

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

YARA PATRÍCIA DA SILVA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL
EMPREGANDO TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E EFEITO DAS
CONDIÇÕES E TEMPO DE ESTOCAGEM EM AÇO CARBONO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki
Orientadora

Porto Alegre, abril de 2009.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (04/2007) e (04/2009), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Clarisse Maria Sartori Piatnicki. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Antonio Mazzini Fontoura
Departamento de Química - ULBRA

Profa. Dra. Márcia Messias da Silva
Instituto de Química - UFRGS

Profa. Dra. Carla Maria Nunes Azevedo
Instituto de Química – PUC

Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki
Instituto de Química - UFRGS

Dedico este trabalho à minha mãe Maria do Socorro
aos meus irmãos Sinara e Wendell,
ao meu esposo Adroaldo e
ao meu pai, Francisco das Chagas (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Foram muitas as pessoas que estiveram junto comigo durante esses dois anos, o meu muito obrigado:

- Aos meus pais (Maria do Socorro e Francisco das Chagas - *in memoriam*) e meus irmãos (Sinara e Wendell) que sempre torceram por mim.
- Ao meu esposo, Adroaldo Bandeira, pelo apoio, carinho e amor, sempre estando ao meu lado em todos os momentos.
- Aos colegas e professores do laboratório de eletroquímica da UFRGS por todo carinho, amizade e companheirismo: Silvia, Rafael, Kátia, Eric, Roberta e Daiana. E as ex-integrantes Kate e Débora.
- Aos queridos amigos Wolmir Böckel e Edilene Auzani que são mais do que colegas de trabalho. Vocês fazem parte dessa conquista. Muito obrigada por todas as ajudas laboratoriais.
- As queridas amigas eletroquimicamente inoxidáveis: Viviane Dalmoro, Patrícia Correa, Fernanda da Silva e Tanara Magalhães. Vocês são sinônimos de muita alegria e amizade para mim. Adoro vocês gurias.
- As colegas eletroquímicas: Kátia Castagno, Fabiana Grosser e Letícia Trindade.
- Aos colegas e professores do LINDIM, em especial aos professores Dimitrios Samios e Clara Bica.
- As grandes amigas Melina, Sofia, Ariane e Renata pelo enorme carinho e amizade.
- Ao CAPES pela bolsa de mestrado.
- À prof^a Clarisse Piatnicki, que considero não só a minha orientadora, mas uma verdadeira mãe, sempre contribuindo intensamente para minha formação não só acadêmica, mas também humana.
- Às prof^{as} Denise Azambuja e Carla Mendonça, as quais admiro muito, pela co-orientação e imensa contribuição neste trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
3. Parte Experimental.....	11
3.1 Materiais.....	11
3.2 Métodos.....	12
3.2.1 Ensaio do aço carbono em amostras de B100, B20, B5 e Diesel.....	12
3.2.2 Ensaio do aço carbono em microemulsões de B100, B20, B5 e Diesel.....	15
4. Resultados e Discussão.....	17
4.1 Reatividade do aço carbono em amostras de B100, B20, B5 e Diesel.....	17
4.2 Reatividade do aço carbono em microemulsões de B100, B20, B5 e Diesel.....	31
4.3 Amostras de B100, B20, B5 e Diesel vs suas respectivas microemulsões.....	38
5. Conclusão.....	39
6. Referências Bibliográficas.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos tipos de microemulsões: (A) microemulsão de óleo em água; (B) microemulsão bicontínua e (C) microemulsão de água em óleo ou microemulsão reversa.²⁷

Figura 2. Representação esquemática: (A) micelas reversa, (B) ME a/o, (C) micela normal, (D) ME o/a.³²

Figura 3. Representação de um gráfico de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde: (A) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$ (ou $\log f$), (B) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs ângulo θ e em (C) Diagrama de Nyquist.⁴³

Figura 4. Potencial de circuito aberto após 1 hora de medida para aço carbono imerso em B100 de soja, na ausência de antioxidante, monitorado nos seguintes tempos de imersão: (a) 1 h, (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 168 h (1 semana) e (e) 504 h (3 semanas). Eletrodo de platina como quase-referência. Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 5: Evolução do índice de acidez (—■—) e da viscosidade cinemática (—○—) para B100, sem adição de antioxidante, durante 1344 h (8 semanas). Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 6: Evolução do índice de acidez (—■—) e da viscosidade cinemática (—○—) para o B100 com 1000 mg L^{-1} de galato de propila, durante 1344 h (8 semanas). Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 7: Evolução do índice de acidez (—■—) e do potencial de circuito aberto (chapa de aço como eletrodo de trabalho e platina como eletrodo de quase-referência) (—○—) para B100 de soja, sem antioxidante, durante 1344 h (8 semanas). Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 8: Evolução do índice de acidez (—■—) e do potencial de circuito aberto (chapa de aço como eletrodo de trabalho e platina como eletrodo de quase-referência) (—○—) para B100 de soja com adição de 1000 mg L⁻¹ de galato de propila como antioxidante, durante 1344 h (8 semanas). Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 9: Estrutura química do antioxidante galato de propila.²⁰

Figura 10. Imagens obtidas por MEV do aço carbono (a) branco (b) aço carbono imerso por 672 h (4 semanas) em B100 e (c) aço imerso em B100 com 1000 mg L⁻¹ de galato de propila.

Figura 11. Potencial de circuito aberto (V) vs tempo de imersão (h), monitorados por 1344 h (8 semanas), para aço carbono imerso em: (—●—) B100 A; (—▲—) B20; (—▽—) B5 e (—○—) Diesel, na ausência de galato de propila. Eletrodo de platina como quase-referência. Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 12. Valores de potencial de circuito aberto (V) vs tempo (h) de imersão, monitorados por 672 h (4 semanas) para aço carbono imerso em: (—■—) B100 A, (—○—) B100 B e (—△—) B100 C, na ausência de antioxidante. Eletrodos de platina quase-referência. Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 13: Valores de potencial de circuito aberto (V) vs tempo de imersão (h) monitorados por 672 h (4 semanas), para aço carbono imerso em: (—■—) B100 A, (—○—) B100 B e (—△—) B100 C, em presença de 1000 mg L⁻¹ de galato de propila. Eletrodo de platina como quase-referência. Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 14: Valores de condutividade (μS cm⁻¹) vs tempo de imersão (h) para B100 A sem galato de propila (—■—) e contendo 1000 mg L⁻¹ de galato de propila (—○—), monitorados por 75 h, sob agitação e na presença de aço carbono (6 cm² de área exposta). Monitoramento a temperatura ambiente.

Figura 15: Valores de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) vs tempo de imersão (h) para amostras de B100 A, monitorados por 75 h: (—■—) na ausência de aço e de galato de propila (branco); (—○—) na presença de aço (6 cm^2 de área exposta) e sem adição de GP; na presença de aço (6 cm^2 de área exposta) e com adição de GP, respectivamente, (—▲—) 500 mg L^{-1} , (—▽—) 1000 mg L^{-1} e (—◆—) 1500 mg L^{-1} . Monitoramento a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 16. Diagrama de fases pseudo-ternário das misturas de água/biodiesel de soja/SDS e 1-pentanol como co-surfactante a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (m/m). Os pontos 1, 2, 3 e 4 representam as composições das MEs selecionadas para este estudo.

Figura 17. Diagramas de Nyquist para chapas de aço carbono imersas em (A) ME1, (B) ME2 e (C) ME3 e ME 4, cujas composições são mostradas na Tabela VI. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

Figura 18. Variação do $\log |Z|$ vs $\log f$ para chapas de aço carbono imersas nas microemulsões: (—■—) ME1, (—○—) ME2, (—▲—) ME3 e (—▽—), cujas composições são mostradas na Tabela VI. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

Figura 19. Variação do ângulo θ vs $\log f$ para chapas de aço carbono imersas nas microemulsões: (—■—) ME1, (—○—) ME2, (—▲—) ME3 e (—▽—), cujas composições são mostradas na Tabela VI. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

Figura 20. Diagramas de EIE representados em (A) Nyquist e (B) Bode para platina imersa nos meios microemulsionados: (—■—) ME1, (—○—) ME2, (—▲—) ME3 e (—▽—), cujas composições são mostradas na Tabela VI. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

Figura 21. Diagramas de EIE representados em Nyquist para chapas de aço carbono 1020 imersas em: (—■—) ME1 B100, (—○—) ME1 B20 e (—▲—) ME1 B5, cujas composições são mostradas na Tabela VII. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

Figura 22. Valores de PCA para o aço carbono imerso em (—■—) amostras de B100, B20, B5 e Diesel não microemulsionadas e (—○—) microemulsões de B100, B20, B5 e Diesel. Eletrodo de platina como quase-referência.

LISTAS DE TABELAS

Tabela I. Características do biodiesel e métodos empregados para análise¹³

Tabela II. Análise química do aço carbono comercial utilizado neste estudo. Análise realizada por espectrometria de emissão óptica de acordo com a norma ASTM 415

Tabela III: Valores de condutividade elétrica para amostras de B100 na presença de aço carbono

Tabela IV: Valores de estabilidade oxidativa (h) e índice de acidez (mg KOH g⁻¹) para amostras de B100 A, B100 B e B100 C

Tabela V: Valores de PCA para as chapas de aço que foram imersas em B100 A, após 75 horas de agitação ou aquecimento (50 °C). Eletrodo de platina como quase-referência

Tabela VI. Composição (m/m), valores de condutividade elétrica (κ) e de viscosidade dinâmica (η_D) das MEs selecionadas do diagrama de fases (Figura 17)

Tabela VII. Fase óleo (m/m) e valores de condutividade (κ) e de resistência da solução (R_s) de MEs com composição (m/m): 9,0 % de água, 28 % de fase óleo (alternativamente, B100, B20 e B5), 63 % de pseudo-fase (SDS:1-pentanol, 1:4)

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

B100 (biodiesel) - combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais

B20 - Mistura de 20 % de biodiesel com 80 % de Diesel, (m/m)

B5 - Mistura de 5 % de biodiesel com 95 % de Diesel, (m/m)

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

IA- Índice de acidez

κ - Condutividade elétrica

ME - Microemulsão

MEs - Microemulsões

ME a/o - Microemulsão de água em óleo

ME o/a - Microemulsão de óleo em água

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

η_D - Viscosidade dinâmica

η_C - Viscosidade cinemática

η_D - Viscosidade dinâmica

PCA - Potencial de circuito aberto

GP - Galato de propila

Rs - Resistência da solução ou da microemulsão

SDS - Dodecil sulfato de sódio

ω - Frequência

Z – Impedância

RESUMO

Os métodos de caracterização de combustíveis fósseis não são diretamente aplicáveis ao biodiesel, cuja produção em grande escala requer o estudo da alteração das características do produto com o tempo e condições de estocagem. As interações entre aço carbono e óleo Diesel ou biodiesel puro de soja bem como misturas com Diesel, B5 e B20 foram estudadas, particularmente a estabilidade à oxidação do aço carbono e dos ésteres durante o armazenamento, em presença e ausência de galato de propila como antioxidante. Foram realizadas medidas de índice de acidez; viscosidade cinemática e dinâmica; condutividade e estabilidade à oxidação. Microemulsões de água em B100 e em misturas com óleo Diesel viabilizaram medidas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterização da interface do sistema microemulsão/aço carbono. A degradação do B100 aumentou com a agitação e a temperatura, independentemente da concentração do antioxidante. Quanto à oxidação do metal liga, sua natureza e/ou a de um filme formado sobre este parecem ter papel predominante. A resistência desse material à corrosão é maior em contato com Diesel e diminui com o aumento do teor de biodiesel. Para as microemulsões, os potenciais de circuito aberto são menos positivos e não variam significativamente com o teor de biodiesel, o que foi atribuído à presença de pentanol na fase óleo, pois a água está ocluída no interior das gotículas.

ABSTRACT

Usual methods of fossil fuels characterization are not directly applicable to biodiesel, the production of which demands studying the role of time and stockpiling conditions on its properties. Chemical interactions between carbon steel and soy biodiesel, Diesel or soy biodiesel-Diesel mixtures, B5 and B20, have been studied during storage, specially the carbon steel and esters stability to oxidation, in the presence and absence of propyl galate as antioxidant (GP). Acid number; viscosity; conductivity and chemical stability measurements were carried out. Moreover, microemulsions (MEs) of water in Diesel oil or B100 and its mixtures with Diesel allowed performing electrochemical measurements to characterize carbon steel and liquid samples. The degradation of B100 increased with stirring and temperature, independently of the GP concentration. Concerning steel oxidation, the role of its characteristics and/or the film formed on its surface seems to be predominant. The steel resistance to corrosion in the described mixtures at the beginning of the experiment decreases with increasing biodiesel content but this effect disappears with time. Open circuit potential values for steel in microemulsions are less positive and showed no significant variation with the biodiesel content. Finally, microemulsions make possible the analysis and characterization of biodiesel samples with lower cost and time consumption.

1. INTRODUÇÃO

Por ser uma fonte energética sustentável, sob os aspectos ambiental, econômico e social, e também trazer perspectiva da redução das importações de óleo Diesel, o biodiesel se apresenta mais vantajoso que os combustíveis fósseis.

A literatura disponibiliza atualmente numerosos estudos sobre a análise, caracterização e desempenho do biodiesel porém, em relação seu comportamento durante a armazenagem há poucos trabalhos. Além disso, os métodos utilizados na caracterização de hidrocarbonetos extraídos de combustíveis fósseis, não se adaptam para o biodiesel. Sendo assim, faz-se necessário examinar aspectos relacionados não apenas a seu uso, mas em particular quanto a seu armazenamento.

