

**Avaliação da corrosividade do biodiesel usando microeletrodos**  
Tiago Mendes Ferrer<sup>a</sup>, Idalina Vieira Aoki<sup>b</sup>

**Abstract**

Biodiesel is a highly resistivity organic compound that dares corrosion studies by electrochemical techniques. Microelectrodes (MEs) are known to allow electrochemical analysis of non-aqueous medium and low ionic conductivity medium. However, its use has been restricted as electrochemical sensors and in media with lower resistance than biodiesel's. This study has characterized MEs made from wires ( $\phi = 25 \mu\text{m}$ ) of platinum (Pt), copper (Cu), nickel (Ni), and aluminum (Al) by staircase cyclic voltammetry (SCV). Further, it has evaluated MEs corrosiveness in appropriate quality biodiesel (AQB), and in inappropriate quality biodiesel (IQB) by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The voltammograms from SCV allowed to conclude proper condition for all MEs. Furthermore, the EIS data were fitted to an equivalent circuit model, which demonstrated a decreasing of impedance modulus in almost two orders of magnitude for IQB, when compared to AQB. Since AQB is known to be less corrosive than IQB, the presented results indicate that the association EIS/ME is capable to successfully evaluate biodiesel corrosiveness. It is important to highlight that this study presents voltammograms and EIS spectra of Ni and Al MEs in biodiesel not yet reported.

**Keywords:** biodiesel, microelectrodes, corrosion, voltammetry

**Resumo**

O uso de técnicas eletroquímicas para estudar a corrosividade do biodiesel frente a metais é desafiador por se tratar de um meio orgânico e altamente resistivo. Microeletrodos (MEs) são conhecidos por permitir a aquisição de medidas eletroquímicas em meios não aquosos e de baixa condução iônica. No entanto, o seu uso ainda é restrito a sensores eletroquímicos e em meios com resistividade muito inferior à do biodiesel. Neste trabalho, foram caracterizados por voltametria cíclica *staircase* (VCS) MEs ( $\phi = 25 \mu\text{m}$ ) de platina (Pt), cobre (Cu), níquel (Ni) e alumínio (Al). Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitos com todos os MEs em biodiesel novo (BDB) e degradado (BDDE). VCS indicou que os MEs estavam todos em bom estado, com voltamogramas coerentes com seus respectivos metais. Os resultados de EIE foram ajustados a um circuito elétrico equivalente proposto, sendo possível determinar que a resistividade do BD é cerca de duas ordens de grandeza inferior ao BN. BD é conhecido por ser mais agressivo frente a metais que o BN, logo foi possível concluir que a técnica EIE combinada com o uso de MEs é promissora para o estudo da corrosão em meios de elevada resistividade como a do biodiesel. Destaca-se que os resultados obtidos de VCS e EIE para os MEs de Ni e de Al, em biodiesel, são inéditos.

**Palavras-chave:** biodiesel, microeletrodos, corrosividade, voltametria.

<sup>a</sup> Mestrando em Engenharia Química – Universidade de São Paulo

<sup>b</sup> PHD, Professora – Universidade de São Paulo

---

## Introdução

---

Amplamente conhecido pela sua compatibilidade com motores de ciclodiesel automotivos ou estacionários, o biodiesel tem sido peça chave para redução das emissões de gases de efeito estufa em diversos países (1). Apesar de ser menos agressivo ao meio ambiente, o biodiesel é mais susceptível a mudanças rápidas na sua qualidade durante seu armazenamento, o que pode resultar no aumento da sua corrosividade e, também, em alterações de suas propriedades físico-químicas de combustível como ponto de fulgor, viscosidade, ponto de fluidez, entre outras (2).

Por ser um meio orgânico e altamente resistivo, o uso de técnicas eletroquímicas é bastante desafiador não havendo, ainda, um consenso científico a respeito do comportamento de metais neste meio frente às técnicas clássicas como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (3). O uso de microeletrodos (MEs) se destaca por permitir a aquisição de medidas eletroquímicas em meios não aquosos e de baixa condução iônica, no entanto, a bibliografia que embasa o seu uso encontra-se restrita essencialmente a estudos em meios com resistividades muito inferiores à do biodiesel e onde o ME não é um metal ativo, ou seja, ao seu uso como sensores eletroquímicos (4).

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar MEs ( $\phi=25 \mu\text{m}$ ) de cobre, alumínio, níquel e platina, obtidos previamente, por voltametria cíclica staircase (VCS). Ainda, estudar a corrosividade do biodiesel novo e degradado através EIE com uso de MEs de cobre, alumínio, níquel e produzir dados de EIE para ME de platina para os referidos meios.

---

## Metodologia

---

Os voltamogramas foram obtidos para os metais platina, cobre, níquel e alumínio, macroeletrodo (MA) e microeletrodo (ME), utilizando o potenciostato da marca Gamry modelo *Reference 600+*. Para cada metal foi utilizado um eletrólito, faixa de potencial e condicionamento específico, descritos na Tabela 1. É importante destacar que os tamanhos de passo utilizados foram pequenos o suficiente para inferir que as respostas obtidas pela VCS, fossem compatíveis com as obtidas em uma VC linear.

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

A

Figura 1 ilustra o sistema utilizado para as medidas de VCS dos MEs. O sistema utilizou um arranjo de 3 eletrodos, sendo o eletrodo referência um Ag/AgCl KCl saturado da marca *Analyticals*, o contra eletrodo de platina de área aproximada de  $2 \text{ cm}^2$  e o eletrodo de trabalho o ME do metal em análise. Durante a etapa de condicionamento do ME foi utilizado um agitador magnético da marca Fisatom modelo 752, que ficou ligado apenas durante essa etapa, assegurando a dispersão do hidrogênio reduzido na superfície do eletrodo em virtude dos potenciais aplicados, sem permitir a formação de vórtice. O volume de eletrólito utilizado para cada análise foi de aproximadamente 100 mL. Apenas para o ME de cobre foram feitas

análises adicionais utilizando volume de eletrólito de 1 mL e contra eletrodo de platina com área aproximada de  $0,15 \text{ cm}^2$ , para avaliar a influência da dispersão dos íons cobre no meio durante os ensaios de VCS. As análises de VCS dos MEs foram feitas fora da gaiola de Faraday, uma vez que a técnica não tem o uso da gaiola como premissa.

