

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SIMONE DOS SANTOS BITTENCOURT**

**Influência da temperatura na resistividade elétrica  
de biodiesel e óleo diesel**

**Dourados - MS**

**2016**

**SIMONE DOS SANTOS BITTENCOURT**

**Influência da temperatura na resistividade elétrica  
de biodiesel e óleo diesel**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Ezequiel De Souza

**Dourados - MS**

**2016**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

B624i Bittencourt, Simone dos Santos.  
Influência da temperatura na resistividade elétrica de biodiesel e óleo diesel. / Simone dos Santos Bittencourt. – Dourados, MS : UFGD, 2016.  
48f.

Orientador: Prof. Dr. José Ezequiel de Souza.  
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Biodiesel. 2. Resistividade elétrica. 3. Temperatura.  
4. Arrhenius. I. Título.

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.**



## Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Influência da temperatura na resistividade elétrica de biodiesel e óleo diesel", de autoria de Simone dos Santos Bittencourt, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. José Ezequiel de Souza (Orientador-UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade  
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Márcio da Silva Figueiredo  
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 29 de março de 2016

**Dedico a minha avó Belmira Luiz Bittencourt**  
*(in memorian)*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter me concedido saúde, paciência, ânimo, esperança, persistência nas horas de dificuldades e por estar sempre comigo.

Aos meus pais, Luzinete e Osmar, a minha irmã Jessica, e a minha sobrinha Dhafne, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

Ao meu orientador professor Dr. José Ezequiel De Souza pela orientação e ajuda no decorrer do trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química por compartilharem os conhecimentos que receberam durante a trajetória acadêmica.

Aos técnicos dos laboratórios de Física: Eliene, Enderson, Esmael, Poliane e Willian pela ajuda e apoio.

Aos meus amigos e aos integrantes do GOA, que me apoiaram em todos os momentos, oraram por mim e confiaram na minha capacidade de vencer cada um dos obstáculos, pelos conselhos, amizade e companheirismo.

A FUNDECT pelo apoio financeiro, para o desenvolvimento do trabalho.

A todos que oraram, torceram e contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

**“Tudo posso naquele que me fortalece”**

**Filipenses 4, 13**

## RESUMO

Bittencourt, S. S. **Influência da temperatura na resistividade elétrica de biodiesel e óleo diesel**. 2016. 48 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2016.

Para garantir o cumprimento de legislações específicas quanto a porcentagem de biodiesel nas misturas diesel-biodiesel (DB), a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) utiliza como método padrão a técnica óptica de Espectroscopia no Infravermelho Médio (FTIR), no entanto, metodologias alternativas para efetuar tal quantificação vêm sendo estudadas e utilizadas para essa quantificação, com objetivos de melhorar o limite de detecção, propiciar maior simplicidade de medição, bem como diminuir os custos envolvidos nesse processo. As propriedades elétricas de materiais oleaginosos vêm sendo estudadas por algum tempo pelo nosso grupo de pesquisa, visando a utilização de técnicas que envolvem tais propriedades na quantificação de teor de biodiesel em misturas DB. Neste trabalho a resistividade elétrica foi determinada a partir da técnica de corrente de fluxo contínuo (Caracterização Elétrica DC), para tanto, foi utilizada uma célula construída especificamente para este fim, sendo constituída de duas placas metálicas em paralelo, conectadas a uma fonte de tensão elétrica e a um eletrômetro. Para fazer a caracterização em função da temperatura as amostras foram acondicionadas em béquer e aquecidas em chapa de aquecimento. Os dados de corrente-tensão foram obtidos em intervalos de 10 °C, a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 110 °C. As amostras utilizadas para as medidas foram o diesel puro, o óleo de soja comercial e o biodiesel, este último produzido a partir da reação química de transesterificação via metanólica, utilizando como matéria-prima óleo de soja comercial. Os valores aproximados obtidos para resistividade a temperatura ambiente, foram de  $1,3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  para o biodiesel,  $4,7 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  para o diesel e  $1,1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  para o óleo de soja. Os resultados foram comparados com valores já reportados na literatura para materiais oleaginosos, sendo coerentes dentro da ordem de grandeza para esse tipo de material. Por fim, foi observado um comportamento tipo Arrhenius quando avaliou-se a dependência da resistividade elétrica em função da temperatura, sendo encontrados valores de energia de ativação aparente de 0,11 eV, 0,21 eV e 0,26 eV, para o biodiesel, diesel e óleo de soja, respectivamente.

Palavras-chave: 1. Biodiesel. 2. Resistividade elétrica. 3. Temperatura. 4. Arrhenius.

## ABSTRACT

Bittencourt, S. S. **Influence of temperature on the electrical resistivity of biodiesel and diesel oil**. 2016. 48 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2016.

In order to meet the National Petroleum Agency's (ANP) requirements, when talking about the amount of biodiesel in diesel-biodiesel (DB) mixtures, the Agency takes FT-IR as a standardize methodology. However, alternative methodologies have been developed and are used to carry out such quantification, with the objective of improving detection limits, simplifying measurement alternatives, as well as decreasing the costs involved in the process. Electrical properties of oleaginous materials have been studied for some time by our research team, aiming the use of techniques that involve such systems in the quantification of the biodiesel that exists in DB mixtures. In this work, the electrical resistance was determined by the continuous flow current technique (DC characterization), for which a cell was specifically built, consisting of two parallel metal plates, connected to an electric voltage source and to an electrometer. In order to analyze and describe the samples, they were loaded in beaker and heated into a heating plate. The current-voltage data was obtained in 10 °C intervals from room temperature up to a temperature of 110 °C. The samples utilized were diesel oil, commercial soybean oil and biodiesel, the last one produced from the chemical reaction of transesterification, using methanol and soy oil as raw material. The approximate values obtained for the electrical resistance at room temperature were  $1.3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  for biodiesel,  $4.7 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  for diesel and  $1.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  for soybean oil. The results were compared with the values referenced in the literature for oleaginous materials, being coherent within the order of magnitude for this type of material. Finally, an Arrhenius-type behavior was observed when a dependence of the electrical resistance was evaluated as a function of temperature, being found values of noticeable energy activation of 0.11 eV, 0.21 eV and 0.26 eV for biodiesel, diesel and soybean oil, respectively.

Keywords: 1. Biodiesel. 2. Electrical resistivity. 3. Temperature. 4. Arrhenius.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a) Reação de transesterificação de triglicerídeo, em que R representa a cadeia carbônica do ácido graxo e R' a cadeia carbônica do álcool e do éster. (b) Etapas sucessivas para a formação do biodiesel.	19
Figura 2 -	Matérias-primas empregadas para a fabricação de Biodiesel (Perfil nacional). Figura extraída da Ref. (39).	20
Figura 3 -	Imagens fotográficas obtidas em diferentes etapas da obtenção do biodiesel pelo processo de transesterificação do óleo de soja. (a) processo de conversão (transesterificação); (b) separação das fases biodiesel e glicerol; (c) rotoevaporação do solvente, (d) processo de lavagem; (e) filtragem do biodiesel; e (f) transferência para recipiente de armazenamento.	32
Figura 4 -	Imagens fotográficas que ilustram o processo de montagem da célula de medida utilizada na caracterização elétrica DC. (a) imagens dos acessórios para a montagem: parafusos, porcas e espaçadores; (b) placas com deposição de cobre pré-montadas; (c) célula pronta para a utilização; (d) detalhe mostrando o espaçamento entre as placas.	33
Figura 5 -	(a) Imagem ilustrativa da configuração experimental para medidas elétricas em corrente contínua - Caracterização Elétrica DC. (b) Esquema elétrico utilizado.	34
Figura 6 -	(a) Representação gráfica da corrente elétrica versus a tensão aplicada para uma amostra de óleo de soja. (b) Representação gráfica dos mesmos resultados mas em termos da tensão aplicada versus a corrente.	36
Figura 7 -	Resistividade em função do inverso da temperatura para duas amostras distintas de óleo de soja, evidenciando a reprodutibilidade dos resultados do experimento.	37
Figura 8 -	Resistividade elétrica do óleo diesel em função do inverso da temperatura.	39
Figura 9 -	Resistividade elétrica do biodiesel em função do inverso da temperatura.	39
Figura 10 -	Resistividade em função do inverso da temperatura para o óleo de soja, diesel e biodiesel.	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Percentual das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel por região em novembro de 2015. Adaptada da Ref. (39).	21
Tabela 2 -	Ordem de grandeza de resistividade elétrica para diferentes tipos de óleos.	29
Tabela 3 -	Composição de ácidos graxos do óleo de soja comercial. Adaptada das Ref. (5,6,8).	29

