



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELA CAVALCANTE MARQUES

***APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA (EIE) NA INVESTIGAÇÃO DA
ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE
DENDÊ (*Elaeis guineensis*)***

BELÉM

2011

GABRIELA CAVALCANTE MARQUES

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)
NA INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL
DE DENDÊ (*Elaeis guineensis*)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Engenharia de Processos Orgânicos

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho

Belém 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Marques, Gabriela Cavalcante

Aplicação da espectroscopia de impedância (EIE) na investigação da estabilidade oxidativa do biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*)/ Gabriela Cavalcante Marques; orientador, José Carlos Cardoso Filho. _ Belém - 2011

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Corrosão e anticorrosivos 2. Espectroscopia de impedância 3. Biodiesel- dendê I. Título

CDD 22.ed. 620.11223

GABRIELA CAVALCANTE MARQUES

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)
NA INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE
DENDÊ (*Elaeis guineensis*)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Engenharia de Processos Orgânicos

DATA DA AVALIAÇÃO: 23 / 09 / 2011

CONCEITO: APROVADA

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho (Orientador)

PPEQ / ITEC / UFPA

Profa. Dra. Nádia Cristina Fernandes Correa (Membro)

PPEQ / ITEC / UFPA

Prof. Dr. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues (Membro)

PPEQ / ITEC / UFPA

Prof. Dr. Flamarion Borges Diniz (Membro externo)

DQF / UFPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente á Deus por tudo e que tenho e pela saúde que tem me dado para enfrentar todos os desafios da vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. José Carlos Cardoso Filho pelos conhecimentos e experiências que foram transmitidos a mim, assim como pela assistência na iniciação científica, no TCC, nas publicações de trabalhos científicos e na elaboração deste trabalho. Aos professores do programa de Pós-Graduação de Engenharia Química que contribuíram de forma positiva para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos do mestrado Júlio Rosas, Paulo Rodrigo, Camila Batista, Marcilene, Jacilene, Elinéia, Vitória e Kelly pelos momentos de alegria durante as aulas.

A toda equipe do Laboratório de Corrosão da UFPA, Aline, Felipe, Luana, Marcelo pela contribuição deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A AGROPALMA S/A pelo fornecimento das amostras para os ensaios experimentais.

Ao laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC) do Instituto de Ciências Exatas e Naturais responsável pela análise e controle de qualidade dos combustíveis no Estado do Pará. Ao laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências da UFPA na realização dos ensaios de caracterização dos eletrodos de aço inoxidável.

Aos meus pais Romão José e Maria do Socorro que sempre caminharam ao meu lado pelo exemplo, dedicação, educação, apoio e forças para vencer os grandes desafios da vida.

Ao Paulo Júnior que esteve ao meu lado em todos os momentos fáceis e difíceis ao longo dessa jornada.

Aos meus irmãos, Ricardo e Rafaela que cuidaram de mim iluminando meu caminho.

A todas as pessoas que direta, ou indiretamente colaboraram para a culminação deste trabalho.

DEDICATÓRIA

“Aos meus pais, que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade, não bastaria um obrigado. A vocês, que iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que os trilhássemos sem medo e cheios de esperanças, não bastaria um muito obrigado. A vocês, que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que, muitas vezes, pudéssemos realizar os nossos. Pela longa espera e compreensão durante nossas longas viagens, não bastaria um muitíssimo obrigado. A vocês, pais por natureza, por opção e amor, não bastaria dizer, que não temos palavras para agradecer tudo isso. Mas é o que nos acontece agora, quando procuramos arduamente uma forma verbal de expressar uma emoção ímpar. Uma emoção que jamais seria traduzida por palavras.

Amo você!”

RESUMO

O procedimento de análise por espectroscopia de fluorescência de raios X (EDXRF) foi realizado para determinar o tipo de metal utilizado como eletrodo de trabalho. O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento corrosivo do aço inoxidável na presença de biodiesel. Nas análises físico-químicas, todos os parâmetros para o biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*) satisfizeram as exigências dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico Resolução nº 7, de 19 de março de 2008. A literatura disponibiliza numerosos estudos sobre a análise, caracterização e desempenho do biodiesel, porém, em relação a seu comportamento durante a armazenagem há poucos trabalhos. 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. A estabilidade oxidativa do biodiesel é um assunto de relevância nas etapas de produção, transporte e armazenamento do referido combustível. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada em uma célula dois eletrodos confeccionados em material metálico, tendo como eletrólito o biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*) à temperatura constante de 25^oC. Os resultados experimentais mostraram o aparecimento de um arco capacitivo, no intervalo 0,01 Hz a 1,0 KHz e que a referida técnica eletroquímica é sensível ao processo de oxidação do biodiesel. Os diagramas foram apresentados na forma de Nyquist, mostrando uma diferença entre as amostras de biodiesel de dendê em diferentes tempos de oxidação comparadas com amostras pós processo de estabilidade oxidativa.

Palavras chave: Biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*), corrosão, impedância eletroquímica.

ABSTRACT

The analysis procedure spectroscopy X-ray fluorescence (EDXRF) was performed to determine the type of metal used as working electrode. The objective of this work is to study the corrosion behavior of stainless steel in the presence of biodiesel. In the physical-chemical analysis, all parameters for biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) met the requirements as permitted by Regulation Technical Resolution No. 7, March 19, 2008. The literature provides numerous studies on the analysis, characterization and performance of biodiesel, however, in relation to their behavior during storage there are few jobs. Considering the high viscosity and low conductivity of biodiesel, the application of electroanalytical techniques directly to it would become difficult, especially for the high resistance of the medium. The oxidative stability of biodiesel is a subject of relevance in the stages of production, transport and storage of that fuel. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used in a cell, two electrodes made of metallic material, with the electrolyte biodiesel from oil palm (*Elaeis guineensis*) at a constant temperature of 250C. The experimental results showed the appearance of a capacitive arc in the range 0.01 Hz to 1.0 kHz and that this technique is sensitive to the electrochemical oxidation process of biodiesel. The diagrams are presented as Nyquist, showing a difference between the samples of palm biodiesel in different oxidation times compared with samples after the process of oxidative stability.

Keywords: Biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*), corrosion, electrochemical impedance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fotografia 1	Dendê (<i>Elaeis guineensis</i>).....	21
Esquema 1	Etapas produtivas do óleo de palma para obtenção de biodiesel.....	23
Fotografia 2	Planta de Biodiesel da AGROPALMA S/A, Belém –PA.....	25
Esquema 2	Equação geral da esterificação.....	26
Esquema 3	Funcionamento básico do Rancimat para o teste de oxidação.....	28
Esquema 4	Formação da camada passivadora no aço inoxidável.....	32
Gráfico 1	Resposta senoidal de corrente a um potencial.....	36
Gráfico 2	Diagrama de Nyquist para uma típica célula simplificada de Randles.....	37
Quadro 1	Elementos elétricos de circuito.....	39
Esquema 5	Circuito simplificado de Randles.....	40
Gráfico 3	Diagramas de Nyquist retirado do artigo: “Impedance of steels in new and degraded ester based lubricating oil”.....	41
Gráfico 4	Diagramas de impedância em meio de biodiesel B100 comercial para aço-carbono e cobre representados pelo diagrama de Nyquist.....	42
Gráfico 5	Diagrama de Nyquist para os ensaios experimentais do biodiesel de dendê em vários pontos pós Rancimat.....	43
Esquema 6	Princípio da análise por fluorescência de raios X (XRF).....	45
Fotografia 3	Equipamento Rancimat modelo 617 (LAPAC/UFPA).....	47
Esquema 7	Eletrodos de trabalho utilizados na técnica de impedância eletroquímica.....	48
Fotografia 4	Aparelho de fluorescência de raios X do laboratório de Raios – X do Instituto Geociências/UFPA.....	48

Fotografia 5	Estéreo microscópio da Olympus - Lupa do LC/ITEC/UFPA.....	49
Esquema 8	Configuração da célula eletroquímica. 1. Recipiente de vidro (150mL) 2. Contra eletrodo e eletrodo de referência 3. Eletrodo de trabalho.....	50
Esquema 9	Sistema para os testes eletroquímicos.....	51
Esquema 10	Representação esquemática com circuito elétrico utilizado na simulação dos diagramas de impedância eletroquímica para amostras de biodiesel.....	51
Fotografia 6	Sistema eletroquímico utilizado para as amostras de biodiesel do LC/ITEC/UFPA.....	52
Gráfico 6	Estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel de dendê (<i>Elaeis guineensis</i>).....	54
Fotografia 7	Eletrodo de trabalho após o processo de limpeza (Microscópio do LC).....	56
Gráfico 7	Diagrama de Nyquist para os ensaios experimentais em triplicatas para amostra no ponto inicial de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A.....	58
Gráfico 8	Diagrama de Nyquist para os ensaios experimentais para amostras do ponto inicial (0h) até 8h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A...	58
Gráfico 9	Diagrama de Nyquist para os ensaios experimentais para amostras do ponto inicial (0h) até 4 dias decorridos de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A.....	59
Gráfico 10	Influência do tempo (horas) com a resistência de polarização (Mohm)..	61
Gráfico 11	Influência do tempo até 96 horas coma resistência de polarização(Mohm).....	61
Gráfico 12	Diagrama de Nyquist para o biodiesel de dendê após ensaio da estabilidade oxidativa para os tempos de 4, 8 e 14 horas.....	63
Gráfico 13	Influência do tempo (horas) com a resistência de polarização (Mohm) após o processo de estabilidade oxidativa.....	64
Gráfico 17	Diagramas experimentais de Nyquist para ensaios com biodiesel a 25 ⁰ C: (a) quatro horas; (b) oito horas.....	65

Gráfico 15	Comparação entre as resistências de polarização dos processos utilizando amostras de biodiesel de dendê com e sem Rancimat.....	66
------------	---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Especificação do Biodiesel (B-100).....	27
Tabela 2	Influência dos elementos de liga.....	31
Tabela 3	Classificação da corrosão e seus tipos.....	34
Tabela 4	Análises físico-químicas da amostra de biodiesel da AGROPALMA realizada no LAPAC/UFPA.....	53
Tabela 5	Análise semiquantitativa do disco de metal óxidos.....	55
Tabela 6	Composição e concentração do disco de metal.....	56
Tabela 7	Valores da resistência de polarização das amostras de biodiesel da AGROPALMA S/A em diversas variações de tempo de degradação.....	60
Tabela 8	Biodiesel da AGROPALMA S/A utilizando amostras após o processo de estabilidade oxidativa (Rancimat).....	64

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Unidade de corrente elétrica (Âmpere)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
α	Fator de simetria. Constante empírica do circuito com elemento de fase constante
<i>ac</i>	Corrente alternada
BXX	B, mais o número que corresponde a quantidade de biodiesel na mistura
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFF	Cachos de frutos frescos
E_0	Amplitude da senóide do potencial elétrico em um circuito AC (V)
E	Potencial elétrico ou voltagem (V)
EDXRF	Análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ET	Eletrodo de trabalho
<i>f</i>	Frequência de oscilação em um circuito <i>ac</i> (Hz)
Hz, KHz	Unidade de frequência (Hertz, Kilo-Hertz)
<i>I</i>	Corrente (A)
I_0	Módulo da corrente.
ISO	International Organization for Standardization
<i>j</i>	Unidade imaginária ($j = \sqrt{-1}$)
<i>L</i>	Comprimento (m)
LC	Laboratório de Corrosão
LAPAC	Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis
m, cm, μm	Unidade de comprimento (metro, centímetros e micrômetro)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
mV, V	Unidade de tensão elétrica (milivolt e volt)
PI	Índice de estabilidade à oxidação ou tempo de indução

PROALCOOL	Programa Nacional do Álcool
PRO ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes
kW	Kilowatt
R	Resistência elétrica (Ω).
R_p	Resistência à polarização
R_e	Resistência do eletrodo
FRX	Fluorescência de raios X
Z_{IMAG}	Componente imaginário da impedância (ohm. cm ²)
Z_{REAL}	Componente real da impedância (ohm. cm ²)
Ω	Unidade de resistência elétrica (ohm)
ω	Velocidade angular (rad/s)
$\omega_{m\acute{a}x}$	Freqüência máxima

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS.....	18
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos	18
2 ASPECTOS TEÓRICOS	19
2.1 BIOCOMBUSTÍVEL.....	19
2.2 BODIESEL.....	19
2.3 MATÉRIA-PRIMA.....	21
2.3.1 Sobre o dendê (<i>Elaeis guineensis</i>)	21
2.3.2 Extração do óleo de palma	22
2.4 PRODUÇÃO DO BODIESEL.....	25
2.4.1 Reação de Esterificação	26
2.4.2 Análises Físico-Químicas	27
2.4.3 Estabilidade Oxidativa	28
2.5 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	30
2.5.1 Influência dos elementos da liga	30
2.5.2 Passivação do Cromo	32
2.6 CORROSÃO.....	33
2.6.1 Tipos de corrosão	33
2.7 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	35
2.7.1 Definição de Impedância	35
2.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	36
2.7.2.1 Análise de EIE por circuitos equivalentes	39
2.7.2.2 Célula de Randles	40
2.7.2.3 Utilização das Técnicas de EIE	40
2.8 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	44
2.8.1 Análise por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	44
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46
3.1 AMOSTRAS DE BODIESEL.....	46
3.2 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOCOMBUSTÍVEL.....	46

3.3 ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	46
3.4 CONFECÇÃO E ANÁLISE DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	47
3.4.1 Análise da composição do aço inox através de Fluorescência de Raios X.....	48
3.5 ANÁLISE DA ESTRUTURA DO ELETRODO EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO.....	49
3.6 SISTEMA ELETROQUÍMICO.....	50
3.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL DE DENDÊ.....	53
4.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	54
4.3 ANÁLISE DO ELETRODO DE TRABALHO.....	55
4.4 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	57
4.4.1 Ensaio com amostras de biodiesel de dendê (<i>Elaeis guineensis</i>) da AGROPALMA S/A.....	57
4.4.1.1 Ensaio experimental.....	57
4.4.1.2 Simulação dos ensaios experimentais dos diagramas de EIE.....	59
4.4.2 Ensaio com amostras de biodiesel de dendê (<i>Elaeis guineensis</i>) da AGROPALMA S/A (pós Rancimat).....	62
4.4.2.1 Ensaio experimental.....	62
4.4.2.2 Simulação dos ensaios experimentais dos diagramas de EIE pós Rancimat.....	63
4.4.3 Comparação entre as amostras utilizando processos diferentes (com e sem Rancimat).....	65
5. CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS.....	69
ANEXO I.....	73
ANEXO II.....	80

1 INTRODUÇÃO

Ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada com o tempo. Ocorrem alterações ao longo do tempo de armazenamento que podem trazer malefícios para o sistema de injeção de combustível.

O estudo da estabilidade oxidativa é de fundamental importância para a avaliação da qualidade de óleos, gorduras e biodiesel. Essas propriedades não dependem apenas da composição química, mas também da qualidade da matéria-prima e das condições de estocagem. No caso do biodiesel, sua manutenção será necessária para difundir seu uso como combustível alternativo que dependerá do desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante longos tempos de estocagem. Alguns fatores conhecidos por afetar a autooxidação de derivados de gordura incluem a presença ou ausência de ar, temperatura, luz, presença de antioxidantes e metais catalíticos (FERRARI e SOUZA, 2009).

A ANP, na Resolução nº 7, de 19 de março de 2008, apresenta norma de caracterização da estabilidade do biodiesel, segundo a metodologia EN 14112, que para o biodiesel B100 deve ser de 6 horas a 110° C, utilizando equipamentos automáticos, sendo os mais conhecidos o Rancimat e o OSI.

A utilização de novas técnicas para determinar a estabilidade do biodiesel é um assunto relevante, pois a estabilidade de estocagem de um combustível líquido é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente. Em especial a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), que é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica, possui características que podem identificar o grau de estabilidade do biodiesel (BARD e FLAUKNER, 2001).

Trabalhos já estão sendo desenvolvidos no Brasil em relação aos estudos de técnicas eletroquímicas utilizando o biodiesel de diversas oleaginosas como: dendê, soja, girassol e misturas de B5 e B20, com intuito de conhecer os efeitos, as condições e o tempo de estocagem.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 **Objetivo Geral**

Consiste na aplicação da eletroquímica através da técnica de EIE em amostras de biodiesel obtido a partir do dendê (*Elaeis guineensis*), para verificar a estabilidade química do mesmo, comparando com os resultados experimentais de uma amostra (biodiesel de dendê B100) e outra após o teste de estabilidade oxidativa (Rancimat).

1.1.2 **Objetivos Específicos**

- Conhecer as propriedades físico-químicas do biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*);
- Determinar o tipo de aço inoxidável utilizado como eletrodo de trabalho;
- Conhecer a estabilidade à oxidação a partir do teste no Rancimat (EN- 14112);
- Comparar as amostras de biodiesel com as degradadas em intervalos de tempo;

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 BIOCOMBUSTÍVEL

A crise do petróleo, bem como o aumento da demanda por combustíveis e a conscientização ambiental, tem levado à busca por fontes alternativas de energia para a substituição do combustível fóssil (SUAREZ, 2007, p. 667-676).

No final do século XIX surge a idéia da utilização de óleos vegetais e gorduras animais como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. No entanto, a alta disponibilidade e baixo custo do petróleo nessa época o consagraram como principal fonte de combustíveis líquidos usados nestes motores. Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram evoluindo na busca de maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não mais é possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente (SUAREZ, 2007, p. 667-676). Contudo, nas décadas de 1930 e 1940, os óleos vegetais puros foram usados em motores à combustão interna em situações de emergência, como nas crises de abastecimento mundial de petróleo em consequência das guerras (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007, p 2068-2071).

O Brasil no cenário mundial de biocombustíveis tem papel de destaque com a criação do PROALCOOL, implementado no país na década de 1970 com a finalidade de abastecer com etanol veículos movidos normalmente a gasolina.

2.2 BIODIESEL

Em paralelo ao desenvolvimento do PROÁLCOOL no período de desabastecimento de petróleo nas décadas de 1970 e 1980, o PRO-ÓLEO foi elaborado pela Comissão Nacional de Energia, por meio da resolução nº 007 de outubro de 1980 (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007, p. 2068-2071). O programa tinha como objetivo regulamentar uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e a substituição total com o decorrer do tempo. Entretanto, o programa foi abandonado com a queda dos preços de petróleo em 1986, apesar das pesquisas

continuarem. Com isso, surge em 2002 o PROBIODIESEL, com a proposta de substituir até 2005 todo o diesel consumido no Brasil por B5 (mistura com 5% de biodiesel e 95% de diesel), e em quinze anos por B20 (mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel) (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007).

Biodiesel é o combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais “puros” ou já utilizados e gorduras animais. É obtido por diferentes processos, como craqueamento, esterificação ou transesterificação. Pode ser utilizado puro ou em misturas com óleo diesel derivado do petróleo, em diferentes proporções (da SILVA e de FREITAS, 2008).

No Brasil o biodiesel é regulamentado pela Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008, sendo definido como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais com a especificação contida nesta.

Existem várias outras fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, gergelim, aveia, semente de papoula, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, pinhão manso, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro (MATÉRIA PRIMA, 2010).

Em relação à conscientização ambiental, vários estudos apontam que o uso do biodiesel diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa, tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, esses últimos responsáveis pela chuva ácida, o que traz um grande benefício ao meio ambiente (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007, p 2068-2071).

2.3 MATÉRIA-PRIMA

2.3.1 Sobre o dendê (*Elaeis guineensis*)

O dendê (*Elaeis guineensis*) é o fruto de uma palmeira de origem africana que chegou ao Brasil no século XVI e se adaptou de início no litoral do sul da Bahia. É uma cultura perene podendo atingir rendimentos de até 25 toneladas de cachos/ha dentro de um ciclo produtivo de 25 a 30 anos. Esta palmeira apresenta melhor desenvolvimento em regiões tropicais, com clima quente e úmido, precipitação elevada e bem distribuída ao longo do ano, por esta razão é cultivada na região geográfica que se estende a 10° ao sul e ao norte da linha do equador. O fruto dendê (Fotografia 1) produz dois tipos de óleo: óleo de dendê ou de palma (palm oil, como é conhecido no mercado internacional), extraído da parte externa do fruto, o mesocarpo; e óleo de palmiste (palm kernel oil), extraído da semente, ou da amêndoa que se encontra na parte central do fruto. Do total de cachos de frutos frescos (CFF) beneficiados, aproximadamente 22% em peso correspondem ao cacho vazio (após o debulhamento); 20% óleo de palma, 2,5% óleo de palmiste; 3,5% torta de palmiste e o restante em fibras de prensagem, cascas e efluentes líquidos (MARZULLO, 2007).

Fotografia 1 – Dendê (*Elaeis guineensis*)



Fonte: <http://www.agropalma.com.br>

Diferente da maioria dos óleos vegetais o óleo de palma é semi-sólido e possui uma boa resistência à oxidação em elevadas temperaturas, baixa corrosividade, características lubrificantes e poder calorífico equivalente ao diesel (MIRANDA e MOURA, 2010). O óleo de palma é uma cultura de eficiência energética que exige menos fonte de energia (SUMATHI, CHAI e MOHAMED, 2007). Além disso, o cultivo do dendê pode ser considerado como uma atividade em condições de preservar o meio ambiente sem fortes agressões à floresta nativa porque pode ser plantado em áreas degradadas, possibilitando um perfeito recobrimento dessas áreas quando adulto e, na fase jovem, pode ser associado à leguminosas de cobertura de solo. Por isso, o dendê pode ser enquadrado dentro do chamado desenvolvimento sustentável, sendo mais uma oportunidade de negócios na Amazônia.

