jenkins e Ren ^{25, 26} utilizaram uma técnica que envolve a utilização de um feixe de fios como eletrodos para monitorar a corrente em um processo corrosivo (WBA, *wire beam electrode*). Foi criada uma condição de interface água/biodiesel sobre o feixe de eletrodos e a corrente nesse sistema foi monitorada. Essa interface simula a condição em que ocorre a condensação de água, por exemplo, em tanques de armazenamento. Os pesquisadores ^{25, 26} verificaram que na interface água/biodiesel existe um comportamento predominantemente catódico, enquanto que ao se afastar dessa interface na direção do interior da gota de água a corrente é anódica.

Díaz-Ballote *et al.* ²⁴, utilizando testes eletroquímicos com biodiesel etílico e alumínio, observaram que o processo de corrosão do alumínio em biodiesel segue um comportamento semelhante ao encontrado quando o alumínio é exposto a uma solução aquosa etanólica ou alcalina. A densidade de corrente de corrosão e a mudança no potencial de corrosão são função da pureza do biodiesel. Os resultados das curvas de polarização e dados de impedância eletroquímica foram fortemente influenciados pela queda ôhmica no eletrólito. Os dados eletroquímicos podem ser utilizados como indicador quantitativo da qualidade do biodiesel ²⁴.

Ambrozin, Kuri e Monteiro ²⁰ ressaltaram que o desenvolvimento de técnicas que permitam a avaliação de processos de corrosão em meios de baixa condutividade, como é o caso do biodiesel, é um campo bastante desafiador na área de corrosão metálica. Dentre algumas técnicas eletroquímicas que podem ser propostas, a mais promissora é a de espectroscopia de impedância eletroquímica ²⁰. A interpretação dos resultados não é trivial e para a realização do ensaio é necessário o uso de equipamentos, eletrodos e células apropriadas ou microeletrodos e potenciostatos com capacidade de medir corrente muito baixa, da ordem de pA.

Publicações abordando o estudo eletroquímico da corrosão de materiais em meio de biodiesel (B100) e prováveis processos de eletrodos são muito raras e as poucas que existem algumas vezes são discrepantes. Esta é uma nova área de pesquisa e o desenvolvimento do trabalho nesta etapa inicial é muito difícil principalmente pela falta de parâmetros de comparação.

Particularmente é muito importante investigar os processos corrosivos que ocorrem em partes metálicas que permanecem em contato com o combustível, por exemplo, partes dos motores, bombas injetoras, tanques de armazenamento e transporte etc.. Como dito anteriormente, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é a técnica mais promissora no estudo de sistemas de baixa condutividade elétrica, porém a interpretação dos resultados é muito complicada.

II.4 Técnicas eletroquímicas promissoras para estudo em meio de biodiesel sem adição de eletrólito de suporte

Espectroscopia de impedância eletroquímica: os termos “resistência” e “impedância” denotam uma oposição ao fluxo de elétrons ou corrente. Em circuitos de corrente direta (DC) somente resistores produzem este efeito, enquanto que em circuitos de corrente alternada (AC) dois outros elementos de circuito, capacitores e indutores, impedem o fluxo de elétrons. Impedância eletroquímica para um circuito simples de um processo de transferência de carga sem complicações de transporte de massa e considerando a resistência do eletrólito (R_1) é expressa como um número complexo ⁴⁴, por exemplo, Equação 1. As resistências compõem a parte real e a combinação da capacitância e da indutância a componente imaginária. A impedância total do circuito é a oposição combinada de todos os resistores, capacitores e indutores ao fluxo de elétrons.

$$Z_T = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_{dl}^2} - j \frac{\omega R_2^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_2^2 C_{dl}^2} \quad \text{Equação 1}$$

À oposição de capacitores e indutores ao fluxo de corrente é dado o nome de reatância, simbolizado por X e medido em ohms. O símbolo caracterizado da reatância capacitiva é XC e da reatância indutiva é XL. Capacitores e indutores afetam não somente a magnitude de uma corrente alternada, mas também as características que dependem do tempo ou fase. Quando algumas das oposições ao fluxo de corrente vêm da reatância

capacitiva o circuito é dito amplamente capacitivo levando a um ângulo de fase aproximadamente -90 graus. Quando algumas das oposições ao fluxo de corrente vêm da reatância indutiva o circuito é dito ser amplamente indutivo. Quanto mais indutivo for um circuito, mais o ângulo de fase se aproxima de $+90$ graus. Maiores informações sobre espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser encontradas na literatura ⁴⁴⁻⁴⁷.

Análise do ruído eletroquímico: é uma técnica relativamente nova que encontra grande aplicação no monitoramento da corrosão, estudo de corrosão localizada e generalizada, corrosão microbiológica e na avaliação de revestimentos aplicados sobre superfícies metálicas ⁴⁸⁻⁵¹. ENA é considerada uma técnica alternativa a EIS e a outras técnicas eletroquímicas aplicadas ao estudo da corrosão devido ao baixo custo do equipamento, que consiste de um amperímetro de resistência zero (ZRA) e um voltímetro digital ⁵². Outra vantagem é não precisar de aplicação de sinal externo para coletar os dados experimentais, por isso é uma técnica eletroquímica não destrutiva.

O tratamento dos dados pode ser feito no domínio do tempo ou da frequência ⁴⁸⁻⁵⁵.

Análise no domínio do tempo: a razão entre o desvio padrão da média de potencial e o desvio padrão da média de corrente fornece o valor da resistência de ruído, R_n . Em princípio alguns autores sugerem que esse valor se aproxima do valor da resistência de polarização. Essa análise pode prosseguir determinando a variância, a raiz quadrática média (a raiz quadrada do valor médio do quadrado do potencial ou da corrente sem a subtração da média). O *Skewness* é uma quantidade adimensional e corresponde à medida da simetria da distribuição, i.e., um valor zero informa que a distribuição é simétrica ao redor da média e valores positivos ou negativos informam que há uma cauda na distribuição para a direção positiva ou negativa. Esse valor apresenta um desvio padrão relativamente alto, de modo que se deve tomar cuidado para interpretar esses resultados. Pode ser determinado a *Kurtosis* que indica a forma da distribuição comparada com a distribuição normal, e também é adimensional. No caso de um valor de *Kurtosis* igual a zero significa que a forma da distribuição é similar a uma distribuição normal, sem provar que é realmente normal. Uma distribuição mais aguda fornece um valor de *Kurtosis*

positivo e uma distribuição mais achatada fornece um valor de *Kurtosis* negativo.

Análise no domínio da frequência: essa análise pode ser feita no domínio da frequência, eliminando a tendência DC dos dados experimentais aplicando um dos tratamentos (filtros) às curvas obtidas. No presente caso foi utilizado um polinômio de terceiro grau. Quando se combinam sinais não correlacionados, se adiciona potenciais a ambos os sinais; de forma similar quando se analisa as frequências presentes em um sinal complexo divide-se a potência entre as várias frequências. O gráfico da potência presente em função da frequência é conhecido como espectro de potência. O eixo y tem unidade de V^2/Hz ou A^2/Hz e o x tem unidade de Hz. É possível separar os sinais em um número de bandas de frequências em pequenas regiões e fazer um gráfico da potência naquela região de frequências. Fazendo isso, a escala de y dependerá da largura das bandas de frequência usadas. Agora dividindo a potência pela largura da banda de frequência teremos o espectro de densidade de frequência, PSD, que terá as mesmas unidades já mencionadas acima. É comum também representar gráficos na forma da raiz quadrada, ou seja, em unidade de $V/Hz^{1/2}$ ou $A/Hz^{1/2}$. Normalmente podem ser usados dois métodos para determinar o espectro de potência: transformada rápida de Fourier (FFT) e o método da entropia máxima (MEM). No presente trabalho foi utilizado o método de FFT. Uma vez tendo os espectros de potência do ruído de potencial e de corrente em função da frequência pode-se dividir o de potencial em cada frequência pelo de corrente em cada frequência para obter o espectro de impedância. Se tomada a raiz quadrada tem-se a impedância de ruído eletroquímico, Z_n ou resistência do espectro de ruído R_{sn} . Extrapolando o valor de R_{sn} para frequências tendendo a zero tem-se o valor de R_{sn}^0 , ($R_{sn}^0 = \lim_{f \rightarrow 0} R_{sn}(f)$). Porém, em geral utiliza-se a média dos pontos nas últimas 10 frequências. Geralmente, os valores de módulo de impedância eletroquímica, $|Z|$, resistência de polarização, R_p obtidos da polarização linear, R_n e R_{sn}^0 podem ser comparados para discussão preliminar dos resultados obtidos com estas 3 técnicas.

Os valores de E_{PSD} , I_{PSD} e R_{sn} são dependentes da frequência conforme mostrado nas Equações 2 a 4:

$$\log E_{PSD} = A_E + S_E \log f \quad \text{Equação 2}$$

$$\log I_{PSD} = A_I + S_I \log f \quad \text{Equação 3}$$

$$\log R_{sn} = A_{Rsn} + S_{Rsn} \log f \quad \text{Equação 4}$$

E considerando a definição de R_{sn} (Equação 5):

$$R_{sn} = \left[\frac{E_{PSD}(f)}{I_{PSD}(f)} \right]^{0.5} \quad \text{Equação 5}$$

Tem-se que (Equação 6):

$$S_{Rsn} = 0.5(S_E - S_I) = S_Z, \quad \text{Equação 6}$$

Sendo que S_{Rsn} e S_Z são os coeficientes angulares do espectro de ruído e do gráfico de Bode ⁵⁰. Por exemplo, para um sistema que tem uma impedância capacitiva no intervalo de medida do ruído S_{Rsn} terá valor -1 e logo se espera um $S_I = 0$ e $S_E = -2$; para processo com corrosão generalizada tem-se altos valores de coeficiente angular dos gráficos PSD, por exemplo, $S_I = -2$ e para corrosão localizada um $S_I = -1$. Um valor de -1,5 poderia sugerir uma corrosão mista (generalizada + localizada). Outros parâmetros podem ser usados para fornecer mais informações ou auxiliar na distinção do mecanismo do processo de corrosão. Também é verdade que num meio muito resistivo como o biodiesel deve-se tomar cuidado na análise do ruído porque tem uma influência da resistência do meio.

III. Objetivos

É indiscutível a maior corrosividade do biodiesel em relação ao petrodiesel e na literatura praticamente não há relatos sobre processos eletroquímicos que ocorrem em ligas metálicas e metais que permanecem em contato com este biocombustível.

Devido à contínua utilização e crescimento no consumo de biodiesel e principalmente devido à falta de conhecimento sobre as consequências da exposição prolongada dessas ligas metálicas e metais a este biocombustível, os principais objetivos dessa tese foram:

- Buscar as melhores condições de obtenção dos dados eletroquímicos para avaliação da corrosividade do biodiesel (meio de alta resistência elétrica) variando: geometria e arranjo físico das células comuns de três eletrodos; diferentes tipos e arranjos de eletrodos de trabalho e de referência; modo de operação e uso de filtros de linha e do potenciostato/analizador de frequência para evitar ruído na região de baixas frequências; montagem de células para estudos de ruído eletroquímico (ENA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).
- Utilizando técnicas eletroquímicas (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS e Análise do Ruído Eletroquímico - ENA), estudar a resposta eletroquímica e se possível a corrosão causada pelo biodiesel aos seguintes materiais: aço carbono SAE1020, cobre, latão e zinco que estão presentes em tanques de armazenamento, no circuito dos combustíveis e em motores de veículos que utilizam o biodiesel. Realizar o mesmo tipo de estudo utilizando eletrodos de carbono vítreo, eliminando assim a influência de metais nos processos envolvidos.
- Avaliar a corrosividade do biodiesel em função do tempo e do seu estado de degradação/oxidação causado pela oxidação natural e forçada por fluxo de oxigênio e tratamentos a temperaturas elevadas (110 e 170 °C).

IV. Parte experimental

IV.1 Materiais

IV.1.1 Biodiesel

Foram utilizados 2 tipos de biodiesel: um produzido a partir de sebo animal (fornecido por uma usina do Grupo Bertin – Lins/SP); e outro produzido a partir de óleo de soja e metanol, usando hidróxido de sódio como catalisador. Este biocombustível foi sintetizado e analisado em parceria com o CEMPEQC do Instituto de Química – UNESP, que possui laboratórios acreditados pela Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro – CGCRE/INMETRO. O resultado das análises desse biodiesel produzido é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas do biodiesel sintetizado.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	BIODIESEL
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3.0-6.0	4.35
Ponto de fulgor, mín.	°C	100.0	173
Teor de éster, mín.	% massa	96.5	92.8
Resíduo de carbono	% massa	0.050	0.0
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	-5
Glicerol livre, máx.	% massa	0.02	0.0
Glicerol total, máx.	% massa	0.25	0.07
Monoacilglicerol	% massa	Anotar	0.044
Diacilglicerol	% massa	Anotar	0.409
Triacilglicerol	% massa	Anotar	0.0

Além da utilização do biodiesel sem degradação intencional, conforme sintetizado em laboratório, também foi utilizado biodiesel em diferentes níveis de degradação. Nestes casos, o biodiesel foi degradado por 1, 2, 3 ou 6 horas a 110 °C borbulhando ar. A escolha pela temperatura de 110 °C foi feita com base na Resolução da ANP¹⁰ que define um teste de estabilidade oxidativa no qual o biodiesel é submetido a essa temperatura durante 6 horas com

borbulhamento de ar. Alternativamente o biodiesel também foi degradado por 3 horas a 170 °C com borbulhamento de ar.

IV.1.2 Materiais utilizados como eletrodos de trabalho

A Tabela 2 apresenta os materiais utilizados como eletrodos de trabalho, informações e forma dos mesmos.

Tabela 2: Eletrodos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho.

Eletrodos	Informações adicionais	Forma
Platina	Alfa Aesar - 99,95%	Microeletrodos, d = 76 µm
Ferro	Alfa Aesar - 99,9%	Microeletrodos, d = 160 µm
Alumínio	Liga AA6063T5 - ABNT/NBR-6835	Placas, 2 x 3 x 0,1 cm
Carbono vítreo	SPI-Glas™ 22 Grade (3000 °C)	Placas, 2.5 x 2.5 cm
Aço carbono	SAE 1020	Placas, 3 x 3 x 0,4 cm
Cobre eletrolítico	99,8%	Placas, 3 x 2,5 x 0,1 cm
Latão	Comercial	Placas, 2 x 2 x 0,05 cm
Zinco	99,8%	Placas, 2.5 x 1.5 x 0,05 cm

Em medidas de ENA foi utilizado o eletrodo de tungstênio/óxidos de tungstênio, conhecido por ser sensível a mudança de pH em meio aquoso⁵⁶⁻⁵⁹, como referência em meio de biodiesel. Fios de tungstênio/óxidos de tungstênio foram preparados pela oxidação de fios de tungstênio (300 µm de diâmetro, Alfa Aesar, 99,95%) em meio de HNO₃ concentrado por 17 horas e em seguida lavados com água destilada⁵⁹.

IV.1.3 Resistores

Resistores de 10⁶, 10⁷, 10⁸, 10⁹, 10¹⁰ e 10¹¹ Ω da marca KEITHLEY INSTRUMENTS, INC, modelos 6033-6, 6033-7, 6033-8, 6033-9, 6033-10 e 6033-11 foram utilizados para avaliar a resposta do potenciostato por meio de medidas de EIS.

IV.1.4 Dummy cell

A *dummy cell* de alta impedância do grupo de pesquisa dos Prof. Dr. Lorenzo Fedrizzi e Prof. Dr. Francesco Andreatta da Universidade de Udine – Itália, mostrada na Figura 3, foi utilizada nos testes de avaliação do potenciostato.

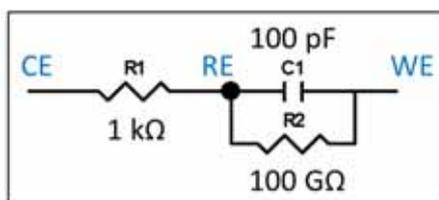


Figura 3: *Dummy cell* utilizada para o teste do potenciostato, onde CE, RE e WE indicam as conexões dos cabos referentes aos eletrodos auxiliar, de referência e de trabalho, respectivamente.

IV.1.5 Células eletroquímicas

Para os diferentes ensaios eletroquímicos foram utilizadas as células eletroquímicas mostradas nas Figuras 4 a 6.

A célula de condutividade mostrada na Figura 4 foi utilizada nas medidas de EIS de teste do potenciostato. A célula foi utilizada ao ar para se conhecer impedância da célula vazia (*empty cell impedance*); imersa em biodiesel produzido a partir de sebo e biodiesel produzido a partir de óleo de soja para conhecer a impedância destes meios. Estes experimentos foram feitos como teste do potenciostato nas medidas de EIS em meios de baixa condutividade elétrica.



Figura 4: Célula de condutividade da marca CRISON, constante de célula igual a $0,09 \text{ cm}^{-1}$, utilizada nas medidas de teste de potenciostato usando biodiesel produzido a partir de sebo animal e a partir de óleo de soja.

A célula eletroquímica mostrada na Figura 5 foi construída de maneira a aproximar 2 microeletrodos frente a frente imersos em biodiesel produzido com sebo animal para avaliar a resposta do potenciostato em medidas de EIS de sistemas com elevada impedância.



Figura 5: Célula eletroquímica para posicionar 2 eletrodos frente a frente, usada nas medidas de teste de potenciostato usando biodiesel produzido a com sebo animal.

A célula eletroquímica mostrada na Figura 6 foi construída para posicionar 2 eletrodos na forma de placas de modo paralelo. Os eletrodos são pressionados um contra o outro utilizando uma membrana porosa de tecido-não-tecido (TNT) ou um *O-ring* como separador. O biodiesel fica retido na membrana ou no interior do *O-ring* e em contato com os eletrodos. Essa montagem de célula foi utilizada nas medidas de EIS. Além dos 2 eletrodos de trabalho, nas medidas de ENA também foi inserido o eletrodo de referência (na forma de fio tungstênio/óxidos de tungstênio) na célula, posicionado entre os eletrodos de trabalho. Foram utilizadas 2 membranas porosas para impedir o curto-circuito entre os eletrodos de trabalho e o eletrodo de referência. Estes sistemas foram utilizados para medir a resposta eletroquímica do conjunto biodiesel/eletrodos de trabalho.



Figura 6: Célula eletroquímica com 2 eletrodos em formato de placas separados entre si por uma membrana porosa de tecido-não-tecido (TNT) ou por *O-rings*, usada nas medidas de EIS e ENA em biodiesel produzido a partir de óleo de soja.

IV.2 Equipamentos

IV.2.1 Potenciostatos

Nas medidas eletroquímicas foram utilizados 2 potenciostatos da marca GAMRY INSTRUMENTS, modelo FAS2 FEMTOSTAT e modelo REFERENCE 600, que possuem capacidade para ler baixa corrente com precisão de 10^{-12} A.

IV.2.2 Espectrômetro Infravermelho

Para caracterização do filme de biodiesel presente na superfície dos eletrodos foi utilizado um Espectrômetro com Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) da marca SHIMADZU modelo FTIR-8300, presente no Departamento de Bioquímica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara-SP (Responáveis: Prof. Dr. Eduardo Maffud Cilli, Prof. Dr. Reinaldo Marchetto e Prof. Dr. Saulo Santesso Garrido).

IV.2.3 Microscópio

Foram feitas micrografias e microanálises utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) da marca CARL ZEISS, modelo EVO 40 com Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDXS) da marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo INCA X-ACT. Estes estudos foram

realizados durante o estágio na Itália, no grupo de pesquisa dos Prof. Dr. Lorenzo Fedrizzi e Prof. Dr. Francesco Andreatta da Universidade de Udine – Itália.

IV.2.4 Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas

Para analisar o biodiesel foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso (GC) da marca SHIMADZU, modelo GC-17A acoplado ao Espectrômetro de Massas (MS) da marca SHIMADZU, modelo QP5050A. Esta análise foi realizada pelo CEMPEQC do Instituto de Química – UNESP.

IV.3 Procedimento experimental

A proposta de estudo de processos eletroquímicos em meio de biodiesel é mundialmente recente e vários requisitos e cuidados devem ser considerados. É indispensável considerar que o biodiesel é hidrofóbico, conduz mal a eletricidade e é mais viscoso do que a água. Desse modo, eletrodos aquosos não devem ser utilizados em biodiesel (por exemplo, Ag|AgCl e calomelano); o potenciostato deve ser capaz de ler precisamente valores de corrente muito baixa (interferentes podem facilmente mascarar os resultados) e células eletroquímicas devem ser especialmente projetadas.

Pensando nisso foram utilizados potenciostatos com capacidade de medir valores de correntes da ordem de 10^{-12} A, ligado à rede elétrica estabilizada com isolador galvânico e todos os experimentos foram realizados dentro de gaiola de Faraday para impedir ou minimizar interferências externas. Além disso, diversas células eletroquímicas foram utilizadas com a finalidade de encontrar a forma mais adequada para os experimentos com biodiesel.

As premissas de causalidade, linearidade e estabilidade para a obtenção de resultados confiáveis de EIS foram atendidas⁴⁴⁻⁴⁷ em praticamente todos os experimentos realizados até no mínimo 0,1 Hz. Em alguns casos a condição de não linearidade foi intencionalmente imposta e uma discussão específica será apresentada.

Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando biodiesel sintetizado em laboratório sem intencional degradação, biodiesel degradado

por 1, 2, 3 ou 6 horas a 110 °C com borbulhamento de ar e biodiesel degradado por 3 horas a 170 °C com borbulhamento de ar. A temperatura de 110 °C e o período de até 6 horas foi escolhido em referência ao teste de estabilidade à oxidação de biodiesel estabelecido pela Resolução ANP n. 14 de 11 de maio de 2012¹⁰; enquanto que a temperatura de 170 °C e o período de 3 horas foi escolhido neste trabalho como alternativa de degradação do biodiesel.

Na maior parte dos experimentos de impedância eletroquímica foi utilizada a condição de 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC, registrando 12 pontos por década de frequência no intervalo de 300 kHz a 10 mHz. Em alguns casos essas condições foram alteradas e a descrição detalhada é apresentada junto ao resultado obtido.

V. Resultados e discussão

V.1 Testes preliminares

A Figura 7 mostra o formato geral de um gráfico de contorno de precisão⁶⁰, onde o potenciostato tem capacidade de realizar medidas precisas de impedância eletroquímica.

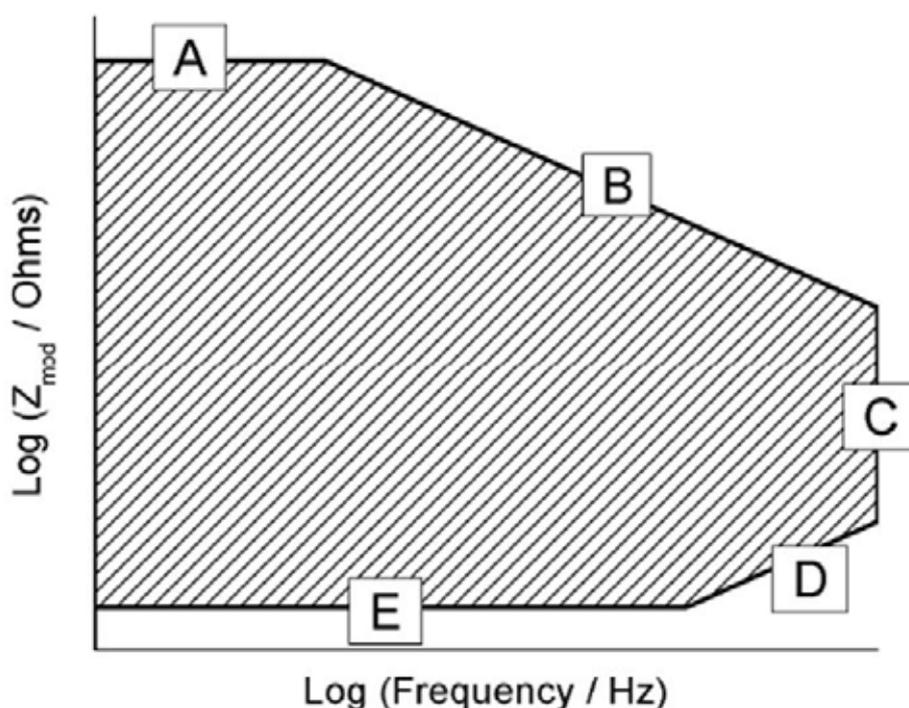


Figura 7: Formato geral do gráfico de contorno de precisão, onde o limite A indica a máxima impedância mensurável; B indica a capacitância mínima mensurável; C indica a frequência máxima mensurável; D indica a região de impedância mínima mensurável em alta frequência; e E indica a menor impedância mensurável (fonte: GAMRY INSTRUMENTS. **Accuracy contour plots:** measurement and discussion. Warminster, 2012. Technical note⁶⁰).

O limite A indica a máxima impedância mensurável; B indica a capacitância mínima mensurável; C indica a frequência máxima mensurável; D indica a região de baixa impedância em alta frequência; e E indica a menor impedância mensurável⁶⁰.

A Figura 8 mostra os limites do potenciostato que foi utilizado nos ensaios de impedância eletroquímica (GAMRY REFERENCE 600).

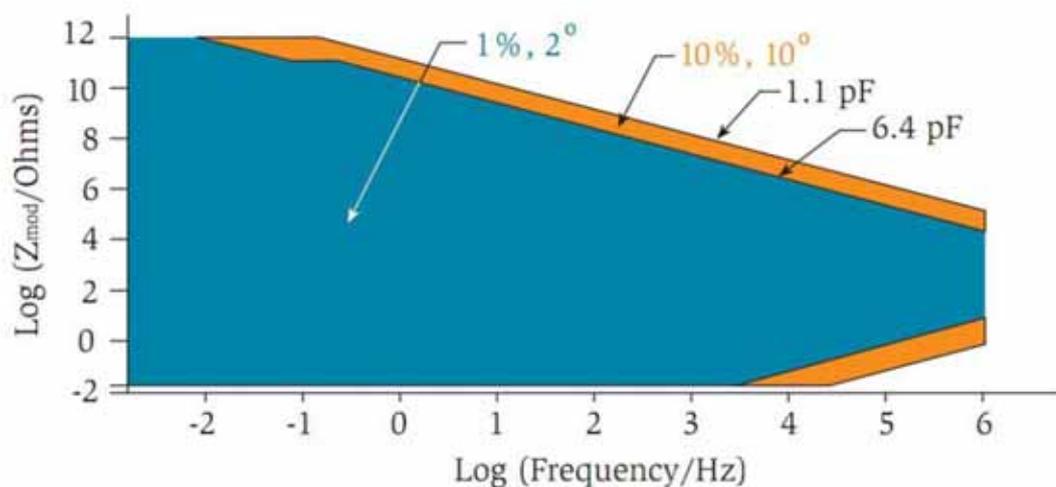


Figura 8: Gráfico de contorno de precisão, onde a máxima impedância mensurável é de $10^{12} \Omega$; a capacitância mínima mensurável é de 6,4 – 1,1 pF; a frequência máxima mensurável é de 1 MHz; a região de baixa impedância em alta frequência é de aproximadamente 10^1 em 1 MHz e 10^{-2} em 5 mHz; e a menor impedância mensurável é de $10^{-2} \Omega$ (fonte: GAMRY INSTRUMENTS. **Accuracy contour plots:** measurement and discussion. Warminster, 2012. Technical note ⁶⁰).

Observe que a máxima impedância mensurável é de $10^{12} \Omega$; a capacitância mínima mensurável é de 6,4 – 1,1 pF; a frequência máxima mensurável é de 1 MHz; a região de baixa impedância em alta frequência é de aproximadamente 10^1 em 1 MHz e 10^{-2} em 5 mHz; e a menor impedância mensurável é de $10^{-2} \Omega$ ⁶⁰.

O diagrama de contorno indica somente as regiões onde o desvio máximo é de 10%, ou seja, o diagrama de contorno mostrado na Figura 8 não é capaz de mostrar o valor máximo de impedância que o instrumento mede com desvio superior a 10%. A máxima impedância do potenciostato pode ser determinada por meio de medida de EIS com os terminais abertos (sem conexões, separados à máxima distância possível com ângulo de 180 graus) e com os terminais do potenciostato conectados em curto-circuito. Os 2 experimentos devem ser realizados com extremo cuidado exatamente conforme recomendação do fabricante ⁶⁰, onde os resultados fornecem os

valores absolutos de limite do aparelho. Com os terminais abertos foi feita uma medida de EIS potencioestática utilizando 50 mV (rms) de amplitude de potencial AC, enquanto que com o terminais conectados foi feita uma medida de EIS galvanostática utilizando amplitude de corrente AC de 300 mA (rms), ambos os experimentos foram feitos utilizando o cabo padrão do potencioestado de 60 cm de comprimento, e os resultados são mostrados na Figura 9⁶⁰.

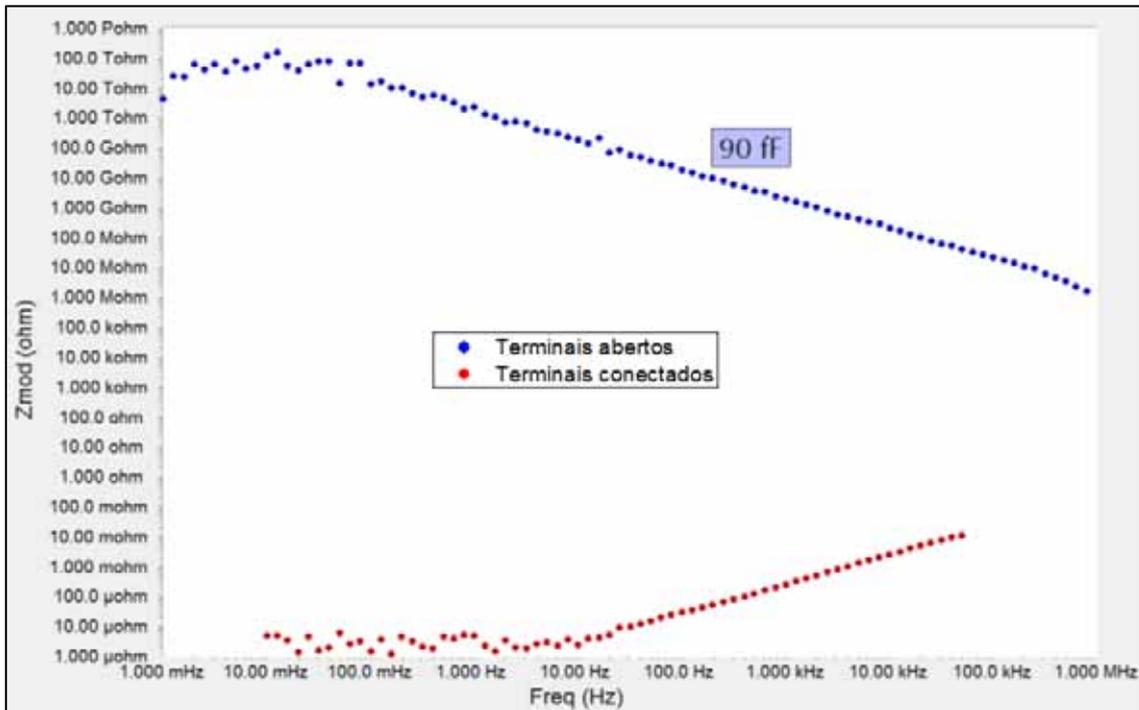


Figura 9: Gráfico do tipo Bode- $|Z|$ obtido com os terminais do potencioestado aberto e com os terminais conectados em curto-circuito, mostrando que a máxima impedância suportada pelo potencioestado é de $10^{13} - 10^{14} \Omega$, o limite mínimo de capacitância é de aproximadamente 90 fF ($90 \times 10^{-15} \text{ F}$), e o limite de mínima impedância é de $10^{-6} - 10^{-5} \Omega$ em frequência abaixo de 10 Hz (fonte: GAMRY INSTRUMENTS. **Accuracy contour plots:** measurement and discussion. Warminster, 2012. Technical note⁶⁰).

Os terminais abertos simulam a condição de impedância infinita e a informação obtida é a de máxima impedância e mínima capacitância mensurável pelo potencioestado. O limite máximo de impedância mostrado na Figura 9 é de aproximadamente 10^{13} a $10^{14} \Omega$, enquanto que o limite mínimo de capacitância é de aproximadamente 90 fF ($90 \times 10^{-15} \text{ F}$)⁶⁰.

Os terminais conectados (em curto-circuito) simulam a condição de impedância tendendo a zero e a informação obtida é a de mínima impedância mensurável pelo potenciostato. Conforme mostrado na Figura 9 o limite de mínima impedância é de aproximadamente 10^{-6} a $10^{-5} \Omega$ em frequência abaixo de 10 Hz, pois acima desta frequência a resposta será dominada por artefatos indutivos⁶⁰.

A Figura 10 mostra os diagramas de impedância do tipo Bode- $|Z|$ obtidos utilizando os resistores de 10^6 até $10^{11} \Omega$ nas medidas de EIS. O intervalo de frequência utilizado foi de 100 kHz até 10 mHz com amplitude de potencial AC de 50 mV (rms).

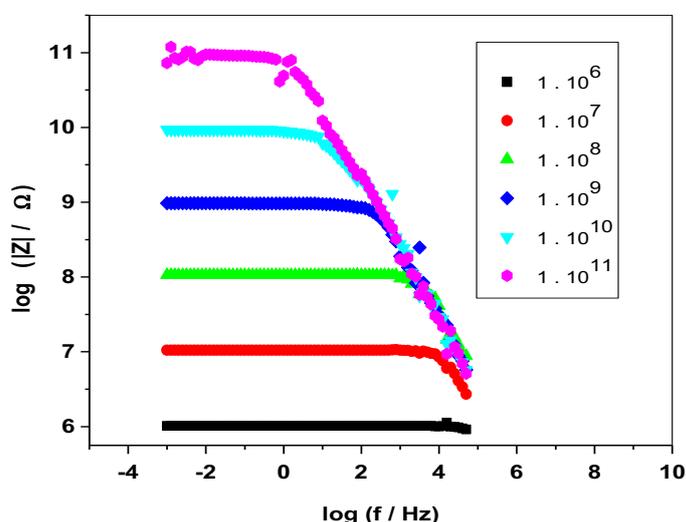


Figura 10: Gráfico do tipo Bode- $|Z|$ obtidos utilizando resistores de 10^6 a $10^{11} \Omega$ e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms).

É possível perceber que o potenciostato foi capaz de medir a impedância com precisão nessas condições. Todos os resultados se ajustaram perfeitamente ao tratamento pelas Transformadas de Kramers-Kronig (KKT)⁶¹.

Como somente resistores não simulam uma célula eletroquímica real, o potenciostato foi testado utilizando uma *dummy cell* de elevada impedância. Embora a *dummy cell* seja um sistema “morto”, ela faz uma simulação simples e bastante próxima de um sistema eletroquímico “real”. Dessa forma, foram feitas medidas de EIS com frequência de 300 kHz a 50 mHz utilizando a

dummy cell com amplitudes de 50 e 200 mV (rms), onde os resultados são mostrados na Figura 11 e 12.

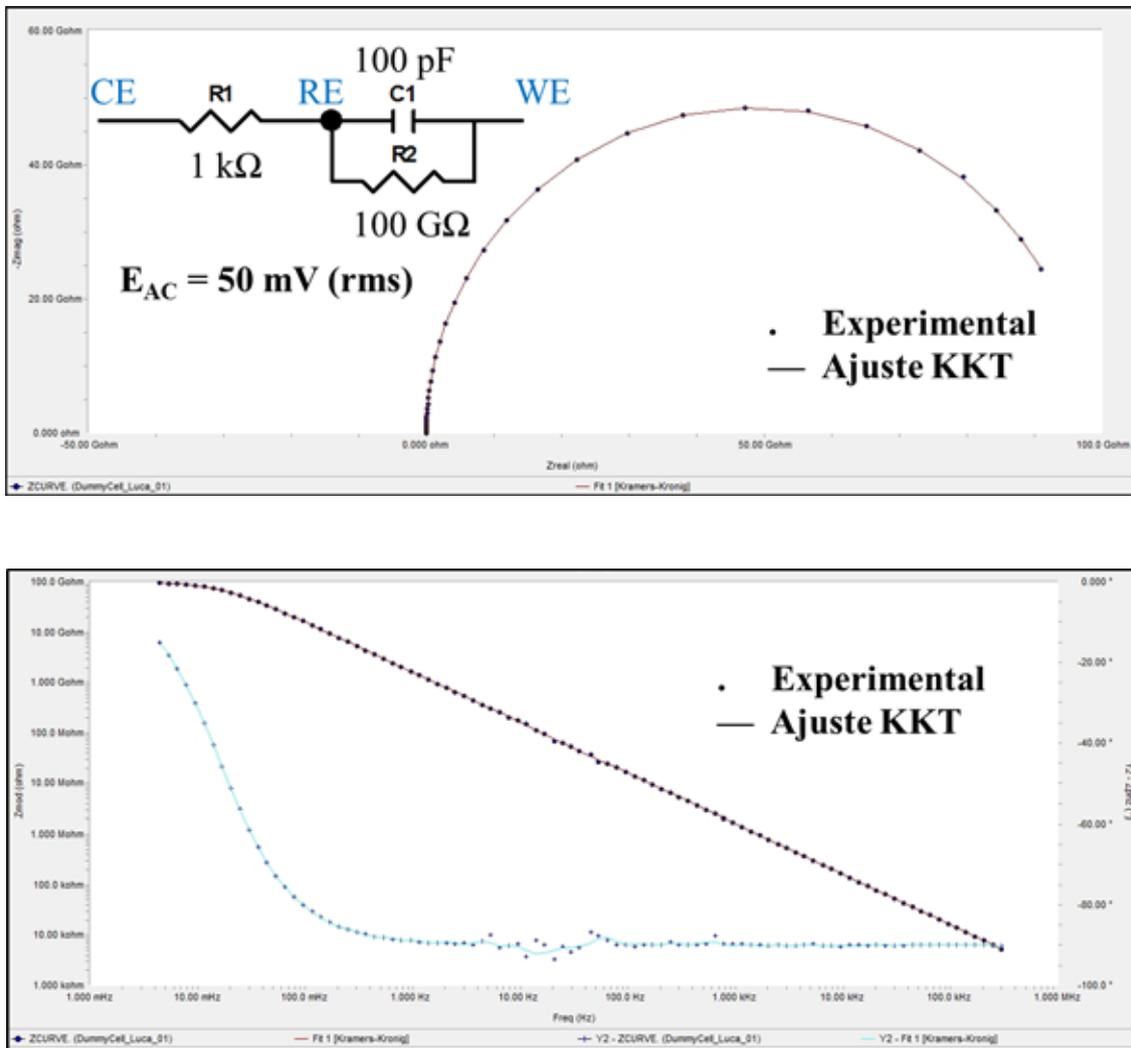


Figura 11: Diagramas de EIS no plano complexo e do tipo Bode (com ajuste pelas Transformadas de Kramers-Kronig – KKT ⁶¹) obtidos utilizando a *dummy cell* de alta impedância, utilizando amplitude de potencial AC de 50 mV (rms).

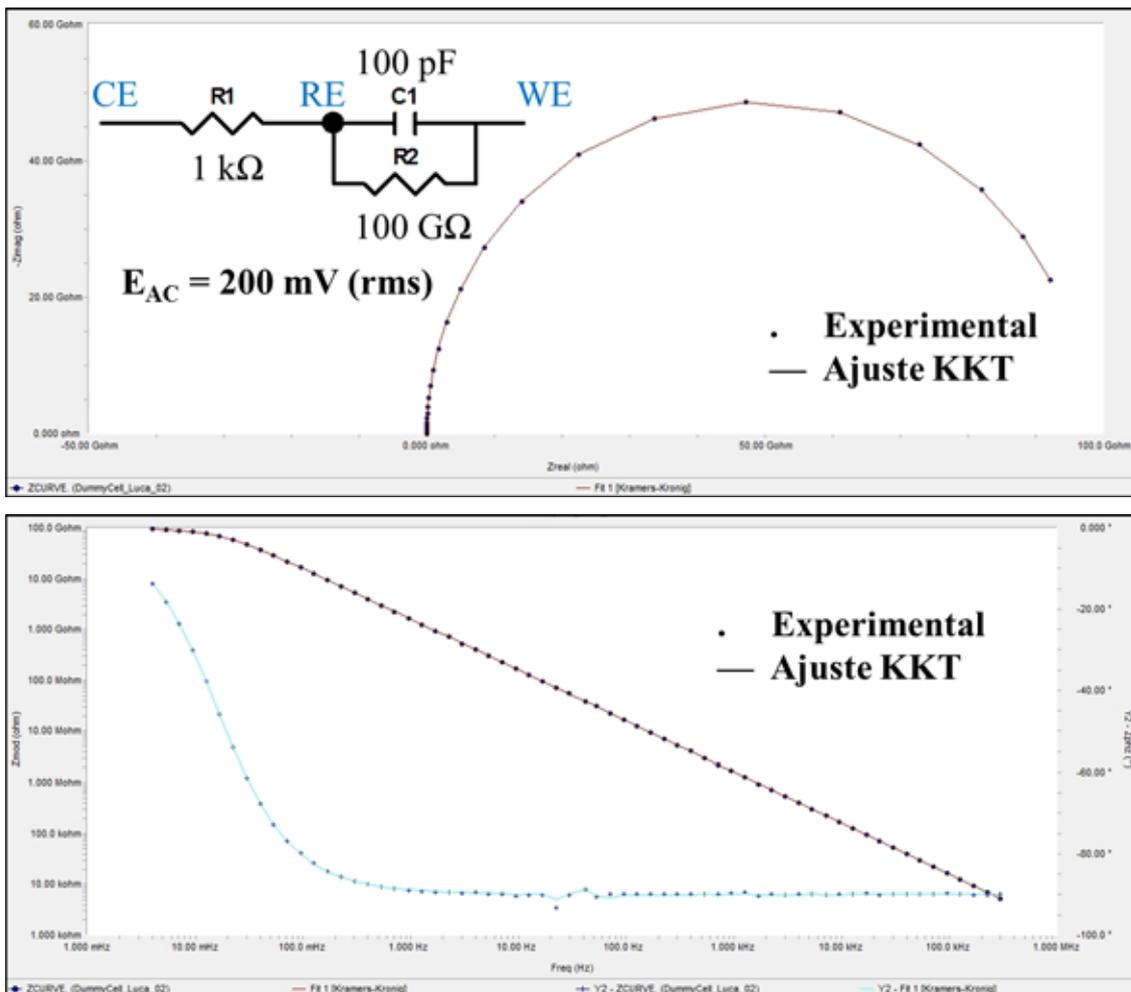


Figura 12: Diagramas de EIS no plano complexo e do tipo Bode (com ajuste pelas Transformadas de Kramers-Kronig – KKT ⁶¹) obtidos utilizando a *dummy cell* de alta impedância, utilizando amplitude de potencial AC de 200 mV (rms).

É possível perceber que existe um ajuste preciso com o tratamento pelas KKT ⁶¹. Com a amplitude menor é possível perceber um pouco de ruído em aproximadamente 2,5 a 20 Hz, que segundo o Gerente de Desenvolvimento de Produtos da Gamry Instruments, Abe Krebs, é devido à baixa razão sinal/ruído, e isso pode ser contornado utilizando amplitude um pouco maior (como o caso de 200 mV (rms)).

Um teste inicial com biodiesel produzido a partir de sebo animal foi realizado com a célula (Figura 13) em que os dois microeletrodos, construídos em nosso laboratório com diâmetro de 76 μm , estavam dispostos frente a frente. A Figura 13 mostra os diagramas de impedância no plano complexo e de Bode obtidos entre 50 kHz a 100 mHz, 10 pontos por década de frequência,

amplitude de 10 mV (rms) e variando a distância dos microeletrodos entre 0,5 mm a 2,5 mm.

Um aspecto importante a ser considerado nos resultados de EIS em sistemas com 2 eletrodos semelhantes (mesmo material e mesma área aparente) é que os dados obtidos da parte real da impedância se referem ao conjunto dos 2 eletrodos, sendo necessário dividir por 2 para se obter a resposta referente a somente um dos eletrodos. Além disso, a capacitância do termo imaginário de impedância será a metade, sendo necessário multiplicar por 2 para se obter a resposta referente a somente um dos eletrodos. Estes tratamentos matemáticos foram feitos para todas as medidas de EIS utilizando o sistema de 2 eletrodos similares.