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	Histórico sobre o uso de óleos e gorduras como combustível.....	15
2.2	Biodiesel: definição e rotas de obtenção .....	17
2.3	Matérias-primas para produção de biodiesel .....	19
2.4	Métodos de quantificação do teor de biodiesel em misturas Diesel/Biodiesel.....	21
2.5	Propriedades elétricas de materiais oleaginosos.....	23
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
3.1	Produção do biodiesel e descrição de origem dos materiais analisados.....	31
3.2	Caracterização elétrica em regime de corrente contínua .....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	36
5	CONCLUSÕES.....	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	44

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

## 1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível quimicamente modificado para uso em motores diesel, produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. É produzido comercialmente pela transesterificação de óleos vegetais com álcool, sendo usado comumente o metanol ou o etanol na presença de um catalisador (geralmente uma base) para este processo. É alternativo para substituição parcial ou total do diesel sem que haja uma diminuição significativa da eficiência do motor com ignição por compressão, por possuir quase todas as características semelhantes a esse combustível derivado de petróleo [1].

Para produção do biodiesel geralmente são aceitos, como matéria-prima, quaisquer óleos vegetais disponíveis (refinados, semirrefinados, degomados, crus e inclusive não comestíveis), óleos utilizados em frituras, inclusive gorduras naturais ou artificiais hidrogenadas, sebo bovino, banha, gordura de frango, óleos de peixes, etc. Porém, a necessidade real é poder contar com matérias-primas abundantes, baratas e com composição química adequada que permitam atender os parâmetros de qualidade do biodiesel como índice de acidez, índice de iodo, teor de fósforo e enxofre, corrosividade ao cobre, cálcio e magnésio, glicerina livre e total, estabilidade a oxidação, entre outros, em termos físico-químicos [1-3]. A metodologia dos processos de obtenção do biodiesel apresenta parâmetros tanto técnicos quanto científicos bem definidos, o que permite prever a produção de biodiesel com a qualidade desejada baseando-se na sua composição química [4].

O biodiesel apresenta muitas vantagens ao ser comparado com o diesel. As vantagens são: menor contribuição ao efeito estufa, redução significativa na emissão de materiais particulados, ser biodegradável, ecologicamente correto, ter ponto de fulgor mais alto, entre outras [5-7]. Devido a esses fatores mencionados, a aplicação do biodiesel misturado ao diesel tem sido realizada praticamente em todo o mundo [1,8]. Vários países adotam o uso das misturas diesel/biodiesel (DB) com diferentes limites de concentração, ou seja, a porcentagem de biodiesel depende de cada legislação nacional [1]. No Brasil existe uma lei federal que torna obrigatório o uso biodiesel no diesel desde 2005, sendo que alterações aprovada em 2016 levarão o percentual atual de 7 % para 10 % até o ano de 2019 [9-11]. Para garantir o cumprimento dessa legislação, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis (ANP) utiliza a técnica óptica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR (do Inglês: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), como método padrão para quantificar o teor de biodiesel em misturas DB, sendo metodologias já consolidadas [12-17].

Apesar do bom desempenho da técnica de FTIR na determinação do teor de biodiesel em misturas DB, algumas limitações podem ser destacadas, como por exemplo o custo operacional e de equipamentos laboratoriais e a dificuldade da medição *in loco* (diretamente nos postos de combustível). Nesse sentido, diversas outras técnicas vêm sendo utilizadas para a implementação de novas metodologias de quantificação, como a espectroscopia de fluorescência, a espectroscopia de impedância e medidas elétricas no regime DC, como já descrito em trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa [18-23].

Ao propor uma metodologia, na qual se utilizaria a resistividade elétrica como propriedade sensível às modificações de composição das amostras, para a determinação do teor de biodiesel em misturas DB, pode-se esperar que a mesma possa ser comprometida por variações da temperatura das amostras. Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi determinar a influência da temperatura na resistividade elétrica de biodiesel, diesel e óleo de soja através da técnica de caracterização elétrica no regime de corrente contínua (Caracterização Elétrica DC), o que possibilitaria viabilizar o uso da resistividade elétrica no processo de quantificação de biodiesel quando este está misturado ao óleo diesel derivado de petróleo.

# CAPÍTULO 2

REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo será feita uma breve exposição sobre a utilização de óleos como fluidos combustíveis de motores, considerando o contexto histórico-econômico e indicando fatores como preço e disponibilidade de matérias-primas. Serão apresentadas a definição técnica de biodiesel, as principais rotas para a sua obtenção, bem como as principais fontes utilizadas como matéria-prima. Uma breve revisão de algumas metodologias de quantificação de teor de biodiesel em misturas diesel/biodiesel será apresentada, indicando principalmente o potencial de técnicas de caracterização elétrica para essa finalidade. Por fim, também serão enumeradas as principais equações que relacionam as propriedades elétricas de materiais dielétricos e que foram utilizadas para a análise dos dados obtidos no presente trabalho.

### **2.1 Histórico sobre o uso de óleos e gorduras como combustível**

Os óleos vegetais e gorduras animais foram utilizados em motores como combustível a partir dos trabalhos de Rudolf Diesel, que no ano de 1900 mostrou ao público, em uma exposição em Paris, um motor funcionando com óleo de amendoim. A pedido do governo francês, ele utilizou o óleo de amendoim para o funcionamento do motor, pois na época o governo possuía colônias produtoras desse óleo vegetais. Rudolf Diesel também realizou outros experimentos com locomotivas movidas a óleo de mamona e de gorduras animais obtendo bons resultados no desempenho desses motores [1].

Na duas grandes guerras mundiais óleos vegetais foram utilizados como biocombustíveis de emergência, devido à escassez do óleo derivado do petróleo. Segundo relatos, um navio de guerra japonês chamado Yamato usou óleo de soja refinado como combustível, surgindo projetos para a utilização binária de biocombustíveis, ou seja, misturas de óleos vegetais com o óleo diesel fóssil. Nessa época, com a utilização emergencial do óleo vegetal e a preocupação com sua escassez, alguns países reduziram as exportações desse produto. No entanto, a utilização do óleo como combustível não prosperou devido ao alto preço da matéria-prima e da produção, tornando o uso do diesel mineral mais viável [1,24].

O óleo diesel fóssil dominou o mercado de combustível para transporte comercial e agrícola devido a sua facilidade de operação e maior eficiência, sendo seu consumo maior que dos demais combustíveis comerciais. Devido a finitude óleo diesel, o qual é obtido de reservas fósseis de petróleo, e também considerando a grande emissão de gases resultantes da queima desse combustível, muitos deles poluentes e causadores de danos ao planeta, diversas pesquisas tem sido desenvolvidas visando sua possível substituição total ou parcial por materiais combustíveis oriundos de fontes renováveis [24].

De fato, na utilização direta de óleo vegetal em motores diesel, constataram-se alguns problemas relacionados principalmente à sua alta viscosidade (de 11 a 17 vezes maior que do diesel), e à sua baixa volatilidade, ocasionando a queima incompleta. A queima direta do óleo também propicia a decomposição térmica do glicerol, que resulta na formação de acroleína (que é considerada uma substância bastante tóxica). A partir dessas constatações, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de solucionar tais problemas, e obter biocombustíveis derivados de biomassas que tenham propriedades físico-químicas mais próximas às do diesel [1,25].

No Brasil a pesquisa para o uso de óleo vegetal como fonte de energia teve início em meados da década de 40 [1]. Apesar dos esforços iniciais da utilização de óleos, a pesquisa em biocombustíveis foi redirecionada para o aproveitamento do etanol anidro obtido da cana-de-açúcar, e logo a partir dos primeiros estudos desenvolvidos, grandes avanços ocorreram nessa área. Em 1974 foi criado programa brasileiro Pro Álcool, com o objetivo de desenvolver possíveis substitutos para os combustíveis a base de petróleo. Em 1977 iniciou-se o procedimento da adição de 4,5 % de etanol anidro à gasolina, e em apenas dois anos essa adição já tinha aumentado para 15 %. Após 1985 os percentuais de etanol anidro adicionados à gasolina tem sido superiores a 20 %, levando em 2003 ao lançamento dos chamados carros Flex (movidos a etanol ou gasolina) [26,27].

