

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

O uso das espectroscopias de impedância eletroquímica e Raman na avaliação da qualidade de biodiesel

Isabella P. Aquino¹, Rocio B. Hernandez², Dennis L. Chicoma³, Reinaldo Giudici⁴, Idalina V. Aoki⁵.

Abstract

Biodiesel is a renewable fuel composed of a mixture of ethyl or methyl esters of fatty acids derived from vegetable oils or animal fats, obtained by transesterification reaction of any triglycerides with a short chain alcohol, methanol or ethanol, respectively. The aim of this work is to evaluate the biodiesel quality by using electrochemical impedance spectroscopy and Raman spectroscopy. The biodiesel was obtained by alkaline transesterification reaction of refined soybean oil and ethanol. The biodiesel samples for evaluation of quality were collected at the end of the transesterification reaction and after the stages of the purification process. The electrochemical impedance results showed that the values of impedance modulus at low frequencies increases with the purification stages, while the residual concentrations of impurities, water and alcohol are minimized or eliminated, which results in the increase of biodiesel resistivity. The biodiesel purification was also evaluated by Raman spectroscopy, assigned especially to the residual alcohol content evidenced by the CH₂-OH functional group peak intensity reduction at 883 cm⁻¹. The results from both techniques, regarding the residual alcohol content (increase in the impedance modulus and decrease in the peak attributed to the alcohol group) allowed us to conclude that there is a direct correlation between the both techniques that can be used to a better biodiesel quality control.

Resumo

Biodiesel é um biocombustível de fonte renovável constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente. O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a qualidade do biodiesel utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em conjunto com a espectroscopia vibracional Raman. O biodiesel foi obtido por reação de transesterificação alcalina do óleo de soja

¹ Doutoranda, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica - USP

² Doutora, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica - USP

³ Doutor, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica - USP

⁴ Prof. Doutor, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica - USP

⁵ Profa Doutora, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica - USP

refinado com etanol. As amostras para avaliação da qualidade foram coletadas no final da reação de transesterificação e após as etapas do processo de purificação. Os resultados de impedância eletroquímica mostraram que os valores do módulo da impedância em baixa frequência aumentam com o decorrer das etapas de purificação, onde as concentrações residuais de álcool, água e impurezas são minimizadas ou eliminadas, fazendo aumentar a resistividade do biodiesel. Por sua vez, este efeito decrescente, é reportado também na caracterização do biodiesel por meio da espectroscopia Raman, atribuído especificamente, ao teor do etanol residual evidenciado como a diminuição do grupo funcional $\text{CH}_2\text{-OH}$ em 883 cm^{-1} . Os resultados de ambas as técnicas, em relação ao teor de álcool residual (aumento no módulo de impedância e decréscimo no pico atribuído ao álcool) permitiram concluir que, existe uma relação direta frente a um mesmo efeito.

Palavras-chave: biodiesel, purificação, EIS, espectroscopia Raman.

Introdução

O biodiesel e etanol são biocombustíveis renováveis e ambientalmente corretos produzidos a partir da biomassa. Biodiesel é um combustível constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos derivado de óleos vegetais ou gordura animal, obtidos a partir da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo, com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente [1]. Dessa forma, esta reação tem por objetivo a modificação da estrutura molecular do óleo vegetal (triglicerídeo), tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel, além de manter também as propriedades físico-químicas do diesel [2]. Por ser totalmente miscível e possuir praticamente as mesmas propriedades do petrodiesel, o biodiesel é visto como uma excelente alternativa energética ao combustível fóssil, podendo ser usado nos motores de ciclo diesel (com ignição por compressão) sem a necessidade de modificação ou onerosas adaptações [3]. *No entanto, deve-se ressaltar que o produto da reação de transesterificação de um triglicerídeo somente é definido como biodiesel quando este produto atende os parâmetros de especificação de qualidade exigidos pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível).* A caracterização do biodiesel quanto à qualidade deve ser feita segundo as especificações publicadas nas resoluções da ANP (ANP, 2006). É importante, também, salientar que a qualidade da composição do biodiesel influencia diretamente na resistência à corrosão dos metais presentes no circuito de combustíveis. Entretanto, o teste de corrosividade exigido pela ANP não consegue avaliar a corrosividade do biodiesel, pois se trata do teste de manchamento de cobre por produtos da decomposição de derivados do enxofre e o biodiesel não possui enxofre. Por este motivo, são necessários estudos mais aprofundados para avaliar a qualidade deste biocombustível com técnicas mais sensíveis que as recomendadas pela ANP, já que uma das características do biodiesel brasileiro é sua baixa adequação aos parâmetros de qualidade. O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a qualidade do biodiesel utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em conjunto com a espectroscopia vibracional Raman e identificar a eliminação das impurezas presentes no biodiesel nas diferentes etapas do processo de purificação, que favorecem os problemas de corrosão.

A viabilidade da técnica espectroscópica Raman como técnica complementar foi proposta, devido a ser uma técnica de caráter não invasivo, fácil manipulação e de rápida resposta, oferece em conjunto com técnicas quimiométricas a possibilidade de monitorar, em tempo real, diferentes variáveis de interesse, verificando o andamento desejado da produção e detectando possíveis desvios. Em referência ao estudo do biodiesel, diferentes grupos funcionais foram identificados ao longo de um processo de transesterificação para a obtenção

de biodiesel a partir do óleo de soja [4], também foram elaborados modelos de calibração a partir dos espectros Raman com técnicas quimiométricas para a detecção de misturas adulteradas de blendas de diesel/biodiesel [5]. Neste trabalho foi introduzida a técnica Raman para identificar o teor residual de álcool após a etapa de lavagem como informação complementar e de apoio aos resultados das medidas de impedância eletroquímica.

Parte Experimental

Os reagentes utilizados nas reações e análises são de grau P.A. O óleo utilizado na reação foi um óleo de soja refinado da marca Liza de uso doméstico. O catalisador empregado foi o etóxido de sódio da marca Aldrich. Na reação também foi utilizado álcool etílico absoluto 99%. Os ésteres etílicos foram obtidos por meio da reação de transesterificação alcalina do óleo de soja com etanol. Inicialmente foi feita a mistura do catalisador etóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$) com o álcool (álcool etílico anidro). A massa do álcool utilizado corresponde a 30% da massa do óleo, sendo a razão molar 6:1 (etanol;óleo). As reações de transesterificação foram conduzidas em um reator de vidro encamisado com três entradas (A) e capacidade interna para 1000 mL, como mostra a Figura 1. Na entrada central encaixou-se um agitador mecânico da Nova Ética modelo 105 (B) com o auxílio de uma rolha (G). Em uma das entradas laterais, foi conectado um termômetro (D). Na terceira entrada foi encaixado um condensador de bolas resfriado com água (C). O controle de temperatura foi realizado por banho termostatizado marca Lauda modelo 12 (E).