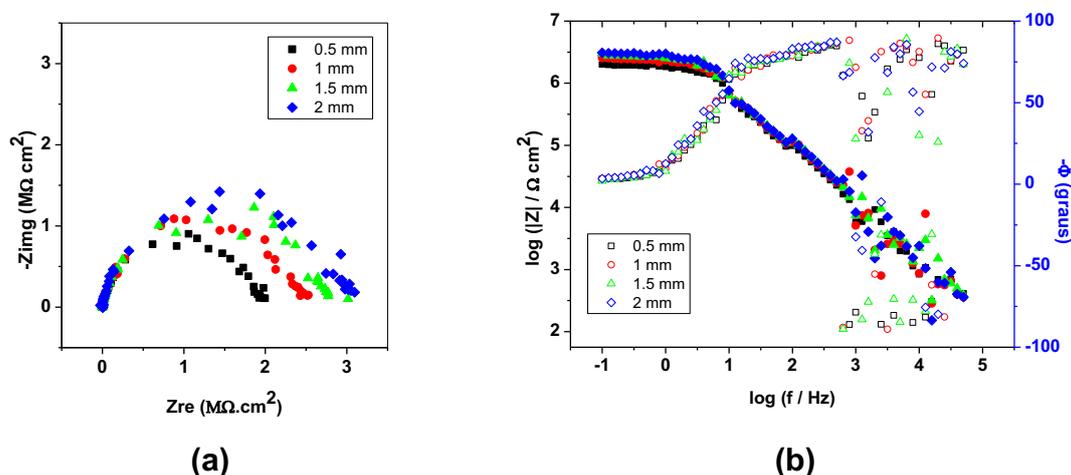


Figura 13: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos para diferentes distâncias entre os microeletrodos de Pt.

Conforme era esperado, a impedância aumenta conforme os microeletrodos ficam mais afastados entre si, e observa-se grande dispersão na região de altas frequências nos gráficos de Bode. Comportamento semelhante foi observado com amplitude de 50 mV (rms). Em função da dificuldade de preparar microeletrodos de distintos materiais (principalmente ligas metálicas, ou materiais não disponíveis na forma de fios), montar a célula com os dois microeletrodos paralelos e colocados precisamente frente a frente, abandonou-se, pelo menos para essa tese, os estudos com esse tipo de célula.

Outro teste realizado foi a medida de impedância do biodiesel produzido a partir de sebo animal utilizando uma célula de condutividade. Essa célula

consiste em 2 placas de platina paralelas dispostas a uma distância entre si de modo que a constante de célula é $k = 0,09 \text{ cm}^{-1}$. A faixa de frequência utilizada nos ensaios de EIS foi de 20 kHz a 10 mHz, registrando 10 pontos por década de frequência e variando a amplitude de potencial AC de 20 a 100 mV (rms) utilizando o potenciostato GAMRY FAS2 FEMTOSTAT. Os resultados são apresentados na Figura 14.

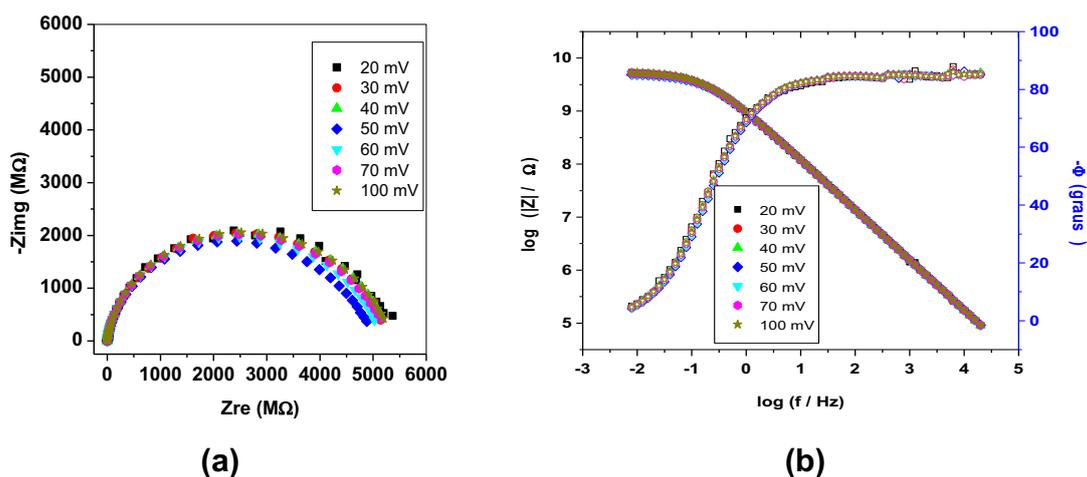


Figura 14: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com a célula de condutividade em meio de biodiesel produzido a partir de sebo animal, utilizando amplitude de potencial AC de 20 a 100 mV (rms) no potenciostato GAMRY FAS2 FEMTOSTAT. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula.

Como pode ser observado, não houve diferença apreciável de impedância ao utilizar vários valores de amplitude de potencial.

De forma semelhante, utilizando a célula de condutividade, foram feitas medidas de EIS em biodiesel produzido a partir de óleo de soja. A Figura 15 mostra os resultados obtidos, onde as medidas de número 1 a 6 iniciaram em frequência de 1 MHz, enquanto que as medidas de números 7 e 8 iniciaram em 300 kHz, e todas as medidas foram feitas até 10 mHz com amplitude de 200 mV (rms) registrando 12 pontos por década de frequência.

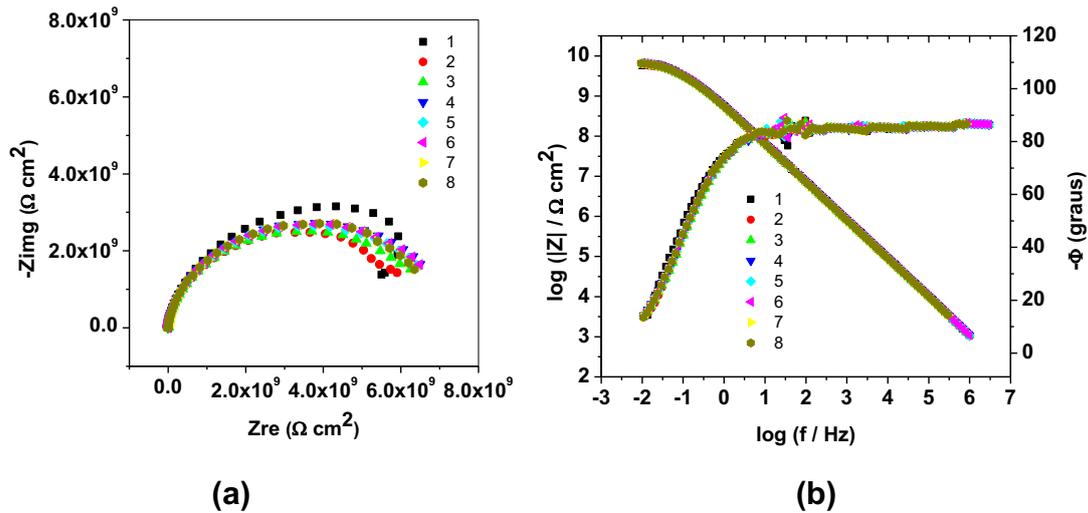


Figura 15: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com a célula de condutividade em meio de biodiesel produzido a partir de óleo de soja, utilizando amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) no potenciostato GAMRY REFERENCE 600. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula.

Novamente os resultados não apresentam diferença apreciável nos valores de impedância, indicando que o sistema possui boa estabilidade e provavelmente se mantém dentro da linearidade.

A Figura 16 mostra a comparação dos resultados de EIS obtidos em diferentes condições com a célula de condutividade. Uma das medidas foi feita com a célula ao ar (*empty cell*) para se conhecer a impedância da célula, enquanto que as outras medidas foram feitas em meio de biodiesel: como preparado, após permanecer na célula por 4 dias, em biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas borbulhando nitrogênio durante o aquecimento, e em biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas borbulhando ar durante o tratamento térmico.

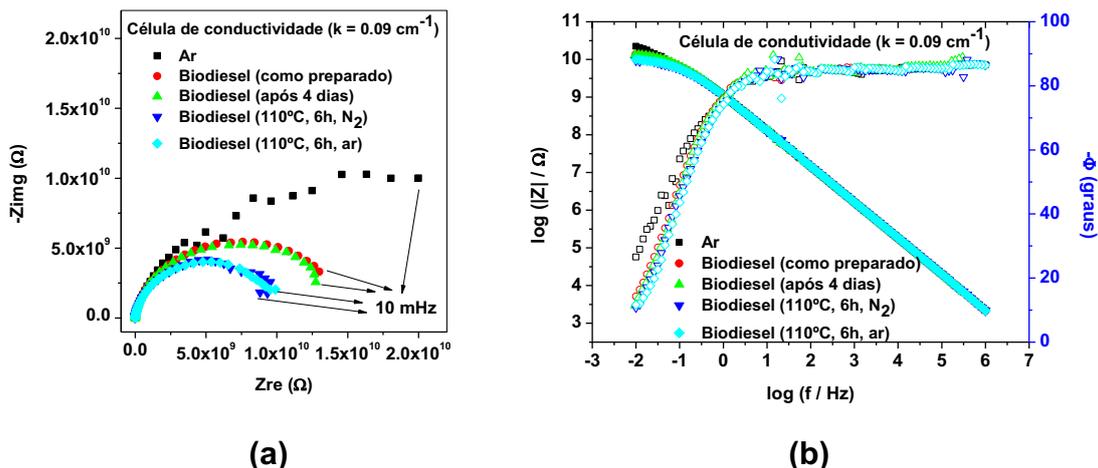


Figura 16: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos com a célula de condutividade: ao ar, em meio de biodiesel produzido a partir de óleo de soja imediatamente após montagem do sistema e após o sistema permanecer montado por 4 dias, em biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas borbulhando N₂ ou ar. As medidas foram realizadas utilizando amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) no potenciostato GAMRY REFERENCE 600.

Por meio do resultado da medida realizada com a célula ao ar (*empty cell*) é possível observar que a impedância da célula é da mesma ordem de grandeza que a impedância do biodiesel nas diversas condições. Segundo o Gerente de Desenvolvimento de Produto da Gamry Instruments, Abe Krebs, isso significa que esta célula de condutividade não é adequada porque a resposta será correspondente a contribuição da célula e do biodiesel. Então há a necessidade de desenvolver uma célula eletroquímica que permita medir majoritariamente a resposta associada ao biodiesel. Ainda segundo Krebs, a região de aproximadamente 20 a 3 Hz apresenta um pouco de ruído devido ao fato do filtro do potenciostato só entrar em funcionamento abaixo de 2,5 Hz. Amplitudes maiores tendem a melhorar a razão sinal/ruído, mas também podem tirar o sistema do regime linear. Dependendo da necessidade, para reduzir ou eliminar esse ruído deve-se realizar um estudo sobre a amplitude de potencial AC mais adequada ao sistema.

Para resolver o problema da impedância da célula, e para poder utilizar outros eletrodos no estudo em meio de biodiesel foi desenvolvida uma célula onde os eletrodos são dispostos mais próximos um do outro. Alguns

pesquisadores já haviam indicado que melhores resultados são obtidos ao utilizar células de 2 eletrodos em meio de baixa condutividade ⁶².

A célula desenvolvida faz com que os eletrodos sejam pressionados um contra o outro, e para separar os eletrodos e impedir o curto circuito foi inserida uma membrana porosa de tecido-não-tecido (TNT) entre eles. A área dos eletrodos foi delimitada por uma fita adesiva com uma janela de abertura e exposição do eletrodo ao biodiesel. A membrana de TNT retém o biodiesel prevenindo vazamentos ao mesmo tempo em que permite o contato “iônico” entre os eletrodos. A Figura 17 ilustra a montagem do eletrodo.

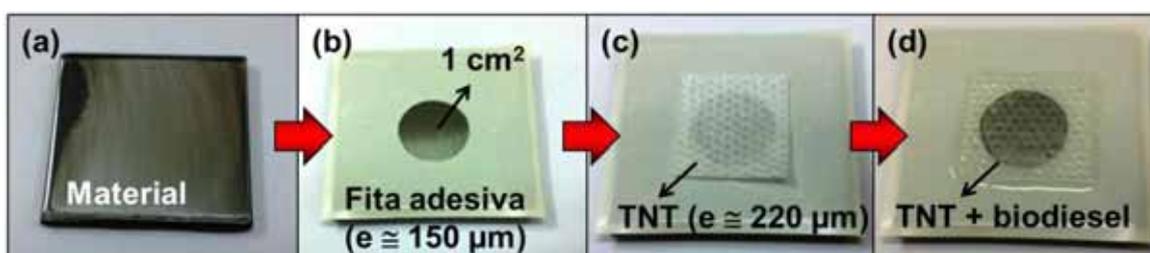


Figura 17: Preparação dos materiais para serem utilizados como eletrodos nas medidas eletroquímicas utilizando a célula eletroquímica desenvolvida.

O material do eletrodo (a) é coberto por uma fita adesiva com uma abertura (b) e em seguida é posicionado o TNT sobre a janela da fita adesiva (c) e, por fim, adicionado 1~2 mL de biodiesel (d). Sobre o eletrodo mostrado em (d) é posicionado outro eletrodo, como o mostrado em (b), feito do mesmo material. A distância entre os eletrodos é de aproximadamente 520 μm e este sistema é mantido dessa forma durante as medidas eletroquímicas utilizando a célula mostrada anteriormente na Figura 6.

Com essa montagem de célula foi feita uma medida de EIS com eletrodos de aço carbono. O intervalo de frequência utilizado foi de 100 kHz a 10 mHz, registrando 12 pontos por década de frequência e aplicando 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC. O resultado é apresentado na Figura 18.

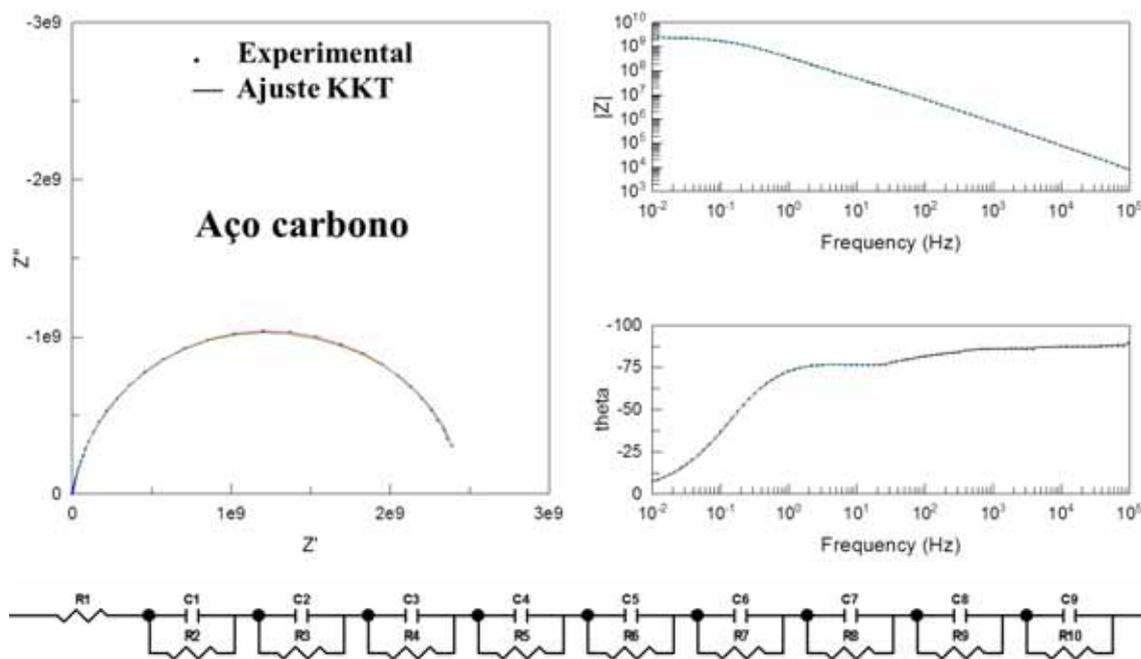


Figura 18: Diagramas de EIS no plano complexo e do tipo Bode obtidos utilizando eletrodos de aço carbono com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms). Foram testadas as premissas de causalidade, linearidade e estabilidade de acordo com Agarwal, Orazem e Garcia-Rubio ⁶³ utilizando o circuito equivalente mostrado.

Os dados apresentados se ajustaram perfeitamente ao circuito equivalente mostrado na mesma figura. Dessa forma é possível afirmar que os dados obtidos obedeceram às premissas de causalidade, linearidade e estabilidade segundo Agarwal, Orazem e Garcia-Rubio ⁶³.

Para obter informação sobre a reprodutibilidade dos dados com esse sistema, foram feitas 5 replicatas de medidas de EIS. A célula não foi desmontada de uma medida para a outra. A Figura 19 mostra os resultados de impedância obtidos com o sistema descrito, utilizando eletrodos de aço carbono. Os dados foram adquiridos com frequência de 100 kHz a 10 mHz, amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) e registrando 12 pontos por década de frequência.

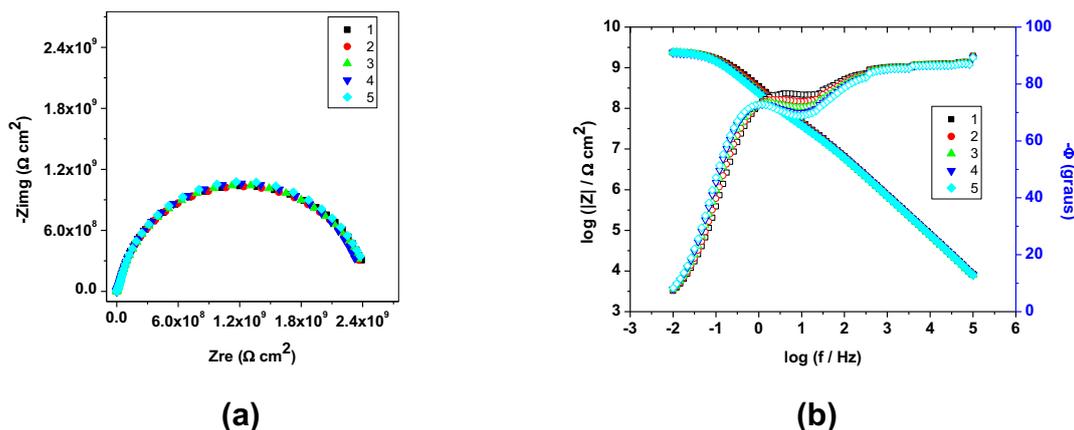


Figura 19: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel com a célula desenvolvida e 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula e usando a membrana de TNT.

É possível observar que os resultados obtidos nas replicatas são praticamente idênticos, indicando que este sistema pode ser utilizado no estudo em meio de biodiesel.

Ao realizar ensaios de EIS com 200 mV (rms) registrados de alta para baixa frequência (por exemplo, 300 kHz \rightarrow 10 mHz) e de baixa para alta frequência (10 mHz \rightarrow 300 kHz) não foram observadas diferenças, reforçando que os dados obtidos obedecem às premissas do ensaio de impedância: causalidade, linearidade e estabilidade do sistema.

Outra montagem de célula foi utilizada, substituindo a membrana porosa por um *O-ring*, mostrada na Figura 20.

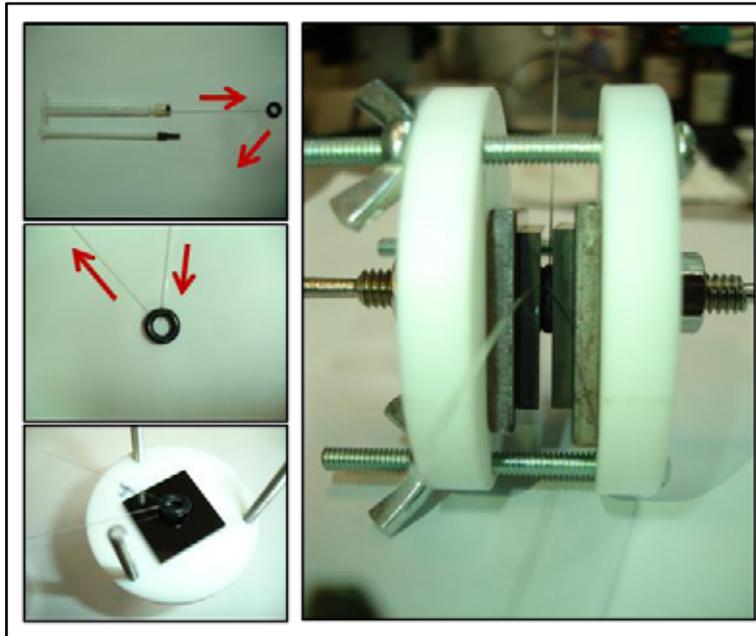


Figura 20: Célula eletroquímica adaptada para pressionar 2 eletrodos em formato de placas separados entre si por um *O-ring*, usada nas medidas de EIS em biodiesel produzido a partir de óleo de soja.

Nesta nova montagem a distância entre os eletrodos passa a ser aproximadamente 2,5 mm, e não há necessidade da utilização da fita adesiva para delimitar a área, nem a membrana de TNT, pois isso passa a ser feito pelo próprio *O-ring*. Além disso, o *O-ring* pode ser transpassado por capilares de forma a permitir uma entrada de biodiesel no interior do *O-ring*, utilizando uma seringa conectada a um capilar, e uma saída do excesso por outro capilar. A melhoria neste caso fica por conta da remoção da membrana porosa, que eventualmente pode inserir uma constante de tempo a mais nas medidas de EIS.

A Figura 21 mostra os resultados de impedância obtidos com o sistema de dois eletrodos e *O-ring*, sem o preenchimento da célula com biodiesel (*empty cell*) utilizando eletrodos de aço. Os dados foram adquiridos com frequência de 1 MHz a 10 mHz, amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) e 12 pontos por década de frequência.

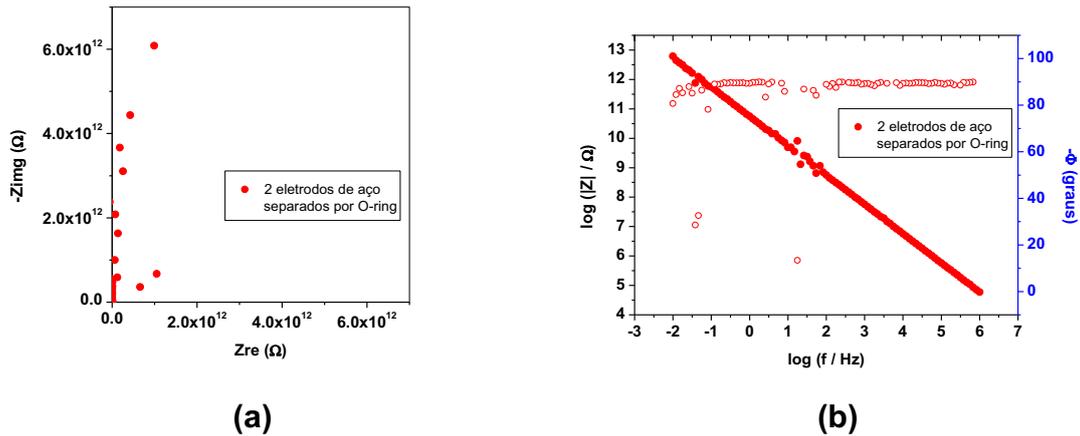


Figura 21: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço ao ar com a célula que utiliza *O-ring* (*empty cell*) e 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC.

A Figura 22 mostra os resultados de impedância obtidos com o sistema de dois eletrodos e *O-ring* com biodiesel utilizando eletrodos de carbono vítreo e adquiridos com frequência de 100 kHz a 10 mHz, amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) e 12 pontos por década de frequência.

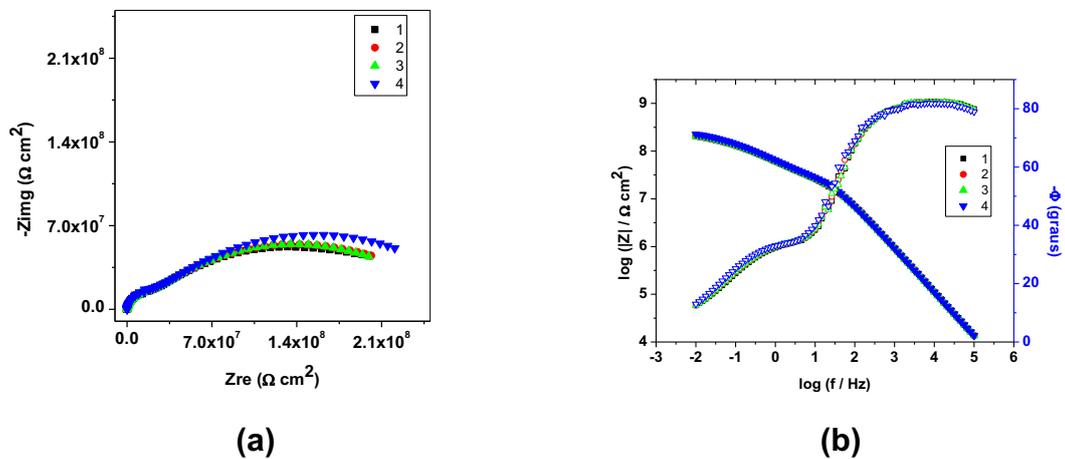


Figura 22: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel com a célula que utiliza *O-ring* e 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC.

A partir destes dois experimentos é possível observar que a impedância da célula vazia é muito superior à da célula com biodiesel. Isto indica que este

sistema pode ser utilizado no estudo eletroquímico de diversos metais e ligas em meio de biodiesel, sem que a célula insira alguma resposta adicional.

Outro estudo foi feito utilizando água ultrapura com a célula de dois eletrodos com área de eletrodos delimitada por fita adesiva e sem utilização de membrana TNT ou *O-ring*.

As Figuras 23 e 24 mostram os resultados de impedância obtidos utilizando água ultrapura (condutividade = $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) com o sistema descrito (sem utilização do TNT por ele ser hidrofóbico), utilizando eletrodos de carbono vítreo. Os dados foram adquiridos com frequência de 100 kHz a 100 mHz, amplitude de potencial AC entre 10 e 1000 mV (rms) registrando 12 pontos por década de frequência.

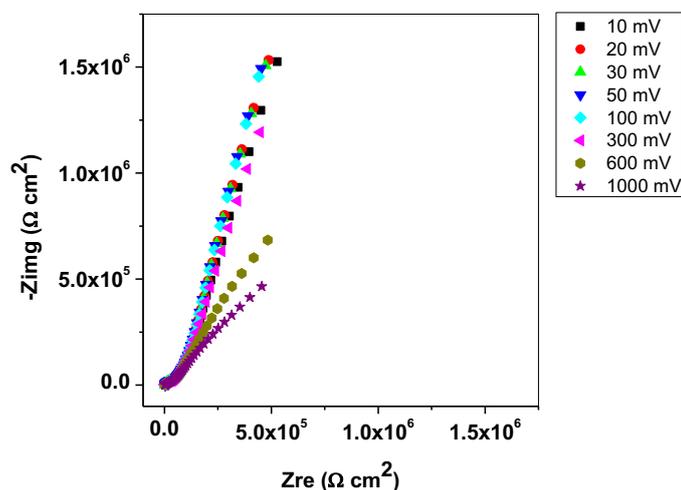


Figura 23: Diagrama de EIS no plano complexo obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo e amplitude de potencial AC de 10 a 1000 mV (rms) na célula montada com água deionizada ultrapura (sem utilização da membrana porosa, que é hidrofóbica). Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula.

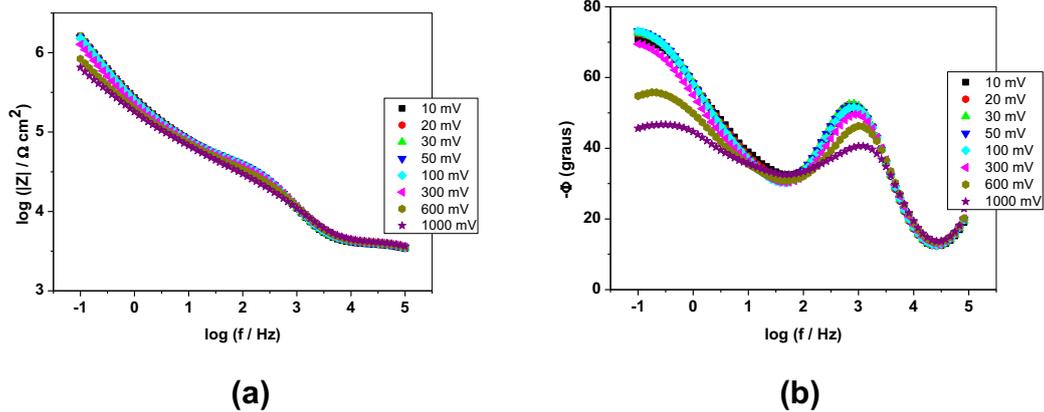


Figura 24: Diagrama de EIS do tipo Bode- $|Z|$ (a) e do tipo Bode-ângulo de fase (b) obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo e amplitude de potencial AC de 10 a 1000 mV (rms) na célula montada com água deionizada ultrapura (sem utilização da membrana porosa, que é hidrofóbica). Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula.

Verifica-se que as amplitudes de 600 e 1000 mV (rms) não são apropriadas, pois alteram os diagramas de impedância, provavelmente porque não obedece a premissa da linearidade.

Em seguida o sistema com carbono vítreo foi desmontado e após limpar os eletrodos de carbono vítreo, foi montado com biodiesel utilizando como separador a membrana de TNT. Foi feito um teste de reprodutibilidade e a Figura 25 mostra 5 diagramas de impedância obtidos em sequência e sem desmontar a célula entre as medidas.

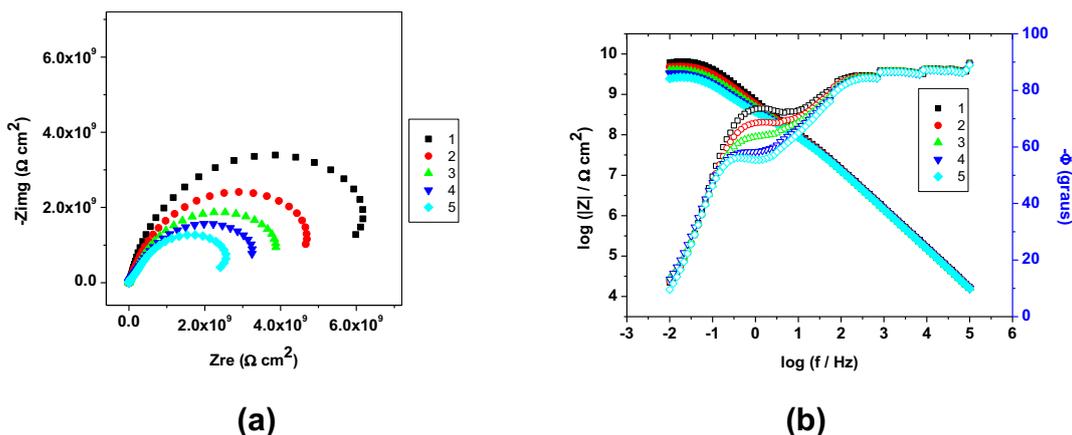


Figura 25: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo em biodiesel com a célula desenvolvida e aplicando 200 mV (rms) de amplitude de potencial AC. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula. Conjunto de experimentos realizado sem desmontar a célula.

É possível observar que existe boa reprodutibilidade dos dados em frequência menor que 0,1 Hz e em frequência maior que 100 Hz. Na região entre 0,1 a 100 Hz é observada uma mudança gradual, mais perceptível no gráfico do tipo Bode-ângulo de fase. Ainda não se tem uma explicação definitiva para esta variação gradual no ângulo de fase nesta região de frequência. Mais adiante será apresentada uma hipótese para este comportamento.

V.2 Escolha da amplitude de potencial AC nos experimentos de EIS

Em sistemas convencionais (meios aquosos e de elevada condutividade) é comum utilizar 10 mV (rms) de amplitude de potencial AC nas medidas de EIS porque é considerado que nesta amplitude não há fuga da linearidade. Porém, se sabe que em alguns casos esse valor de amplitude pode ser muito pequeno ou muito grande. Embora seja aplicável na maioria dos casos, não significa que é o melhor valor para obter uma boa ou a melhor razão sinal/ruído. Quando surge algum pesquisador mostrando resultados obtidos com amplitude diferente de 10 mV (rms) rapidamente vem o questionamento do motivo de “mudar a amplitude” sendo que o mais adequado é utilizar a

amplitude mais apropriada para cada tipo de eletrodo e para cada tipo de sistema. Há de se compreender que não existe um *setup* pré-determinado para realizar medidas de EIS. Para cada sistema deve-se buscar o intervalo de frequência e a amplitude mais adequados.

Para o estudo de determinação da amplitude de potencial a ser utilizada nos ensaios de EIS foram necessárias ao menos 5 replicatas de medidas de impedância para cada amplitude testada. No entanto evitou-se de apresentar todos estes diagramas de EIS porque a quantidade é muito grande, assim somente serão apresentados os dados de determinação da amplitude de potencial considerando a média de todas as medidas de EIS. O biodiesel utilizado neste tópico foi sintetizado em laboratório a partir de óleo de soja e metanol.

V.2.1 Eletrodos de carbono vítreo

Foi realizado um estudo para determinar qual a melhor amplitude (ou intervalo de amplitudes) a ser utilizado com a célula desenvolvida para estudo em meio de biodiesel.

Foram feitas medidas de EIS utilizando as amplitudes de 50, 100, 200, 300, 500, 700, 1000 e 1200 mV (rms) com eletrodos de carbono vítreo montados na célula que utiliza a membrana porosa (TNT). Para cada amplitude foram feitas no mínimo 5 replicatas, e o valor médio de $|Z|$ obtido nas frequências aproximadas de 10×10^3 , 1×10^3 , 100, 40, 10 e 1 Hz foram divididos pelos valores de $|Z|$ obtidos nessas frequências com a amplitude de 50 mV (rms). Ou seja, os valores de $|Z|$ obtidos com cada amplitude foram comparados aos valores de $|Z|$ obtidos na amplitude de 50 mV (rms), conforme a Equação 7. Quando a Equação 7 fornece valores próximos a 1 é possível afirmar que o sistema responde linearmente àquela perturbação de potencial AC^{19, 64}. Para escolher o valor de amplitude de potencial AC para se comparar as demais amplitudes deve-se considerar a menor amplitude possível sem que o ruído interfira significativamente na resposta do sistema. Além disso, o programa do potenciostato que registra as medidas de EIS, embora não permita gravar, permite visualizar as Curvas de Lissajous em cada ponto de frequência; dessa forma foi verificado que ao utilizar amplitudes inferiores a 50

mV (rms), aproximadamente entre 80 e 2.5 Hz havia distorções do formato da elipse formada pelo sinal senoidal de potencial e resposta senoidal de corrente, indicando que os dados registrados nesse intervalo eram inadequados. A partir de 50 mV (rms) não havia mais distorções significativas nas Curvas de Lissajous porque melhora a razão sinal/ruído.

$$f(E_{AC}) = \frac{|Z|_{E_{AC}}}{|Z|_{50\text{ mV (rms)}}} \rightarrow 1$$

Equação 7

A Figura 26 mostra o gráfico e a Tabela 3 os valores obtidos no teste de linearidade utilizando eletrodos de carbono vítreo em meio de biodiesel e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro de comparação.

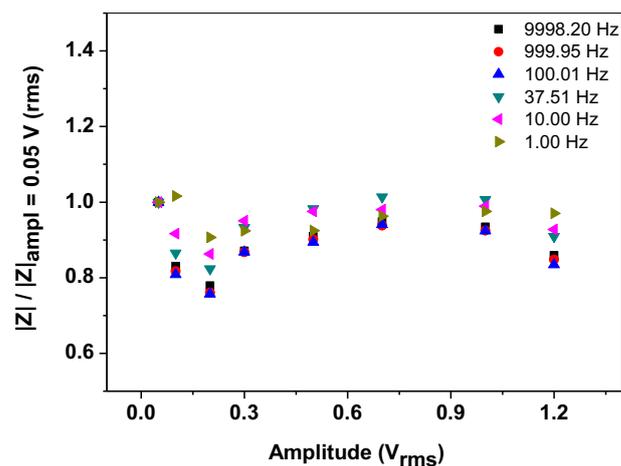


Figura 26: Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de carbono vítreo e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro de comparação.

Tabela 3: Valores médios de $|Z|/|Z|_{\text{ampl} = 0.05 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo em biodiesel.

E_{AC} (V_{rms})	Frequência (Hz)						Média	Desv. Pad.
	10078.13	998.26	100.45	38.42	9.93	1.00		
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
0.1	0.83	0.82	0.81	0.87	0.92	1.02	0.88	0.07
0.2	0.78	0.76	0.76	0.82	0.86	0.91	0.81	0.06
0.3	0.87	0.87	0.87	0.93	0.95	0.92	0.90	0.03
0.5	0.91	0.90	0.89	0.98	0.98	0.92	0.93	0.04
0.7	0.95	0.94	0.94	1.01	0.98	0.96	0.96	0.03
1.0	0.93	0.92	0.92	1.01	0.99	0.98	0.96	0.03
1.2	0.86	0.85	0.83	0.91	0.93	0.97	0.89	0.05
							0.91	0.01

Observe que a média global do teste de linearidade é $0,91 \pm 0,01$, indicando ser possível considerar que o sistema respondeu linearmente em todo o intervalo de amplitude de potencial utilizado, dentro de aproximadamente 10%.

A Figura 27 mostra o gráfico e a Tabela 4 os valores obtidos do teste de linearidade utilizando eletrodos de carbono vítreo em meio de biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) como parâmetro de comparação.

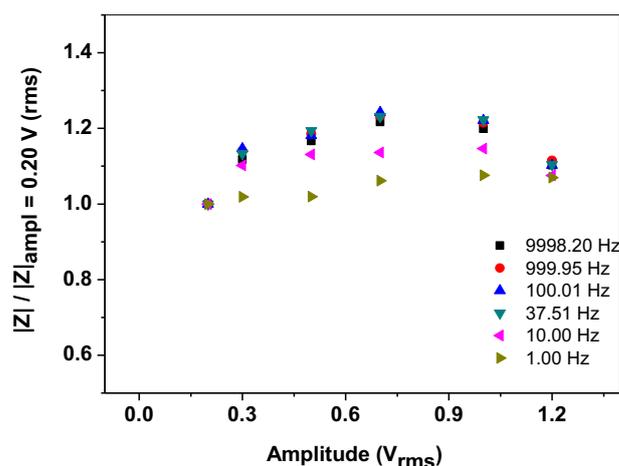


Figura 27: Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de carbono vítreo e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) como parâmetro de comparação.

Tabela 4: Valores médios de $|Z|/|Z|_{\text{ampl} = 0.20 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo em biodiesel.

E_{AC} (V_{rms})	Frequência (Hz)						Média	Desv. Pad.
	10078.13	998.26	100.45	38.42	9.93	1.00		
0.2	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
0.3	1.12	1.14	1.15	1.13	1.10	1.02	1.11	0.04
0.5	1.17	1.19	1.18	1.19	1.13	1.02	1.15	0.06
0.7	1.22	1.23	1.24	1.23	1.14	1.06	1.19	0.07
1.0	1.20	1.22	1.22	1.22	1.15	1.08	1.18	0.05
1.2	1.10	1.11	1.10	1.10	1.08	1.07	1.09	0.02
							1.21	0.08

Observe que a média global do teste de linearidade é $1,21 \pm 0,08$, indicando ser possível considerar que o sistema respondeu linearmente em todo o intervalo de amplitude de potencial utilizado. A média global obtida não inclui a média tomada como referência que é 1 e que não possui desvio padrão.

V.2.2 Eletrodos de liga de alumínio AA6063T5

Para eletrodos de liga de alumínio AA6063T5 foram selecionadas as amplitudes de potencial AC de 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 e 3000 mV (rms) para o teste de amplitude. A Figura 28 mostra o gráfico e a Tabela 5 os valores obtidos no teste de linearidade em meio de biodiesel considerando a amplitude de potencial AC de 10 mV (rms) como parâmetro de comparação.

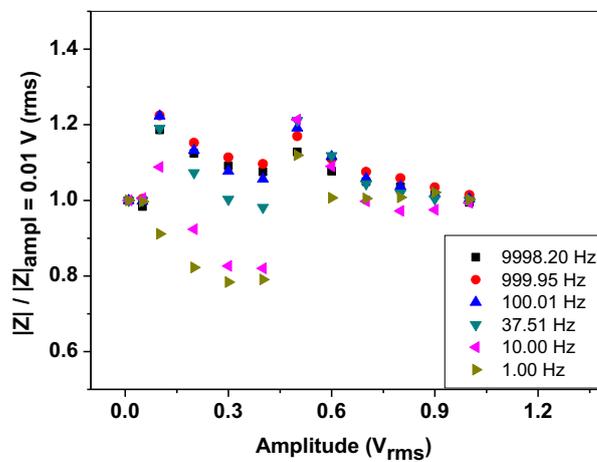


Figura 28: Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de liga de alumínio AA6063T5 em biodiesel e amplitude de potencial AC de 10 mV (rms) como parâmetro de comparação.

Tabela 5: Valores médios de $|Z|/|Z|_{\text{ampl} = 0.2 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de liga de alumínio AA6063T5 em biodiesel.

E_{AC} (V_{rms})	Frequência (Hz)						Média	Desv. Pad.
	9998.20	999.95	100.01	37.51	10.00	1.00		
0.01	0.89	0.87	0.88	0.93	1.08	1.22	0.98	0.13
0.05	0.88	0.87	0.88	0.93	1.09	1.21	0.98	0.13
0.1	1.06	1.06	1.08	1.11	1.18	1.11	1.10	0.04
0.2	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
0.3	0.97	0.97	0.95	0.93	0.90	0.95	0.95	0.02
0.4	0.96	0.95	0.93	0.91	0.89	0.96	0.93	0.03
0.5	1.00	1.01	1.05	1.13	1.31	1.36	1.14	0.14
0.6	0.96	0.96	0.99	1.04	1.18	1.22	1.06	0.10
0.7	0.93	0.93	0.93	0.97	1.08	1.22	1.01	0.11
0.8	0.92	0.92	0.92	0.95	1.05	1.23	1.00	0.11
0.9	0.90	0.90	0.90	0.94	1.06	1.24	0.99	0.13
1.0	0.89	0.88	0.89	0.93	1.08	1.22	0.98	0.13
3.0	1.39	1.36	1.34	1.40	1.71	3.04	-	-
							1.00	0.04

Com o alumínio mais experimentos e análises detalhadas são necessários para definir a condição para esse estudo. Talvez, o melhor seria medir a impedância em modo galvanostático⁶⁵. Considerando esse aspecto, o elevado desvio padrão e o número de materiais para esse estudo decidiu-se abandonar os estudo com alumínio para esta tese.

Ao utilizar amplitude de 3000 mV (rms) é possível perceber que os valores obtidos no teste de linearidade são muito diferentes de 1, indicando, neste caso, um comportamento não linear do sistema, enquanto que ao utilizar amplitude de até 1000 mV (rms) a resposta obtida é linear, tendo $|Z|_E / |Z|_{0.2 \text{ V (rms)}} = 1,00 \pm 0,04$. A média global obtida não inclui a média tomada como referência que é 1 e que não possui desvio padrão.

A Figura 29 compara os diagramas de EIS utilizando amplitudes de 100, 1000 e 3000 mV (rms) nos ensaios de EIS.

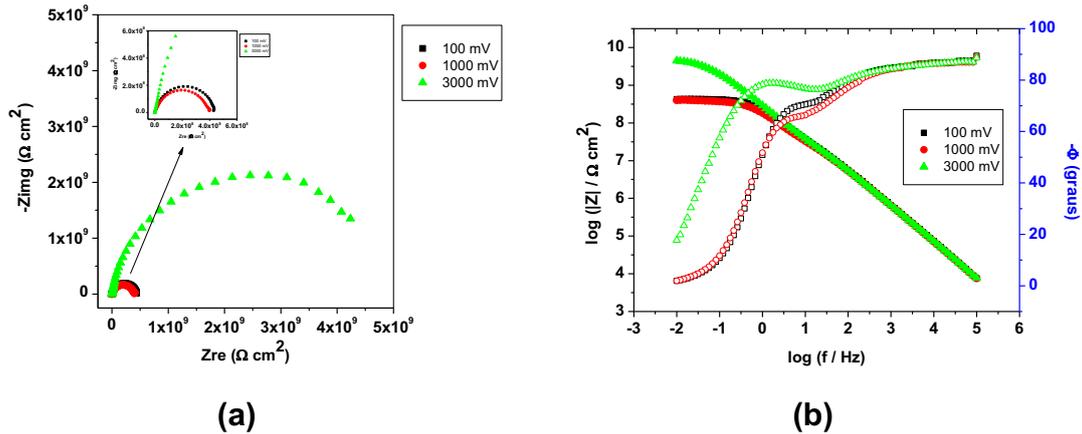


Figura 29: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** comparando os resultados obtidos em regime linear ($E_{AC} = 100$ e 1000 mV (rms)) e não linear ($E_{AC} = 3000$ mV (rms)) de resposta, utilizando eletrodos de liga de alumínio AA6063T5 em biodiesel.