O emprego de diferentes oleaginosas e rotas de obtenção levam à necessidade de estabelecer parâmetros de qualidade para o biodiesel puro (B100) e suas misturas. Sendo assim, faz-se necessária a elucidação dos diversos processos presentes, entre os quais, os relacionados ao material utilizado nos tanques de estocagem, bem como o efeito do tempo de armazenamento, a partir de metodologias analíticas adequadas ao produto.

No presente estudo optou-se por investigar estes processos utilizando aço carbono comercial, de maior interesse do ponto de vista industrial, em razão do baixo custo. Assim, o estudo da reatividade do aço carbono para armazenamento do B100 e suas misturas permitirá determinar parâmetros característicos diretamente relacionados com as especificações do produto.

O objetivo deste trabalho é aprofundar o conhecimento sobre as interações entre o aço carbono e o biodiesel de soja ou suas misturas com Diesel, trazendo informações até então não disponíveis, sobre a reatividade do aço e a estabilidade oxidativa dos ésteres oriundos de óleo de soja, ao longo do período de armazenamento. Foi então investigada a possibilidade de empregar B100 e suas misturas com óleo Diesel como fase oleosa para estudar o comportamento do aço e caracterizar as amostras na forma de MEs por métodos eletroanalíticos. Os parâmetros investigados neste estudo foram: índice de acidez; viscosidade cinemática e dinâmica; condutividade elétrica e estabilidade oxidativa. Além disso, para o estudo da reatividade do aço carbono nos diversos meios fez-se uso de medidas eletroquímicas (potencial de circuito aberto – PCA, espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE) e análise de superfície do aço (microscopia de varredura eletrônica).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

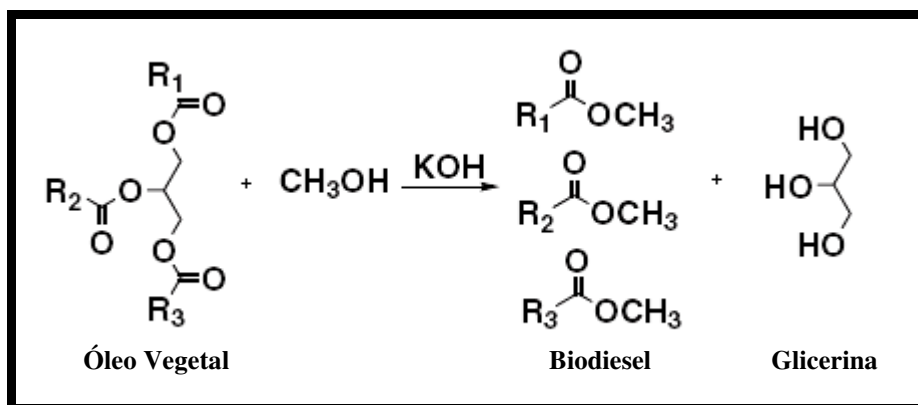
Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Essa Lei introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. A partir desta data a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é responsável por fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo Diesel-biodiesel (BX).^{1,2}

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. Em 2008, o uso do biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo resultando numa economia de cerca de US\$ 976 milhões, gerando divisas para o País, além de incrementar as economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Outro benefício para a sociedade, resultante da ampliação do uso do biodiesel, é o efeito positivo sobre o meio ambiente, possibilitando a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo.^{1,2}

O biodiesel é um combustível produzido a partir óleo vegetal ou de gordura animal que deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 07/2008.² A venda de Diesel B3 - nome da mistura contendo 97% de óleo diesel derivado do petróleo e 3% de biodiesel - é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, que estão sujeitos à fiscalização pela ANP. A partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel. O Brasil já é o terceiro maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, de 3,7 bilhões de litros.²

Logo, por ser uma fonte de energia renovável, apresentar bom rendimento, baixa toxicidade e miscibilidade em diversas proporções ao Diesel fóssil, o biodiesel (B100) é uma importante alternativa energética.^{3,4}

A transesterificação, processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel, resulta da reação química entre óleos vegetais ou gorduras animais (entre um óleo vegetal ou gordura animal) com um álcool, acelerada por um catalisador. No Esquema⁵ a seguir é mostrada a representação genérica de uma reação desse tipo.



Esquema 1: Representação da reação de transesterificação de um óleo vegetal.⁵

Os produtos da reação de transesterificação são o biodiesel e o glicerol, tendo como sub-produtos outros materiais, como mono e diglicerídeos e ácidos graxos livres, além de álcool residual, triglicerídeos e catalisador. O teor destes materiais no biodiesel precisa ser controlado porque sua presença pode levar à deterioração do combustível durante a armazenagem.⁶⁻⁸

Em 1985 Du Plessis e colaboradores⁹ publicaram um estudo sobre a estabilidade oxidativa de ésteres etílicos e metílicos produzidos a partir do óleo de girassol. Os problemas encontrados em relação à estocagem do biodiesel foram devido à degradação hidrolítica e oxidativa. A degradação hidrolítica (levando a produtos de oxidação primários, ou seja, os hidroperóxidos) consiste na hidrólise dos ésteres metílicos, a qual pode ser influenciada pelo teor de ácidos no biodiesel. Neste caso, a água atua como catalisador da reação e, dependendo da temperatura, pode emulsificar ou separar as fases com precipitação. A degradação oxidativa, a qual transforma os hidroperóxidos em produtos de oxidação secundária é influenciada pela natureza da substância gordurosa original (em termos do número de duplas ligações). Esta influência está relacionada com a presença de hidroperóxidos e antioxidantes naturais; pela ação de agentes pró-oxidantes, tais como a luz ultravioleta, o ar, alguns metais e pela temperatura.

Alguns estudos propõem modificações em normas para análise de óleos minerais para que possam ser utilizadas na avaliação da estabilidade do biodiesel e de suas misturas. As modificações destes métodos incluem teste de tempo, temperatura, volume de amostra e pré-tratamento da amostra. Já foram realizadas modificações de normas de estabilidade oxidativa de óleos combustíveis destilados, e de combustíveis destilados a altas temperaturas, as quais têm sido úteis para prever a estabilidade do biodiesel e suas misturas.¹⁰⁻¹¹ De acordo com o projeto europeu "Estabilidade do Biodiesel" criado entre 2001 e 2003¹², o método de determinação de estabilidade oxidativa do biodiesel (teste EN 14112-Rancimat) funciona adequadamente como um dos parâmetros de qualidade para o biodiesel. A partir deste teste é obtido o tempo de indução, que é o período de tempo requerido para que o grau de oxidação aumente abruptamente. Na Tabela I¹³ são mostradas algumas das especificação para o biodiesel, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) e de acordo com resolução ANP n° 7, de 19.03.2008 – DOU 20.03.2008.

Tabela I. Características do biodiesel e métodos empregados para análise¹³

Característica	Unidade	Limite	Método		
			Aspecto	ABNT NBR	ASTM D
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500		6304	EN ISO 12937
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (3)	6584 (5)	EN 14105 (5)
					EN 14106 (5)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (3)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Mono, di, triacilglicerol (4)	% massa	Anotar	15342 (3)	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15344 (3)		
Estabilidade à oxidação, 110 °C (2)	h	6			EN 14112 (5)

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

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

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

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

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(4) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Estudos anteriores mostraram que os teores de peróxido, ácido graxo livre e de viscosidade em ésteres metílicos de ácidos graxos no biodiesel, estão ligados diretamente à exposição ao ar, altas temperaturas, umidade, luz e natureza do material do recipiente de estocagem evidenciaram ainda que, a presença de ácidos orgânicos livres é um fator que promove a corrosão do material de estocagem e dos componentes metálicos dos motores.^{9,14-18} Assim, é importante manter estes parâmetros sob controle para a utilização do combustível, para não modificar propriedades como viscosidade cinemática, índice de acidez e valor de peróxido.¹⁹

Para melhorar a estabilidade oxidativa e comportamento na estocagem de ésteres metílicos de ácido graxo de diferentes óleos, faz-se o tratamento destes ésteres com diferentes tipos de antioxidantes sintéticos ou naturais, tais como, butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), *terc*-butil-hidroquinona (TBHQ) e galato de propila (GP).^{9,14,15,20,21} Esses antioxidantes são compostos sintéticos que interrompem a reação em cadeia de radicais livres. Eles são caracterizados pela presença de grupos fenólicos, com hidrogênio dissociável, capazes de formar radicais livres estáveis. Desta maneira, a oxidação do óleo (biodiesel) não se inicia ou não se propaga.²²

A literatura disponibiliza atualmente numerosos estudos sobre a análise, caracterização e desempenho do biodiesel, porém, em relação a seu comportamento

durante a armazenagem há poucos trabalhos. Sabe-se que a corrosão de alguns metais em solventes orgânicos é semelhante a que ocorre em meio aquoso. Estudos anteriores mostraram que alumínio e zinco são fortemente atacados por álcool combustível após 15 dias de imersão.²³ Já o aço inoxidável AISI 304 e aço AISI 1010 não sofrem corrosão quando expostos às mesmas condições anteriores.²³ Em relação à corrosão de metais em contato com o biodiesel, tem-se poucos estudos na literatura. Além disso, nestes estudos o efeito da reatividade do aço carbono é analisado somente visualmente, ou seja, sem a aplicação de técnicas analíticas mais sensíveis e adequadas, para avaliar o material ou a solução.^{9,15,24}

Considerando a elevada viscosidade e a baixa condutividade do biodiesel, a aplicação de técnicas eletroanalíticas, diretamente ao mesmo, tornar-se-ia dificultada, especialmente pela alta resistência do meio. Desta forma, o preparo da amostra de biodiesel sob a forma de microemulsões (ME) torna-se uma alternativa para o emprego de métodos analíticos que não são aplicáveis diretamente em meios resistivos, particularmente os métodos eletroanalíticos.²⁵⁻²⁶ O interesse e o uso difundido das microemulsões, evidenciados pelos numerosos estudos durante as últimas décadas, são baseados, em geral, na alta capacidade de solubilização para compostos hidrofílicos e hidrofóbicos (espécies polares, apolares ou iônicas) e em sua estabilidade termodinâmica,²⁷⁻²⁸ os quais são dependentes de um ajuste adequado de sua composição.^{28,30}

De modo geral, microemulsões (Figura 1) são constituídas por gotículas nanométricas dispersas em uma fase contínua de um solvente imiscível com a fase dispersa.³¹ Elas são compostas de água, um solvente hidrofóbico denominado “óleo”, um surfactante e, frequentemente, de um co-surfactante.

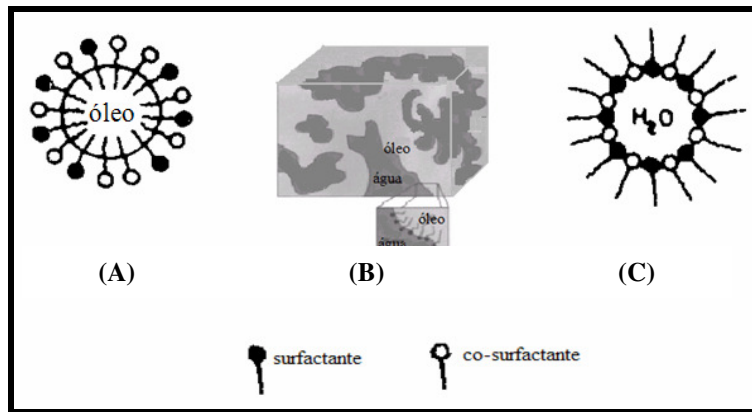


Figura 1. Representação esquemática dos tipos de microemulsões: (A) microemulsão de óleo em água; (B) microemulsão bicontínua e (C) microemulsão de água em óleo ou microemulsão reversa.²

Na Figura 2 é mostrada uma representação esquemática de sistemas microemulsionados e micelares,³² onde se observa que estes sistemas são bem mais complexos do que na figura anterior. A literatura propõe que a água presente nestes sistemas, dependendo do seu teor, primeiramente fica imobilizada, solvatando as cabeças polares do co-surfactante, um exemplo disso seriam as micelas reversas. Já quando o teor é superior à quantidade necessária para solvatar as cabeças polares do co-surfactante, um certo volume de água pode ficar livre no interior da gotícula (ME a/o) ou no exterior da gotícula (ME o/a).

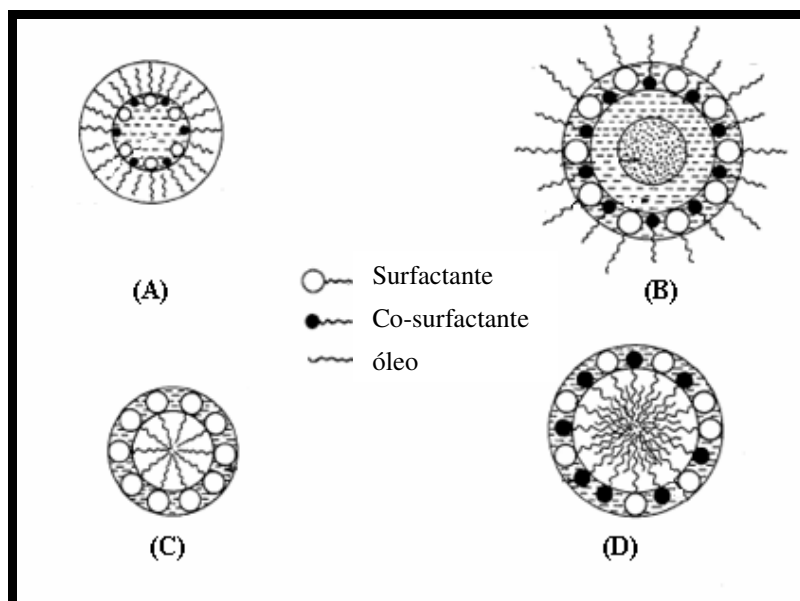


Figura 2. Representação esquemática: (A) micelas reversa, (B) ME a/o, (C) micela normal, (D) ME o/a.³²

Os surfactantes, componentes essenciais à formação de MEs, são compostos orgânicos anfífilos, ou seja, substâncias caracterizadas pela presença em suas estruturas moleculares de duas regiões, uma polar e outra apolar.^{27,33} Eles são responsáveis pela pequena tensão interfacial das gotículas formadas ($< 0,001 \text{ dina cm}^{-1}$), que proporciona uma alta capacidade dissolvente às MEs.