Figura 1

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

Purificação dos ésteres etílicos

Após a etapa de separação das fases (**etapa 1**), a parte superior do funil de separação (biodiesel) foi aquecida em torno de 80 °C (ponto de ebulição do etanol) para permitir a evaporação do álcool excedente da reação de transesterificação. Novamente, foi feita a separação das duas fases por decantação, devido à precipitação da glicerina presente na fase dos ésteres provocada pela evaporação do excesso de álcool (**etapa 2**). Em seguida, foi feita a purificação dos ésteres por um sistema de lavagem simples com solução de HCl 0,2M. O volume de solução utilizada na lavagem correspondeu a 100 % do volume total de ésteres. A fase aquosa (inferior) foi separada também por decantação e a fase dos ésteres foi deixada em repouso. A fase contendo os ésteres etílicos foi aquecida em baixa temperatura (aproximadamente 60°C), logo após o desaparecimento da turbidez formada devido à lavagem ácida. Em seguida, adicionou-se 5% em massa de secante (CaCl_2) para eliminação dos traços de água. (**etapa 3**). As amostras de ésteres etílicos foram coletadas no final de cada etapa do processo de purificação (etapa 1, 2 e 3).

Ensaio eletroquímico

Para obtenção de dados eletroquímicos em compostos orgânicos de alta resistividade como, por exemplo, o *biodiesel* é necessário um arranjo de célula e geometria mais apropriada, já que a resistência do meio é função da distância. Estudos eletroquímicos prévios mostraram que não é possível distinguir a resistência à corrosão de diferentes metais em biodiesel usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma célula de *três eletrodos comum*, com área exposta do eletrodo de trabalho de 1 cm^2 , amplitude de perturbação de 30 mV e após 24h de imersão [6]. Nesse estudo foi possível verificar que a medida de impedância eletroquímica com um arranjo de célula de três eletrodos nos permite avaliar somente a qualidade do biodiesel, pois os resultados de ajuste dos dados de impedância utilizando circuitos elétricos equivalentes levaram a valores de resistência e capacitância iguais, mesmo utilizando diferentes metais como eletrodos de trabalho. Dessa forma, concluiu-se que o que se estava avaliando era a qualidade do biodiesel e não o comportamento dos metais quando imersos nesse biocombustível. Dessa forma, pensou-se em utilizar a técnica eletroquímica de EIS para caracterização da qualidade do biodiesel usando um arranjo diferente de eletrodos na célula, ou seja, uma célula de dois eletrodos de platina (que não sofre corrosão) paralelos entre si, semelhante àquela usada em medidas de resistividade de meios líquidos em condutivímetros. Um dos eletrodos (um disco de platina embutido em resina Serefix com área exposta de $0,82 \text{ cm}^2$. (Figura 2) é ligado ao terminal do eletrodo de trabalho e o outro (uma folha de platina de grande área) é ligado em curto-circuito aos terminais do eletrodo de referência e contra eletrodo do potenciostato. Para avaliar as melhores condições para obtenção das medidas de impedância foi inicialmente variada a amplitude de perturbação do potencial de circuito aberto de 10, 20 e 30 mV. Após a determinação da melhor amplitude a ser utilizada foi feita a variação da distância entre os eletrodos de platina (Δy) de 1, 2, 5 e 10 mm. Esse estudo teve por objetivo provar que se a resposta de impedância variar com a distância entre os eletrodos, a medida feita representa uma medida da resistência do biodiesel, como eletrólito presente entre os dois eletrodos de platina, paralelos entre si. Ou seja, estar-se-á medindo a qualidade do biodiesel, pois quanto mais impuro estiver o biodiesel (mais rico em impurezas) menor deverá ser a impedância medida. A partir dos resultados obtidos com este arranjo de célula de dois eletrodos, empregou-se um eletrodo de condutivímetro clássico (constante de cela $\kappa=0,11$ e área exposta de cada eletrodo de $1,96 \text{ cm}^2$) por ser uma célula de dois eletrodos de platina fixos e paralelos com distância fixa de aproximadamente 2,16 mm, a fim de caracterizar a qualidade do biodiesel (Figura 3). Todas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, após a imersão e estabilização por 1h. Os diagramas de impedância foram obtidos na faixa de frequência de 50 kHz a 5 mHz. Estas medidas foram obtidas em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR modelo 283 associado a um analisador de frequências Solartron modelo 1255.

Figura 2

Figura 3

Espectroscopia Ramam

Um espectrômetro Raman modelo FRA106 (da Bruker Optics) acoplado a um NIR (modelo IFS 28/N) com ampla faixa espectral de análise ($0 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) foi utilizado para análise das amostras. Todas as amostras foram analisadas off-line, à temperatura ambiente (20°C), em celas de quartzo com um caminho óptico igual a 2 mm, utilizando uma resolução de análise

de 4 cm^{-1} e uma varredura de 512 scans. Para cada amostra analisada foi realizada uma média de três replicatas. A aquisição de dados e tratamento dos espectros foi desenvolvida através do pacote computacional OPUS, próprio do equipamento.

Resultados e discussões

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 4 pode-se observar os diagramas de impedância da platina em biodiesel obtidos com diferentes amplitudes de perturbação 10, 20 e 30 mV com uma distância fixa de 1mm entre os eletrodos. Em meios condutores, normalmente se utiliza uma perturbação pequena (10mV) de potencial para garantir a linearidade de resposta do sistema e medidas sem ruído, principalmente em baixas frequências. Para meios mais resistivos, baixas amplitudes de perturbação podem levar a medidas com muita flutuação (ruído) em baixas frequências e de má qualidade. Neste estudo, a distância entre os eletrodos de platina foi fixada em 1 mm para avaliar apenas a influência da amplitude do sinal de perturbação do potencial. Observa-se que todos os diagramas de Nyquist apresentaram um arco capacitivo em altas frequências, um pequeno arco indutivo em frequências intermediárias e um pequeno arco capacitivo em baixas frequências (Figura 4a). Esse tipo de resultado é registrado na literatura [10-11] como sendo artefatos criados a altas frequências que podem provir de capacitâncias parasitas provenientes do potenciostato ou de entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, ou ainda de entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Ou seja, não se pode ver a resposta da interface (fenômenos faradaicos) em frequências baixas entre 0,025 – 0,10Hz, pois a resposta no diagrama de Bode $\theta \times \log f$, (Fig. 4b), nessa faixa de frequências, é zero, indicando que se trata da resposta de um resistor, a resistência do biodiesel. O diagrama de Bode $\theta \times \log f$ mostra descontinuidade em frequências da faixa de 100-300Hz, o que reforça a tese de que se trata mesmo de artefato, como já relatado na literatura[10-11]. No entanto, nota-se que para amplitudes de perturbação maiores (30 mV), obtem-se menor dispersão de pontos e diminuição do arco indutivo na região de baixas frequências. Dessa forma, constata-se que a amplitude de 30 mV é mais indicada para este meio de alta resistividade, pois favorece a obtenção de resultados de melhor qualidade e baixa dispersão de pontos.