É possível perceber nitidamente o desvio dos dados obtidos em amplitude muito alta (3000 mV (rms)). Nesse sistema estudado um desvio grande como o apresentado é tomado como indicação de resposta não linear.

V.2.3 Eletrodos de aço carbono (SAE 1020)

Para eletrodos de aço carbono (SAE 1020) foram selecionadas as amplitudes de potencial AC de 50 , 100 , 200 , 300 , 500 , 700 , 1000 , 1200 , 1500 e 3000 mV (rms) para o teste de amplitude em biodiesel. A Figura 30 mostra o gráfico e a Tabela 6 os valores obtidos no teste de linearidade em meio de biodiesel considerando a amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro de comparação.

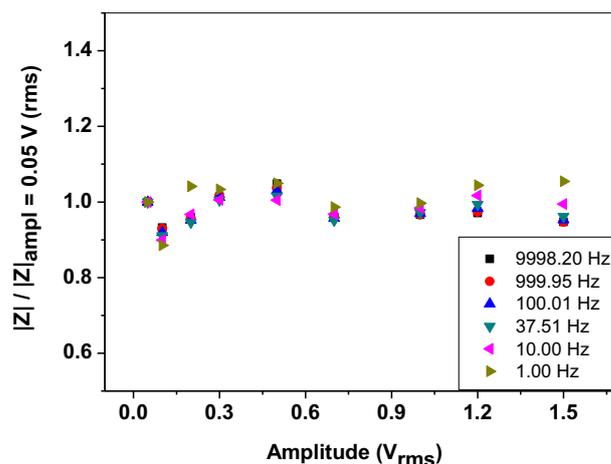


Figura 30: Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro.

Tabela 6: Valores médios de $|Z|/|Z|_{\text{ampl} = 0.05 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel.

E_{AC} (V_{rms})	Frequência (Hz)						Média	Desv. Pad.
	9998.20	999.95	100.01	37.51	10.00	1.00		
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
0.1	0.93	0.93	0.92	0.91	0.9	0.89	0.91	0.02
0.2	0.96	0.96	0.95	0.95	0.97	1.04	0.97	0.03
0.3	1.01	1.02	1.01	1.01	1.01	1.03	1.01	0.01
0.5	1.05	1.04	1.03	1.02	1.00	1.05	1.03	0.02
0.7	0.96	0.96	0.96	0.95	0.97	0.99	0.96	0.01
1.0	0.97	0.97	0.97	0.97	0.98	1.00	0.98	0.01
1.2	0.97	0.97	0.98	0.99	1.02	1.04	1.00	0.03
1.5	0.95	0.95	0.95	0.96	0.99	1.05	0.98	0.04
3.0	0.11	0.14	0.31	0.55	0.79	0.64	-	-
							0.98	0.01

Ao utilizar amplitude de 3000 mV (rms) é possível perceber que os valores obtidos no teste de linearidade são muito diferentes de 1, indicando um comportamento não linear do sistema, enquanto que ao utilizar amplitude de

até 1500 mV (rms) a premissa da linearidade é mantida, tendo $|Z|_E / |Z|_{0,05 \text{ V (rms)}}$ = $0,98 \pm 0,01$. A média global obtida não inclui a média tomada como referência que é 1 e que não possui desvio padrão.

A Figura 31 compara os diagramas de EIS utilizando amplitudes de 100, 1000 e 3000 mV (rms) nos ensaios de EIS.

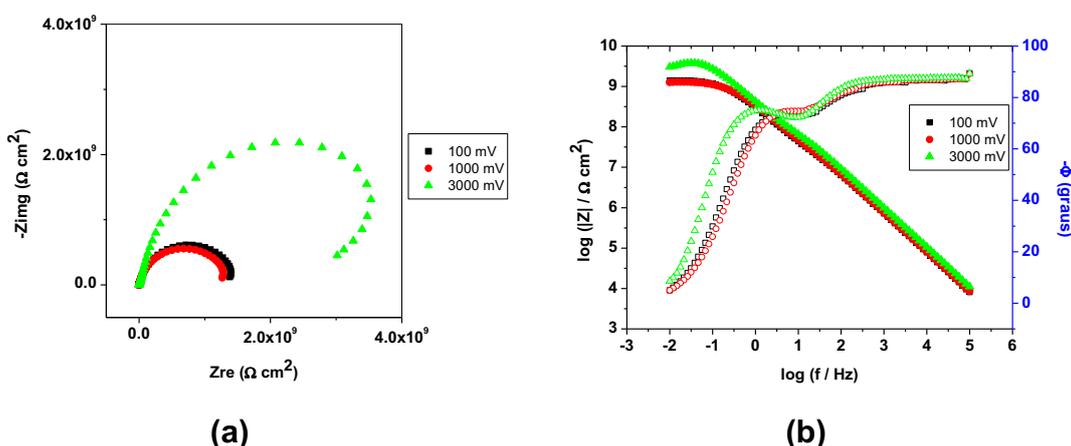


Figura 31: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** comparando os resultados obtidos em regime linear ($E_{AC} = 100$ e 1000 mV (rms)) e não linear ($E_{AC} = 3000$ mV (rms)) de resposta, utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel.

A elevada amplitude pode ter formado um filme (óxidos e/ou polímeros orgânicos) na superfície do eletrodo que aumenta a resistência. É possível perceber o desvio dos dados obtidos em amplitude muito alta, indicando a resposta não linear do sistema.

V.2.4 Eletrodos de cobre

Com eletrodos de cobre em biodiesel foram selecionadas as amplitudes de potencial AC de 50, 100, 200, 300, 500, 700, 1000 e 1200 mV (rms). A Figura 32 mostra o gráfico e a Tabela 7 os valores obtidos no teste de linearidade em meio de biodiesel considerando a amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro de comparação.

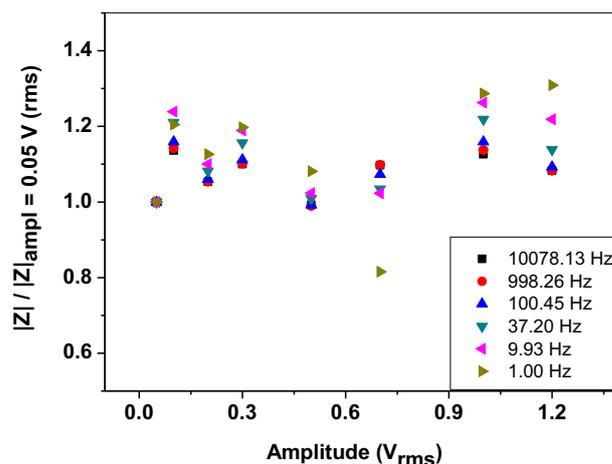


Figura 32: Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro.

Tabela 7: Valores médios de $|Z|/|Z|_{\text{ampl} = 0.05 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel.

E_{AC} (V_{rms})	Frequência (Hz)						Média	Desv. Pad.
	10078.13	998.26	100.45	38.42	9.93	1.00		
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
0.1	1.14	1.14	1.16	1.21	1.24	1.21	1.18	0.04
0.2	1.05	1.05	1.06	1.08	1.10	1.13	1.08	0.03
0.3	1.10	1.10	1.11	1.16	1.19	1.20	1.14	0.04
0.5	0.99	0.99	0.99	1.01	1.02	1.08	1.01	0.03
0.7	1.10	1.10	1.07	1.03	1.02	0.82	1.02	0.10
1.0	1.13	1.14	1.16	1.22	1.26	1.29	1.20	0.06
1.2	1.08	1.08	1.09	1.14	1.22	1.31	1.15	0.08
							1.11	0.03

Observe que a média global do teste de linearidade é $1,11 \pm 0,03$, indicando que o sistema ainda se mantém dentro da linearidade em todo o intervalo de amplitude de potencial utilizado. Se for utilizado como parâmetro de comparação 200 mV (rms) a média obtida foi $1,02 \pm 0,03$. Este resultado

sugere a utilização de 200 mV (rms). A média global obtida não inclui a média tomada como referência que é 1 e que não possui desvio padrão.

V.2.5 Eletrodos de latão

Com eletrodos de latão em biodiesel foram selecionadas as amplitudes de potencial AC de 50, 100, 200, 300, 500, 700, 1000 e 1200 mV (rms). A Figura 33 mostra o gráfico e a Tabela 8 os valores obtidos no teste de linearidade em meio de biodiesel considerando a amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro de comparação.

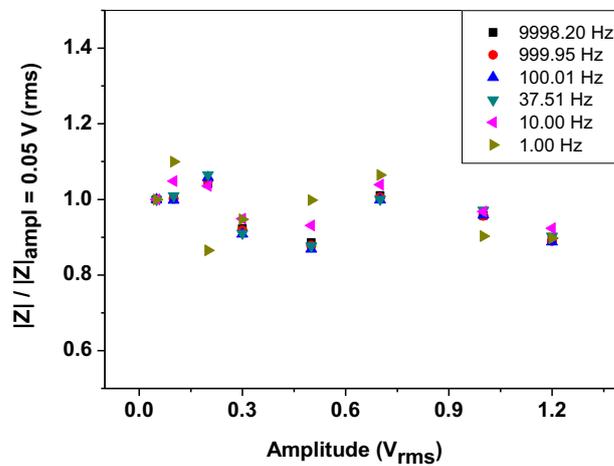


Figura 33: Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 50 mV (rms) como parâmetro.

Tabela 8: Valores médios de $|Z|/|Z|_{\text{ampl} = 0.05 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel.

E_{AC} (V_{rms})	Frequência (Hz)						Média	Desv. Pad.
	9998.20	999.95	100.01	37.51	10.00	1.00		
0.05	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
0.1	1.00	1.00	1.00	1.01	1.05	1.10	1.03	0.04
0.2	1.04	1.05	1.06	1.07	1.04	0.87	1.02	0.07
0.3	0.92	0.92	0.91	0.91	0.95	0.95	0.93	0.02
0.5	0.89	0.88	0.87	0.88	0.93	1.00	0.91	0.05
0.7	1.01	1.00	1.00	1.00	1.04	1.06	1.02	0.02
1.0	0.96	0.96	0.96	0.97	0.97	0.90	0.95	0.02
1.2	0.90	0.89	0.89	0.90	0.92	0.90	0.90	0.01
							0.96	0.02

Observe que a média global do teste de linearidade é $0,96 \pm 0,02$, indicando que o sistema respondeu linearmente em todo o intervalo de amplitude de potencial utilizado. A média global obtida não inclui a média tomada como referência que é 1 e que não possui desvio padrão.

V.2.6 Eletrodos de zinco

Para eletrodos de zinco em biodiesel foram selecionadas as amplitudes de potencial AC de 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 500, 700, 1000 e 1200 mV (rms). A Figura 34 mostra o gráfico e a Tabela 9 os valores obtidos do teste de linearidade em meio de biodiesel considerando a amplitude de potencial AC de 100 mV (rms) como parâmetro de comparação.

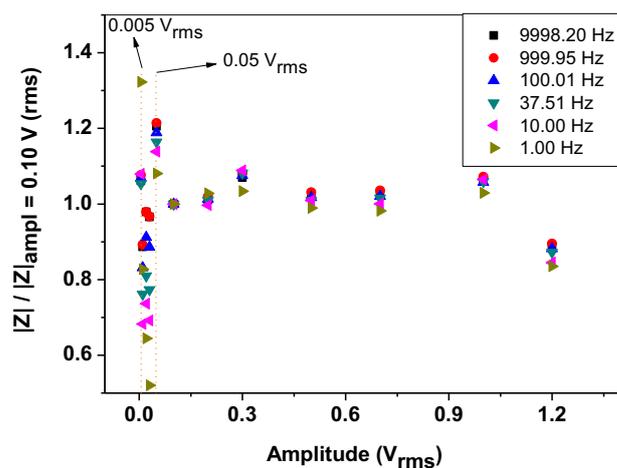


Figura 34: Teste de linearidade dos ensaios de EIS, utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 100 mV (rms) como parâmetro.

Tabela 9: Valores médios de $|Z|/|Z|_{\text{ampl} = 0.10 \text{ V (rms)}}$ em função da amplitude de potencial AC (E_{AC}), obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel.

E_{AC} (V_{rms})	Frequência (Hz)						Média	Desv. Pad.
	9998.20	999.95	100.01	37.51	10.00	1.00		
0.005	1.06	1.08	1.07	1.05	1.08	1.32	1.11	0.10
0.01	0.89	0.89	0.83	0.76	0.68	0.83	0.81	0.07
0.02	0.98	0.98	0.91	0.81	0.74	0.64	0.84	0.12
0.03	0.97	0.97	0.89	0.77	0.69	0.52	0.80	0.16
0.05	1.21	1.21	1.19	1.16	1.14	1.08	1.17	0.05
0.1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
0.2	1.01	1.02	1.01	1.01	1.00	1.03	1.01	0.01
0.3	1.07	1.08	1.08	1.08	1.09	1.03	1.07	0.02
0.5	1.02	1.03	1.02	1.01	1.01	0.99	1.01	0.01
0.7	1.02	1.04	1.02	1.02	1.00	0.98	1.01	0.02
1.0	1.06	1.07	1.06	1.06	1.06	1.03	1.06	0.01
1.2	0.89	0.90	0.88	0.87	0.84	0.84	0.87	0.02
							0.98	0.05

Observe que embora a média global do teste de linearidade é $0,98 \pm 0,05$, a faixa de amplitude de 5 a 50 mV (rms) apresenta grande oscilação em torno do valor 1. A média global obtida não inclui a média tomada como referência que é 1 e que não possui desvio padrão. Isso indica que amplitudes muito baixas sofrem interferência grande do ruído, mesmo todos os experimentos tendo sido feitos dentro de gaiola de Faraday. Assim, é mais indicado utilizar amplitudes maiores que 100 mV (rms).

V.3 Mais investigações sobre a amplitude de potencial nos ensaios de EIS

Neste tópico foi utilizado biodiesel produzido em laboratório a partir de óleo de soja e metanol. Utilizando biodiesel não degradado e degradado, os diagramas de impedância no plano complexo mostram pelo menos um semicírculo incompleto e complexo, que diminui à medida que o tempo de degradação do biodiesel aumenta. Uma pequena variação nos valores do módulo de impedância do sistema é observada usando biodiesel em diferentes níveis de degradação. O gráfico de Bode-ângulo de fase exibem 2 constantes de tempo para todas as amostras incluindo o resultado obtido utilizando biodiesel não degradado, uma em alta frequência com ângulo de fase próximo a -90 graus e outra em baixa frequência com ângulo de fase próximo a -70 graus. A primeira constante de tempo pode ser associada ao meio dielétrico (biodiesel) e a segunda está provavelmente relacionada a algum fenômeno ocorrendo na interface carbono vítreo/biodiesel, e foi submetida a maiores investigações como pode ser visto a seguir. As mudanças nos diagramas de impedância podem ser devidas a pequenas variações na condutividade do biodiesel, ou pode indicar que o sistema está em evolução com adsorção/dessorção de impurezas presentes nele, ou oxidação e redução de contaminantes (ácidos carboxílicos ou outras moléculas menores) provenientes da preparação/purificação do biodiesel, ou contaminação com água devido ao caráter higroscópico do biodiesel, ou mesmo devido a presença de oxigênio.

Juntamente com essas possibilidades, a amplitude de perturbação de potencial AC também merece atenção especial mesmo considerando que o bom ajuste pelas KKT até 30 mHz e o teste de linearidade sugeriram que o sistema responde linearmente quando aplicadas elevadas amplitudes de

potencial AC como 1000 mV (rms) ¹⁹. Existe a evidência que pelo menos 2 fenômenos estão ocorrendo devido a observação de 2 constantes de tempo. Uma constante de tempo foi atribuída ao comportamento de dielétrico do biodiesel como mencionado anteriormente. A outra constante de tempo pode estar relacionada a muitos fatores já mencionados acima, mas em geral, ela poderia ser devido a resposta da interface eletrodo/biodiesel. Todas as substâncias já mencionadas que poderiam estar associadas à resposta em baixa frequência estão sujeitas a oxidação e redução eletroquímica e/ou processos de adsorção e dessorção.

Considerando a amplitude de potencial AC e a evolução da interface eletrodo/biodiesel, 3 conjuntos de experimentos foram realizados (Figuras 35 a 37). O primeiro conjunto (Figura 35) consistiu em uma série de medidas para verificar a influência da amplitude de potencial AC na resposta eletroquímica do nosso biodiesel, principalmente em baixa frequência, usando 2 eletrodos de carbono vítreo separados por uma membrana porosa de TNT: (a) o primeiro diagrama de EIS foi registrado após 2 horas de contato entre os eletrodos de carbono vítreo e o biodiesel, utilizando amplitude de potencial AC de 10 mV (rms), registrando 12 pontos por década de frequência usando biodiesel não degradado; (b) após finalizar a primeira medida de EIS o sistema foi mantido em repouso por 30 minutos e em seguida foi feita uma nova medida de EIS nas mesmas condições utilizadas anteriormente exceto a amplitude de potencial AC, a qual foi utilizada 1000 mV (rms); (c) após a medida anterior o sistema foi mantido novamente em repouso por 30 minutos e em seguida uma nova medida de EIS foi realizada usando exatamente as mesmas condições descritas no item (a).

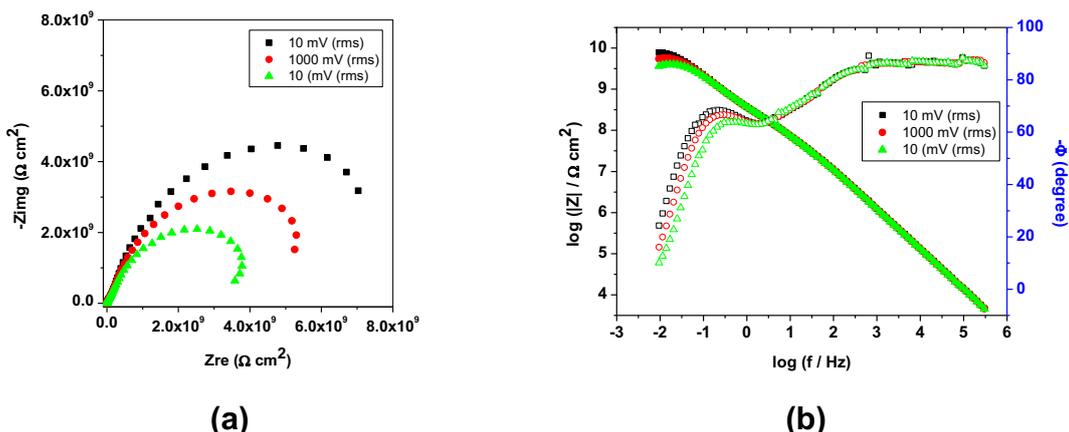


Figura 35: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando biodiesel não degradado e 2 eletrodos de carbono vítreo separados pela membrana de TNT. O primeiro diagrama foi registrado após 2 horas de contato entre os eletrodos e o biodiesel usando amplitude de potencial AC de 10 mV (rms); em seguida o sistema foi mantido em repouso por 30 minutos e foi registrado outro diagrama de EIS usando 1000 mV (rms); o sistema foi novamente mantido em repouso por 30 minutos e foi registrado outro diagrama de EIS usando novamente 10 mV (rms).

Nitidamente é possível observar que houve um decréscimo nos valores de impedância seguindo a sequência na qual foram realizadas as medidas, independentemente da amplitude de potencial AC utilizada. Duas constantes de tempo são observadas sem nenhuma mudança na região de alta frequência, e com uma pequena alteração no intervalo de baixa frequência. O valor do módulo de impedância apresentou uma ligeira diminuição com o tempo utilizado para realizar as medidas. É importante ressaltar que mesmo ao utilizar elevadas amplitudes em meio de biodiesel, as Curvas de Lissajous (mostradas pelo software do potenciostato, mas que não são registradas) são elípticas sem histerese e sem deformações inclusive em frequências menores que 0.1 Hz. Assim, o comportamento apresentado pelos diagramas de EIS pode sugerir alguma evolução da interface carbono vítreo/biodiesel devido à elevada perturbação aplicada e/ou processos de adsorção/dessorção envolvendo as substâncias presentes no biodiesel como, por exemplo, oxigênio, água, ácidos orgânicos, álcoois, os quais ainda não estão na condição estacionária, ou devido a algum outro fenômeno ainda desconhecido

pelo autor. Diante disso, outro conjunto de experimentos foi realizado com a finalidade de investigar algumas variáveis.

O segundo conjunto de experimentos foi realizado após desmontagem, limpeza, troca do biodiesel e nova montagem da célula eletroquímica: (a) após 2 horas de contato entre os eletrodos de carbono vítreo e o biodiesel, 5 diagramas de EIS foram registrados sequencialmente (usando a célula com 2 eletrodos de carbono vítreo, usando a membrana de TNT) com intervalo de 1 minuto entre uma medida e outra, usando amplitude de potencial AC de 10 mV (rms); (b) após 1 hora em circuito aberto, 3 diagramas de EIS foram registrados sequencialmente com intervalo de 1 hora entre as medidas, aplicando 10 mV (rms); (c) o sistema foi mantido por 1 hora em circuito aberto em seguida 2 medidas de EIS foram realizadas aplicando 200 e 10 mV (rms), respectivamente, com intervalo de 1 minuto entre as medidas; (d) novamente o sistema foi mantido em repouso por 1 hora e em seguida foram feitas 2 medidas de EIS usando 10 e 200 mV (rms) respectivamente, com intervalo de 1 minuto entre as medidas. Todos os resultados das medidas de EIS apresentaram ajustes satisfatórios utilizando as KKT. Os resultados experimentais são mostrados na Figura 36.

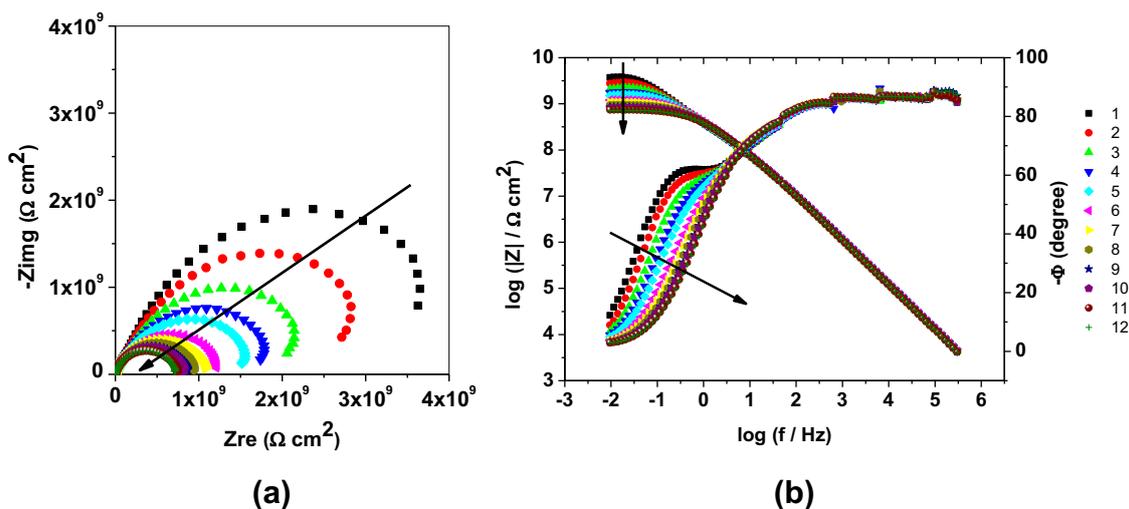


Figura 36: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando biodiesel não degradado e eletrodos de carbono vítreo em diferentes condições: após a montagem o sistema foi mantido em circuito aberto por 2 horas seguido por 5 medidas de EIS aplicando 10 mV (rms); após 1 hora em circuito aberto 3 medidas de EIS foram realizadas aplicando 200 mV (rms) com intervalo de 1 hora entre as medidas; após 1 hora, na mesma sequência, 2 diagramas de EIS foram registrados aplicando 200 e 10 mV (rms), respectivamente, com intervalo de 1 minuto entre as medidas; por fim, após 1 hora em circuito aberto mais 2 diagramas de EIS foram registrados aplicando 10 e 200 mV (rms), respectivamente, com intervalo de 1 minuto entre as medidas.

Independentemente da condição usada para realizar as medidas de EIS, todos os diagramas apresentaram 2 constantes de tempo e o valor de impedância diminuiu na mesma ordem em que foram feitas as medidas. O módulo de impedância diminuiu praticamente 1 ordem de magnitude, e o ângulo de fase em baixa frequência se manteve aproximadamente constante em -60 graus e ambos se mantiveram praticamente iguais para frequências maiores que 5-10 Hz. Estes resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente, no primeiro conjunto de ensaios. Considerando as diferenças entre os diagramas de EIS, cujos valores de impedância diminuem gradualmente com o tempo de contato entre os eletrodos e o biodiesel (tempo total maior que 12 horas) é possível que algum processo de adsorção/dessorção esteja ocorrendo. É importante notar que no último

diagrama de EIS foi registrado (passadas aproximadamente 11 horas da montagem da célula) a segunda constante de tempo praticamente desapareceu. Portanto, para confirmar este resultado, um terceiro conjunto de experimentos foi realizado: com a mesma montagem de célula, foram feitas medidas de EIS somente após 48 horas após a célula ter sido montada usando biodiesel não degradado. Este conjunto de experimentos consistiu em registrar e diagramas de impedância consecutivamente aplicando 10 mV (rms) com intervalo de 1 minuto entre as medidas, em seguida o sistema foi mantido por 1 hora em circuito aberto e novamente foram registrados 3 diagramas de EIS com intervalo de 1 minuto entre as medidas e aplicando 200 mV (rms). Os resultados deste conjunto de experimentos são mostrados na Figura 37.

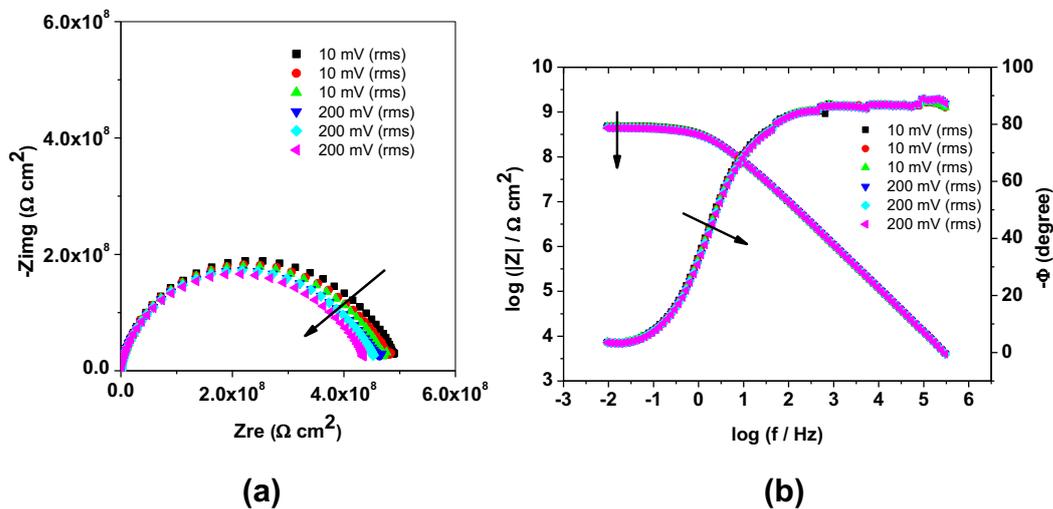


Figura 37: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) registrados 48 horas após a montagem da célula, utilizando biodiesel não degradado e eletrodos de carbono vítreo: foram registrados 3 diagramas de EIS consecutivamente aplicando 10 mV (rms); após 1 hora em circuito aberto mais 3 diagramas de EIS foram registrados consecutivamente aplicando 200 mV (rms). O tempo total entre a primeira e última medida foi de aproximadamente 4h30min.

Aparentemente é observada uma constante de tempo, que aparece em alta frequência com ângulo de fase próximo a -90 graus e módulo de impedância de aproximadamente $5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$, que é um valor mais realístico de impedância medida para o biodiesel utilizado.

Com base nos resultados apresentados, é possível sugerir que a segunda constante de tempo observada na região de baixa frequência pode ser atribuída a mudanças na composição da interface eletrodo/biodiesel durante as primeiras 24-48 horas. Provavelmente, os contaminantes presentes no biodiesel inicialmente competem com moléculas de biodiesel pela superfície do carbono vítreo, que tem caráter hidrofóbico ⁶⁶. As moléculas de biodiesel devem gradualmente substituir as moléculas de contaminantes, mencionadas anteriormente, tornando a superfície rica em moléculas de biodiesel, e após 48 horas a superfície responderia de acordo com biodiesel puro. Se isso realmente ocorre, uma hipótese razoável seria que apenas uma constante de tempo seria observada após 48 horas de contato entre biodiesel não degradado e carbono vítreo.

V.4 Ensaios de EIS em função do tempo (5 dias de medidas)

Assim, foram selecionados os eletrodos de aço carbono, cobre, latão e zinco para o estudo em maiores tempos de contato com biodiesel (sintetizado em laboratório a partir de óleo de soja e metanol). Foram feitas medidas de EIS com intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz registrando 12 pontos por década de frequência e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms). A amplitude de 200 mV (rms) foi selecionada por ser baixa para o sistema em estudo (uma vez que os sistemas respondem linearmente até pelo menos 1000 mV (rms)) e por apresentar baixos níveis de ruído. Vale ressaltar novamente que todos os dados obtidos foram testados com a KKT, tendo apresentado ajustes até pelo menos 0,1 Hz. A célula utilizada delimitava a área dos eletrodos com fita adesiva e utilizava membrana TNT embebida em biodiesel entre os eletrodos.

V.4.1 Eletrodos de aço carbono

As Figuras 38 a 42 mostram os diagramas de impedância obtidos durante os 5 dias após a célula ter sido montada com eletrodos de aço carbono em biodiesel. Cada figura apresenta o resultado de 5 replicatas. Em alguns casos (por exemplo, na Figura 39) na região de alta frequência é possível

verificar algumas pequenas discontinuidades no gráfico do tipo Bode, que segundo Abe Krebs, Gerente de Desenvolvimento de Produtos da Gamry Instruments, é devido à mudança de escala de corrente do potenciostato.

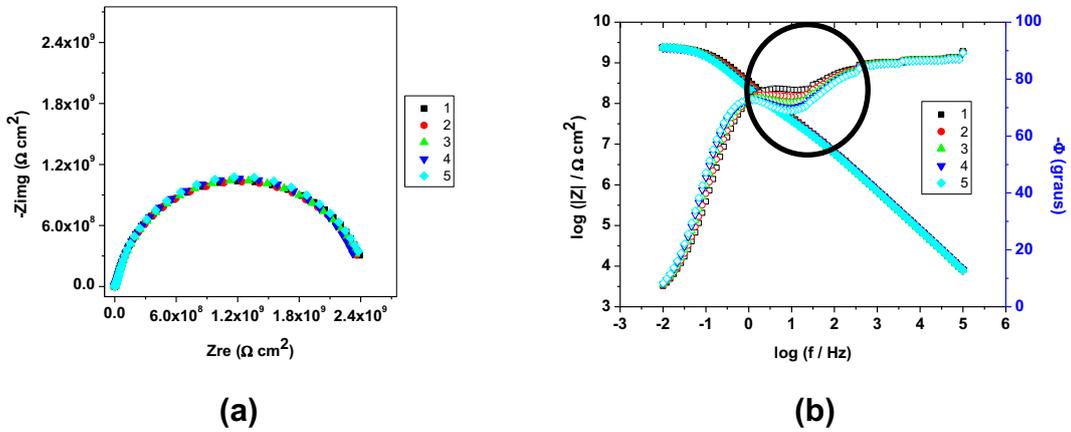


Figura 38: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

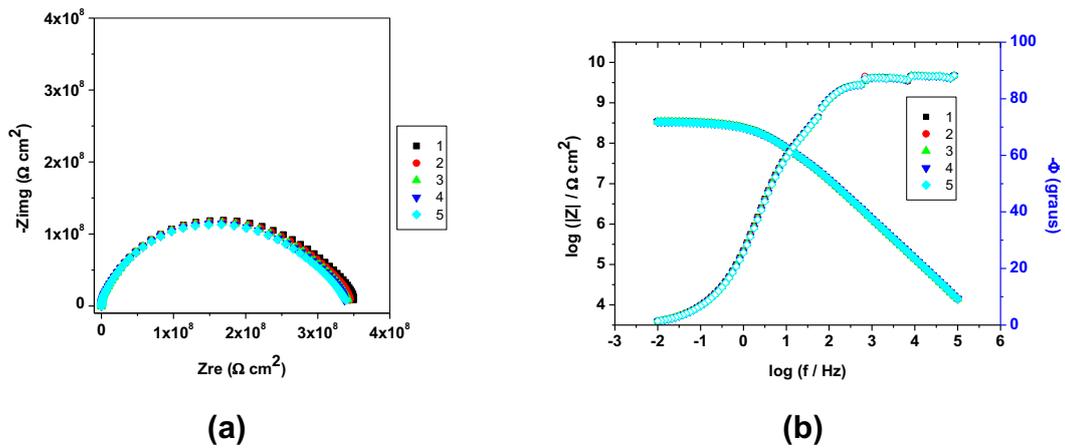


Figura 39: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 24 horas de a célula ter sido montada.

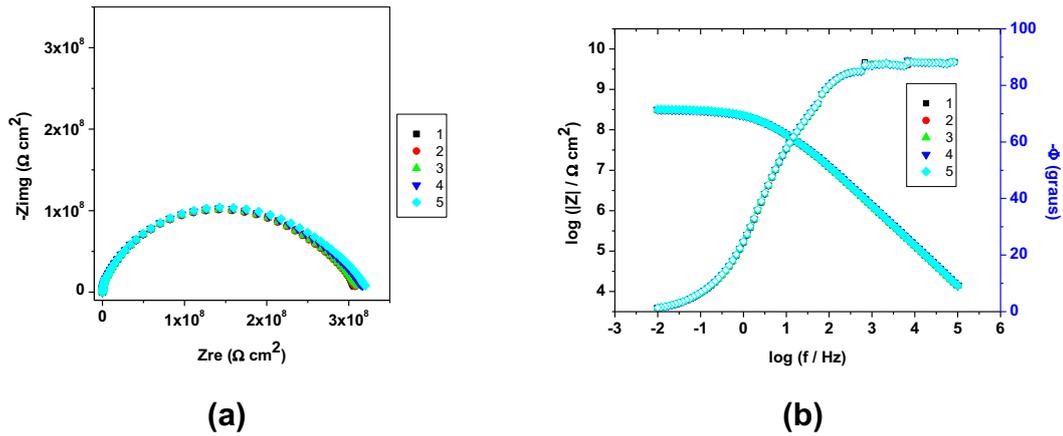


Figura 40: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 48 horas de a célula ter sido montada.

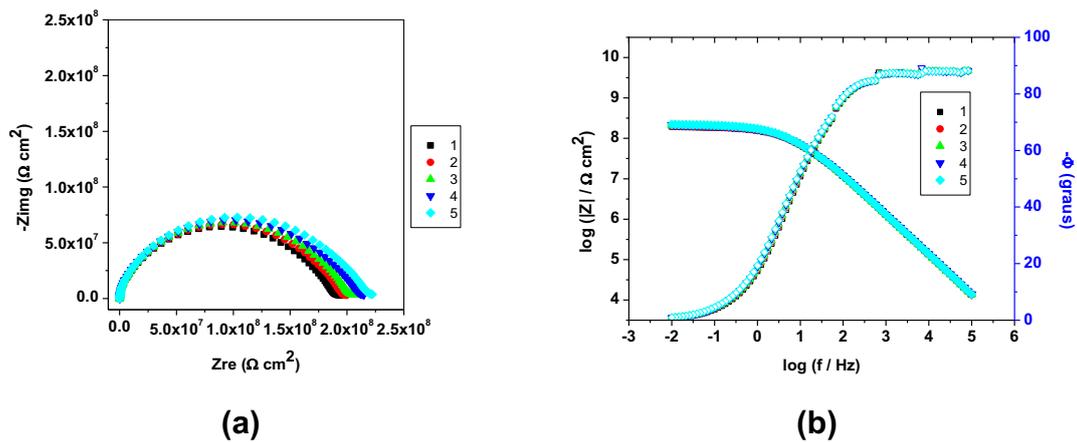


Figura 41: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 72 horas de a célula ter sido montada.

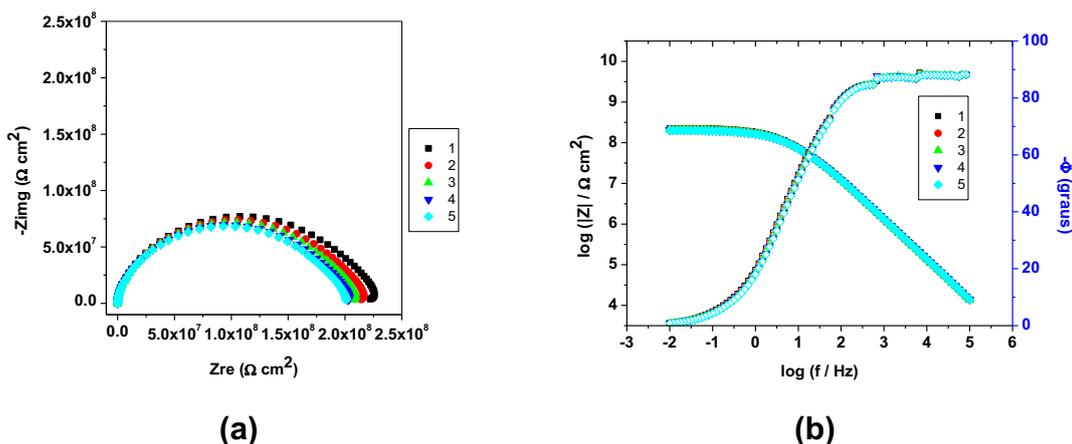


Figura 42: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 96 horas de a célula ter sido montada.

São observadas diferenças apenas entre o primeiro e segundo dia de medidas, quando o módulo de impedância passa de aproximadamente $2,4 \times 10^9$ para $3,5 \times 10^8 \Omega$. Após esse tempo, praticamente os valores de módulo de impedância são similares. Outra observação importante verifica-se no gráfico de Bode-ângulo de fase, que apresenta uma constante de tempo entre 10 e 100 Hz, a qual tende a desaparecer em maiores tempos de contato. Esta constante de tempo poderia estar relacionada com interação da água residual do biodiesel com a superfície do aço e após um período essa superfície se estabiliza, não sendo mais observada qualquer alteração importante nos diagramas de EIS. Há também a hipótese de que o oxigênio presente ou que ingressa na célula possa alterar o comportamento do biodiesel ^{27, 28}. No entanto, medidas de EIS realizadas neste trabalho com biodiesel degradado com borbulhamento de ar ou de nitrogênio com temperatura elevada e não foi observada diferença significativa para o biodiesel utilizado neste trabalho (ver Figura 16)

V.4.2 Eletrodos de cobre

As Figuras 43 a 47 mostram os diagramas de impedância obtidos durante os 5 dias após a célula ter sido montada com eletrodos de cobre em biodiesel. Cada figura apresenta o resultado de 5 replicatas.

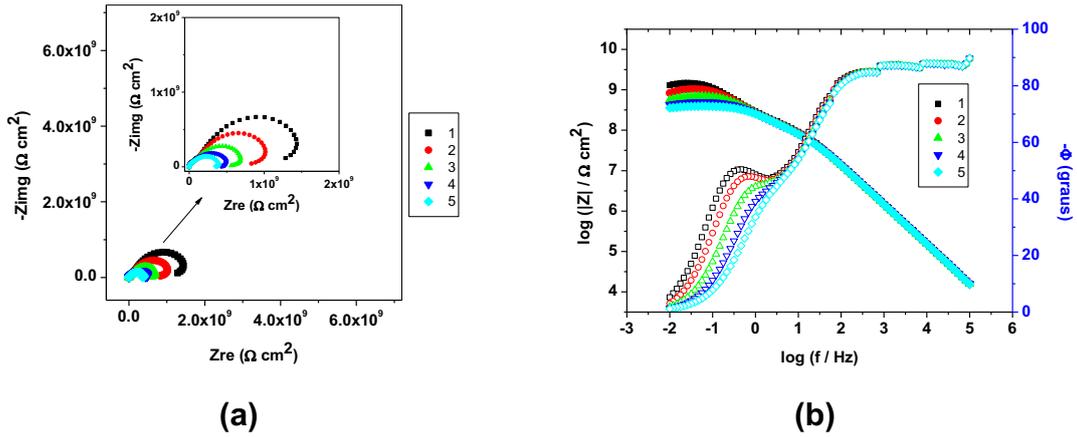


Figura 43: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

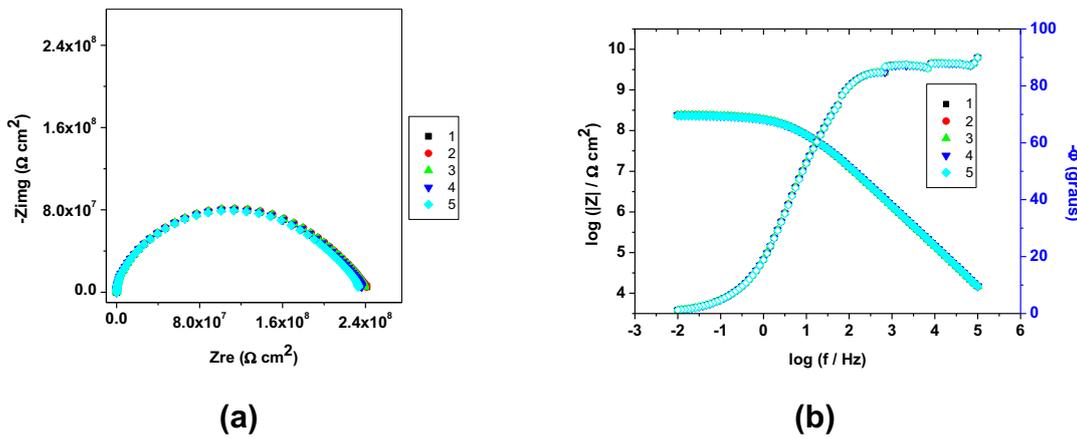


Figura 44: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 24 horas de a célula ter sido montada.

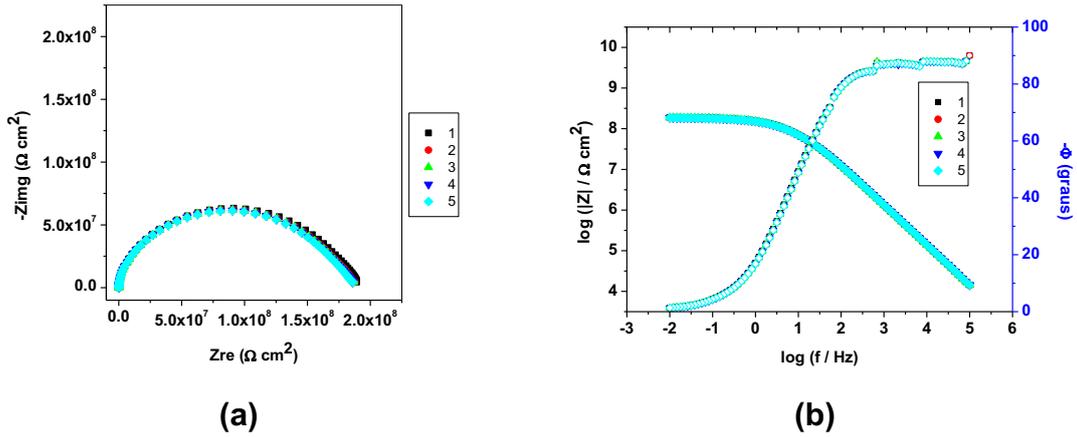


Figura 45: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 48 horas de a célula ter sido montada.