**Tabela 1 - Configuração utilizada nos ensaios de VC dos ME e MA**

	Platina		Níquel		Alumínio		Cobre	
	ME	MA	ME	MA	ME	MA	ME	MA
Corrente máx. (mA)	$9 \times 10^{-5}$	500	$9 \times 10^{-5}$	500	$9 \times 10^{-5}$	500	$9 \times 10^{-5}$	500
Eletrólito	0,006 mol/L de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 mol/L de KCl		0,5 mol/L de $\text{H}_2\text{SO}_4$		1,0 mol/L de HCl		0,1 mol/L de NaOH	
$E_{\text{condicionamento}}$ (V)	-1,8		-0,9		-2,0		-1,2	
$T_{\text{condicionamento}}$ (s)	120		120		300		120	
$E_{\text{inicial}}$ (V)	-0,2		-0,7		-2,5		-1,0	
Limite <sub>anódico</sub> (V)	-0,6		1,8		0,5		0,8	
Limite <sub>catódico</sub> (V)	-0,2		-0,7		-2,5		-1,0	
$E_{\text{final}}$ (V)	-0,2		-0,7		-2,5		-1,0	
Taxas de varredura (V/s)	0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 50		0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 50,0; 100,0		10; 25; 50; 100		0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0	
Tamanho do passo (mV)	2; 5; 5; 5; 5; 5; 5; 5		5; 5; 10; 10; 10; 10		10		2; 5; 5; 10; 10	
Modo de faixa de corrente	Fixo		Fixo		Fixo		Fixo	
Referência	(4-7)	(5)	-	(8-10)	-	(11)	(4,12)	(13-16)

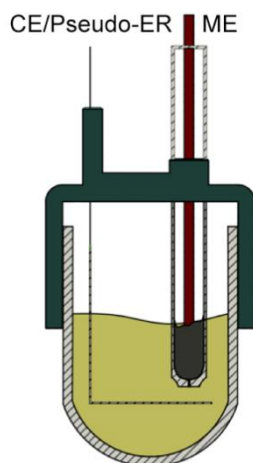
**Figura 1 - Célula eletroquímica utilizada para medidas por VC dos MEs.**



Para os VCS dos MA foi utilizada uma célula eletroquímica da marca Edgerton, Germeshausen, and Grier, Inc (EG&E) modelo *Flat Cell*, com um arranjo de 3 eletrodos, sendo o eletrodo referência o mesmo utilizado nas voltametrias dos MEs, o contra eletrodo de platina de área aproximada de 5 cm<sup>2</sup> e o eletrodo de trabalho metal em análise com área igual à 1 cm<sup>2</sup>, o volume de eletrólito utilizado em cada análise foi de aproximadamente 300 mL. Devido a indisponibilidade de um corpo de prova de platina com área circular de 1 cm<sup>2</sup>, exclusivamente, para o ensaio do MA deste metal foi utilizado uma célula cuja área do eletrodo de trabalho era igual a 0,307 cm<sup>2</sup>, no entanto, seguindo o mesmo arranjo acima descrito. Todos os dados foram tratados com auxílio dos softwares *EChem Analyst*<sup>TM</sup> da Gamry e do *Origin*<sup>®</sup> 2016.

Os ensaios de impedância eletroquímica também utilizaram o potenciostato da marca Gamry modelo *Reference 600+*. Em virtude da alta resistividade do biodiesel, os ensaios que foram desenvolvidos utilizando ME como ET utilizaram um arranjo de 2 eletrodos, onde o contra eletrodo e o eletrodo de pseudo referência foram uma placa de platina em formato L, de área aproximada de 5 cm<sup>2</sup>. A Figura 2 ilustra a célula desenvolvida para essa análise que permite o uso de alíquotas de 5 mL de biodiesel. Todos os ensaios foram realizados dentro da gaiola de Faraday, na faixa de frequência de 100 kHz à 10 mHz, com amplitude de perturbação de 30 mV, obtendo 10 pontos por década.

**Figura 2 - Célula desenvolvida para análise EIS que permite o uso de alíquotas de 5 mL de biodiesel**



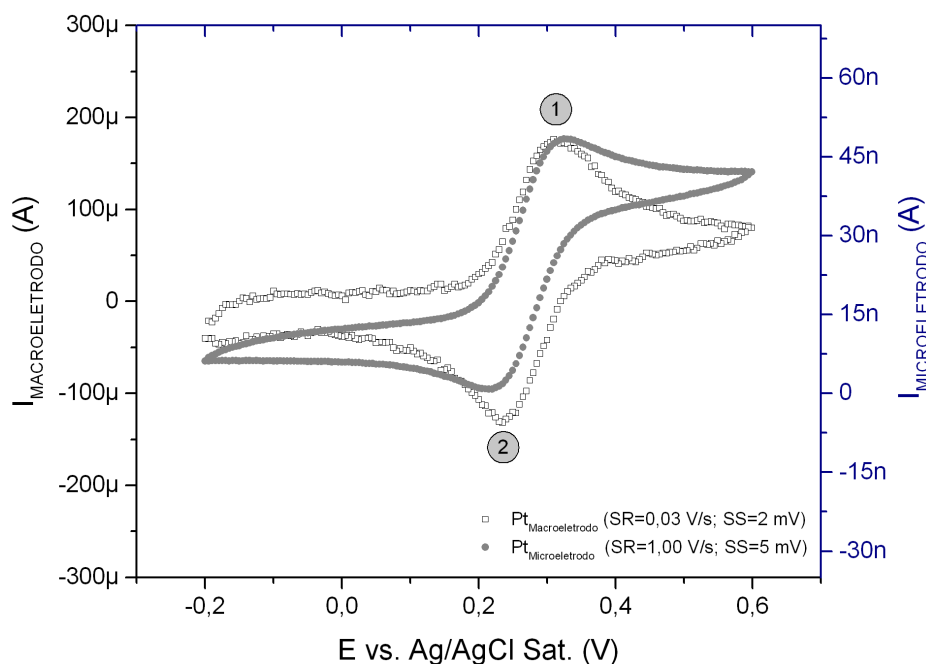
## Resultados e discussão

A Figura 3 apresenta os voltamogramas obtidos para os MA e ME de Pt. Para os dois eletrodos, o comportamento observado é compatível entre si e com o reportado na literatura, apresentando picos, praticamente, simétricos, e bem definidos em ambos os trechos de varredura (4–7). Para ambos os eletrodos, no trecho anódico, a espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  oxida liberando um elétron e formando  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , sendo o pico da reação atingindo no potencial 0,30 V (Ag/AgCl/KCl sat). No trecho catódico o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  reduz para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , atingindo a maior intensidade de corrente em 0,23 V (Ag/AgCl/KCl sat). Estes valores corroboram os

valores obtidos por Arenas, B (2014) onde a concentração da espécie eletroativa que sofre oxirredução foi a mesma utilizada nesse trabalho (4).

É importante observar que, assim como relatado na literatura, o ME apresentou o comportamento de MA em taxas de varreduras mais elevadas (4–7). Na legenda da Figura 3 é possível ver que o voltamograma do ME foi obtido em uma taxa de varredura 3.333% maior que a taxa utilizada para varrer o MA.