Em sistemas microemulsionados, os co-surfactantes são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial das gotículas, e muitas vezes necessários à formação e estabilidade termodinâmica destes sistemas, especialmente quando surfactantes iônicos como o dodecil sulfato de sódio (SDS) são utilizados.³⁴⁻³⁸

Dentre as técnicas mais utilizadas para obter informações sobre a microestrutura das MEs estão: Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS), Espalhamento de Nêutrons a Baixo Ângulo (SANS), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), além da Microscopia de Transmissão de Elétron (TEM).³² Essas podem fornecer informações sobre núcleo da gotícula, estrutura da monocamada de surfactante e cosurfactante, distribuição de tamanho das partículas dispersas, polidispersão, agregados de gotículas e suas dinâmicas de auto difusão, além de taxa de troca de componentes inter-gotículas e fluidez da monocamada. Parâmetros como tensão interfacial, temperatura de turbidez, viscosidade, condutividade, também são utilizadas para caracterização destes sistemas, e fornecem importantes informações.^{32,39}

Considerando-se que microemulsões de B100 e suas misturas, do tipo água em óleo (a/o) ou óleo em água (o/a), apresentam maior condutividade elétrica e menor viscosidade, possivelmente seja possível obter dados eletroquímicos destes sistemas.

As técnicas de análises da interface metal/solução como potencial de circuito aberto (PCA) e espectroscopia de impedância eletroquímica, são importantes ferramentas eletroanalíticas, pois podem fornecer informações sobre processo corrosivos do metal devido à exposição ao meio, bem como a possível proteção que esse meio possa trazer a essa superfície metálica.⁴⁰⁻⁴²

O potencial de circuito aberto é um potencial misto e representa o somatório dos potenciais de todas as reações que ocorrem sobre a superfície do metal no meio considerado. Quando o metal é passível de corrosão, esse potencial é denominado de potencial de corrosão. O valor do PCA de um metal *versus* o tempo pode fornecer uma estimativa do quanto esse metal está ativo, ou seja, sua taxa de oxidação. Quanto mais

negativo este valor em um determinado meio, mais ativo se encontra o metal, indicando que as reações de oxidação do metal estão se sobrepondo às de redução.^{40,41}

Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é possível obter informações sobre a resistência da solução na qual um metal se encontra imerso e sobre os processos de transferência de cargas na interface metal/solução. Nesta, em lugar de se aplicar um potencial de corrente contínua, como no caso de medidas potenciodinâmicas, aplica-se um potencial sob corrente alternada em uma larga faixa de frequência. Na Figura 3 é mostrado um gráfico genérico de uma medida de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde: (A) Diagrama de Nyquist, (B) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$ e em (C) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs ângulo θ . Como a impedância eletroquímica é um número imaginário sua representação pode ser feita em coordenadas cartesianas (diagrama de Nyquist) onde no eixo da abscissa é plotada a componente real (Z_R) e no eixo da ordenada a componente imaginária ($-Z_{Imag}$). A representação de Bode mostra a variação do módulo da impedância ($\log |Z|$) com o ângulo θ e logarítimo da frequência ($\log \omega$ ou $\log f$).^{41,43}

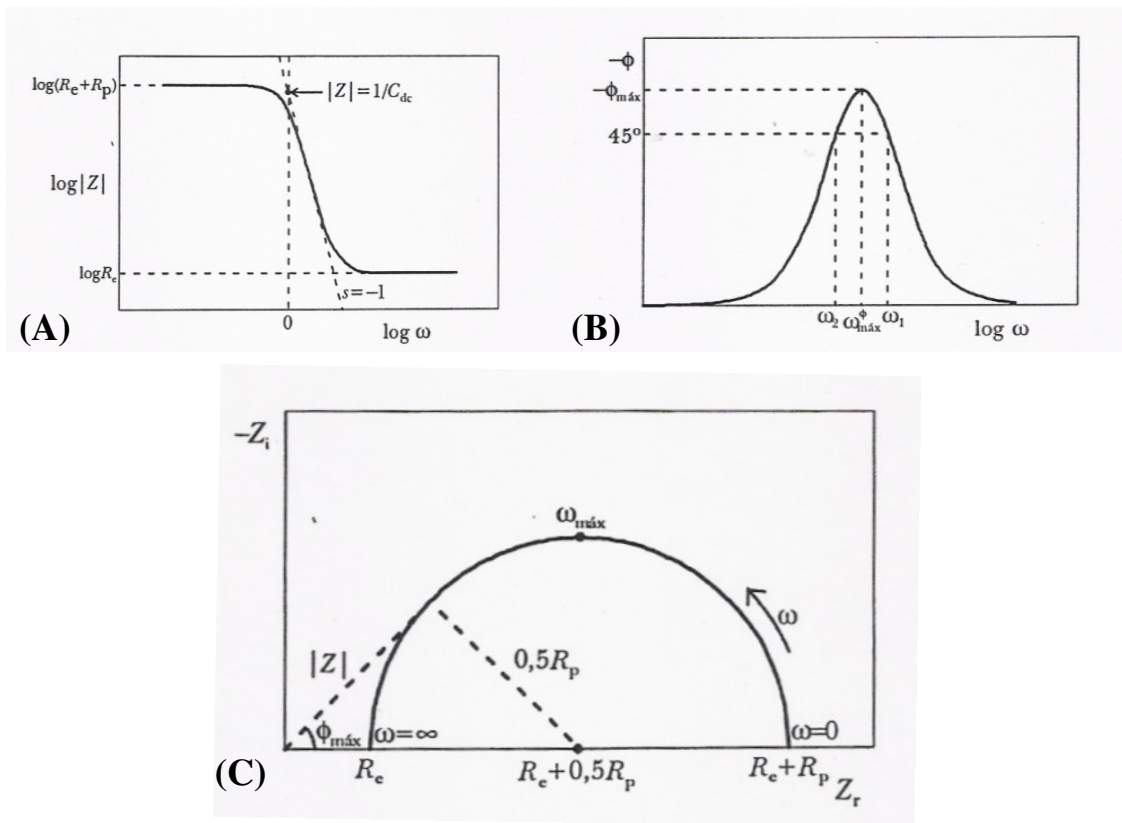


Figura 3. Representação de um gráfico de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde: (A) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs o $\log \omega$ (ou $\log f$), (B) Diagrama de Bode com representação do $\log |Z|$ vs ângulo θ e em (C) Diagrama de Nyquist.⁴³

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Três tipos de ésteres metílicos de ácidos graxos de óleo de soja (biodiesel de soja) denominados B100 A, B100 B e B100 C foram utilizados. Os dois primeiros, B100A e B100 B, foram cedidos por uma usina de biodiesel do Rio Grande do Sul, enquanto o B100 C foi sintetizado no Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos – CECOM - do Instituto de Química da UFRGS. Os potenciais de circuito aberto (PCA) do aço carbono em contato com biodiesel do tipo A, B ou C foram monitorados e utilizados nos ensaios acelerados por agitação e aquecimento. Para todos os demais experimentos realizados foi utilizado o B100 A, seja puro, em misturas com Diesel ou em microemulsões. O Diesel empregado foi o metropolitano, obtido em postos de combustíveis de Porto Alegre.

Para as medidas de viscosidade cinemática utilizou-se um viscosímetro Kapillar-Viskosimeter SCHOTT, cuja constante do capilar κ é $0,01529 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ e um banho termostático SCHOTT Modelo CT52. Já nas medidas de viscosidade dinâmica, empregou-se um equipamento Brookfield LVDV-II+ Instrument, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma velocidade de 100 rpm e um spindle S18.

Álcool iso-propílico p.a. 99,7 % (MERCK), benzoato de sódio p.a. 99,5 % (LABSYNTH), HCl 37 % (Quimex), e água destilada e deionizada foram empregadas nas medidas de índice de acidez potenciométrico. Para a calibração do potenciômetro Digimed modelo DM 20 utilizaram-se soluções tampão padrão aquosas da MERCK, com pH 10,03 e 7,01 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$

As medidas de condutividade foram feitas em um condutivímetro Metrohm modelo 712 calibrado com KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($1,413 \text{ mS}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) enquanto as medidas de potencial de circuito aberto e de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Neste, empregou-se como eletrodo de trabalho uma placa de aço carbono comercial retangular com 6 cm^2 e eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência, respectivamente. A superfície das placas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva utilizando um equipamento JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração de 20 kV .

Para as análises por espectrometria de absorção molecular UV-Visível, utilizou-se um equipamento Perkin Elmer modelo Lambda 25 com feixe duplo no comprimento de onda 510 nm, soluções de sulfato férrico (Reagen 99 %), cloreto de hidroxilamônio (Nuclear 98 %), tampão de acetato de sódio (pH 2) (Reagen 99 %) e solução de *o*-fenantrolina 0,25 % (MERCK 99,5 %).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Ensaio do aço carbono em amostras de B100, B20, B5 e Diesel

B100 : Índice de Acidez (IA)

Para as medidas de índice de acidez (IA) das amostras B100 A, B100 B e B100 C, chapas de aço carbono (polidas com lixas de granulometria entre 280 e 1200 e desengorduradas com uma mistura de clorofórmio/acetona) foram imersas no biodiesel puro (B100) de soja, cujo índice de acidez foi monitorado à temperatura ambiente ao longo de 8 semanas para B100 A e 4 semanas para o B100 B e B100 C. Para as amostras em condições aceleradas (agitação ou aquecimento) o tempo de monitoramento foi de 75 h.

As medidas de IA para o B100 A foram feitas inicialmente empregando o método potenciométrico proposto por Kuselman e colaboradores.⁴⁴ Este consiste em uma extração rápida dos ácidos de uma amostra de óleo empregando benzoato de sódio 0,05 mol L⁻¹ dissolvido em álcool iso-propílico:água, 1:1, v/v, cujo pH é ajustado até um valor ótimo (9,87) com solução de KOH 0,01 mol L⁻¹. O reagente promove a reação ácido-base entre a totalidade dos ácidos (ΣHAn) contidos na amostra de óleo e a base fraca (ânion do ácido do benzoato, Ben^-) de acordo com a reação do esquema [1].



O IA é então calculado através da equação do esquema [2] mostrada abaixo,

$$\text{IA} = 56,11 \times M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} / m_{\text{B100}} \times (1 - 10^{\Delta\text{pH}}) \quad [2]$$

onde 56,11 é a massa molar do KOH em g, M_{HCl} a concentração do HCl em mol L⁻¹, V_{HCl} o volume de HCl adicionado em mL, m_{B100} a massa em g de B100 utilizada para extrair os ácidos e ΔpH a diferença de pH antes e após a adição de HCl previamente padronizado.

Posteriormente, quando o estudo passou a empregar outras amostras de biodiesel (B100 B e B100 C), as medidas de IA foram feitas empregando a Norma ABNT NBR 14448. Nesta, a amostra de biodiesel é dissolvida em um solvente de titulação constituído de uma mistura de tolueno e isopraonol contendo uma pequena quantidade de água, seguindo-se a titulação potenciométrica com hidróxido de potássio alcoólico. A célula potenciométrica emprega um eletrodo de vidro indicador de pH e um eletrodo de referência ou um eletrodo combinado. As leituras são plotadas manualmente ou automaticamente contra os respectivos volumes de solução titulante e os pontos finais são tomados somente em inflexões bem definidas da curva resultante.

O IA é então calculado através da equação do esquema [3] mostrada abaixo:

$$\text{IA} = (\text{A}-\text{B}) \times \text{M} \times 56,11 / \text{W} \quad [3]$$

onde A é o volume em mL de KOH alcoólico gasto para titular a amostra de biodiesel dissolvida no solvente de titulação, B o volume em mL de KOH alcoólico gasto para titular o solvente de titulação (branco), M a concentração do KOH alcoólico em mol L⁻¹, 56,11 a massa molar do KOH e W a massa de B100, ambos em gramas.

B100, B20, B5 e Diesel: Viscosidade cinemática (η_c)

Os valores de viscosidade cinemática foram obtidos a 40 °C e em triplicata. Após atingir os 40°C, o capilar contendo 10 mL de amostra é introduzido em banho termostático e deixado em repouso por 10 min para atingir o equilíbrio térmico. A seguir, o líquido é succionado até ultrapassar o primeiro menisco do capilar. O tempo que o líquido leva para escoar entre os dois meniscos é anotado. O procedimento é repetido três vezes e a média aritmética é calculada. O valor da viscosidade cinemática é calculado conforme a equação do esquema [4].

$$\eta_c = \kappa \times t \quad [4]$$

onde η_c é a viscosidade cinemática em mm^2/s , κ a constante do capilar em mm^2/s^2 e t o tempo de escoamento em segundos.

Chapas de aço carbono (polidas com lixas de granulometria entre 280 e 1200 e desengorduradas com uma mistura de clorofórmio/acetona) foram imersas nas amostras de B100, B20 (20 % de biodiesel de soja e 80 % de Diesel), B5 (5 % de biodiesel de soja e 95 % de Diesel) e Diesel metropolitano, todas as misturas em m/m, tendo sua viscosidade monitorada por 8 semanas (1344 horas).