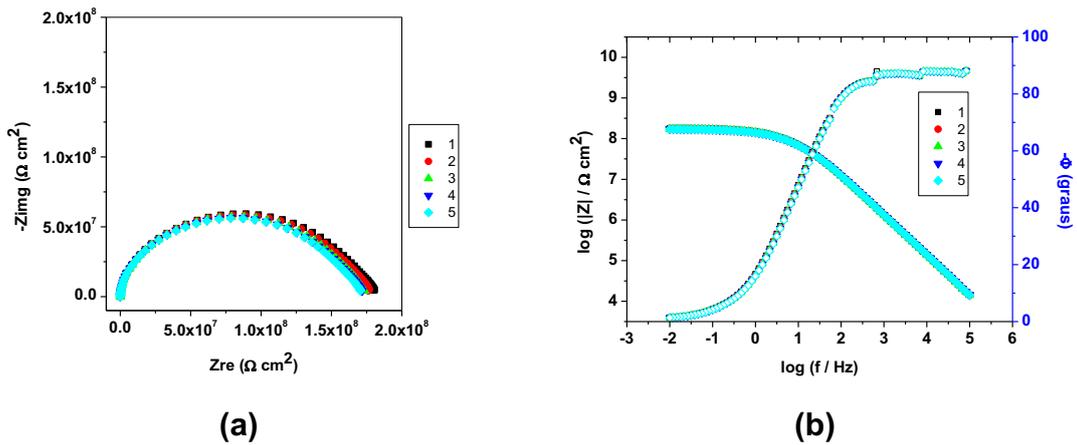


Figura 46: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 72 horas de a célula ter sido montada.

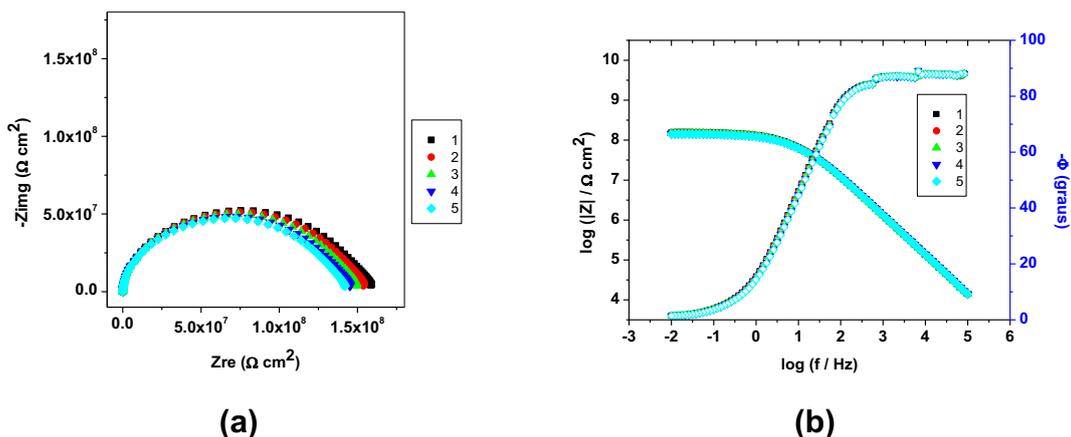


Figura 47: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de cobre em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 96 horas de a célula ter sido montada.

Do primeiro ao quarto dia de medidas são observadas diminuições gradativas do módulo de impedância, que passa de aproximadamente $1,3 \times 10^9$ para $1,8 \times 10^8 \Omega$. Não se tem uma explicação para essa diminuição dos valores de módulo de impedância. Nos gráficos de Bode se observa uma variação mais importante entre a medida imediata após a montagem da célula e após 24 h de contato, onde se verifica o desaparecimento da constante de tempo que aparecia entre em 1 e 0,1 Hz. Isso sugere que se tenha que fazer medidas de EIS nas primeiras horas de contato do biodiesel (ver item V.9). Há indicações na literatura que Cu, Pb, Zn, Sn, Ni, Fe, bronze e latão que esses materiais são incompatíveis com o biodiesel porque diminuem a estabilidade do biodiesel e aumentam seu poder corrosivo²⁰. Os autores sugerem que a corrosividade do biodiesel está associada ao grau de instauração, quantidade de metanol e água presentes, podendo também estar relacionado com sua degradação microbiana.

V.4.3 Eletrodos de latão

As Figuras 48 a 52 mostram os diagramas de impedância obtidos durante os 5 dias após a célula ter sido montada com eletrodos de latão em biodiesel. Cada figura apresenta o resultado de 5 replicatas.

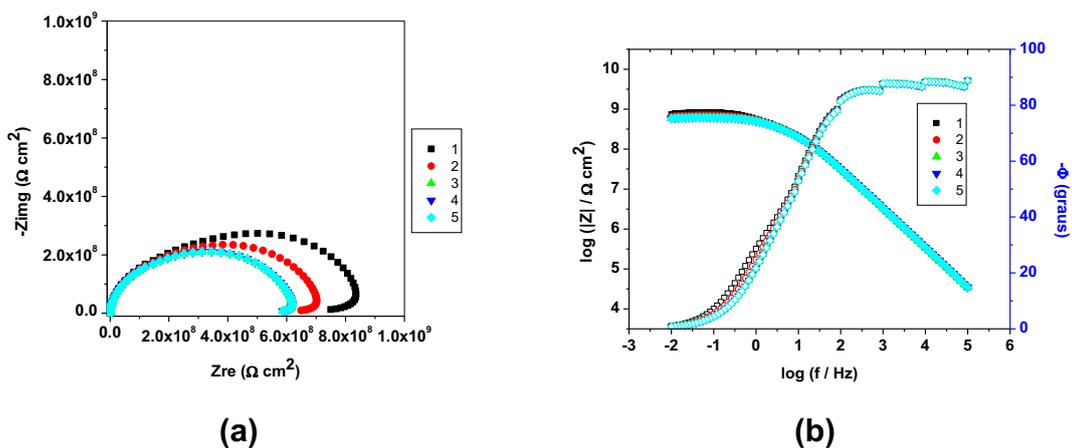


Figura 48: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

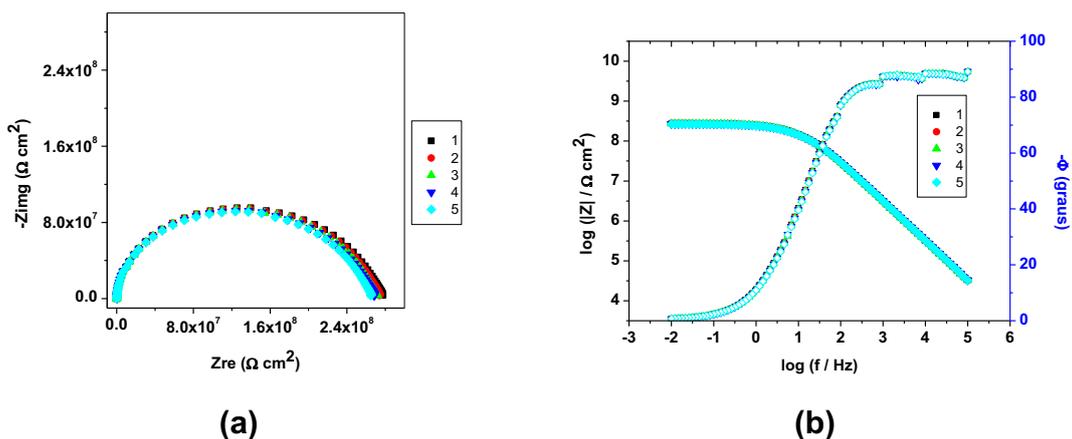


Figura 49: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 24 horas de a célula ter sido montada.

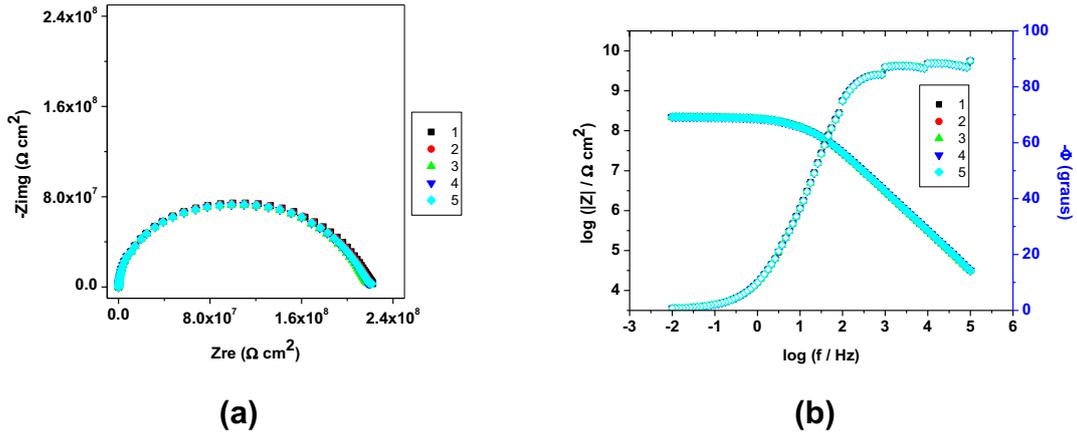


Figura 50: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 48 horas de a célula ter sido montada.

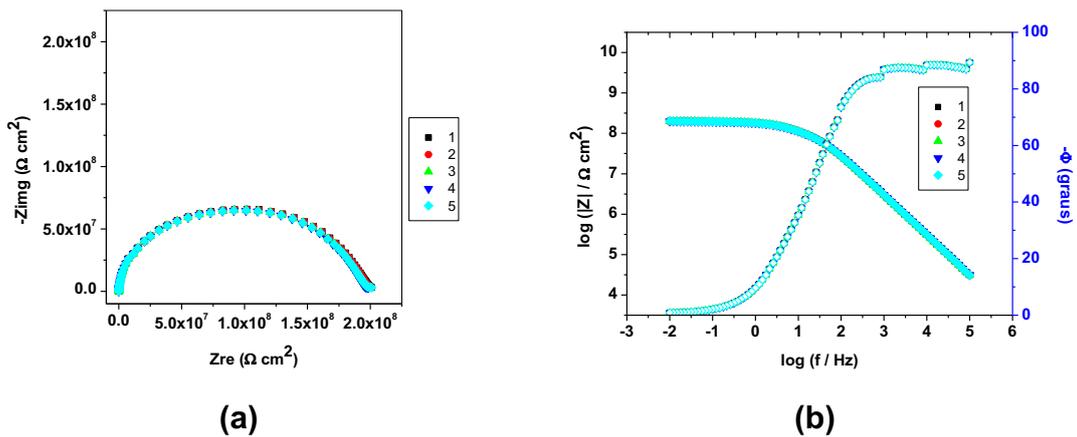


Figura 51: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 72 horas de a célula ter sido montada.

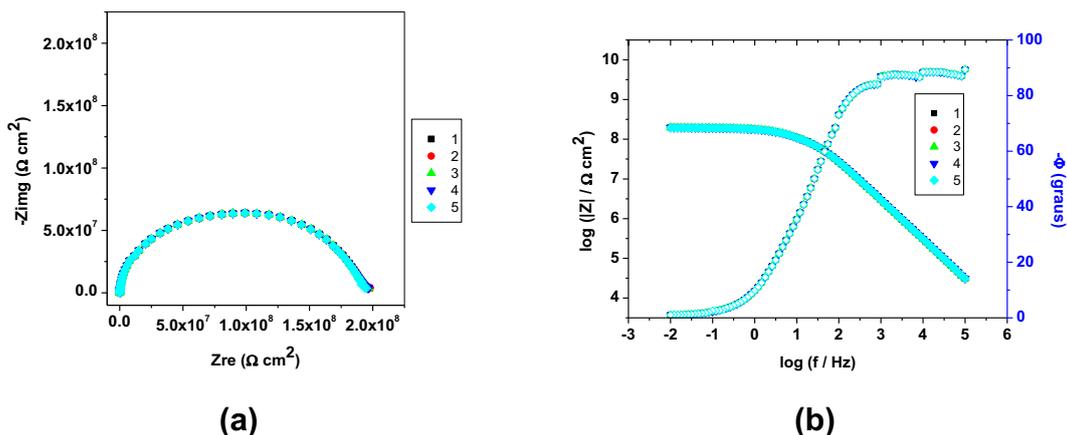


Figura 52: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de latão em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 96 horas de a célula ter sido montada.

São observadas ligeiras diferenças apenas entre o primeiro e segundo dia de medidas, quando o módulo de impedância passa de aproximadamente $5,9 \times 10^8$ para $2,8 \times 10^8 \Omega$. Aqui se verifica que a alteração observada principalmente no gráfico de Bode é muito pequena comparada com a que será vista no zinco, provavelmente devido a menor influência da água presente no biodiesel sobre a superfície do latão (ver item V.9).

V.4.4 Eletrodos de zinco

As Figuras 53 a 57 mostram os diagramas de impedância obtidos durante os 5 dias após a célula ter sido montada com eletrodos de zinco em biodiesel. Cada figura apresenta o resultado de 5 replicatas.

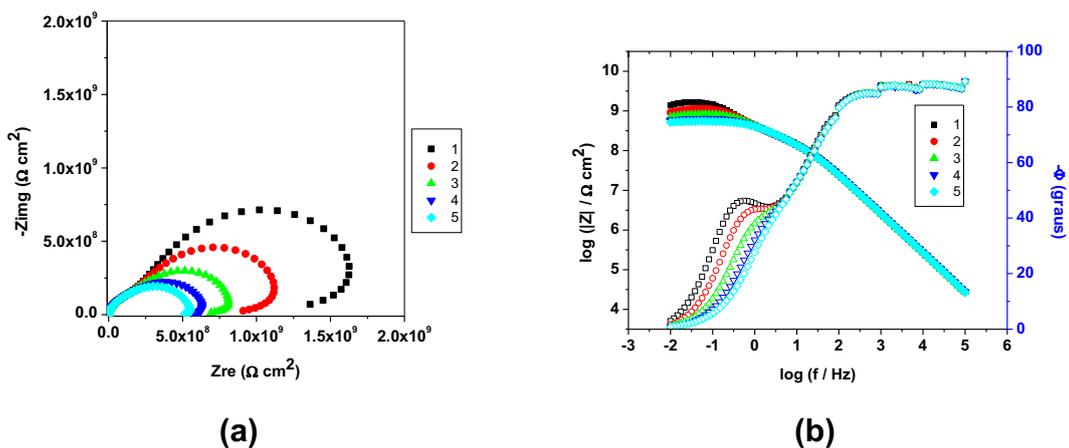


Figura 53: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

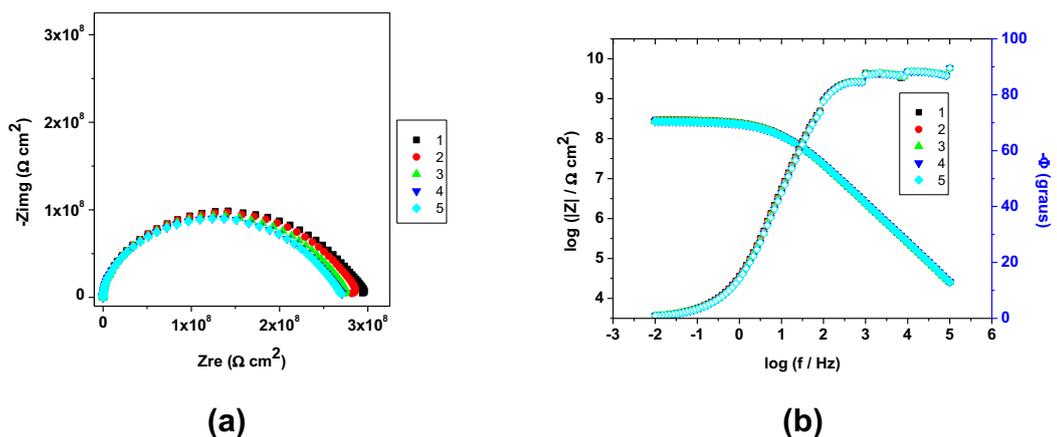


Figura 54: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 24 horas de a célula ter sido montada.

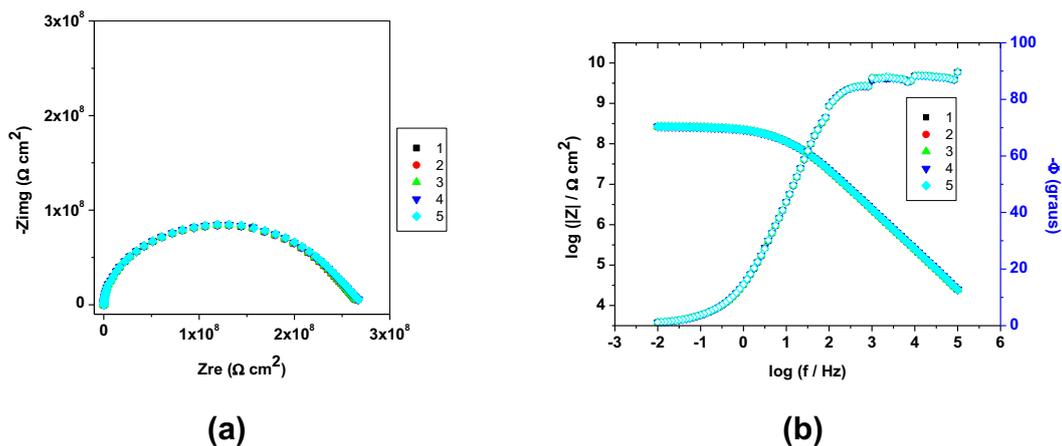


Figura 55: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 48 horas de a célula ter sido montada.

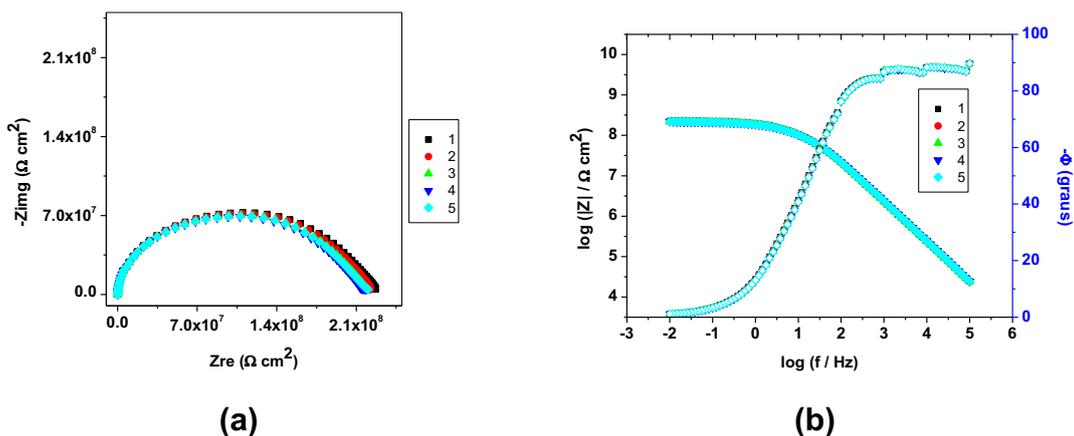


Figura 56: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 72 horas de a célula ter sido montada.

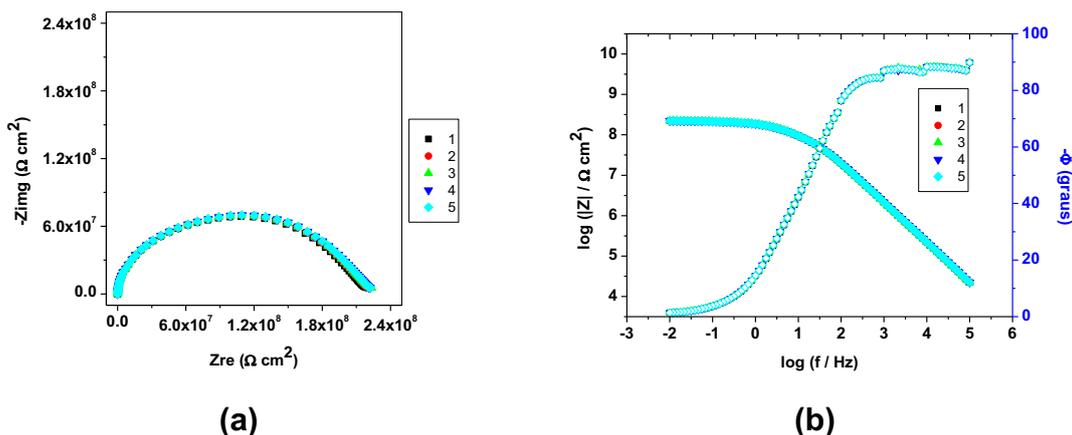


Figura 57: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de zinco em biodiesel e amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) após 96 horas de a célula ter sido montada.

São observadas diferenças apenas entre o primeiro e segundo dia de medidas, quando o módulo de impedância passa de aproximadamente $1,4 \times 10^9$ para $2,9 \times 10^8 \Omega$, provavelmente porque as pequenas alterações na superfície do zinco ocorrem neste período, quando a água contida no biodiesel interage com a superfície do zinco. Verifica-se que a constante de tempo que aparece entre 1 e 0,1 Hz não é mais observada após o primeiro dia de contato do biodiesel com o material. O comportamento observado para o zinco é muito semelhante ao observado para o cobre, porém, é ligeiramente diferente do observado para o latão.

V.5 Ensaios de EIS em com biodiesel (produzido a partir de óleo de soja) degradado a 110 °C

O biodiesel produzido a partir de óleo de soja foi degradado a 110 °C durante 1, 2, 3 ou 6 horas com borbulhamento de ar utilizando a célula com separador de TNT. Esta degradação e as medidas de EIS realizadas com o biodiesel nessa condição foram realizadas durante o doutorado sanduiche no grupo de pesquisas do Prof. Dr. Lorenzo Fedrizzi e Prof. Dr. Francesco Andreatta na Universidade de Udine – Itália.

V.5.1 Medidas de EIS utilizando biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas com borbulhamento de ar

Com este biodiesel degradado foram feitas medidas de EIS com os eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco e os resultados obtidos foram comparados com medidas de EIS em biodiesel não degradado.

A Figura 58 mostra os resultados obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo.

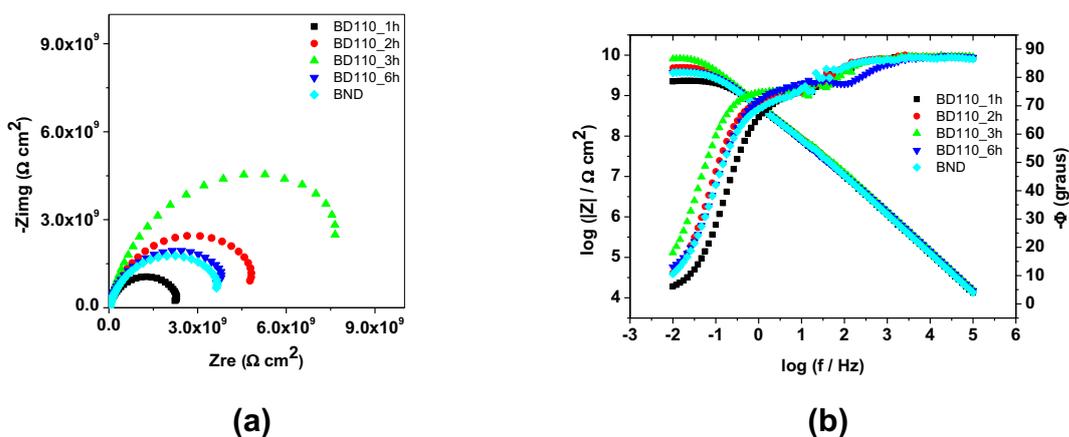


Figura 58: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

Observa-se que houve uma pequena variação na impedância do sistema ao utilizar biodiesel em diferentes estágios de degradação. Isso pode ser devido a pequenas variações na condutividade do biodiesel, tendo evaporação de alguma umidade na primeira hora e eventualmente a formação de ácidos carboxílicos e o arraste desses ácidos pelo borbulhamento.

A Figura 59 mostra os resultados obtidos utilizando eletrodos de aço carbono.

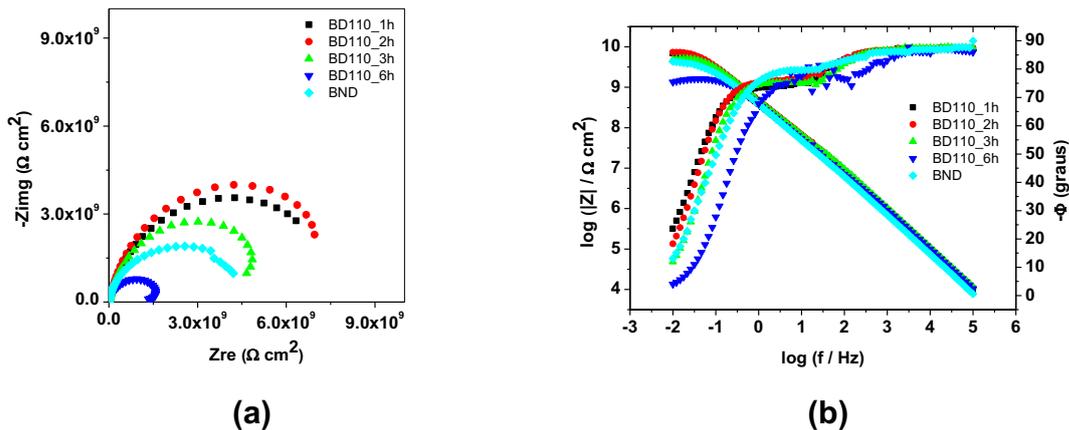


Figura 59: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de aço carbono, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

Neste caso fica mais evidente a variação na impedância quando se utilizou biodiesel degradado por 6 horas. Neste caso houve um decréscimo no módulo de impedância devido à formação de ácidos e peróxidos no meio e devido a susceptibilidade de ataque do eletrodo de aço nessas condições.

A Figura 60 mostra os resultados obtidos utilizando eletrodos de cobre.

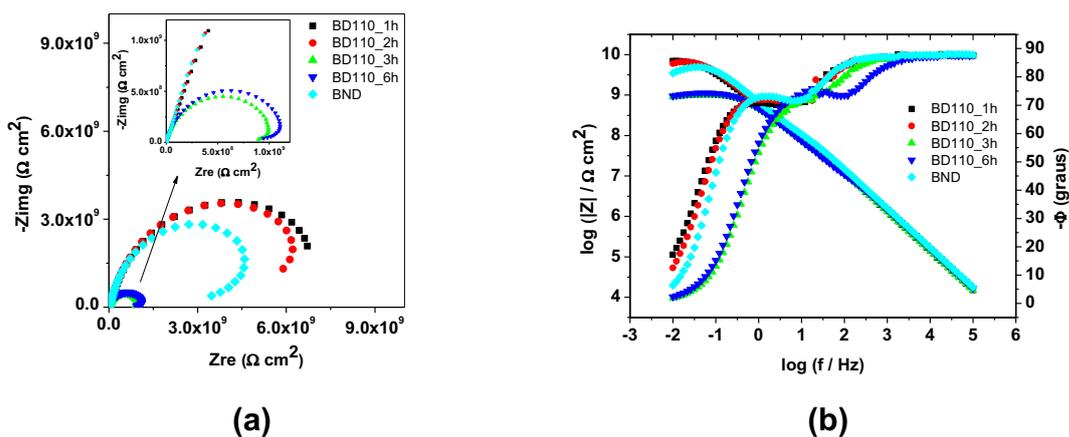


Figura 60: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de cobre, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

O resultado com este eletrodo sugere corrosão metálica com biodiesel degradado por 3 e 6 horas, evidenciado pela queda no módulo de impedância. Concomitantemente existe alguma elevação da condutividade do biodiesel pela formação de espécies mais condutoras no processo de degradação do biodiesel e ataque do cobre.

A Figura 61 mostra os resultados obtidos utilizando eletrodos de latão.

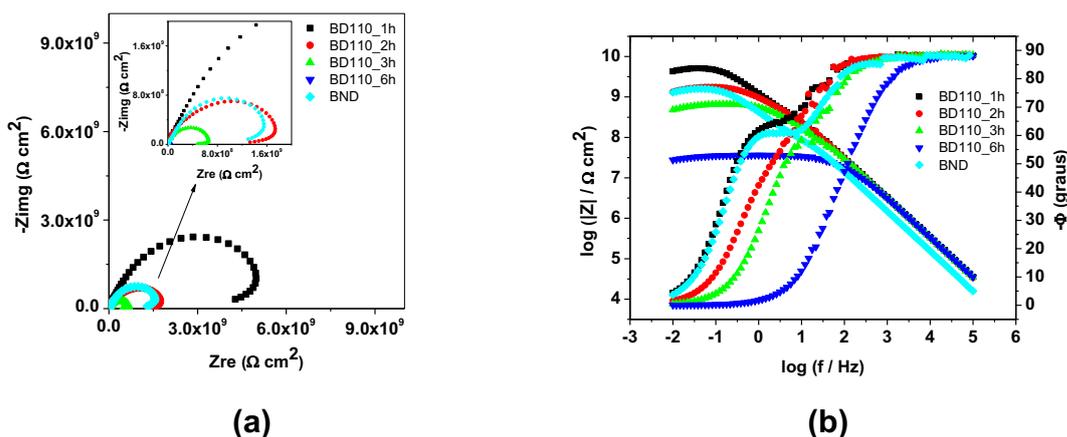


Figura 61: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

Estes resultados são muito interessantes, pois mostram uma elevação significativa na impedância do biodiesel degradado por 1 hora em relação ao biodiesel não degradado. Sugere-se que esse comportamento seja devido principalmente a evaporação da pequena quantidade de água residual presente no biodiesel. Em seguida o decréscimo gradativo da impedância poderia ser devido aos diferentes estágios de degradação com formação de subprodutos de degradação, água (TSUCHIYA, T.⁶⁷ *apud* AQUINO, I. P.²⁷) e consequente ataque corrosivo ao eletrodo.

A Figura 62 mostra os resultados obtidos utilizando eletrodos de zinco.

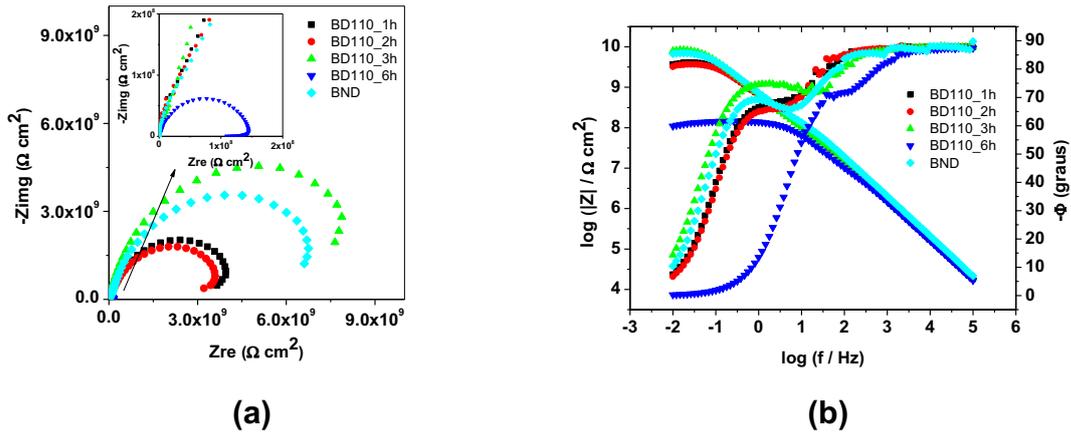


Figura 62: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de zinco, biodiesel degradado a 110 °C por 1, 2, 3 ou 6 horas (BD110_1h, BD110_2h, BD110_3h e BD110_6h) e biodiesel não degradado (BND), com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms) imediatamente após a célula ter sido montada.

Neste caso só é observada alterações significativas no módulo de impedância quando o biodiesel é degradado por 6 horas. Novamente isso se deve à formação de espécies que atacam o zinco.

A Tabela 10 mostra os valores de módulo de impedância nas frequências de 0,1 e 0,03 Hz obtidos a partir das medidas feitas com biodiesel em diferentes estágios de degradação.

Tabela 10: Valores dos módulos de impedância obtidos em 0,1 e 0,03 Hz utilizando biodiesel em diferentes estágios de degradação e biodiesel não degradado.

Eletrodos	Frequência (Hz)	Z ($\Omega \text{ cm}^2$)				
		BD110_1h	BD110_2h	BD110_3h	BD110_6h	BND
Carbono vítreo	0.1	2.0×10^9	3.3×10^9	4.1×10^9	2.9×10^9	2.6×10^9
	0.03	2.3×10^9	4.8×10^9	7.4×10^9	3.9×10^9	3.6×10^9
Aço carbono	0.1	2.5×10^9	3.2×10^9	3.0×10^9	1.5×10^9	2.2×10^9
	0.03	5.1×10^9	6.3×10^9	4.9×10^9	1.6×10^9	3.7×10^9
Cobre	0.1	3.3×10^9	3.8×10^9	1.0×10^9	1.1×10^9	3.9×10^9
	0.03	6.0×10^9	6.2×10^9	1.0×10^9	1.1×10^9	4.9×10^9
Latão	0.1	4.6×10^9	1.7×10^9	6.5×10^8	3.5×10^7	1.5×10^9
	0.03	5.1×10^9	1.7×10^9	6.0×10^8	3.2×10^7	1.6×10^9
Zinco	0.1	3.1×10^9	2.9×10^9	4.4×10^9	1.4×10^8	4.3×10^9
	0.03	4.1×10^9	3.7×10^9	7.7×10^9	1.3×10^8	6.7×10^9

Os eletrodos de latão e zinco parecem ser os mais susceptíveis à corrosão quando em contato com biodiesel mais degradado. Isso pode ser evidenciado pela diminuição nos valores de módulo de impedância.

As Figuras 63 a 66 mostram os diagramas comparativos de impedância eletroquímica entre todos os materiais estudados (carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco). A Figura 63 mostra os diagramas obtidos utilizando biodiesel degradado por 1 hora a 110 °C borbulhando ar, enquanto que as Figuras 64, 65 e 66 mostram os diagramas obtidos com o biodiesel degradado nas mesmas condições durante 2, 3 e 6 horas respectivamente.

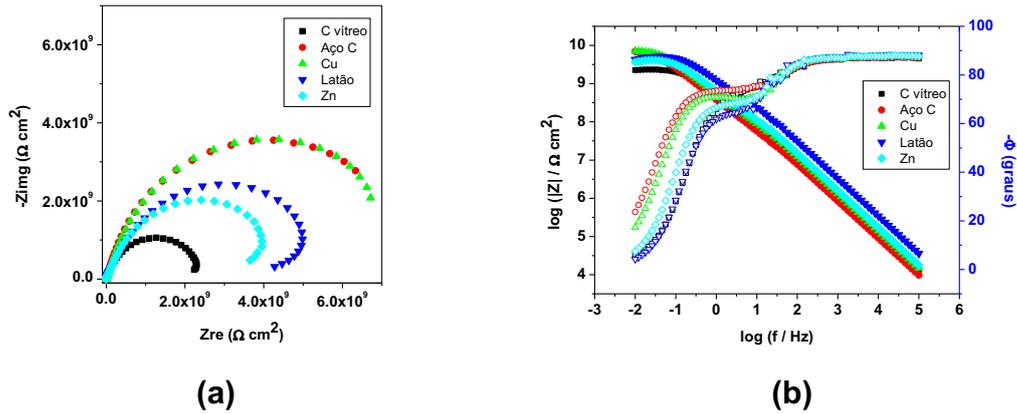


Figura 63: Comparação dos diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco utilizando biodiesel degradado por 1 hora a 110 °C borbulhando ar.

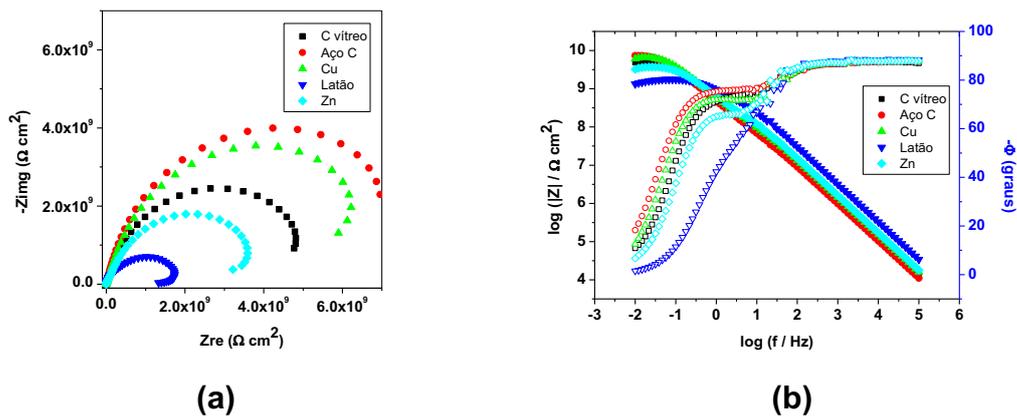


Figura 64: Comparação dos diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco utilizando biodiesel degradado por 2 horas a 110 °C borbulhando ar.

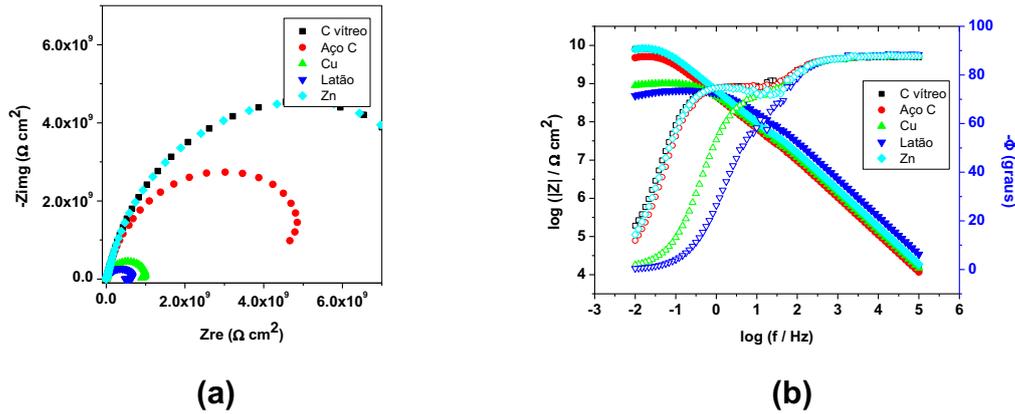


Figura 65: Comparação dos diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco utilizando biodiesel degradado por 3 horas a 110 °C borbulhando ar.

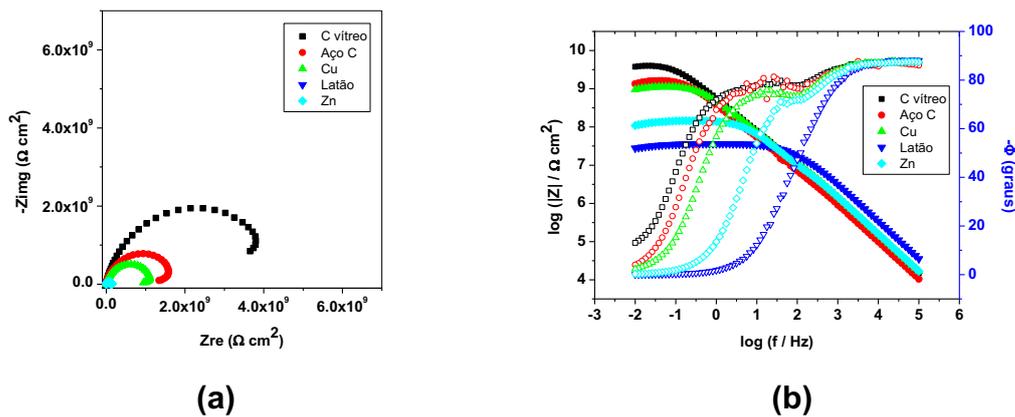


Figura 66: Comparação dos diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos com eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco utilizando biodiesel degradado por 6 horas a 110 °C borbulhando ar.

É possível observar que à medida que o biodiesel permanece mais tempo sob 110 °C borbulhando ar, menor é a impedância medida principalmente com eletrodos de cobre, latão e zinco. Esse comportamento pode ser devido a diversos fatores, entre eles a contribuição de produtos gerados na degradação química e/ou eletroquímica da superfície do eletrodo e do próprio biodiesel.

V.5.1.1 Medidas de EIS utilizando biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas com borbulhamento de ar – Medidas durante 9 dias após a montagem da célula usando TNT

Com o biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas com borbulhamento de ar foram feitas medidas de EIS com os eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco durante 9 dias. Os resultados obtidos, após a montagem da célula durante os 9 dias de medidas, foram comparados com os resultados de impedância feitos com biodiesel não degradado.

A Figura 67 mostra os resultados obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo.

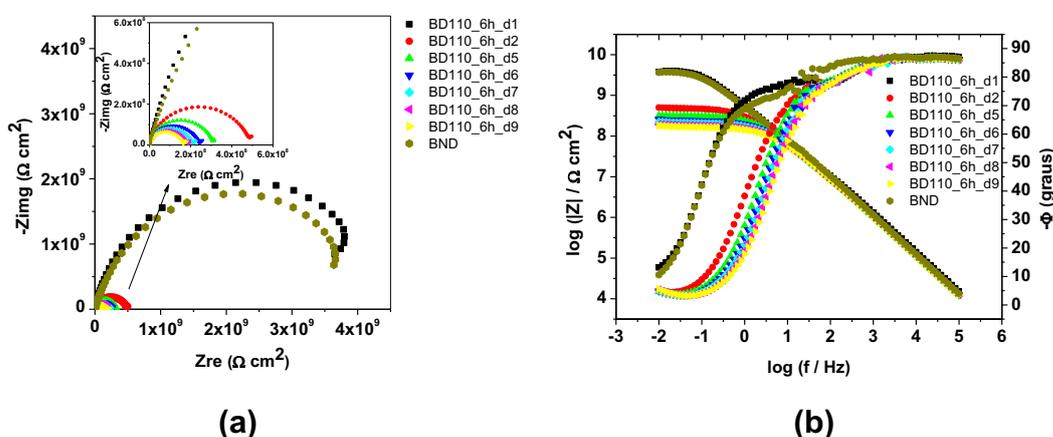


Figura 67: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

Observa-se que houve variação na impedância do sistema após o primeiro dia de medidas, e que a partir do segundo dia não houve variações significativas nos diagramas de impedância.

A Figura 68 mostra os resultados de EIS obtidos com eletrodos de aço carbono.

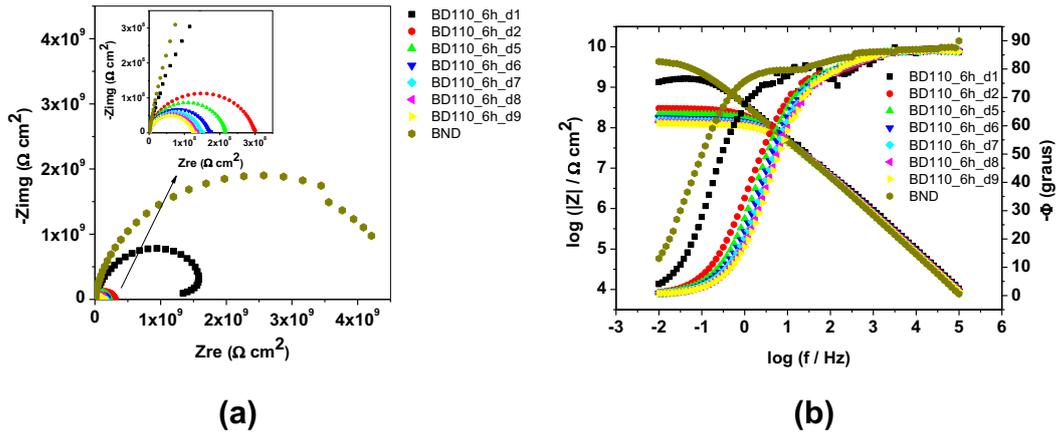


Figura 68: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

Neste caso verifica-se que a maior impedância é do sistema com biodiesel não degradado, seguida pela impedância medida com biodiesel degradado no primeiro dia. A partir do segundo dia de medidas praticamente não são observadas diferenças nos diagramas de impedância.

A Figura 69 mostra os resultados de EIS obtidos com eletrodos de cobre.

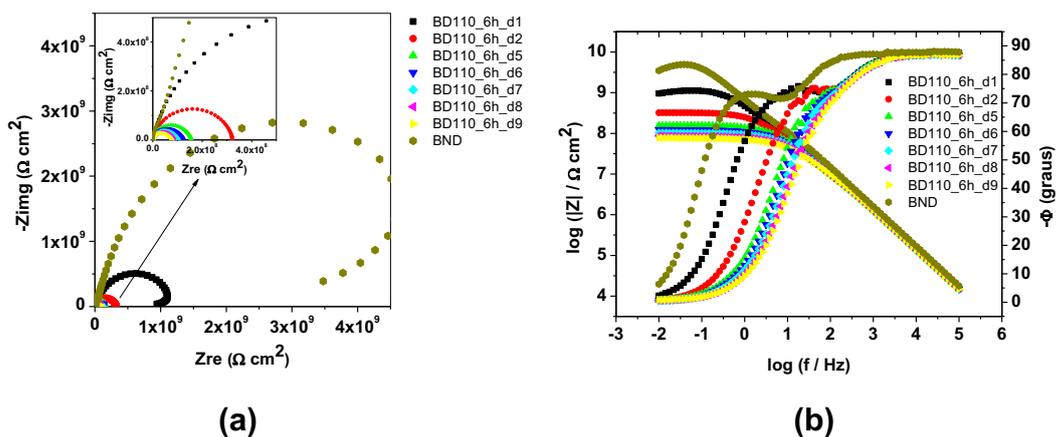


Figura 69: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de cobre, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

Neste caso verifica-se que a diminuição gradativa da impedância. A maior impedância observada é com o biodiesel não degradado, seguida pela medida com biodiesel degradado nos primeiro e segundo dias de experimento. A partir do terceiro dia de medidas praticamente não são observadas diferenças de impedância.