**Figura 3 - Voltamogramas do MA (escala da direita) e ME (escala da esquerda).**



A Figura 4 apresenta os resultados das análises de CV do MA e ME de níquel. Não há relatos na literatura da caracterização ou uso de ME de níquel, portanto a análise do MA eletrodo foi imprescindível para entender e avaliar comportamento desse ME. Para o MA eletrodo de Ni o comportamento observado foi muito similar ao relatado em vasta bibliografia, a exemplo não restritivo do experimento desenvolvido por Holze, R (2009) (8) (8–10,17). Como podemos ver na Figura 4, no trecho anódico o Ni oxida através de uma série de reações eletroquímicas finalizando com a formação, essencialmente, de  $\text{Ni(OH)}_2$  na superfície do eletrodo, como indicado pela reação 4 da Figura 5. A oxidação do níquel também pode levar à formação de  $\text{Ni}^{+2}$ , que compete com a reação de formação do  $\text{Ni(OH)}_2$  indicada pela reação 5 na Figura 5. Essas reações competitivas justificam a alta demanda de corrente que pode ser visualizada pela intensidade da região 1,  $E_1=0,37$  V (Ag/AgCl/KCl sat) (9,10,17). Ao atingir a corrente da região 1, a superfície do eletrodo está coberta por uma fina camada  $\text{Ni(OH)}_2$  que irá se espessar até atingir a região de corrente limite 2,  $E_{p2}=0,57$  V (Ag/AgCl/KCl sat) (9,10,17). Esse espessamento, resultante da reação 4 na Figura 5, é favorecido pelo pH básico na região o que demandará menos corrente justificando o valor atenuado de corrente para a região 2 em relação a região 1 (9,10,17). À medida que essa camada se espessa, as reações de interface alimentadas pela concentração de  $\text{H}^+$  e água são diminuídas e o  $\text{Ni(OH)}_2$  começa a ser

convertido gradativamente em NiO a partir da perda de água, o que pode ser acompanhado na Figura 4 pela queda na intensidade da corrente a partir da região 2 (9,10,17).

Como é possível observar, ainda, na Figura 4 a passivação deste metal não é efetiva uma vez que as correntes apesar de serem reduzidas não chegam a atingir valores muito baixos típicos de passivação. O potencial de 1,4 V (Ag/AgCl/KCl sat), representado pelo ponto 3, indica a passagem da região *quasi*-passiva para região transpassiva, onde o aumento da corrente indica a evolução do oxigênio (8).

Figura 4 - Voltamogramas do MA (escala da esquerda) e ME de níquel (escala da direita)

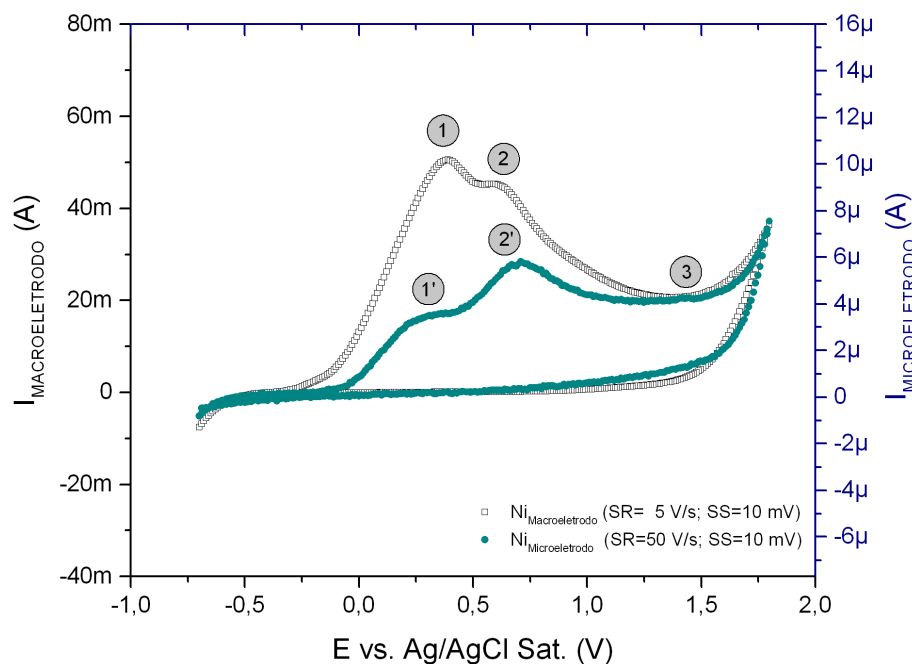
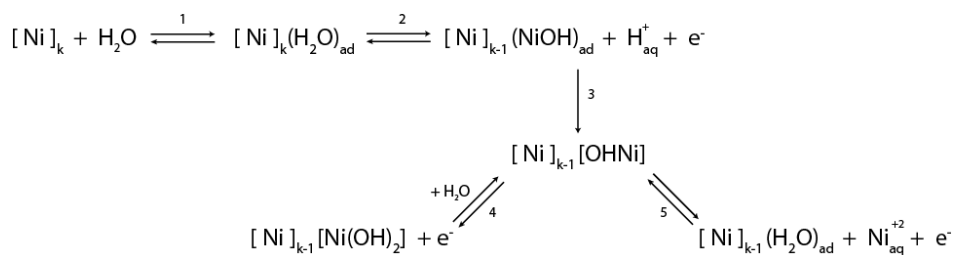


Figura 5. Provável mecanismo de oxidação do níquel (Adaptada (9)).



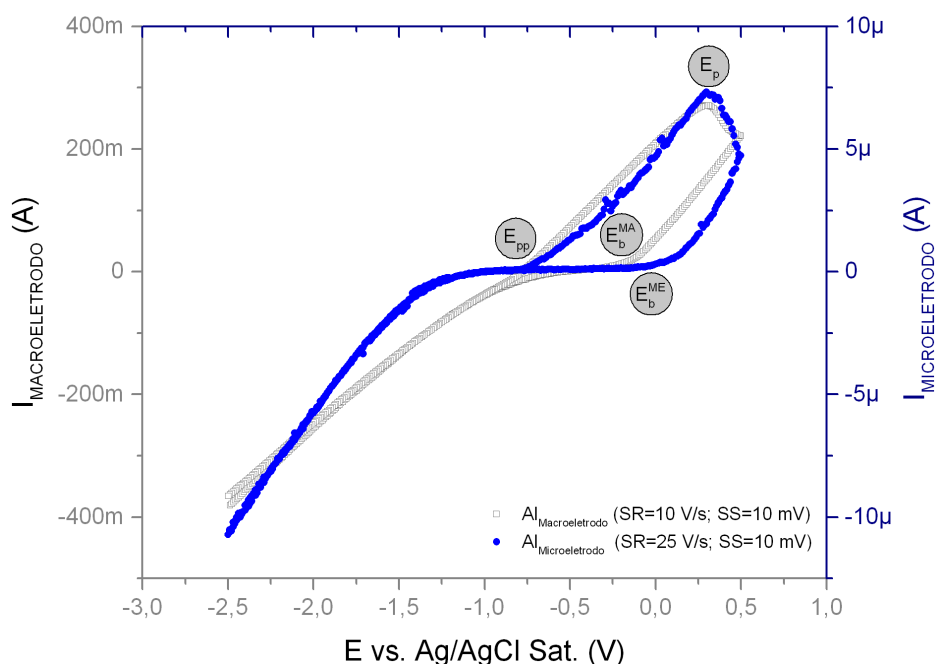
Apesar de ser possível observar o fenômeno de *quasi*-passivação e transpassivação em uma faixa de potencial muito similar à do MA, o ME de Ni apresentou uma inversão na intensidade das regiões 1' e 2' em relação a 1 e 2, e ainda, um aumento entre as distâncias das regiões de  $\Delta E_2, E_1=0,2 \text{ V}$  (Ag/AgCl/KCl sat) para  $\Delta E_2', E_1'=0,4 \text{ V}$  (Ag/AgCl/KCl sat). Nos estudos desenvolvidos por Barbosa, M *et al* (1988), Real, S (1990) e Barbosa, M *et al* (1998) utilizando eletrodos rotativos de Ni, o mesmo comportamento foi observado (9,10,17). Fazendo analogia ao mecanismo apresentado nesses trabalhos é possível concluir que tanto a