Figura 4

Outro parâmetro avaliado neste estudo foi à distância entre os eletrodos de platina (Fig. 2) (ΔY) e a influência nos valores de impedância, ou resistência, para provar que na verdade se está medindo a resistência do biodiesel e não a interface metal/biodiesel. Foram obtidos diagramas de impedância para distâncias de 1, 2, 5 e 10 mm, utilizando amplitude de perturbação fixa de 30 mV. Na Figura 5a observa-se uma maior dispersão dos pontos em baixas frequências para maiores distâncias entre os eletrodos, ΔY (5 e 10 mm) em comparação com os diagramas de impedância obtidos para ΔY menores (1 e 2 mm). Isso indica a necessidade de um arranjo de eletrodos bem aproximados em meios de alta resistividade, para minimizar as interferências de queda ôhmica e os artefatos nas medidas. A Tabela 1 mostra os valores do módulo de impedância ($|Z|$) em frequência de 0,025 Hz para cada distância avaliada. É possível observar que o valor do módulo de impedância aumenta com o aumento da distância entre os eletrodos de platina, podendo-se concluir que a resistência elétrica do biodiesel é proporcional à distância entre os eletrodos de platina (ΔY), como mostra a Figura 6. Estes resultados estão de acordo com a lei de Ohm, onde a

resistência ôhmica é diretamente proporcional ao comprimento do caminho iônico do condutor (distância entre os eletrodos paralelos de platina) e inversamente proporcional a área de secção (área frontal exposta do eletrodo de trabalho), que neste caso é constante. Nota-se também, no zoom dos diagramas em altas frequências, que o valor da impedância real, Z_{real} , que deveria representar a resistência do eletrólito, não se altera para as diferentes distâncias entre os eletrodos, mostrando que essa impedância não se refere à resistência do eletrólito, pois, em altas frequências, o valor do ângulo de fases não é zero, o que corresponderia a um resistor, mas assume esse valor somente para frequências entre 0,025-0,1Hz. Isso prova que o valor de impedância nessa faixa de frequências, representa a impedância ou resistência ôhmica do biodiesel.

Figura 5

Tabela 1

Figura 6

Na tentativa de quantificar os resultados de EIS e poder extrapolar os valores para o eixo Z_{real} e poder determinar a resistência do biodiesel, estes foram ajustados utilizando um circuito elétrico equivalente simples, tipo RC em paralelo. Nas Figuras 7(a) e (b) são apresentados o circuito equivalente e o diagrama de Nyquist com os dados do ajuste, respectivamente. Os valores dos elementos do circuito obtidos com o ajuste são mostrados na Tabela 2. Verificam-se erros de no máximo 3% o que demonstra a adequação do modelo do circuito escolhido. Se os valores de R_{bio} (resistência do biodiesel) mudam com a distância entre os eletrodos é porque o meio apresenta as características de uma resistência ôhmica, como ocorre nos meios condutores, mas a diferença é que assume uma grandeza chamada impedância ôhmica, representada por um número complexo, não sendo apenas um elemento resistivo, mas composto também por um elemento capacitivo (capacitâncias parasitas). Daí o ajuste tão bom para o circuito RC paralelo. Verifica-se que o valor de capacitância obtido do ajuste dos dados ao circuito elétrico da Fig. 7, apresentados na Tabela 2, diminui para distâncias maiores entre os eletrodos. Foi tentado o ajuste para um circuito clássico do tipo Randles, mas não houve ajuste. Recentemente, o conceito de impedância ôhmica tem sido apresentado e explorado por pesquisadores que fazem medidas localizadas de impedância [7, 8 e 9] e também por outros autores que buscam explicação para alguns artefactos que surgem em altas frequências, para meios de baixa condutividade [10-11].

Figura 7

Tabela 2

Para verificar a obediência à Lei de Ohm, no biodiesel, a resistência do biodiesel obtida do ajuste ao circuito elétrico (Tabela2) foi colocada num gráfico em função da distância entre os eletrodos de platina (mm). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 8 e mostram que há obediência, com a obtenção de uma reta de coeficiente de correlação, $R^2 = 0,99$. A equação da reta obtida é muito semelhante à reta obtida na Figura 6 ($|Z|$ 0,025Hz x d). Graficou-se ainda os valores de impedância real, Z_{real} , do biodiesel, por extrapolação dos diagramas obtidos após ajuste dos dados (Fig. 7b) em função da distância entre os eletrodos de platina e o gráfico é mostrado na Figura 9, onde também se obteve uma reta com coeficiente de correlação $R^2 = 0,99$ e com equação semelhante à obtida na Figura 8. Dessa

forma, acredita-se ter demonstrado que os resultados de impedância dizem respeito à impedância ou resistência ôhmica do biodiesel, e não aos fenômenos faradaicos da interface biodiesel/platina.

Figura 8

Figura 9

A partir desses ensaios pode-se constatar que os ensaios de impedância eletroquímica em meio de biodiesel necessitam de uma configuração do arranjo de célula mais específica por ser um meio de alta resistividade comparado aos sistemas eletroquímicos comumente usados em ensaios com soluções condutoras. Dessa forma, é fundamental a utilização de células com eletrodos fixos e paralelos para assegurar uma melhor distribuição de corrente neste sistema, e maiores amplitudes do sinal de perturbação do potencial do eletrodo. Por este motivo, os ensaios de caracterização da qualidade do biodiesel após a reação de transesterificação e purificação foram feitos com uma cela de condutivímetro clássico (constante de cela $\kappa=0,11$ e área= $1,96 \text{ cm}^2$) por ser uma cela de dois eletrodos de platina fixos e paralelos (com distância de aproximadamente 2,16 mm.) e amplitude de sinal de perturbação senoidal do potencial de 30 mV.