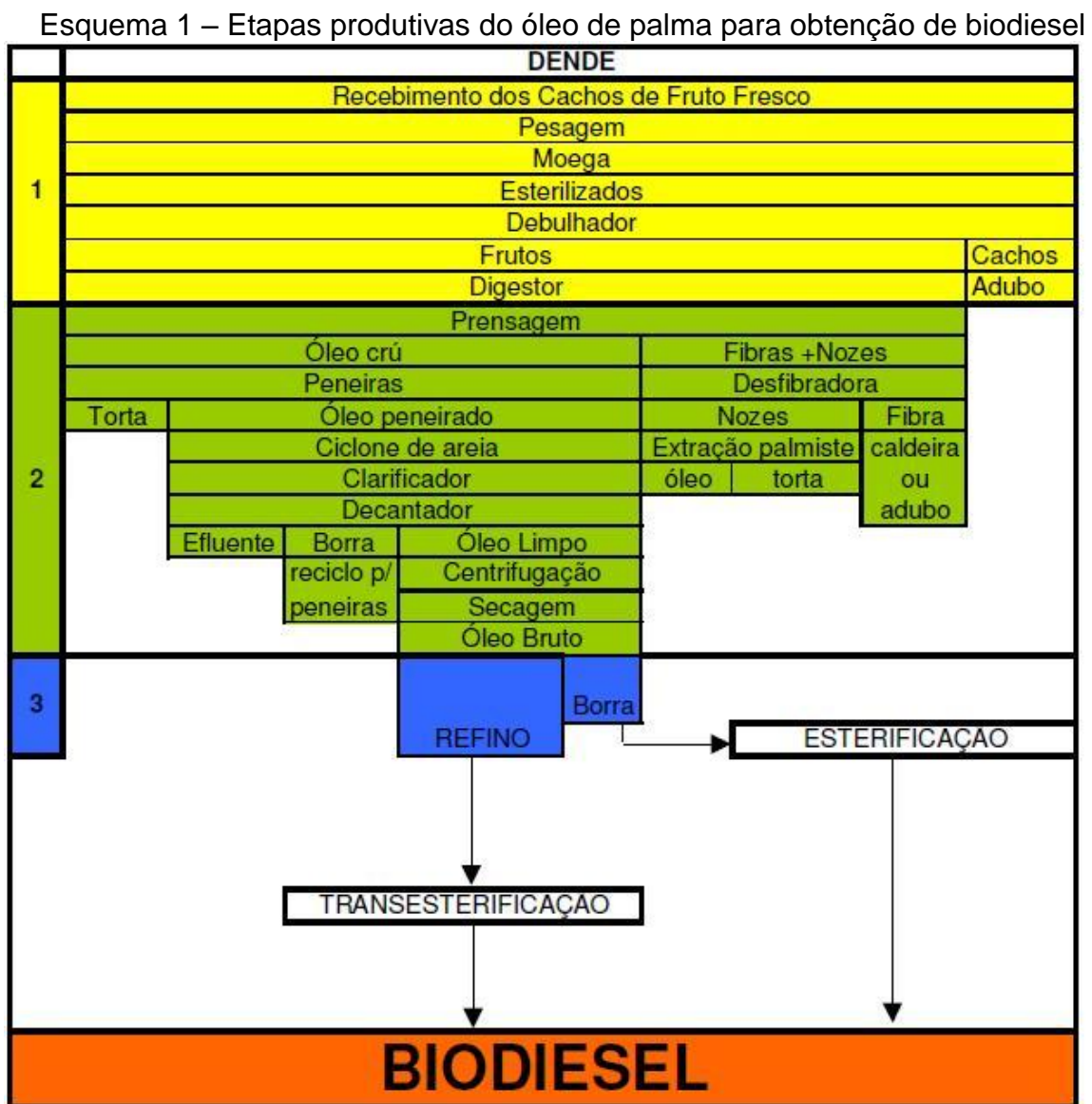
A maior área plantada desta palmácea no Brasil está concentrada na região do Estado do Pará, com aproximadamente 55 mil hectares de dendezeiros que produzem 93% do total nacional (AGRIANUAL, 2006). O consumo interno de óleo de palma no Brasil é estimado em 350 mil toneladas/ano, suprimindo em aproximadamente 50% por importações da Malásia, Indonésia e Colômbia (MARZULLO, 2007).

O óleo de palma (ou dendê) ocupa o 2º lugar em produção mundial de óleos e ácidos graxos, devendo ultrapassar a soja ainda no início deste século XX (EMBRAPA, 2006b).

2.3.2 Extração do óleo de palma

O óleo de palma é extraído da polpa do fruto do dendê denominado mesocarpo. Na polpa do dendê, pode ocorrer muito facilmente uma hidrólise enzimática, uma vez que o óleo se encontra disperso na célula do tecido úmido. Por esta razão, na etapa de preparação da oleaginosa, os cachos não devem ser armazenados, pois a atividade enzimática se inicia logo em seguida que o cacho é cortado da palmeira. Para desativar as enzimas, os cachos, inteiros, passam por um tratamento térmico em esterilizadores (MARZULLO, 2007).

O Esquema 1 nos mostra as fases necessárias de extração do óleo de palma que será destinado para a produção de biodiesel separada em 3 etapas: 1 – Preparação; 2 – Extração e 3 – Refino (MARZULLO, 2007).



Fonte: MARZULLO, 2007.

Na etapa de preparação, somente após a desativação enzimática é que o fruto (dendê) pode ser separado do cacho e direcionado ao digestor, onde a polpa vai amolecer para facilitar a obtenção do óleo por prensagem. Desta forma, para o dendê, a etapa de secagem não é necessária na preparação, como para a maioria das outras oleaginosas. A fase de preparação se inicia com o recebimento dos CFF que, logo após

serem pesados, são despejados em uma moega que irá dosar os cachos em vagões destinados ao esterilizador. O esterilizador tem por finalidade desativar as enzimas que proporcionam um acréscimo de acidez no óleo, além de facilitar a ruptura da célula oleífera para extração. Ao saírem do esterilizador, os cachos passam em um debulhador para a separação do fruto do cacho. Os cachos vazios são retirados do processo para servirem de adubo. Os frutos são então direcionados ao digestor que é provido de aquecimento com vapor indireto e braços agitadores. A função principal desta etapa é romper o mesocarpo, quebrando as células oleosas, para facilitar a extração de óleo pela prensa. O tempo de digestão é de 30 minutos a uma temperatura de 90 a 100°C (MARZULLO, 2007).

Da prensa são extraídos o óleo cru e uma torta contendo fibras e nozes. As fibras, misturadas com as nozes, passam por um desfibradora para que ocorra a separação final entre a fibra e a noz. A fibra resulta do desfibrador pode ser utilizada como combustível na caldeira ou como adubo orgânico. A noz é direcionada ao processo de extração de óleo de palmiste, que não será citado neste estudo por não ser considerada matéria prima para biodiesel devido ao seu alto valor comercial. A extração do óleo de palmiste gera uma torta com propriedades nutricionais que pode ser utilizada na indústria de ração animal (MARZULLO, 2007).

O óleo cru, proveniente da prensa, contém cerca de 53% de óleo, 7% de sólidos e 40% de fase aquosa. Este é então peneirado e passa por um ciclone de areia antes de ir para um tanque denominado de clarificador, que por decantação separa o óleo limpo da borra. Esta borra, por sua vez também contém óleo, água e impurezas que são separados em um decantador. O efluente líquido é direcionado ao fat pit (onde é novamente decantado), a borra retorna para as peneiras e o óleo limpo ainda passa por um processo de centrifugação e secagem antes de ser armazenado como óleo bruto que será destinado à refinaria (AGROPALMA, 2010).

A principal função do refino do óleo de palma para a obtenção de biodiesel é a redução da acidez do óleo bruto de 3% à 0,03%. Esta redução de acidez é feita pela retirada dos ácidos graxos livres presentes no óleo através das operações de refino: Degomagem, Branqueamento e Desodorização. A etapa de refino posterior, denominada Cristalização Fracionada do óleo de palma não é necessária para a

produção de biodiesel e sim para a produção de produtos destinados para fins alimentícios. O refino do óleo de palma é feito fisicamente, onde a reação de neutralização é substituída pela destilação de ácidos graxos livres (MARZULLO, 2007).

2.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

No Estado do Pará, a indústria AGROPALMA S/A montou recentemente uma planta industrial (Fotografia 2) que produz biodiesel a partir do resíduo da desodorização do processo de refino do óleo bruto de dendê.

Fotografia 2 – Planta de Biodiesel da AGROPALMA S/A, Belém –PA



Fonte: <<http://www.agropalma.com.br/default.aspx?pagid=JMDLRPQO&navid=96>>. Data: 09 ago. 2010.

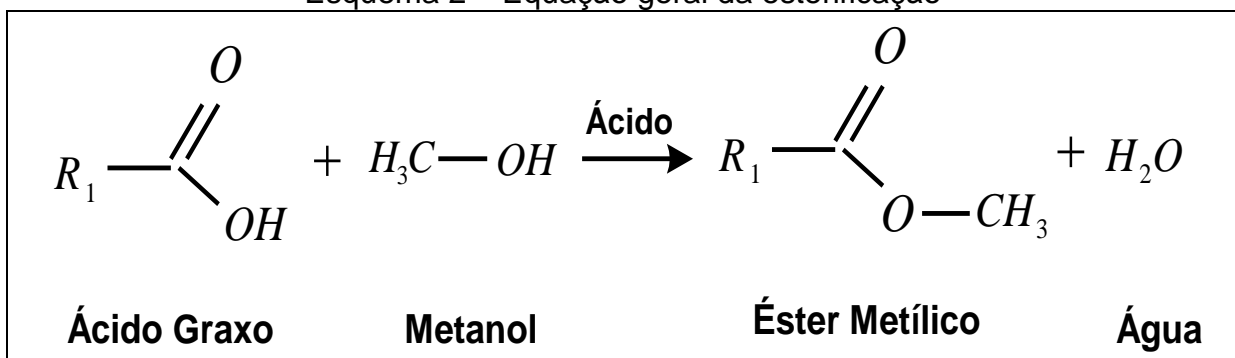
O Palmdiesel, como foi denominado o biodiesel da AGROPALMA S/A, foi desenvolvido em parceria com a Escola de Química da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro). Para obter o produto, são aproveitados cerca de 95% dos ácidos graxos retirados do óleo de palma no processo de refino, um processo considerado sustentável (AGROPALMA, 2010).

O processo de produção de biodiesel da AGROPALMA é obtido pela esterificação direta de ácidos graxos utilizando catalisador ácido heterogêneo de nióbio, utilizando rota metílica.

2.4.1 Reação de Esterificação

Para a produção de biodiesel, a reação de esterificação (Esquema 2) utiliza como matéria-prima, ácido graxo livre, ao invés de triglicerídeos o que difere da transesterificação, e álcool na presença de um catalisador ácido, desse modo evitam-se a formação de sabão e a produção de glicerina (MATOS *et al*, 2007).

Esquema 2 – Equação geral da esterificação



Fonte: MATOS *et al*, 2007.

Esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Essa reação, em temperatura ambiente é lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. Este ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster) (ARAUJO, CARVALHO e SOUSA, 2010).

A esterificação pode ocorrer sem adição de catalisadores, porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas da reação (LIU, LOTERO e GOODWIN, 2006).

2.4.2 Análises Físico-Químicas

No Brasil, o biodiesel é regulamentado, pela Resolução ANP 42/2004. A determinação das características físico-químicas é feita conforme as normas nacionais da NBR e da ABNT, e das normas internacionais da ASTM, da ISO, e do CEN. A Tabela 1 apresenta a especificação do biodiesel B100.

Tabela 1 - Especificação do Biodiesel (B-100)

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 – 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de Fulgor, mín. (3)	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN ISO 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, Max	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Glicerol Livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol Total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

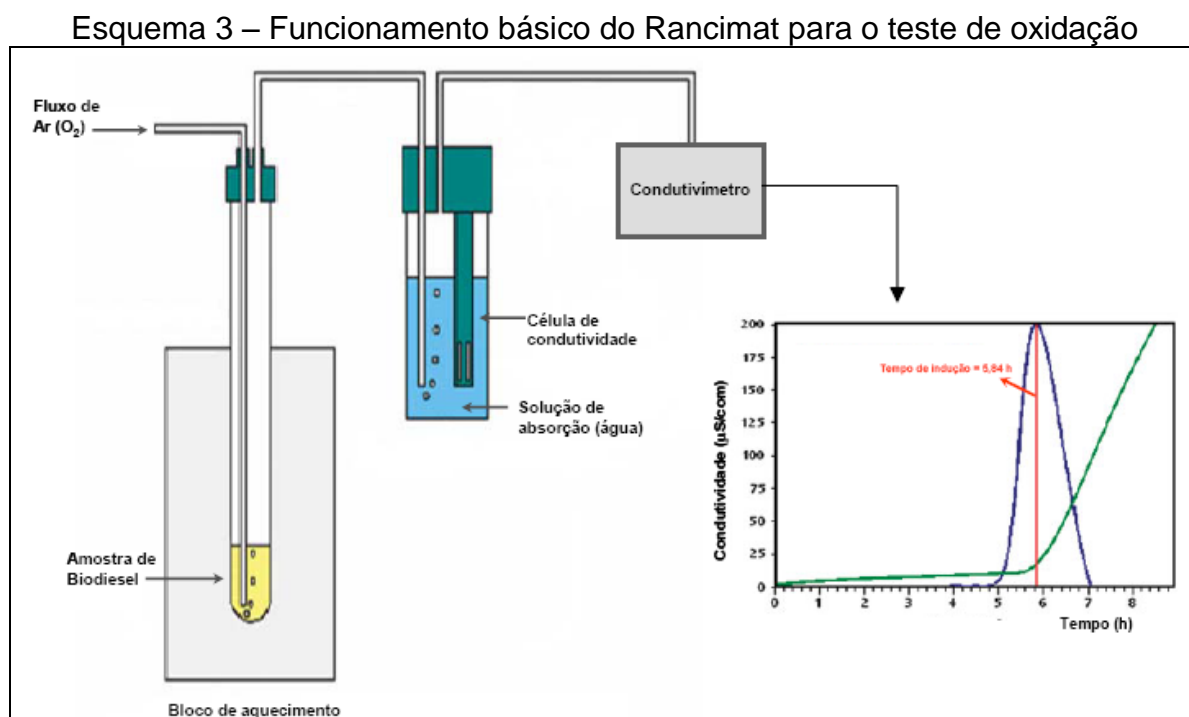
Fonte: ANP, 2008a.

2.4.3 Estabilidade Oxidativa

O biodiesel por ser um combustível derivado de óleos e gorduras também está sujeito a oxidação. Tais fatores como o tempo de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e peróxidos podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade do biodiesel.

Como o biodiesel pode ser obtido de várias matrizes oleaginosas, o conhecimento sobre a estabilidade oxidativa é importante para estabelecer condições adequadas de armazenamento e transporte para o produto (SANTOS, 2008).

Esse método de estabilidade consiste em uma oxidação acelerada em que a amostra é exposta a uma vazão constante de ar (10 l/h) à 110 °C por um período mínimo de 6 horas (Esquema 3).



Fonte: SANTOS, 2008.

A formação de compostos de oxidação é intensificada nessas condições. Os gases formados são carregados para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade é continuamente monitorada. O início do processo de propagação da reação de oxidação ocorre quando é observado um súbito incremento da

condutividade denominado de ponto PI. A partir desse ponto a taxa de oxidação aumenta rapidamente (BARRETO, 2009). Os produtos voláteis da reação, os quais estavam difundidos no ar, foram coletados em água destilada e determinados pela mudança na condutividade elétrica desta. Tais compostos foram expressos através de uma curva na qual o período de indução pode ser calculado pela intersecção de duas linhas: a tangente de inclinação e a outra tangente nivelada à curva.

A limpeza dos frascos utilizados no Rancimat (modelo 617) é essencial para a obtenção de resultados confiáveis e seguros, uma vez que traços de gorduras oxidadas ou de metais podem ter efeito prejudicial no período da indução (SANTOS, 2008).

O grande inconveniente na determinação da estabilidade oxidativa utilizando este método está no tempo de análise. Este varia, dependendo do tipo de óleo que está sendo analisado, uma vez que a análise só termina quando a condutância na célula de medida alcança valores de $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (BARRETO, 2009).

2.5 AÇOS INOXIDÁVEIS

O aço inoxidável tem um importante papel na cadeia produtiva do biodiesel, principalmente no que diz respeito ao armazenamento. A célula eletroquímica utilizada nesse trabalho e que será descrita posteriormente no Capítulo 3.6, utilizou eletrodos de trabalho confeccionados em aço inoxidável, tornando imperioso uma discussão a respeito desse material.

Os aços inoxidáveis ocupam um papel importante entre as ligas metálicas que possuem elevada resistência à corrosão, assim como, as suas boas propriedades mecânicas, tornando-os de grande aplicabilidade em situações onde há necessidade de se manter a integridade física dos equipamentos em meios de alta agressividade, fato esse muito comum nas indústrias químicas de uma maneira geral (AÇO, 2010).

Por suas características como alta resistência: mecânica, à corrosão, à oxidação, rigidez, durabilidade, neutralidade (difícilmente reage com materiais com os quais entra em contato), além de apresentar resistência a altas temperaturas (ideal para ser utilizado para cozimento nas indústrias alimentícias), o que o torna útil no armazenamento de substâncias perigosas. Os fabricantes de aço inoxidável abastecem

diversas indústrias, incluindo o setor de alimentos e bebidas, agricultura, indústrias químicas, farmacêutica, de gestão de águas residuais de esgoto, entre outras.

2.5.1 Influência dos Elementos de Liga

É possível afirmar que o desenvolvimento dessa liga metálica foi um importante acontecimento na ciência dos materiais. Apesar das excelentes características de resistência à corrosão apresentada pelo aço, são constatados, na prática, inúmeros problemas de falhas em equipamentos industriais devido a problemas de corrosão.

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro com um mínimo de 10,5% de cromo, apresentando boa resistência à corrosão, quando comparados com outras ligas. Quando expostos ao ar ou água, espontaneamente é formada uma camada de óxidos com os elementos de liga, fina e estável (CALLISTER, 1991).

Segundo Sedriks (1996), elementos são adicionados às ligas com propósitos específicos, tais como:

- Titânio (Ti) e Nióbio (Nb) para atuarem como estabilizadores e para reduzir a corrosão intergranular.
- Níquel (Ni) é adicionado para melhorar a resistência à corrosão generalizada e a resistência mecânica.
- Silício (Si) e o Molibdênio (Mo) são adicionados para aumentar a resistência à corrosão por pites.
- Cobre (Cu) é adicionado para melhorar a resistência em meios com ácidos redutores.

O cromo e o níquel então constituem os elementos primordiais dos aços inoxidáveis (GENTIL, 2007).

Atualmente os avanços na elaboração e produção dessas ligas metálicas produziram um amplo catálogo de produtos, apresentando diferentes composições químicas, gerados de acordo com as especificações exigidas para cada aplicação específica. Em relação à composição química, as características destes materiais podem ser definidas a partir da adição de determinados elementos de liga. Na Tabela 2 são apresentadas as influências dos elementos da liga, suas propriedades e aplicações.

Tabela 2 – Influência dos elementos de liga

Elemento de Liga	Influência na Estrutura	Influência nas Propriedades	Aplicações	Produtos
Níquel	Refina o grão, diminui a velocidade de transformação na estrutura do aço.	Aumento da resistência à tração. Alta ductilidade	Aço inoxidável Aço resistente a altas temperaturas	Peças para automóveis. Utensílios domésticos.
Manganês	Estabiliza os carbonetos. Ajuda a criar microestrutura dura por meio de têmpera. Diminui a velocidade de resfriamento	Aumento da resistência mecânica e temperabilidade da peça. Resistência ao choque.	Aço para construção mecânica	Peças para automóveis e peças para uso geral em engenharia mecânica
Cromo	Forma carbonetos. Acelera o crescimento dos grãos.	Aumento da resistência à corrosão e a oxidação. Aumento da resistência a altas temperaturas	Aços-ferramenta. Aços inoxidáveis	Produtos para indústria química. Talheres, válvulas e peças para fornos.
Molibdênio	Influência na estabilização do carboneto.	Alta dureza ao rubro. Aumento da resistência à tração e da temperabilidade.	Aços-ferramenta. Aços-cromo-níquel.	Ferramentas de corte.
Vanádio	Inibe o crescimento dos grãos. Forma carbonetos	Maior resistência mecânica, tenacidade e temperabilidade.	Aços cromo-vanádio	Ferramentas de corte.
Tungstênio	Forma carbonetos muito duros.	Aumento da dureza, da resistência a altas temperaturas.	Aços rápidos. Aços ferramentas.	Ferramentas de corte.
Cobalto	Forma carbonetos (fracamente) Desloca a curva TTT para esquerda.	Aumento da dureza e resistência à tração. Resistência à corrosão e à erosão.	Aços rápidos. Elementos de liga em aços magnéticos.	Lâminas de turbina de motores a jato.
Silício	Auxilia na desoxidação. Auxilia na grafitização. Aumenta a fluidez.	Aumento da resistência à oxidação em temperaturas elevadas. Melhora da temperabilidade e da resistência à tração.	Aços com alto teor de carbono. Aços para fundição em areia.	Peças fundidas.

Fonte: www.necesio.unifei.edu.br/arquivos/Elemento%20de%20Liga.doc

A combinação dos elementos de liga resulta na obtenção da resistência à corrosão e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis (SEDRICKS, 1996).

Denominada também de camada passiva, esse filme de óxido que protege a superfície, quando por qualquer motivo é destruído, o mesmo regenera-se de forma espontânea e rápida, mantendo ao aço inoxidável sua resistência à corrosão. O controle na adição dos elementos de liga assegura maior estabilidade da camada passiva e das propriedades físico-mecânicas.

2.5.2 Passivação do Cromo

Os aços inoxidáveis são resistentes à corrosão devido ao fenômeno da passividade. Os elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis reagem com muita facilidade com o meio ambiente. O cromo ajuda a formar um filme fino e aderente que protege o material de subseqüentes ataques corrosivos. Este filme é conhecido como filme passivo e é resultado da reação entre o material (aço inox) e o oxigênio, sempre presente no meio ambiente (a umidade do ar condensa sobre a superfície fria do metal) como mostra no Esquema 4.

Esquema 4 – Formação da camada passivadora no aço inoxidável



Fonte: BAROUX, LACOMBE e BERANGER, 1993.

O produto dessa reação é um oxi-hidróxido de cromo e ferro, sendo que na região mais próxima da superfície metálica predomina um óxido e na região mais próxima ao meio ambiente predomina um hidróxido. Com o decorrer do tempo a camada de óxido aumenta, não acontecendo o mesmo com a de hidróxido e, aparentemente, existe um enriquecimento do filme passivo.