---

redução de corrente no patamar 1' quanto ao aumento da região 2' estão associados à maior velocidade nos processos de transferência de massa desses eletrodos que permite diferenciar com mais clareza as etapas do processo de passivação do níquel que é coordenada essencialmente pela reação 4 descrito na Figura 5 (9,10,17). Segundo Barbosa, M *et al* (1988), Real, S (1990) e Barbosa, M *et al* (1998) ao rotacionar o eletrodo favorecemos uma maior velocidade de transferência de massa, o que facilita a saída do  $H^+$ , inicialmente presente na superfície do eletrodo para regiões mais distantes, catalisando a formação da camada de  $Ni(OH)_2$  (9,10,17). Na presença de  $H^+$  o  $Ni(OH)_2$  é solúvel e, portanto, sob rotação demandará corrente e potenciais mais elevados para que a camada atinja uma espessura que permita a conversão de  $Ni(OH)_2$  em  $NiO$  (9,10,17). Essa maior demanda de corrente justifica o crescimento da intensidade de corrente na região 2', assim como o seu deslocamento para potenciais mais positivos (9,10,17). Sendo assim, o voltamograma do ME não apenas apresenta comportamento similar ao do MA, como confirma que os processos de transferência de massa que ocorrem na sua superfície são mais acelerados do que os observados em MA, corroborando as informações na literatura disponível para ME.

A Figura 6 apresenta os voltamogramas obtidos para os MA e ME de alumínio. Ambos os eletrodos apresentaram os mesmos potenciais de passivação ( $E_p$ ), em 0,3 V (Ag/AgCl/KCl sat), e de repassivação ( $E_{pp}$ ), em -0,7 V (Ag/AgCl/KCl sat). No entanto, cada eletrodo apresentou um potencial de quebra da camada passiva ( $E_b$ ) distinto, sendo  $E_b^{ME}$  mais positivo do que  $E_b^{MA}$ , respectivamente -0,05 e -0,25 V (Ag/AgCl/KCl sat), o que deve estar associado as diferenças entre as taxas de varredura e/ou diferentes velocidades nos processos de transferência de massa entre ME e o MA. Além disso, o processo de corrosão localizada é um fenômeno estocástico e quanto maior a área exposta, maior a chance e facilidade de ocorrência de pites ou ataque localizado. Assim, o início de pites no ME deve ocorrer em potenciais mais elevados, como ocorreu. Outro aspecto que deve ser levando em conta é sobre a homogeneidade da superfície após lixamento ou polimento de um ME e de um MA. No ME essa homogeneidade é maior pela menor área exposta. O trecho anódico do MA apresentou comportamento muito similar ao reportado por Moore, W *et al* (1984) (11). No entanto, como a temperatura dos experimentos desenvolvidos por Moore, W *et al* (1984) foi de 45 °C, os potenciais de  $E_b$ ,  $E_p$  e  $E_{pp}$  não puderam ser comparados (11). O trechos catódico e anódico do ME foram compatíveis com os resultados apresentados por Moore, W *et al* (1984) para MA, o que permite inferir, mesmo sem bibliografia específica, que o referido ME apresenta o comportamento eletroquímico esperado no meio avaliado (11).

**Figura 6 - Voltamogramas do MA (escala da esquerda) e ME de alumínio (escala da direita)**



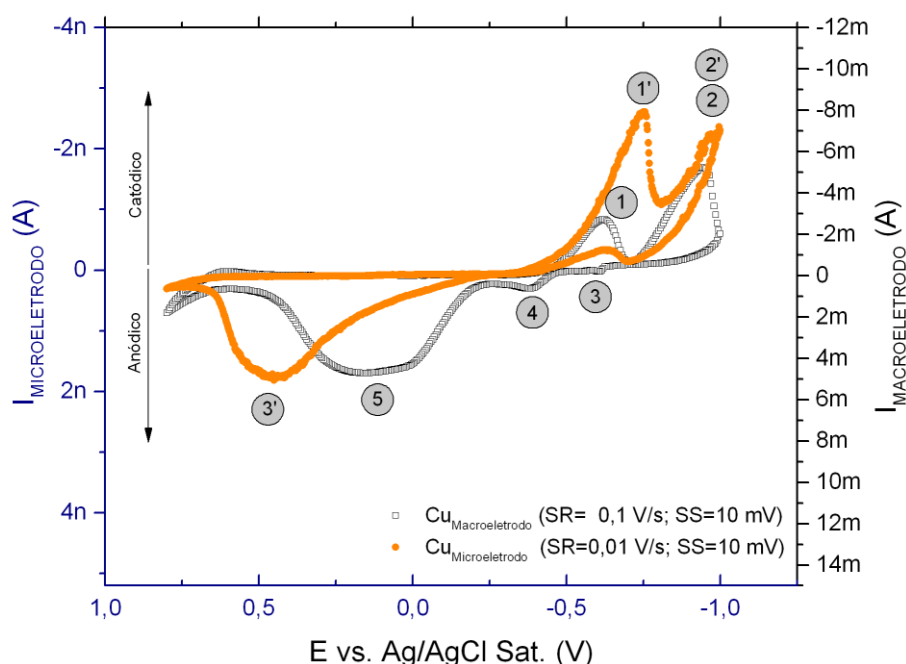
A Figura 7 exibe os resultados obtidos a partir das análises por VC do ME e do MA de cobre. É importante destacar que para facilitar a comparação com as referências bibliográficas disponíveis, o voltamograma foi invertido tanto no eixo x quanto no eixo y. Para evitar confusões durante a interpretação, o trecho catódico e anódico foram destacados no lado esquerdo da Figura 7. Em linhas gerais o voltamograma do MA de Cu corroborou o perfil do voltamograma de todos os trabalhos que foram analisados durante este estudo (13–16,18). Sendo os picos 1 e 2 referentes à redução de Cu(II) para Cu(I) e Cu(I) para Cu(0), com respectivos potenciais em -0,6 e -0,9 V (Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>) (13–16). Já no sentido anódico, os pequenos picos 3 e 4, representam respectivamente a absorção de oxigênio, no potencial -0,61 V<sub>Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub></sub>, e a primeira oxidação do Cu(0) para Cu(I) que ocorre em -0,38 V (Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>) (13–16). O pico de anódico de maior intensidade, pico 5, ocorre em 0,12 V (Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>) e é atribuído a oxidação tanto do Cu(0) para Cu(II), quanto do Cu(I) para o Cu(II) (13–16). Os picos citados atingiram potenciais similares aos obtidos por Sierra *et al* (2008) e Matthew, L *et al* (1995), ambos utilizaram o mesmo meio e eletrodo de referência utilizado neste experimento (14,15). É importante salientar que segundo trabalho citado por Pyun C. *et al* (1986) em sistemas utilizando eletrodos rotatórios ocorre deslocamento do pico 4 para região muito próxima ao pico 5 (16).