A Figura 70 mostra os resultados de EIS obtidos com eletrodos de latão.

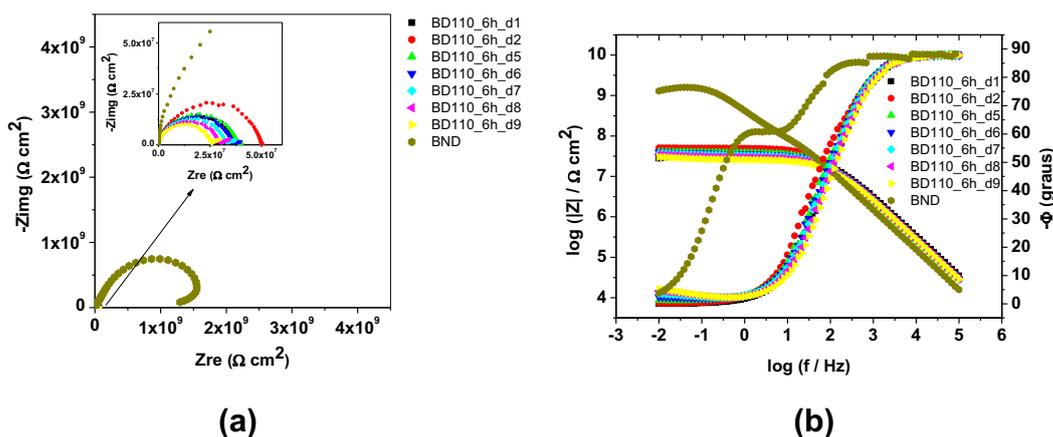


Figura 70: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de latão, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

A impedância medida com o biodiesel degradado é muito menor que a com o biodiesel não degradado logo no primeiro dia de medidas. A impedância medida com o biodiesel degradado praticamente não variou durante os 9 dias de ensaios. É possível que esta variação significativa observada entre o biodiesel não degradado e degradado seja devida à formação de produtos de degradação que atacam a superfície ou aumento de condutividade do meio, embora não se tenha medidas independentes de condutividade de ambos.

A Figura 71 mostra os resultados de EIS obtidos com eletrodos de zinco.

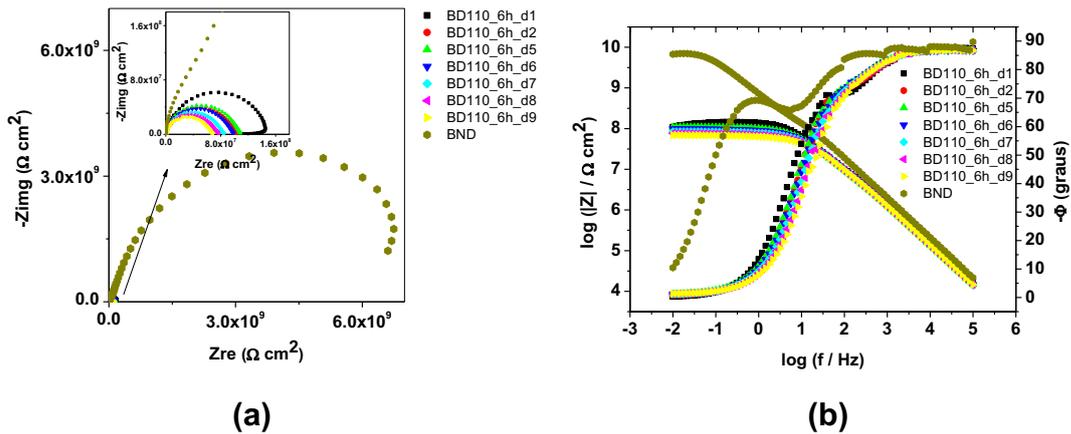


Figura 71: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de zinco, biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

De forma semelhante ao caso do latão, todas as impedâncias medidas com biodiesel degradado são menores que a com o biodiesel não degradado e praticamente não houve alterações durante os 9 dias de ensaios.

A Tabela 11 mostra os valores do módulo de impedância obtidos durante os 9 dias de medidas em 0,1 e 0,03 Hz.

Tabela 11: Valores dos módulos de impedância obtidos em 0,1 e 0,03 Hz utilizando biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas. Os ensaios de EIS foram realizados durante 9 dias após a montagem da célula e os resultados são comparados ao obtido com biodiesel não degradado.

Exp.	Carbono vítreo		Aço carbono		Cobre		Latão		Zinco	
	Frequência (Hz)									
	0.1	0.03	0.1	0.03	0.1	0.03	0.1	0.03	0.1	0.03
	Z (Ω cm ²)									
dia1	2.9 x 10 ⁹	3.9 x 10 ⁹	1.5 x 10 ⁹	1.6 x 10 ⁹	1.1 x 10 ⁹	1.1 x 10 ⁹	3.5 x 10 ⁹	3.2 x 10 ⁹	1.4 x 10 ⁸	1.3 x 10 ⁸
dia2	4.7 x 10 ⁸	4.8 x 10 ⁸	2.9 x 10 ⁸	3.0 x 10 ⁸	3.2 x 10 ⁸	3.2 x 10 ⁸	5.0 x 10 ⁷	5.0 x 10 ⁷	1.0 x 10 ⁸	1.0 x 10 ⁸
dia5	3.0 x 10 ⁸	3.1 x 10 ⁸	2.1 x 10 ⁸	2.2 x 10 ⁸	1.5 x 10 ⁸	1.6 x 10 ⁸	4.0 x 10 ⁷	4.0 x 10 ⁷	1.1 x 10 ⁸	1.1 x 10 ⁸
dia6	2.4 x 10 ⁸	2.4 x 10 ⁸	1.7 x 10 ⁸	1.7 x 10 ⁸	1.2 x 10 ⁸	1.2 x 10 ⁸	3.7 x 10 ⁷	3.8 x 10 ⁷	9.7 x 10 ⁷	9.7 x 10 ⁷
dia7	2.1 x 10 ⁸	2.1 x 10 ⁸	1.5 x 10 ⁸	1.5 x 10 ⁸	1.0 x 10 ⁸	1.0 x 10 ⁸	3.4 x 10 ⁷	3.6 x 10 ⁷	8.3 x 10 ⁷	8.4 x 10 ⁷
dia8	1.8 x 10 ⁸	1.9 x 10 ⁸	1.3 x 10 ⁸	1.3 x 10 ⁸	8.5 x 10 ⁷	8.6 x 10 ⁷	3.1 x 10 ⁷	3.2 x 10 ⁷	7.5 x 10 ⁷	7.6 x 10 ⁷
dia9	1.7 x 10 ⁸	1.7 x 10 ⁸	1.2 x 10 ⁸	1.3 x 10 ⁸	7.6 x 10 ⁷	7.7 x 10 ⁷	2.7 x 10 ⁷	2.8 x 10 ⁷	6.8 x 10 ⁷	6.8 x 10 ⁷
BND	2.6 x 10 ⁹	3.6 x 10 ⁹	2.1 x 10 ⁹	3.7 x 10 ⁹	3.9 x 10 ⁹	4.9 x 10 ⁹	1.5 x 10 ⁹	1.6 x 10 ⁹	4.3 x 10 ⁹	6.7 x 10 ⁹

A diminuição da impedância com o decorrer do tempo pode ser observada de forma bastante acentuada principalmente para os eletrodos de cobre, latão e zinco.

A Figura 72 mostra os diagramas comparativos de impedância eletroquímica entre todos os materiais estudados (carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco), obtidos no 9º dia de medidas.

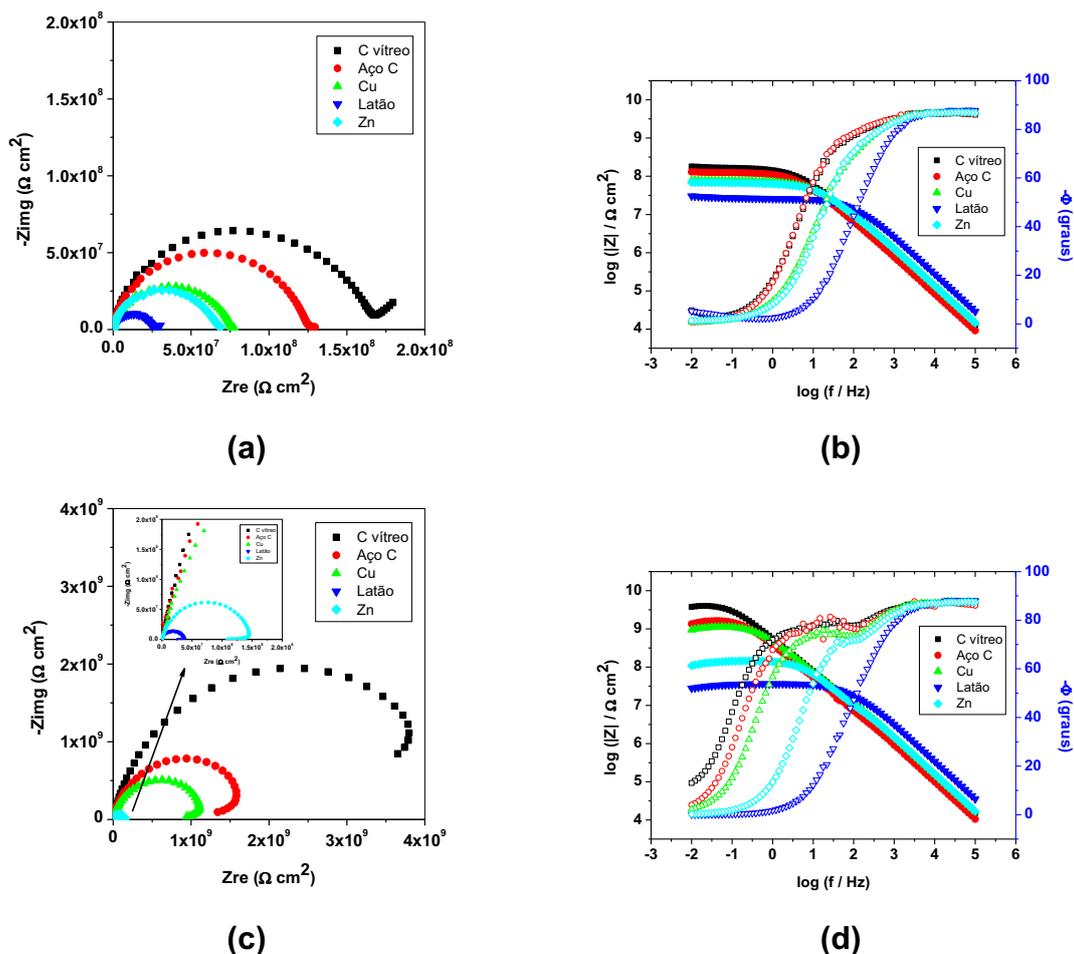


Figura 72: Diagramas de impedância eletroquímica no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos no dia de medidas número 9. Para facilitar a comparação está repetida a Figura 66, que mostra os diagramas no plano complexo **(c)** e do tipo Bode **(d)** obtidos imediatamente após a imersão dos eletrodos em biodiesel degradado por 6 horas a 110 °C borbulhando ar.

É possível observar que os materiais apresentam comportamentos diferentes. O sistema com eletrodos de latão possui a menor impedância provavelmente devido a formação de pares galvânicos entre os átomos de cobre e de zinco. Em seguida, seguindo a ordem crescente de valores impedância, temos o sistema com eletrodos de zinco. Isso sugere que o zinco é o elemento mais susceptível a processos químicos e/ou eletroquímicos em contato por 9 dias com o meio de biodiesel degradado durante 6 horas a 110 °C. O eletrodo de cobre é mais susceptível a processos químicos e/ou eletroquímicos que o aço carbono. Ainda é possível observar que utilizando o biodiesel degradado durante 6 horas a 110 °C em contato com os eletrodos de

carbono vítreo (considerado inerte neste meio) houve a diminuição do valor de impedância quando comparado com a medida utilizando biodiesel não degradado (ver valores na Tabela 11). Isso é um indicativo de que a condutividade do biodiesel degradado é maior que a do biodiesel sem degradação, provavelmente devido a presença de espécies como ácidos carboxílicos, água e/ou outros produtos da degradação do biodiesel

V.6 Ensaio de EIS em com biodiesel (produzido a partir de óleo de soja) degradado a 170 °C por 3 horas com borbulhamento de ar

O biodiesel produzido em laboratório a partir de óleo de soja e metanol foi degradado a 170 °C por 3 horas com borbulhamento de ar e foi usado para realizar medidas de EIS com os eletrodos de carbono vítreo, aço carbono, cobre, latão e zinco durante 9 dias. Os resultados obtidos, após a montagem da célula usando *O-ring* durante os 9 dias de medidas, foram comparados com os resultados de impedância feitos com biodiesel não degradado. Neste processo de degradação, quando utilizado pequeno volume observa-se nítida diminuição de volume o que fica difícil de ser notado utilizando volumes maiores. Essa variação de volume pode estar associada à evaporação de água e outros produtos da degradação do biodiesel. Talvez, essa seja a razão para que com este biodiesel a impedância medida seja maior que a obtida com o biodiesel degradado a 110 °C e também para o fato de que não se observou modificações significativas na superfície dos materiais (ver item V.9). Esta degradação e as medidas de EIS realizadas com o biodiesel nessa condição foram realizadas durante o doutorado sanduiche no grupo de pesquisas do Prof. Dr. Lorenzo Fedrizzi e Prof. Dr. Francesco Andreatta na Universidade de Udine – Itália.

V.6.1 Medidas durante 9 dias após a montagem da célula

A Figura 73 mostra os resultados obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo.

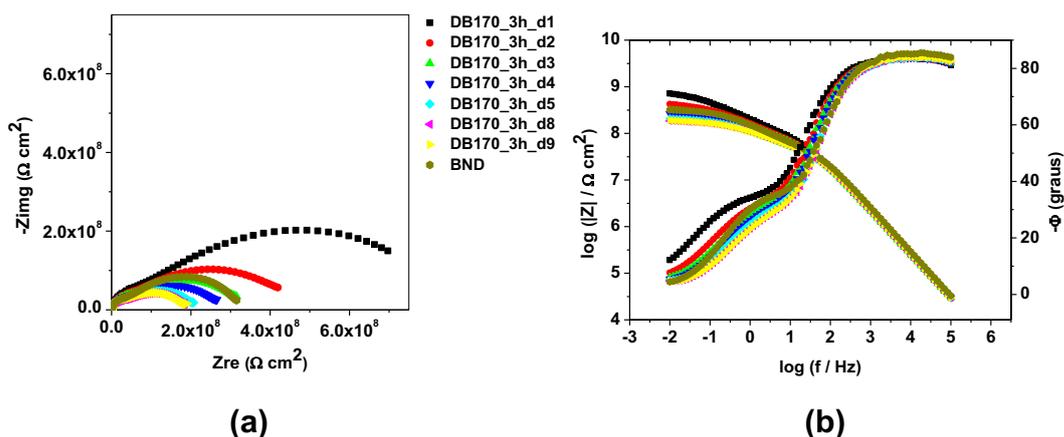


Figura 73: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de carbono vítreo, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

Observa-se que a impedância medida no primeiro dia é maior até mesmo que a do biodiesel não degradado e que gradualmente, com o passar do tempo, a impedância diminui até abaixo do valor para biodiesel não degradado.

Em todos os casos foi observada a presença de 2 constantes de tempo sendo a de alta frequência atribuída ao dielétrico biodiesel e a de baixa frequência a processos de natureza química eletroquímica que ocorrem na interface eletrodo/biodiesel devido a interação de contaminantes, resíduos de preparação e produtos de decomposição do biodiesel ou degradação do material metálico.

A Figura 74 mostra os resultados de EIS obtidos com eletrodos de aço carbono.

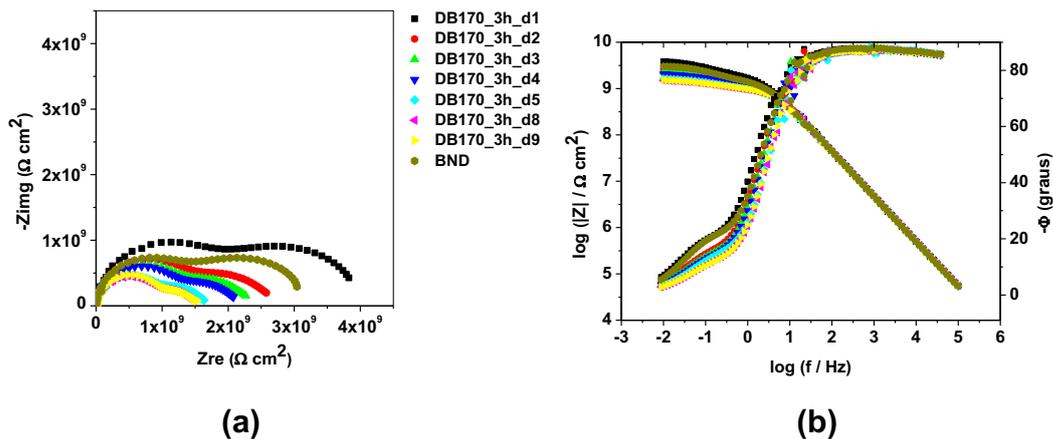


Figura 74: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de aço carbono, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

Não se verificou variação significativa da impedância com o tempo de contato dos eletrodos com o biodiesel.

A Figura 75 mostra os resultados de EIS obtidos com eletrodos de cobre.

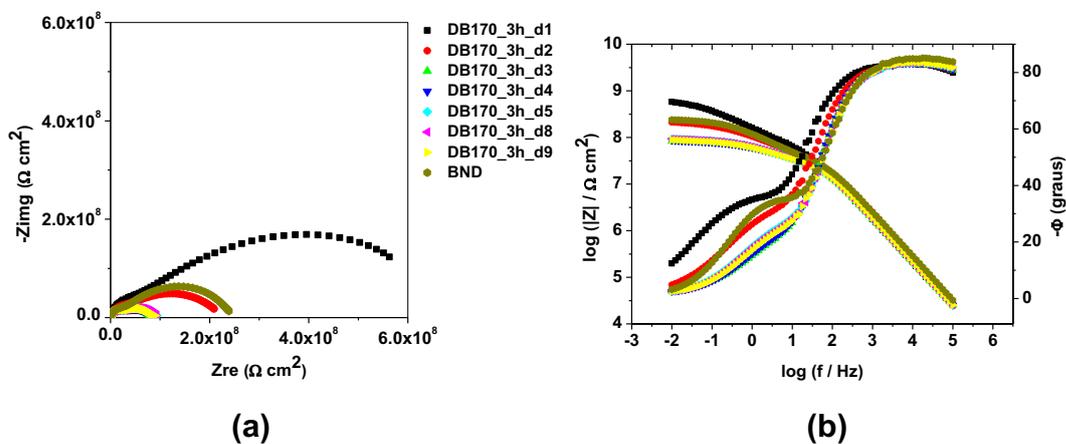


Figura 75: Diagramas de EIS no plano complexo (a) e do tipo Bode (b) obtidos utilizando eletrodos de cobre, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

Neste caso verifica-se a diminuição gradativa da impedância. A primeira medida mostra impedância superior até mesmo que a do biodiesel não degradado. No segundo dia de medidas a impedância é da mesma grandeza

que a do biodiesel não degradado e a partir do terceiro dia a impedância diminui mais ainda se estabilizando até a última medida. Este comportamento sugere uma interação do cobre com o biodiesel.

A Figura 76 mostra os resultados de EIS obtidos com eletrodos de latão.

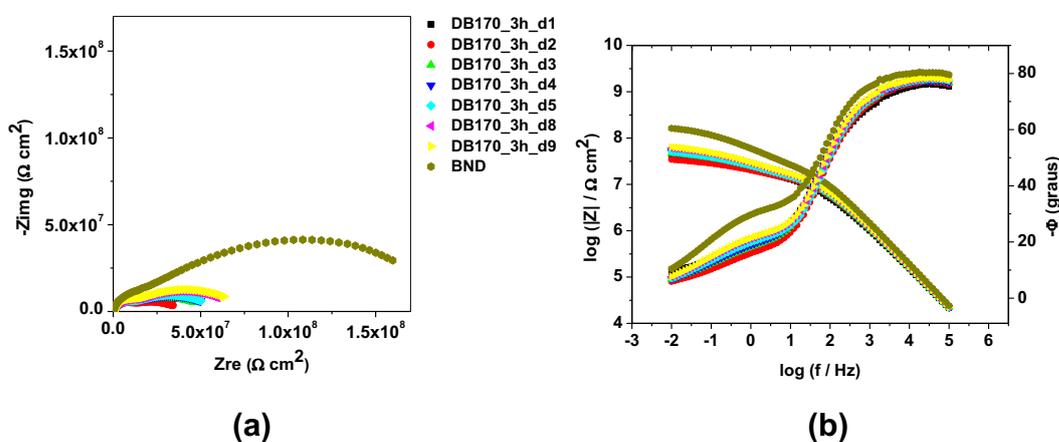


Figura 76: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de latão, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

A impedância medida com o biodiesel degradado é ligeiramente menor que a com o biodiesel não degradado já logo no primeiro dia de medidas. A impedância medida com o biodiesel degradado variou ligeiramente durante os 9 dias de ensaios, pela mesma razão sugerida para o cobre.

A Figura 77 mostra os resultados de EIS obtidos com eletrodos de zinco.

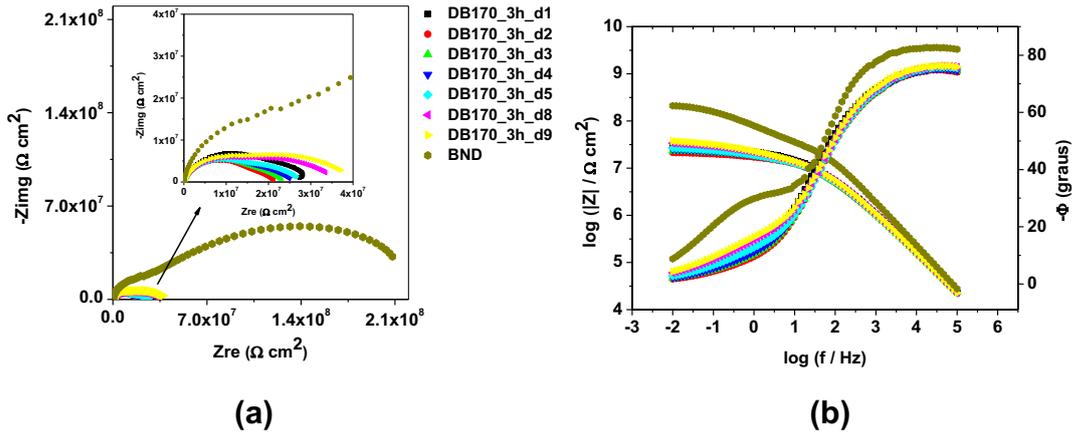


Figura 77: Diagramas de EIS no plano complexo **(a)** e do tipo Bode **(b)** obtidos utilizando eletrodos de zinco, biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas (ar) e biodiesel não degradado, com amplitude de potencial AC de 200 mV (rms), medidas durante 9 dias.

De forma semelhante ao caso do latão, todas as impedâncias medidas com biodiesel degradado são menores que a com o biodiesel não degradado e praticamente não houve alterações durante os 9 dias de ensaios.

V.7 Análise do Ruído Eletroquímico (ENA)

Utilizando biodiesel sem degradação, produzido em laboratório a partir de óleo de soja e metanol, foram realizadas medidas de ruído eletroquímico. Evitou-se de apresentar os gráficos porque a quantidade é muito grande, assim somente será apresentado apenas um conjunto de gráficos para ilustração na Figura 78. Nas Tabelas 12 a 23 são apresentados todos os parâmetros obtidos a partir dos ensaios de ENA realizados durante 3 dias utilizando eletrodos de aço carbono, cobre, latão e zinco. Nessas tabelas são apresentados os valores de potencial médio ($E_{média}$), corrente média ($I_{média}$), resistência média ($R_{média} = E_{média} / I_{média}$), desvio padrão de potencial (σE), desvio padrão de corrente (σI), resistência de ruído ($R_n = \sigma E / \sigma I$), Skewness e Kurtosis de potencial ($E - Skewness$, $E - Kurtosis$), Skewness e Kurtosis de corrente ($I - Skewness$, $I - Kurtosis$), coeficiente angular do gráfico de PSD de potencial (S_E), coeficiente angular do gráfico de PSD de corrente (S_I), coeficiente linear do gráfico de PSD de resistência (Y), resistência de ruído espectral com $f \rightarrow 0$ (R_{sn}^0) e coeficiente

angular do gráfico de PSD de resistência de ruído espectral (S_{RSN}) obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz para os eletrodos de aço carbono, cobre, latão e zinco.

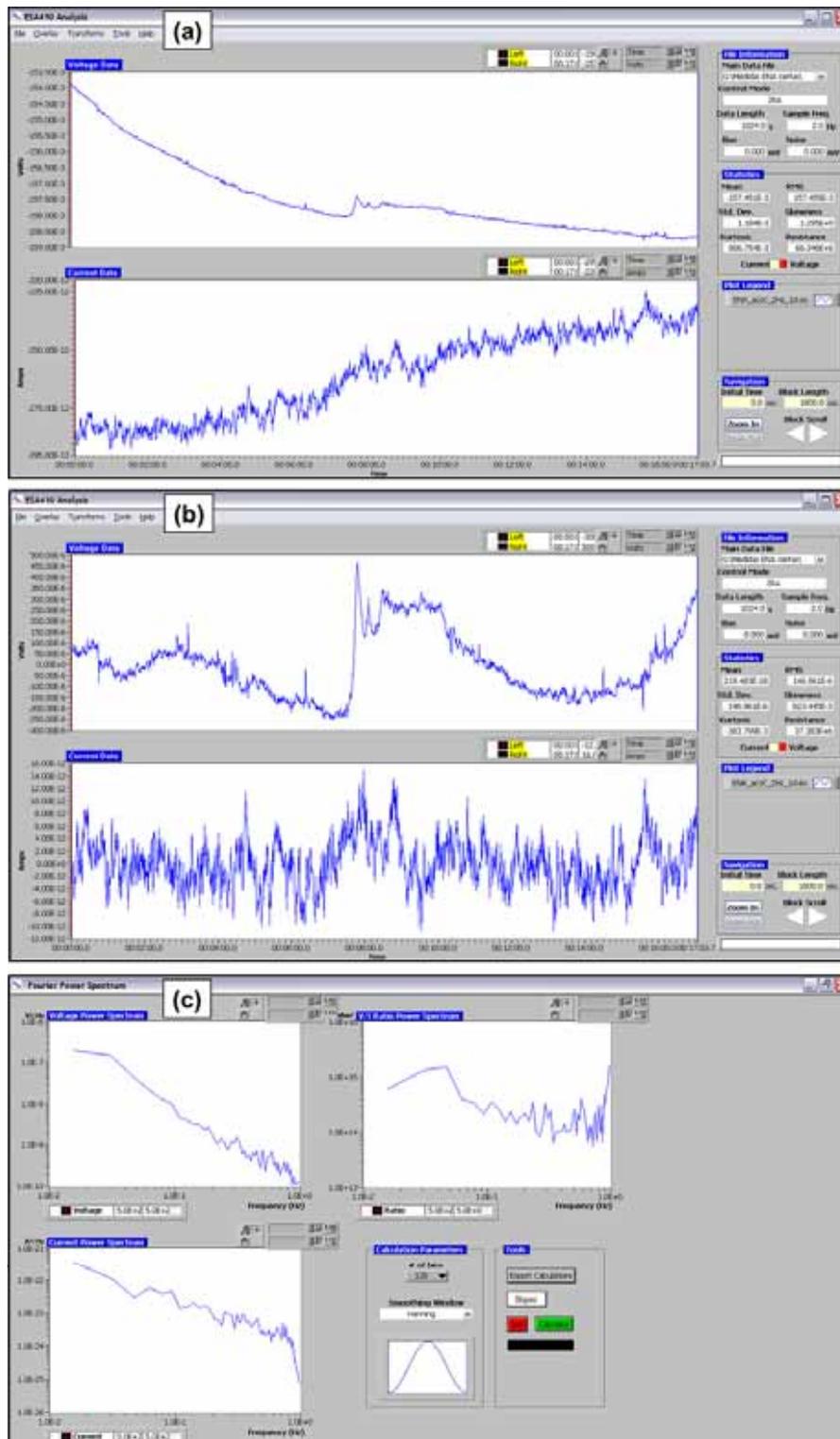


Figura 78: Exemplo de ENA demonstrando os dados de potencial e corrente (a), os dados de ruído de potencial e corrente após a remoção da tendência DC (b) e os espectros de potência de potencial, corrente e resistência (c).

Nestes experimentos a célula foi montada em configuração de 3 eletrodos, sendo 2 de trabalho e 1 de referência. O eletrodo de referência foi posicionado entre os 2 eletrodos de trabalho de área iguais, evitando o curto-circuito com a utilização de 2 membranas de TNT embebidas em biodiesel.

As medidas foram realizadas imediatamente após a montagem da célula (medida no dia 1), 24 e 48 h de imersão. Obviamente, esse tempo pode ser muito pequeno para medidas de ruído do sistema envolvendo biodiesel. Outros fatores que podem ter influência: a forma como foi feita a remoção de tendência DC, embora tenha sido considerado que se deve obter (após a remoção da tendência DC) um gráfico que represente apenas o ruído e por isso foi utilizado o polinômio de grau 3 que se aplicou a todas as medidas; o filtro utilizado no sistema (no caso entre 0,1% e 10%) foi usado o filtro de 1%. No futuro terão que ser feitas medidas utilizando outros filtros, porém o melhor é sempre que utilizar filtro usar os de menor valor.

A interpretação dos resultados é muito difícil, pois não foram encontradas referências bibliográficas de ENA em meio de biodiesel. Assim, não há parâmetro de comparação dos resultados. Nas Tabelas 12 a 14 são apresentados todos os parâmetros obtidos a partir dos ensaios de ENA realizados respectivamente nos dias 1, 2 e 3 utilizando eletrodos de aço carbono.

Tabela 12: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de aço carbono no dia 1, imediatamente após a montagem da célula.

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{médio}$ (V)	-0.157	-0.152	-0.138	-0.132
$I_{média}$ (A)	-2.61×10^{-10}	-2.91×10^{-10}	-2.44×10^{-10}	-1.72×10^{-10}
$R_{média}$ (Ω)	6.04×10^8	5.23×10^8	5.65×10^8	7.68×10^8
σE (V)	1.47×10^{-4}	4.40×10^{-5}	7.19×10^{-5}	1.84×10^{-4}
σI (A)	3.93×10^{-12}	3.18×10^{-12}	4.83×10^{-12}	7.97×10^{-12}
R_n (Ω)	3.74×10^7	1.39×10^7	1.49×10^7	2.30×10^7
E - Skewness	6.23×10^{-1}	2.57×10^{-1}	-2.14×10^{-1}	-2.52×10^{-3}
E - Kurtosis	-3.84×10^{-1}	8.87×10^{-1}	3.44×10^0	-1.35×10^0
I - Skewness	2.63×10^{-1}	-2.74×10^{-2}	-9.09×10^{-2}	-4.68×10^{-2}
I - Kurtosis	1.84×10^{-1}	-2.31×10^{-1}	3.67×10^{-2}	1.90×10^{-1}
S_E	-1.77	-1.32	-1.28	-1.44
S_I	-1.48	-1.13	-0.66	-0.49
Y	14.17	13.8	14.72	15.51
R_{sn}^o (Ω)	1.22×10^7	7.94×10^6	2.29×10^7	5.69×10^7
S_{RSN}	-0.29	-0.18	-0.62	-0.94

Tabela 13: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de aço carbono no dia 2 (após 24 horas de contato).

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{médio}$ (V)	-0.124	-0.123	-0.122	-0.121
$I_{média}$ (A)	-1.17×10^{-11}	-3.02×10^{-11}	-3.68×10^{-11}	-3.94×10^{-11}
$R_{média}$ (Ω)	1.06×10^{10}	4.07×10^9	3.31×10^9	3.08×10^9
σE (V)	8.57×10^{-5}	1.89×10^{-5}	2.82×10^{-5}	1.71×10^{-4}
σI (A)	4.30×10^{-13}	5.01×10^{-13}	9.58×10^{-13}	2.47×10^{-12}
R_n (Ω)	1.99×10^8	3.77×10^7	2.95×10^7	6.94×10^7
E - Skewness	4.39×10^{-1}	1.49×10^0	3.23×10^{-1}	-1.91×10^{-3}
E - Kurtosis	5.49×10^{-1}	6.65×10^0	-2.12×10^{-1}	-1.38×10^0
I - Skewness	1.42×10^{-1}	5.14×10^{-2}	8.79×10^{-3}	-7.24×10^{-2}
I - Kurtosis	4.49×10^{-1}	-1.43×10^{-1}	2.66×10^{-2}	-1.27×10^{-1}
S_E	-1.4	-1.24	-0.89	-1.31
S_I	-1.23	-0.64	-0.36	-0.32
Y	15.24	15.3	15.21	16.6
R_{sn}^o (Ω)	4.17×10^7	4.47×10^7	4.03×10^7	2.00×10^8
S_{RSN}	-0.17	-0.6	-0.53	-0.99

Tabela 14: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de aço carbono no dia 3 (após 48 horas de contato).

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{\text{médio}}$ (V)	-0.119	-0.12	-0.12	-0.12
$I_{\text{média}}$ (A)	7.33×10^{-12}	-2.23×10^{-11}	-3.74×10^{-11}	-4.44×10^{-11}
$R_{\text{média}}$ (Ω)	-1.62×10^{10}	5.39×10^9	3.21×10^{12}	2.71×10^9
σE (V)	3.10×10^{-5}	1.40×10^{-5}	2.81×10^{-5}	8.29×10^{-5}
σI (A)	5.04×10^{-13}	5.23×10^{-13}	2.18×10^{-12}	8.01×10^{-12}
R_n (Ω)	6.16×10^7	2.68×10^7	1.29×10^7	1.04×10^7
E - Skewness	-8.35×10^{-2}	-1.21×10^{-1}	2.47×10^{-1}	2.51×10^{-3}
E - Kurtosis	2.08×10^{-1}	2.88×10^0	-1.11×10^{-2}	-1.14×10^0
I - Skewness	-3.73×10^{-1}	1.70×10^{-2}	-2.35×10^{-3}	-2.11×10^1
I - Kurtosis	-2.12×10^{-1}	-9.19×10^{-3}	-3.64×10^{-1}	5.79×10^2
S_E	-1.32	-0.95	-0.69	-1.57
S_I	-1.2	-0.67	0.25	-0.85
Y	15.15	15.06	15.39	15.37
R_{sn}^o (Ω)	3.76×10^7	3.39×10^7	4.95×10^7	4.84×10^7
S_{RSN}	-0.11	-0.27	-0.94	-0.72

Assim um primeiro parâmetro a ser analisado pode ser o R_n obtido do domínio do tempo. Observam-se normalmente grandes desvios-padrão de potencial, e pequenos desvios-padrão de corrente, o que poderia sugerir uma corrosão localizada, no entanto, em função da elevada resistência é necessário analisar com cuidado esses dados. Outro ponto é a escolha da frequência de aquisição dos dados, que geralmente é feita a 2 Hz, porém pode ser adquirida a frequências maiores. Pelas frequências escolhidas seria de esperar que para a maioria dos ensaios a frequência de 500 Hz indicasse um comportamento diferenciado das demais frequências e que especialmente as frequências de 2 e 20 Hz informassem sobre possível processo corrosivo. No entanto, não temos conhecimento de quanto os parâmetros de ruído serão influenciados pela resistividade do meio.

Os valores de R_n e R_{sn}^o apresentam um valor médio da ordem de magnitude igual a $10^7 \Omega$ para o aço carbono sem grandes variações em função da frequência e do tempo de ensaio. O valor de S_{RSN} é sempre menor do que |1|, porém tende a 1 em frequência de 500 Hz sugerindo uma impedância capacitiva nesta frequência. Embora seja difícil perceber corrosão no aço carbono pelo biodiesel, o valor de S_I para 2 Hz sugere corrosão mista no

primeiro dia de ensaio e tendência à corrosão localizada com maior tempo de ensaio. Nas demais frequências os valores de S_I não indicam existência de um processo de corrosão. Os demais parâmetros necessitam de mais medidas para uma análise de tendência, considerando que alguns deles apresentam desvios-padrão elevados.

Nas Tabelas 15 a 17 são apresentados todos os parâmetros obtidos a partir dos ensaios de ENA realizados respectivamente nos dias 1, 2 e 3 utilizando eletrodos de cobre.

Tabela 15: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de cobre no dia 1, imediatamente após a montagem da célula.

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{\text{médio}}$ (V)	0.343	0.377	0.392	0.404
$I_{\text{média}}$ (A)	-2.22×10^{-12}	-6.15×10^{-12}	-6.92×10^{-12}	-6.95×10^{-12}
$R_{\text{média}}$ (Ω)	-1.54×10^{11}	-6.13×10^{10}	-5.67×10^{10}	-5.82×10^{10}
σE (V)	1.50×10^{-4}	9.22×10^{-5}	7.72×10^{-5}	1.09×10^{-4}
σI (A)	5.61×10^{-13}	5.78×10^{-13}	9.69×10^{-13}	2.12×10^{-12}
R_n (Ω)	2.67×10^8	1.60×10^8	7.97×10^7	5.15×10^7
E - Skewness	9.26×10^{-1}	9.05×10^{-1}	1.13×10^0	8.50×10^{-2}
E - Kurtosis	3.40×10^0	1.02×10^0	1.83×10^0	-2.64×10^{-1}
I - Skewness	2.97×10^0	1.52×10^{-1}	1.55×10^{-2}	-6.22×10^{-2}
I - Kurtosis	2.95×10^1	-1.36×10^{-1}	4.29×10^{-2}	-2.22×10^{-2}
S_E	-1.82	-1.55	-1.03	-1.81
S_I	-1.19	-0.63	-0.31	-0.29
Y	16.15	15.75	15.87	17.47
R_{sn}^o (Ω)	1.19×10^8	7.50×10^7	8.61×10^7	5.43×10^8
S_{RSN}	-0.63	-0.92	-0.72	-1.52

Tabela 16: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de cobre no dia 2 (após 24 horas de contato).

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{\text{médio}} \text{ (V)}$	0.092	0.09	0.091	0.091
$I_{\text{média}} \text{ (A)}$	-9.12×10^{-11}	-1.49×10^{-10}	-1.81×10^{-10}	-1.97×10^{-10}
$R_{\text{média}} \text{ (}\Omega\text{)}$	-1.01×10^9	-6.03×10^8	-5.04×10^8	-4.63×10^8
$\sigma E \text{ (V)}$	3.88×10^{-4}	2.10×10^{-4}	6.88×10^{-5}	8.67×10^{-5}
$\sigma I \text{ (A)}$	1.21×10^{-12}	5.12×10^{-13}	9.36×10^{-13}	2.82×10^{-12}
$R_n \text{ (}\Omega\text{)}$	3.21×10^8	4.10×10^8	7.35×10^7	3.07×10^7
E - Skewness	1.15×10^1	-4.21×10^{-2}	5.45×10^{-1}	5.75×10^{-2}
E - Kurtosis	1.48×10^2	2.31×10^{-2}	1.83×10^1	-3.31×10^{-1}
I - Skewness	3.14×10^0	7.91×10^{-2}	-1.09×10^{-2}	-6.37×10^0
I - Kurtosis	3.35×10^1	-5.06×10^{-3}	-1.37×10^{-1}	1.30×10^2
S_E	-2.63	-1.87	-0.25	-1.79
S_I	-1.74	-0.7	-0.31	-0.36
Y	16.1	16.32	14.96	17.1
$R_{sn}^o \text{ (}\Omega\text{)}$	1.12×10^8	1.45×10^8	3.02×10^7	3.55×10^8
S_{RSN}	-0.89	-1.17	0.06	-1.43

Tabela 17: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de cobre no dia 3 (após 48 horas de contato).

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{\text{médio}} \text{ (V)}$	0.134	0.134	0.135	0.136
$I_{\text{média}} \text{ (A)}$	-7.85×10^{-11}	-9.97×10^{-11}	-1.08×10^{-10}	-1.13×10^{-10}
$R_{\text{média}} \text{ (}\Omega\text{)}$	-1.71×10^9	-1.35×10^9	-1.25×10^9	-1.20×10^9
$\sigma E \text{ (V)}$	3.71×10^{-5}	4.70×10^{-5}	7.58×10^{-4}	1.13×10^{-3}
$\sigma I \text{ (A)}$	4.42×10^{-13}	4.98×10^{-13}	1.33×10^{-12}	2.52×10^{-12}
$R_n \text{ (}\Omega\text{)}$	8.40×10^7	9.43×10^7	5.70×10^8	4.48×10^8
E - Skewness	1.19×10^0	7.34×10^{-3}	-4.97×10^{-4}	7.07×10^{-3}
E - Kurtosis	1.01×10^1	4.96×10^{-1}	1.44×10^0	-2.91×10^{-1}
I - Skewness	-1.34×10^{-1}	-7.11×10^{-2}	9.19×10^{-2}	5.15×10^{-3}
I - Kurtosis	-1.67×10^{-1}	-6.99×10^{-2}	4.29×10^{-1}	-9.23×10^{-2}
S_E	-0.81	0.91	-0.55	-2.14
S_I	-1.33	-0.57	-0.43	-0.58
Y	15.96	14.94	16.69	18.99
$R_{sn}^o \text{ (}\Omega\text{)}$	9.55×10^7	2.95×10^7	2.21×10^8	3.13×10^9
S_{RSN}	0.52	1.48	-0.12	-1.56

Os valores de R_n e R_{sn}^o apresentam um valor médio da ordem de magnitude igual a $10^8 \Omega$ para o cobre em frequências baixas (2 e 20 Hz) e $10^7 \Omega$ para frequências de 100 e 500 Hz nos dois primeiros dias de ensaio; essa tendência se inverteu no terceiro dia de ensaio. Os valores de S_{RSN} não apresentam uma tendência definida com o tempo de ensaio ou com a frequência. Os valores de S_I para a frequência de 2 Hz sugerem corrosão mista ou localizada e para frequências maiores o valor obtido é inferior ao de qualquer tipo de corrosão: localizada, geral ou mista. Não se observa uma tendência com a frequência ou tempo de ensaio para os demais parâmetros.

Nas Tabelas 18 a 20 são apresentados todos os parâmetros obtidos a partir dos ensaios de ENA realizados respectivamente nos dias 1, 2 e 3 utilizando eletrodos de latão.

Tabela 18: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de latão no dia 1, imediatamente após a montagem da célula.

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{médio}$ (V)	-0.151	-0.133	-0.11	-0.087
$I_{média}$ (A)	-1.67×10^{-10}	-2.02×10^{-10}	-2.04×10^{-10}	-2.04×10^{-10}
$R_{média}$ (Ω)	9.08×10^8	6.57×10^8	5.38×10^8	4.26×10^8
σE (V)	7.57×10^{-4}	1.24×10^{-4}	3.59×10^{-4}	2.78×10^{-4}
σI (A)	4.04×10^{-12}	3.30×10^{-12}	4.57×10^{-12}	7.79×10^{-12}
R_n (Ω)	1.88×10^8	3.75×10^7	7.85×10^7	3.57×10^7
E - Skewness	-1.46×10^0	-4.94×10^{-1}	-1.76×10^0	-2.17×10^{-2}
E - Kurtosis	2.65×10^1	6.95×10^0	1.45×10^1	-7.17×10^{-1}
I - Skewness	-1.20×10^{-1}	3.43×10^{-2}	9.99×10^{-2}	-2.15×10^{-2}
I - Kurtosis	-2.74×10^{-1}	4.37×10^{-2}	1.24×10^{-1}	9.99×10^{-2}
S_E	-1.16	-1.16	-1.1	-2.13
S_I	-1.61	-1.11	-0.75	-0.48
Y	16.83	14.8	15.24	17.3
R_{sn}^o (Ω)	2.60×10^8	2.51×10^7	4.17×10^7	4.47×10^8
S_{RSN}	0.45	-0.05	-0.35	-1.65

Tabela 19: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de latão no dia 2 (após 24 horas de contato).