Os resultados de impedância eletroquímica utilizando a célula do condutivímetro mostram que os valores do módulo da impedância em baixa frequência (0,025Hz) obtidos a partir dos diagramas de Bode (Figura 10) aumentam com o decorrer das etapas de purificação, devido provavelmente à eliminação das impurezas como etanol e água (por evaporação e secagem, respectivamente) e de outras impurezas, o que provoca o aumento da impedância ou resistência do biodiesel. Assim, é possível acompanhar a diminuição das impurezas resultantes da reação de transesterificação nas diferentes etapas e processos de purificação do biodiesel, utilizando a técnica eletroquímica de EIS. Para comprovar a diminuição das impurezas, foram feitas análises por espectroscopia Raman dos biodieseis provenientes das diferentes etapas do processo de purificação.

Figura 10

Espectroscopia Vibracional Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada como uma técnica complementar de avaliação da qualidade do biodiesel após os diferentes processos de purificação. Por meio desta técnica foi possível acompanhar as variações de intensidade de picos atribuídos ao biodiesel e outros contaminantes presentes durante as diferentes etapas de purificação. Na caracterização, os espectros obtidos apresentam uma ampla informação química dos diversos grupos funcionais presentes nas amostras de biodiesel, óleo de soja e etanol. Entre elas, a mudança do pico atribuído ao grupo carbonila (C=O) presente no óleo, pela formação de éster, após a reação de transesterificação, (deslocamento do pico de 1747 cm^{-1} para 1738 cm^{-1}), e também, na formação de picos em 859 cm^{-1} e 377 cm^{-1} , atribuídos aos movimentos vibracionais das ligações C-C e CO-O-C, respectivamente (Figura 11). Adicionalmente, a sensibilidade desta técnica espectroscópica foi testada na avaliação da qualidade do biodiesel, especificamente, na identificação do álcool etílico residual, identificado especificamente pelo pico em 883 cm^{-1} atribuído ao grupo funcional $\text{CH}_2\text{-OH}$. Estes resultados foram associados com os valores de módulo de impedância obtidos pela

espectroscopia de impedância eletroquímica permitindo concluir que existe uma relação direta entre a variação da intensidade dos picos do etanol como impureza com os dados do módulo de impedância (Figura 12).

Figura 11

Figura 12

Conclusões

- Este trabalho permitiu determinar um arranjo de célula de 2 eletrodos mais adequado para sistemas de alta resistividade (biodiesel) e condições experimentais como: distância ($\Delta Y = 2\text{mm.}$), posicionamento dos eletrodos (paralelos) e amplitude de perturbação (30 mV) que minimizaram as interferências externas, o ruído e os artefatos nas medidas de EIS em altas e baixas frequências.
- Mediante os ensaios eletroquímicos na célula de um condutivímetro foi possível avaliar a melhora da qualidade do biodiesel a cada etapa do processo de purificação, identificando a eliminação das impurezas presentes no biodiesel, devido ao aumento do módulo da impedância.
- Os resultados de ambas as técnicas, especialmente em relação ao teor de álcool (aumento no módulo de impedância e decréscimo no pico atribuído ao grupo funcional O-H) permitiram concluir que, existe uma relação direta frente ao mesmo efeito.
- As técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica em conjunto com a espectroscopia vibracional Raman mostraram-se como ferramentas complementares para avaliar a qualidade do biodiesel final.

Referências bibliográficas

- [1] PARENTE, J.S. **BIODIESEL: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza**, 2003.
- [2] DANTAS, et al. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de milho: conversão em ésteres etílicos e caracterização físico-química, 2006.
- [3] PETROBIO, Indústrias e Comércio de Equipamentos e Processos para Biodiesel LTDA. **Relatório – Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação, 2004.**
- [4] GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; BRAGA, V. S.; SOUZA, A. T. C. P.; PARENTE, V. C. I.; FIGUERÊDO, E. S.; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Application of Raman spectroscopy to monitor and quantify ethyl esters in soybean oil transesterification. **JAOCs**, v. 83, p. 597-601, Jul. 2006.
- [5] OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; DA COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, p. 194–199, Jan. 2007.

- [6] AQUINO, I. P.; CASTANHEIRO, S. L.; AOKI, I. V. Estudo da corrosividade do biodiesel B100 em diferentes metais do circuito de combustíveis dos motores automotivos. **XVII Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, 2009.**
- [7] HUANG, V.M.-W., VIVIER, V., ORAZEM, M.E., PÉBÈRE, N., TRIBOLLET, B. The apparent constant-phase-element behavior of a disk electrode with faradaic reactions: A global and local impedance analysis. **Journal of the Electrochemical Society** 154 (2), pp. C99-C107, 2007.
- [8] HUANG, V.M.-W., VIVIER, V., ORAZEM, M.E., PÉBÈRE, N., TRIBOLLET, B. The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode: A global and local impedance analysis. **Journal of the Electrochemical Society** 154 (2), pp. C81-C88, 2007.
- [9] HUANG, V.M.-W., VIVIER, V., FRATEUR, I., ORAZEM, M.E., TRIBOLLET, B. The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior. **Journal of the Electrochemical Society** 154 (2), pp. C89-C98, 2007.
- [10] STEWART, K.C., KOLMAN, D.G. AND TAYLOR, S.R. The effect of parasitic conduction pathways on EIS measurements in low conductivity media. **Electrochemical Impedance: analysis and Interpretation**, ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, Eds. American Society for Testing and materials, Philadelphia, 1993, pp. 73-93.
- [11] CHECHIRLIAN, S.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. specific aspects of impedance measurements in low conductivity media. **Electrochemical Impedance: analysis and Interpretation**, ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, Eds. American Society for Testing and materials, Philadelphia, 1993, pp. 23-36.
- [12] DÍAZ-BALLOTE, L.; LÓPEZ-SANSORES, J.F.; MALDONADO-LÓPEZ, L.; GARFIAS-MESIAS, L.F. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. **Electrochemistry Communications**. V. 11, p. 41-44, 2009.