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



apresenta condições adequadas para o seu uso neste estudo. Novamente, a maior velocidade nos processos de transferência de massa no ME justifica os deslocamentos ocorridos nos picos segundo reportado por Pyun C. *et al* (1986) utilizando eletrodos de disco rotatórios.

**Figura 7 - Voltamogramas do MA (escala da direita) e ME de Cu (escala da esquerda)**



Os resultados aqui apresentados demonstraram que para os eletrodos que participam da reação durante a voltametria cíclica, se oxidando e/ou reduzindo, os comportamentos dos voltamogramas apresentaram deslocamentos de potencial e diferença no perfil das intensidades dos picos, no entanto, sem o comprometimento do perfil da curva, que foi compatível qualitativamente para todos os metais analisados. Estes resultados reforçam a necessidade de aprofundar a teoria de ME, até então restrita a estudos feitos em meios onde o metal não está ativo.

Apesar de na maioria dos voltamogramas apresentados, a taxa de varredura escolhida para o ME ter sido maior que a do MA, durante os ensaios laboratoriais feitos para o Cu, Ni e Al, o perfil das curvas não variou significativamente com o aumento da taxa de varredura. Logo, inferimos que para análises de VCS em meios onde o ME participe da reação, a teoria relatada na literatura onde é reportado que o ME só apresenta comportamento de MA em taxas de varreduras mais elevadas, parece não se aplicar (19,20).

Foram obtidos os diagramas de Bode para os sistemas utilizando ME em biodiesel de boa qualidade e degrado, disponíveis na Figura 8. Como se pode observar, no diagrama de Bode e ratificar na Tabela 2, para o biodiesel de boa qualidade, frente os MEs utilizados, não houve variação significativa no módulo de impedância dentro da faixa de frequência avaliada para os diferentes metais. Este fato é um forte indicador de que a resposta eletroquímica obtida é decorrente exclusivamente da propriedade dielétrica do biodiesel (3,4,21,22). No entanto, em relação ao ângulo de fase para o biodiesel de boa qualidade é possível identificar, ainda que

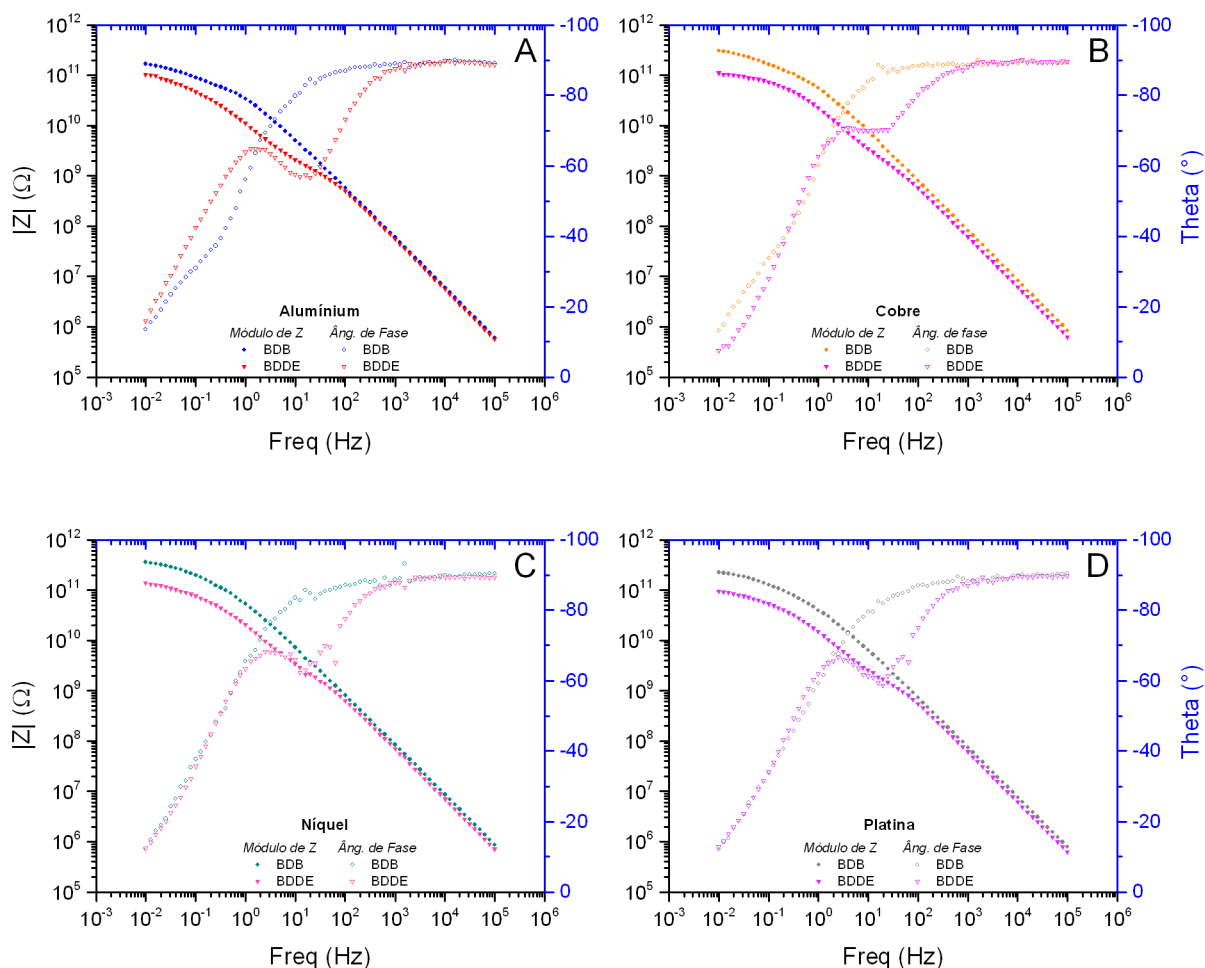
---

de forma incipiente, a presença de uma possível segunda constante de tempo entre (1 a 0,01) Hz. Esse resultado pode indicar uma possível inicial resposta da interface metal/meio, como reportado por Arenas, B (2014), ou no pior caso, uma resposta referente a processos faradaicos na presença de transferência de massa em MEs, segundo trabalhos analisados por Lasia, A (2014) (4,23).

Para os ensaios desenvolvidos no biodiesel degradado, as respostas eletroquímicas foram bem distintas em relação às aquelas no de boa qualidade. Como podemos observar através da Figura 8, há uma redução no módulo de impedância para todos os metais avaliados em biodiesel degradado quando comparados com a resposta obtida para o biodiesel de boa qualidade. Ainda na Figura 8, para o biodiesel degradado, há claramente duas constantes de tempo, sendo a segunda constante uma possível resposta da interface metal/eletrólito. Contudo, assim como já discutido para os resultados referentes ao biodiesel bom, é possível que essa segunda constante de tempo seja uma resposta referente a processos faradaicos na presença de transferência de massa (23). Destaca-se que para todos os MEs avaliados a segunda constante de tempo para o biodiesel degradado se encontra entre (10 e 1) Hz, assim como já observado por Arenas, B (2014) (4).