A partir do início deste século foi percebido um novo interesse na utilização de biocombustíveis a base de óleos. Em 2005 foi lançado o Programa Nacional de Biodiesel, o que tornou obrigatória a adição de 2 % de biodiesel no diesel de petróleo, a partir do ano de 2008. Com este programa foi adotada a nomenclatura BX para se fazer referência a mistura diesel/biodiesel (DB), onde o valor X corresponde a porcentagem de biodiesel adicionada. Por exemplo, a composição conhecida como B2 indica a presença de 2 % de biodiesel em uma mistura com o óleo diesel. Posteriormente, em 2010, o percentual de adição de biodiesel nas misturas DB aumentou para 5 %, e já em 2014 houve um novo aumento desse percentual, correspondendo ao combustível B7 que é o atualmente comercializado [2,9,10,26].

Neste cenário, o biodiesel aparece como uma boa alternativa pois não emite gases tóxicos ao meio ambiente, melhora a lubrificação e a potência dos motores dos veículos por apresentar elevado índice de cetano, apresenta alto ponto de fulgor, o que oferece manuseio e armazenamento mais seguros. Assim, a produção deste combustível em escala industrial representa economia de petróleo e pode apressar a diminuição da dependência do diesel [28]. De fato, alguns pesquisadores envolvidos nessa temática sugerem que combustíveis derivados biomassa possam vir a substituir os combustíveis derivados de petróleo de forma total [1,25].

## 2.2 Biodiesel: definição e rotas de obtenção

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel da forma que se segue:

*Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil [9].*

Já em 2014, uma outra resolução da ANP define o biodiesel da seguinte forma:

*Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução [2].*

Apesar da definição acima fazer citação explícita a dois processos químicos (transesterificação e/ou esterificação), de fato, outros processos físico-químicos como o craqueamento térmico ou pirólise e a micro emulsificação com solvente podem ser empregadas na produção de biodiesel. Tais rotas de preparo podem ser minimamente entendidas da seguinte forma:

- 1 Craqueamento térmico ou pirólise é a transformação de uma molécula em outra, por meio de energia térmica, com temperaturas elevadas. Para algumas reações é preciso utilizar um catalisador para o rompimento das ligações químicas, para obter moléculas menores [8,25,29].

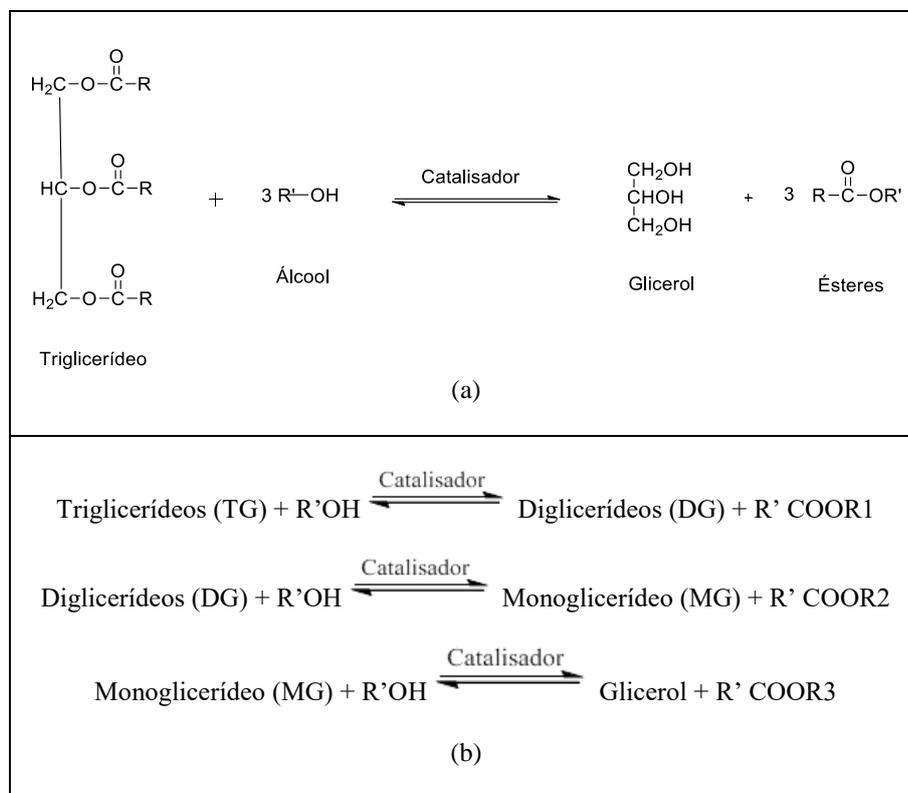
- 2 Micro emulsificação com solvente é utilizada para diminuir a alta viscosidade dos óleos vegetais [30].
- 3 Esterificação é derivada da reação entre um ácido carboxílico com um álcool, usando um catalisador ácido ou básico. Essa reação não é muito exotérmica, podendo deslocar o equilíbrio na direção da formação do éster, por isso o solvente deve ser usado em excesso, para evitar que a reação seja reversível [31]. Os ésteres são melhores para a substituição do diesel porque eles têm rendimento energético elevado e não contém enxofre.
- 4 Transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais consistem em um triglicerídeo reagindo com um álcool na presença de um catalisador, sendo um ácido ou uma base forte, formando uma mistura de éster e glicerol como subproduto. O processo ocorre com três reações sucessivas e reversíveis [25,29,32].

Dentre as rotas descritas destaca-se a transesterificação, pois é sabido que o biodiesel resultante desse processo possui propriedades semelhantes ao óleo diesel derivado do petróleo em suas principais características, podendo ser misturado em qualquer proporção com o diesel para criar uma mistura estável sem que haja danos nos mecanismos do motor [33].

De fato, a rota de transesterificação é a realidade em curso das usinas em funcionamento em todo o mundo, a reação é realizada em meio ácido, por questões econômicas e tecnológicas, sendo o metanol o álcool mais utilizado (rota metálica) devido às facilidades cinéticas de reação. No entanto, como o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico, oriundos da biomassa, há um estímulo à produção de biodiesel através da rota etílica em substituição ao metanol. O uso da rota etílica ainda apresenta questões técnicas a serem superadas (rendimento e hidratação, por exemplo), contudo, apresenta vantagens para o Brasil por questões de baixo custo quando se considera a grande produção de etanol [33,34].

A Figura 1 mostra um esquema da reação geral de transesterificação (Figura 1a) em que o triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) reage com um álcool, resultando nos ésteres (biodiesel) e glicerol (glicerina). De fato, a reação ocorre em três etapas sucessivas (Figura 1b), sendo que em cada passo é liberado um mol de éster. No primeiro passo observa-se a conversão do triglicerídeo em diglicerídeo; seguido do segundo passo onde ocorre a conversão do diglicerídeo em monoglicerídeo e, por fim, no terceiro passo, o monoglicerídeo se converte em biodiesel e glicerol [25,29,32,35]. É preferível que seja utilizado um álcool de baixo peso molecular, por exemplo, o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico. Em geral os mais utilizados são o metanol e o etanol [29,35].

Figura 1 - (a) Reação de transesterificação de triglicerídeo, em que R representa a cadeia carbônica do ácido graxo e R' a cadeia carbônica do álcool e do éster. (b) Etapas sucessivas para a formação do biodiesel.



### 2.3 Matérias-primas para produção de biodiesel

Como já mencionado na seção anterior, o biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, ou seja, é um combustível baseado em um grande variedade de fontes com caráter renovável [2,36].