Figuras e Tabelas

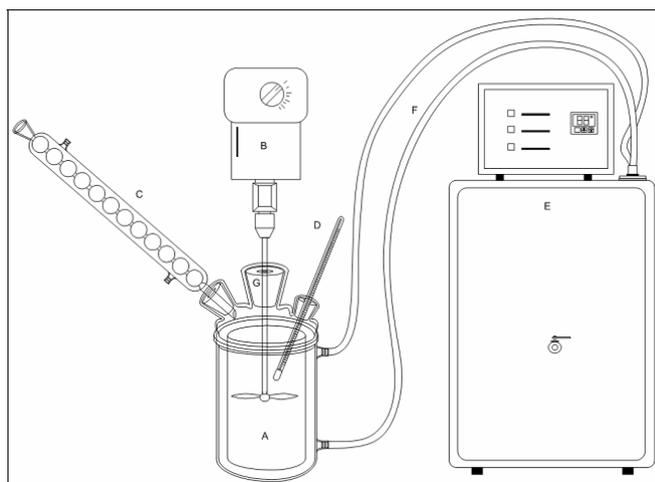


Figura 1- Representação esquemática da montagem utilizada nas reações de transesterificação

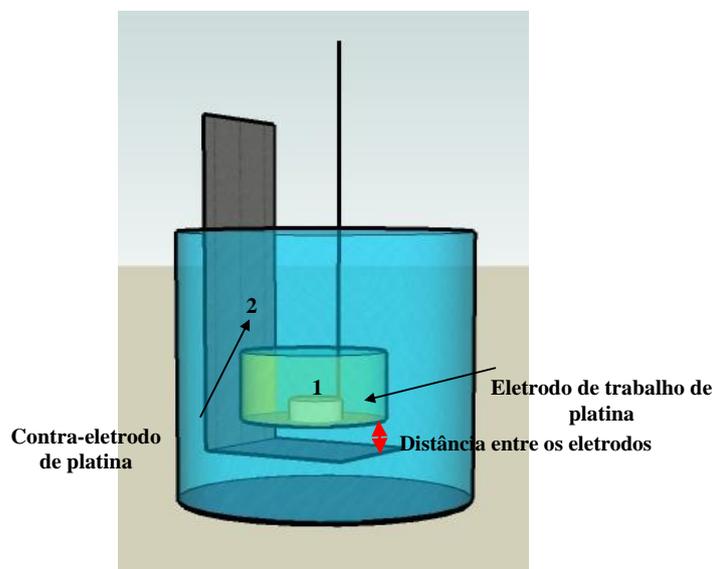


Figura 2 - Desenho da célula de dois eletrodos de platina. 1) Eletrodo de trabalho de platina. 2) Contra-eletrodo de platina ligado em curto-circuitamento aos terminais do contra-eletrodo e eletrodo de referência do potenciostato.

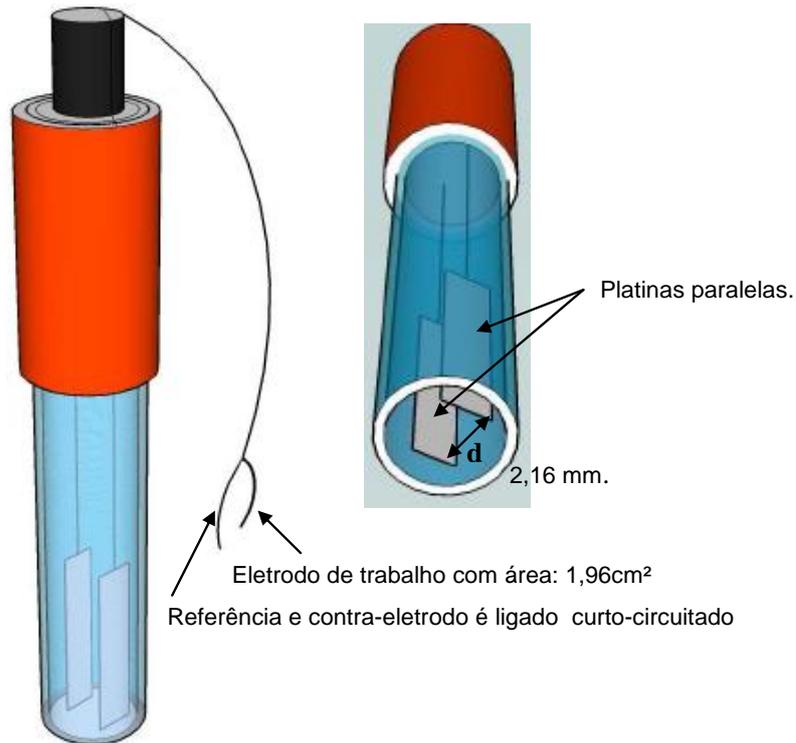


Figura 3 – Desenho da célula do condutivímetro.

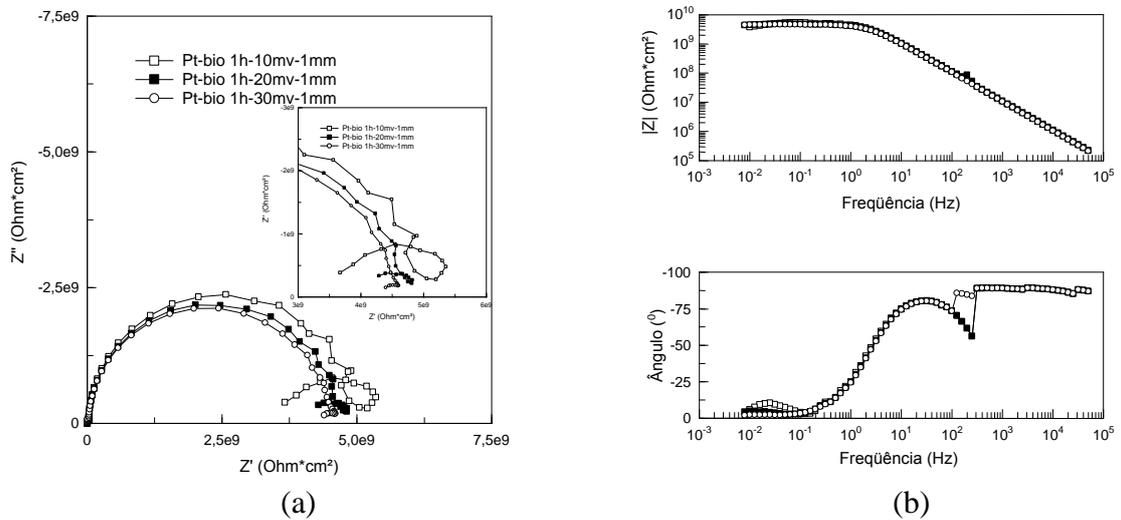


Figura 4 – Diagramas de impedância para eletrodo de platina (Fig. 2) em biodiesel purificado para diferentes amplitudes do sinal de perturbação do potencial. Distância entre os eletrodos de 1mm (ΔY). (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