2.6 CORROSÃO

A corrosão é um processo de deterioração do material que produz alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais. Sendo o produto da corrosão um elemento diferente do material original, a liga acaba perdendo suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, estética, etc. (CORROSÃO, 2010). Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo (GENTIL, 2007).

De acordo com Fontana (1986) praticamente todos os ambientes são corrosivos em algum grau. Alguns exemplos são: o ar e misturas; água doce, destilada, salina e mineral; a atmosfera rural, urbana e industrial; vapor e outros gases (amônia, dióxido de enxofre, gases combustíveis, etc.); ácidos minerais como sulfúrico, clorídrico e nítrico; ácidos orgânicos como o naftênico, acético e fórmico; solos; solventes; óleos vegetais e petróleo. Em geral os materiais inorgânicos são mais corrosivos que os orgânicos.

2.6.1 Tipos de Corrosão

No estudo dos processos corrosivos é muito importante conhecer os diferentes tipos de corrosão, que podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque, as suas diferentes causas e seus mecanismos. Deste modo, pode-se ter corrosão quanto à morfologia, às causas ou mecanismos, aos fatores mecânicos, ao meio corrosivo e à localização do ataque (GENTIL, 2007). A Tabela 3 mostra de forma resumida estas classificações dentro do estudo de processos corrosivos:

Tabela 3 - Classificação da corrosão e seus tipos

Formas de corrosão	Aparência, forma de ataque, causas e mecanismos.
Quanto à morfologia	Uniforme, por placas, alveolar, puntiforme (ou por pite), intergranular (ou intercrystalina ou transcrystalina), filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno da corda e empolamento pelo hidrogênio.
Quanto às causas ou mecanismos	Por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sobre tensão fraturante, em torno do cordão de solda, seletiva (gráfitica e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogênio).
Quanto aos fatores mecânicos	Sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão.
Quanto ao meio corrosivo	Atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos entre outros.
Quanto à localização do ataque	Por pite, uniforme, intergranular, transgranular, entre outros.

Fonte: GENTIL, 2007.

No estudo dos processos corrosivos, além de conhecer os diferentes tipos de corrosão, as variáveis dependentes do material metálico (composição química, presença de impurezas, processos de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais por soldas ou rebites, contato com

outros metais), meio corrosivo (composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos) e das condições operacionais devem ser conhecidas (GENTIL, 2007).

2.7 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

2.7.1 Definição de Impedância

A teoria da impedância eletroquímica é baseada na descrição de um circuito para resistir a corrente elétrica. A equação 1 representa a lei de Ohm, relacionando a resistência elétrica (R), corrente (I) e potencial elétrico (E) do circuito (BARD e FLAUKNER, 2001).

$$R = \frac{E}{I} \quad (1)$$

Os valores de potencial são medidos em volts (V), a corrente em ampéres (A) e a resistência em ohms (Ω). Enquanto esta é uma relação bem conhecida, seu uso é limitado a um único elemento de circuito – a resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades simplificadoras (GAMRY INSTRUMENTS, 2010):

- Segue a lei de Ohm em todos os níveis de corrente e tensão;
- Seu valor de resistência é independente da frequência;
- Os sinais de corrente e tensão através de um resistor estão em fase um com o outro (GAMRY INSTRUMENTS, 2010).

Em um circuito *ac*, sendo o mais utilizado no cotidiano, possuem comportamento mais complexos que o resistor ideal, portanto, não serão válidas estas propriedades simplificadoras. Neste caso, a medida da habilidade de um circuito de resistir à corrente elétrica é a impedância, a qual, analogamente à lei de Ohm, é dada pela equação 2.

$$E(t) = Z \cdot I(t) \quad (2)$$

sendo Z também medido em Ω .

Em um circuito *ac*, o potencial elétrico varia com o tempo (t) de acordo com a equação 3 (WOLYNEC, 2003).

$$E(t) = E_0 \text{ sen } \omega t \quad (3)$$

onde E_0 é a amplitude do sinal. A velocidade angular (ω), é definida pela equação 4.

$$\omega = 2\pi f \quad (4)$$

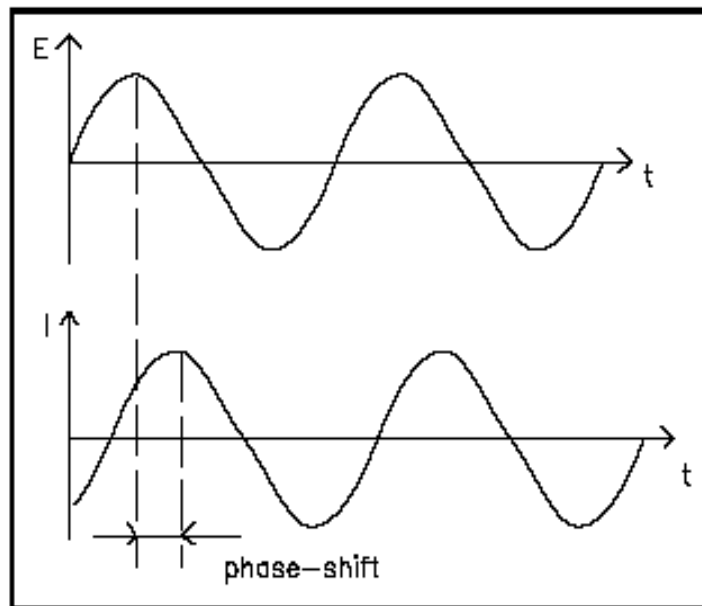
sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, expressa em Hertz.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação ocorre conforme a equação 5.

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (5)$$

onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase. O Gráfico 1 mostra claramente uma oscilação senoidal do potencial, onde há uma resposta de corrente também senoidal para a mesma frequência, porém diferentes em fase.

Gráfico 1 – Resposta senoidal de corrente a um potencial



Fonte: GAMRY INSTUMENTS, 2010.

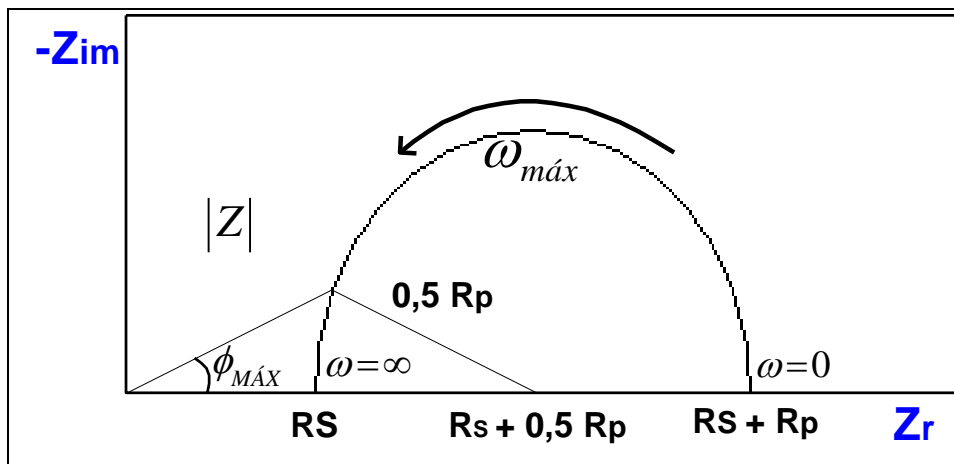
2.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

É uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características

elétricas da interface eletrodo/ solução, e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica (CARVALHO, ANDRADE e BUENO, 2006).

A representação gráfica dos resultados pela curva de Nyquist (Gráfico 3) permite a melhor visualização e análise dos resultados, nesta são plotados para cada excitação os valores das componentes real (Z_R) e imaginária ($-Z_I$) da impedância (WOLYNEC, 2003).

Gráfico 2 – Diagrama de Nyquist para uma típica célula simplificada de Randles



Fonte: WOLYNEC, 2003.

A análise do Diagrama de Nyquist (Gráfico 2) revela que a frequência tem seu máximo à esquerda no final do semicírculo ($\omega = \infty$), onde o intercepto com o eixo real (Z_R) fornece a resistência do eletrólito (R_Ω), também conhecido como resistência da solução (R_S), enquanto que o intercepto no valor de baixa frequência angular ($\omega = 0$) fornece a resistência de polarização (R_P), também conhecida como resistência de transferência de carga (R_{tc}), que representa as características da interface metal/solução, pois quanto maior a R_P menor é a corrosão do metal. Quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência de um filme na interface e melhor o efeito protetor da película. Neste diagrama os valores experimentais são plotados em um gráfico de $-Z_{IM}$ versus Z_R , de raio $0,5.R_P$, com centro do arco em $R_S + 0,5.R_P$ (WOLYNEC, 2003).

Em particular, a EIE é uma técnica excelente e já bem estabelecida para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, pelo menos

naquele necessário para que a medida seja realizada. Em outras palavras, é uma técnica de estado estacionário. A resposta da aplicação de um pequeno sinal ac , feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total (CARVALHO, ANDRADE e BUENO, 2006).

Em sistemas eletroquímicos a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), pode ser usada para fornecer informações sobre cinética e mecanismos de reação. Sua área de pesquisa envolve os fenômenos de corrosão, evolução de camadas protetoras, eletrodeposição, baterias e semicondutores.

A técnica usa pequenas amplitudes de excitação na faixa de 5 a 10 mV, causando uma mínima perturbação no sistema eletroquímico, reduzindo erros de medição. A técnica é utilizada para o estudo dos mecanismos dos dados sobre a capacitância dos eletrodos e cinética de transferência de cargas. Pode-se fazer medidas em solução de baixa condutividade onde técnicas com corrente contínua estão sujeitas a sérios erros no controle do potencial, fato não ocorrido na impedância, devido ao uso desta com uma compensação da resistência elétrica na célula eletroquímica.

Uma grande vantagem desta técnica é poder usar circuito elétrico para representar uma célula eletroquímica. Baseando-se que na interface em uma reação eletroquímica o comportamento é semelhante a um circuito eletrônico, consistindo basicamente de um resistor e um capacitor. Na prática pode-se relacionar uma curva de impedância obtida com um sistema eletroquímico através de um ou mais circuitos equivalentes, no qual pode ser verificado um modelo para o sistema estudado ou no mínimo decidir um modelo correto.

Vantagens do gráfico de Nyquist:

- O formato do gráfico facilita a visualização dos efeitos da resistência ôhmica ou resistência do eletrólito;
- A forma da curva (geralmente um semicírculo) não varia quando a resistência ôhmica muda, conseqüentemente, é possível comparar os resultados de dois experimentos separados que se diferenciam apenas na posição do eletrodo de referência;

- A curva enfatiza os componentes de um circuito em série.

Como desvantagens desta representação está primeiramente a omissão dos valores da frequência. Segundo, embora a resistência ôhmica e de polarização possam ser facilmente lidas diretamente no gráfico, a capacitância do eletrodo pode ser calculado somente após o valor da frequência seja conhecido. Por último, a escala às vezes dificulta a determinação dos componentes em série (BARD e FLAUKNER, 2001).

2.7.2.1 Análise de EIE por circuitos equivalentes

Uma das aplicações mais poderosas do uso dos espectros de impedância eletroquímica, como no caso da corrosão de um metal, é a associação desses fenômenos a circuitos elétricos equivalentes que através de programas de simulação permitem quantificar os elementos (BONORA, DEFLORIAN e FEDRIZZI, 1996).

O conhecimento da dependência de frequência na impedância em um processo de corrosão possibilita a determinação de um circuito elétrico equivalente adequado para descrever esse sistema eletroquímico. Tal circuito é tipicamente construído a partir de resistores e capacitores. O Quadro 1 mostra as funções de transferência para resistores, capacitores e indutores (KELLY *et al*, 2003, p. 133).

Equação de impedância	Componente do circuito
$z = R$	Resistor
$Z = \frac{-1}{j \cdot \omega \cdot L}$	Capacitor
$Z = j \cdot \omega \cdot L$	Indutor

Fonte: KELLY *et al*, 2003.

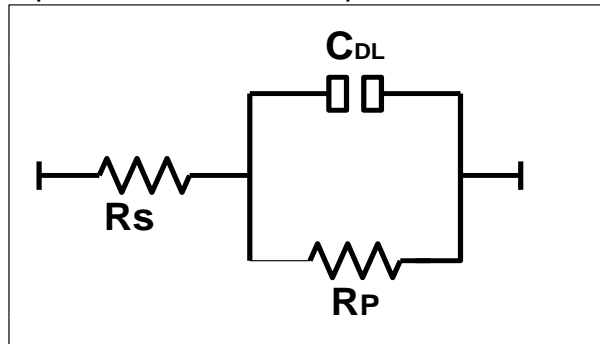
Nota-se que a impedância de um resistor é independente da frequência e não tem nenhum componente imaginário, enquanto a impedância de um indutor aumenta com o aumento da frequência. Indutores e capacitores têm apenas o componente

imaginário. A impedância de um capacitor é oposta ao de um indutor devido ao comportamento da frequência (GAMRY INSTRUMENTS, 2010).

2.7.2.2 Célula de Randles

A célula de Randles é representada pelo circuito mostrado no Esquema 5, no qual modela a impedância eletroquímica na interface e ajusta muitos sistemas químicos. A resistência R_s relaciona a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e o de referência. R_p ou R_{ct} é a resistência à polarização ou a resistência a transferência à carga para interface eletrodo e solução. C_{dl} é a capacitância da camada dupla na interface entre o metal e do eletrólito.

Esquema 5 - Circuito simplificado de Randles



Fonte: GAMRY INSTRUMENTS, 2010.

O valor de C_{DL} na célula de Randles pode ser determinado por, pelo menos, dois métodos pelo gráfico de Nyquist. O primeiro é através da frequência, $f_{Z_{im,max}}$, na qual o componente reativo alcança o valor máximo, $Z_{im,max}$, e é dado por $C_{dc} = 1/2\pi f_{Z_{im,max}} R_{tc}$.

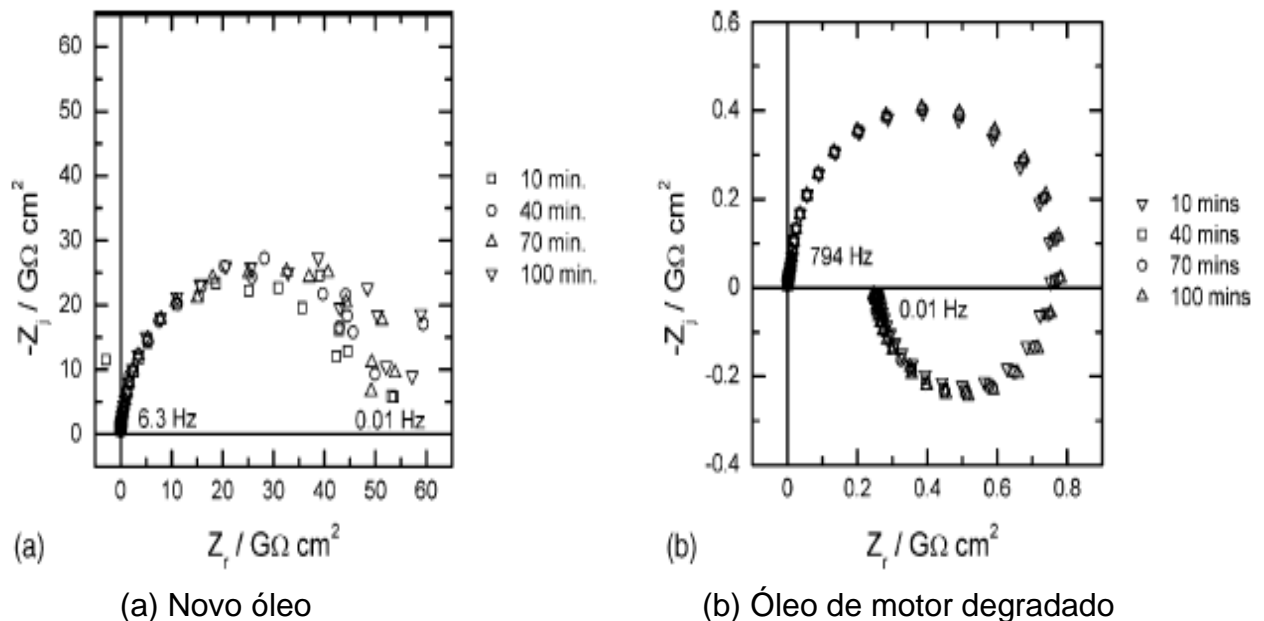
2.7.2.3 Utilização das Técnicas de EIE

A utilização de técnicas eletroquímicas em meios de elevada resistividade, como é o caso do biodiesel (através de análises no laboratório de corrosão o biodiesel de dendê apresentou baixa condutividade elétrica que é inversamente proporcional a

resistividade), além da sua alta complexidade da técnica devido às limitações das mesmas. Porém, é possível constatar na literatura alguns trabalhos a esse respeito.

ALLAHAR *et al* (2005) utilizaram a EIE para investigar o desempenho de óleos lubrificantes utilizados em turbinas de avião. Esses autores constataram que mudanças significativas são observadas quando comparam-se os diagramas de EIE (diagrama de Nyquist) com óleo novo e o outro após o mesmo ser utilizado nas turbinas (degradado). O objetivo deste trabalho foi explorar a sensibilidade na interface metal/óleo utilizando tempos característicos para diferenciar as respostas de impedância, representados no Gráfico 3.

Gráfico 3 – Diagramas de Nyquist retirada do artigo: “Impedance of steels in new and degraded ester based lubricating oil”



Fonte: ALLAHAR *et al*, 2005.

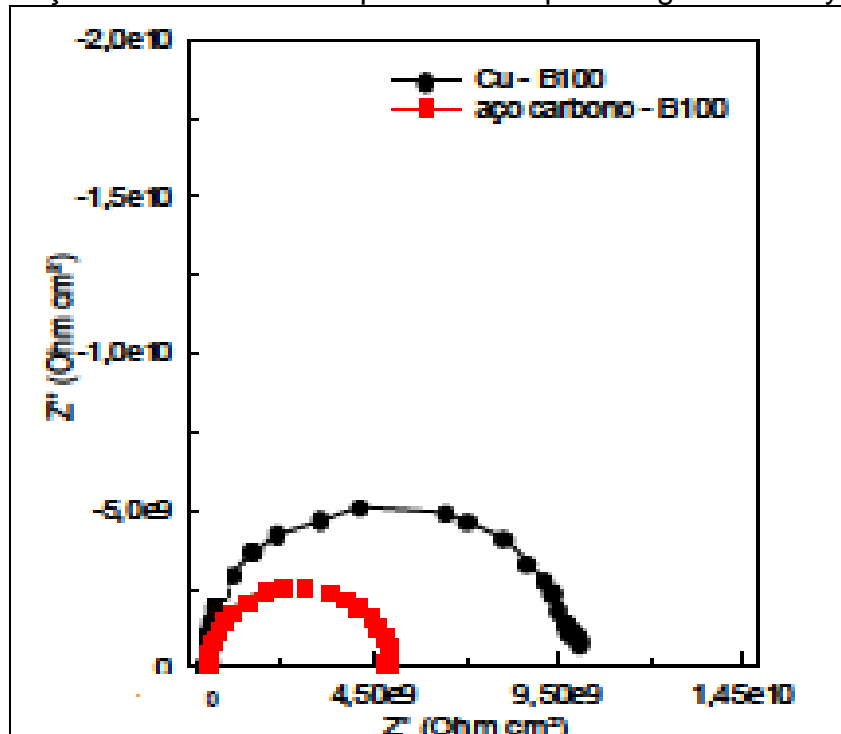
Estes resultados demonstram diferenças significativas no comportamento entre os óleos principalmente em relação ao tamanho e forma dos arcos capacitivos.

As técnicas eletroquímicas têm como objetivo o entendimento do processo de corrosão em aços inoxidáveis, por isso existem entre outros: testes de reativação potenciocinética, curvas de impedância eletroquímica, curvas de polarização, etc.

AQUINO e AOKI (2008) obtiveram resultados da caracterização eletroquímica por meio de EIE do aço-carbono e cobre em B100 comercial, onde mostram que o

cobre apresenta um valor de impedância maior que o aço-carbono que foi comprovado pelo valor um pouco maior de módulo de impedância em baixas frequências (Gráfico 4).

Gráfico 4 – Diagramas de impedância em meio de biodiesel B100 comercial para aço-carbono e cobre representados pelo diagrama de Nyquist



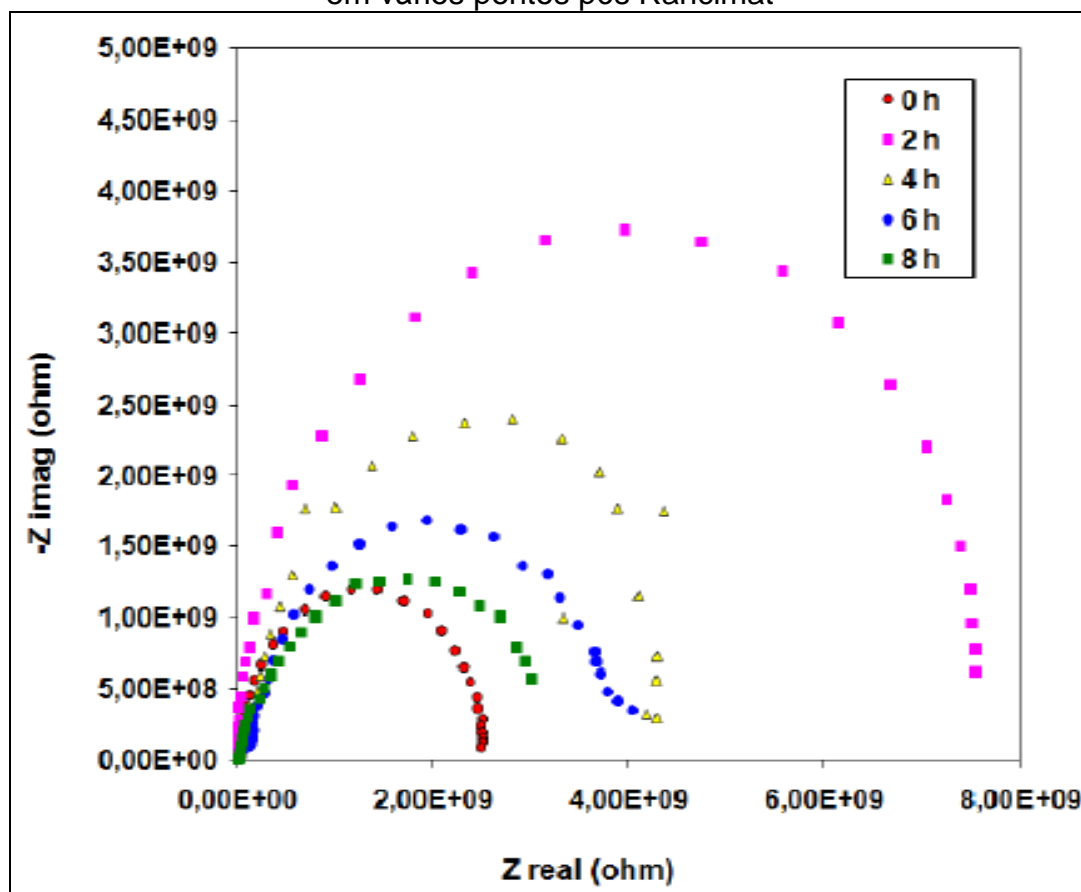
Fonte: AQUINO e AOKI, 2008.