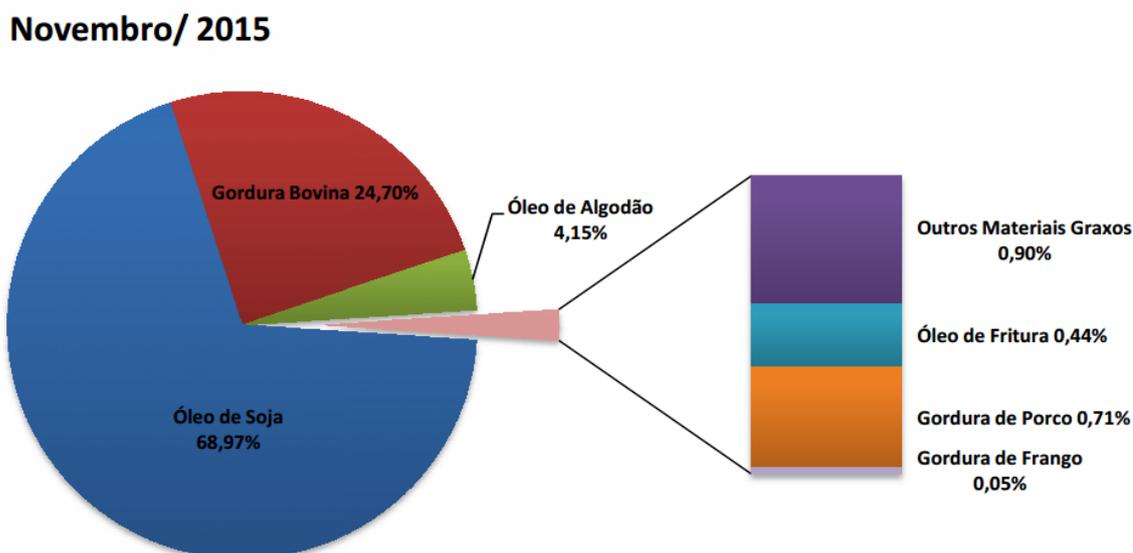
Apesar da diversidade de matérias-primas que podem ser usadas para obtenção de biodiesel, os óleos vegetais estão entre os mais utilizados para esta finalidade [37], sendo que a viabilidade para o emprego de cada tipo de oleaginosa vai depender do clima, geografia, da competitividade econômica, socioambiental e também da viabilidade agrônômica. Na Europa, por exemplo, é bastante comum o uso de óleo de colza (canola), e nos Estados Unidos, há o predomínio do óleo de soja. Nota-se também que decisões governamentais podem afetar na escolha da matéria-prima, já que subsídios podem ser estabelecidos favorecendo a produção de uma matéria-prima em relação à outra [1].

Apesar da disponibilidade de óleos vegetais como matéria-prima na produção de biodiesel, deve-se apontar que tais materiais podem ter preços mais elevados que o do diesel de petróleo. Assim, percebe-se uma busca na diversificação dos materiais de partida de forma a incluir matérias-primas de menor custo, como óleos residuais e gorduras vegetais e animais (comestíveis ou não) [35-37]. De fato, gorduras e sebo de animais são semelhantes aos óleos vegetais em sua estrutura química, apresentando apenas algumas diferenças na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos ligados ao glicerol. Alguns exemplos de gorduras e sebo utilizados na produção de biodiesel são o sebo bovino, o óleo de peixe, a banha de porco, o óleo de mocotó, etc. [28,32].

No Brasil os óleos vegetais mais utilizados para a produção do biodiesel e reportados na literatura são soja, canola (ou colza), milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, babaçu, e muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas [28,32]. Contudo, nota-se que o Brasil segue a tendência mundial do uso do óleo de soja como a principal matéria-prima para a fabricação de biodiesel [28,32], sendo um reflexo do fato de que o Brasil é o segundo produtor mundial de matéria-prima oleaginosa, favorecendo a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais [38].

O infográfico da Figura 2 apresenta o perfil nacional com relação às principais fontes utilizadas para a produção comercial de Biodiesel no Brasil no final de 2015, mostrando o predomínio do óleo de soja (68,97 %) e também o sebo bovino com um percentual bastante expressivo (24,70 %) [25,39].

Figura 2 - Matérias-primas empregadas para a fabricação de Biodiesel (Perfil nacional).  
Figura extraída da Ref. (39).



A Tabela 1 apresenta o percentual das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel em cada região do país no mês de novembro de 2015, mostrando a liderança da soja em relação às demais fontes [39]. É bastante claro que a produção de biodiesel está diretamente associada à safra de grãos de cada região do Brasil e, pela grande diversidade de matérias-primas existente, a organização técnica-econômica para o uso adequado de cada uma delas é bastante complexa [39-41].

Tabela 1 - Percentual das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel por região em novembro de 2015. Adaptada da Ref. (39).

Matéria-prima	Norte	Nordeste	Centro Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	100 %	53,93 %	83,30 %	36,27 %	63,58 %
Gordura bovina	-	21,55 %	13,16 %	60,74 %	32,35 %
Óleo de algodão	-	23,29 %	2,19 %	0,97 %	-
Outros materiais graxos	-	-	0,99 %	0,54 %	1,35 %
Óleo de fritura usado	-	0,59 %	0,28 %	1,48 %	0,26 %
Gordura de porco	-	-	0,03 %	-	2,33 %
Gordura de frango	-	-	0,02 %	-	0,12 %
Óleo de Palma/Dendê	-	0,64 %	0,02 %	-	-

#### 2.4 Métodos de quantificação do teor de biodiesel em misturas Diesel/Biodiesel

O biodiesel é obtido de fontes renováveis e não é considerado poluente ao meio ambiente quando comparado ao diesel, por isso alguns países já tem adotado o uso de misturas de diesel/biodiesel, em que o percentual de biodiesel pode chegar a 20 % de volume no diesel. Como já mencionado, a representação adotada para se referir a essas misturas é a simbologia BX, na qual o X representa a porcentagem de biodiesel que está presente no diesel. Assim, a simbologia B100 é adotada para o biodiesel puro e o diesel é representado por B0 [9-11].

Devido a vantagens ambientais, sociais e econômicas, o biodiesel tem ganhado espaço como combustível alternativo. Com a regulamentação da utilização de misturas DB com diferentes percentagens de biodiesel foi necessário desenvolver técnicas para quantificar os reais teores de biodiesel. Atualmente, a técnica de FTIR é reconhecida como padrão na quantificação do teor de biodiesel, utilizando para isso a absorção do grupo funcional

carbonila (C=O) que está presente no biodiesel, mas não existe nos hidrocarbonetos, como o diesel de petróleo [13-15].

Mesmo com a reconhecida eficiência da metodologia que usa a técnica de FTIR, alguns pontos ainda precisam ser melhorados, como por exemplo o fato de possíveis falsos resultados devido à presença de contaminantes contendo ligações C=O, bem como a dificuldade de aplicação do método diretamente nos postos de combustíveis. Considerando estes aspectos, novas metodologias vem sendo desenvolvidas visando maior eficiência do processo e diminuição de custos [19,42].

Entre as novas propostas de metodologia de quantificação de biodiesel, é importante destacar indicações de uso da espectroscopia de absorção UV-Vis (UV-Vis), espectroscopia de fluorescência (EF) e espectroscopia de impedância (EI), em trabalhos prévios de nosso grupo de pesquisa [18-23].

O trabalho de Scherer e colaboradores indicou que a adição de biodiesel em misturas DB causa um aumento na intensidade de emissão, seguindo um comportamento linear entre a fluorescência e o teor de biodiesel até o limite avaliado de 10 %, quando feita a excitação em 260 nm. Tal aumento foi tratado em termos de um fator de intensificação percentual que relacionou a área sobre a curva de intensidade de emissão fluorescente das misturas DB em relação a área sobre a curva de emissão do diesel puro [19], seguindo a seguinte expressão:

$$\delta = \left[ \frac{(A-A_0)}{A_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

onde  $A_0$  e  $A$  são as áreas sob os espectros de fluorescência de amostras B0 e BX, respectivamente. Este parâmetro indica uma mudança relativa da intensidade de fluorescência nas misturas DB com respeito a fluorescência do diesel puro.

Para amostras B10 provenientes de biodiesel de soja, os valores do fator de intensificação percentual na EF reportados em alguns trabalhos está na faixa de 20 a 33 % [18,19,22], sendo comparáveis aos valores de intensificação obtidos de forma similar pela técnica padrão de FTIR, para qual a intensificação percentual é da ordem de 23 % [19]. Note que para a identificação desse percentual, considerando medidas da área referente à absorção no infravermelho da ligação C=O, não se deve fazer a divisão por uma área de referência “ $A_0$ ” já que o diesel puro não apresenta tal contribuição.

Ainda considerando fatores de intensificação percentual, pode-se fazer uma estimativa a partir de dados obtidos por outras técnicas como UV-Vis e medidas de constante dielétrica.