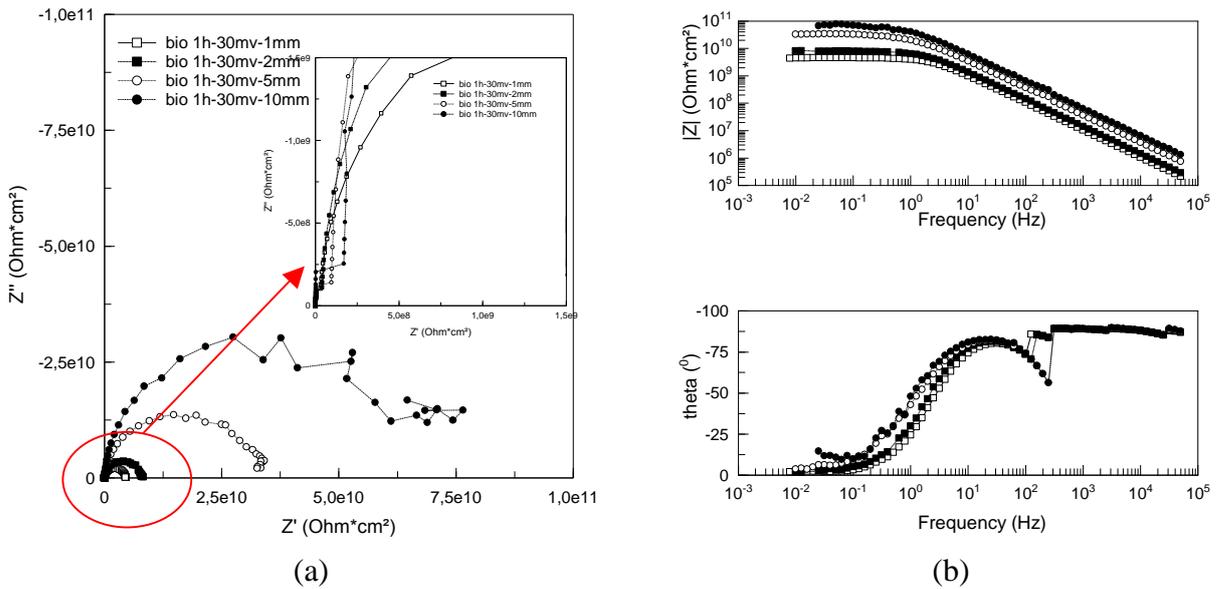


Figura 5 - Diagramas de impedância para eletrodo de platina (Fig. 2) em biodiesel purificado para diferentes distâncias. Amplitude de 30 mV (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

Tabela 1 - Valores do módulo de impedância em 0,025Hz para diferentes distâncias entre os eletrodos de platina

| Distância (mm) | IZI ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$) em 0,025Hz |
|----------------|---|
| 1 | $4,57 \times 10^9$ |
| 2 | $7,89 \times 10^9$ |
| 5 | $3,36 \times 10^{10}$ |
| 10 | $6,68 \times 10^{10}$ |

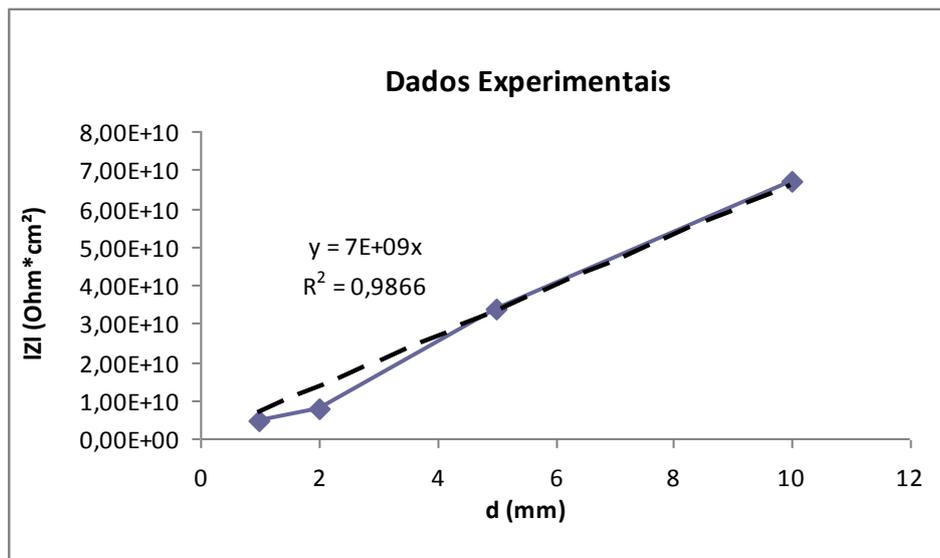


Figura 6 – Valores do módulo da impedância a 0,025 Hz em função da distância entre os eletrodos de platina (mm).

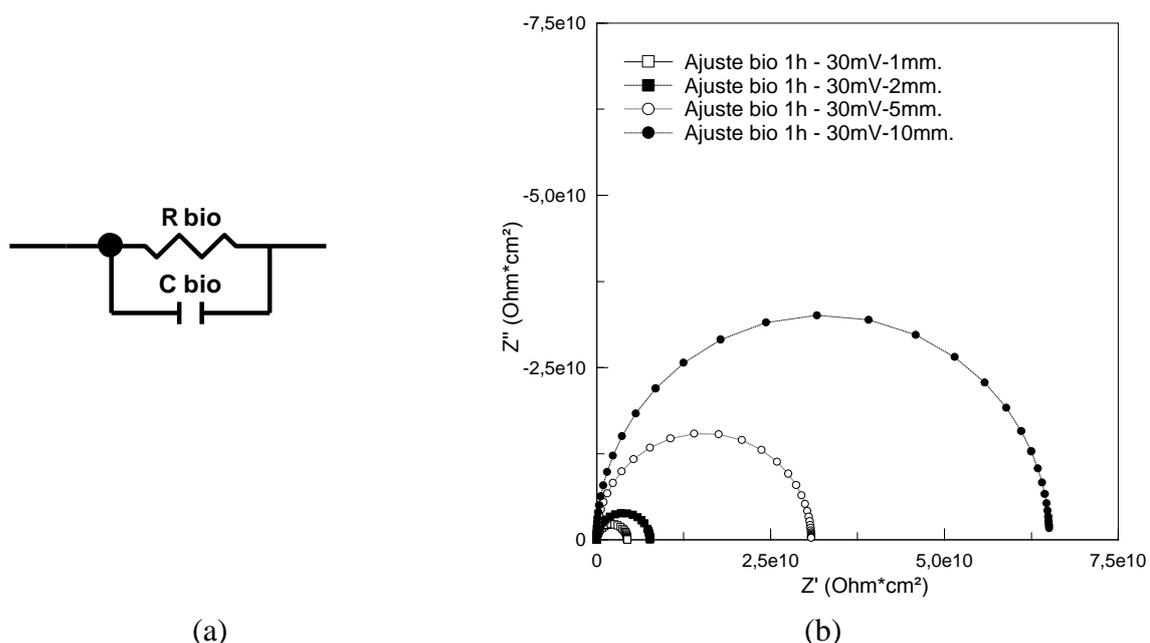


Figura 7 – (a) Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos diagramas de impedância e (b) Diagrama de Nyquist obtido com o ajuste do circuito.