Em linhas gerais, os resultados obtidos para o biodiesel bom frente ao cobre e a platina corroboram os resultados apresentados por Arenas, B (2014) (4). No entanto, ainda em comparação aos resultados de Arenas, B (2014), para o biodiesel degradado, não foi possível observar uma terceira constante de tempo, ainda que os valores de impedância obtidos tenham sido da mesma ordem de grandeza (4). Este fato pode reforçar a idéia de que os segundos arcos identificados para o biodiesel degradado, neste trabalho, estejam relacionados a uma resposta do metal/meio e não a processos faradaicos de transferência de massa, no entanto ainda é necessário investigar essa hipótese (23). É importante destacar que os dados aqui produzidos e discutidos referentes ao níquel e ao alumínio estão sendo reportados na literatura pela primeira vez e por isso não puderam ser confrontados com outros resultados.

**Figura 8 - Diagrama de Bode para os MEs (A) alumínio, (B) cobre, (C) Níquel, e (D) platina em biodiesel de boa qualidade (BDBQ) e degradado (BDDE) frente**



A Tabela 2 apresenta o módulo de impedância para todos os sistemas avaliados e apresentados na Figura 8 nas frequências de 20 mHz e 100 kHz.

**Tabela 2 - Módulo de impedância em 100 kHz e 0,02 Hz para os sistemas de biodiesel novo (BDB) e biodiesel degradado (BDDE) avaliados com microeletrodos de alumínio, cobre, níquel e platina.**

Freq. (Hz)	$ Z $ (Ohms)							
	Alumínio		Cobre		Níquel		Platina	
	BDB	BDDE	BDB	BDDE	BDB	BDDE	BDB	BDDE
<b>0,02</b>	$1,46 \times 10^{11}$	$8,66 \times 10^{10}$	$2,73 \times 10^{11}$	$9,99 \times 10^{10}$	$3,19 \times 10^{11}$	$1,27 \times 10^{11}$	$2,07 \times 10^{11}$	$8,41 \times 10^{10}$
<b>100000</b>	$6,12 \times 10^5$	$5,70 \times 10^5$	$8,51 \times 10^5$	$6,34 \times 10^5$	$8,76 \times 10^5$	$7,12 \times 10^5$	$7,79 \times 10^5$	$6,21 \times 10^5$

Adicionalmente, como é possível observar na Figura 8 não foi feita a normalização dos dados em relação à área do eletrodo, como uma forma de questionar a coerência dessa correção em

virtude do diâmetro do ME utilizado,  $4,9 \times 10^{-6}$ . Ao fazer a normalização levamos o módulo de impedância em baixa frequência a uma ordem de grandeza entre  $10^5$  e  $10^6$  Ohms e em alta frequência a valores próximos de zero, como se pode observar na Tabela 3, ordens de grandeza claramente incoerentes ao esperado para um meio de tamanha resistividade como é o biodiesel. Ainda observa-se que em vasta bibliografia não relacionada à corrosão, com número representativo de citações, onde ME foi utilizado em ensaios EIE, os diagramas de Nyquist e Bode não se encontram normalizados, a exemplo ilustrativo, não restritivo, nos trabalhos de Anshley, SW *et al* (1985), Parthasarathy, A *et al* (1995) e Bellagambi, FG *et al* (2017) (24–26).

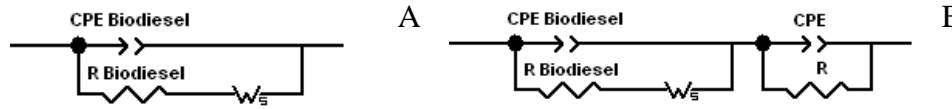
**Tabela 3 - Módulo de impedância normalizado por área em 100kHz e 0,02 Hz para os sistemas de biodiesel novo (BDB) e biodiesel degradado (BDDE) avaliados com microeletrodos de alumínio, cobre, níquel e platina.**

Freq. (Hz)	Z  (Ohms $\times$ cm <sup>2</sup> )							
	Alumínio		Cobre		Níquel		Platina	
	BDB	BDDE	BDB	BDDE	BDB	BDDE	BDB	BDDE
<b>0,02</b>	$7,15 \times 10^5$	$4,24 \times 10^5$	$1,34 \times 10^6$	$4,90 \times 10^5$	$1,56 \times 10^6$	$6,22 \times 10^5$	$1,01 \times 10^6$	$4,12 \times 10^5$
<b>100000</b>	3,00	2,79	4,17	3,11	4,29	3,49	3,82	3,04

Segundo Lasia, A (2014), diversos processos não podem ser descritos por equações analíticas, no entanto, é possível obter respostas aproximadas desses fenômenos através do arranjo de elementos de circuito elétrico e suas respectivas equações analíticas (23). Nesta etapa foram testados diversos modelos de circuitos equivalentes, e avaliada a capacidade dos mesmos em reproduzir os resultados obtidos pelas análises de EIE desenvolvidas neste trabalho, observando os seus erros relativos, o chi-quadrado e o seu sentido físico. Ainda que determinados elementos de circuito não possam ser relacionados a fenômenos que normalmente são descritos pelos mesmos, o seu uso pode ser lícito quando observadas as limitações teóricas da interpretação dos valores atribuídos aos mesmos.

Dentre os modelos avaliados, os circuitos representados na Figura 9, conseguiram modelar os resultados experimentais com valores razoáveis de erro individual e chi-quadrado para o biodiesel de boa qualidade, Figura 9A, e o degradado, Figura 9B, cujos respectivos resultados encontram-se sumarizados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (pg. **Erro! Indicador não definido.**). Como é possível observar na Figura 9A, o circuito proposto para o biodiesel de boa qualidade é uma adaptação do circuito de Randles e foi escolhido por representar a característica dielétrica do eletrólito, que responde aos ensaios de EIE como uma interfase, diferentemente ao observado em sistemas com meios condutores onde o eletrólito pode ser associado a uma resistência ( $R_s$ ). Este modelo, corrobora o modelo proposto para resposta de MAs frente ao biodiesel por Aquino, I (2012), assim como para o modelo comumente aceito para ensaios de EIE em concreto, meio de alta resistividade, como relatado por Song, G (2000) (3,27).

Figura 9 - Circuito equivalente para sistemas com (A) biodiesel de boa qualidade e (B) degradado



Ainda neste circuito é possível observar a presença de um elemento de Warburg; este elemento foi inserido unicamente por suas equações analíticas conseguirem representar matematicamente a resposta do fenômeno que acontece em baixas frequências, visualizados na Figura 8, e assim permitir a simulação do sistema avaliado, impossível sem este elemento. No entanto, não é possível teoricamente associar este fenômeno ao processo de difusão, isto porque o elemento de Warburg em circuitos equivalentes está associado a processos de transferência de massa em uma camada difusiva semi-infinita linear, descritos pela Equação 1 (23). No entanto, para sistemas utilizando MEs, a impedância de Warburg, segundo Lasia, A (2014) responderia de acordo com a Equação 2, referente a processos de transferência de massa em uma camada difusiva semi-esférica que não pode ser simulada (23). Desta forma, assumir que o elemento de Warburg deste circuito equivalente está associado à difusão levaria a um erro teórico grave e a um absurdo matemático de igual gravidade ao admitir que as respostas obtidas pela Equação 16 seriam iguais às obtidas pela Equação 17. Sendo assim, no circuito equivalente proposto, o elemento de Warburg foi utilizado apenas como um artifício matemático para tornar possível a simulação dos circuitos e, portanto, suas constantes não serão associadas a nenhum processo de interfase.