Para medidas de absorção no ultravioleta existe, de fato, uma diminuição de intensidade de aproximadamente 10 % para amostras B10 [43], e quando leva-se em conta a permissividade dielétrica (ou a constante dielétrica) a intensificação aproximada é da ordem de 15 % [20,22,44,45].

Além dos métodos mencionados, nosso grupo de pesquisa também tem utilizado a técnica de espectroscopia de impedância e a Caracterização Elétrica DC para determinação do percentual de biodiesel em misturas DB. Assim, quando se avalia a condutividade elétrica DC encontra-se fatores de intensificação maiores que 300 %, indicando que tal propriedade pode ser viável na formulação de nova metodologia para quantificação de teor de biodiesel [20,22].

## 2.5 Propriedades elétricas de materiais oleaginosos

Nesta subseção serão discutidos alguns elementos básicos de propriedades elétricas no regime de corrente contínua, necessários para a determinação da resistividade elétrica (ou condutividade elétrica) que é a propriedade de interesse neste trabalho.

Ao explorar as propriedades elétricas encontramos comportamentos elétricos diversos para diferentes materiais, fornecendo a possibilidade de uma primeira classificação simples entre condutores elétricos e isolantes elétricos (ou materiais dielétricos) [46]. Para identificar as diferenças entre essas duas classes de materiais considera-se a propriedade de resistividade elétrica (ou condutividade elétrica) que está relacionada ao deslocamento de portadores de cargas elétricas pelos mesmos.

Existem muitos métodos para a determinação da resistividade elétrica, tanto por corrente contínua, DC (do Inglês: *Direct Current*), quanto por corrente alternada, AC (do Inglês: *Alternating Current*). A diferença entre as resistividades DC e AC encontra-se no tipo de excitação empregada na sua determinação, de forma que os portadores de cargas se movimentam de maneira distinta em cada caso, quando são expostos a campos elétricos de intensidade contínua no tempo ou quando são excitados por um campo elétrico de polarização variável no tempo (ou na frequência) [47,48].

Conceitua-se corrente elétrica como qualquer movimento de portadores de cargas de uma região para outra, no entanto, por simplicidade de raciocínio, tomaremos um material condutor elétrico para encontrar equações simples e elucidativas. Para condições nas quais ocorre equilíbrio eletrostático, o campo elétrico é igual à zero em todos os pontos no interior de um condutor, portanto não existe nenhuma corrente. Entretanto, isso não significa que

todas as cargas no interior do condutor estejam em repouso. Em metais, é comum alguns elétrons se moverem livremente no interior do material condutor. Esses elétrons livres se movem de maneira desordenada em todas as direções, com velocidade da ordem de  $10^6$  m/s e a velocidade de arraste lenta de  $10^{-4}$  m/s. Entretanto, os elétrons não escapam do material condutor, por que eles são atraídos pelos íons positivos do material. O movimento desordenado dos elétrons faz com que não exista nenhum fluxo efetivo de cargas em nenhuma direção fixa, com isso, não há corrente [49,50].

O campo elétrico realiza trabalho sobre as cargas que se deslocam. A energia cinética resultante é transferida para o material do condutor através das colisões com os íons que vibram em torno de suas posições de equilíbrio na rede cristalina do condutor. Essa energia transferida produz um aumento da energia de vibração média dos íons e faz aumentar a temperatura do material. Assim, grande parte do trabalho realizado pelo campo elétrico é usada para aquecer o material condutor e não acelerar os elétrons [49,50].

No segmento de um condutor em que uma corrente está fluindo, considerando que as cargas positivas se movem no mesmo sentido da corrente, definiu-se a corrente através da área com seção reta  $A$  como igual ao fluxo total das cargas através da área por unidade de tempo. Portanto, se uma carga  $dQ$  flui através de uma área em um intervalo de tempo  $dt$ , a corrente  $i$  através da área é dada por [49]:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

Só é possível ter uma corrente estacionária quando o condutor forma um circuito fechado, denominado circuito completo. Portanto, a taxa de fluxo da carga para fora de uma das extremidades do segmento é igual à taxa do fluxo da carga para dentro da outra extremidade do segmento e a corrente é a mesma através de qualquer seção reta do circuito. Em circuitos simples, como o de uma lanterna, o sentido da corrente é sempre o mesmo. Essa corrente é denominada corrente contínua, enquanto que na corrente alternada o sentido da mesma varia periodicamente [49].

A densidade de corrente,  $\vec{J}$ , definida como a corrente que passa por determinada área de seção transversal, depende do campo elétrico  $\vec{E}$  e das propriedades do material. Para certos materiais, principalmente os metais, em dada temperatura  $\vec{J}$  é quase diretamente proporcional a  $\vec{E}$ , e a razão entre os módulos  $E$  e  $J$  permanece constante. Assim, tem-se:

$$J = \sigma E \quad (3)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica do material. Por outro lado, pode-se definir a resistividade  $\rho$  de um material como a razão entre o módulo do campo elétrico e o módulo da densidade de corrente, e, desta forma tem-se o inverso da condutividade [49]:

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{1}{\sigma} \quad (4)$$

A unidade no SI para a resistividade elétrica é  $\Omega \cdot m$  (ohm vezes metro), e para a condutividade usa-se o inverso, ou seja,  $1/\Omega \cdot m$ , ou ainda  $S/m$ , onde a unidade  $S$  é o inverso do ohm e tem o nome de siemens.

Quanto maior for o valor da resistividade, maior será o campo elétrico necessário para produzir uma dada densidade de corrente gerada pelo dado campo elétrico. A resistividade apresenta-se como característica intrínseca do material sendo independente da geometria da matéria [47]. Um condutor perfeito deveria ter resistividade igual à zero, enquanto um isolante perfeito deveria ter resistividade infinita [49].

O valor da corrente  $i$  pode ser relacionado à diferença de potencial elétrico  $V$  entre as extremidades de um condutor de comprimento  $L$  e área de seção transversal  $A$ . Supondo que os módulos da densidade de corrente e do campo elétrico sejam uniformes pelo material, a corrente total é dada por  $i = JA$  e a diferença de potencial entre as extremidades é dada por  $V = EL$ . Explicitando  $E$  e  $J$  nessas equações e substituindo os valores na Equação 3, tem-se:

$$\frac{i}{A} = \sigma \frac{V}{L} \quad (5)$$

Ou reagrupando os termos:

$$V = \rho \frac{L}{A} i \quad (6)$$

Esse resultado mostra que, quando  $\rho$  é constante, a corrente total  $i$  é proporcional a diferença de potencial  $V$ , e a razão entre  $V/i$  é chamada de resistência elétrica,  $R$  [49,50]:

$$R = \frac{V}{i} \quad (7)$$

Comparando a definição de  $R$  a Equação 6, observamos que a resistência  $R$  está relacionada à resistividade do material. A resistividade  $\rho$  é independente da geometria da amostra, mas está relacionada à  $R$ , satisfazendo a equação [46,49]:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (8)$$

Considerando uma amostra com geometria definida, a Equação 8 indica que quando  $\rho$  é constante  $R$  também será. Neste caso, pode-se reescrever a Equação 7 como

$$V = Ri \quad (9)$$

A Equação 9 é chamada comumente de Lei de Ohm, e é importante entender que o verdadeiro significado desta lei consiste na indicação de uma proporcionalidade direta de  $V$  com  $i$  ou de  $J$  com  $E$ . Note, no entanto, que a Equação 7 define a resistência  $R$  para qualquer material que obedeça ou não a lei de Ohm. Qualquer material que obedeça a lei de Ohm chama-se condutor ôhmico ou condutor linear. Para esse tipo de material, a uma dada temperatura,  $\rho$  é uma constante que não depende do valor de  $E$ . Muitos materiais são chamados de não-ôhmicos ou não lineares e, para esses materiais,  $J$  depende de  $E$  de modo mais complexo [49].

A temperatura quase sempre influencia a avaliação de propriedades elétricas e dielétricas, bem como de outras grandezas que envolvem a energia térmica, como a difusão térmica, por exemplo. Na verdade, a dependência de parâmetros elétricos com a temperatura não só permite compreender diferentes aspectos do mecanismo de condução nos materiais, relacionados a resistividade AC e DC, mas também indicam que as propriedades dielétricas, como a constante dielétrica e a perda dielétrica podem mudar significativamente. Assim, a análise elétrica feita apenas em temperatura ambiente nem sempre fornece informação detalhada sobre os processos elétricos que podem ocorrer em um material [51].