Tabela 2 – Elementos do circuito elétrico equivalente e seus valores, referentes às medidas de EIS para eletrodo de platina em biodiesel purificado para diferentes distâncias entre o eletrodo de trabalho e o contra-eleto.

| Distancia (mm) | Elemento | Valor | Erro (%) |
|----------------|-----------------------------|-----------------------|----------|
| 1 | $R_{\text{bio}} (\Omega)$ | $5,44 \cdot 10^9$ | 0,96 |
| | $C_{\text{bio}} (\text{F})$ | $1,52 \cdot 10^{-11}$ | 0,73 |
| 2 | $R_{\text{bio}} (\Omega)$ | $7,68 \cdot 10^9$ | 1,31 |
| | $C_{\text{bio}} (\text{F})$ | $1,13 \cdot 10^{-11}$ | 0,89 |
| 5 | $R_{\text{bio}} (\Omega)$ | $3,09 \cdot 10^{10}$ | 2,4 |
| | $C_{\text{bio}} (\text{F})$ | $4,50 \cdot 10^{-12}$ | 1,7 |
| 10 | $R_{\text{bio}} (\Omega)$ | $6,51 \cdot 10^{10}$ | 2,9 |
| | $C_{\text{bio}} (\text{F})$ | $2,55 \cdot 10^{-12}$ | 1,7 |

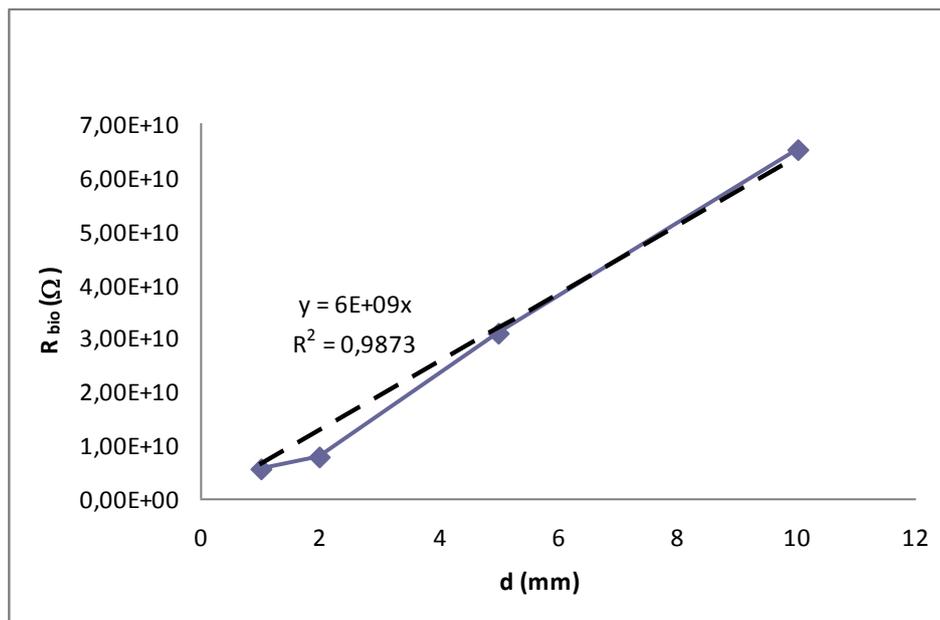


Figura 8 - Valores da resistência do biodiesel obtida do ajuste ao circuito elétrico (Tabela2) em função da distância entre os eletrodos de platina (mm).

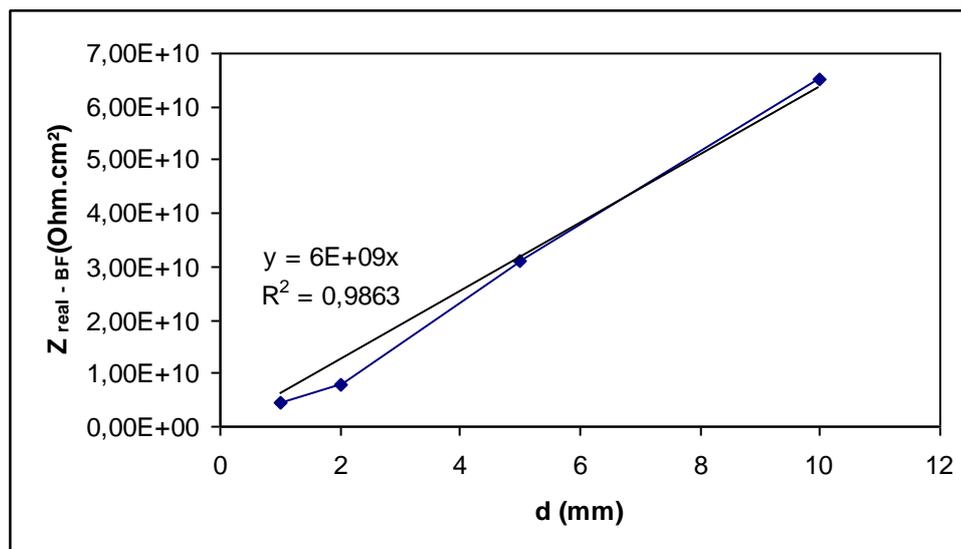


Figura 9 - Valores da impedância real, Z_{real} , do biodiesel, por extrapolação dos diagramas obtidos após ajuste dos dados (Fig. 7b) em função da distância entre os eletrodos de platina (mm).