Nas equações 1 e 2 abaixo,  $\sigma$  é o coeficiente de Warburg,  $\omega$  é a frequência,  $r_0$  raio do eletrodo e D o coeficiente de difusão.

$$\hat{z}_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad \text{Equação 1}$$

$$\hat{z}_w = \frac{\sigma r_0}{r_0 \sqrt{j\omega} + \sqrt{D}} \quad \text{Equação 2}$$

Para o circuito que simula os resultados obtidos para o biodiesel degradado, onde é visualizada uma segunda constante de tempo, foi necessário adicionar um circuito CPE//R em série ao modelo que representa a resposta do biodiesel, sendo satisfatórios os resultados obtidos para todos os sistemas degradados avaliados, como podemos ver na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Como já reportado anteriormente essa segunda constante pode estar associada a uma resposta do metal/eletrolito, ou ainda a processos faradâicos na presença de transferência de massa; no entanto essa resposta só poderá ser obtida a partir de novas análises (23). É importante destacar que, ainda que o segundo arco capacitivo venha a ser associado a um processo controlado por difusão, o elemento de Warburg usado no circuito proposto não poderá ser associado a este fenômeno, pelos motivos já discutidos nesta seção.

---

Para o biodiesel de boa qualidade, após as simulações iniciais, optou-se por determinar o valor fixo de  $3,594 \times 10^{10}$  ohms para o elemento associado à resistência do biodiesel, sendo este o valor médio entre os resultados obtidos inicialmente. Para o biodiesel degradado não foi necessário fixar este valor, tendo em vista a baixíssima diferença entre os valores obtidos para os diferentes sistemas. Em linhas gerais, o valor de  $R_{\text{Biodiesel}}$  pode ser associado à qualidade do mesmo, como proposto por Aquino, I (2012), que no estado degradado reduziu seu valor em quase duas ordens de grandeza, atingindo o valor médio de  $(7,29 \pm 0,47) \times 10^8$  ohms (3).

Em relação à resposta do elemento R da segunda constante de tempo é possível perceber que o níquel apresentou a maior resistência, seguido pelo alumínio, cobre e, por fim, platina. Essa organização é muito similar à organização obtida a partir das resistividades elétricas desses metais disponíveis na literatura, onde o mais resistivo é a platina, seguida do níquel, alumínio e cobre (28). Como é possível perceber, apenas a platina ficou deslocada, logo é possível que este elemento esteja de fato associado a uma resposta da interfase metal/eletrólito como proposto inicialmente por Arenas, B (2014) (4).

Em geral, o erro individual de cada elemento simulado foi inferior a 10%, com exceção ao  $R_{\text{Biodiesel}}$  do cobre e níquel, que apresentaram erros, respectivamente, de 23 e 17%. Assim como o chi-quadrado foi inferior a  $7,35 \times 10^{-4}$  para a maioria das simulações feitas, com exceção ao sistema simulado para o níquel em biodiesel degradado que obteve chi-quadrado igual  $1,25 \times 10^{-3}$ . Estes valores de *chi*-quadrado, quase que totalmente dentro da ordem de grandeza de  $10^{-4}$ , associado aos baixos erros individuais permitem concluir que os modelos propostos são razoáveis e podem ser aceitos (29).

Tabela 4 - Resultados obtidos a partir da simulação com circuitos equivalentes para MEs frente ao biodiesel de boa qualidade (BDB) e degradado (BDDE)

	Al		Cu		Ni		Pt	
	BDB	BDDE	BDB	BDDE	BDB	BDDE	BDB	BDDE
<b>CPE Biodiesel-T</b>	$3,23 \times 10^{-12}$	$2,48 \times 10^{-12}$	$2,07 \times 10^{-12}$	$2,41 \times 10^{-12}$	$2,24 \times 10^{-12}$	$1,83 \times 10^{-13}$	$2,63 \times 10^{-12}$	$2,18 \times 10^{-12}$
Erro%	0,69	4,85	0,50	10,02	0,73	11,22	0,96	7,61
<b>CPE Biodiesel-P</b>	0,98	1,04	0,99	1,05	0,98	1,06	0,98	1,05
Erro%	0,08	0,70	0,06	1,51	0,08	1,55	0,11	1,08
<b>R Biodiesel</b>	$3,59 \times 10^{10}$	$7,27 \times 10^8$	$3,59 \times 10^{10}$	$6,55 \times 10^8$	$3,59 \times 10^{10}$	$7,55 \times 10^8$	$3,59 \times 10^{10}$	$7,80 \times 10^8$
Erro%	Fixo	5,86	Fixo	23,45	Fixo	17,52	Fixo	10,31
<b>Ws-R</b>	$1,50 \times 10^{11}$	$1,18 \times 10^{10}$	$3,50 \times 10^{11}$	$2,01 \times 10^{10}$	$3,67 \times 10^{11}$	$2,00 \times 10^{10}$	$2,04 \times 10^{11}$	$1,47 \times 10^{10}$
Erro%	1,91	4,70	1,61	6,74	1,63	7,11	1,91	5,68
<b>Ws-T</b>	14,35	0,75	22,95	0,44	10,32	0,56	8,35	0,56
Erro%	6,89	4,60	7,41	4,96	7,37	6,41	7,44	5,19
<b>Ws-P</b>	0,39	0,59	0,31	0,58	0,35	0,60	0,39	0,60
Erro%	1,35	1,23	1,05	1,27	1,58	1,71	1,78	1,44
<b>CPE-T</b>	N/A	$3,46 \times 10^{-11}$	N/A	$1,71 \times 10^{-11}$	N/A	$1,96 \times 10^{-11}$	N/A	$2,84 \times 10^{-11}$
Erro%	N/A	2,30	N/A	4,54	N/A	4,30	N/A	3,68
<b>CPE-P</b>	N/A	0,87	N/A	0,91	N/A	0,89	N/A	0,88
Erro%	N/A	0,63	N/A	0,86	N/A	0,93	N/A	0,84
<b>R</b>	N/A	$9,43 \times 10^{10}$	N/A	$8,24 \times 10^{10}$	N/A	$1,13 \times 10^{11}$	N/A	$7,84 \times 10^{10}$
Erro%	N/A	1,39	N/A	2,01	N/A	2,06	N/A	1,79
<b>Chi-quadrado</b>	$4,28 \times 10^{-4}$	$5,30 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-4}$	$5,21 \times 10^{-4}$	$3,95 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$7,35 \times 10^{-4}$	$7,35 \times 10^{-4}$

---

## Conclusões

---

Os resultados de VCS para todos os MEs utilizados neste estudo foram compatíveis com os resultados obtidos para os MAs, que por sua vez corroboraram a bibliografia disponível. Estes resultados indicaram que os MEs estavam próprios para uso. Destaca ainda que o voltamograma do níquel, ainda permitiu ratificar que os processos de transferência de massa que ocorrem na superfície do ME são mais acelerados do que os observados em MA, corroborando as informações disponíveis na literatura para MEs.