Estes resultados dessa técnica em relação ao cobre imerso em biodiesel B100 tiveram a presença de uma camada de produtos de corrosão do cobre formados na região do ensaio eletroquímico que provocam um efeito protetor induzindo o aumento da impedância passando a idéia de maior resistência à corrosão do cobre (AQUINO e AOKI, 2008).

Outros trabalhos em relação a técnica de EIE foram desenvolvidos no LC/ITEC/UFGA, com publicações no XI Encontro dos Profissionais da Química 2010 (...) e o mais atual no IX COBEQ – IC 2011, cujo título foi “ESTUDO ELETROQUÍMICO DO BIODIESEL ATRAVÉS DE TÉCNICA DE IMPEDÂNCIA APÓS ANÁLISE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA”. Neste trabalho foram feitas análises em célula eletroquímica através de amostras de biodiesel pós Rancimat em diferentes tempos (pontos) com o objetivo de estudar o comportamento eletroquímico do óleo em

diferentes níveis de oxidação, conforme mostra o Gráfico 5. Para maior eficiência dos testes de impedância, as amostras que passaram pelo aparelho Rancimat, nos tempos pré-estabelecidos e foram rapidamente encaminhados em frascos escuros ao LC/ITEC/UFPA, onde foram feitos os ensaios de EIE na célula eletroquímica (GONÇALVES *et al*, 2011).

Gráfico 5 – Diagrama de Nyquist com os ensaios experimentais do biodiesel de dendê em vários pontos pós Rancimat



Fonte: GONÇALVES *et al*, 2011.

Analisando o gráfico é nítida a diferença de resistência de polarização entre os ensaios, sendo a curva do ponto zero (0 h) a que apresenta menor resistência de polarização, aproximadamente $2,7 \times 10^9$ ohm. E a curva de duas horas (ponto seguinte do ponto 0) a maior resistência de polarização, aproximadamente $7,7 \times 10^9$ ohm (GONÇALVES *et al*, 2011).

2.8 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A fluorescência de raios X (XRF – X-Ray Fluorescence) é uma técnica analítica multielementar para determinação da composição química de materiais em geral. Sólidos, pós e líquidos podem ser analisados, bem como espessura e composição de camadas, pós-depositados em filtros e plásticos (NEYVA, 2004).

Esta técnica é usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas. (ROQUE, 2010).

O método é rápido e não-destrutivo, a preparação de amostras é simples, a precisão é a exatidão são altas. As áreas de aplicação de FRX incluem cimentos, minérios e minerais, metais, óleos, plásticos e polímeros.

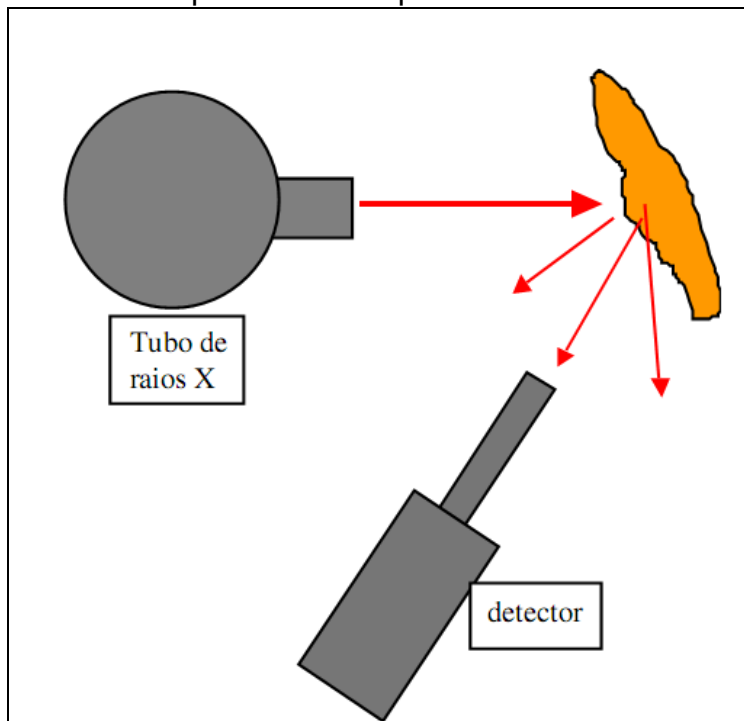
2.8.1 Análise por espectroscopia de fluorescência de raios X

As técnicas baseadas nos fenômenos de fluorescência consistem em excitar a amostra com uma radiação eletromagnética adequada, analisando assim o espectro de emissão originado devido à absorção de fótons. As transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não implicam uma mudança de spin do elétron, pelo qual a excitação cessa quase imediatamente ($< 10^{-5}$ s).

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica empregada normalmente quando se quer conhecer com rapidez a composição elementar de uma substância. Mediante esta técnica é possível determinar os elementos da tabela periódica compreendidos entre o flúor e o urânio em amostras sólidas e em líquidos. Além disso, com padrões adequados é possível fazer análises quantitativas (ROQUE, 2010).

A excitação da amostra é obtida por um feixe de raios X criado por um tubo de raios X, e a detecção é feita por um detector de raios X, como se mostra no Esquema 6.

Esquema 6 - Princípio da análise por fluorescência de raios X



Fonte: ROQUE, 2010.

O tempo de análise depende do número de elementos, teores e exatidão requerida, variando então de poucos segundos a 30 minutos por amostra. A faixa de concentração que pode ser coberta varia de ppm (ppb em alguns casos) a 100%, podendo-se dizer que, de modo geral, elementos de maior número atômico têm melhor detecção (RATTI, 2008).

Especificamente na petroquímica, a FRX é usada para a caracterização química de derivados do petróleo como coque, óleos combustíveis (Ni, Fe, V, Na, como elementos fundamentais), óleos lubrificantes, catalisadores, hidrocarbonetos em geral (RATTI, 2008).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os equipamentos necessários para a realização do procedimento experimental deste trabalho de pesquisa foram disponibilizados pela Universidade Federal do Pará nos: Laboratório de Corrosão da Faculdade de Engenharia Química – LC, Laboratório de Raios – X do Instituto de Geociências, Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC) do Instituto de Ciências Exatas e Naturais responsável pela análise e controle de qualidade dos combustíveis no Estado do Pará.

3.1 AMOSTRAS DE BIODIESEL

As amostras de biodiesel de dendê (*Elaeais guineensis*) em estudo foram cedidas 2L pelo grupo AGROPALMA S/A, situada em Belém, Pará.

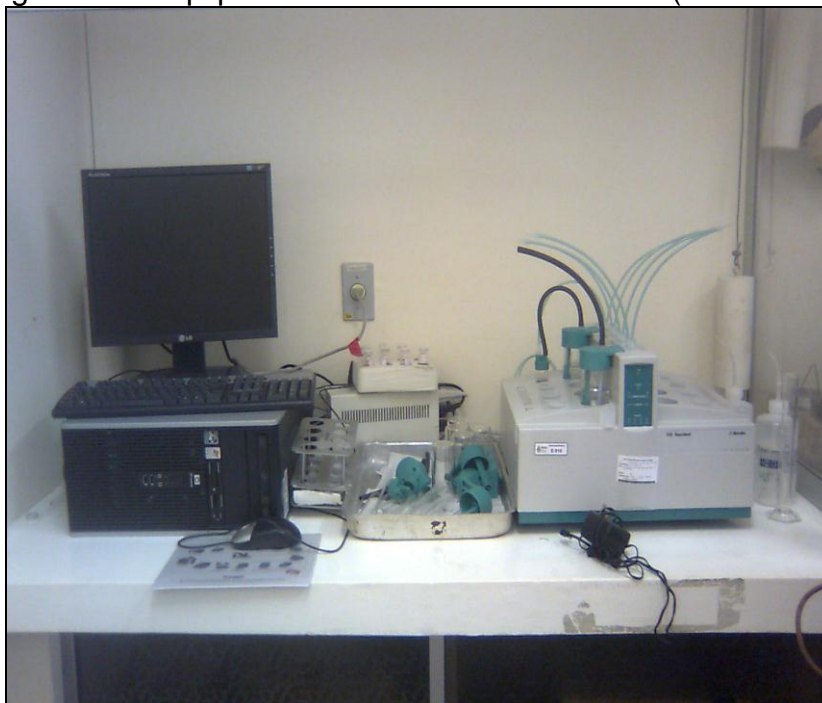
3.2 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOCOMBUSTÍVEL

As análises físico-químicas foram conduzidas segundo metodologias recomendadas pela ANP (Resolução nº 7, de 19 de março de 2008) quanto aos teores de ponto de fulgor, água e sedimentos, viscosidade cinemática a 40°C, cinzas sulfatadas, corrosividade ao cobre, ponto de entupimento de filtro a frio, resíduo de carbono, índice de acidez, aspecto visual a 25°C, massa específica a 20°C e cromatografia gasosa.

3.3 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel de dendê (*Elaeais guineensis*), foram realizadas análises no equipamento Rancimat modelo 617 (Fotografia 3), à temperatura de 110°C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h. Os 3 g de amostras utilizados foram pesados nos frascos do Rancimat e colocada em um tubo de 50mL, adicionou-se 50mL de água destilada em becks de acordo com o número de amostras. Os tubos com as amostras, bem como os becks com água destilada foram acoplados ao equipamento pré programado à temperatura (110°C).

Fotografia 3 – Equipamento Rancimat modelo 617 (LAPAC/UFPA)



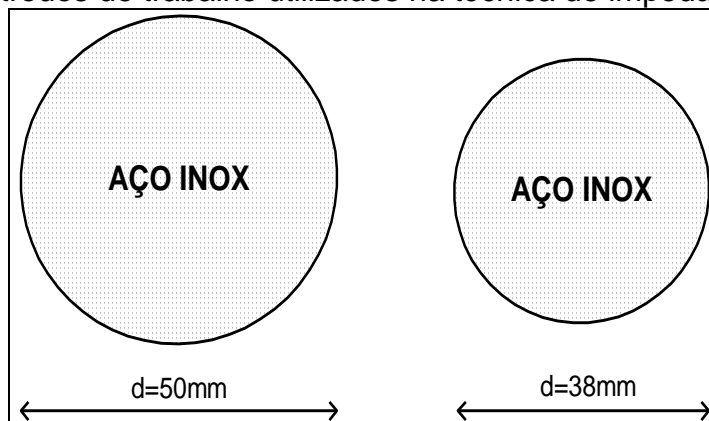
Fonte: O AUTOR, 2011.

A limpeza dos frascos utilizados no Rancimat é essencial para a obtenção de resultados confiáveis e seguros, uma vez que traços de gorduras oxidadas ou de metais podem ter efeito prejudicial no período da indução (FERRARI e SOUZA, 2009).

3.4 CONFECÇÃO E ANÁLISE DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados no LC/ITEC/UFPA em aço inoxidável em formato de disco com 50 e 38 mm, mostrado no Esquema 7, estes sofreram o tratamento superficial utilizando lixas de 200, 150 e 80 mesh, após foi realizado o processo de limpeza e desinfecção da superfície, utilizando solvente (hexano) com auxílio de algodão para evitar manchas no material metálico.

Esquema 7 – Eletrodos de trabalho utilizados na técnica de impedância eletroquímica



Fonte: MARQUES, 2008.

3.4.1 Análise da composição do aço inox através de fluorescência de raios X (FRX)

Este procedimento está relacionado na análise dos eletrodos de trabalho, a fim de determinar o tipo de aço inoxidável utilizados na técnica de impedância eletroquímica.

As determinações foram feitas no programa IQ+ SemiQuant, por fluorescência de raios X em disco de vidro para elementos maiores, utilizando o espectrômetro sequencial **Axios Minerals**, tubo de raios-x cerâmico anodo de Rh de 2,4 kW, PANalytical (Fotografia 4).

Fotografia 4 – Aparelho de fluorescência de raios X do laboratório de Raios – X do Instituto de Geociências/UFPA



Fonte: O AUTOR, 2011.

A aquisição de dados foi feita com o software *Super Q Manager*, e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%.

3.5 ANÁLISE DA ESTRUTURA DOS ELETRODOS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO

O estéreo microscópio óptico eletrônico da Olympus Modelo SZ2-ILST (Fotografia 5) provido de sistema de aquisição de fotos digitalizadas para visualizar a estrutura dos eletrodos de trabalho após o processo de tratamento superficial, para posteriormente ser realizada a técnica de EIE.

Fotografia 5 – Estéreo microscópio da Olympus – Lupa do LC/ ITEC/ UFPA

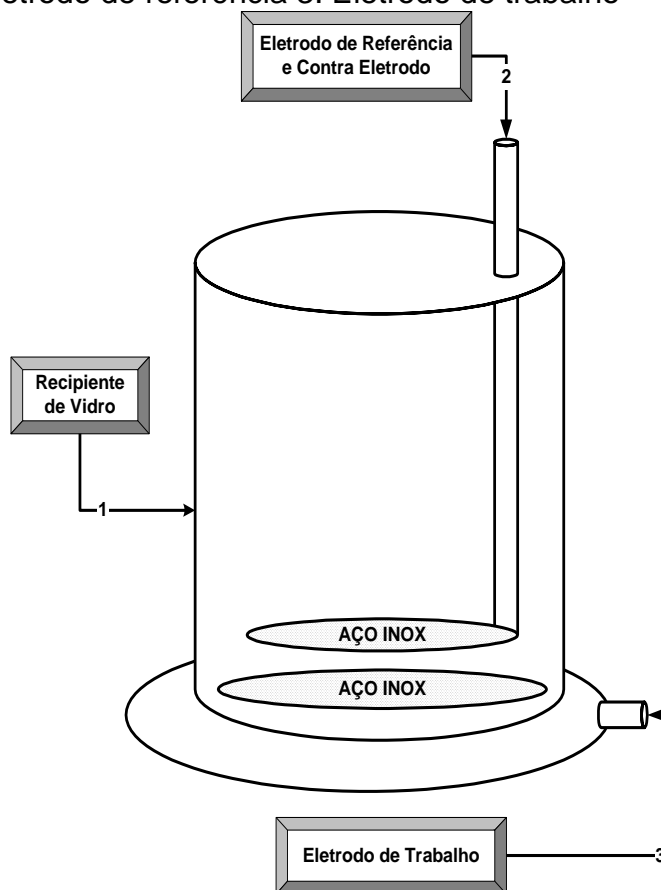


Fonte: O AUTOR, 2011.

3.6 SISTEMA ELETROQUÍMICO

O sistema de testes eletroquímicos foi constituído de uma cuba cilíndrica de vidro, com tampa de teflon contendo um orifício na parte superior e um orifício na parte inferior (para serem inseridos os eletrodos), com capacidade de 150 mL chamada de célula eletroquímica. O Esquema 8 é uma representação da configuração do sistema.

Esquema 8 – Configuração da célula eletroquímica. 1. Recipiente de vidro (150mL) 2. Contra eletrodo e eletrodo de referência 3. Eletrodo de trabalho



Fonte: MARQUES, 2008.

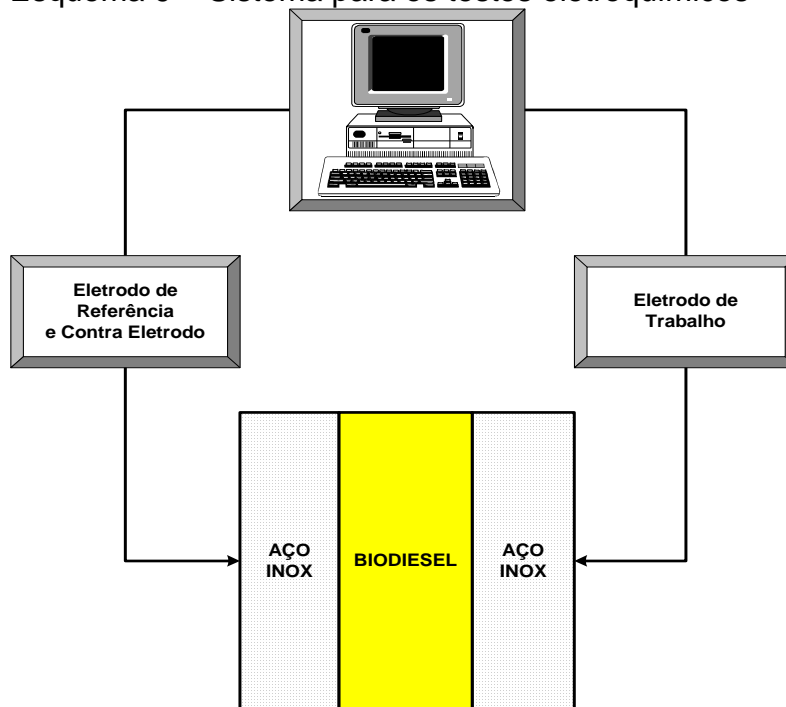
Utilizando um micro-eletrodo, o eletrodo de trabalho (disco em aço inoxidável) de menor área passou por um processo de soldagem na haste de metal na parte superior (ponto 2) servindo como contra eletrodo, e de maior área foi acoplada na parte inferior da célula (ponto 3).

Na célula observada no Esquema 8 foram inseridos dois eletrodos na parte superior: contra eletrodo e eletrodo de referência, para aumentar a superfície de contato, e um eletrodo de trabalho na parte inferior da célula, onde foi mantida uma distância fixa de 0,5mm entre ambos para não interferir nos resultados experimentais. No intervalo de cada teste foram realizados processo de limpeza e desinfecção para evitar possíveis erros, utilizando solvente (hexano) com auxílio de algodão.

Utilizou-se o Potenciostato/Galvanostato, modelo PC3/750 marca Gamry Instruments, INC conectado a um microcomputador para realizar a leitura dos testes da

aplicação de simulação em analisador Gamry Echem Analyst versão 1.21 segundo o Esquema 9 que mostra o sistema para os testes eletroquímicos para amostras de biodiesel de dendê, permitindo a aquisição dos dados experimentais.

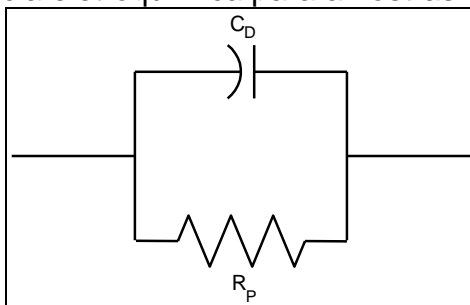
Esquema 9 – Sistema para os testes eletroquímicos



Fonte: MARQUES, 2008.

O tratamento dos dados experimentais foi realizado através da aplicação de simulação em analisador Gamry Echem Analyst versão 1.21 da Gamry Instruments. Nesse procedimento foi utilizado um circuito equivalente montado para as amostras de biodiesel representado no Esquema 10 para realização dos ensaios.

Esquema 10 – Representação esquemática com circuito elétrico utilizado na simulação dos diagramas de impedância eletroquímica para amostras de biodiesel

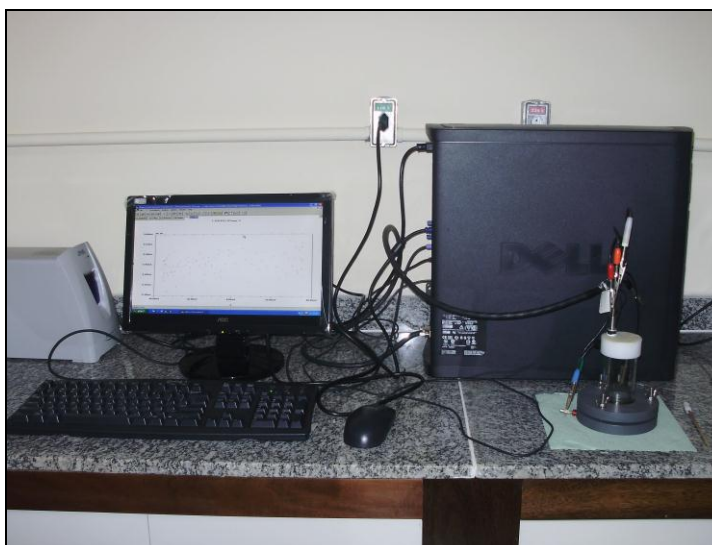


Fonte: O AUTOR, 2011.

3.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados em triplicata, a fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados. A faixa de frequência trabalhada foi de 1000 a 0,01 Hz. A Fotografia 6 permite melhor visualização no sistema eletroquímico utilizado para os testes de EIE com biodiesel de dendê.

Fotografia 6 – Sistema eletroquímico utilizado para as amostras de biodiesel de dendê no LC/ITEC/UFPA



Fonte: O AUTOR, 2011.