B100: Estabilidade Oxidativa

Foram realizadas análises de estabilidade oxidativa nas três amostras estudadas: B100 A, B100 B e B100 C no Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos – CECOM - do Instituto de Química da UFRGS, utilizando a norma EN ISO 14112.

B 100: Espectrometria de absorção molecular

Nas amostras de B100 A que ficaram sob agitação ou aquecimento em contato com chapas de aço carbono, foram realizadas medidas de absorção molecular numa tentativa de determinar ferro eventualmente dissolvido no meio. Para isto, chapas de aço carbono foram imersas em B100 A por 75 h na presença e ausência de galato de propila, o qual atua como antioxidante, empregando B100 ,sem contato com aço, como branco. Após, as amostras foram submetidas à extração do ferro eventualmente presente, em decorrência da corrosão dos substratos metálicos. A extração do ferro do meio foi realizada com água acidificada com ácido acético a pH 4 em uma pêra de separação, sendo a fase aquosa separada da fase orgânica e filtrada.

Para a determinação absorciométrica do ferro foram preparados padrões aquosos nas concentrações 0,0; 0,1; 0,3 e 0,5 mg L^{-1} de Fe. Após, foram adicionados os seguintes reagentes na sequência, nas amostras e nos padrões: 5 mL de cloreto de hidroxilamônio a 10 %, 0,2 mL de tampão acetato de sódio pH 4 e 2 mL de *o*-fenantrolina 0,25 % para formação do complexo $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$. A medida foi realizada no comprimento de onda de 510 nm.

Aço carbono – Análise Química, Potencial de circuito aberto (PCA), e microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Para as análises química do aço carbono utilizado neste estudo, uma chapa do aço foi polida com lixas de granulometria entre 280 e 1200 e desgorduradas com uma mistura de clorofórmio/acetona. A análise foi realizada por espectrometria de emissão óptica de acordo com a norma ASTM 415 pelo Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) do Instituto de Física da UFRGS.

Para as medidas de PCA, chapas de aço carbono polidas e desgorduradas foram imersas em B100, B20, B5 e Diesel, tendo o seu potencial de circuito aberto monitorado ao longo 1344 h (8 semanas). Para estudar o efeito da acidez do biodiesel no PCA do aço imerso neste meio, chapas de aço foram tratadas como descrito acima e imersas em: B100 A, B100 B e B00 C, os quais possuíam diferentes valores de índice de acidez, e o PCA foi monitorado ao longo de 672 h (4 semanas). Já nos ensaios realizados sob condições aceleradas (agitação ou aquecimento para as amostras), chapas de aço foram tratadas e imersas em B100 A e o PCA monitorado por 75 h. Em todos os casos foi investigado o efeito da presença de galato de propila como antioxidante.

Análises de superfície foram realizadas em chapas de aço carbono previamente tratadas como descrito acima e imersas em B100, na presença e ausência de galato de propila. Após 30 dias de imersão as chapas foram lavadas com etanol e secas com ar quente, tendo sua superfície observada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

3.2.2 Ensaio do aço carbono em microemulsões de B100, B20, B5 e Diesel

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), viscosidade dinâmica (η_D) e condutividade elétrica (κ)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em potencial de circuito aberto com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, na faixa de frequência entre 100 kHz a 51,3 mHz. Essas medidas foram normalizadas em relação à área das placas e feitas em triplicata. Chapas de aço carbono foram polidas e desgorduradas como descrito acima, imediatamente antes da imersão em amostras microemulsionadas (MEs) de B100, B20 e B5 e Diesel, medindo-se a condutividade

elétrica de todas as MEs estudadas. Já as medidas de viscosidade dinâmica foram feitas apenas para as MEs cuja fase óleo era constituída somente de B100.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REATIVIDADE DO AÇO CARBONO EM AMOSTRAS DE B100, B20, B5 e Diesel

Na Tabela II é mostrado o resultado da análise química do aço empregado neste estudo, onde a concentração do ferro é determinada por diferença. De acordo com dados das literatura⁴⁵ este aço pode ser classificado como aço liga. O aço liga é um aço que contém outros elementos de liga ou residuais onde, os principais elementos de liga presente no aço são cobre, cromo, níquel, molibidênio, vanádio, titânio e nióbio.⁴⁵

Tabela II. Análise química do aço carbono comercial utilizado neste estudo. Análise realizada por espectrometria de emissão óptica de acordo com a norma ASTM 415

Composição Química do aço carbono						
Elementos	C	Mn	P	S	Cu	Cr
Média (% em massa)	0,10	0,46	0,01	0,10	0,01	0,18

A Figura 4 mostra a evolução dos valores do potencial de circuito aberto para o aço carbono imerso em B100 de soja, na ausência de antioxidante.

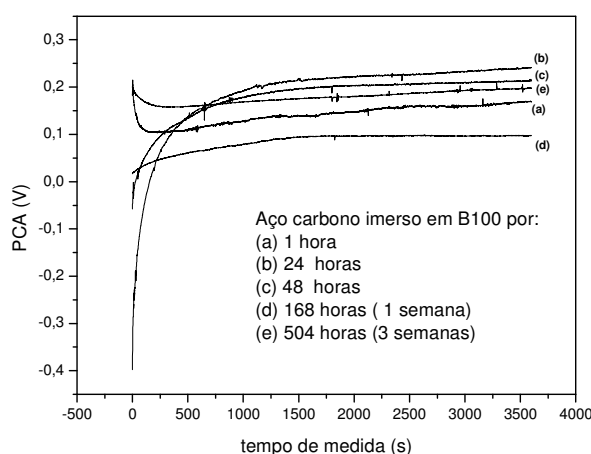


Figura 4. Potencial de circuito aberto após 1 hora de medida para aço carbono imerso em B100 de soja, na ausência de antioxidante, monitorado nos seguintes tempos de imersão: (a) 1 h, (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 168 h (1 semana) e (e) 504 h (3 semanas). Eletrodo de platina como quase-referência. Monitoramento a temperatura ambiente.

Observa-se que, após uma hora de medida, o potencial de circuito aberto para o aço carbono imerso em B100 de soja, na ausência de antioxidante apresenta uma grande estabilidade para todos os tempos de imersão estudados. As diferenças nos valores de PCA para cada amostra serão discutidas logo a seguir juntamente com os valores de IA.

Nas Figuras 5 e 6 abaixo, são mostrados os valores de índice de acidez e de viscosidade cinemática para o B100, respectivamente, com e sem adição de galato de propila.

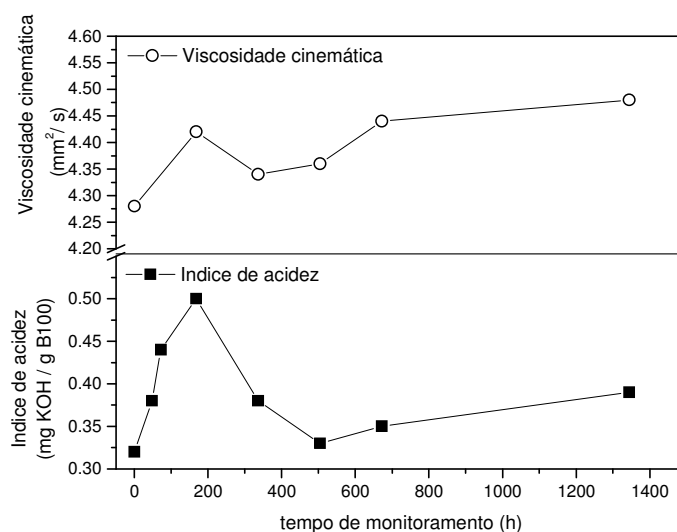


Figura 5: Evolução do índice de acidez (—■—) e da viscosidade cinemática (—○—) para B100, sem adição de antioxidante, durante 1344 h (8 semanas). Monitoramento a temperatura ambiente.

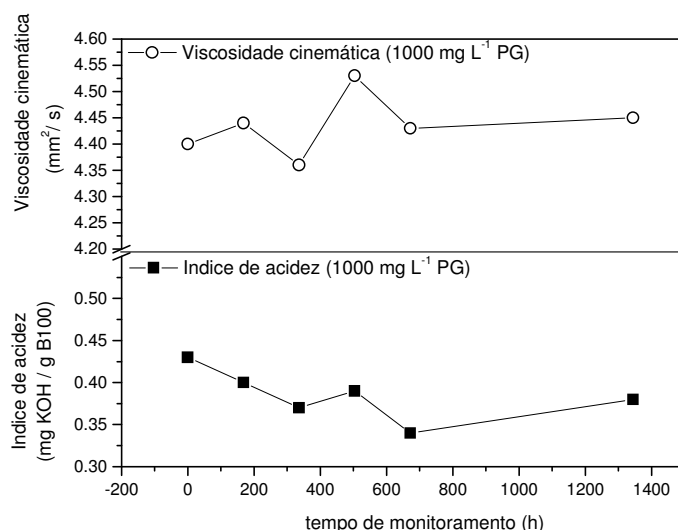


Figura 6: Evolução do índice de acidez (—■—) e da viscosidade cinemática (—○—) para o B100 com 1000 mg L^{-1} de galato de propila, durante 1344 h (8 semanas). Monitoramento a temperatura ambiente.

Os valores determinados de IA e de viscosidade para o B100, tanto na ausência de antioxidante (Figura 5) como na presença de galato de propila (Figura 6) mostram praticamente a mesma tendência. Não há na literatura trabalhos que correlacionem dados de IA e viscosidade, porém já foi observado que os valores de IA e da viscosidade cinemática aumentam com o tempo de estocagem do biodiesel sob condições aceleradas (aquecimento) para ésteres de ácidos graxos sintetizados a partir de óleos de fritura e biodiesel de soja.^{19,46} Neste trabalho, também é observado o aumento do IA e da viscosidade para a amostra de B100 sem adição de antioxidante durante 8 semanas a temperatura ambiente (ver Figura 5). Já, nas mesmas condições, a adição de 1000 mg L^{-1} de galato de propila como antioxidante aumenta a estabilidade oxidativa do B100, desfavorecendo o aumento do IA e da viscosidade do B100 estudado.

Na Tabela III são mostrados os valores de condutividade elétrica para o B100 em contato com aço carbono, com e sem adição de GP, no início e após 672 h de monitoramento.

Tabela III: Valores de condutividade elétrica para amostras de B100 na presença de aço carbono

Amostra	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	
	Início da Imersão (0 h)	Final Imersão(672 h)
B100 sem GP	34,43	45,68
B100 com 1000 mg L ⁻¹ GP	35,00	44,99

O aumento da condutividade das amostras de B100 tanto na presença como na ausência de GP (ver Tabela III), pode estar relacionada com a degradação oxidativa do biodiesel, bem como com a absorção de água pelo mesmo. O valor da condutividade da amostra com adição de GP, um pouco maior do que o da amostra sem GP, pode ser atribuído à dissociação do próton dos grupos fenol da molécula deste antioxidante.

Logo a seguir, são mostrados na Figura 7 os valores de IA e de PCA para B100 de soja, sem antioxidante, durante o período de oito semanas.

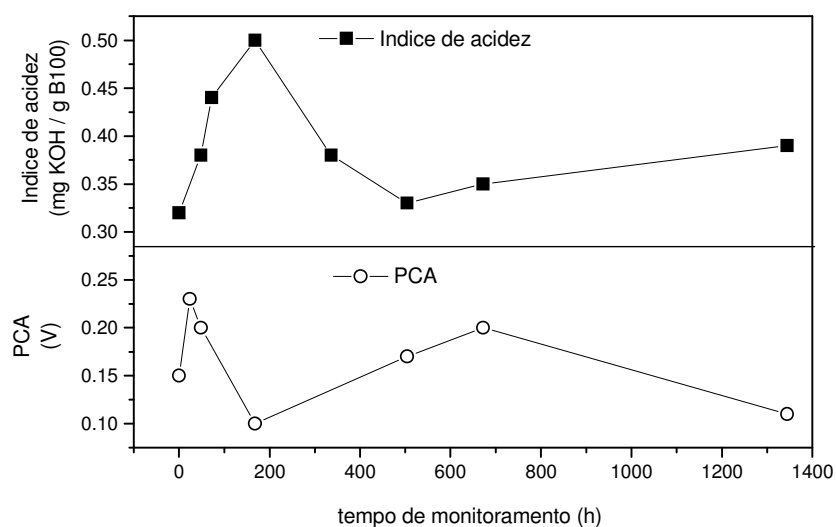


Figura 7: Evolução do índice de acidez (—■—) e do potencial de circuito aberto (chapa de aço como eletrodo de trabalho e platina como eletrodo de quase-referência) (—○—) para B100 de soja, sem antioxidante, durante 1344 h (8 semanas). Monitoramento a temperatura ambiente.

Verifica-se na Figura 7 que os valores de índice de acidez para o B100 de soja, sem antioxidante, durante o período de oito semanas, aumentam com o tempo passando por um máximo (0,50 mg KOH/g B100) diminuindo em seguida, na mesma magnitude e, por fim, tendem a um leve aumento até a oitava semana. Por sua vez, os valores de PCA aumentam num período de 24 h, diminuindo 50 % após uma semana tornado-se gradativamente mais positivos. Os mesmos alcançam um valor de 0,20 V após 672 h, seguido de uma diminuição até a oitava semana. Observa-se que, sempre que o IA ultrapassa 0,38 mg KOH/g B100, os valores de PCA diminuem. Esses resultados indicam que existe uma dependência entre os valores de IA do B100 sem antioxidante e do PCA da chapa de aço imersa neste meio, a qual pode estar relacionada com a reatividade do metal frente à acidez do meio.

Na Figura 8 é mostrada a evolução do índice de acidez e do potencial de circuito aberto para B100 de soja com e sem adição de 1000 mg L⁻¹ de galato de propila como antioxidante.