A dependência com a temperatura pode variar para diferentes classes de materiais. Para materiais dielétricos, propriedades como a resistividade (ou condutividade elétrica) e os tempos de relaxação são termicamente ativados e a dependência com a temperatura se dá de forma exponencial. Para a resistividade elétrica, geralmente essa dependência pode ser representada em um gráfico tipo Arrhenius, onde o logaritmo da resistividade e posto em

função do inverso da temperatura absoluta, sendo possível calcular uma energia de ativação aparente,  $E_a$ , para o processo de condução, segundo a relação [51]:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (10)$$

onde  $\rho_0$  é um fator pré-exponencial, T é temperatura absoluta em kelvin e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $k_B = 8,614 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ).

Os materiais oleaginosos são considerados dielétricos ou isolantes, apresentando uma alta resistência à passagem de corrente elétrica. Ainda assim, considerando as equações enumeradas acima é possível realizar a caracterização elétrica de tais materiais, obtendo-se a resistividade ou condutividade elétrica dos mesmos [52-54]. Através de medidas de resistividade de materiais oleaginosos, vêm sendo possível quantificar os teores de diesel em misturas DB, apresentando respostas positivas como mais uma possível técnica no ramo de quantificação [22].

Considerando que as propriedades elétricas de materiais oleaginosos são objetos deste trabalho, é importante fazer mais algumas observações sobre materiais isolantes, em particular, sobre os óleos. Para isolantes elétricos, quando são considerados campos eletrostáticos, o meio no qual os mesmos existem deverá ter resistividade elétrica muito alta e opor-se, o quanto possível, à passagem de corrente elétrica de condução, motivo pelo qual tais materiais recebem o nome de dielétricos. Um material dielétrico é um material isolante elétrico (não metálico) e exibe ou pode ser desenvolvido para exibir, uma estrutura de dipolo elétrico, ou seja, para possuir uma separação das entidades eletricamente carregadas positivas e negativas em um nível molecular ou atômico [46,53].

Materiais isolantes ou dielétricos na eletrotécnica são muito importantes e possuem dois aspectos primordiais. Primeiramente eles realizam o isolamento entre os condutores, entre estes e a massa ou a terra, ou, entre eles e qualquer outra massa metálica existente na sua vizinhança; por outro lado, eles modificam o valor do campo elétrico existente em certo local. A principal característica de qualquer dielétrico, que se produz quando sobre ele atua uma tensão elétrica, é a polarização, ou seja, o deslocamento limitado de cargas ou a orientação das moléculas dipolares [53].

Os efeitos causados pela polarização de um dielétrico podem ser avaliados pelo valor da constante dielétrica e pelos ângulos de perdas dielétricas, se a polarização vem acompanhada de dissipação de energia ocorre o aquecimento do dielétrico. Neste aquecimento recebem parte as raras cargas livres que estão no material, as quais geram o

aparecimento de uma corrente de fuga, que passa através do dielétrico e sua superfície. A maior parte dos dielétricos se caracteriza por um deslocamento elétrico das cargas como uma função linear do campo elétrico que se cria no dielétrico. Todo dielétrico inserido em um circuito elétrico pode ser considerado como um capacitor [53].

Grande parte das substâncias industrialmente usadas como isolantes não são inteiramente homogêneas principalmente as de origem orgânicas como a seda, madeira, algodão, óleos, entre outros. Sendo em geral deterioráveis. Podendo ser classificada de acordo com o seu estado [53]:

- I- Gases: ar, anidrido carbônico, azoto, hidrogênio, gases raros entre outros.
- II- Líquidos: óleos minerais: para transformadores, interruptores e cabos; dielétricos líquidos a prova de fogo; óleos vegetais e solventes.
- III- Sólido aplicado em estado líquido ou pastoso: resinas e plásticos naturais; ceras; vernizes; resinas sintéticas; compostos de celulose; plásticos moldados a frio.
- IV- Sólidos: minerais; cerâmicos; materiais da classe de borracha; materiais fibrosos.

Essa classificação, a critério da natureza dos materiais isolantes, pode ser coordenada de acordo com a sua aplicação, principalmente para a construção de máquinas e aparelhos elétricos, cuja temperatura é limitada não pelos materiais condutores ou magnéticos e sim pelos isolantes. Os materiais utilizados em isolamentos dependem de muitos fatores como a temperatura, esforços elétricos e mecânicos, as vibrações, a exposição a produtos químicos e umidades [53].

Os isolantes líquidos geralmente agem em duas áreas, na refrigeração e isolamento. Para o uso cotidiano, um dos líquidos isolantes de destaque é o óleo mineral obtido através do petróleo e eventualmente também de outros produtos sedimentares, sendo composto essencialmente de misturas de hidrocarbonetos, gorduras e outras deposições. Possui cheiro desagradável, de coloração preta azulada ou marrom. Eles devem ser estáveis, ter baixa viscosidade, porque além da sua função dielétrica, devem também transmitir o calor [53].

Nota-se que, mesmo sendo considerados bons isolantes, os óleos tem a possibilidade de apresentar uma pequena parcela de condução elétrica, apresentando baixos valores de condutividade elétrica, próximos de  $10^{-12}$  S/cm, por isso sua utilização como isolantes ou dielétricos em muitos aparelhos elétricos [20]. De acordo com a literatura, materiais oleaginosos possuem altas resistividades elétricas da ordem de  $10^{12}$   $\Omega$ .m. A Tabela 2 apresenta valores de resistividade para alguns óleos [22,55,56].

Tabela 2 - Ordem de grandeza de resistividade elétrica para diferentes tipos de óleos.

Tipo de óleos	Resistividade ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Referência
Diesel	$10^{12}$	[22]
Biodiesel	$10^9$	[22]
Ésteres naturais	$10^{13} - 10^{14}$	[55]
Óleo mineral	$10^{12} - 10^{13}$	[55,56]
Óleo mineral isolante	$10^{13} - 10^{17}$	[56]

Por fim, é importante ressaltar que os óleos vegetais e gorduras animais, geralmente utilizados para a produção de biodiesel, são triglicerídeos com peso molecular três vezes maiores que o óleo diesel, possuindo cadeias carbônicas que podem variar de 8 a 24 átomos de carbono, com diferente grau de instauração, posição e comprimento da cadeia carbônica. O óleo de soja comercial, por exemplo, apresenta em sua composição média cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3), como apresenta a Tabela 3. No entanto, estes ácidos graxos mantêm constantes suas proporções após a reação de transesterificação [6]. Assim, os ésteres monoalquílicos são produtos da reação de transesterificação, possuem peso molecular e propriedades físico-químicas próximas a do óleo diesel [40,41].

Dessa forma, em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa foi observado que amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes matérias-primas, como óleo de girassol, soja, canola e milho, tem variações em seu comportamento elétrico. A acidez e o número de portadores de carga influenciam a resistividade elétrica, bem como a viscosidade do biodiesel, fatores que devem ser levados em consideração durante a caracterização elétrica dessa classe de materiais [21,22].

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja comercial. Adaptada das Ref. (5,6,8).

Números de Carbonos	Ácidos graxos	Nomenclatura	Concentração (%)
C 16:0	palmítico	ácido hexadecanóico	9,9 - 12,2
C 18:0	esteárico	ácido octadecanóico	3 - 5,4
C 18:1	oléico	ácido cis-9-octadecanóico	17,7 - 26
C 18:2	linoléico	ácido cis-9,12-octadecadienóico	49,7 - 56,9
C 18:3	linolênico	ácido cis-9,12,15-octadecatrienóico	5,5 - 9,5

# CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Na primeira seção deste capítulo serão detalhados os procedimentos usados na preparação das amostras de biodiesel usadas neste trabalho. Na seção seguinte, será descrita a técnica de caracterização elétrica no regime de corrente contínua, aqui chamada de Caracterização Elétrica DC, bem como a construção da célula de medida utilizada na avaliação da resistência elétrica em função da temperatura.

#### **3.1 Produção do biodiesel e descrição de origem dos materiais analisados**

Esta seção apresenta a descrição dos procedimentos experimentais para a produção do biodiesel a partir de óleo de soja refinado (Soya), pelo processo de transesterificação via rota metanólica. A Figura 3 traz ilustrações por meio de imagens fotográficas das diferentes etapas desse processo.