Com o auxílio dos eletrodos na parte superior e inferior, os resultados foram significativos na determinação dos diagramas de impedância eletroquímica para as amostras de biodiesel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE DENDÊ

Os resultados referentes a caracterização físico-química do biodiesel de dendê são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Análises físico-químicas da amostra de biodiesel da AGROPALMA realizada no LAPAC/UFPA

PROPRIEDADE	UNIDADE	LIMITE (ANP)	RESULTADO
Aspecto a 25°C	----	LII	LII
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 – 900	871,9
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0	3,674
Águas e Sedimentos, máx.	% vol	0,050	0
Ponto de Fulgor, mín.	°C	100,0	160
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	1,1144
Resíduo de Carbono, máx.	% massa	0,050	0,01586
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C, máx.	----	1	1a
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.	° C	19	12,0
Teor de Éster, mín.	% massa	96,5	96,46
Glicerol Livre, máx.	% massa	0,02	0,1201
Glicerol Total, máx.	% massa	0,25	0,27
Monoacilglicerol	% massa	Anotar	0,5201
Diacilglicerol	% massa	Anotar	0,0501
Triacilglicerol	% massa	Anotar	0,0794
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,19
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	h	6	14,83
Cinzas Sulfatadas, máx.	%	0,020	0,01

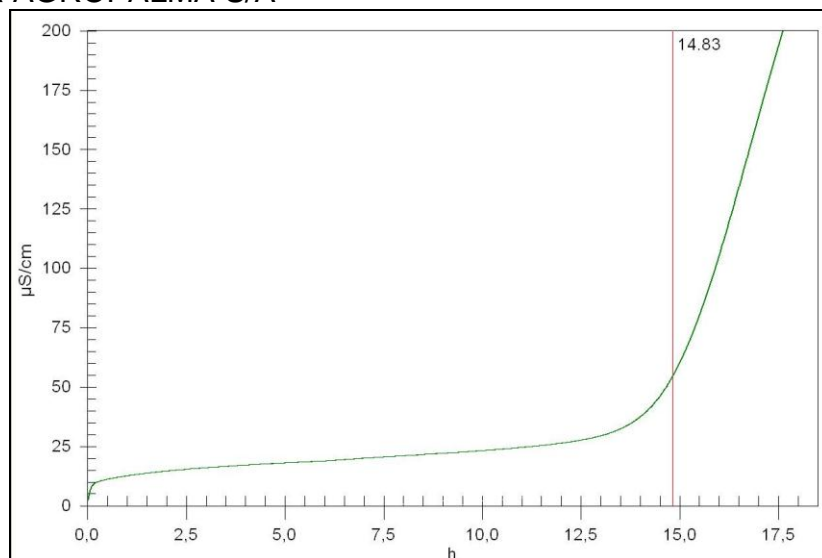
Fonte: O AUTOR, 2011.

Pelos resultados dos ensaios realizados com o biodiesel de óleo de dendê pôde-se verificar que os parâmetros ponto de fulgor; viscosidade cinemática a 40 °C; teor de enxofre; corrosividade ao cobre; ponto de entupimento do filtro a frio; resíduo de carbono; índice de acidez; massa específica; índice de iodo, bem como o teor de fósforo estão dentro das especificações estabelecidas pela ANP para a comercialização do produto.

4.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA

O estudo da estabilidade oxidativa é de fundamental importância para a avaliação da qualidade de óleos, gorduras e biodiesel. Especificamente para o biodiesel o grau de oxidação, que é originado principalmente pelas condições de armazenamento, irá influenciar na qualidade. A ANP, na Resolução ANP 42 de 24/11/2004, apresenta norma de caracterização da estabilidade do biodiesel, segundo a metodologia EN 14112, que para o biodiesel B100 deve ser de 6 horas a 110°C. Observa-se que o tempo de indução para o biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A foi de 14,83 horas (Gráfico 6), indicando que o mesmo encontra-se dentro do padrão estabelecida pela Resolução ANP N°. 042/2004 de 6 horas.

Gráfico 6 – Estabilidade Oxidativa da amostra de biodiesel de Dendê (*Elaeais guineensis*) da AGROPALMA S/A



Fonte: O AUTOR, 2011.

4.3 ANÁLISE DO ELETRODO DE TRABALHO

A técnica Fluorescência de Raios X (FRX) permitiu a análise do eletrodo de trabalho utilizado na técnica de impedância eletroquímica. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é devido à formação espontânea de um filme fino, aderente e quimicamente estável sobre a superfície metálica.

O cromo presente na liga oxida-se em contato com o oxigênio do ar, formando uma película de óxido de cromo – Cr_2O_3 (Tabela 5). Além do cromo, o ferro também está presente na película, assim, o filme contém uma mistura de óxidos e hidróxidos de ferro (presente nas camadas mais externas – interface filme/eletrólito) e de cromo (presente nas camadas mais internas – interface metal/filme). Essa película é chamada de camada passiva e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos.

Tabela 5 - Análise semiquantitativa do disco de metal óxidos

Composto (Nome)	Concentração (%)
Al_2O_3	0,09
Cr_2O_3	19,63
CuO	0,33
Fe_2O_3	70,19
MnO	1,41
MoO_3	0,24
NiO	7,19
P_2O_5	0,06
SO_3	0,03
SiO_2	0,74
V_2O_5	0,09

Fonte: O AUTOR, 2011.

Na Tabela 6 pode ser observado que a placa de aço inoxidável apresenta altos teores de níquel, classificando-o como aço inoxidável austenítico que são considerados como sendo os mais resistentes à corrosão em meios ambientes de atmosfera industrial ou de meios ácidos.

Tabela 6 – Composição e concentração do disco de metal

Composto (Nome)	Concentração (%)
Al	0,05
Cr	13,43
Cu	0,26
Fe	49,09
Mn	1,09
Mo	0,16
Ni	5,65
O	29,83
P	0,02
S	0,01
Si	0,35
V	0,05

Fonte: O AUTOR, 2011.

A Fotografia 7 mostra a superfície da placa metálica (eletrodo de trabalho) com zoom de 1.2, os mesmos sofreram tratamento superficial, com a finalidade de se obter superfícies mais reprodutíveis (livres de incrustações).

Fotografia 7 – Eletrodo de trabalho após o processo de polimento (Microscópio do LC)



Fonte: O AUTOR, 2011.

Foram realizados ensaios de EIE com as placas de aço inoxidáveis polidas (lixadas), uma vez que o preparo de superfícies é um fator importante quando se utiliza a técnica de impedância eletroquímica, pois a resposta é em função da área exposta.

4.4 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

4.4.1 Ensaio com amostras de biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*) da AGROPALMA S/A

Para esta análise em célula eletroquímica utilizou-se amostras de biodiesel em diferentes tempos (pontos) com o objetivo de estudar o comportamento eletroquímico do óleo em diferentes níveis de oxidação.

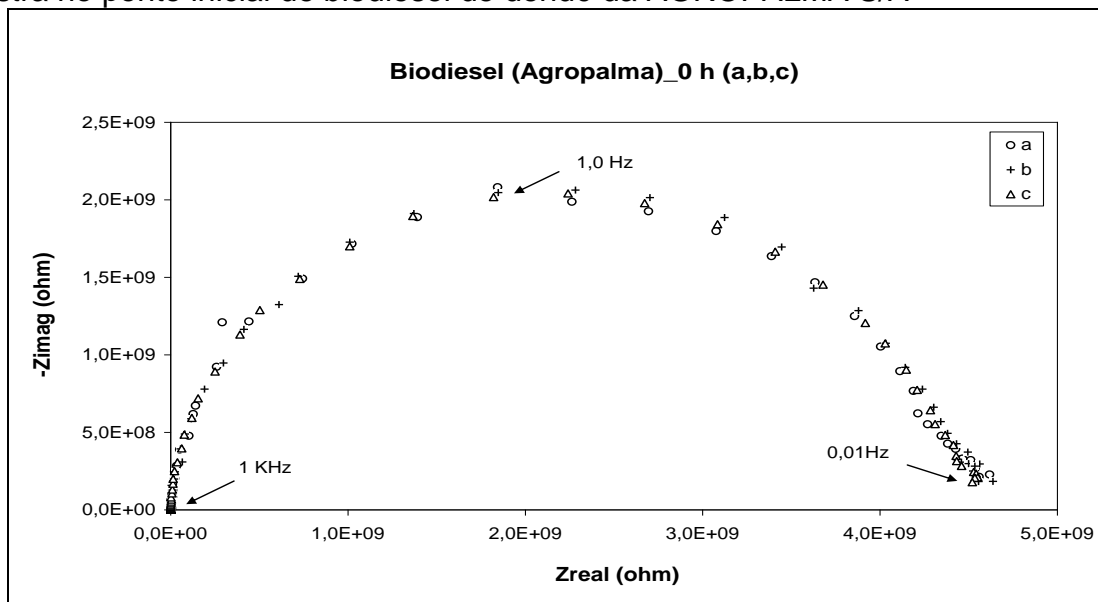
A região de frequência trabalhada foram de 1 KHz a 0,01 Hz, um arco capacitivo distorcido em relação a um semi-círculo é observado em todos os diagramas e um máximo de 1,0Hz. A aplicação da referida técnica eletroquímica em meios de elevada resistividade como o biodiesel é complexa e requer cuidados especiais, como a utilização de dois eletrodos em aço inoxidável. Observa-se um elevado valor das impedâncias real e imaginária obtidas, em torno de 10^9 Ohm.

Inicialmente, estas amostras foram protegidas do calor, frio e exposição de luz ambiente (lâmpadas fluorescentes do LC), estes cuidados têm como finalidade de proteger contra possíveis oxidações antes de serem realizados em ensaios experimentais na célula eletroquímica.

4.4.1.1 Ensaio experimentais

O Gráfico 7 apresenta os ensaios experimentais da amostra no ponto inicial realizados em triplicatas, foram adicionados 5mL da amostra na célula eletroquímica para serem plotados os dados do diagrama de Nyquist. Em cada ensaio, foram realizadas limpeza e desinfecção com auxílio de solvente (hexano) na célula eletroquímica, com intuito de evitar possíveis erros nas trocas das amostras que possam interferir diretamente nos resultados.

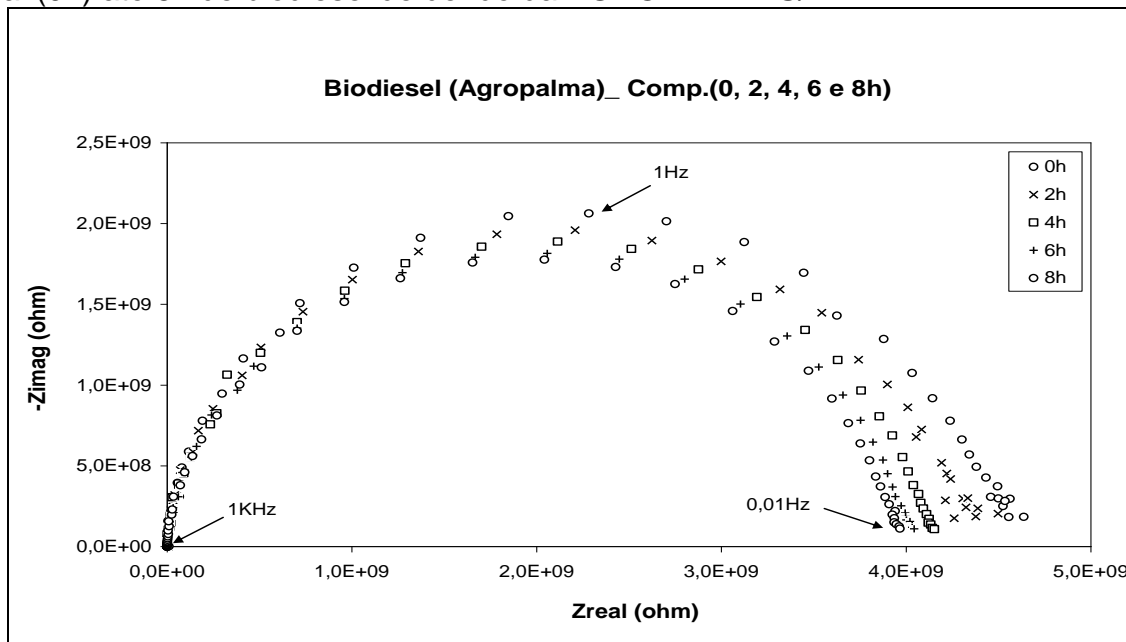
Gráfico 7 – Diagrama de Nyquist para os ensaios experimentais em triplicatas para amostra no ponto inicial de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



Fonte: O AUTOR, 2011.

Mudanças nos diagramas EIE com o tempo podem ser observados no Gráfico 8, objetivando facilitar a visualização do fenômeno.

Gráfico 8 – Diagrama de Nyquist para os ensaios experimentais para amostras do ponto inicial (0h) até 8h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A

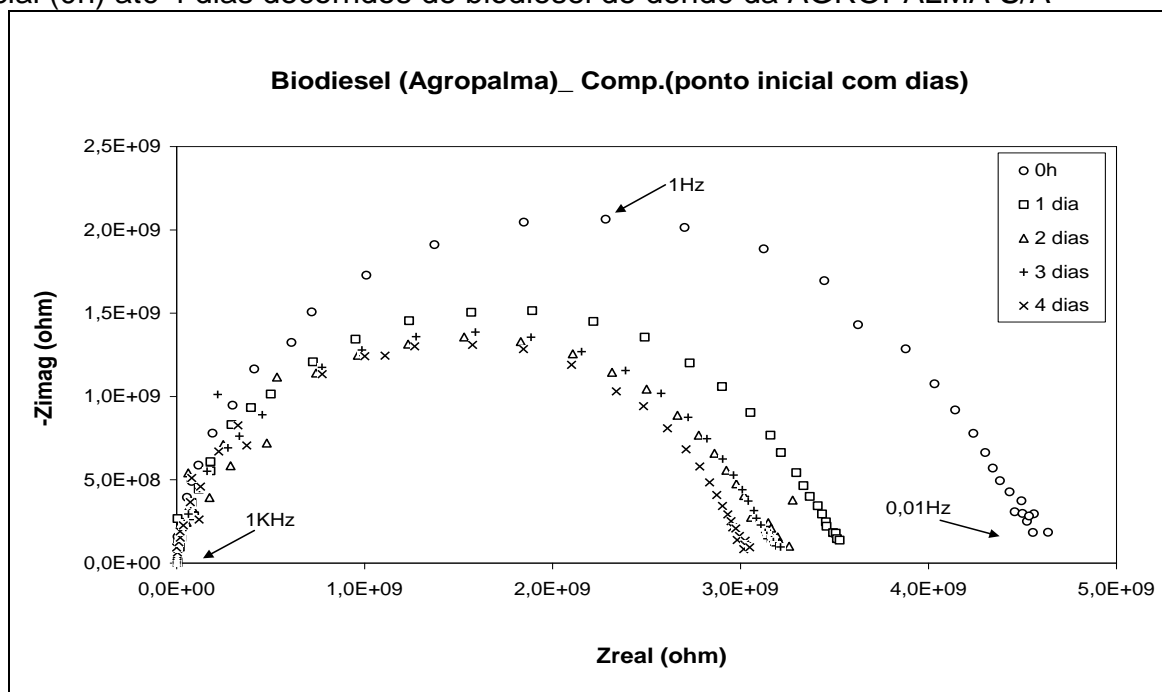


Fonte: O AUTOR, 2011.

O tempo de permanência do biodiesel de dendê no interior da célula eletroquímica a temperatura ambiente mostrou no diagrama de Nyquist do Gráfico 8, que o arco capacitivo descrito anteriormente diminui de tamanho sistematicamente com o aumento do intervalo de tempo. Porém, não é constatado mudanças forma dos diagramas de Nyquist e a freqüência máxima obtida é aproximadamente 1Hz, indicando que novos fenômenos não devem surgir na interface biodiesel/inox.

No Gráfico 9 fica bem nítida as mudanças na forma dos diagramas de Nyquist e a freqüência máxima obtida continua sendo aproximadamente 1Hz, no tempo máximo de 96 horas (4 dias).

Gráfico 9 – Diagrama de Nyquist para os ensaios experimentais para amostras do ponto inicial (0h) até 4 dias decorridos de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



Fonte: O AUTOR, 2011.

4.4.1.2 Simulação dos ensaios experimentais dos diagramas de EIE

Com o objetivo específico de se calcular o valor da resistência de polarização no diagrama de impedância eletroquímica determinado para os aços inoxidáveis em meio de biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*), foi utilizado um circuito elétrico

específico ilustrado no Esquema 9, juntamente com o programa computacional denominado como Gamry Echem Analyst versão 1.21, que utiliza o método matemático dos mínimos quadrados para determinar o melhor ajuste dos arcos capacitivos.

Os Gráficos E, F, G, H e I (Anexo I) representam as simulações dos dados experimentais dos Gráfico 8, estas análises dos diagramas de Nyquist são de fundamental importância, pois através dessas simulações iremos investigar a variação da resistência de polarização.

A Tabela 7 apresenta os resultados da resistência de polarização, calculados através dos resultados das simulações (Anexo I: Gráficos E até N), confirmando que há pequenas mudanças das amostras com mesma com variação do tempo de degradação.

Tabela 7 – Valores da resistência de polarização das amostras de biodiesel da AGROPALMA S/A em diversas variações de tempo de degradação

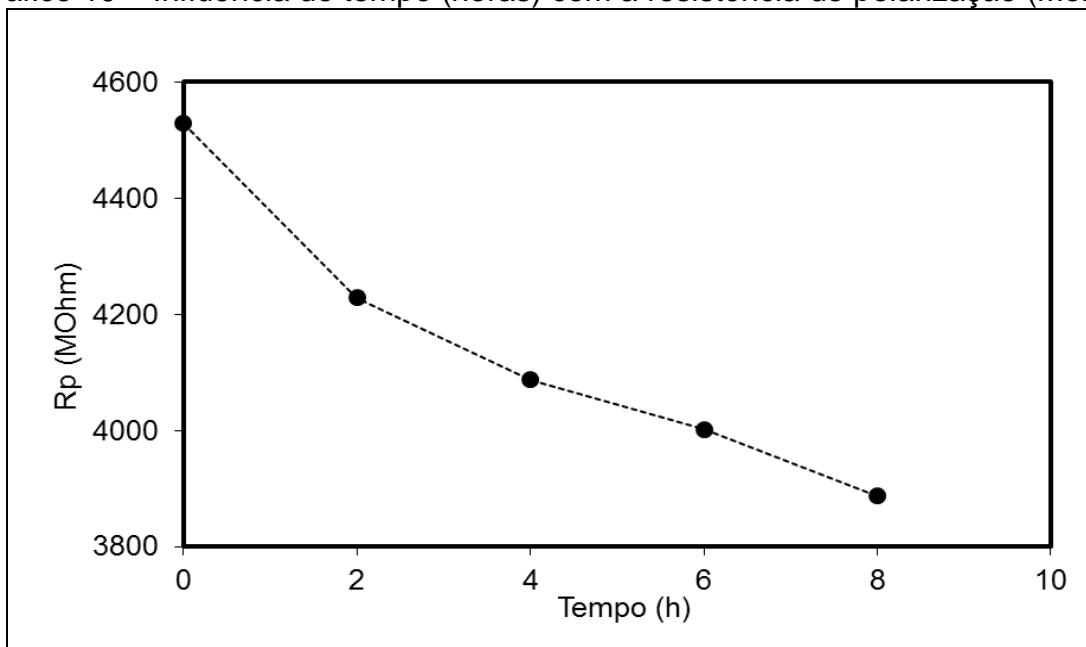
Amostra	Rp (ohm)
Biodiesel (Agropalma)_(0 h)	4,529 x 10 ⁹
Biodiesel (Agropalma)_(2h)	4,228 x 10 ⁹
Biodiesel (Agropalma)_(4 h)	4,087 x 10 ⁹
Biodiesel (Agropalma)_(6h)	4,002 x 10 ⁹
Biodiesel (Agropalma)_(8 h)	3,887 x 10 ⁹
Biodiesel (Agropalma)_(1 dia)	3,554 x 10 ⁹
Biodiesel (Agropalma)_(2 dias)	3,232 x 10 ⁹
Biodiesel (Agropalma)_(3 dias)	3,158 x 10 ⁹
Biodiesel (Agropalma)_(4 dias)	3,095 x 10 ⁹

Fonte: O AUTOR, 2011.

Ressalta-se que o cálculo destes valores de resistência, só foi possível com o auxílio do circuito elétrico (Esquema 9), junto com o programa computacional da Gramy, os dados encontrados para os ensaios tanto experimental como simulado foram plotados no programa EXCEL.

Gráfico 10 tem a influência do tempo (horas) com a resistência de polarização (Rp/Mohm), calculada nos diagramas de Nyquist nos Gráficos E, F, G, H e I (Anexo I).

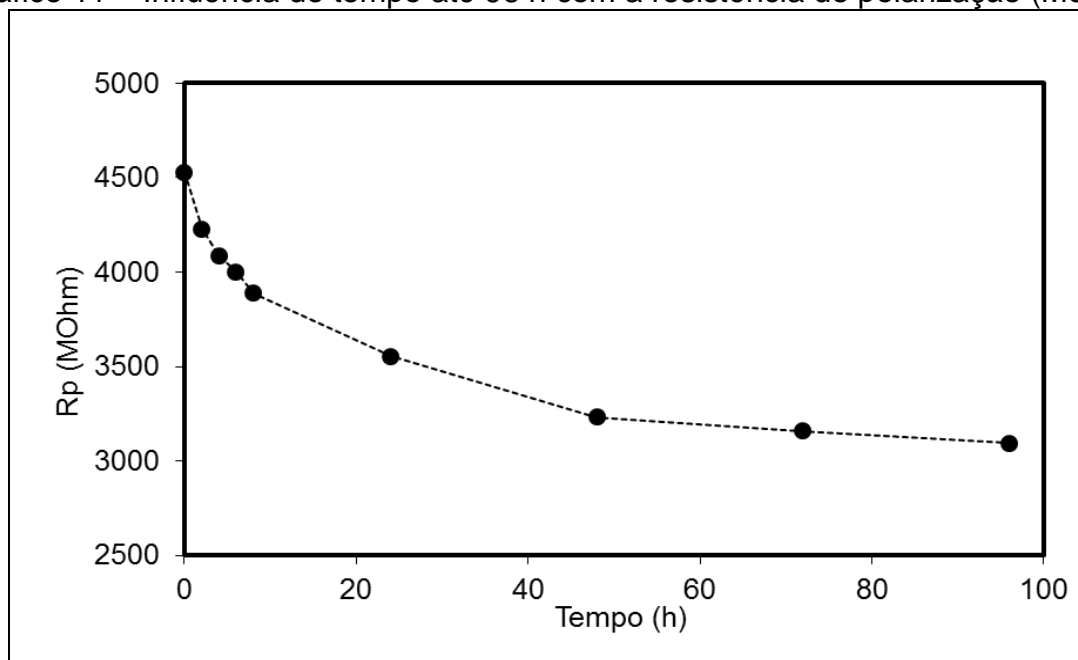
Gráfico 10 – Influência do tempo (horas) com a resistência de polarização (Mohm)



Fonte: O AUTOR, 2011.