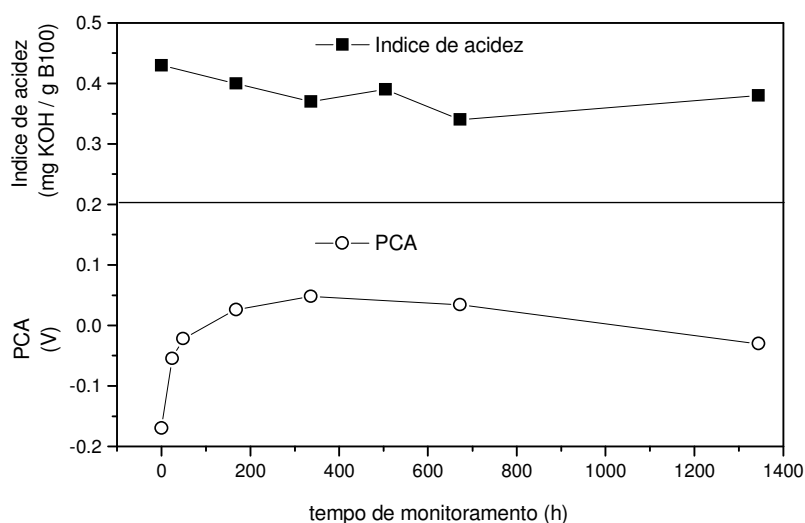


Figura 8: Evolução do índice de acidez (—■—) e do potencial de circuito aberto (chapa de aço como eletrodo de trabalho e platina como eletrodo de quase-referência) (—○—) para B100 de soja com adição de 1000 mg L⁻¹ de galato de propila como antioxidante, durante 1344 h (8 semanas). Monitoramento a temperatura ambiente.

De acordo com a Figura 8, com a adição de 1000 mg L^{-1} de galato de propila como antioxidante, o IA varia em torno de um valor médio de aproximadamente $0,40 \text{ mg KOH/g B100}$. Neste caso o PCA parte de valores de potencial negativos os quais se tornam positivos com o aumento do tempo de imersão, indicando uma tendência de formação de um filme. Este comportamento pode estar relacionado com a presença de uma substância com propriedades inibidoras no meio investigado.

Na Figura 9 é mostrada a estrutura química do antioxidante galato de propila.²⁰ Observa-se que a estrutura química do galato de propila evidencia uma elevada densidade eletrônica devido a presença de elétrons π na molécula, responsável pelas propriedades antioxidantes e, portanto, seu papel de inibidor de corrosão.

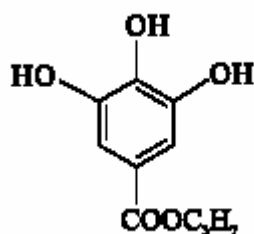


Figura 9: Estrutura química do antioxidante galato de propila.²⁰

Neste caso, o galato de propila atua, provavelmente, via adsorção, formando uma película protetora na superfície do substrato.⁴⁷ De acordo com a literatura, a adsorção de um inibidor é favorecida pela presença de elétrons π na molécula, pelo alinhamento dos anéis aromáticos em posição paralela à superfície do metal.⁴⁸

Na Figura 10 são mostradas as imagens da análise de superfície para o aço carbono imerso em B100, com e sem galato de propila, além de um branco.

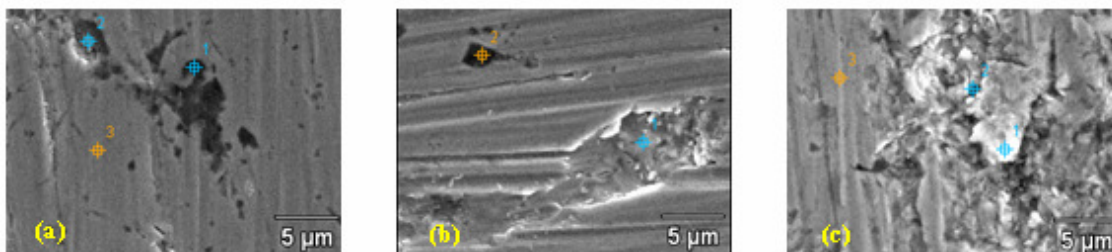


Figura 10. Imagens obtidas por MEV do aço carbono (a) branco (b) aço carbono imerso por 672 h (4 semanas) em B100 e (c) aço imerso em B100 com 1000 mg L^{-1} de galato de propila.

De acordo com as imagens de MEV, observa-se que o aço utilizado neste estudo apresenta imperfeições como indica a Figura 10 (a), sugerindo que o mesmo não teve tratamento térmico. Na presença de B100 essas imperfeições parecem ter sido recobertas, provavelmente por adsorção, como mostra a Figura 10 (b). Já para o aço em presença de B100 com GP, Figura 10 (c), a análise sugere que houve uma adsorção em maior extensão.

Os valores de potencial de circuito aberto para o aço carbono imerso em óleo Diesel e em amostras de B100 e suas misturas com o Diesel (B20 e B5) são mostrados na Figura 11 abaixo. Observa-se que, para o aço imerso no Diesel e no B100, os perfis de variação dos valores de PCA, ao longo de 8 semanas, são similares. Além disso, para o aço imerso em óleo Diesel, os valores de PCA após 600 h (3,6 semanas) tendem a estabilizar, enquanto para o aço imerso em B100 eles se tornam menos positivos, alcançando valor semelhante aquele observado para o aço imerso em Diesel após 1344 h (8 semanas).

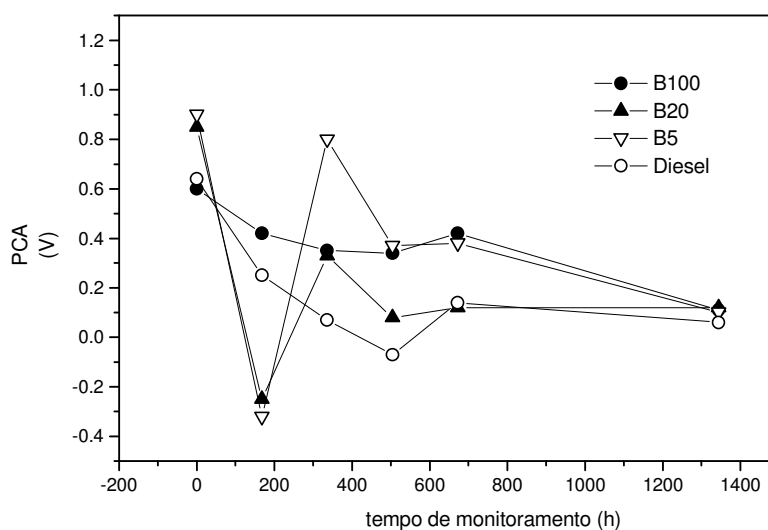


Figura 11. Potencial de circuito aberto (V) vs tempo de imersão (h), monitorados por 1344 h (8 semanas), para aço carbono imerso em: (—●—) B100 A; (—▲—) B20; (—▽—) B5 e (—○—) Diesel, na ausência de galato de propila. Eletrodo de platina como quase-referência. Monitoramento a temperatura ambiente.

Os valores mais positivos de potencial para o aço imerso em B100 frente aos observados para o Diesel (ver Figura 11) podem ser atribuídos à adsorção de compostos eventualmente presentes no meio sobre o substrato⁴⁷. De acordo com Wolyne⁴⁹, o potencial de corrosão varia com o tempo, porém o seu valor guarda uma relação com a fração anodicamente ativa da área total. Para uma fração de área anódica menor, corresponde um potencial de corrosão mais positivo, enquanto para uma fração de área maior, corresponde a um potencial menos positivo. Ou seja, dependendo da adsorção das espécies presentes no biodiesel, nas áreas anódicas (ativas) do aço carbono, o potencial de circuito aberto, no caso o potencial de corrosão, pode variar de acordo com a extensão do processo de adsorção. Além disso, deve-se levar em conta que o IA do biodiesel tende a aumentar com o tempo, o que pode causar um deslocamento dos valores do PCA do aço imerso neste meio. Para as duas misturas, B5 e B20, os perfis de variação dos valores de PCA são semelhantes, entretanto, os valores de PCA do aço imerso nestes meios tende a estabilizar após 500 h (3 semanas).

O efeito do índice de acidez, agitação e temperatura na reatividade do aço imerso em biodiesel foi investigado empregando três amostras de biodiesel, B100 A, B100 B e B100 C, de diferentes procedências.

Tabela IV: Valores de estabilidade oxidativa (h) e índice de acidez (mg KOH g^{-1}) para amostras de B100 A, B100 B e B100 C

Amostra	Estabilidade Oxidativa (h)	Índice de acidez ($\text{mgKOH g}^{-1}\text{B100}$)	
		Início da Imersão (0 h)	Final Imersão (672 h)
B100 A	5,44	0,35	0,37
B100 B	3,10	0,44	0,48
B100 C	3,22	0,78	0,78

Observa-se na Tabela IV que os valores de estabilidade de índice de acidez tanto antes como depois da imersão de aço carbono por 672 h nas três amostras de biodiesel (B100 A, B100 B e B100 C), estão de acordo com os seus valores de estabilidade oxidativa, ou seja, quanto maior o IA, menor a estabilidade oxidativa.

Os valores de PCA para o aço carbono imerso nas amostras de biodiesel B100 A, B100B e B100 C, na ausência de antioxidante são mostrados na Figura 12. Observe-se que o aço imerso em B100 C, cujo valor do índice de acidez é significativamente maior do que os das outras duas amostras (ver Tabela IV), apresentou menor valor de PCA. Já as chapas de aço imersas em B100 A e B100 B, apresentaram valores de PCA mais positivos do que os do aço imerso em B100 C, o que está em concordância com os valores de IA mais baixos. No entanto, ao fim de 672 h (4 semanas) o PCA para as três amostras tende para um mesmo valor.

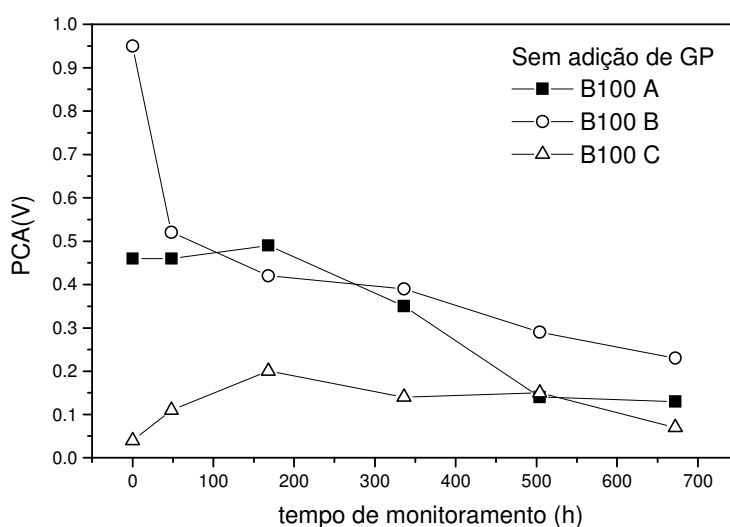


Figura 12. Valores de potencial de circuito aberto (V) vs tempo (h) de imersão, monitorados por 672 h (4 semanas) para aço carbono imerso em: (—■—) B100 A, (—○—) B100 B e (—△—) B100 C, na ausência de antioxidante. Eletrodos de platina quase-referência. Monitoramento a temperatura ambiente.

Por outro lado, observamos que o aço imerso no B100 B apresentou valores maiores de PCA, apesar do IA maior do que o da amostra B100 A (ver Figura 12). Isto pode refletir heterogeneidade na composição das chapas de aço empregadas, provenientes do processo de manufatura, ou seja, o aço não teria sido submetido a tratamento térmico para alívio das tensões no material.

Na Figura 13 são mostrados os valores de PCA para aço carbono imerso em três tipos de biodiesel (B100 A, B100 B e B100 C), na presença de 1000 mg L⁻¹ de galato de propila como antioxidante.

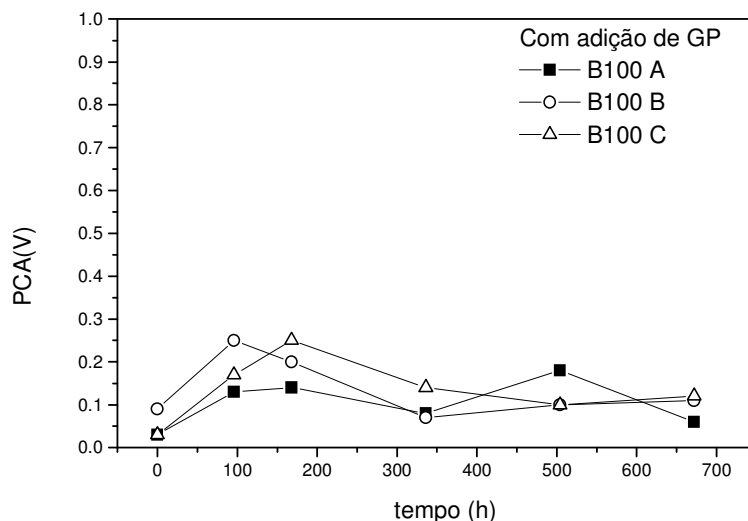


Figura 13: Valores de potencial de circuito aberto (V) vs tempo de imersão (h) monitorados por 672 h (4 semanas), para aço carbono imerso em: (—■—) B100 A, (—○—) B100 B e (—△—) B100 C, em presença de 1000 mg L⁻¹ de galato de propila. Eletrodo de platina como quase-referência. Monitoramento a temperatura ambiente.