Para o processo de transesterificação foi utilizada razão molar 6:1 metanol/óleo, e o catalisador empregado foi o hidróxido de sódio (NaOH) na forma de micropérolas (Vetec Química Fina), com concentração de 0,4 % em relação a massa do óleo e metanol (CH<sub>3</sub>OH). Para a preparação do catalisador dissolveu o NaOH em álcool metílico PA (Cromato Produtos Químicos - CRQ) para a formação do metóxido de sódio. Em seguida a solução foi adicionada ao óleo previamente aquecido a 60 °C. Os componentes foram mantidos sob agitação por 60 minutos, utilizando uma chapa de aquecimento com agitação magnética (Thelga), mantendo-se a temperatura em 60 °C por uma hora, como mostrado na Figura 3a.

Após esse procedimento a solução foi transferida para um funil de separação e colocada para decantar por 24 horas, apresentando ao final uma separação em duas fases, como ilustra a Figura 3b. Note que a fase mais densa é composta por glicerina, resíduos de óleo e de álcool, e a fase menos densa é composta principalmente de ésteres metílicos (biodiesel). Sendo assim, foi possível retirar o componente mais denso, restando ao final apenas a fase rica em biodiesel mas com traços de metanol.

Posteriormente, esta fase contendo biodiesel foi colocada em um evaporador rotativo (IKA® RV 10 Basic) a pressão reduzida através de bomba hidrostática (Modelo MA 059, Marconi) durante uma hora, e mantendo-se uma temperatura de 60 °C para eliminação de resíduos de metanol, como indica a Figura 3c.

Em seguida o biodiesel foi lavado três vezes com água destilada (3:1 v/v) a temperatura ambiente e em intervalos de 15 minutos (processo ilustrado na Figura 3d). Por fim, a amostra foi filtrada com papel de filtro quantitativo na presença de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) para a retirada da água e obtenção do produto final de interesse, ou seja, o biodiesel, como mostrado nos detalhes da Figura 3e. A Figura 3f ilustra o processo final de transferência do produto final para o frasco de vidro âmbar para o devido armazenamento.

Por fim, cabe ressaltar que foram também analisadas separadamente amostras do óleo de soja comercial e de óleo diesel padrão puro, gentilmente fornecido pela empresa Taurus (Taurus Distribuidora de Petróleo LTDA).

Figura 3 - Imagens fotográficas obtidas em diferentes etapas da obtenção do biodiesel pelo processo de transesterificação do óleo de soja. (a) processo de conversão (transesterificação); (b) separação das fases biodiesel e glicerol; (c) rotoevaporação do solvente, (d) processo de lavagem; (e) filtragem do biodiesel; e (f) transferência para recipiente de armazenamento.



### 3.2 Caracterização elétrica em regime de corrente contínua

Para a Caracterização Elétrica DC foi confeccionada em nosso laboratório uma célula específica para medidas de materiais oleaginosos em temperaturas de até 120 °C. A célula era composta por duas placas de circuito impresso em paralelo, com área efetiva de 100 cm<sup>2</sup>, sendo devidamente isoladas uma da outra por cinco espaçadores (para evitar curto circuito), os quais foram afixados por cinco parafusos e cinco porcas, que também mantinham as placas presas entre si, mas permitiam a passagem do biodiesel entre elas, como ilustrado na Figura 4. O espaçamento obtido entre as duas placas foi de 0,164 cm, levando a um fator geométrico  $L/A = 1,64 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  (veja Equação 6).

Figura 4 - Imagens fotográficas que ilustram o processo de montagem da célula de medida utilizada na caracterização elétrica DC. (a) imagens dos acessórios para a montagem: parafusos, porcas e espaçadores; (b) placas com deposição de cobre pré-montadas; (c) célula pronta para a utilização; (d) detalhe mostrando o espaçamento entre as placas.



A célula foi conectada a uma fonte (Tektronix, PWS4205 Programmable DC Power Supply 0-20 V, 5A) e a um eletrômetro (Keithley A Tektronix Company, 6514 System Electrometer), através de cabos do tipo coaxial.

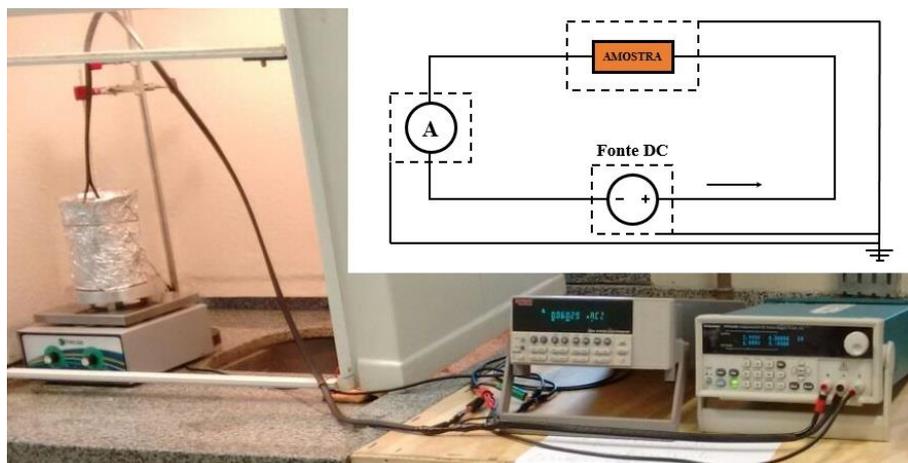
Durante a Caracterização Elétrica DC, a célula foi imersa na amostra, a qual estava acondicionada em um béquer de vidro com capacidade de 1 litro. Para o aumento da temperatura foi usada novamente uma chapa de aquecimento com agitação magnética (Thelga), sendo a medição da temperatura no fluido feita através de termômetro de mercúrio.

A condição básica de medida foi a aplicação de uma tensão elétrica constante (entre 1 e 6 V) sobre as placas da célula e a coleta da corrente elétrica pelo eletrômetro, com posterior análise da resistência elétrica em função da temperatura. A Figura 5 traz uma ilustração do aparato utilizado e também esquema simples do circuito elétrico utilizado. É importante mencionar que o béquer utilizado foi protegido com papel alumínio de modo a formar uma gaiola de Faraday devidamente aterrada com relação ao fonte de tensão e ao eletrômetro, possibilitando uma melhor relação sinal/ruído durante as coletas de corrente elétrica.

Para todas as amostras (óleo de soja, diesel e biodiesel), foram realizadas as medidas de corrente durante patamares isotérmicos, fazendo-se o aquecimento da amostras em intervalos de aproximadamente 10 °C. A primeira temperatura avaliada foi de aproximadamente 25 °C (temperatura ambiente), e o máximo de temperatura atingido no interior da amostra foi de aproximadamente 110 °C.

A partir da coleta dos dados de tensão e corrente, e do fator geométrico da célula, foi possível obter os valores de resistência, resistividade e energia de ativação aparente para cada amostra analisada.

Figura 5 - (a) Imagem ilustrativa da configuração experimental para medidas elétricas em corrente contínua - Caracterização Elétrica DC. (b) Esquema elétrico utilizado.



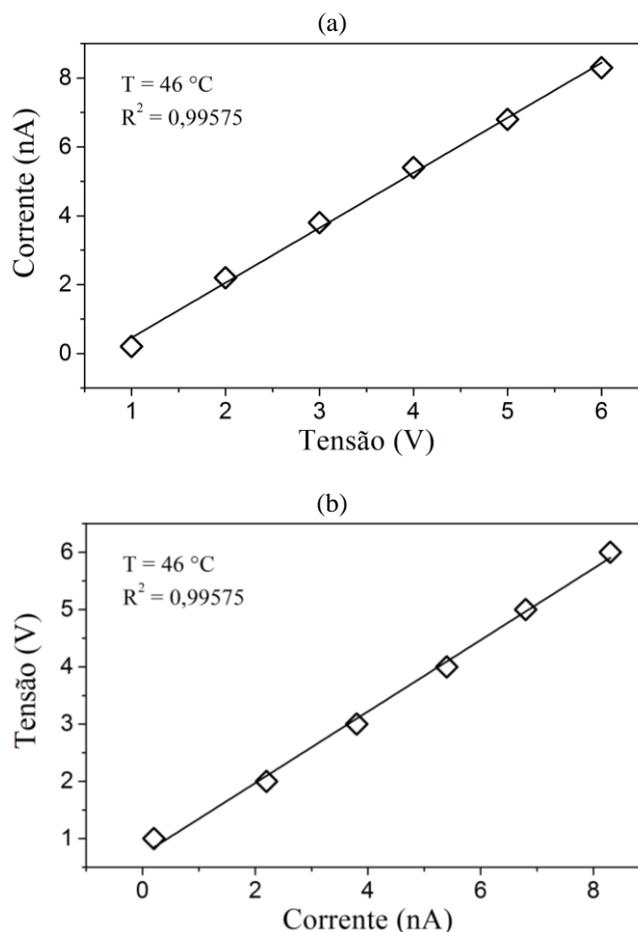
# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da Caracterização Elétrica DC de amostras de óleo de soja, biodiesel e diesel, realizada em função da temperatura. Inicialmente, foi realizada uma verificação do comportamento ôhmico das amostras no intervalo de tensão elétrica adotado para os ensaios deste trabalho. A Figura 6a apresenta o resultado de uma dessas medidas da corrente elétrica em função da diferença de potencial elétrico aplicado sobre a amostra de óleo de soja. Na Figura 6b, tem-se a dependência da tensão elétrica pela corrente, pois tal representação gráfica facilita o cálculo da resistência elétrica através da Lei de Ohm dada pela Equação 9.