Observa-se no Gráfico 10 que a resistência de polarização diminui com o decorrer do tempo de exposição da amostra de biodiesel na célula eletroquímica.

Gráfico 11 – Influência do tempo até 96 h com a resistência de polarização (Mohm)



Fonte: O AUTOR, 2011.

Observa-se no Gráfico 11 a evolução do processo oxidativo do biodiesel de dendê provocou a diminuição acentuada da resistência de polarização (R_p) dos diagramas de EIE nas primeiras trinta horas de ensaio. Após esse intervalo de tempo observou-se uma tendência de estabilidade no valor de R_p .

4.4.2 Ensaio com amostras de biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*) da AGROPALMA S/A (pós Rancimat)

Para esta análise em célula eletroquímica utilizou-se amostras de biodiesel pós Rancimat em diferentes tempos com o objetivo de estudar o comportamento eletroquímico do óleo em diferentes níveis de oxidação.

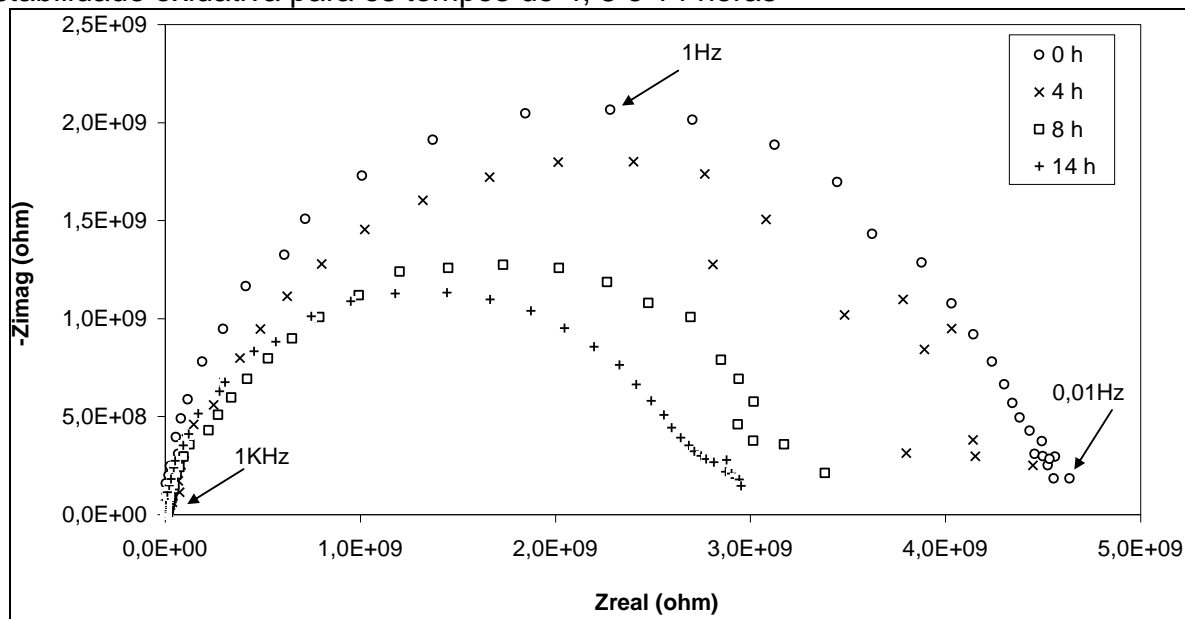
As amostras de biodiesel de dendê (cedidas pelo grupo AGROPALMA) foram conduzidas ao equipamento Rancimat (LAPAC/UFPA) para realização dos testes de estabilidade oxidativa em períodos determinado neste trabalho (0, 4, 8 e 14h). Após este teste, a amostra foi inserida em frascos escuros (com tampa) dentro de um isopor, protegendo-as contra degradação externa (luz e temperatura), sendo encaminhadas imediatamente para o LC/ITEC/UFPA para realização dos ensaios experimentais de impedância na célula eletroquímica.

4.4.2.1 Ensaio experimental

No Gráfico 12 foi utilizado 5 mL de amostra de biodiesel de dendê degradados no período de 4h no equipamento Rancimat, após o teste de estabilidade oxidativa, a amostra foi inserida na célula eletroquímica para realização dos ensaios experimental e simulado no equipamento da Gamry (LC/ITEC/UFPA).

Os ensaios experimentais de EIE foram realizados na faixa de frequência de 1KHz a 0,01Hz e um arco capacitivo no formato de um semicírculo foi observado para os diagramas no intervalo de tempo de zero a quatorze horas (Gráfico12).

Gráfico 12 – Diagrama de Nyquist para o biodiesel de dendê após ensaio da estabilidade oxidativa para os tempos de 4, 8 e 14 horas



Fonte: O AUTOR, 2011.

Uma frequência máxima de 1 Hz caracteriza todos os arcos capacitivos apresentados no Gráfico 12 e uma diminuição sistemática do tamanho (R_p) do arco capacitivo com o aumento do intervalo de tempo do ensaio da estabilidade oxidativa (Rancimat) é constatado.

4.4.2.2 Simulação dos ensaios experimentais dos diagramas de EIE pós Rancimat

Com o objetivo específico de se calcular o valor da resistência de polarização no diagrama de impedância eletroquímica determinado para os aços inoxidáveis em meio de biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*), foi utilizado um circuito elétrico específico ilustrado no Esquema 9, juntamente com o programa computacional denominado como Gamry Echem Analyst versão 1.21, que utiliza o método matemático dos mínimos quadrados para determinar o melhor ajuste dos arcos capacitivos.

Os Gráficos J e L (Anexo II) representam as simulações dos dados experimentais dos Gráficos 14 e 15 respectivamente, estas análises dos diagramas de Nyquist são de fundamental importância, pois através dessas simulações iremos investigar a variação da resistência de polarização.

A Tabela 8 apresenta os resultados da resistência de polarização, calculados através dos resultados das simulações (Anexo II: Gráficos Q e R), confirmando que há pequenas mudanças das amostras com mesma com variação do tempo de degradação.

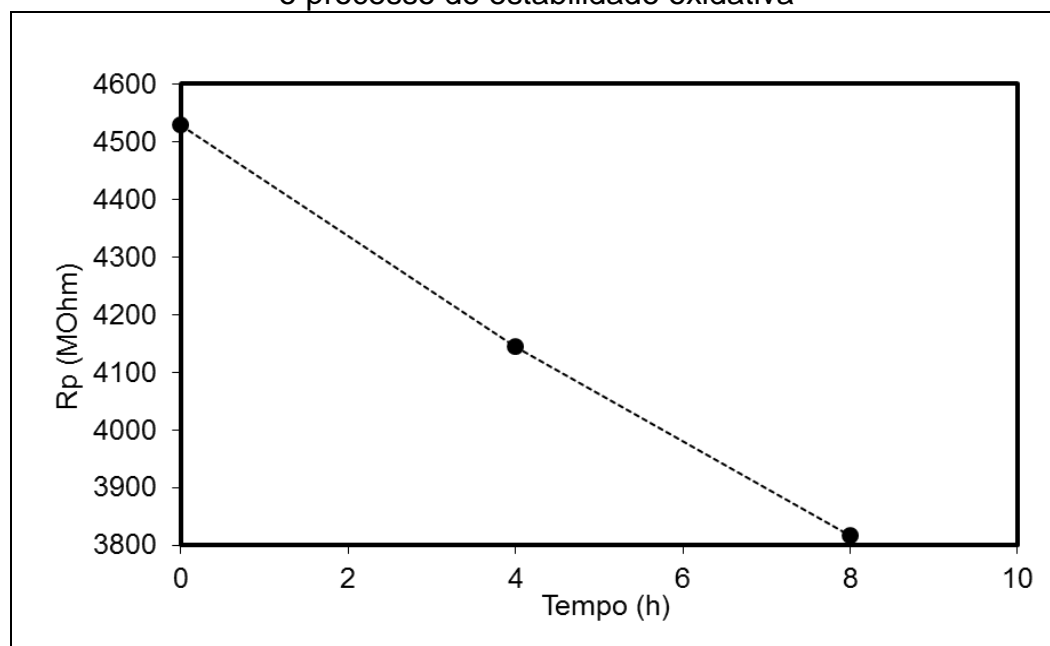
Tabela 8 – Biodiesel da AGROPALMA S/A utilizando amostras após o processo de estabilidade oxidativa (Rancimat)

Amostra	Rp (ohm)
Biodiesel (Agropalma)_0 h (Rancimat)	$4,529 \times 10^9$
Biodiesel (Agropalma)_4 h (Rancimat)	$4,144 \times 10^9$
Biodiesel (Agropalma)_8 h (Rancimat)	$3,816 \times 10^9$

Fonte: O AUTOR, 2011.

Ressalta-se que o cálculo destes valores de resistência, só foi possível com o auxílio do circuito elétrico (Esquema 9), junto com o programa computacional da Gramy, os dados encontrados para os ensaios tanto experimental como simulado foram plotados no programa EXCEL. O Gráfico 13 representa os dados da Tabela 8.

Gráfico 13 – Influência do tempo (horas) com a resistência de polarização (Mohm) após o processo de estabilidade oxidativa

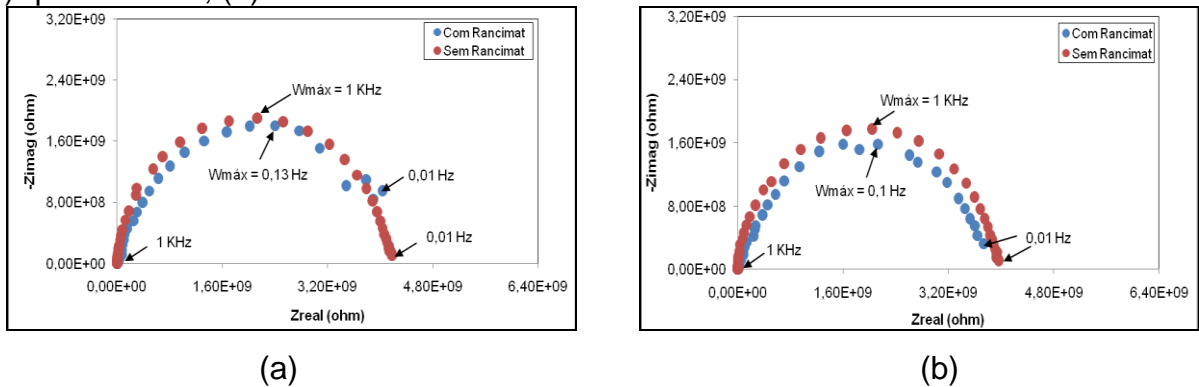


Fonte: O AUTOR, 2011.

4.4.3 Comparação entre as amostras utilizando processos diferentes (com e sem Rancimat)

O Gráfico 14 apresenta os diagramas (EIE) obtidos em meio de biodiesel: (a) quatro horas com e sem Rancimat; (b) oito horas com e sem Rancimat. Em virtude da elevada resistividade elétrica do biodiesel, os ensaios experimentais foram realizados com o auxílio de dois eletrodos de aço inoxidável e a 25^oC, mantendo-se uma mesma distância de 5mm entre ambos eletrodos.

Gráfico 14 – Diagramas experimentais de Nyquist para ensaios com biodiesel a 25^oC: (a) quatro horas; (b) oito horas



Fonte: O AUTOR, 2011.

Um arco capacitivo distorcido em relação a um semi círculo é observado para todos os ensaios experimentais do Gráfico 14. Com um intervalo de quatro horas de ensaio (Gráfico 14a), o diagrama de EIE com Rancimat apresenta uma diminuição no tamanho do arco capacitivo, quando comparado com o ensaio sem Rancimat. De forma mais acentuada o mesmo fenômeno é observado quando comparam-se ambos diagramas de EIE (Gráfico 14b), no segundo caso a diminuição do tamanho do arco capacitivo é mais acentuada.

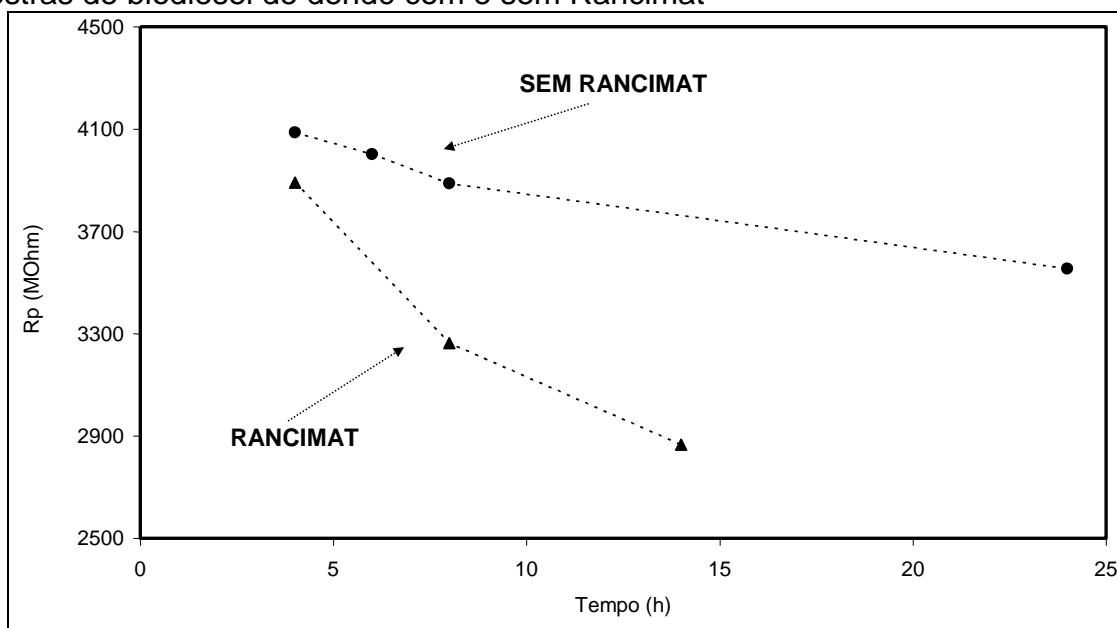
Os resultados experimentais do Gráfico 14 mostram que a técnica de EIE é bastante sensível para detectar a oxidação do biodiesel. A utilização da técnica do EIE é uma importante ferramenta na investigação do processo oxidativo do biodiesel.

O Gráfico 15 apresenta os valores das resistências de polarização obtidos pelas simulações dos diagramas de Nyquist (anexos I e II) em tempos distintos para os

ensaios das amostras de biodiesel *in natura* (sem Rancimat) e pós estabilidade oxidativa (com Rancimat).

O programa Statist 7 foi utilizado com o intuito de verificar as variações, os resultados mostraram que as variações para ambas as comparações foram significativas em um nível de confiança de 95%, ou seja, existe uma possibilidade de 95% do teste sem Rancimat ter causado um aumento no arco capacitivo do gráfico.

Gráfico 15 – Comparação entre as resistências de polarização dos processos utilizando amostras de biodiesel de dendê com e sem Rancimat



Fonte: O AUTOR, 2011.

Observa-se neste Gráfico, que há uma diferença entre os processos de degradação das amostras. Porém, em ambos os processos as resistências de polarização diminuem com o decorrer do tempo.

Não há no momento um fato que explique cientificamente a diferença de tamanho entre os diagramas, sendo necessário outros experimentos complementares como a cromatografia gasosa após a análise de cada amostra e o MEV para visualizar o comportamento da superfície aço inoxidável/ biodiesel. Porém, fica evidente que a espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou nitidamente essa diferença nestes processos de oxidação.

CONCLUSÕES

Um campo bastante desafiador na área de biocombustíveis é o desenvolvimento de técnicas que permitam a avaliação rápida de processos corrosivos em meios de alta resistividade. O uso de técnicas eletroquímicas foi proposto, mas exige, na maioria dos casos, um estudo criterioso principalmente em avaliar o desenvolvimento de novos materiais, recobrimentos e formas de fabricação assim como a descoberta de novos inibidores de corrosão, o estabelecimento de padrões de qualidade e o desenvolvimento de ensaios de avaliação de corrosão de resposta rápida.

Os parâmetros físico-químicos avaliados permaneceram dentro do especificado pelas normas da ANP para biodiesel. Os testes de estabilidade oxidativa realizados por meio do equipamento Rancimat mostraram que o método é aplicável as amostras cedidas pelo grupo AGROPALMA S/A, este método consiste em detectar a presença de ácidos carboxílicos voláteis como produto da degradação oxidativa. Neste ensaio foi observado o consumo de O_2 durante um período de aquecimento, o resultado encontrado para o PI foi de 14,83 horas.

Foi possível analisar através da técnica de fluorescência de raios X o tipo de aço inoxidável utilizado como eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, o aço inoxidável austenítico que são produzidos em larga escala e são empregados na indústria química, petroquímica e de biocombustíveis.

A técnica da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizando célula eletroquímica de dois eletrodos de aço inoxidável, mostrou sensibilidade ao processo oxidativo do biodiesel de dendê (*Elaeis guineensis*) e uma boa reprodutibilidade. Um arco capacitivo foi sempre observado em todos os ensaios de EIE, na faixa de frequência investigada (1KHz a 0,01Hz).

A evolução do processo oxidativo do biodiesel de dendê provocou a diminuição acentuada da resistência de polarização (R_p) dos diagramas de EIE nas primeira trinta horas de ensaio. Após esse intervalo de tempo observou-se uma tendência de estabilidade no valor de R_p .

Os diagramas de EIE obtidos a partir do biodiesel de dendê, após utilização no Rancimat, apresentaram sempre valores de R_p inferiores aos diagramas na ausência

do Rancimat. Constatou-se que o aumento no intervalo de tempo no RANCIMAT, provoca a diminuição de R_p .

Ao compararmos os gráficos dos ensaios experimentais realizados nos tempo de 4 e 8h, fica evidente que as amostras que sofreram não sofreram o teste de estabilidade oxidativa os valores das frequências máximas são superiores. A diferença dos valores das resistências de polarização entre as amostras de 4h (com e sem Rancimat) foi de $0,011 \times 10^9 \Omega$ e entre as de 8h foi de $0,071 \times 10^9 \Omega$. Nota-se que as diferenças foram mínimas quando comparamos os resultados com mesmos períodos.

Uma hipótese para justificar tal interferência nos resultados seria a formação de filme óxido na interface aço inoxidável/ biodiesel (passivação do metal), desta forma protegendo o mesmo da corrosão.

Sugestão para continuação deste trabalho.

É importante para a comunidade científica o desenvolvimento de trabalhos na área de biocombustíveis na mesma linha de pesquisa, a utilização da EIE na investigação da estabilidade oxidativa do biodiesel com eletrodos metálicos que não sejam de aço inoxidável, tais como o cobre, platina, etc., pode dar outras informações a esse processo de estabilidade.

Análises químicas que forneçam informações a respeito do processo de estabilidade oxidativa do biodiesel poderiam esclarecer a razão da diminuição de R_p nos diagramas de EIE. Por exemplo, o acompanhamento da oxidação de biodiesel utilizando a técnica eletroquímica juntamente com o monitoramento da cromatografia, para saber os solventes perdidos ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS

- AÇO INOX-APLICAÇÕES TÍPICAS. Disponível em:
<<http://www.sianfer.com.br/modules/produtos/print.php>>. Acesso em: 23 abr. 2010.
- AGRINUAL – Anuário da Agricultura Brasileira – Editora FNP – 2006.
- AGROPALMA S/A. Disponível em: <<http://www.agropalma.com.br/>>. Acesso em: 09 ago. 2010.
- ALLAHAR, K. R. et al. Impedance of steels in new and degraded ester based lubricating oil. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 1, p. 1497-1504. Feb/Oct. 2005.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº. 7, de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008). Regulamento Técnico nº 01/ 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2008a.
- AQUINO, I. P.; AOKI, I. V. Avaliação da corrosividade de biodiesel para os metais do circuito de combustíveis em motores de automóveis. In: **28º Congresso Brasileiro de Corrosão e 2nd International Corrosion Meeting**, 2008, Recife, PE. Resumo em CD. Recife: ABRACO, 2008. n 173, p. 1-11.
- ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; SOUSA, E. M. B. D. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) bruto. In: **2nd INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION**, 2009, São Paulo. **Anais eletrônicos**. Disponível em:
<<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/4a/3/G.%20S.%20Araujo%20-%20Resumo%20Exp.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2010.
- BARD, A. J.; FLAUKNER, L. R. **Electrochemistry methods: fundamentals and applications**. 2^oed. New York: John Wiley & Sons. INC., 2001.
- BAROUX, B.; LACOMBE, P.; BERANGER, G. **Les Aciers Inoxidables**. Les Éditions de Physique, Les Lis, isbn 2-86883-1993.
- BARRETO, Cynara Caroline Kern. **Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília. Brasília, 2009.
- BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**. V. 41, n. 7-8, p. 1073-1082, 1996.
- CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos dimensionalmente Estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804. Set/Mar. 2006.

CORROSÃO. Disponível em:

<<http://www.cesec.ufpr.br/metallica/patologias/corrosao/corrosao-texto.htm>>. Acesso em: 20 de jun. 2010.

da SILVA, P. R. F.; de FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851. Mai/Jun 2008.

Dendê (*Elaeis guineensis*). Disponível em: <<http://pat.feldman.com.br/wp-content/uploads/2009/10/Picture-110>>. Acesso em: 15/09/2010

EMBRAPA. Sistema de produção Embrapa – Dendê (2006b). Disponível em: <<http://www.cpaa.embrapa.br/portfolio/sistemadeproducao/dende>>. Acesso em: 23 fev. 2010

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111. Jan/Jul. 2009.

GAMRY INSTRUMENTS. **Electrochemical impedance spectroscopy primer**.