De acordo com a Figura 13, os valores de PCA do aço imerso em presença do antioxidante apresentaram menor variação em relação ao aço imerso nas amostras sem galato de propila. Além disso, após quatro semanas os valores de PCA se aproximaram daqueles do início da imersão, porém, menos positivos do que os observados na ausência do antioxidante. Esse comportamento indica que o galato de propila pode estar atuando como inibidor de adsorção nestes sistemas.

O efeito da agitação nos valores de condutividade de amostras de B100 A, com e sem a adição de galato de propila e na presença de aço carbono é mostrado na Figura 14.

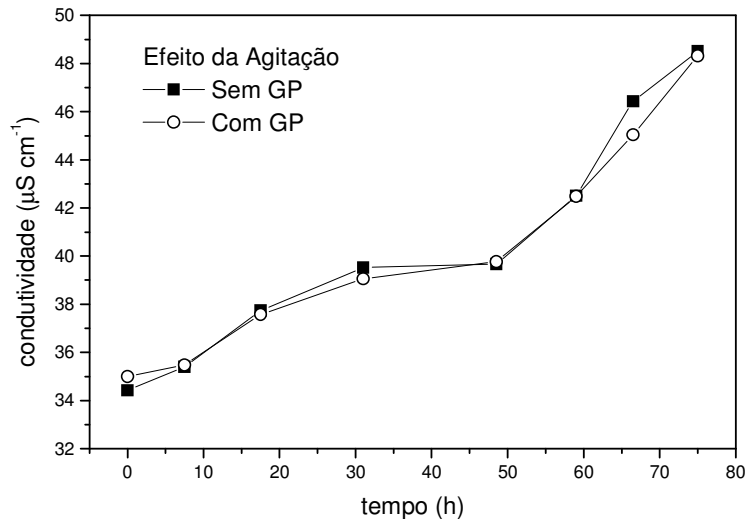


Figura 14: Valores de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) vs tempo de imersão (h) para B100 A sem galato de propila (—■—) e contendo 1000 mg L^{-1} de galato de propila (—○—), monitorados por 75 h, sob agitação e na presença de aço carbono (6 cm^2 de área exposta). Monitoramento a temperatura ambiente.

Verifica-se na Figura 14, que os valores de condutividade determinados para as duas amostras indicam a mesma tendência, ou seja, os valores de κ aumentam gradualmente até 30 h, seguindo-se uma taxa de aumento menor até 50 h e, após, aumentam mais rapidamente. Pode-se sugerir que o aumento da condutividade nestes meios está relacionado com o aumento da degradação do B100 A devido à agitação do meio, o que favorece a absorção de umidade e a oxidação do biodiesel. Verificou-se sob agitação, que a adição de 1000 mg L^{-1} de galato de propila não favorece a estabilidade oxidativa do biodiesel estudado, devido ao fato da amostra com 1000 mg L^{-1} de GP apresentar praticamente os mesmos valores de condutividade da amostra sem o antioxidante.

A Figura 15 mostra o efeito da temperatura e da concentração de galato de propila na condutividade elétrica de amostras de B100 A, na ausência e presença de aço carbono.

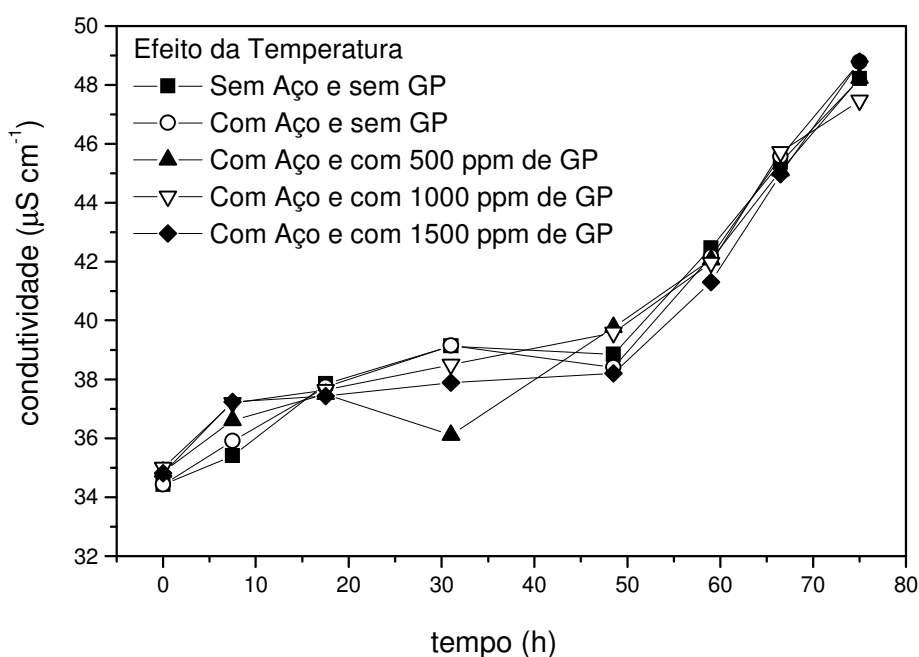


Figura 15: Valores de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) vs tempo de imersão (h) para amostras de B100 A, monitorados por 75 h: (—■—) na ausência de aço e de galato de propila (branco); (—○—) na presença de aço (6 cm^2 de área exposta) e sem adição de GP; na presença de aço (6 cm^2 de área exposta) e com adição de GP, respectivamente, (—▲—) 500 mg L^{-1} , (—▽—) 1000 mg L^{-1} e (—◆—) 1500 mg L^{-1} . Monitoramento a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com a figura acima, os valores de condutividade para todas as amostras de B100 A que ficaram sob aquecimento em banho termostático à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 75 h, indicam a mesma tendência, ou seja, os valores de κ aumentam gradualmente num período de 15 h, seguindo-se de aumentos, respectivamente, mais lento até 50 h e mais rápido após este tempo de imersão do aço carbono até um total de 75 h. Estes resultados sugerem, novamente, que o aumento da condutividade desses meios está relacionado com o aumento da taxa de degradação do B100 A, devido à elevação da temperatura ($50 \text{ }^\circ\text{C}$), em concordância com resultados já relatados na literatura.^{14,21} Um ensaio em branco, ou seja, o monitoramento da condutividade da amostra de B100 A, sem contato com aço carbono e na ausência de galato de propila, mostrou que os valores de condutividade se apresentam parecidos aos das amostras com aço imerso (medidas representadas em preto na Figura 15). O que pode ser cogitado

neste caso é que, na hipótese de ocorrer a dissolução de ferro do aço, esta se dar em extensão tão pequena sendo mascarada pela degradação do B100.

Para investigar a possível dissolução do ferro do aço que ficou imerso no biodiesel e sua quantificação, realizaram-se medidas de espectrometria de absorção molecular para determinação de ferro em amostras que ficaram sob agitação e aquecimento (50 °C) em contato com o aço carbono, após extração em meio ácido aquoso. Os resultados obtidos indicaram um teor de ferro nas amostras inferior a 0,1 mg L⁻¹, portanto com uma incerteza muito grande para que se pudesse considerar a determinação por espectrometria de absorção molecular como quantitativa.

Para uma futura quantificação faz-se necessário utilizar técnicas mais sensíveis. Dentre as técnicas mais utilizadas para este tipo de determinação estão a espectrometria de absorção atômica com chama (utilizada pra determinar concentrações em mg L⁻¹) ou espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (utilizada pra determinar concentrações em µg L⁻¹).⁵⁰ Deve-se ressaltar que as medidas foram realizadas em amostras em que a tentativa de dissolução foi um processo acelerado (agitação ou aquecimento), logo nas amostras que não tem o processo de dissolução acelerado, a quantidade de ferro pode ser ainda menor, da ordem de partes por trilhão (ppt). Por outro lado, com o mesmo objetivo, no substrato foram realizadas medidas de PCA. Na Tabela V, são mostrados os valores de PCA para as chapas de aço que foram imersas no biodiesel (B100 A), após 75 horas de agitação ou aquecimento.

Tabela V: Valores de PCA para as chapas de aço que foram imersas em B100 A, após 75 horas de agitação ou aquecimento (50 °C). Eletrodo de platina como quase-referência

	Amostras	PCA (V)
Agitação	Aço em B100 A sem GP	0,36
	Aço em B100 A com 1000 mg L ⁻¹ GP	-0,17
Aquecimento	Aço em B100 A sem GP	0,15
	Aço em B100 A com 500 mg L ⁻¹ GP	-0,17
	Aço em B100 A com 1000 mg L ⁻¹ GP	-0,20
	Aço em B100 A com 1500 mg L ⁻¹ GP	-0,25

Observamos na Tabela V que, tanto para o aço que ficou imerso no sistema sob agitação, como o que ficou sob aquecimento, a adição GP diminui os valores PCA, tornando-os mais negativos. Além disso o aumento da concentração de GP nas amostras que ficaram sob aquecimento diminuiu os valores de PCA do aço. Desta maneira a diminuição dos valores de PCA não são devidas à dissolução/oxidação do ferro do aço carbono, mas sim ao efeito de inibidor corrosão do galato de propila. Sendo assim, o galato de propila age realmente como inibidor, visto que todas as chapas de aço que ficaram imersas no B100 (agitação ou aquecimento) apresentaram uma superfície amarelada, quando em presença de GP, sendo a intensidade da cor aumentada com a concentração do antioxidante. De acordo com literatura⁴⁷ os inibidores de corrosão funcionam como substâncias capazes de formar película sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica do metal, ou seja, provavelmente o galato de propila age como inibidor via adsorção, formando uma película na região catódica. Na ausência de galato de propila os valores de PCA para o aço no sistema em agitação, apresenta um valor de PCA de 0,36 V, já o aço sob aquecimento apresenta um valor de PCA de 0,15, ou seja, o aquecimento da chapa de aço neste meio diminui em 50 % o valor do PCA, logo, como esperado, o efeito da temperatura é mais significativo do que o da agitação.

4.2 REATIVIDADE DO AÇO CARBONO EM MICROEMULSÕES DE B100, B20 e B5

Em razão da resistência elevada, o estudo dos processos de transferência de carga que ocorrem na interface entre o metal e cada uma das amostras não microemulsionadas de B100, B20, B5 e Diesel não foi possível de ser realizado, mesmo com a utilização de alguns eletrólitos suporte como tetraborato de sódio e sais de amônio quaternário. Os estudos tiveram, então, prosseguimento utilizando microemulsões de B100, as quais apresentam menores valores de resistência. A hipótese é que uma diminuição significativa na resistência elétrica do meio, desde que mantida constante, permite observar diferenças de comportamento eletroquímico devido apenas às variações da composição da fase óleo.

Estudos anteriores ^{34,39} mostram que, ao utilizar 1-pentanol como co-surfactante e dodecil sulfato de sódio como surfactante, no preparo de MEs de biodiesel de soja, foi possível obter um diagrama de fases pseudo-ternário com uma faixa de miscibilidade significativa, como mostrado na Figura 16.

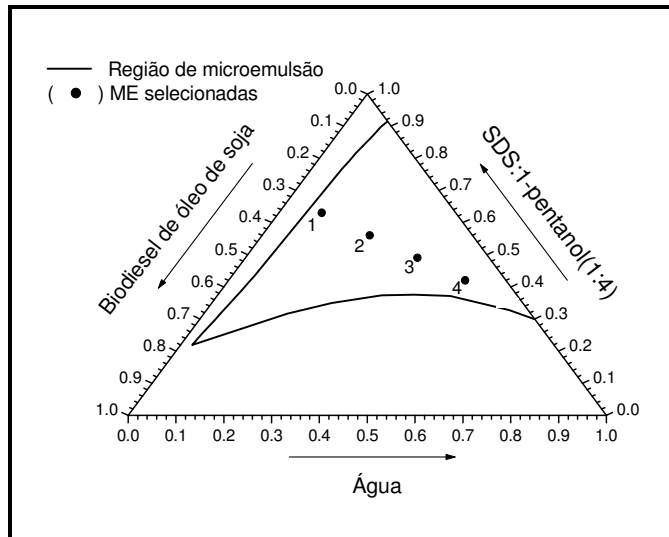


Figura 16. Diagrama de fases pseudo-ternário das misturas de água/biodiesel de soja/SDS e 1-pentanol como co-surfactante a 25 °C (m/m). Os pontos 1, 2, 3 e 4 representam as composições das MEs selecionadas para este estudo.

A partir do domínio de microemulsão do diagrama, foram selecionados 4 tipos de MEs, com composições correspondentes no diagrama aos pontos 1, 2, 3 e 4 (ver Figura 16) para dar continuidade ao trabalho. Primeiramente fez-se um estudo do

comportamento de microemulsões cuja fase óleo era constituída somente de B100, variando a concentração do mesmo. Na Tabela VI são mostradas as composições e os valores de condutividade elétrica e viscosidade dinâmica destas MEs. Nestas, o teor de água aumenta, enquanto o de biodiesel e pseudo-fase diminuem de ME1 a ME4. Como esperado, a condutividade das microemulsões aumenta com o teor de água.

Tabela VI. Composição (m/m), valores de condutividade elétrica (κ) e de viscosidade dinâmica (η_D) das MEs selecionadas do diagrama de fases (Figura 16).

Microemulsão	% Água	% Biodiesel	% Pseudofase	κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	η_D (cP)
ME1	9,0	28,0	63,0	87,6	6,63
ME2	22,5	21,5	56,0	482,0	7,65
ME3	36,0	15,0	49,0	1855	8,13
ME4	49,5	8,5	42,0	4273	7,47

Um aumento da viscosidade com o teor de água é observado para as MEs a/o onde o meio contínuo é constituído de B100 e 1-pentanol. De acordo com resultados anteriores,^{34,39} o valor máximo da viscosidade dessas MEs deve ser alcançando em 44 % de água, teoricamente no ponto de inversão, ou seja, quando o sistema passa a ser bicontínuo. Supõe-se que, antes da inversão, a água adicionada ao sistema tem preferência pelo interior das gotículas com um provável aumento do seu raio e correspondente aumento da viscosidade. Já para as ME o/a, ou seja, após o ponto de inversão, o aumento do teor de água ocorre no meio contínuo, conferindo a estas MEs uma menor viscosidade. Deste modo é possível dizer que, neste estudo, após o ponto de inversão, o valor da viscosidade diminui com o aumento do teor de água.