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{\text{médio}} \text{ (V)}$	-0.076	-0.079	-0.079	-0.08
$I_{\text{média}} \text{ (A)}$	-5.47×10^{-12}	-1.06×10^{-11}	-1.31×10^{-11}	-1.28×10^{-11}
$R_{\text{média}} \text{ (}\Omega\text{)}$	1.39×10^{10}	7.46×10^9	6.06×10^9	6.20×10^9
$\sigma E \text{ (V)}$	3.17×10^{-5}	6.88×10^{-5}	1.18×10^{-4}	3.00×10^{-4}
$\sigma I \text{ (A)}$	4.94×10^{-13}	5.37×10^{-13}	1.01×10^{-12}	2.90×10^{-12}
$R_n \text{ (}\Omega\text{)}$	6.42×10^7	1.28×10^8	1.17×10^8	1.03×10^8
E - Skewness	1.19×10^{-1}	-8.42×10^{-1}	8.70×10^{-2}	6.40×10^{-3}
E - Kurtosis	4.82×10^{-1}	5.20×10^1	2.14×10^0	-7.26×10^{-1}
I - Skewness	-3.96×10^{-2}	1.15×10^{-1}	2.56×10^{-2}	-1.74×10^{-1}
I - Kurtosis	8.33×10^{-2}	1.58×10^{-1}	2.12×10^{-3}	-1.56×10^{-1}
S_E	-0.6	-0.95	-0.39	-1.61
S_I	-1.21	-0.72	-0.37	-0.36
Y	15.83	15.72	15.16	17.39
$R_{sn}^o \text{ (}\Omega\text{)}$	8.22×10^7	7.24×10^7	3.80×10^7	4.95×10^8
S_{RSN}	0.61	-0.23	-0.01	-1.25

Tabela 20: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de latão no dia 3 (após 48 horas de contato).

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{\text{médio}} \text{ (V)}$	0.329	0.29	0.267	0.249
$I_{\text{média}} \text{ (A)}$	-2.78×10^{-12}	-8.89×10^{-12}	-8.84×10^{-12}	-7.52×10^{-12}
$R_{\text{média}} \text{ (}\Omega\text{)}$	-1.18×10^{11}	-3.26×10^{10}	-3.02×10^{10}	-3.32×10^{10}
$\sigma E \text{ (V)}$	3.11×10^{-3}	2.29×10^{-4}	9.49×10^{-5}	9.20×10^{-5}
$\sigma I \text{ (A)}$	4.03×10^{-13}	5.02×10^{-13}	9.52×10^{-13}	2.08×10^{-12}
$R_n \text{ (}\Omega\text{)}$	7.72×10^9	4.57×10^8	9.96×10^7	4.42×10^7
E - Skewness	6.46×10^{-2}	-2.48×10^{-1}	-4.32×10^{-1}	-4.98×10^{-3}
E - Kurtosis	2.84×10^0	-1.37×10^{-1}	1.38×10^{-1}	-4.63×10^{-1}
I - Skewness	9.37×10^{-2}	-1.61×10^{-2}	-4.78×10^{-2}	-1.23×10^{-3}
I - Kurtosis	-5.93×10^{-3}	1.17×10^{-1}	-1.93×10^{-1}	-1.08×10^{-1}
S_E	-1.84	-1.38	-0.86	-1.87
S_I	-1.32	-0.61	-0.51	-0.32
Y	17.81	16.88	15.99	17.5
$R_{sn}^o \text{ (}\Omega\text{)}$	8.04×10^8	2.75×10^8	9.89×10^7	5.62×10^8
S_{RSN}	-0.52	-0.77	-0.35	-1.54

No caso do latão o valor de R_n diminui no primeiro e terceiro dias com o aumento da frequência e não apresenta variação significativa no segundo dia de ensaio. Os valores de R_{sn}^o mostram um aumento em 500 Hz no primeiro dia de ensaio. Nos demais dias de ensaio os valores de R_{sn}^o oscilam, mantendo alto seu valor em 500 Hz, sugerindo estar fora da região de possível transferência de carga. O valor de S_I em frequência de 2 Hz sugere corrosão localizada no primeiro dia de ensaio e tende a um valor esperado para a corrosão generalizada com o tempo de ensaio. Esse parâmetro tem valores negativos e menores do que a unidade especialmente nas frequências de 100 e 500 Hz. Os valores de S_{RSN} , S_E e S_I medidos em 500 Hz se aproximam dos valores esperados para uma resposta capacitiva, o que não é observado em frequências de 20 e 100 Hz.

Nas Tabelas 21 a 23 são apresentados todos os parâmetros obtidos a partir dos ensaios de ENA realizados respectivamente nos dias 1, 2 e 3 utilizando eletrodos de zinco.

Tabela 21: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de zinco no dia 1, imediatamente após a montagem da célula.

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{médio}$ (V)	-0.547	-0.488	-0.461	-0.437
$I_{média}$ (A)	-1.40×10^{-12}	-1.01×10^{-13}	1.54×10^{-12}	3.55×10^{-12}
$R_{média}$ (Ω)	3.90×10^{11}	4.81×10^{12}	-2.99×10^{11}	-1.23×10^{11}
σE (V)	4.19×10^{-4}	1.09×10^{-4}	1.37×10^{-4}	1.28×10^{-4}
σI (A)	4.12×10^{-13}	5.30×10^{-13}	9.26×10^{-13}	2.22×10^{-12}
R_n (Ω)	1.02×10^9	2.05×10^8	1.48×10^8	5.80×10^7
E - Skewness	-1.30×10^0	-1.46×10^{-1}	3.45×10^{-1}	4.18×10^{-2}
E - Kurtosis	1.79×10^0	1.44×10^1	3.78×10^{-1}	-5.73×10^{-1}
I - Skewness	-2.72×10^{-2}	1.87×10^{-1}	-8.67×10^{-2}	-3.44×10^{-2}
I - Kurtosis	1.74×10^{-1}	3.38×10^{-2}	-1.45×10^{-1}	1.48×10^{-1}
S_E	-1.64	-1.68	-1.11	-1.78
S_I	-1.22	-0.58	-0.4	-0.36
Y	16.63	16.96	16.33	21.91
R_{sn}^o (Ω)	2.07×10^8	3.02×10^8	1.46×10^8	9.02×10^{10}
S_{RSN}	-0.42	-1.1	-0.71	-1.42

Tabela 22: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de zinco no dia 2 (após 24 horas de contato).

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{\text{médio}} \text{ (V)}$	-0.562	-0.566	-0.567	-0.567
$I_{\text{média}} \text{ (A)}$	5.91×10^{-12}	2.20×10^{-12}	2.80×10^{-12}	3.21×10^{-12}
$R_{\text{média}} \text{ (}\Omega\text{)}$	-9.52×10^{10}	-2.57×10^{11}	-2.02×10^{11}	-1.77×10^{11}
$\sigma E \text{ (V)}$	2.08×10^{-5}	2.20×10^{-5}	5.92×10^{-4}	5.88×10^{-4}
$\sigma I \text{ (A)}$	6.10×10^{-13}	4.73×10^{-13}	9.52×10^{-13}	2.12×10^{-12}
$R_n \text{ (}\Omega\text{)}$	3.41×10^7	4.65×10^7	6.22×10^8	2.78×10^8
E - Skewness	3.51×10^0	1.39×10^0	-1.10×10^{-2}	-5.37×10^{-3}
E - Kurtosis	3.23×10^1	8.83×10^0	7.05×10^{-1}	1.45×10^{-1}
I - Skewness	1.31×10^1	-1.04×10^{-3}	1.32×10^{-3}	-4.83×10^{-2}
I - Kurtosis	2.69×10^2	-8.71×10^{-2}	-1.10×10^{-1}	9.08×10^{-2}
S_E	-0.88	-1.14	0.2	-2.09
S_I	-1.25	-0.62	-0.42	-0.34
Y	15.7	15.4	15.44	18.92
$R_{sn}^o \text{ (}\Omega\text{)}$	7.08×10^7	5.01×10^7	5.25×10^7	2.88×10^9
S_{RSN}	0.37	-0.52	0.61	-1.75

Tabela 23: Resultados obtidos das análises de ruído eletroquímico em frequências de 2, 20, 100 e 500 Hz utilizando eletrodos de zinco no dia 3 (após 48 horas de contato).

Frequência (Hz)	2	20	100	500
$E_{\text{médio}} \text{ (V)}$	-0.441	-0.442	-0.443	-0.443
$I_{\text{média}} \text{ (A)}$	-8.86×10^{-10}	-1.16×10^{-9}	-1.12×10^{-9}	-1.06×10^{-9}
$R_{\text{média}} \text{ (}\Omega\text{)}$	4.98×10^8	3.80×10^8	3.96×10^8	4.18×10^8
$\sigma E \text{ (V)}$	2.32×10^{-5}	1.91×10^{-5}	1.10×10^{-4}	7.67×10^{-5}
$\sigma I \text{ (A)}$	4.07×10^{-11}	2.97×10^{-11}	3.09×10^{-11}	4.72×10^{-11}
$R_n \text{ (}\Omega\text{)}$	5.70×10^5	6.41×10^5	3.57×10^6	1.63×10^6
E - Skewness	4.57×10^{-1}	1.33×10^{-1}	2.74×10^{-1}	1.46×10^{-2}
E - Kurtosis	1.85×10^0	3.40×10^0	7.76×10^0	-4.27×10^{-1}
I - Skewness	9.65×10^{-2}	-1.49×10^{-1}	-5.41×10^{-2}	3.88×10^{-2}
I - Kurtosis	-5.06×10^{-4}	7.77×10^{-2}	-1.56×10^{-1}	-1.87×10^{-2}
S_E	-0.94	-1.24	-0.23	-1.76
S_I	-1.55	-1.26	-0.78	-0.59
Y	11.81	11.6	11.94	13.99
$R_{sn}^o \text{ (}\Omega\text{)}$	8.04×10^5	6.31×10^5	9.33×10^5	9.89×10^6
S_{RSN}	0.61	0.02	0.56	-1.17

Os valores de R_n medidos em 2 Hz diminuem com o tempo de imersão em duas ordens de grandeza, sugerindo aumento de condutividade do meio ou diminuição da resistência da interface biodiesel/zinco. O valor de R_n só diminui em função da frequência quando medido imediatamente após a montagem da célula; para as medidas após 24 e 48 h há um ligeiro aumento com a frequência de medida, sugerindo que após a atividade inicial, a tendência é de aumentar a resistência do sistema, provavelmente devido à formação de óxidos de zinco na superfície. O valor de R_n foi da ordem de 10^7 ou $10^8 \Omega$, o que está entre 1 e 2 ordens de grandeza menor que o valor de $|Z|$ obtido nas medidas de EIS (apresentadas anteriormente). Aqui pode ser devido ao efeito da resistência do meio nos dados de ruído ou a melhor capacidade de detectar o processo de corrosão do metal.

Outros parâmetros que podem ser analisados são os coeficientes angulares dos gráficos espectrais. Na maior parte dos experimentos os valores desses coeficientes não foram superiores a $|2|$, porém, os valores de S_E foram menores do que -1 apenas na medida imediatamente após a montagem da célula, e para tempos mais longos se aproximaram de $-0,9$ em 2 Hz. Os valores de S_E se aproximam de -2 para a frequência de 500 Hz. O valor de S_I tende a corrosão mista (geral + localizada) para frequência de aquisição de 2 Hz com o aumento do tempo de imersão. Para frequências maiores do que 2 Hz os valores de S_I sempre diminuem com a frequência e geralmente são negativos e menores do $|0,5|$. O valor em módulo de S_{Rsn} é da ordem de 0,5 para o zinco, embora tenha oscilado bastante, e assume um valor próximo de $|2|$ em 500 Hz nos três tempos de medida.

V.8 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)

Neste ensaio foi utilizado um biodiesel produzido a partir de óleo de soja e metanol fornecido pela Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki da Universidade de São Paulo. Foram utilizados 3 conjuntos de amostras de cada material: lamínula de vidro, aço carbono, cobre, latão e zinco. Os materiais metálicos foram polidos até lixa 1200 para remoção de óxidos superficiais, e em seguida foi gotejado

biodiesel nas superfícies de 2 conjuntos de amostras de cada material. Um dos conjuntos de amostras permaneceu sem contato com biodiesel para servir como controle e descontar das demais respostas obtidas sobre materiais com biodiesel. Um conjunto de amostras contendo biodiesel foi exposto à luz solar por um período de 5 dias, enquanto que o outro conjunto com biodiesel foi armazenado em local escuro. Após o período de 5 dias as amostras foram colocadas em posição vertical por cerca de 30 minutos para escoar o excesso de biodiesel. Em seguida foram obtidos os espectros na região do infravermelho no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . As lamínulas de vidro foram utilizadas com a finalidade de estudar alterações relacionadas somente ao biodiesel, ou seja, sem a influência dos metais.

As Figuras 79 a 83 mostram os espectros de DRIFTS obtidos para uma camada fina de biodiesel colocada sobre lamínula de vidro, aço carbono, cobre, latão e zinco. Algumas amostras apresentaram certa heterogeneidade na superfície, observada a olho nu. Nestas amostras foram registrados diversos espectros sobre regiões diferentes com a finalidade de se obter espectros representativos da superfície. A numeração das bandas está de acordo com a numeração apresentada na Tabela 24, de modo que os números nos gráficos podem não ser sequenciais.

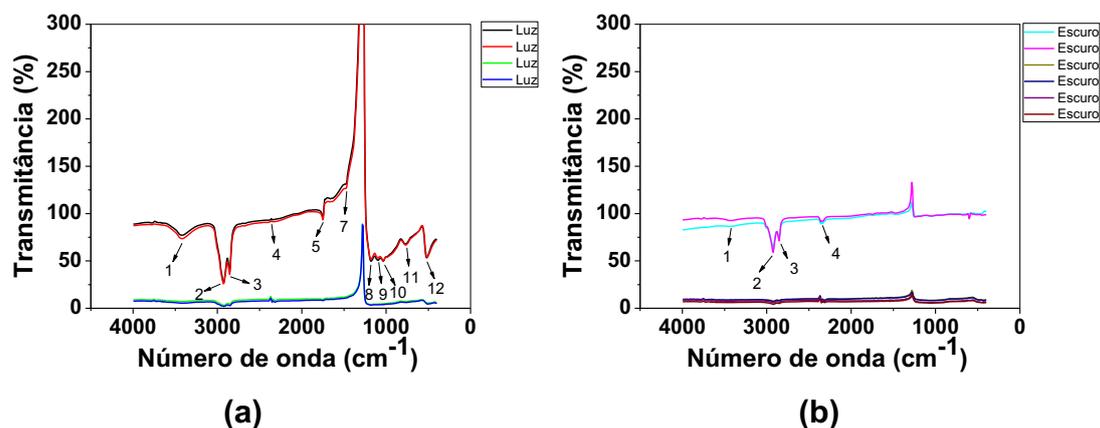


Figura 79: Espectros de DRIFTS de uma lamínula de vidro com uma camada fina de biodiesel, obtidos em regiões diferentes da amostra. Amostra exposta à luz (a) e amostra armazenada no escuro (b).

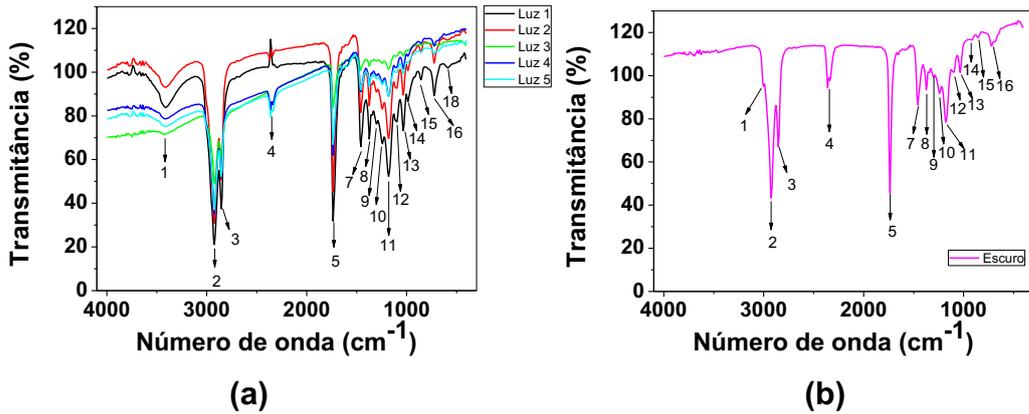


Figura 80: Medidas de DRIFTS realizadas sobre uma placa de aço carbono com uma camada fina de biodiesel. Amostra exposta à luz **(a)** e amostra armazenada no escuro **(b)**.

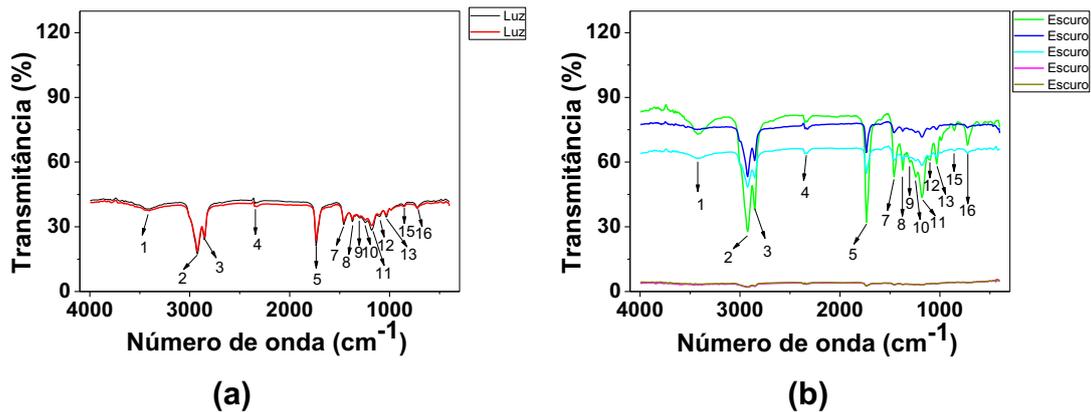


Figura 81: Medidas de DRIFTS realizadas sobre uma placa de cobre com uma camada fina de biodiesel. Amostra exposta à luz **(a)** e amostra armazenada no escuro **(b)**.

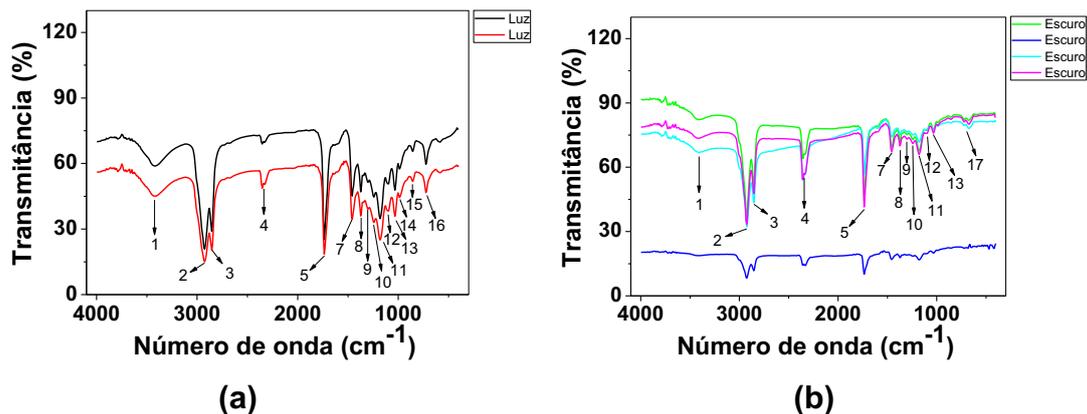


Figura 82: Medidas de DRIFTS realizadas sobre uma placa de latão com uma camada fina de biodiesel. Amostra exposta à luz **(a)** e amostra armazenada no escuro **(b)**.

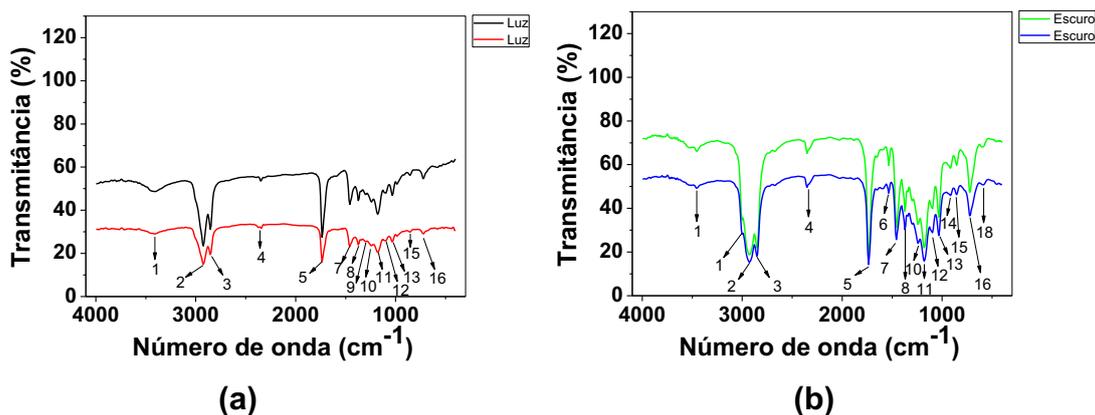


Figura 83: Medidas de DRIFTS realizadas sobre uma placa de zinco com uma camada fina de biodiesel. Amostra exposta à luz **(a)** e amostra armazenada no escuro **(b)**.

A Tabela 24 mostra os números de ondas onde são observadas as bandas dos espectros de infravermelho.

Tabela 24: Números de onda onde foram observadas as bandas das medidas na região do infravermelho apresentadas nas Figuras 79 a 83.

NÚMERO DA BANDA	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)									
	VIDRO		AÇO CARBONO		COBRE		LATÃO		ZINCO	
	LUZ	ESCURO	LUZ	ESCURO	LUZ	ESCURO	LUZ	ESCURO	LUZ	ESCURO
1	3419M	3438f	3416M	3004M	3416f	3422f	3423M	3409M	3410m	3455f, 3003M
2	2923F	2927M	2926F	2926F	2926M	2925F	2926F	2925F	2926f	2931F
3	2854F	2857M	2853F	2847F	2853M	2853f	2853F	2853F	2953f	2853F
4	2358m	2346f	2350M	2344M	2337m	2343F	2337M	2343M	2357m	2377f
5	1746m	-	1735F	1742F	1730M	1734M	1735F	1735F	1735f	1735F
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1532m
7	1459m	-	1461M	1454M	1454m	1460M	1454M	1453f	1454m	1454M
8	1181m	-	1376M	1369f	1369m	1374f	1369M	1369f	1369m	1369m
9	1103m	-	1303f	1297m	1303m	1302f	1303m	1303m	1297m	-
10	1134m	-	1245f	1238m	1245m	1244M	1245m	1238m	1245m	1238m
11	763m	-	1179M	1173M	1179m	1178m	1179f	1179f	1179m	1179M
12	515f	-	1101m	1094m	1100m	1100f	1100m	1100m	1100m	1100m
13	-	-	1029f	1035f	1035m	1034m	1035m	1035m	1035m	1035m
14	-	-	983m	924m	-	-	983m	-	-	918m
15	-	-	859m	846m	852m	858m	859m	-	852m	852m
16	-	-	722f	722f	722m	727f	721f	-	722m	721f
17	-	-	-	-	-	-	-	695m	-	-
18	-	-	591m	-	-	-	-	-	-	591m

INTENSIDADE: FORTE (F) MÉDIA (M) FRACA (f) MUITO FRACA (m)

Observam-se várias bandas em todos os espectros com algumas diferenças, principalmente de intensidade (bandas 2, 3 e 6 da Tabela 24), entre os espectros do sistema exposto à luz e no escuro. Assim, a banda ao redor de 3400 cm⁻¹ atribuída ao grupo OH, provavelmente da água absorvida pelo sistema, é mais intensa nas amostras expostas à luz do que nas mantidas no escuro principalmente porque estas foram mantidas em recipiente fechado. Portanto, é possível que maior contato com a umidade do ar tenha levado à formação de óxidos/hidróxidos metálicos, sem ter uma ligação direta com o comportamento do biodiesel. Há que se mencionar que o biodiesel é muito higroscópico.

Ao redor de 2925 e 2850 cm⁻¹ observam-se duas bandas atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação C-H dos grupos CH₂ e estiramento simétrico da ligação C-H de grupos CH₂ e CH₃⁶⁸. Encontrou-se também uma banda forte ao redor de 1730 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação C=O dos ésteres⁶⁸. Ao redor de 1455 cm⁻¹ observou-se uma banda atribuída à deformação

assimétrica da ligação C-H dos grupos CH_3 ⁶⁸. Foi observada uma banda ao redor de 1378 cm^{-1} , somente na presença de metais, que poderia ser atribuída à ligação O- CH_2 de tri, di ou monoglicerídeo.

Para os sistemas com amostras metálicas são observadas algumas bandas fracas ao redor de 1240 cm^{-1} , que não são observadas para o biodiesel em contato com as lamínulas de vidro. Talvez algumas dessas bandas estejam encobertas pela resposta do vidro (~ 1450 a 1220 cm^{-1}). A banda ao redor de 1175 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento da ligação O-C do grupo O- CH_3 . A banda observada ao redor de 1100 cm^{-1} é atribuída ao estiramento axial assimétrico da ligação O- CH_2 -C ⁶⁸. Nos sistemas com amostras metálicas são observadas bandas na região entre 1040 e 600 cm^{-1} que não são observadas nos sistemas com amostras de biodiesel sobre lamínulas de vidro. Essas bandas poderiam estar relacionadas a óxidos/sais metálicos.

Ao comparar as bandas das amostras de biodiesel no vidro verifica-se um deslocamento para maior número de onda o que pode indicar alteração nos grupos funcionais em função da presença ou ausência da luz.

No caso do aço carbono quando se compara o espectro da amostra submetida ao efeito da luz ou armazenada no escuro são observados deslocamentos para menores números de onda para algumas bandas, enquanto que para outras se verifica o contrário. Algumas bandas permanecem sem alteração.

Para o cobre essas mudanças são menos acentuadas não se verificando grande diferença entre o comportamento da amostra submetida ao efeito da luz ou armazenada no escuro, o que pode sugerir que haja menor interação entre o cobre e o biodiesel, quando comparado aos demais metais estudados. O latão apresenta resposta similar ao cobre para a maioria das bandas observadas no espectro de DRIFTS.

A amostra de zinco mantida no escuro mostrou maior número de bandas; nas bandas comuns a ambas as amostras (luz e escuro) muitas delas apareceram com os mesmos números de ondas e em poucos casos houve um deslocamento para maiores comprimentos de onda para a amostra no escuro.

V.9 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (SEM-EDXS)

Não serão apresentados todos os espectros de EDXS, pois a quantidade é muito grande. Para cada material serão apresentados apenas um exemplo dos espectros registrados, mas todos os resultados das microanálises serão apresentados na forma de tabelas.

V.9.1 Eletrodos utilizados com biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas.

Após os experimentos de impedância durante 9 dias, utilizando biodiesel sintetizado em laboratório a partir de óleo de soja e metanol, degradado durante 6 horas a 110 °C, os eletrodos foram retirados das células eletroquímicas com separador de membrana de TNT, lavados com etanol e secados com ar comprimido. Em seguida foram feitas microscopias com microanálise (SEM-EDXS) nas superfícies dos eletrodos metálicos.

V.9.1.1 Aço carbono

A Figura 84 mostra a superfície não exposta ao biodiesel do eletrodo de aço carbono.

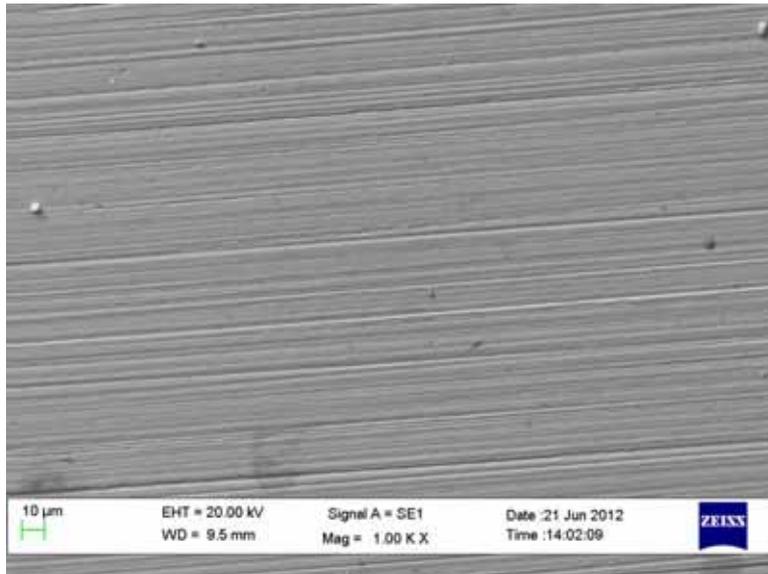


Figura 84: Imagem SEM da superfície do aço carbono antes do contato com biodiesel.

A Figura 85 mostra a região onde foi feita a microanálise da superfície não exposta ao biodiesel do eletrodo de aço carbono.

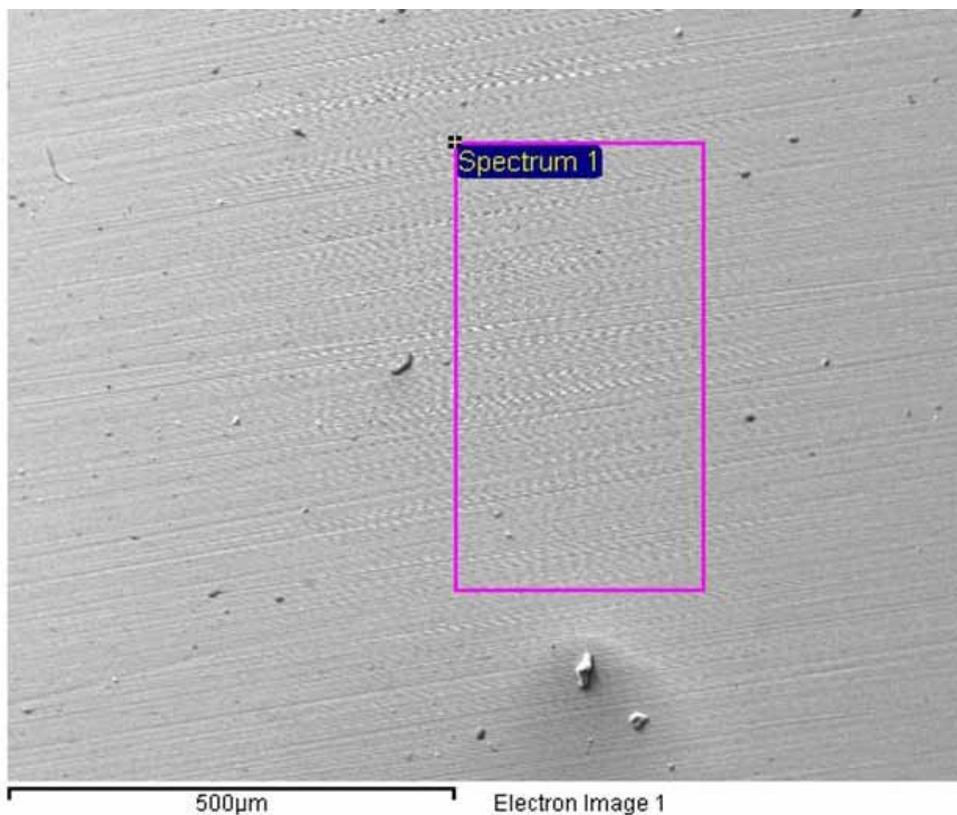


Figura 85: Imagem da superfície de análise por EDXS do aço carbono antes do contato com biodiesel.

A Figura 86 mostra um exemplo de espectro de EDXS. Este espectro foi obtido na região não exposta ao biodiesel do eletrodo de aço carbono.

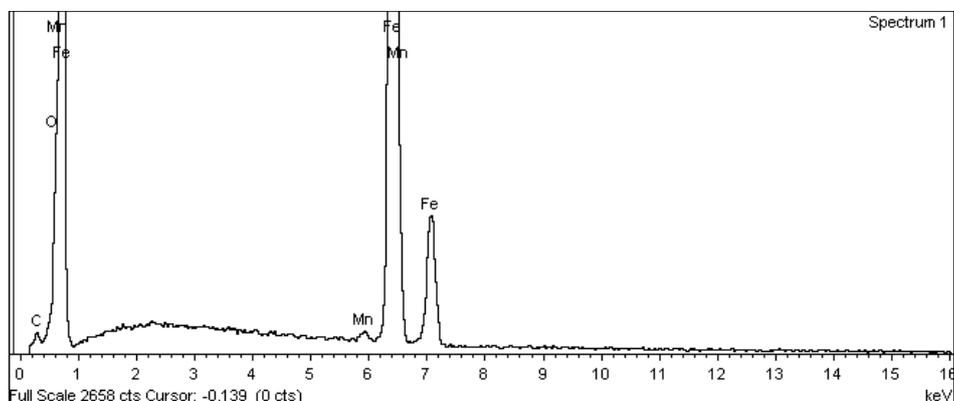


Figura 86: Espectro de EDXS obtido na superfície do aço carbono antes do contato com biodiesel.

A Figura 87 mostra a superfície do eletrodo de aço carbono exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas.

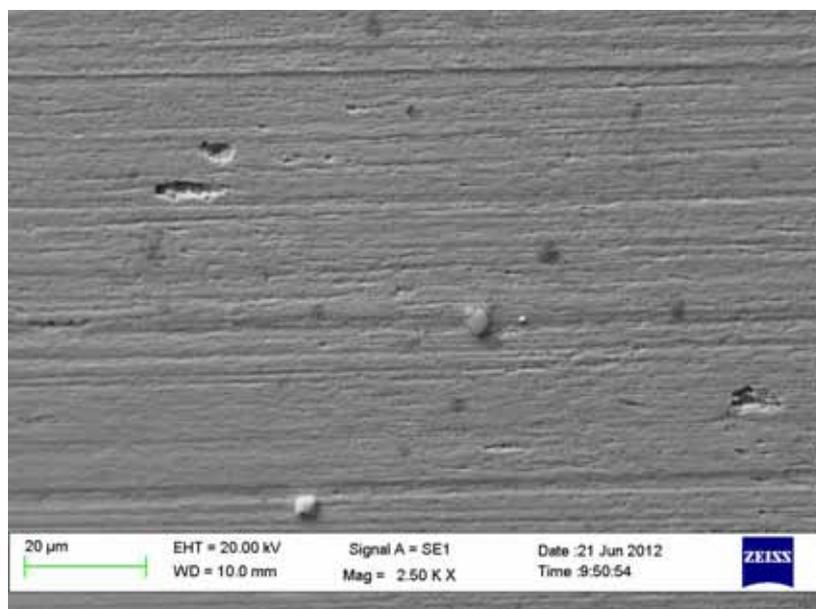


Figura 87: Imagem SEM da superfície do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 110 °C, t = 6 horas, ar) por 9 dias.

A Figura 88 mostra a região onde foram feitas as microanálises da superfície exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas.

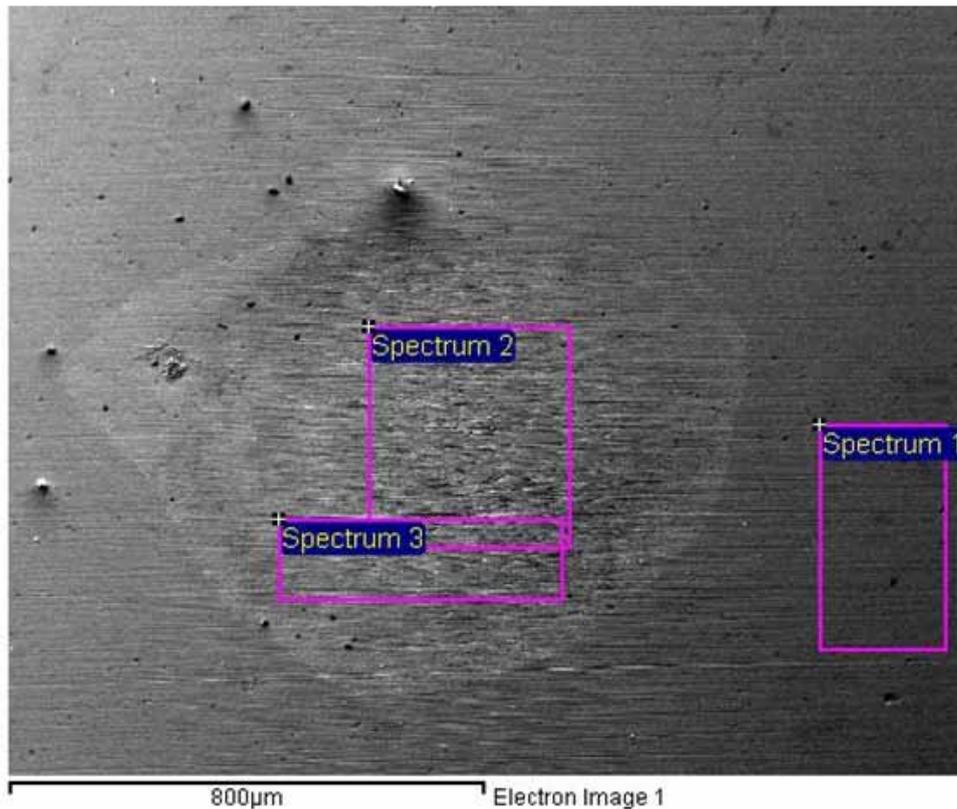


Figura 88: Imagem da superfície de análise por EDXS do aço carbono após o contato com biodiesel degradado ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ horas, ar) por 9 dias.

A Tabela 25 mostra o resultado das microanálises realizadas na superfície do aço carbono. Os resultados apresentados sob a nomenclatura “Antes” e “Após” se referem respectivamente às microanálises realizadas antes e após o contato da superfície com o biodiesel degradado a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas durante 9 dias.

Tabela 25: Resultados obtidos a partir das microanálises por EDXS obtidas na superfície do aço carbono após 9 dias de contato com biodiesel degradado a 110 °C durante 6 horas.

Análise		Elemento			
		C K	O K	Mn K	Fe K
Antes	Massa%	0.16	1.06	0.69	98.09
	%at.	0.74	3.57	0.68	95.01
Após 1	Massa%	0.19	1.13	0.65	98.04
	%at.	0.84	3.8	0.64	94.72
Após 2	Massa%	0.26	1.05	0.73	97.96
	%at.	1.18	3.55	0.71	94.55
Após 3	Massa%	0.22	0.83	0.78	98.16
	%at.	1.01	2.82	0.77	95.4

As mudanças na concentração relativa dos elementos são praticamente insignificantes dentro e fora da região exposta ao biodiesel, indicando não ser possível identificar mudanças por EDXS. A pequena diferença observada é quanto à aparência da superfície denotada na micrografia, onde se verifica que houve um ataque brando na região em contato com o biodiesel degradado. Esse resultado também indica que a água contida no biodiesel ou produtos de sua degradação tem pouca influência sobre a superfície do aço.

V.9.1.2 Cobre

A Figura 89 mostra a superfície não exposta ao biodiesel do eletrodo de cobre.

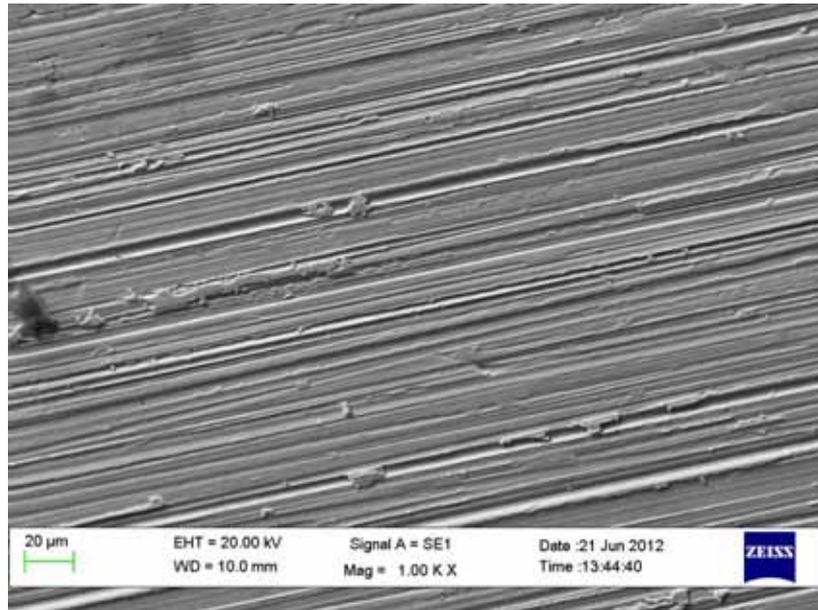


Figura 89: Imagem SEM da superfície do cobre antes do contato com biodiesel.

A Figura 90 mostra a região onde foi feita a microanálise da superfície não exposta ao biodiesel do eletrodo de cobre.

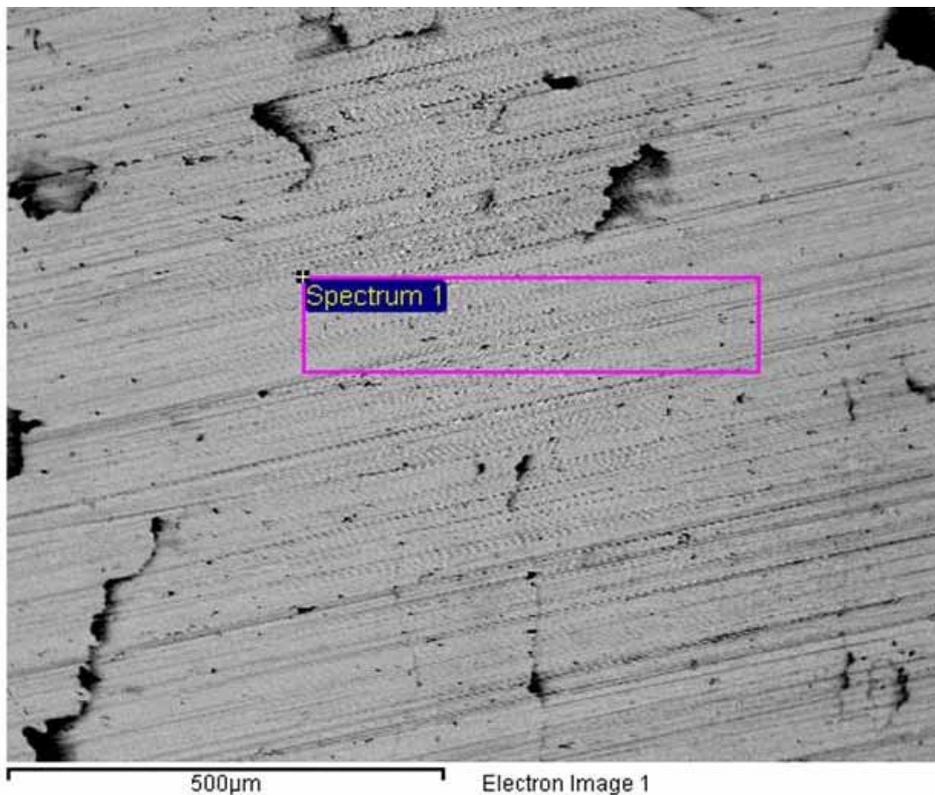


Figura 90: Imagem da superfície de análise por EDXS do cobre antes do contato com biodiesel.

A Figura 91 mostra um exemplo de espectro de EDXS. Este espectro foi obtido na região não exposta ao biodiesel do eletrodo de cobre.

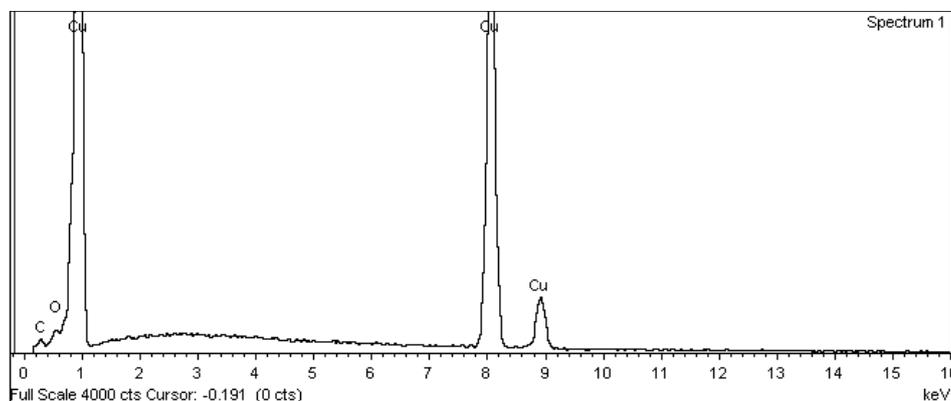


Figura 91: Espectro de EDXS obtido na superfície do cobre antes do contato com biodiesel.