Disponível em: <http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm>. Acesso em: 14 nov 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª ed. Revisada. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

GONÇALVES, A. L.; MARQUES, G. C.; FERNANDES, L. B.; PEREIRA, L. F. S.; CARDOSO FILHO, J. C. A. **Estudo Eletroquímico Do Biodiesel Através De Técnica De Impedância Após Análise De Estabilidade Oxidativa**. COBEQ-IC, 2011.p.4.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 2006, p. 132-140.

KELLY, R.G.; SCULLY, J. R.; SHOESMITH, D. W.; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. New York: CRC Press, 2003.

MARQUES, Gabriela Cavalcante; **Aplicação da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na Análise do Biodiesel de Andiroba (*Carapa guianensis Aubl.*) e Dendê (*Elaeis guineensis*)**. 2008. 48 f. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Centro Tecnológico. Universidade Federal do Pará. Belém.

MARZULLO, Rita de Cássia Monteiro. **Análise de ecoeficiência dos óleos vegetais oriundos da soja e palma, visando a produção de biodiesel**. 2007. 303 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2007.

Matéria-Prima para Biodiesel. Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>>. Acesso em: 23 jan. 2010.

MATOS, L. J. B. L. et al. Esterificação dos Ácidos Graxos do óleo de Babaçu Assistida por Ultra-Som. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília-DF, Nov. 2007. **Anais eletrônicos**. Brasília: DF, 2007 Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/23.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2010.

MIRANDA, R. de M. e MOURA, R. D. Óleo de dendê, alternativa ao óleo diesel como combustível para geradores de energia em comunidades da Amazônia.. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Anais eletrônicos...** Disponível em:

<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000002200000200042&lng=pt&nrm=abn>. Acesso em: 14 set. 2010.

NEYVA, A. C. **Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Apostila da disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química PQI - 5841.

Planta de Biodiesel da AGROPALMA S/A, Bélem-PA. Disponível em:

<<http://www.agropalma.com.br/default.aspx?pagid=JMDLRPQO&navid=96>>. Acesso em: 09 ago. 2010.

POUSA, P.A.G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil, **Energy Policy**, United Kingdom, v. 35 p. 5393-5398, Nov. 2007.

RATTI, G. **Curso de Fluorescência de Raios X**, 13. São Paulo: EPUSP/LCT, 2008.

ROQUE, Jesús Marino Falcón. **Estudo da eletrodeposição da liga Zn/Co sobre aço carbono e sua resistência à corrosão**. 2010. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

SANTOS, Joselene Ribeiro de Jesus; **Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias**. 2008. 117 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.

SEDRICKS, A. J. **Corrosion of stainless**. 2. ed. New York: Willey Interscience, 1996.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676. 2007.

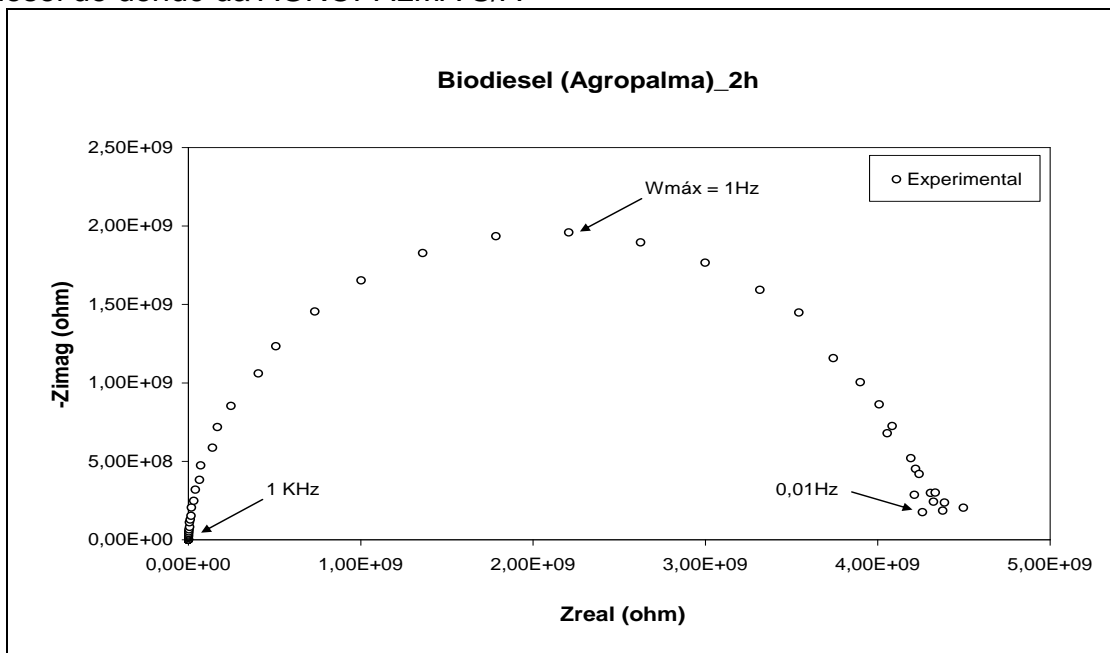
SUAREZ, P. A, Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. **Química nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071. 2007.

SUMATHI, S.; CHAI, S. P.; MOHAMED, A. R. Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia. **Science Direct**, v. 12, p. 2404-2421. May/Jun 2007.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1.ed. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003 p.115-135, 152-160.

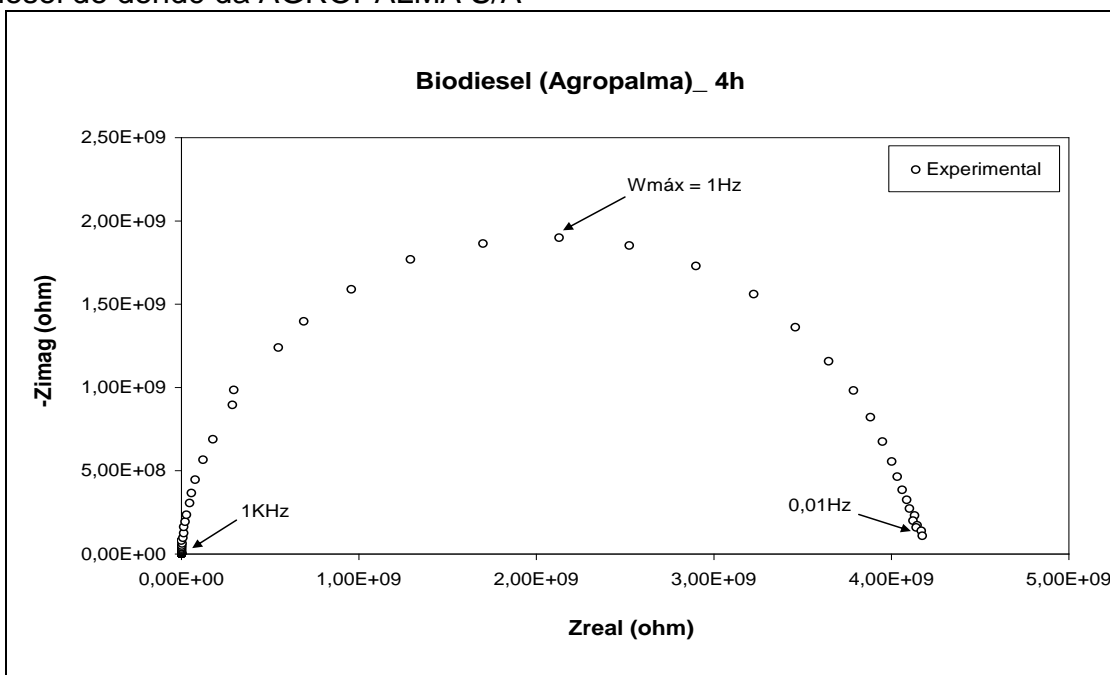
ANEXO I

Gráfico A – Diagrama de Nyquist para o ensaio experimental para amostra de 2h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



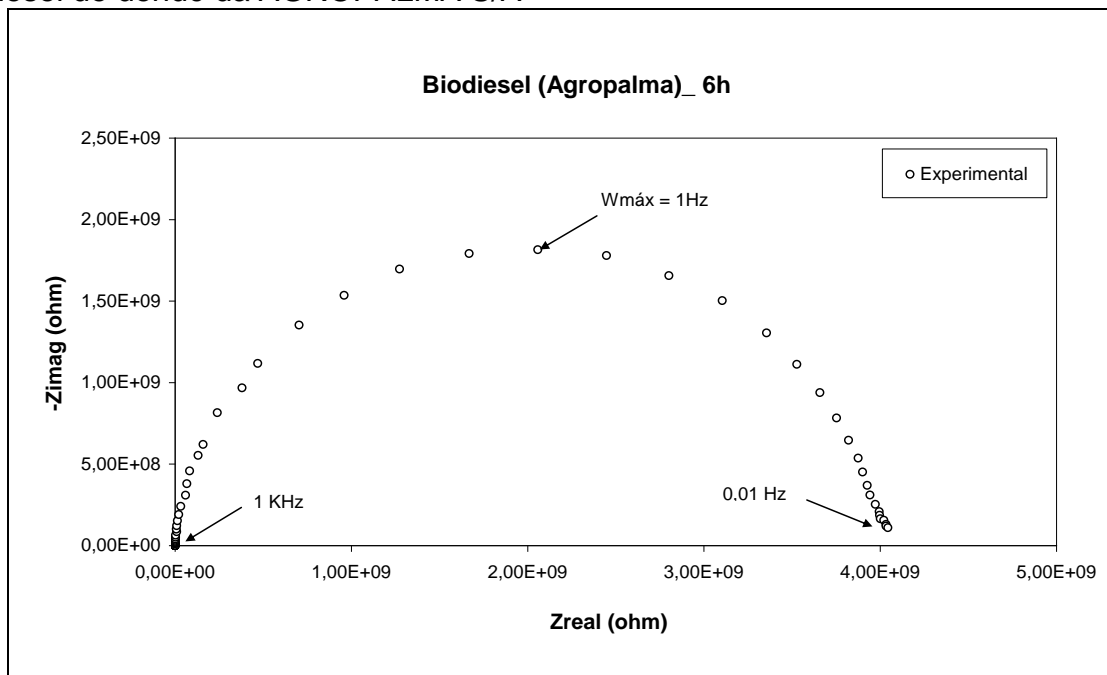
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico B – Diagrama de Nyquist para o ensaio experimental para amostra de 4h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



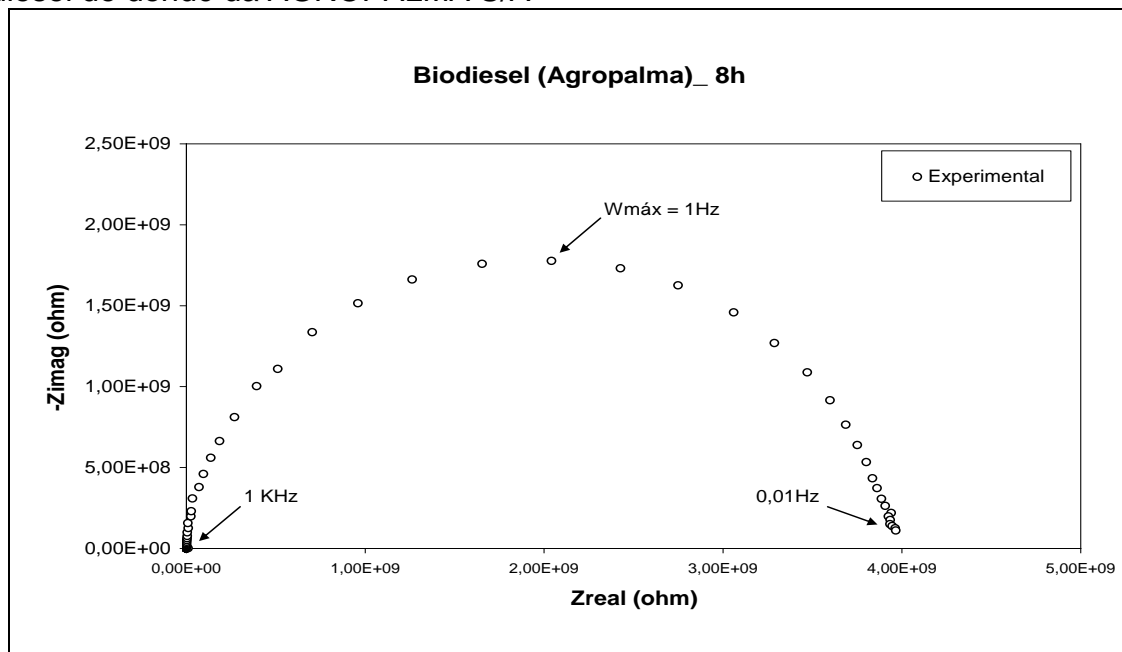
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico C – Diagrama de Nyquist para o ensaio experimental para amostra de 6h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



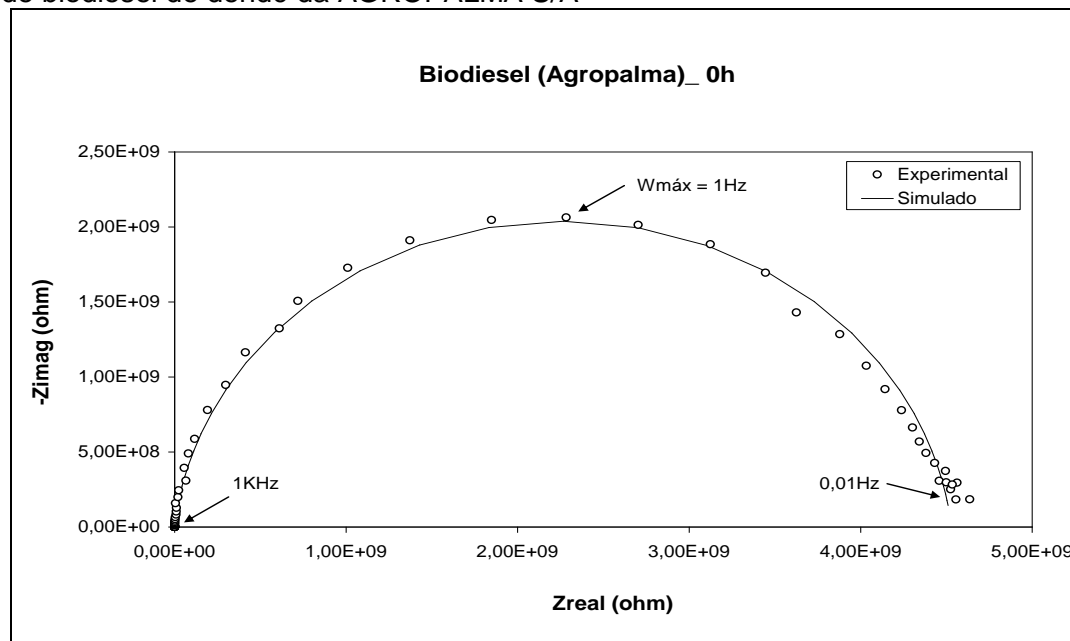
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico D – Diagrama de Nyquist para o ensaio experimental para amostra de 6h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



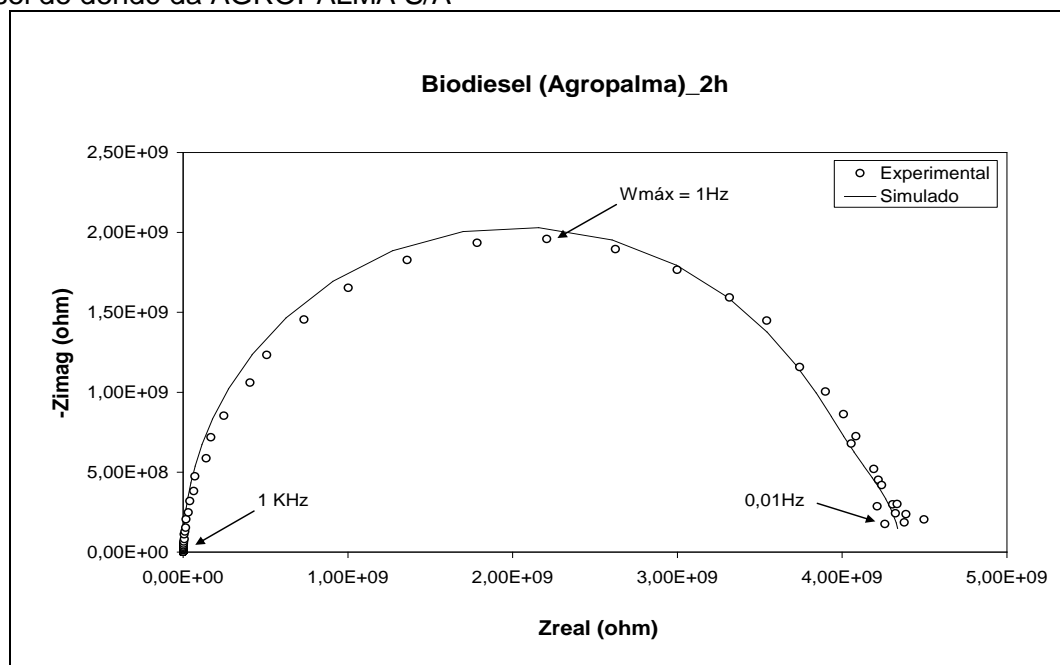
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico E – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra no ponto inicial de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



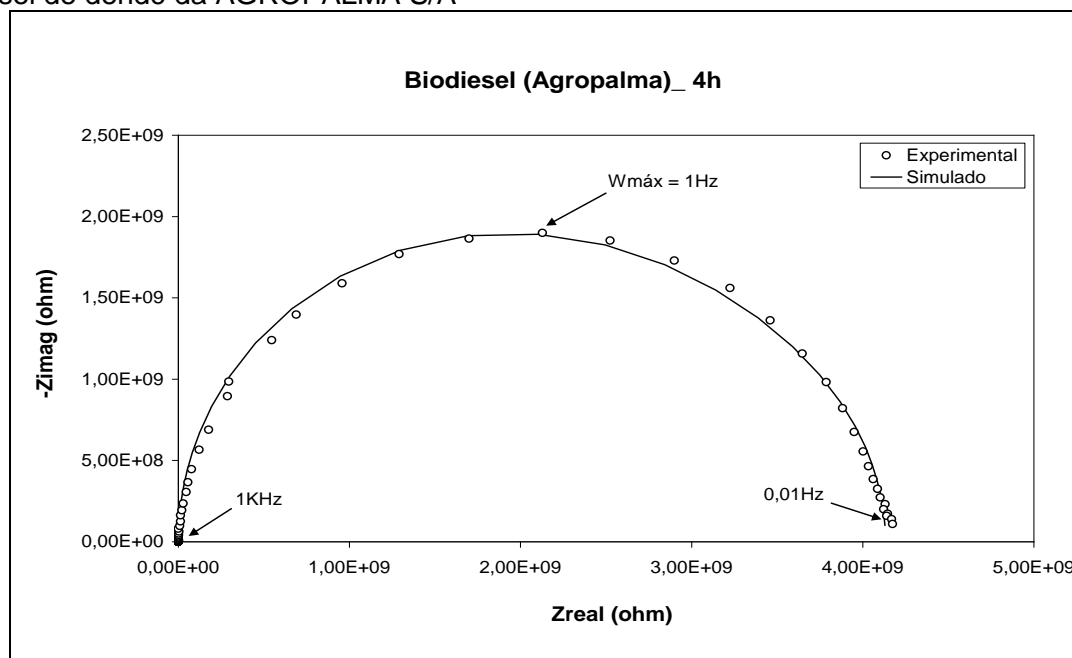
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico F – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 2h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



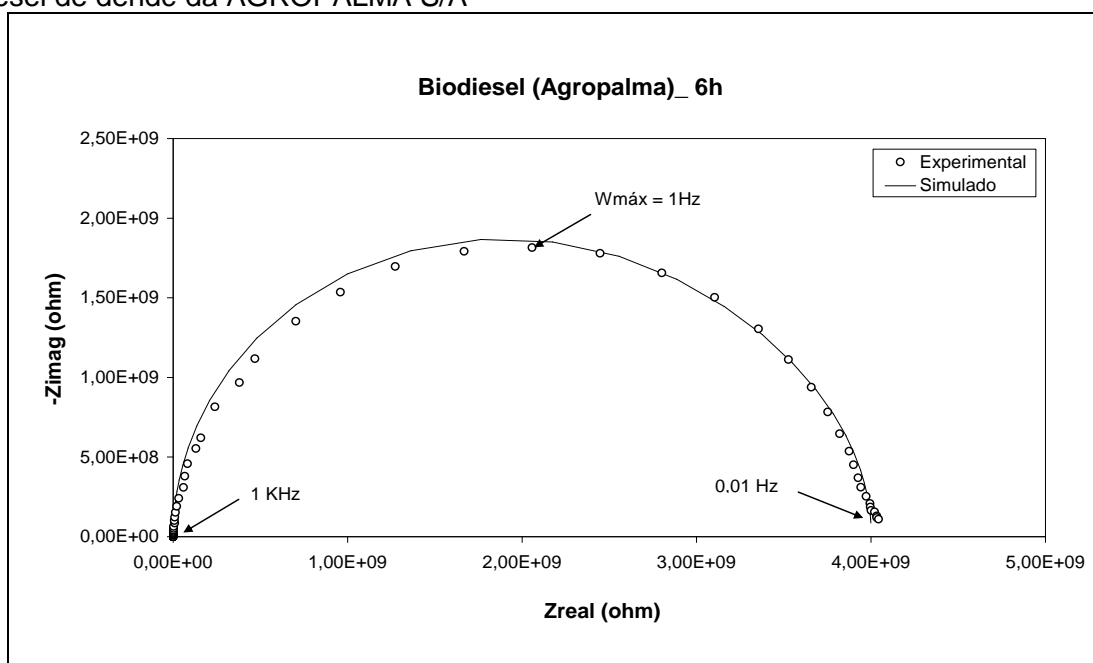
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico G – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 4h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