Na Figura 17 são mostrados os diagramas de Nyquist, para as MEs de composição descritas na Tabela VI. A partir destes gráficos é possível obter o valor da resistência da solução (no caso da microemulsão), pois de acordo com a literatura:⁵¹

$$R_s = Z_{R, f \rightarrow \infty}$$

onde, R_s é a resistência da solução em ohm cm^{-2} , determinada a partir da extrapolação de Z'_R , componente real da impedância (Z') quando a frequência (f) tender a infinito (altas frequências).

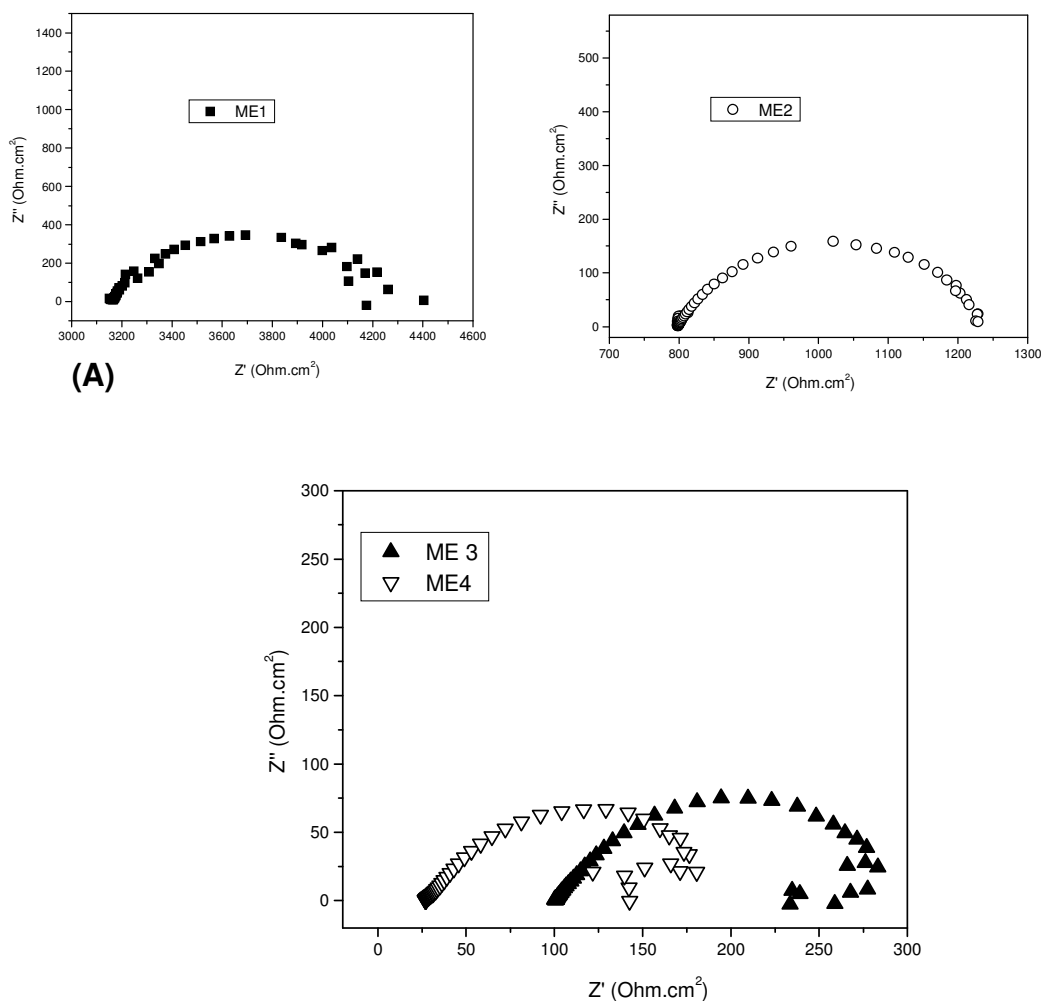


Figura 17. Diagramas de Nyquist para chapas de aço carbono imersas em (A) ME1, (B) ME2 e (C) ME3 e ME 4, cujas composições são mostradas na Tabela VI. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

O valor das resistências das microemulsões (R_s) mostrados na Figura 17, mostrou que com o aumento da quantidade de água na microemulsão, tem-se uma diminuição da resistência da solução, indicando que o meio torna-se mais condutivo como esperado para estes sistemas.

Na Figura 18 é mostrado o diagrama da variação do $\log|Z|$ vs $\log f$ para chapas de aço carbono imersas nas microemulsões: ME1, ME2, ME3 e ME 4, cujas composições são mostradas na Tabela VI.

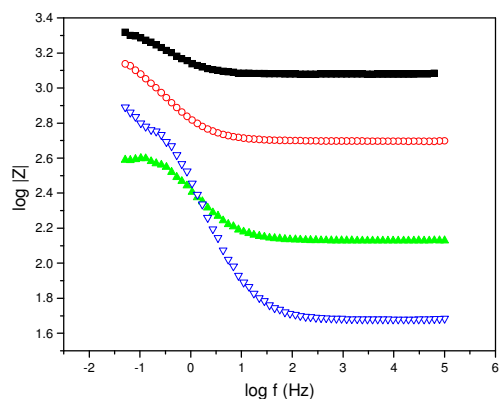


Figura 18. Variação do $\log |Z|$ vs $\log f$ para chapas de aço carbono imersas nas microemulsões: (—■—) ME1, (—○—) ME2, (—▲—) ME3 e (—▽—) ME 4, cujas composições são mostradas na Tabela VI. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 18 (variação do $\log |Z|$ vs $\log f$) para chapas de aço carbono imersas nas microemulsões, pode-se então confirmar que o aumento do teor de água nas microemulsões diminui a resistência das mesmas, verificando-se a variação do valor do módulo de Z no limite da alta frequência.

O digrama da Figura 19 mostra a variação do ângulo de fase (θ) vs \log da frequência (f), para chapas de aço carbono imersas nas microemulsões: ME1, ME2, ME3 e ME 4.

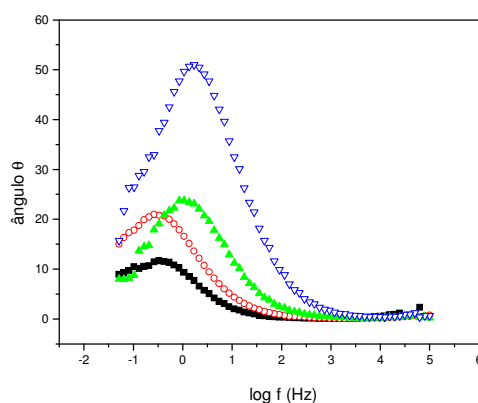


Figura 19. Variação do ângulo θ vs $\log \log f$ para chapas de aço carbono imersas nas microemulsões: (—■—) ME1, (—○—) ME2, (—▲—) ME3 e (—▽—) ME 4, cujas composições são mostradas na Tabela VI. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

Observa-se na Figura 19, que com o aumento de água nas MEs o máximo do ângulo de fase aumenta e desloca-se para maiores valores de frequência. Este resultado está relacionado à reatividade das amostras de aço nos diferentes sistemas, ou seja, a ME 4 que contém maior porcentagem de água, apresenta o ângulo θ em torno de 40° , decrescendo este valor para 5° na ME1. Este resultado indica que a reatividade do aço carbono varia nas diferentes microemulsões e que o filme formado sobre o metal apresenta grau de recobrimento e porosidade distintas.⁵¹ É possível verificar a olho nu um intenso processo de corrosão na superfície das chapas de aço, antes de 24 h de imersão das chapas de aço imersas nestas MEs. Estes resultados indicam a ocorrência da dissolução do metal, a qual foi atribuída à presença de pentanol dissolvido na fase contínua.

Medidas de impedância nas mesmas condições experimentais anteriores, foram realizadas utilizando como eletrodo de trabalho a platina, uma vez que este metal apresenta pouca ou nenhuma reatividade nos meios testados. Na figura 20 são mostrados os diagramas de impedância representados em (A) Nyquist e (B) Bode para platina imersa nos meios microemulsionados: ME1, ME2, ME3 e ME 4.

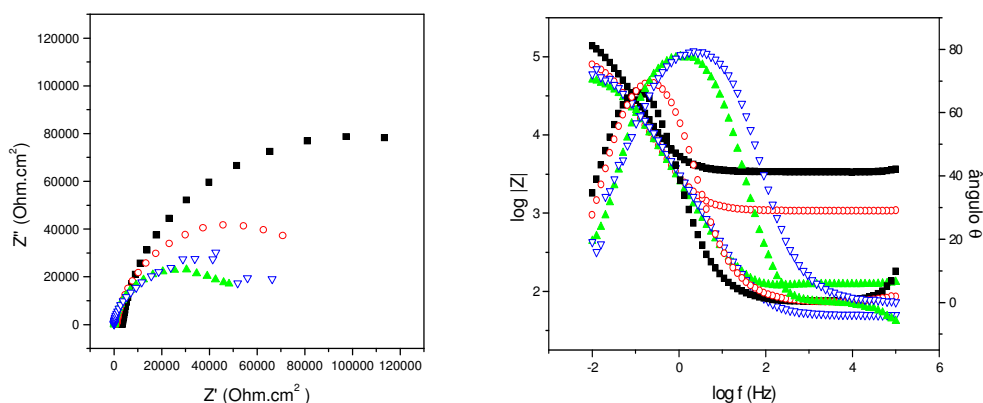


Figura 20. Diagramas de EIE representados em (A) Nyquist e (B) Bode para platina imersa nos meios microemulsionados: (—■—) ME1, (—○—) ME2, (—▲—) ME3 e (—▽—) ME 4, cujas composições são mostradas na Tabela VI. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

De acordo com a Figura 20, também para este caso, verifica-se um decréscimo na resistência da solução conforme aumento do teor de água no meio, indicando aumento da condutividade da solução.

A ME1 que possui o menor teor de água e maior teor de B100 (ME a/o), consequentemente apresenta o maior valor de Rs, o que está de acordo com o seu menor valor de condutividade, foi escolhida para a preparação das amostras de B20 e B5 microemulsionadas, devido ao fato desta aceitar uma maior quantidade de fase óleo e menor quantidade de água.

Na Tabela VII são mostradas a composição da fase óleo, valores de condutividade e de resistência da solução de MEs com composição (m/m): 9,0 % de água, 28 % de fase óleo (alternativamente, B100, B20 e B5), 63 % de pseudo-fase (SDS:1-pentanol, 1:4).

Tabela VII. Fase óleo (m/m) e valores de condutividade (κ) e de resistência da solução (Rs) de MEs com composição (m/m): 9,0 % de água, 28 % de fase óleo (alternativamente, B100, B20 e B5), 63 % de pseudo-fase (SDS:1-pentanol, 1:4).

Amostra	Composição da fase óleo	κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Rs ($\text{k}\Omega \text{cm}^{-2}$)
ME1 B100	B100	95,6	1,95
ME1 B20	B20	82,9	4,00
ME1 B5	B5	83,3	4,25

Na Figura 21 são mostradas os digramas de impedância eletroquímica (Nyquist) para chapas de aço carbono 1020 imersas em: ME1 B100, ME1 B20 e ME1 B5, cujas composições são mostradas na Tabela VII.

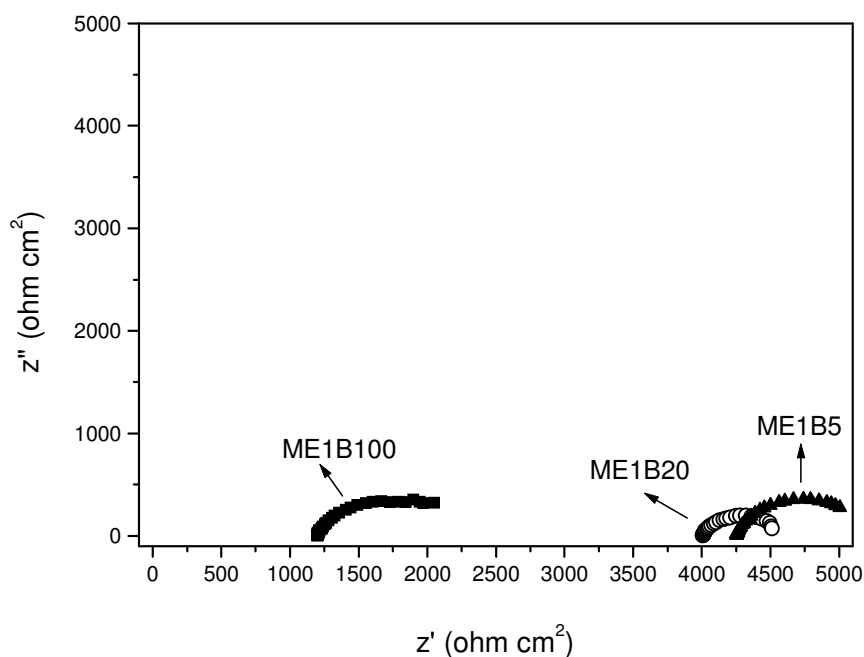


Figura 21. Diagramas de EIE representados em Nyquist para chapas de aço carbono 1020 imersas em: (—■—) ME1 B100, (—○—) ME1 B20 e (—▲—) ME1 B5, cujas composições são mostradas na Tabela VII. Eletrodos de platina como contraeletrodo e quase-referência.