A Figura 92 mostra uma região da superfície do eletrodo de cobre exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas.

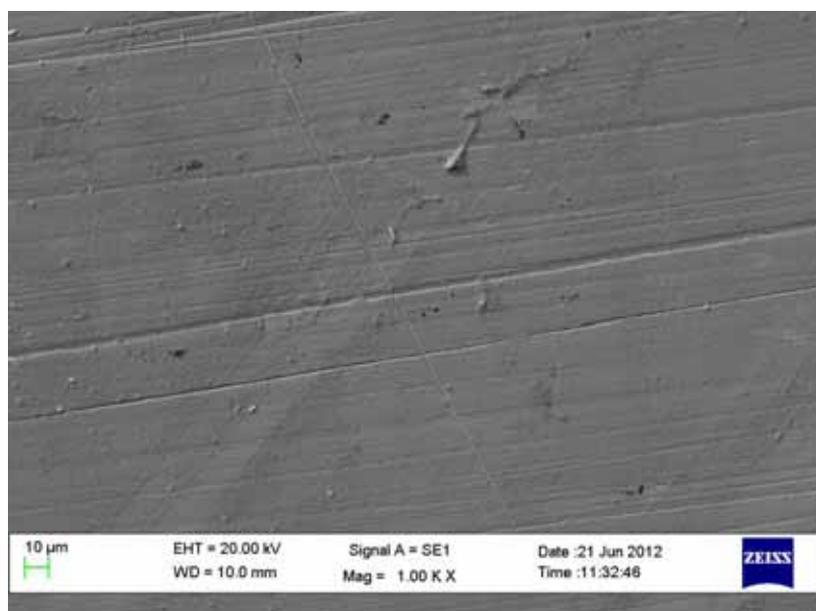


Figura 92: Imagem SEM da superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ horas, ar) por 9 dias. Área com poucas marcas.

A Figura 93 mostra outra região da superfície do eletrodo de cobre exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas.

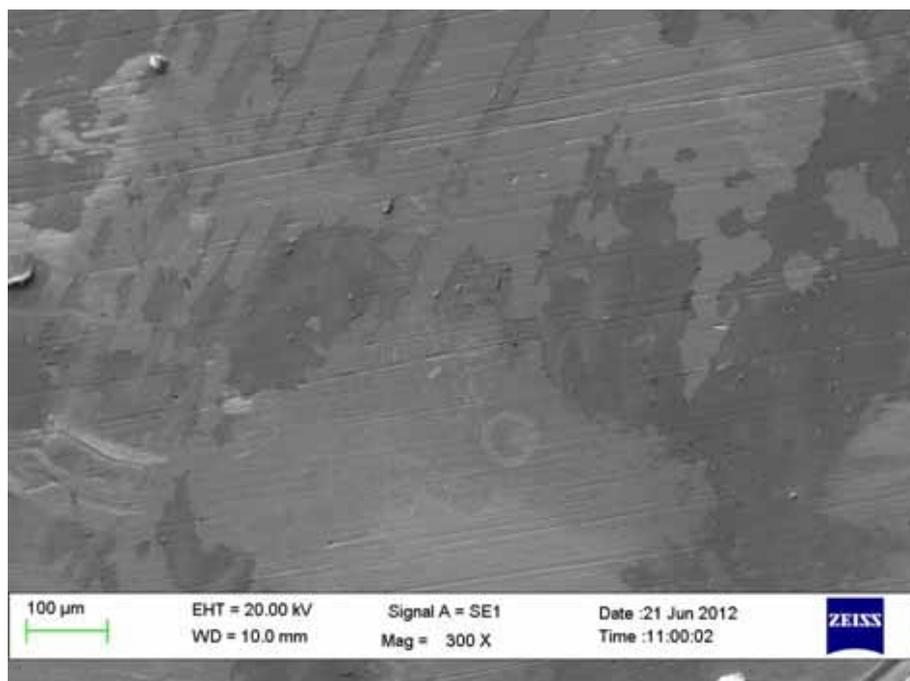


Figura 93: Imagem SEM da superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ horas, ar) por 9 dias. Área com muitas marcas.

A Figura 94 mostra a região onde foram feitas as microanálises da superfície exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas.

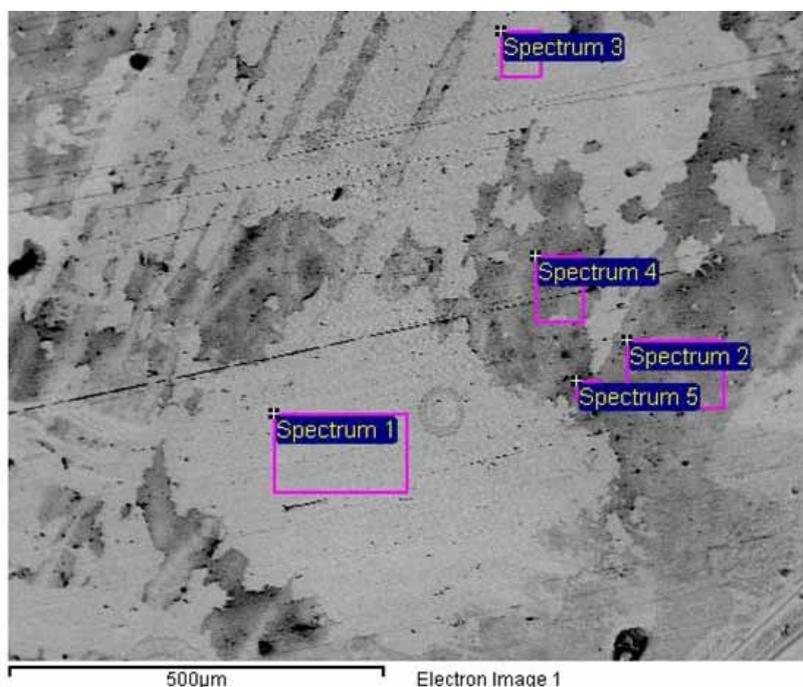


Figura 94: Imagem da superfície de análise por EDXS do cobre após o contato com biodiesel degradado ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ horas, ar) por 9 dias.

A Tabela 26 mostra o resultado das microanálises realizadas na superfície do cobre. Os resultados apresentados sob a nomenclatura “Antes” e “Após” se referem respectivamente às microanálises realizadas antes e após o contato da superfície com o biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas durante 9 dias.

Tabela 26: Resultados obtidos a partir das microanálises por EDXS obtidas na superfície do cobre após 9 dias de contato com biodiesel degradado a 110 °C durante 6 horas.

Análise		Elemento		
		C K	O K	Cu K
Antes	Massa%	0.2	0.9	98.91
	%at.	1.02	3.44	95.55
Após 1	Massa%	0.37	3.25	96.38
	%at.	1.76	11.59	86.65
Após 2	Massa%	2.18	4.6	93.23
	%at.	9.36	14.84	75.8
Após 3	Massa%	0.45	2.59	96.96
	%at.	2.19	9.37	88.44
Após 4	Massa%	2.37	5.04	92.59
	%at.	10	16	73.99
Após 5	Massa%	3.72	6.24	90.04
	%at.	14.63	18.42	66.95

Observa-se claramente dessas análises que nas regiões 1 e 3 os teores de oxigênio e, e de cobre são da ordem 10 %at. e 87 %at. respectivamente, enquanto que para o cobre sem contato com biodiesel esses valores são de 3,4 e 95,6 %at.. Como os teores de C são da mesma ordem do cobre sem contato com biodiesel (1,7-2,2 %at.), sugere-se que a formação de óxidos de cobre provém da água contida no biodiesel ou absorvida durante o experimento. Para as regiões 2, 4 e 5, que são regiões da amostra com morfologia similar, verifica-se um aumento significativo no teor de C, chegando a 14,6 %at. na região 5, além de apresentar mais de 15 %at. de oxigênio. Nestes casos é provável que, além da formação de óxidos de cobre, haja também a adsorção de produtos orgânicos ou mesmo de moléculas de biodiesel que não foram removidas da superfície com a lavagem com etanol.

Essas modificações na superfície podem justificar a obtenção de diagramas de EIS ligeiramente diferentes após o primeiro dia de contato com o biodiesel.

V.9.1.3 Latão

A Figura 95 mostra a superfície não exposta ao biodiesel do eletrodo de latão.

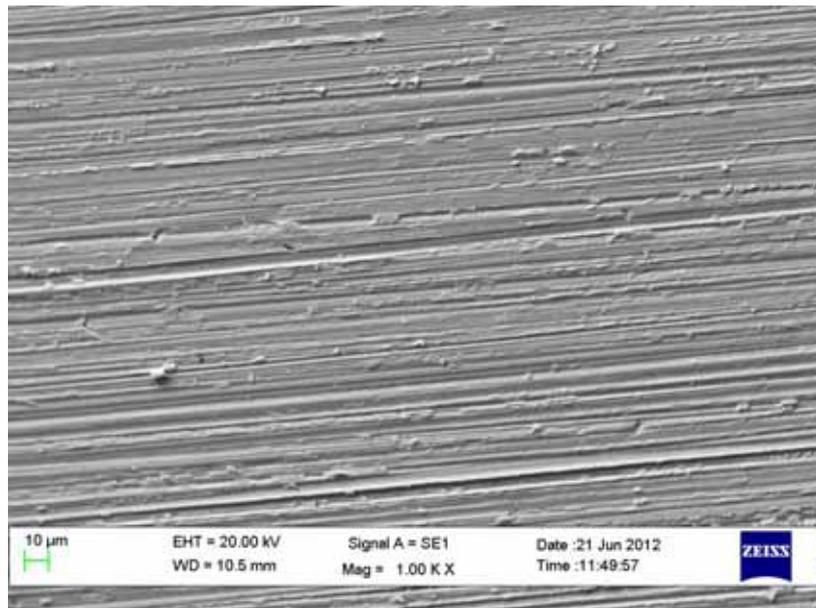


Figura 95: Imagem SEM da superfície do latão antes do contato com biodiesel.

A Figura 96 mostra a região onde foi feita a microanálise da superfície não exposta ao biodiesel do eletrodo de latão.

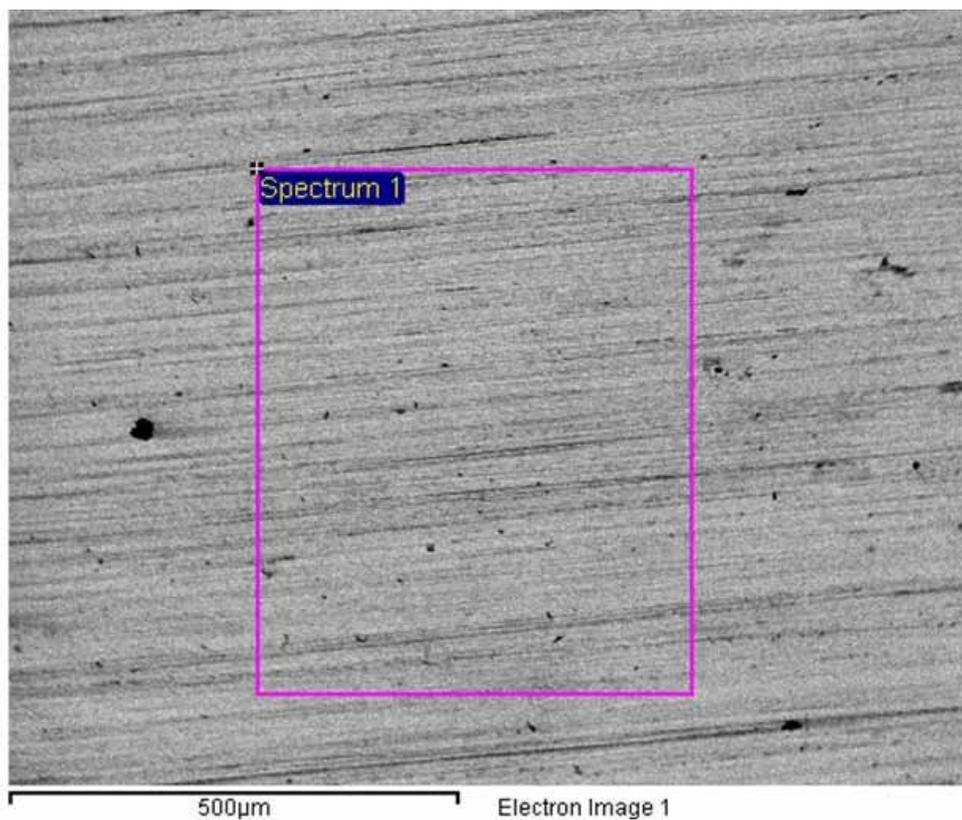


Figura 96: Imagem da superfície de análise por EDXS do latão antes do contato com biodiesel.

A Figura 97 mostra um exemplo de espectro de EDXS. Este espectro foi obtido na região não exposta ao biodiesel do eletrodo de latão.

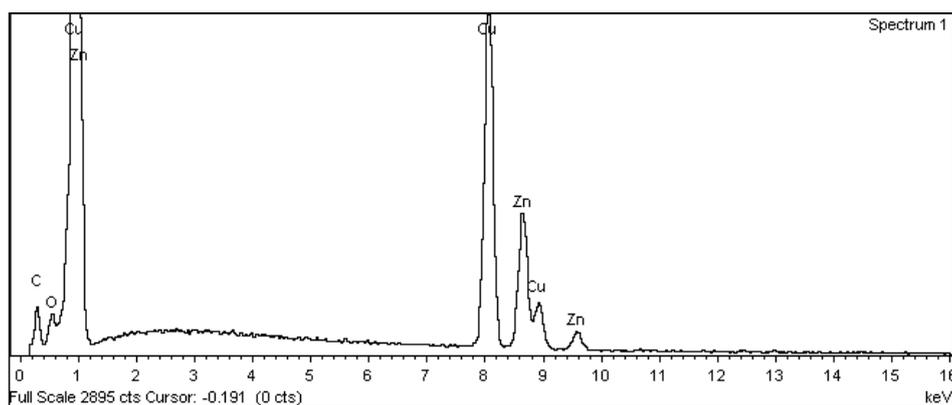


Figura 97: Espectro de EDXS obtido na superfície do latão antes do contato com biodiesel.

A Figura 98 mostra a superfície do eletrodo de latão exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas.

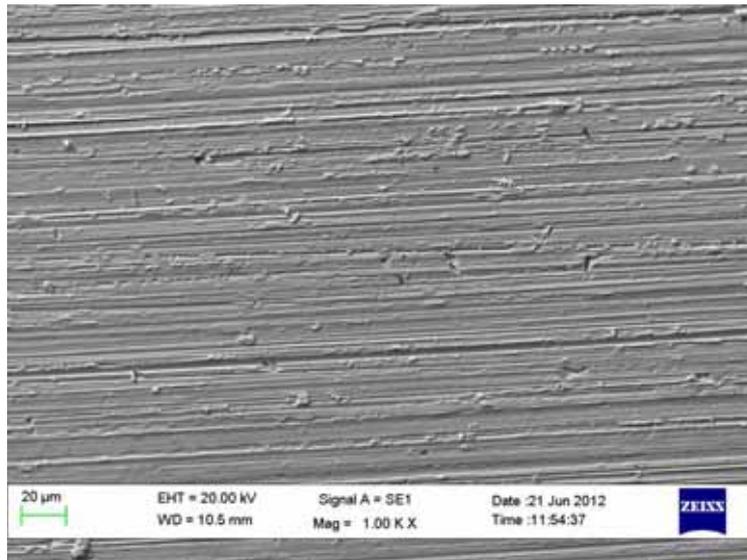


Figura 98: Imagem SEM da superfície do latão após o contato com biodiesel degradado ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ horas, ar) por 9 dias.

A Figura 99 mostra a região onde foram feitas as microanálises da superfície exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas. Os riscos foram feitos para facilitar a busca das regiões no microcópico.

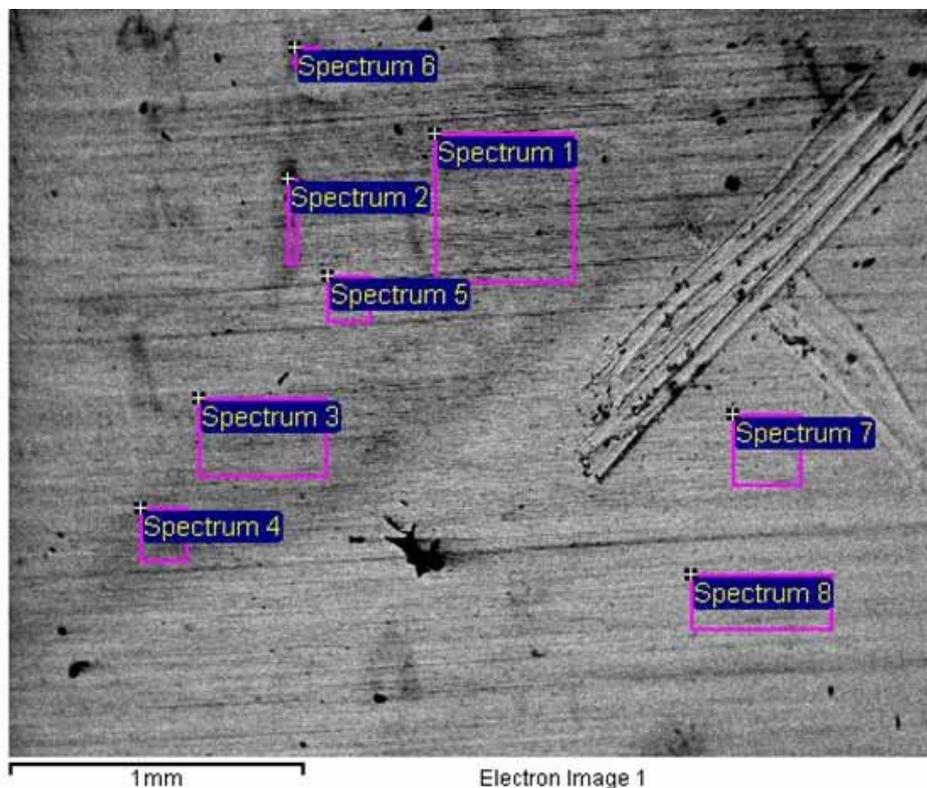


Figura 99: Imagem da superfície de análise por EDXS do latão após o contato com biodiesel degradado ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ horas, ar) por 9 dias.

A Tabela 27 mostra o resultado das microanálises realizadas na superfície do latão. Os resultados apresentados sob a nomenclatura “Antes” e “Após” se referem respectivamente às microanálises realizadas antes e após o contato da superfície com o biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas durante 9 dias.

Tabela 27: Resultados obtidos a partir das microanálises por EDXS obtidas na superfície do latão após 9 dias de contato com biodiesel degradado a 110 °C durante 6 horas.

Análise		Elemento			
		C K	O K	Cu K	Zn K
Antes	Massa%	0.72	2.24	64.67	32.36
	%at.	3.51	8.18	59.41	28.9
Após 1	Massa%	1.5	7.95	62.44	28.11
	%at.	6.16	24.41	48.3	21.13
Após 2	Massa%	3.24	6.08	60.42	30.26
	%at.	13.08	18.42	46.07	22.43
Após 3	Massa%	1.33	7.34	62.44	28.89
	%at.	5.56	23.01	49.28	22.16
Após 4	Massa%	1.76	8.53	62.05	27.66
	%at.	7.04	25.64	46.96	20.35
Após 5	Massa%	1.25	3.91	63.28	31.56
	%at.	5.68	13.38	54.51	26.43
Após 6	Massa%	3.3	6.78	60.71	29.21
	%at.	13.08	20.18	45.47	21.27
Após 7	Massa%	0.91	2.51	63.43	33.15
	%at.	4.37	9.01	57.44	29.18
Após 8	Massa%	0.94	2.69	64.53	31.83
	%at.	4.48	9.63	58.05	27.84

Uma análise dos resultados obtidos para o latão mostra que as regiões estudadas podem ser divididas em três: (a) regiões 1, 3 e 4 onde o teor de oxigênio alcança ca. 25 %at., o de cobre ao redor de 48 %at. e o de Zn 21 %at., enquanto que o de C é ao redor de 6 %at.; (b) as regiões 2 e 6 mostram teores de zinco e cobre similares a anterior, porém o teor de oxigênio diminui para ao redor de 15 %at. e o de carbono aumenta para 13 %at.; (c) regiões 5, 7 e 8 mostram maior teor de Zn (28 %at.) e Cu (57 %at.) e menores teores de O

(9 %at.) e C (5 %at.). Antes do contato com o biodiesel as concentrações eram 59,4 %at. Cu, 28,9 %at. Zn, 8,2 %at. O e 3,5 %at. C. As regiões agrupadas em (c) mostraram a mesma composição superficial da amostra que não entrou em contato com o biodiesel, com ligeiro acréscimo de O e de C, o que pode indicar a presença de algum resíduo de biodiesel ou de seus produtos de degradação na superfície nestas regiões. Para os grupos (a) e (b) houve aumento de oxigênio e diminuição relativa de zinco e cobre. As amostras agrupadas em (a) mostraram perda de zinco ou formação de óxidos de zinco e cobre, uma vez que o teor de oxigênio aumentou. O teor de carbono também aumentou um pouco mais do que na região (c) sugerindo a presença de moléculas orgânicas na superfície. Já as amostras do grupo (b) apresentaram um aumento significativo de C, o triplo do encontrado no latão sem contato com biodiesel, indicando que pode haver moléculas de biodiesel ou de produtos de sua degradação aderidas à superfície.

V.9.1.4 Zinco

A Figura 100 mostra a superfície não exposta ao biodiesel do eletrodo de zinco.

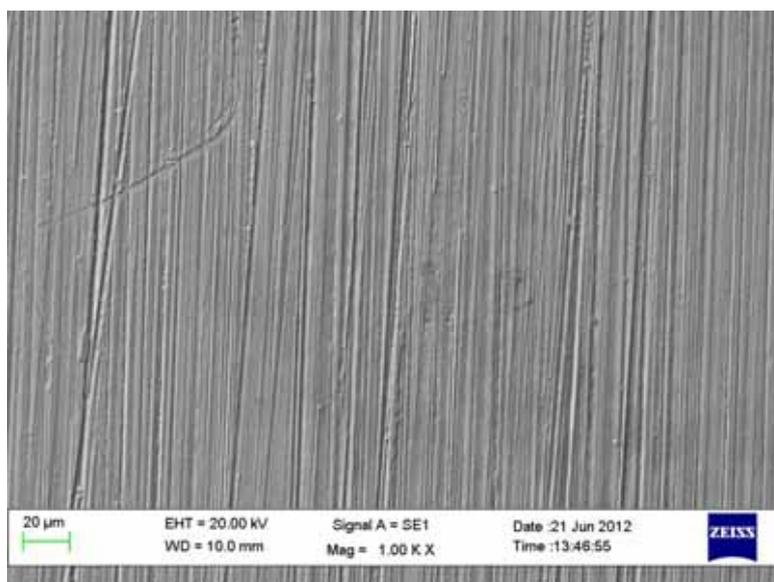


Figura 100: Imagem SEM da superfície do zinco antes do contato com biodiesel.

A Figura 101 mostra a região onde foram feitas as microanálises da superfície não exposta ao biodiesel do eletrodo de zinco.

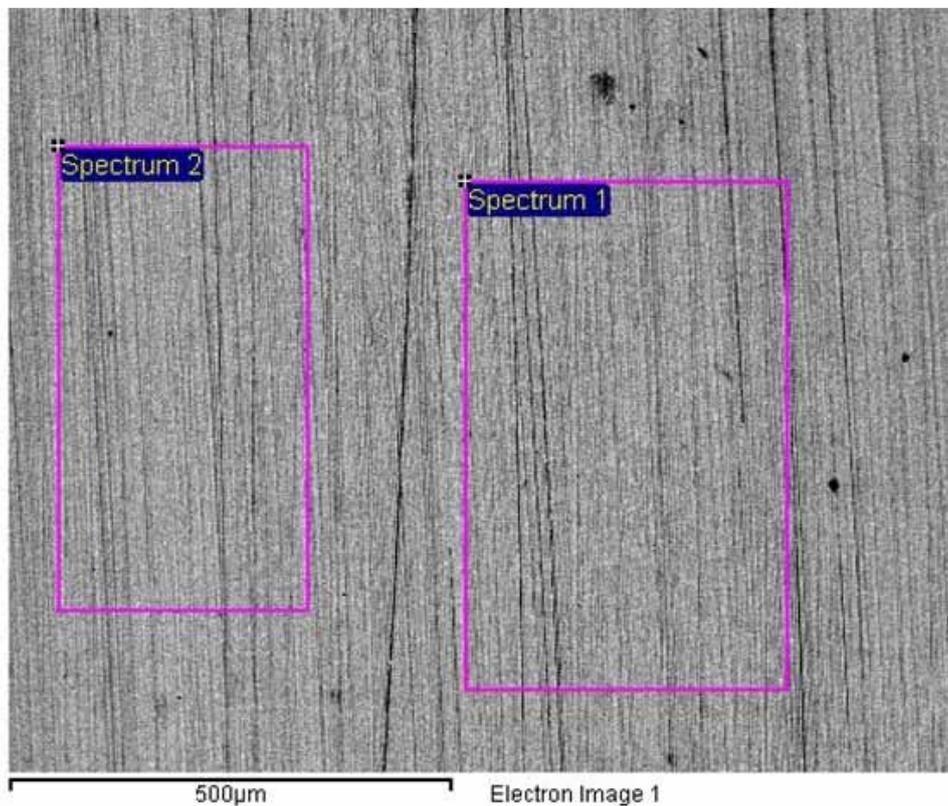


Figura 101: Imagem da superfície de análise por EDXS do zinco antes do contato com biodiesel.

A Figura 102 mostra um exemplo de espectro de EDXS. Este espectro foi obtido na região 1 não exposta ao biodiesel do eletrodo de zinco.

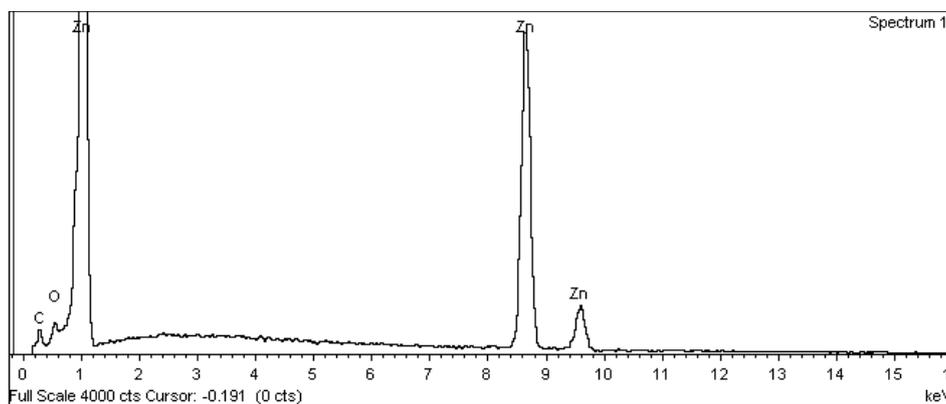


Figura 102: Espectro de EDXS na região1, obtido na superfície do zinco antes do contato com biodiesel.

A Figura 103 mostra a superfície do eletrodo de zinco exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas.

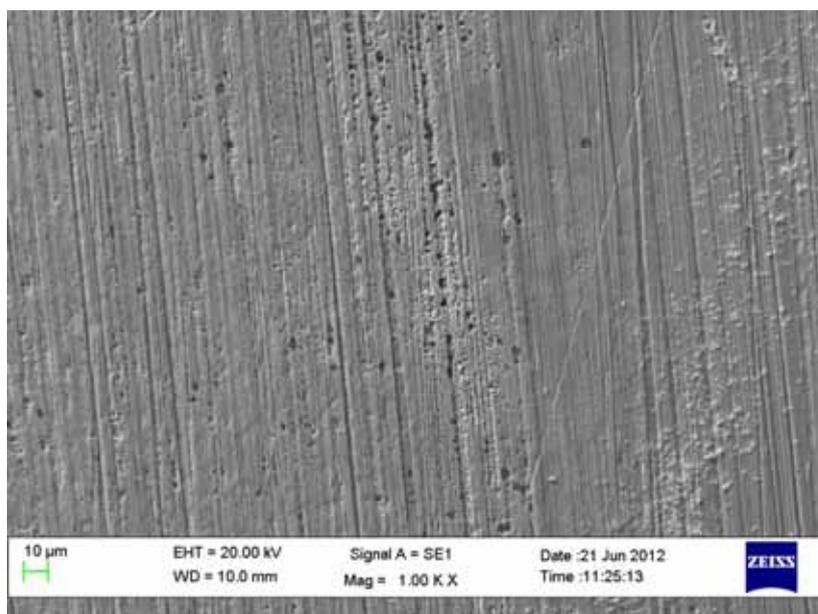


Figura 103: Imagem SEM da superfície do zinco após o contato com biodiesel degradado ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ horas, ar) por 9 dias.

A Figura 104 mostra a região onde foram feitas as microanálises da superfície exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas.

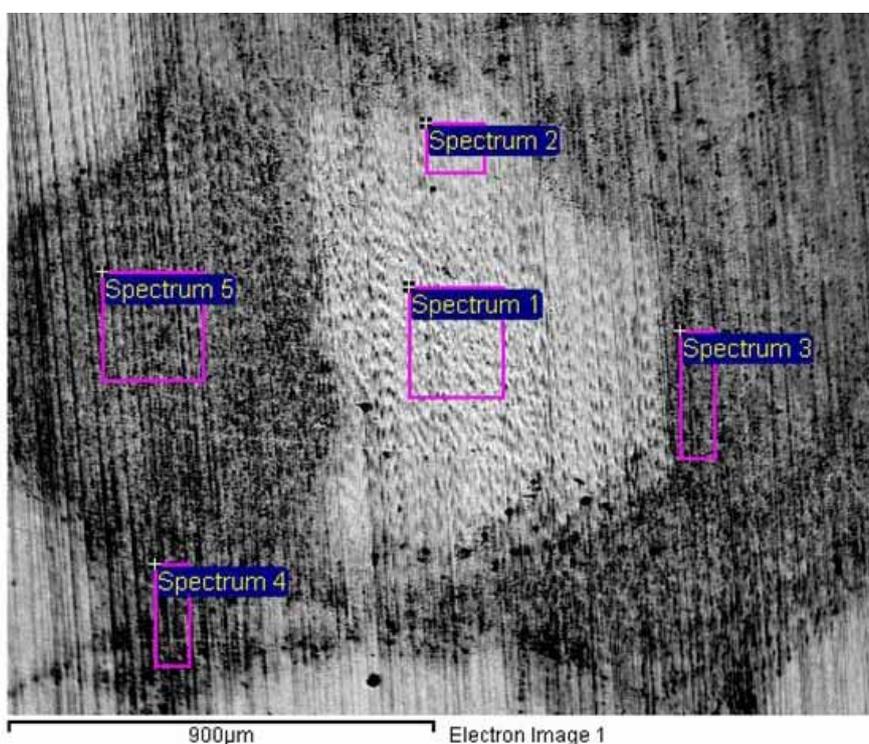


Figura 104: Imagem da superfície de análise por EDXS do zinco após o contato com biodiesel degradado ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 6$ horas, ar) por 9 dias.

A Tabela 28 mostra o resultado das microanálises realizadas na superfície do zinco. Os resultados apresentados sob a nomenclatura “Antes” e “Após” se referem respectivamente às microanálises realizadas antes e após o contato da superfície com o biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas durante 9 dias.

Tabela 28: Resultados obtidos a partir das microanálises por EDXS obtidas na superfície do zinco após 9 dias de contato com biodiesel degradado a 110 °C durante 6 horas.

Análise		Elemento		
		C K	O K	Zn K
Antes 1	Massa%	0.43	1.95	97.62
	%at.	2.16	7.4	90.44
Antes 2	Massa%	0.42	2.11	97.47
	%at.	2.1	7.97	89.93
Após 1	Massa%	0.34	3.83	95.83
	%at.	1.62	13.83	84.55
Após 2	Massa%	0.45	4.05	95.51
	%at.	2.12	14.45	83.44
Após 3	Massa%	0.65	12.47	86.88
	%at.	2.49	36.05	61.46
Após 4	Massa%	0.69	12.44	86.88
	%at.	2.64	35.93	61.43
Após 5	Massa%	0.66	10.93	88.41
	%at.	2.63	32.68	64.69

Observando os resultados das análises nestas regiões distinguem-se dois grupos sendo um onde as concentrações de Zn, O e C são próximas ao material não exposto ao biodiesel, mostrando apenas um aumento do teor de oxigênio de 7,7 %at. na ausência de contato com biodiesel para 14,2 %at. após contato com biodiesel. Outro grupo apresenta teor de oxigênio maior do que 33 %at. e de zinco ao redor de 61 %at. (regiões 3, 4 e 5) e manteve o teor de C, mostrando que houve a formação de óxidos de zinco. O fato de o teor de C praticamente não se alterar em todas as regiões analisadas sugere que não há moléculas orgânicas na superfície de todas as regiões do zinco analisadas. A formação do óxido de zinco deve-se provavelmente à presença de água no

biodiesel ou sua absorção durante o experimento, ou ainda ao ataque da superfície com ácidos orgânicos formados durante o processo de degradação do biodiesel.

V.9.2 Eletrodos utilizados com biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas borbulhando ar

Após os experimentos de impedância durante 9 dias, utilizando biodiesel sintetizado em laboratório a partir de óleo de soja e metanol, degradado durante 3 horas a 170 °C, os eletrodos foram retirados das células eletroquímicas (que utilizavam *O-ring*), lavados com etanol e secados com ar comprimido. Em seguida foram feitas microscopias com microanálise (SEM-EDXS) nas superfícies dos eletrodos metálicos.

As imagens SEM e microanálises das superfícies dos eletrodos antes de serem expostos ao biodiesel degradado são semelhantes às obtidas anteriormente (ver os tópicos V.9.1.1, V.9.1.2, V.9.1.3 e V.9.1.4).

V.9.2.1 Aço carbono

A Figura 105 mostra a superfície do eletrodo de aço carbono exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

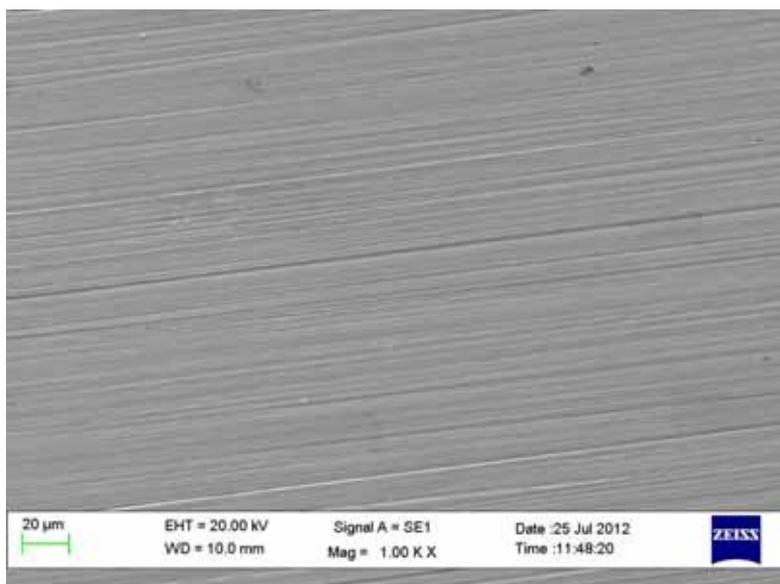


Figura 105: Imagem SEM da superfície do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

A Figura 106 mostra a região onde foi feita a microanálise da superfície exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

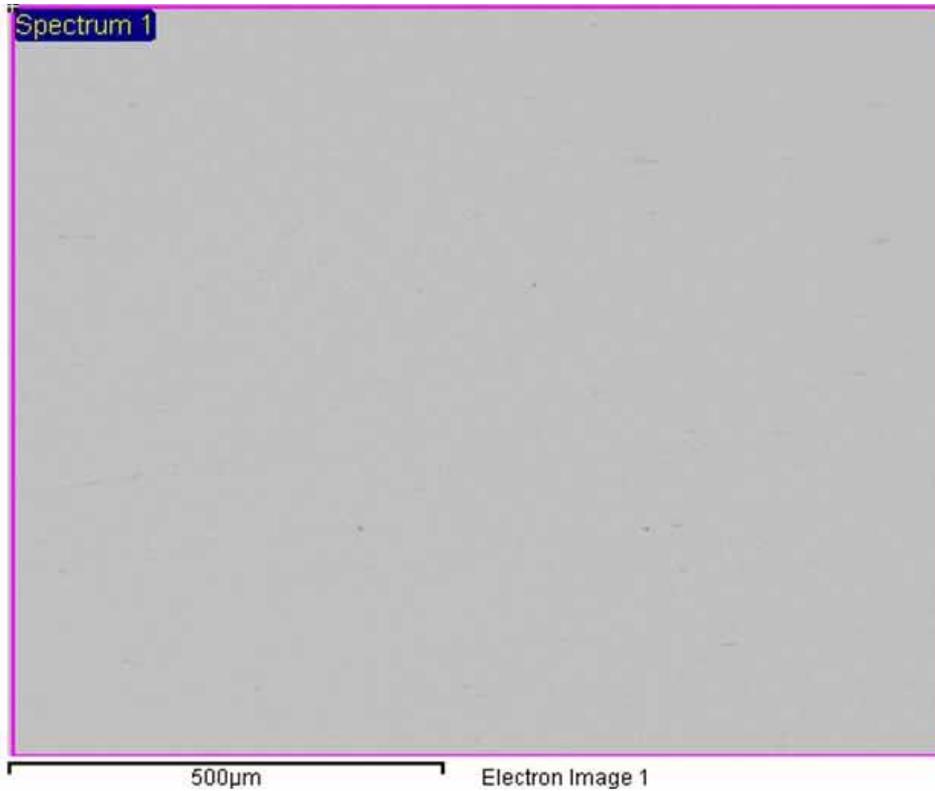


Figura 106: Imagem da superfície de análise por EDXS do aço carbono após o contato com biodiesel degradado ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ horas, ar) por 9 dias.

A Figura 107 mostra o espectro de EDXS da região exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

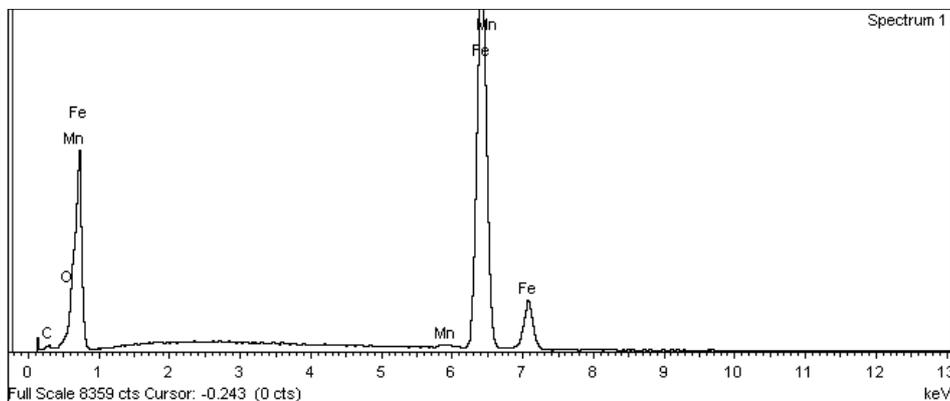


Figura 107: Espectro de EDXS obtido na superfície do aço carbono após o contato com biodiesel degradado ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ horas, ar) por 9 dias.

A Tabela 29 mostra a composição obtida a partir da análise por EDXS da região exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

Tabela 29: Análise de EDXS obtida na superfície do aço carbono após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

Elemento	Massa%	%at.
C K	0.15	0.68
O K	0.81	2.77
Mn K	0.54	0.54
Fe K	98.49	96.01

Destas análises feitas com biodiesel tratado a 170 °C por 3 horas não se detecta mudanças apreciáveis na composição quando se comparam regiões de suas superfícies antes e após contato com esse biodiesel. Isso sugere que o tratamento feito no biodiesel pode ter removido a água residual, restos de reagentes utilizados na síntese e que não há interação ou corrosão significativa neste período de tempo de contato com esses materiais. Esse comportamento também foi obtido para os outros materiais estudados.

V.9.2.2 Cobre

A Figura 108 mostra a superfície do eletrodo de cobre exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

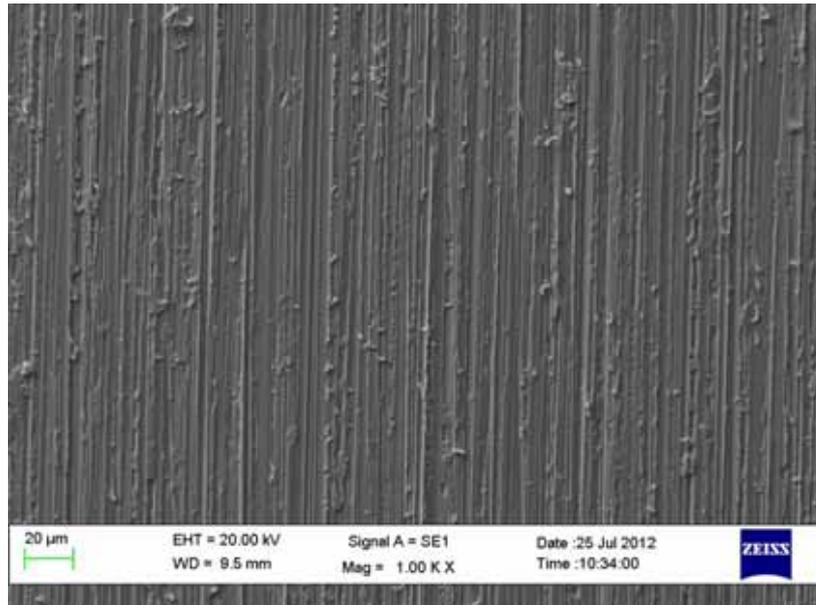


Figura 108: Imagem SEM da superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ horas, ar) por 9 dias.

A Figura 109 mostra a região onde foi feita a microanálise da superfície exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas.

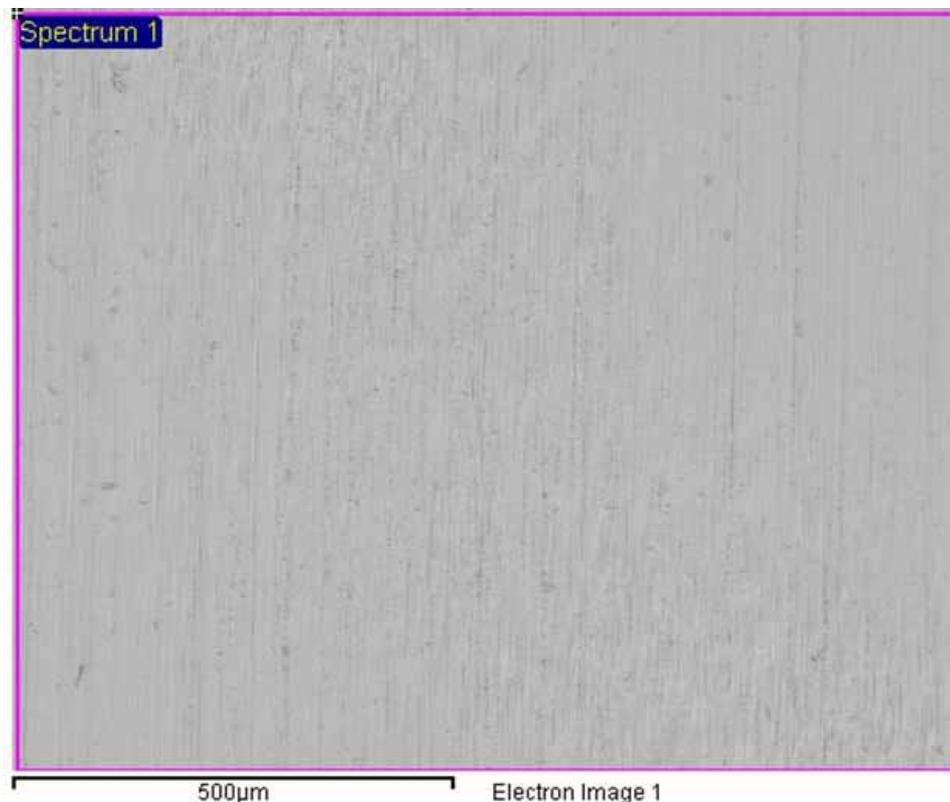


Figura 109: Imagem da superfície de análise por EDXS do cobre após o contato com biodiesel degradado ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ horas, ar) por 9 dias.