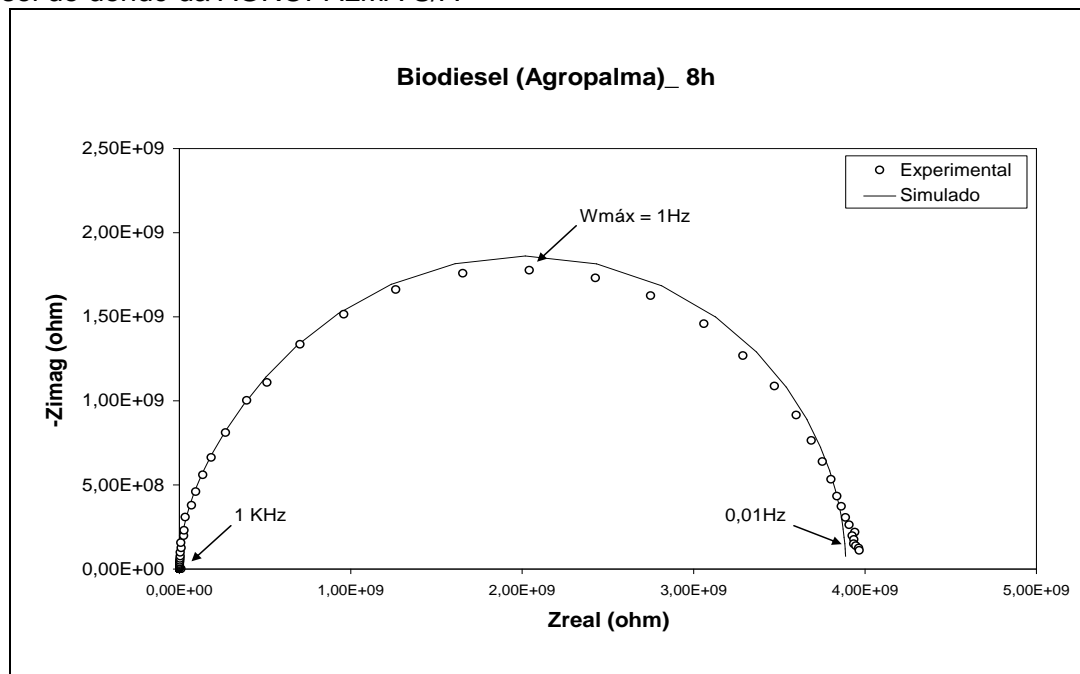
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico H – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 6h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



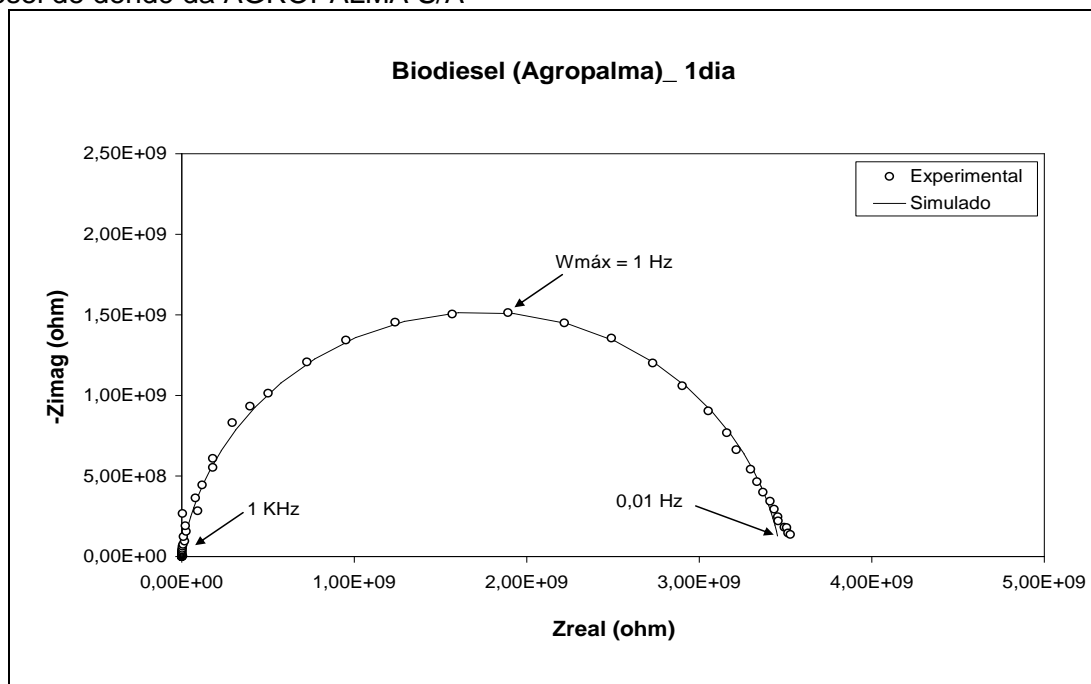
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico I – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 8h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



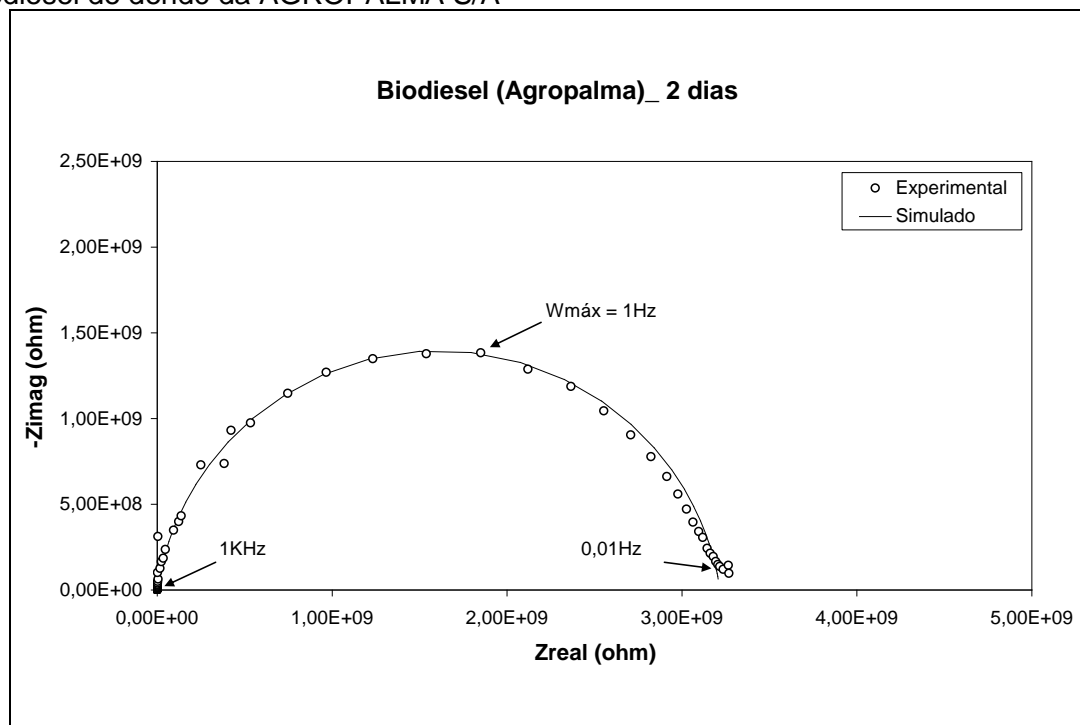
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico J – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 1 dia de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



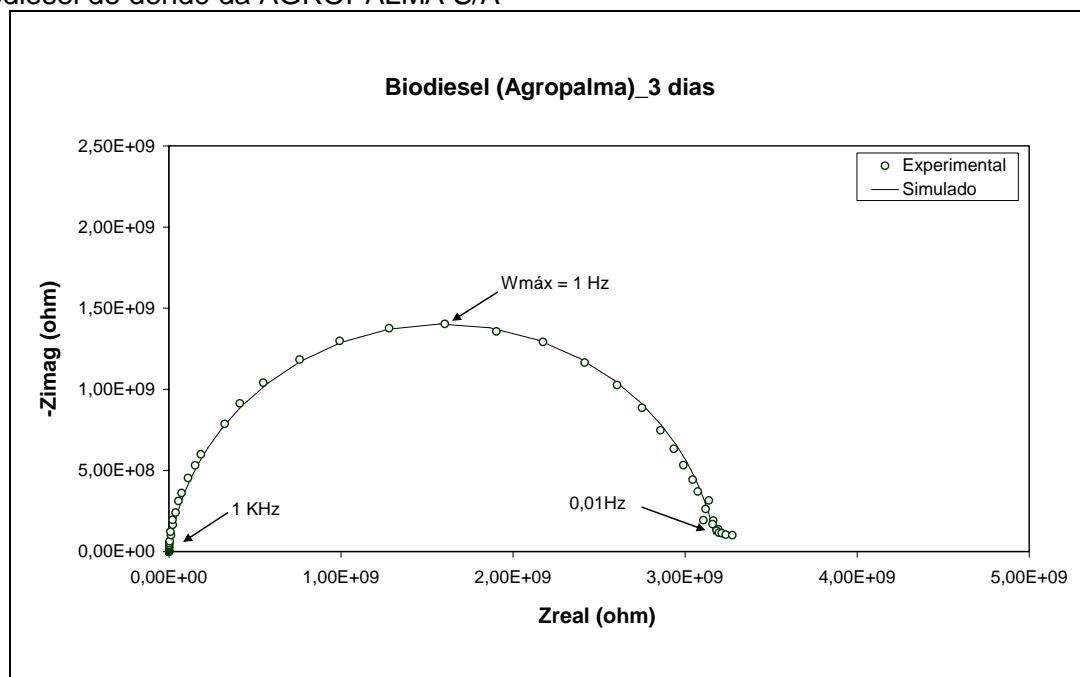
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico L – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 2 dias de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



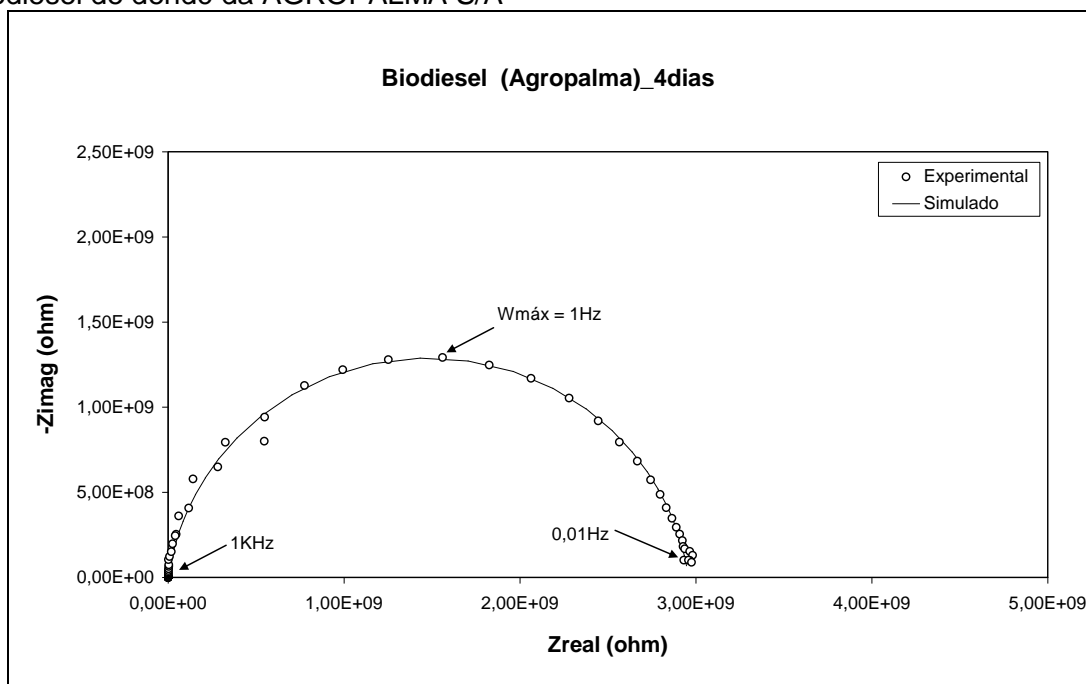
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico M – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 3 dias de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



Fonte: O AUTOR, 2011.

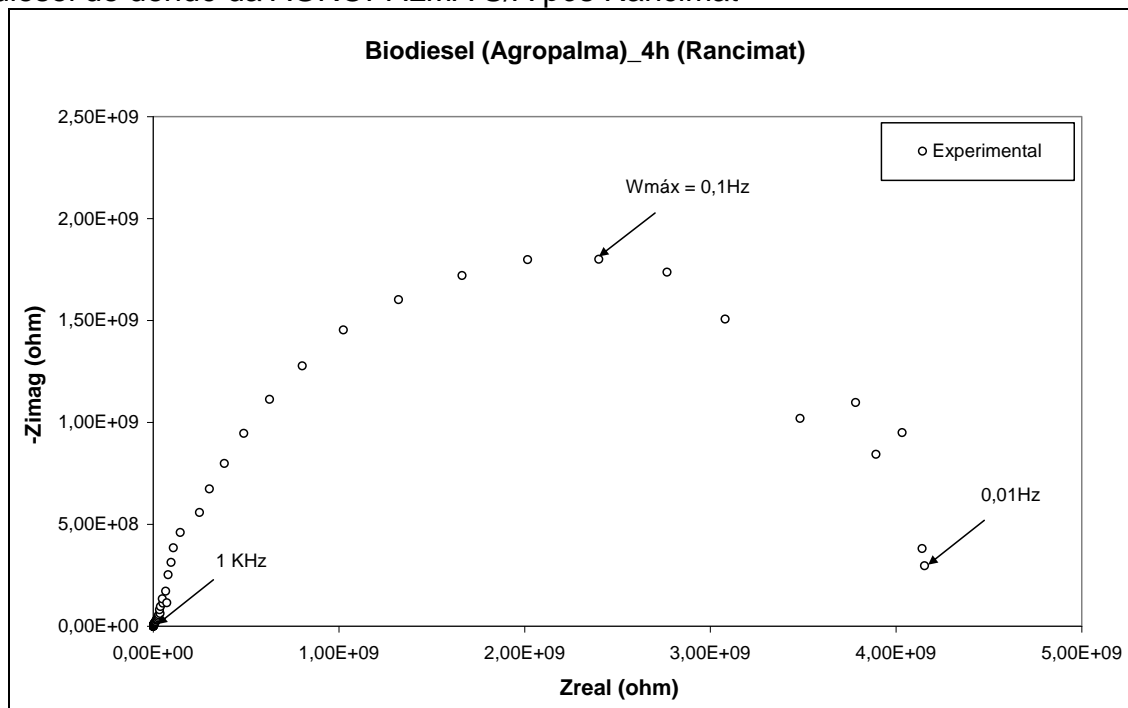
Gráfico N – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 4 dias de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A



Fonte: O AUTOR, 2011.

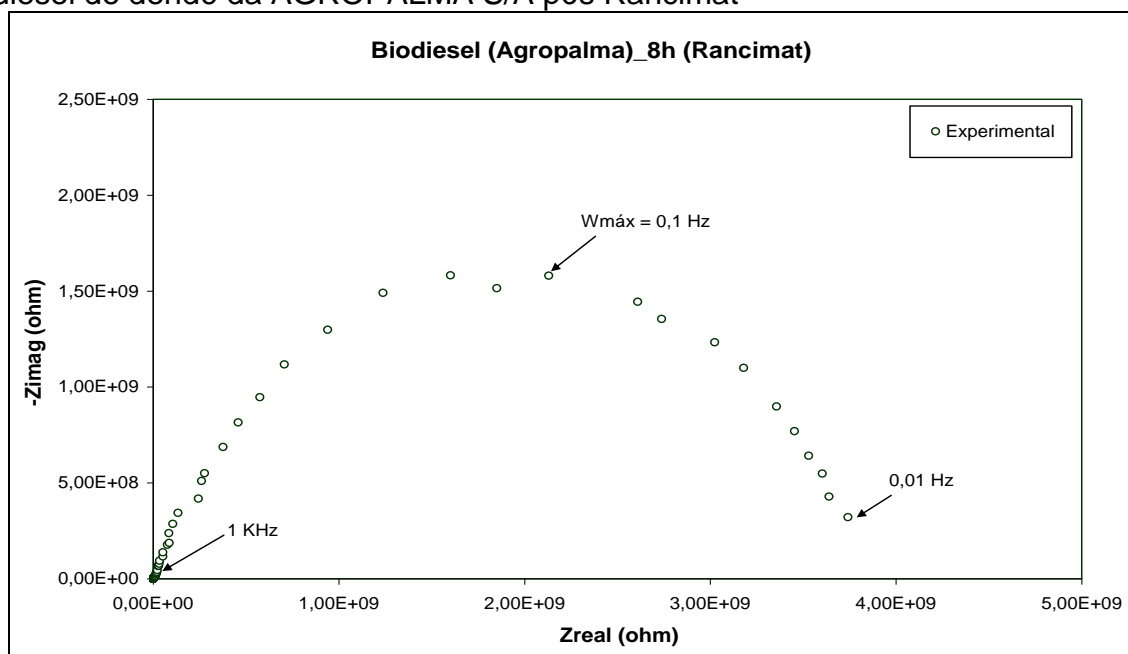
ANEXO II

Gráfico O – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental para amostra de 4h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A pós Rancimat



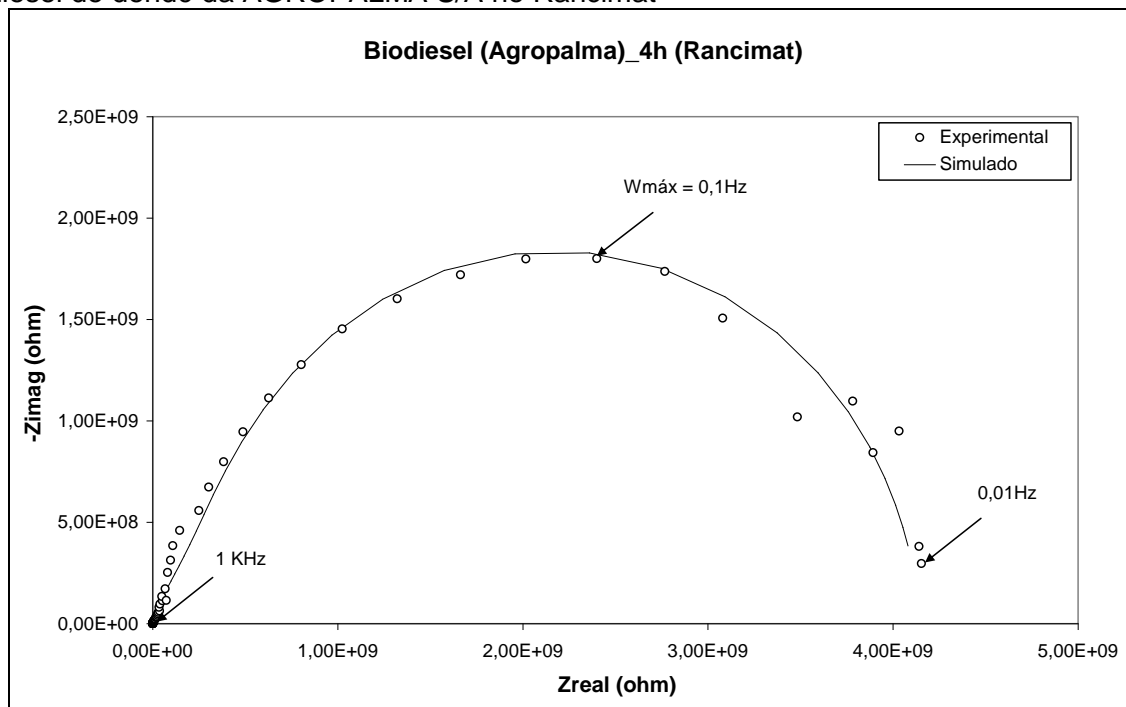
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico P – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental para amostra de 8h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A pós Rancimat



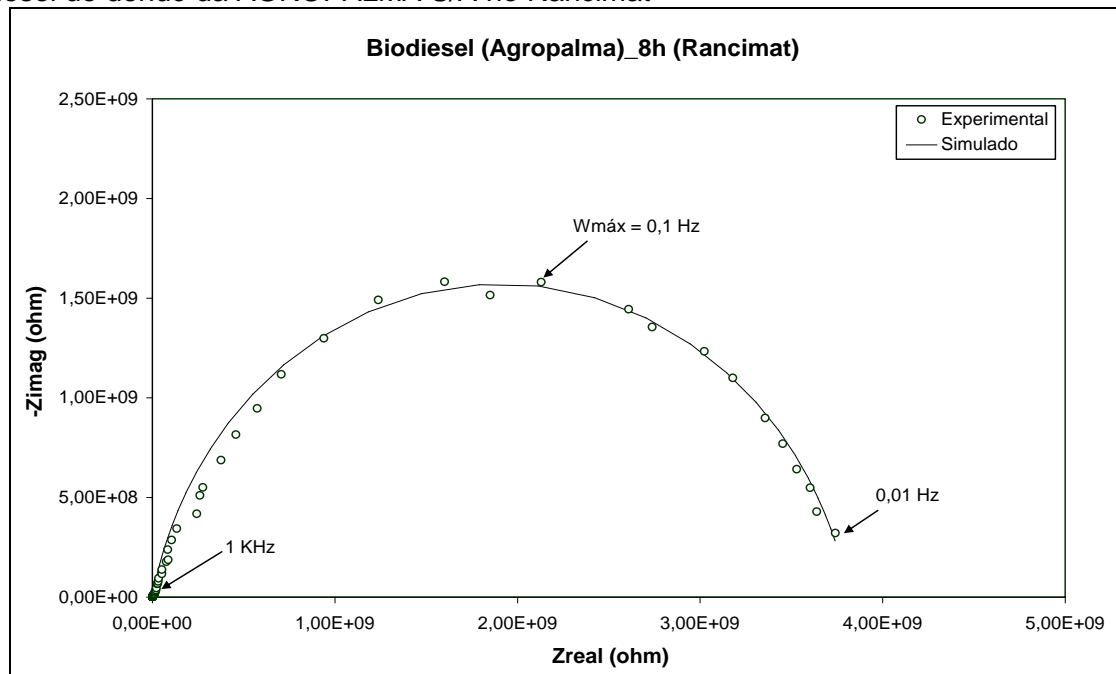
Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico Q – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 4h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A no Rancimat



Fonte: O AUTOR, 2011.

Gráfico R – Diagrama de Nyquist para ensaio experimental e simulado para amostra de 8h de biodiesel de dendê da AGROPALMA S/A no Rancimat



Fonte: O AUTOR, 2011.