Observa-se nos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 21 que, o aumento da concentração de biodiesel nas MEs (Tabela VII), diminui a resistência do meio, ou seja, a ME com fase óleo B100 é menos resistiva que a com fase óleo B20, que por sua vez é menos resistiva que a com fase óleo B5. Pode-se dizer que esses valores de R_s estão praticamente em concordância com os valores de condutividade mostrados na Tabela VII onde, a ME1 B100 apresenta a menor R_s e maior valor de condutividade e as MEs B20 e B5 apresentam maiores valores de R_s e menores de condutividade. Observa-se que os valores de condutividade das últimas são praticamente iguais. Os diagramas apresentam o mesmo formato, com um arco capacitivo achatado em um amplo intervalo de frequência, indicando que se forma sobre a superfície do eletrodo um filme poroso.

Em todas as microemulsões estudadas (ME1, ME2, M3, ME4, ME1 B100, ME1 B20 e ME1 B5) observou-se corrosão generalizada do aço antes de 24 h de imersão.

4.3 AMOSTRAS DE B100, B20, B5 E DIESEL *versus* SUAS RESPECTIVAS MICROEMULSÕES

Na Figura 22 são mostrados os valores de PCA para o aço carbono imerso em amostras de B100, B20, B5 e Diesel não microemulsionadas e em microemulsões de B100, B20, B5 e Diesel, utilizando Eletrodo de platina como quase-referência. O observa-se que, com o aumento do teor de Diesel, com um máximo para o B5, o PCA aumenta para as amostras não microemulsionadas. Já para as microemulsões, o PCA do aço carbono, além dos valores menos positivos em relação às amostras não microemulsionadas, devido à presença de pentanol na composição das microemulsões, mantêm-se praticamente estável. Isto foi confirmado visualmente em testes de imersão, os quais comprovaram que o pentanol é tão ou mais agressivo do que a água na corrosão do aço. Observou-se corrosão generalizada antes de 24 h de imersão para o aço imerso nas MEs, enquanto as amostras não microemulsionadas (B100, B20, B5 e Diesel) após 8 semanas exibem um brilho intenso indicando formação de filme.

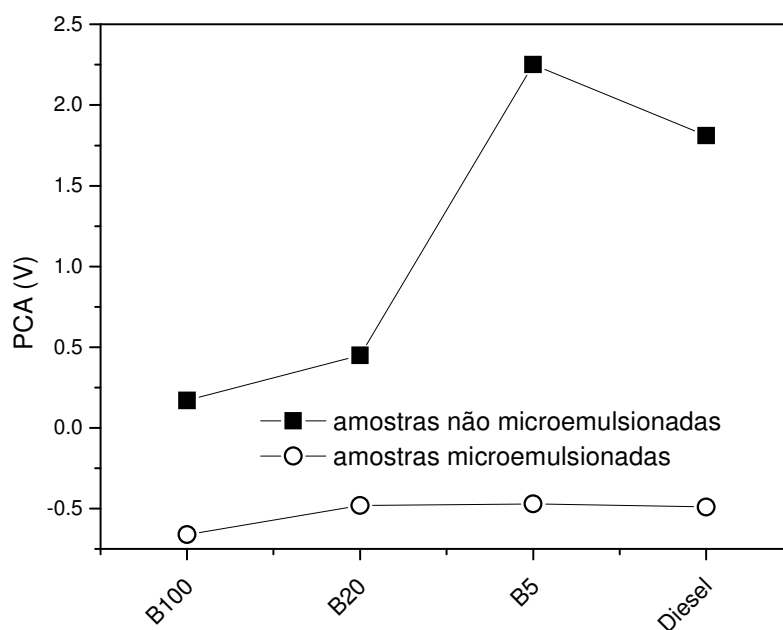


Figura 22. Valores de PCA para o aço carbono imerso em (—■—) amostras de B100, B20, B5 e Diesel não microemulsionadas e (—○—) microemulsões de B100, B20, B5 e Diesel. Eletrodo de platina como quase-referência.

5. CONCLUSÕES

- o índice de acidez e a viscosidade cinemática do biodiesel puro de óleo de soja em contato com aço carbono aumentam com o tempo de estocagem.

- o aumento da condutividade das amostras de B100, tanto na presença como na ausência de galato de propila está relacionado, provavelmente, com a absorção de água pelo biodiesel e com a formação de produtos de degradação. Com o tempo, a condutividade de ambas aumenta tendendo a um mesmo valor.

- O potencial de circuito aberto para aço carbono imerso em amostras de B100, B20, B5 e Diesel apresenta grande estabilidade para os tempos de imersão estudados e são praticamente coincidentes após 4 semanas de imersão indicando o papel predominante da natureza do metal ou de um filme eventualmente formado sobre este.

- O PCA do aço carbono imerso em B100 é estável em presença de galato de propila porém, na ausência do antioxidante, diminui com o aumento do índice de acidez, evidenciando a reatividade do metal liga. Além de atuar como antioxidante, o galato de propila provavelmente também atua como inibidor de corrosão agindo, provavelmente, via adsorção sobre o aço, conforme indica a análise por MEV. Já para tempos de imersão do aço mais longos, o galato de propila pode atuar como inibidor de adsorção.

- Com ou sem contato com aço, em presença ou ausência de galato de propila, a condutividade aumenta com a agitação e com o aumento da temperatura e independentemente da concentração do antioxidante, evidenciando a predominância do aumento da taxa de degradação do B100 de soja no valor da condutividade.

- A dissolução de ferro do aço, se dá em pequena extensão e não influencia o valor da condutividade cuja variação se deve majoritariamente à degradação do B100.

- Os diagramas de impedância para microemulsões em que a fase óleo é constituída de 28 % de B100, B20 e B5 indicam que há formação de um filme poroso sobre a superfície do metal.

- O PCA aumenta com o aumento do teor de Diesel, com um valor máximo para o B5, para as amostras não emulsionadas. Já para as microemulsões, o PCA do aço carbono, além dos valores menos positivos, em relação às amostras não microemulsionadas, em razão da presença de pentanol na composição das microemulsões, mantêm-se praticamente estável.

- É possível obter informações sobre o comportamento eletroquímico de misturas Diesel-biodiesel preparando as amostras na forma de microemulsões de óleo em água, já que esta está majoritariamente aprisionada no interior das gotículas, confirmando nossa hipótese preliminar.

- Embora a composição das microemulsões de B100, B20, B5 e óleo Diesel não tenha sido a mais adequada em razão do co-surfactante empregado (pentanol) ser responsável pela corrosão do aço, estes sistemas, uma vez otimizados, permitirão o emprego de métodos mais rápidos e de menor custo na caracterização e análise química de biodiesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.biodiesel.gov.br/>, acessada 10.03.2009.
2. <http://www.anp.gov.br/>, acessada 10.03.2009.
3. Mushrush, G. W.; Beal, E. J.; Hughes, J. M.; Wynne, J. H.; Sakran, J. V.; Hardy, D. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, vol. 39, p. 3945.
4. Mushrush, G. W., Mose, D. G., Wray, C. L., Sullivan, K. T., *Energy Sources*, **2001**, vol. 23, p. 649.
5. Mota, C. J. A., Silva, C. X. A., Gonçalves, V. L. C., *Quim. Nova*, **2009**, vol. 32, n° 3, p. 639.
6. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. N., *Quím. Nova*, **2005**, vol. 28, p. 19.
7. Silva, Y. P.; *Desenvolvimento de metodologia para análise química de biodiesel por eletroforese capilar. Monografia*, UFRGS, Porto Alegre – Rio Grande do Sul – Brasil, **2006**.
8. Meyer, S. A.; Morgensten, M. A., *Chem. Educ.*, **2005**, vol. 10, p. 130.
9. Du Plessis, L. M.; Villier, J. B. M.; Van Der Walt, W. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1985**, n° 4, vol. 62, p. 748.
10. Westbrook, S. R.; Stavinoha, L. L., *Proceedings of the International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*, 8ª edição, Steamboat Springs-United States, **2003**, 14-19, p. 271.
11. Stavinoha, L. L.; Howell, S., *Proceedings of the International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*, 7ª edição, Graz-Austria, **2000**, 24-29, p. 983.

12. Prankl, H., *Biodiesel Handbook*, **2005**, p. 127.
13. <http://www.anp.gov.br/petro/>, acessada em 10.03.2009.
14. Leung, D. Y. C.; Koo, B. C. P.; Guo, Y., *Bioresour. Technol.*, **2005**, vol. 97, p. 250.
15. Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Lanzani, A.; Fedeli, E.; Veronese, S.; Sala, M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, n° 6, vol. 72, p. 699.
16. Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Della Bella, L.; Tagliabue, S. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2002**, n° 12, vol. 104, p. 777.
17. Bondioli, P.; Gasparoli, A. ; Della Bella, L.; Tagliabue, S.; Toso, G., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2003**. n° 12, vol. 105, p. 735.
18. Bondioli, P.; Gasparoli, A. ; Della Bella, L.; Tagliabue, S; Lacoste, F.; Lagardere, L., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2004**, n° 12, vol. 106, p. 822.
19. Dunn, O. R., *Fuel Process. Technol.*, **2005**, vol. 86, p. 1071.
20. Loh, S. K.; Chew, S. M.; Choo, Y. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, n° 11, vol. 83, p. 947.
21. Dunn, O. R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2002**, n° 9, vol. 79, p. 915.
22. Domingos, A. K., Saad, E. B., Vechiatto, W. W. D., Wilhelm, H. M., Ramos, L. P., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2007**, n° 2, vol. 18, p. 416.
23. Gentil, Vicente; *Corrosão*; LCT 3^a edição, **1996**, p. 63.
24. Geller, D. G., Adams, T. T., Goodrum, J. W., Pendergrass, J., *Fuel*, **2008**, vol. 87, p. 92.

25. Mendonça, C.R.B.; Bica, C.I.D.; Piatnicki, C.M.S.; Simó-Alfonso, E.F., Ramis-Ramos, G., *Electrophoresis*, **2005**, vol. 26, p. 858.
26. Mendonça, C.R.B.; Bica, C.I.D.; Piatnicki, C.M.S., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, n° 4, vol. 14, p. 628.
27. Mendonça, C. R. B.. *Desenvolvimento de metodologia para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos. Tese de doutorado*, UFRGS, Porto Alegre - Rio Grande do Sul - Brasil, **2005**.
28. Shwuger, M.J.; Schomäcker, R.. *Chem. Rev.*, **1995**, vol. 95, p. 849.
29. Gullon, J. S.; Montiel, V. R.; Clavilier, A., *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, vol. 273, p. 554.
30. Romero, J. S. E., Afonso, E. F. S., Alvarez-Coque, M.G.G.; Ramos, G.R., *Anal. Acta.*, **1990**, vol. 235, p. 317.
31. Shwuger, M.J.; Schomäcker, R., *Chem. Rev.*, **1995**, vol. 95, p. 849.
32. Moulik. S.P.; Paul, B.K. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1998**, vol. 78, p. 99.
33. Mainasso, N., *Quím. Nova*, **2001**, n° 1, vol. 24, p. 87.
34. Silva. Y. S.; Böckel, W. J.; Mendonça, C. R. B.; Bica, C. I. ; Piatnicki, C. M. S.. Formação e caracterização de microemulsões de biodiesel. *II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília, DF, **2007**, p. 107.
35. Vosmastová, L.; Deyl, Z., *J. Chromatogr. B*, **1996**, vol. 681, p. 107.
36. Altria, K. D., *Chromatographia*. **1999**, n° 7/8, vol. 49, p. 457.
37. Altria, K.D.; Mcleean, R., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **1998**, n° 18, vol. 18, p. 807.

38. Vandamme, T.F., Prog. in Retin. Eye Res., **2002**, vol. 21, p. 15.
39. Silva, Y. P.; *Desenvolvimento de metodologia para análise química de biodiesel por eletroforese capilar*. Monografia, UFRGS, **2006**.
40. Gentil, V.; *Corrosão*; LCT 3^a edição, **1996**, p. 63.
41. Woly nec, S.; *Técnicas Eletroquímicas de Corrosão*; EdUSP, **2003**.
42. Becerra, H. Q.; Retamoso, C.; Macdonald, D. D., *Corros. Sci.*, **2000**, vol. 42, p. 561.
43. Woly nec, S.; *Técnicas Eletroquímicas de Corrosão*; EdUSP, **2003**, p. 115.
44. Kuselman I.; Tur'yan, Y. I., Strochkova, E. Berezin O. Y.; Shenhar, A., *Talanta*, **1998**, vol. 47, p. 53.
45. Panossian, Z.. *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A.-IPT, 1^a edição, **1993**, vol. II, p. 299.
46. Negishi, H., Nishida, M., Endl, Y., Fujimoto, K., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2003**, n° 2, vol. 80, p. 163.
47. F. Gentil, V., *Corrosão*; LCT 3^a edição, **1996**, p. 215.
48. Granese, S. L.; Rosales, B. M.; Oviredo, C.; Zerbino, J. O., *Corros. Sci.*, **1992**, n° 9, vol. 33, p. 1439.
49. Woly nec, Stwphan; *Técnicas Eletroquímicas de Corrosão*; edUSP, **2003**, p. 79.
50. Korn, M. G. A., Santos, D. S. A., Welz, B., Vale, A. G. R., Teixeira, A. T., Lima, D. C., Ferreira. S. L. C., *Talanta*, **2007**, vol. 73, p. 1.

51. Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, 1^a edição, **1993**, p. 234.