A Figura 110 mostra o espectro de EDXS da região exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

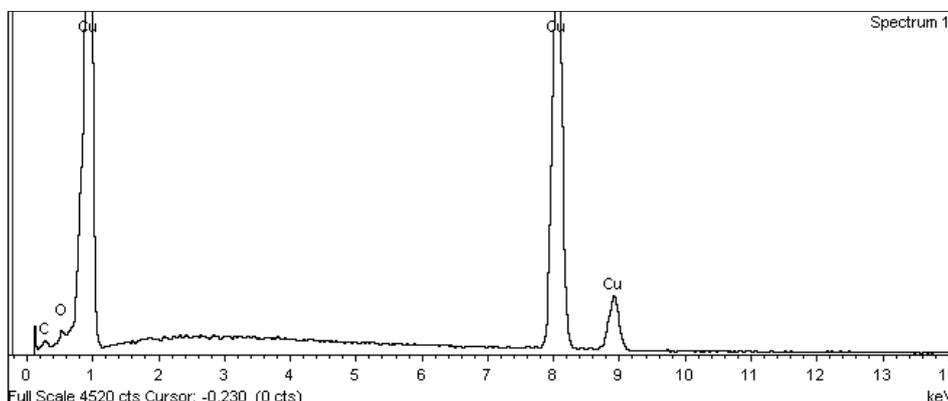


Figura 110: Espectro de EDXS obtido na superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

A Tabela 30 mostra a composição obtida a partir da análise por EDXS da região exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

Tabela 30: Análise de EDXS obtida na superfície do cobre após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

Elemento	Massa%	%at.
C K	0.21	1.05
O K	1.04	3.97
Cu K	98.75	94.98

Conforme discutido anteriormente, a partir destas análises feitas com biodiesel tratado a 170 °C por 3 horas não se detecta mudanças apreciáveis na composição quando se comparam regiões de suas superfícies antes e após contato com esse biodiesel. Isso sugere que o tratamento feito no biodiesel pode ter removido a água residual, restos de reagentes utilizados na síntese e que não há interação ou corrosão significativa neste período de tempo de contato com esses materiais.

V.9.2.3 Latão

A Figura 111 mostra a superfície do eletrodo de latão exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

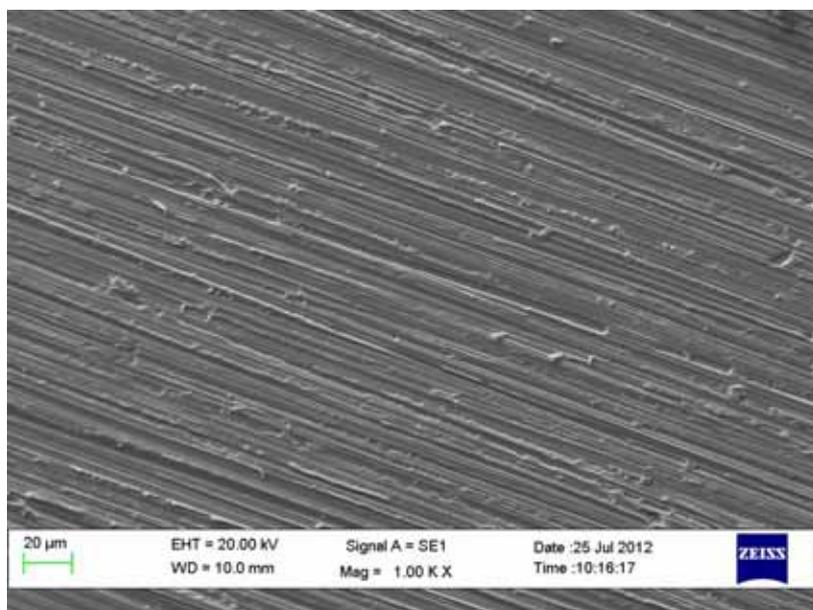


Figura 111: Imagem SEM da superfície do latão após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

A Figura 112 mostra a região onde foi feita a microanálise da superfície exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

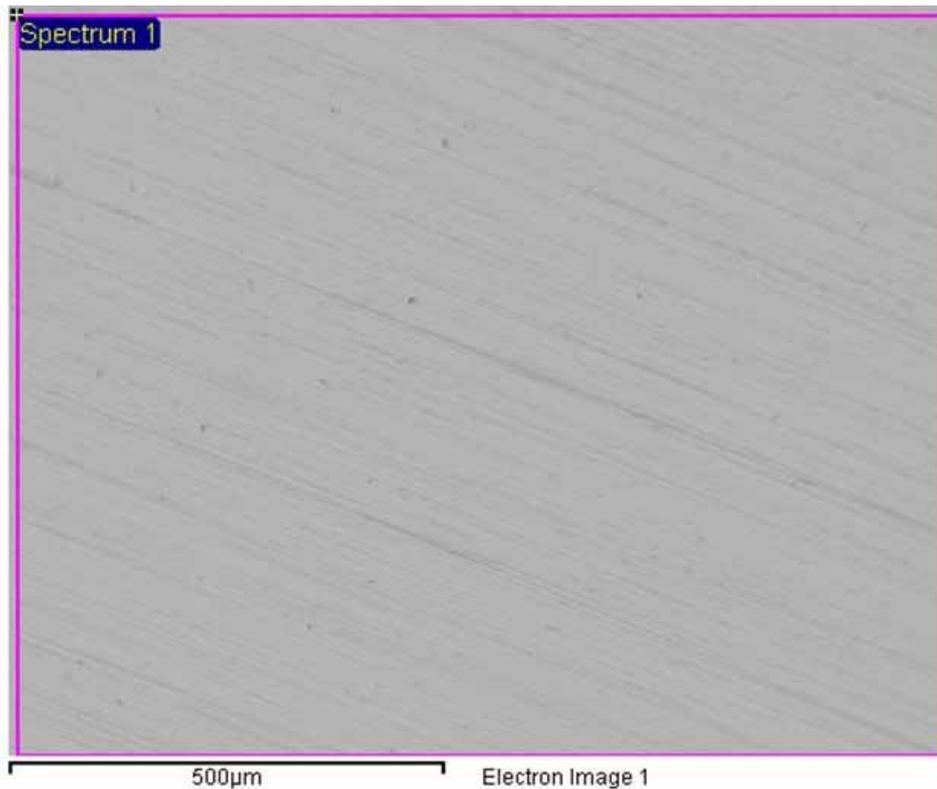


Figura 112: Imagem da superfície de análise por EDXS do latão após o contato com biodiesel degradado ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ horas, ar) por 9 dias.

A Figura 113 mostra o espectro de EDXS da região exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas.

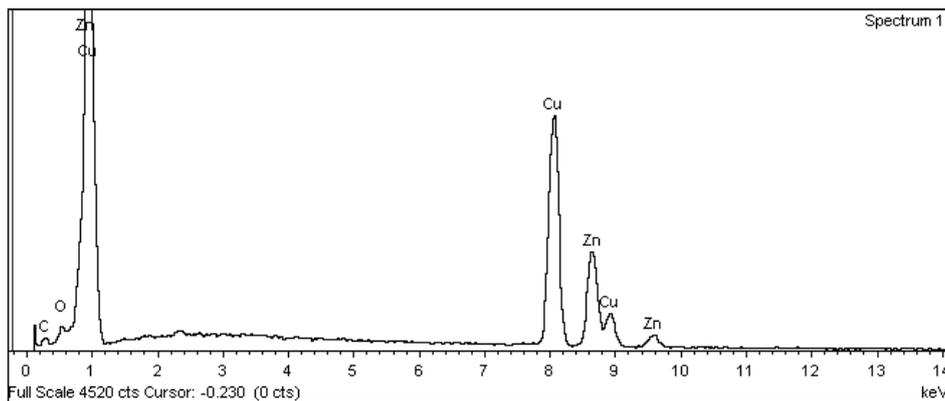


Figura 113: Espectro de EDXS obtido na superfície do latão após o contato com biodiesel degradado ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ horas, ar) por 9 dias.

A Tabela 31 mostra a composição obtida a partir da análise por EDXS da região exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas.

Tabela 31: Análise de EDXS obtida na superfície do latão após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

Elemento	Massa%	%at.
C K	0.24	1.21
O K	1.64	6.22
Cu K	64.27	61.23
Zn K	33.84	31.34

Conforme discutido anteriormente, a partir destas análises feitas com biodiesel tratado a 170 °C por 3 horas não se detecta mudanças apreciáveis na composição quando se comparam regiões de suas superfícies antes e após contato com esse biodiesel. Isso sugere que o tratamento feito no biodiesel pode ter removido a água residual, restos de reagentes utilizados na síntese e que não há interação ou corrosão significativa neste período de tempo de contato com esses materiais.

V.9.2.4 Zinco

A Figura 114 mostra a superfície do eletrodo de zinco exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

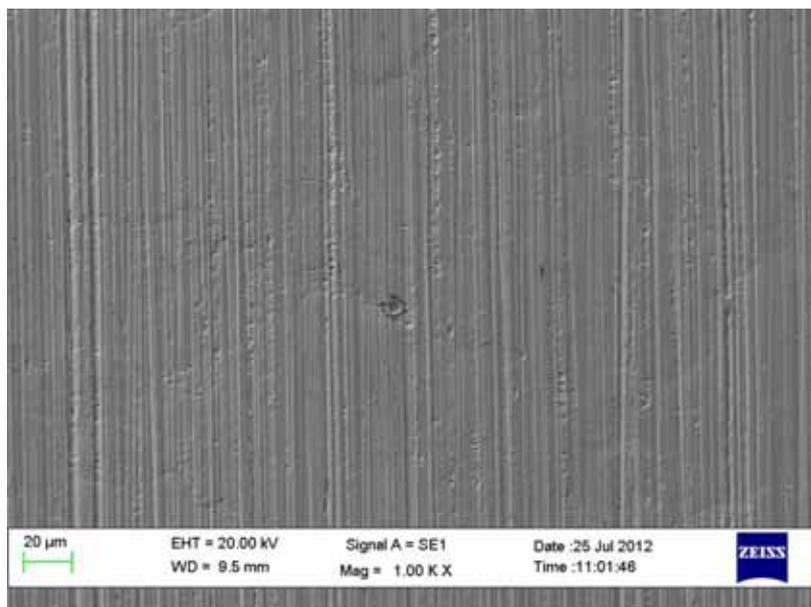


Figura 114: Imagem SEM da superfície do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

A Figura 115 mostra a região onde foi feita a microanálise da superfície exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

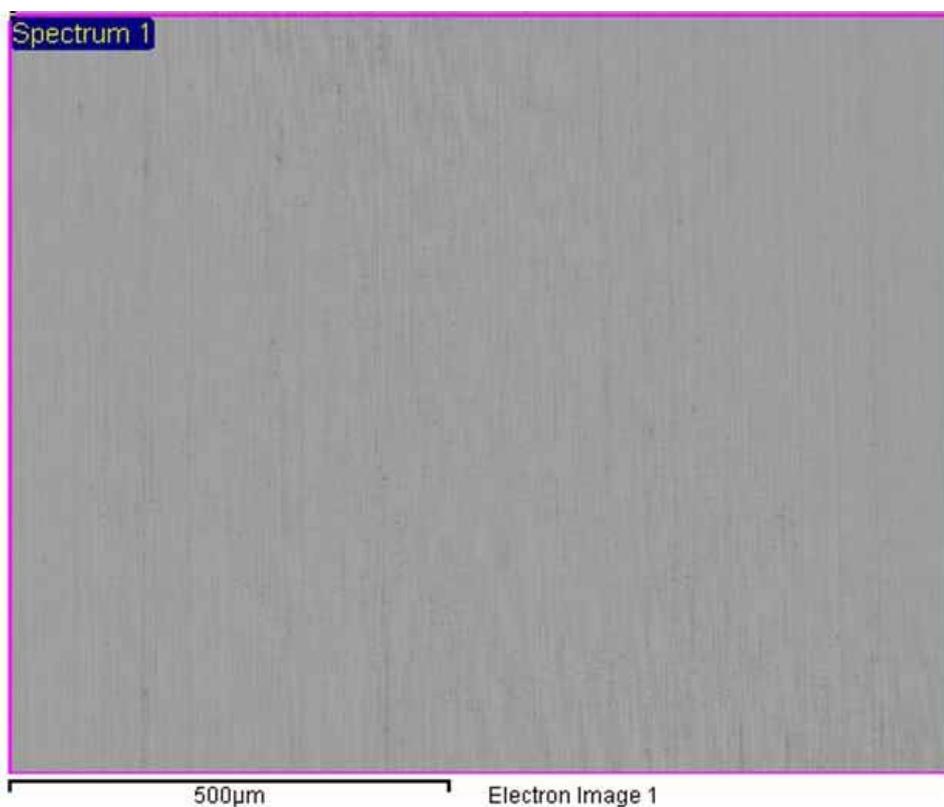


Figura 115: Imagem da superfície de análise por EDXS do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

A Figura 116 mostra o espectro de EDXS da região exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

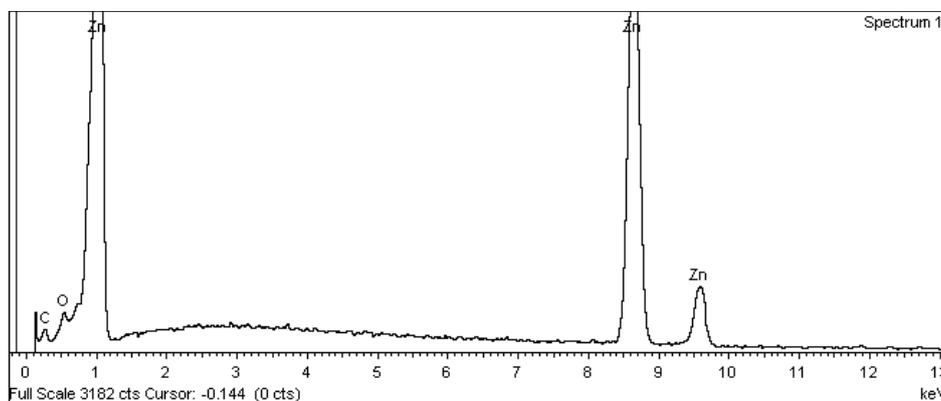


Figura 116: Espectro de EDXS obtido na superfície do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

A Tabela 32 mostra a composição obtida a partir da análise por EDXS da região exposta por 9 dias ao biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

Tabela 32: Análise de EDXS obtida na superfície do zinco após o contato com biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) por 9 dias.

Elemento	Massa%	%at.
C K	0.27	1.41
O K	1.43	5.55
Zn K	98.29	93.05

Conforme discutido anteriormente, a partir destas análises feitas com biodiesel tratado a 170 °C por 3 horas não se detecta mudanças apreciáveis na composição quando se comparam regiões de suas superfícies antes e após contato com esse biodiesel. Isso sugere que o tratamento feito no biodiesel pode ter removido a água residual, restos de reagentes utilizados na síntese e que não há interação ou corrosão significativa neste período de tempo de contato com esses materiais.

V.10 Cromatógrafo Gasoso com Espectrômetro de Massas (GC-MS)

Como o biodiesel foi produzido a partir de óleo de soja, a composição de ésteres do biodiesel está relacionada à composição de ácidos graxos presente no óleo de soja. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)⁶⁹, a composição do óleo de soja deve seguir a indicação da Tabela 33, onde é possível observar a predominância de compostos com cadeias de 18 átomos de carbono.

Tabela 33: Composição do óleo de soja, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) ⁶⁹.

Ácidos graxos	Estrutura	Valores de referência (g/100 g)
-	C<14	< 0.1
Ác. Mirístico	C14:0	< 0.5
Ác. Palmítico	C16:0	7.0 - 14.0
Ác. Palmitoleico	C16:1	< 0.5
Ác. Estearico	C18:0	1.4 - 5.5
Ác. Oleico (Ômega 9)	C18:1	19.0 - 30.0
Ác. Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44.0 - 62.0
Ác. Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4.0 - 11.0
Ác. Araquídico	C20:0	< 1.0
Ác. Eicosenoico	C20:1	< 1.0
Ác. Behênico	C22:0	< 0.5

Foi feita a análise de biodiesel não degradado por GC-MS, onde o cromatograma é mostrado na Figura 117 e os espectros de massas são mostrados nas Figuras 118 a 121.

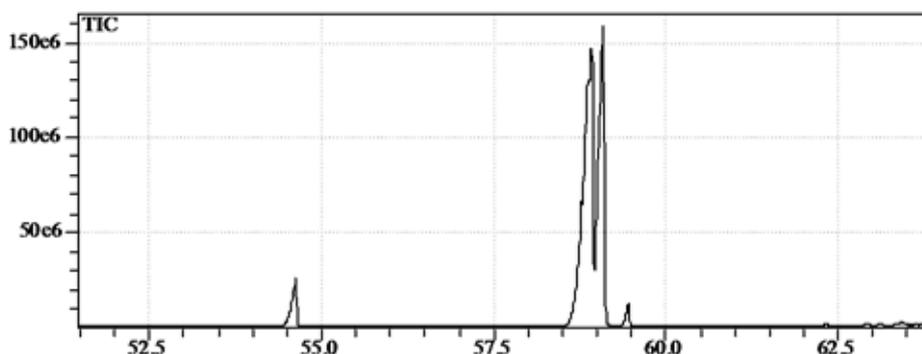


Figura 117: Cromatograma obtido a partir do biodiesel não degradado.

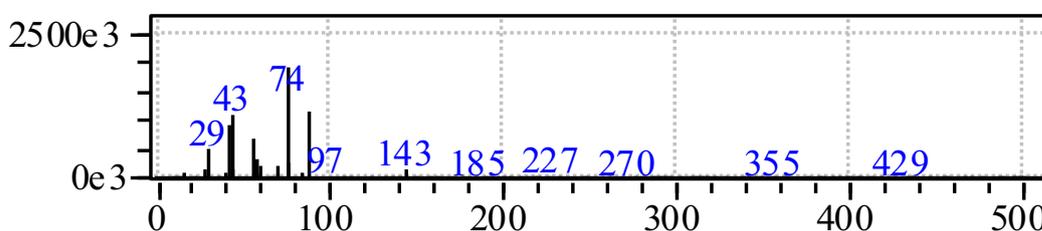


Figura 118: Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel não degradado em aproximadamente 54,60 minutos.

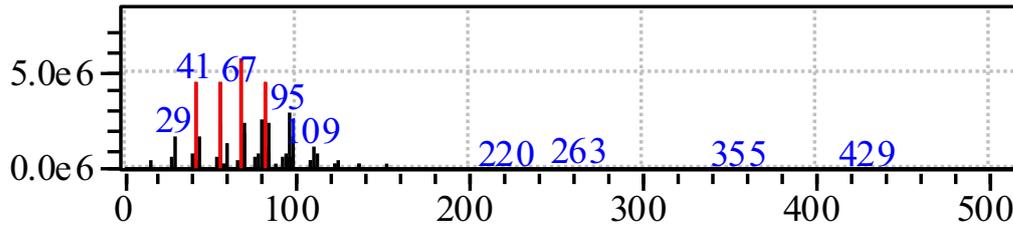


Figura 119: Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel não degradado em aproximadamente 58,80 minutos.

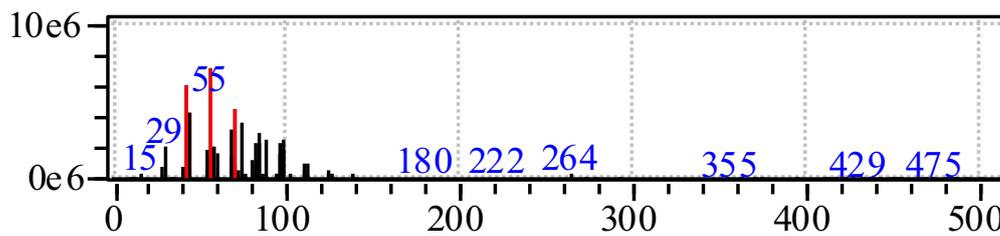


Figura 120: Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel não degradado em aproximadamente 59,00 minutos.

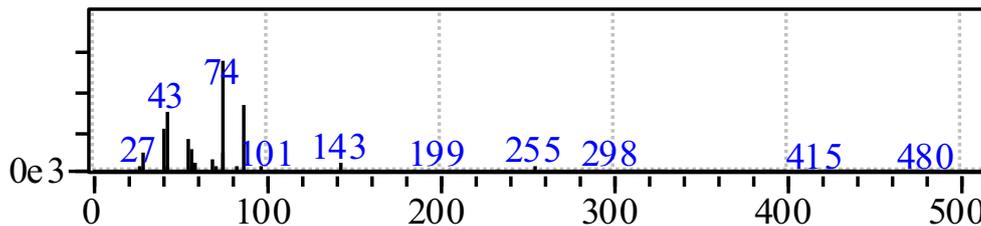


Figura 121: Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel não degradado em aproximadamente 59,50 minutos.

Do mesmo modo, foi feita a análise por GC-MS de biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas com borbulhamento de ar, onde o cromatograma é mostrado na Figura 122 e os espectros de massas são mostrados nas Figuras 123 a 126.

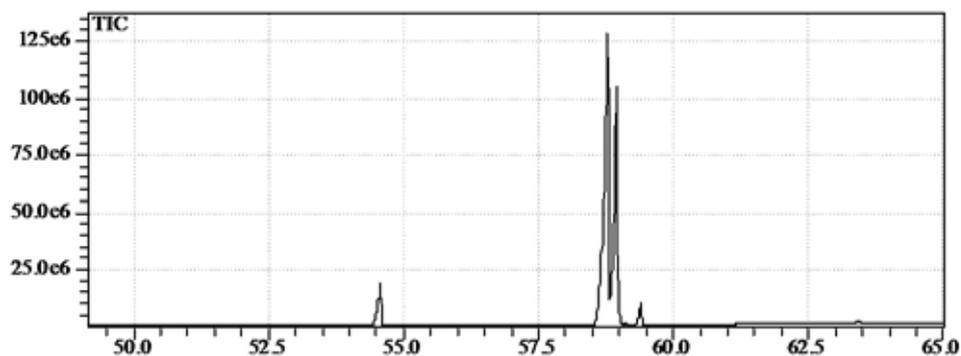


Figura 122: Cromatograma obtido a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar).

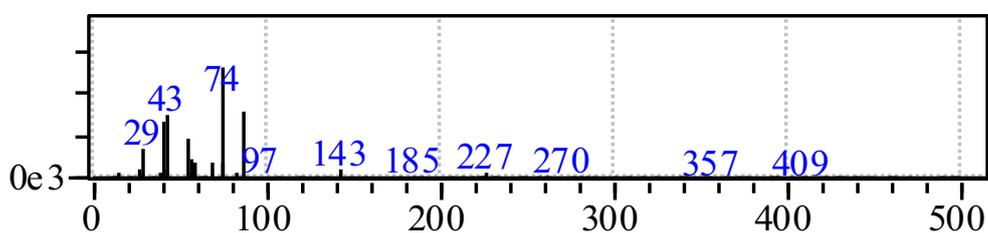


Figura 123: Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) em aproximadamente 54,50 minutos.

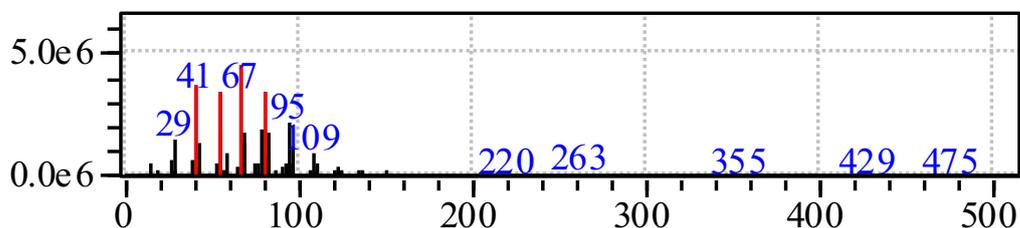


Figura 124: Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) em aproximadamente 58,70 minutos.

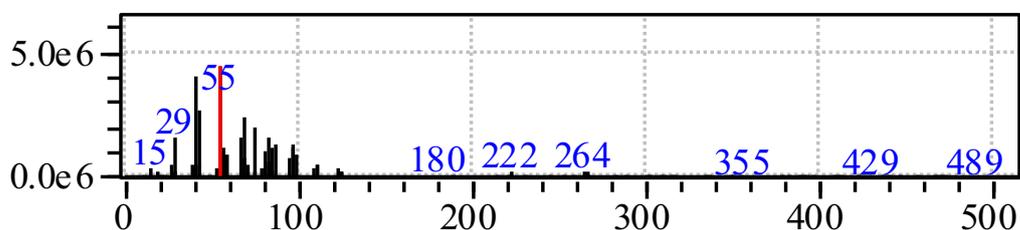


Figura 125: Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) em aproximadamente 58,90 minutos.

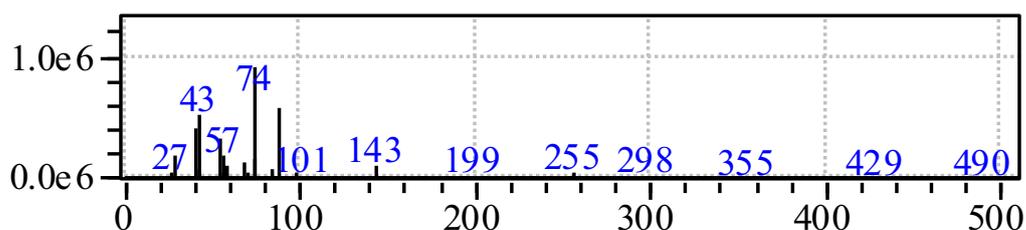


Figura 126: Espectrometria de massas obtida a partir do biodiesel degradado (T = 170 °C, t = 3 horas, ar) em aproximadamente 59,40 minutos.

Os resultados obtidos da espectrometria de massas estão mostrados na Tabela 34 com a atribuição mais provável para os fragmentos obtidos.

Tabela 34: Possíveis fragmentos obtidos a partir dos picos apresentados nas espectrometrias de massas.

m/z	Possíveis fragmentos
15	-CH ₃
27	-CH ₂ =CH
29	CH ₃ -CH ₂ ⁺ , CHO
41	CH ₂ =CH-CH ₂ ⁺
43	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ ⁺
55	CH ₂ =CH-CH-CH ₃ , CH ₃ -CH ₂ CO-, -CO-CH=CH ₂
57	CH ₃ (CH ₂) ₃ , CH ₃ -CH ₂ CO-
67	CH ₃ -CH=CH-CH=CH-
74	CH ₃ -O-COH=CH ₂ , -CH ₂ -CO-O-CH ₃ + H
95	C ₇ H ₁₁ (por exemplo: CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH=CH-CH ₂ -)
97	C ₇ H ₁₃ (por exemplo: CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -)
101	CO-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
109	C ₈ H ₁₃ (por exemplo: CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH=CH-CH ₂ -CH ₂ -)

A atribuição dos fragmentos foi estimada considerando a matéria prima para a síntese do biodiesel, ou seja, o óleo de soja é praticamente composto somente de átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio. Como os principais ácidos graxos do óleo de soja possuem 18 átomos de carbono em sua cadeia,

é de se esperar que os ésteres que compõem o biodiesel possuam majoritariamente 18 átomos de carbono.

Os espectros de massas obtidos com biodiesel não degradado e degradado a 170 °C por 3 horas praticamente não apresentaram diferenças, indicando que este tipo de análise não foi adequado para determinação de algum grau de degradação ou na detecção de alguma diferença de composição entre as amostras de biodiesel utilizadas. Em verdade, isso também foi observado na análise da superfície dos materiais colocados em contato ou não com o biodiesel ou biodiesel degradado a 170 °C por 3 horas.

VI. Conclusões

- Testes realizados com os potenciostatos da Gamry definiram os limites de utilização dos mesmos em várias condições e meios. Concluiu-se que tais equipamentos podem ser utilizados nas medidas de impedância e ruído eletroquímico do biodiesel utilizado nesta tese ou de sistemas similares.
- Em praticamente todas as medidas de EIS em meio de biodiesel foram verificadas a presença de 2 constantes de tempo, mesmo quando foram utilizados eletrodos de carbono vítreo (considerado inerte em biodiesel). Os resultados indicam que a constante de tempo em alta frequência é devido ao caráter dielétrico do biodiesel, enquanto que a segunda constante de tempo, em baixa frequência, praticamente desaparece com longo tempo de imersão (após 48 horas). Essa segunda constante de tempo está associada aos processos químicos/eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/biodiesel devido a composição do meio.
- Dentre os diversos conjuntos de células eletroquímicas e arranjo eletrodos, os sistemas de 2 eletrodos que utilizavam a membrana TNT e o *O-ring* são apropriados ao estudo eletroquímico em meio de biodiesel. A célula que utiliza o *O-ring* representa a melhor configuração.
- Com estas células foi possível realizar medidas de EIS com diferentes amplitudes de potencial até pelo menos 1000 mV (rms) obedecendo a premissa de linearidade. Para amplitudes elevadas, especialmente 3000 mV (rms), a liga de alumínio e o aço carbono em biodiesel mostraram resposta não linear enquanto a água ultrapura já indicou resposta não linear em 600 mV (rms).
- Com a técnica de EIS foi possível perceber a maior tendência do zinco, latão e cobre em sofrer corrosão quando comparado com aço carbono em biodiesel produzido a partir de óleo de soja e metanol.
- Medidas de impedância e estudos de microscopia e microanálise da superfície dos eletrodos indicaram que o biodiesel degradado a 110 °C por 6 horas apresentou maior corrosividade do que o degradado a 170 °C por 3 horas. A maior corrosividade pode estar associada à presença de produtos de degradação do biodiesel e água residual ou gerada durante a

degradação. O tratamento térmico a 170 °C pode ter facilitado a evaporação de água e produtos voláteis gerados neste processo.

- As medidas de ruído eletroquímico e o estágio de análise dos resultados não permitem uma conclusão sobre a corrosividade do biodiesel.
- A observação e microanálise da superfície dos eletrodos permitiram sugerir a formação de óxidos para zinco, cobre e latão e a presença de moléculas contendo carbono especialmente para cobre e latão. As imagens das superfícies dos eletrodos de zinco, aço carbono e latão indicaram certo nível de corrosão ao utilizar o biodiesel degradado a 110 °C. Ao utilizar biodiesel degradado a 170 °C praticamente não foi observada mudança na condição da superfície dos eletrodos.
- A espectroscopia na região do infravermelho (DRIFTS) indicou maior quantidade de OH atribuído à presença de água nas amostras que permaneceram em contato com a luz (sistema aberto), indicando a absorção de água do ambiente. Portanto, é possível que nesta condição exista maior potencialidade de corrosão dos metais em contato com biodiesel. Foram observadas bandas em aproximadamente 1040 e 600 cm^{-1} somente na presença dos materiais metálicos, que pode ser um indício da formação de óxidos/sais metálicos. O aço carbono e o cobre praticamente não mostraram diferenças entre a condição de luz e ausência de luz. Os eletrodos de latão e zinco apresentaram diferenças de intensidade de certas bandas e bandas distintas na comparação entre amostras mantida sob luz e ausência de luz.
- A cromatografia com espectrometria de massas (GC-MS) praticamente não detectou diferenças dos grupos orgânicos do biodiesel não degradado e degradado a 170 °C. Esse comportamento é reforçado pelos resultados semelhantes obtidos nas medidas de EIS com nestes meios. Infelizmente não foi possível analisar o biodiesel degradado a 110 °C nesta tese, mas isso deverá ser feito no futuro.

Propostas de atividades futuras

- Utilizar biodiesel de fonte comercial, sem degradação e com diferentes níveis de degradação por temperatura e fluxo de oxigênio.
- Realizar testes de imersão e medidas de perda de massa.
- Intensificar os estudos de ENA em meio de biodiesel degradado e não degradado.
- Buscar identificar possíveis íons metálicos no biodiesel após medidas eletroquímicas por diferentes técnicas de análise.
- Verificar a influência de pequenas adições água ao biodiesel no processo de corrosão dos materiais metálicos.
- Utilizar circuitos equivalentes para ajudar na interpretação dos resultados de EIS obtidos.

REFERÊNCIAS

- 1 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 10 mar. 2013.
- 2 INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA. **Terças tecnológicas apresenta um panorama das pesquisas em biocombustíveis nos últimos 90 anos**. Disponível em: <<http://www.int.gov.br/noticias/sala-de-imprensa/noticias/tercas-tecnologicas-apresenta-um-panorama-das-pesquisas-em-biocombustiveis-nos-ultimos-90-anos-5156>>. Acesso em: 10 mar. 2013.
- 3 BERTELLI, L. G. A verdadeira história do Proálcool. **O Estado de S. Paulo**, São Paulo, 16 nov. 2005. Economia & Negócios. Disponível em: <<http://www2.senado.gov.br/bdsf/bitstream/id/60823/1/noticia.htm>>. Acesso em 12 mar. 2013.
- 4 GARCIA, R. **Preparação e caracterização de superfícies metálicas e revestimentos a base de óxidos de cobalto para proteção de chapas fina a frio (CFF) empregadas em sistema de exaustão de veículos automotores**. 2001. 152 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- 5 BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml>>. Acesso em: 28 jan. 2013.
- 6 RAMOS, L. P. **Sobre a definição técnica do biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/definicao-tecnica-biodiesel.htm>>. Acesso em: 28 jan. 2013.
- 7 KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- 8 VASCONCELOS, P. Engenheiro químico considerado “pai” do biodiesel morre em Fortaleza. **Folha de S. Paulo**, São Paulo, 13 set. 2011. Cotidiano. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/974798-engenheiro-quimico-considerado-pai-do-biodiesel-morre-em-fortaleza.shtml>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

9 CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA. Resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 out. 2009. Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml>. Acesso em: 28 jan. 2013.

10 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012. Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mai. 2012. Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em 28 jan. 2013.

11 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**: introdução. Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebus t=1357676546070>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

12 RANKING: Brasil na produção mundial. **Revista BiodieselBR**, n. 24, ago./set. 2011.

13 AMBIENTE ENERGIA. **Biodiesel**: liderança na produção a partir de 2012. Disponível em:

<<http://www.ambienteenergia.com.br/index.php/2011/11/biodiesel-lideranca-na-producao-a-partir-de-2012/15221/>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

14 BRASIL. Ministério de Minas e Energias. **Biodiesel**: perguntas frequentes. Disponível em:

<<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

15 RANKING: decisão no fotochart. **Revista BiodieselBR**, n. 26, dez./jan. 2011/2012.

16 STREIT, R. **Quatro estados concentram 80% da produção de biodiesel no país**. Disponível em:

<http://www.cnt.org.br/paginas/Agencia_Noticia.aspx?n=8089>. Acesso em: 28 jan. 2013.

17 DALL'AGNOL, A. **Porque fazemos biodiesel de soja**. Disponível em:

<<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=23690>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

- 18 KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H. Biodiesel from palmoil-an analysis of its properties and potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 6, p. 471-479, 2002.
- 19 AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. Using the electrochemical impedance spectroscopy to characterize carbon steel in biodiesel medium. **ECS Transaction**, v. 43, n. 1, p. 71-77, 2012.
- 20 AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
- 21 MARU, M. M.; LUCCHESI, M. M.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; BALBO, A.; ARANHA, I. B.; COSTA, L. T.; VILANI, C.; DE SENA, L. A.; DAMASCENO, J. C.; CRUZ, T. D.; LIDIZIO, L. R.; SILVA, R. F. E.; JORIO, A.; ACHETE, C. A. Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 9, p. 1175-1182, 2009.
- 22 KAUL, S.; SAXENA, R. C.; KUMAR, A.; NEGI, M. S.; BHATNAGAR, A. K.; GOYAL, H. B.; GUPTA, A. K. Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 3, p. 303-307, 2007.
- 23 MELERO, J. A.; CALLEJA, G.; GARCIA, A.; CLAVERO, M.; HERNANDEZ, E. A.; MIRAVALLS, R.; GALINDO, T. Storage stability and corrosion studies of renewable raw materials and petrol mixtures: a key issue for their co-processing in refinery units. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 554-562, 2010.
- 24 DÍAZ-BALLOTE, L.; LÓPEZ-SANSORES, J. F.; MALDONADO-LÓPEZ, L.; GARFIAS-MESIAS, L. F. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 1, p. 41-44, 2009.
- 25 WANG, W.; JENKINS, P. E.; REN, Z. Heterogeneous corrosion behaviour of carbon steel in water contaminated biodiesel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 845-849, 2011.
- 26 WANG, W.; JENKINS, P. E.; REN, Z. Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture. **Corrosion Science**, v. 57, p. 215-219, 2012.
- 27 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, 2012.
- 28 AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. 2012. 241 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- 29 ARUNA, J.; PANT, G. Biodiesel: the new energy lifeline. **Advanced BioTech**, v. 7, n. 3, p. 39-41, 2008.

- 30 AURORA GENERATOR. **Caution using biodiesel**. Disponível em: <<http://www.emergencypower.com/support/diesel-fuel/170-caution-using-biodiesel>>. Acesso em: 28 jan. 2013.
- 31 SUKKASI, S.; SAHAPATSOMBUT, U.; SUKJAMSRI, C.; SAENAPITAK, S.; BOONYONGMANEERAT, Y. Eletroless Ni-based coatings for biodiesel containers. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 8, n. 1, p. 141-147, 2011.
- 32 BOONYONGMANEERAT, Y.; SUKJAMSRI, C.; SAHAPATSOMBUT, U.; SAENAPITAK, S.; SUKKASI, S. Investigation of electrodeposited Ni-based coatings for biodiesel storage. **Applied Energy**, v. 88, p. 909-913, 2011.
- 33 HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; ANN, L. J.; FAZAL, M. A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 3, p. 329-334, 2010.
- 34 BOND, A. M. Past, present and future contributions of microelectrodes to analytical studies employing voltammetric detection. **Analyst**, v. 119, p. R1-R21, 1994.
- 35 CORREIA, A. N.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. Ultramicroeletrodos. Parte I: revisão teórica e perspectivas. **Química Nova**, v. 18, n. 5, p. 475-480, 1995.
- 36 VIVANCO, M. J. F. **Influência da área de ensaio na medida da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade**. 1999. 86 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- 37 OLIVEIRA, P. C. A. **Determinação da corrente de corrosão através da extrapolação para área de ensaio tendendo a zero**. 2000. 80 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- 38 OLIVEIRA, P. C. A. Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: uso de microeletrodos para minimizar a queda ôhmica. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 325-329, 2011.
- 39 SUTER, T.; BÖHNI, H. Microelectrodes for corrosion studies in microsystems. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 191-199, 2001.
- 40 ANDREATTA, F.; PAUSSA, L.; FEDRIZZI, L.; MATESANZ, L.; AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; BENEDETTI, A. V. Microelectrochemical studies of the SAE 1045 steel/WC-Co/NiCu/SAE 1045 steel interfaces in 0.5 M NaCl solution. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 59th, 2008, Seville. **Annals...** Lausanne: ISE, 2008.

- 41 ANDREATTA, F.; MATESANZ, L.; AKITA, A. H.; PAUSSA, L.; FEDRIZZI, L.; FUGIVARA, C. S.; GÓMEZ DE SALAZAR, J. M.; BENEDETTI, A. V. SAE 1045 steel/WC-Co/Ni-Cu-Ni/SAE 1045 steel joints prepared by dynamic diffusion bonding: Microelectrochemical studies in 0.6 M NaCl solution. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 551-559, 2009.
- 42 AKITA, A. H.; BARRAGAN, J. T. C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Desenvolvimento de microcélula eletroquímica para estudos de microrregiões. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 218-222, 2012.
- 43 DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUSA, A. G. Evaluation of the oxidative stability os corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 773-778, 2011.
- 44 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, D. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- 45 BARSOUKOV, E.; MacDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- 46 LVOVICH, V. F. **Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena**, Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.
- 47 GABRIELLI, C. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. **Solartron Analytical - Technical Report Number 004/83**, 1998.
- 48 SCHAUER, T.; GREISIGER, H.; DULOG, L. Details on MEM analysis of electrochemical noise data and correlation with impedance measurements for organic coatings on metals. **Electrochimica Acta**, v.43, n. 16/17, p. 2423-2433, 1998.
- 49 COTTIS, R.; TURGOOSE, S. **Corrosion testing made easy: electrochemical impedance and noise**. Houston: Nace International, 1999.
- 50 LEE, C. C.; MANSFELD, F. Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domain. **Corrosion Science**, v. 40, n. 6, p. 959-962, 1998.
- 51 BERTOCCI, U.; FRYDMAN, J.; GABRIELLI, C.; HUET, F.; KEDDAM, M. Analysis of electrochemical noise by power spectral density applied to corrosion studies. Maximum entropy method or fast Fourier transform? **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 8, p. 2780-2786, 1998.
- 52 MANSFELD, F.; SUN, Z.; HSU, C. H. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3651-3664, 2001.

- 53 BEVILAQUA, D.; ACCIARI, H. A.; BENEDETTI, A. V.; GARCIA JUNIOR, O. Electrochemical techniques used to study bacterial-metal sulfides interactions in acidic environments. In: DONATI, E. R.; SAND, W. (Ed.). **Microbial processing of metal sulfides**. Dordrecht: Springer, 2007. Chap. 3, p. 59-76.
- 54 MANSFELD, F.; HAN, L. T.; LEE, C. C.; ZHANG, G. Evaluation of corrosion protection by polymer coatings using electrochemical impedance spectroscopy and noise analysis. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 19, p. 2933-2945, 1998.
- 55 ROSERO-NAVARRO, N. C.; CURIONI, M.; BINGHAM, R.; DURÁN, A.; APARICIO, M.; COTTIS, R. A.; THOMPSON, G. E. Electrochemical techniques for practical evaluation of corrosion inhibitor effectiveness. Performance of cerium nitrate as corrosion inhibitor for AA2024T3 alloy. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3356-3366, 2010.
- 56 KRIKSUNOV, L. B.; MacDONALD, D. D.; MILLETT, P. J. Tungsten/tungsten oxide pH sensing electrode for high temperature aqueous environments. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, n. 11, p. 3002-3005, 1994.
- 57 FENSTER, C.; SMITH, A. J.; ABTS, A.; MILENKOVIC, A.; HASSEL, A. W. Single tungsten nanowires as pH sensitive electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 8, p. 1125-1128, 2008.
- 58 TADA, E.; SUGAWARA, K.; KANEKO, H. Distribution of pH during galvanic corrosion of a Zn/steel couple. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 7, p. 1019-1026, 2004.
- 59 DIMITRAKOPOULOS, L. T.; DIMITRAKOPOULOS, T.; ALEXANDER, P. W.; LOGIC, D.; HIBBERT, D. B. A tungsten oxide coated wire electrode used as a pH sensor in flow injection potentiometry. **Analytical Communications**, v. 35, p. 395-398, 1998.
- 60 GAMRY INSTRUMENTS. **Accuracy contour plots**: measurement and discussion. Warminster, 2012. Technical note.
- 61 BOUKAMP, B. A. A linear Kronig-Kramers Transform test for immittance data validation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1885-1894, 1995.
- 62 LVOVICH, V. F.; SMIECHOWSKI, M. F. AC impedance characterization of highly resistive media using four-electrode electrochemical cells. **ECS Transactions**, v. 25, n. 32, p. 1-25, 2010.
- 63 AGARWAL, P.; ORAZEM, M. E.; GARCIA-RUBIO, L. H. Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy. I. Demonstration of applicability. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 7, p. 1917-1927, 1992.
- 64 FERREIRA, A. A. P.; FUGIVARA, C. S.; YAMANAKA, H.; BENEDETTI, A. V. Preparation and characterization of immunosensors for disease diagnosis. In: SERRA, P. A. (Ed.). **Biosensors for health, environment and biosecurity**. Rijeka: InTech, 2011. Chap. 8, p. 183-214.

65 PAUSSA, L.; ANDREATTA, F.; ALDIGHERI, P.; FEDRIZZI, L. Critical aspects in the electrochemical study of unstable coated metallic substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 225-234, 2010.

66 SPI SUPPLIES. **Brand glassy (vitreous) carbon products**. Disponível em: <<http://www.2spi.com/catalog/mounts/vitreous-carbon-unusual-properties.html>>. Acesso em: 15 mar. 2013.

67 TSUCHIYA, T.; SHIOTANI, H.; GOTO, S.; SUGIYAMA, G.; MAEDA, A.; Japanese standards for diesel fuel containing 5% FAME blended diesel fuels and its impact on corrosion. **SAE Technical Paper**, n. 2006-01-3303, 2006.

68 MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel an soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel-biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. **Energy & Fuels**, v. 23, p.3773-3782, 2009.

69 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Aprova o Regulamento Técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, constante do anexo dessa Resolução. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 jun. 2000. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>. Acesso em: 28 jan. 2013.