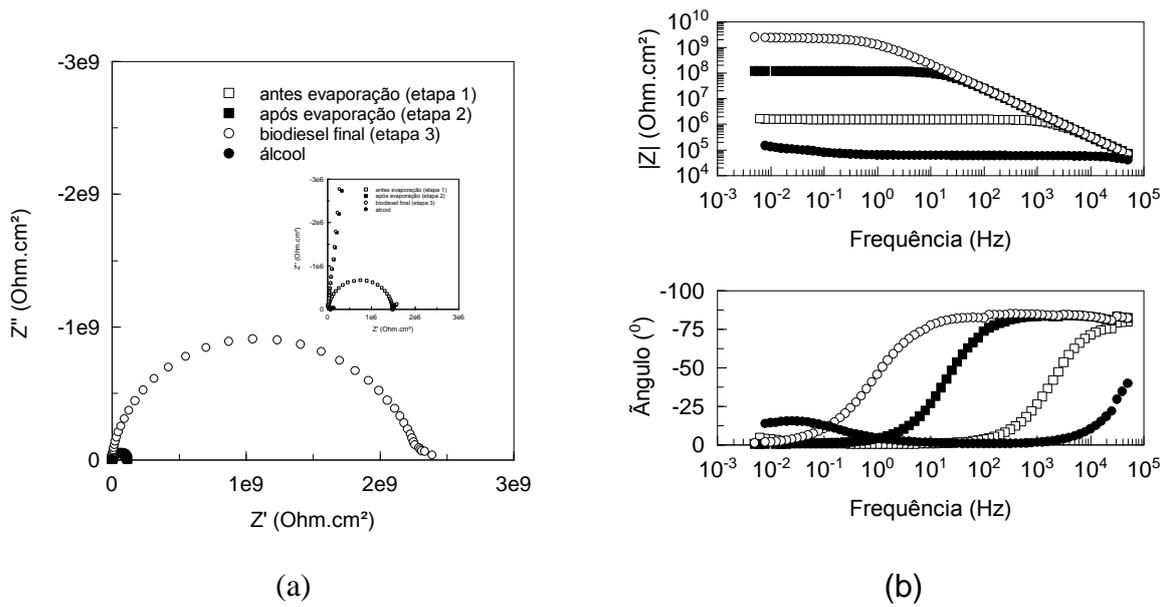


Figura 10- Diagramas de impedância para a platina num arranjo de eletrodo de célula de condutivímetro (Fig. 3), em biodiesel de diferentes etapas de purificação. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

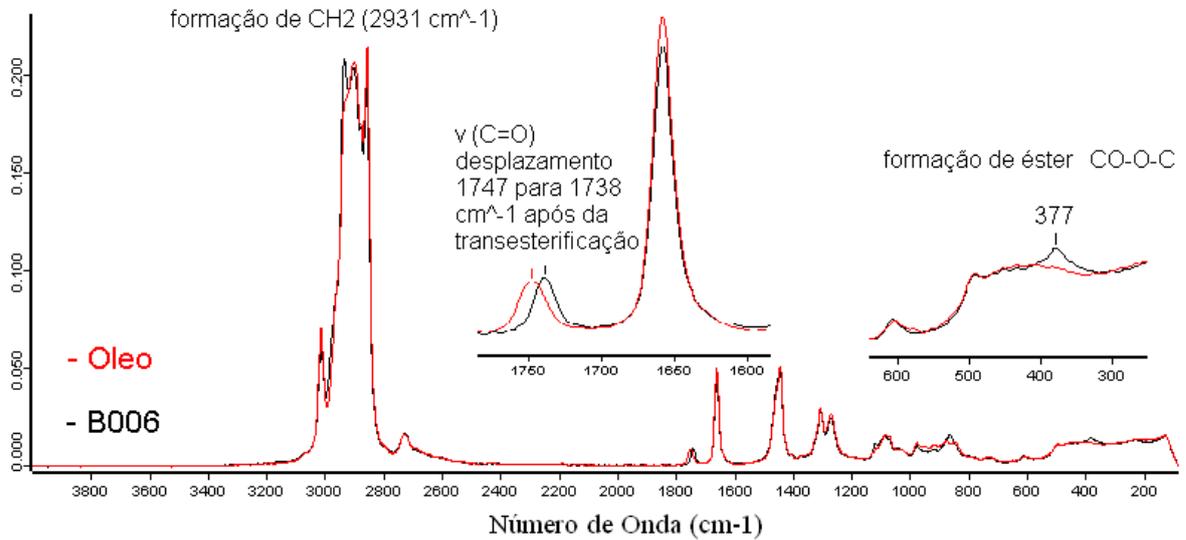


Figura 11- Representação espectral Raman do biodiesel (linha preta) e do óleo de soja de partida (linha vermelha) mostrando a ocorrência da reação de transesterificação.

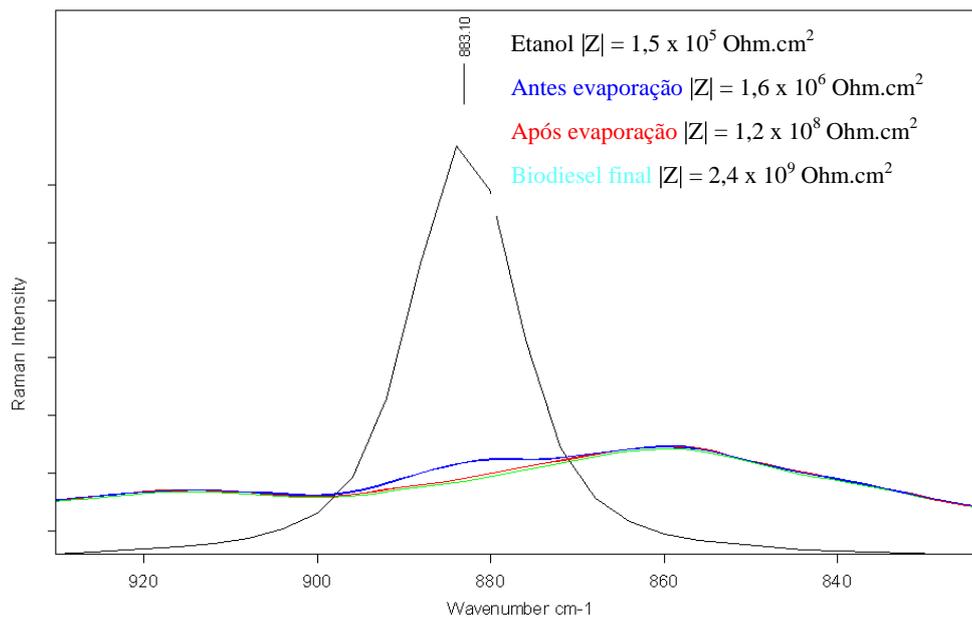


Figura 12 - Comparação da intensidade do pico da espectroscopia Raman em $833,1\text{cm}^{-1}$, para etanol, com os valores de módulo de impedância obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).