No que tange os resultados de EIE, foi possível verificar que os resultados obtidos para o biodiesel novo frente ao cobre e a platina corroboram os resultados reportados na literatura e, portanto, reforçam os resultados aqui gerados e até então inéditos para o níquel e alumínio. Os resultados obtidos do ajuste a um circuito elétrico equivalente proposto, indicaram que a resistividade do biodiesel degradado, duas ordens de grandeza inferior ao biodiesel novo, corroborou o esperado. Ainda, como o biodiesel degradado é conhecido por ser mais agressivo frente a metais que o biodiesel novo, é possível associar a redução do módulo de impedância para biodiesel degradado a sua maior corrosividade em relação ao biodiesel novo para os quatro metais testados. Logo, é possível concluir que a técnica de EIE combinada com os MEs é promissora para o estudo da corrosão em meios de elevada resistividade como a do biodiesel.

## Referências bibliográficas

---

- (1) MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA DO BRASIL. **Biodiesel - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em: 15 jan. 2017.
- (2) MEIRA, M.; SANTANA, P. M. B.; ARAÚJO, A. S.; SILVA, C. L.; FILHO, J. R. L. L.; FERREIRA, H. T. Oxidative degradation and corrosiveness of biodiesel. **Corrosion Reviews**, v. 32, n. 3–4, 1 jan. 2014.
- (3) AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. Tese (Doutor em Ciências) - São Paulo: Universidade de São Paulo, 24 jan. 2012.
- (4) ARENAS, B. E. S. **Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos**. Dissertação (Mestre em Ciências) - São Paulo: Universidade de São Paulo, 4 set. 2014.
- (5) CASTRO, P. S. **Fabricação de microeletrodos para aplicações em microscopia eletroquímica de varredura**. Dissertação (Mestre em Ciências) - São Paulo: Universidade de São Paulo, 19 ago. 2011.
- (6) FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V. Microeletrodos: I. Construção e caracterização. **Eclética Química**, v. 22, n. 0, p. 147–169, 1997.



- 
- (7) FERTONANI, F. L.; BENEDETTI, A. V. Microeletrodos: II. Caracterização eletroquímica. **Eclética Química**, v. 22, n. 0, p. 171–190, 1997.
  - (8) HOLZE, R. **Experimental Electrochemistry**. [s.l.] Wiley, 2009.
  - (9) REAL, S. G.; BARBOSA, M. R.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. Influence of Chloride Concentration on the Active Dissolution and Passivation of Nickel Electrodes in Acid Sulfate Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 6, p. 1696–1702, 1990.
  - (10) BARBOSA, M. .; BASTOS, J. .; GARCÍA-JAREÑO, J. .; VICENTE, F. Chloride role in the surface of nickel electrode. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 6–7, p. 957–965, 1998.
  - (11) MOORE, W. M.; CHEN, C.-T.; SHIRN, G. A. A Voltammetric Investigation of AC Corrosion Phenomena at an Aluminum Electrode in Hydrochloric Acid. **CORROSION**, v. 40, n. 12, p. 644–649, dez. 1984.
  - (12) KOVALCIK, K. D.; KIRCHHOFF, J. R.; GIOLANDO, D. M.; BOZON, J. P. Copper ring–disk microelectrodes: fabrication, characterization, and application as an amperometric detector for capillary columns. **Analytica Chimica Acta**, v. 507, n. 2, p. 237–245, 2004.
  - (13) REYTER, D.; ODZIEMKOWSKI, M.; BÉLANGER, D.; ROUÉ, L. Electrochemically Activated Copper Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 8, p. K36, 2007.
  - (14) LUO, M. Z.; BALDWIN, R. P. Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 387, n. 1–2, p. 87–94, maio 1995.
  - (15) SIERRA, E. V.; MÉNDEZ, M. A.; SARRIA, M.; CORTÉS, M. T. Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre. **Quim. Nova**, v. 31, n. 2, p. 220–226, 2008.
  - (16) PYUN, C.-H. In Situ Spectroelectrochemical Studies on Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, n. 10, p. 2024, 1986.
  - (17) BARBOSA, M. R. Comparative Potentiodynamic Study of Nickel in Still and Stirred Sulfuric Acid-Potassium Sulfate Solutions in the 0.4–5.7 pH Range. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135, n. 5, p. 1077, 1988.
  - (18) DROGOWSKA, M.; BROSSARD, L.; MÉNARD, H. Dissolution of tin in the presence of Cl<sup>-</sup> ions at pH 4. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 19, n. 2, p. 231–238, 1989.

- 
- (19) BRETT, A. M. C. F. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. [s.l.] Livraria Almedina, 1996.
- (20) FORSTER, R.; KEYES, T. Ultramicroelectrodes. In: ZOSKI, C. G. (Ed.). . **Handbook of Electrochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2007. p. 156–260.
- (21) M'PEKO, J.-C.; REIS, D. L. S.; SOUZA, J. E. DE; CAIRES, A. R. L. Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9355–9359, jul. 2013.
- (22) SOUZA, J. E. DE; SCHERER, M. D.; CÁCERES, J. A. S.; CAIRES, A. R. L.; M'PEKO, J.-C. A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment. **Fuel**, v. 105, p. 705–710, mar. 2013.
- (23) LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, NY: Springer New York, 2014.
- (24) ASHLEY, S. W.; SOYBEL, D. I.; DE, L.; CHEUNG, L. Y. Microelectrode studies of Necturus antral mucosa. II. Equivalent circuit analysis. **Am J Physiol**, v. 248, n. 5 Pt 185196464, p. G574-9, 1985.
- (25) BELLAGAMBI, F. G.; BARAKET, A.; LONGO, A.; VATTERONI, M.; ZINE, N.; BAUSELLS, J.; FUOCO, R.; FRANCESCO, F. DI; SALVO, P.; KARANASIOU, G. S.; FOTIADIS, D. I.; MENCIASSI, A.; ERRACHID, A. Electrochemical biosensor platform for TNF- $\alpha$  cytokines detection in both artificial and human saliva: Heart failure. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 251, p. 1026–1033, 2017.
- (26) PARTHASARATHY, A. The Platinum Microelectrode/Nafion Interface: An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nafion Characteristics. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 6, p. 1634, 1992.
- (27) GUANGLING, S. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1723–1730, 2000.
- (28) LIDE, D. R. (ED.). **Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004**. 84th. ed. [s.l.] CRC Press LLC, 2003.
- (29) UMEDA, M.; DOKKO, K.; FUJITA, Y.; MOHAMEDI, M.; UCHIDA, I.; SELMAN, J. R. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode Part I. Graphitized carbon. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 885–890, 2001.