Figura 6 - (a) Representação gráfica da corrente elétrica versus a tensão aplicada para uma amostra de óleo de soja. (b) Representação gráfica dos mesmos resultados mas em termos da tensão aplicada versus a corrente.

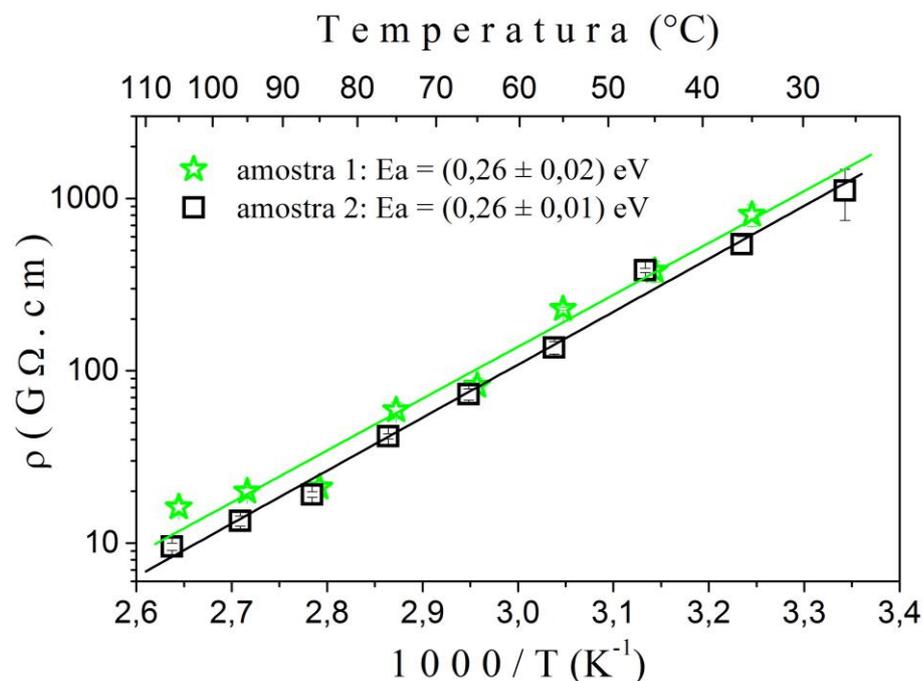


Os resultados apresentados na Figura 6 foram obtidos em um experimento realizado a uma temperatura constante de aproximadamente 46 °C. Para tanto, foi aplicada uma tensão constante (no intervalo de 1V a 6V), sendo que para cada tensão a amostra apresentou um valor diferente para a corrente, o que permitiu perceber que quanto maior a tensão aplicada, maior era a corrente que passava pela mesma. Este experimento mostrou que o óleo de soja comporta-se como material ôhmico no intervalo de tensões utilizado.

Utilizando-se a Equação 9, obteve-se uma resistência de 6,24 GΩ, e o ajuste linear foi bastante satisfatório retornando um fator de ajuste  $R^2$  de 0,99575. Nota-se que o coeficiente linear é diferente de zero, e isto é causado principalmente por correntes de fundo do aparato experimental, já que os materiais avaliados são bastante resistivos.

Esse mesmo processo de medição foi realizado para as outras amostras, para vários valores fixos de temperatura das amostras. Assim, a partir da obtenção da resistência elétrica e do fator geométrico da célula de medidas, foi possível determinar a resistividade elétrica dos materiais oleaginosos analisados em função da temperatura. Para o óleo de soja o procedimento foi feito em duplicata para analisar a reprodutibilidade dos experimentos e os resultados de estão ilustrados na Figura 7.

Figura 7 - Resistividade em função do inverso da temperatura para duas amostras distintas de óleo de soja, evidenciando a reprodutibilidade dos resultados do experimento.



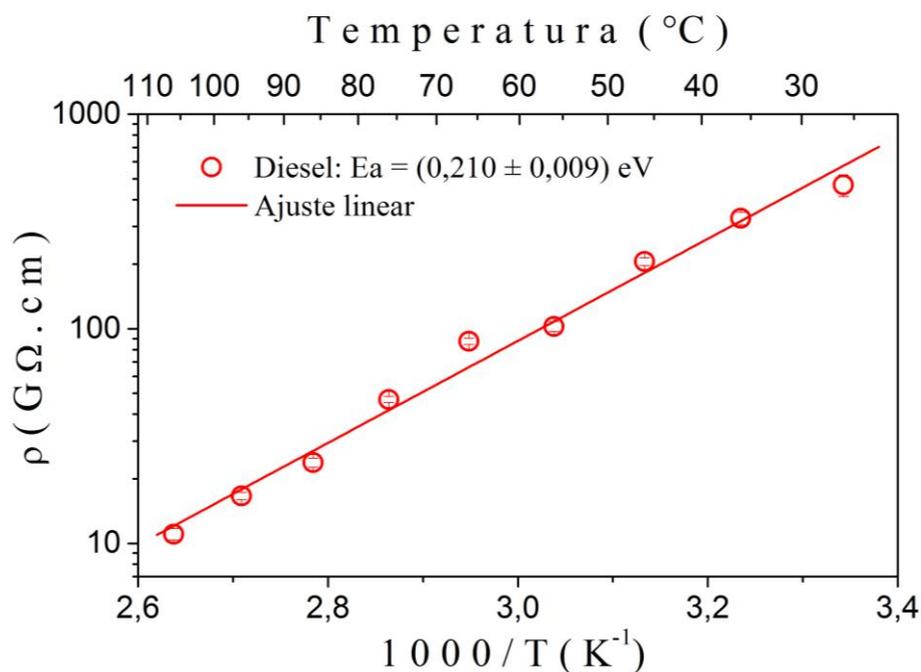
Pelo gráfico da Figura 7 é possível perceber que a ordem de grandeza da resistividade do óleo de soja a temperatura ambiente é de  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ . Esse valor é próximo dos valores já reportados para esse tipo de material, indicando que os valores medidos estão dentro da faixa mencionada para os óleos naturais [55]. Ainda pela análise do gráfico da Figura 7, também é observado que a resistividade diminui com o aumento da temperatura, pois isso propicia o aumento da mobilidade dos portadores de carga, além de favorecer a dissociação de espécies que favorecem a condução. Este comportamento está de acordo com o esperado para um material dielétrico, como apontado na Equação 10.

Assim, sabendo que o material apresenta um comportamento elétrico que obedece a Equação de Arrhenius, foi feito um ajuste e pelos valores obtidos foi possível calcular o valor da energia de ativação aparente ( $E_a$ ), a qual é relacionada ao processo de condução. Para cada uma das amostras de óleo de soja, encontrou-se dentro da margem de erro o mesmo valor de  $E_a$ , que foi de  $(0,26 \pm 0,02)$  eV para a amostra 1 e de  $(0,26 \pm 0,01)$  eV para a amostra 2. A boa reprodutibilidade do experimento com o óleo de soja, permitiu que fosse realizado o mesmo procedimento de Caracterização Elétrica DC para o óleo diesel e o biodiesel. De fato, o teste de reprodutibilidade foi realizado para o óleo vegetal devido a maior facilidade de obtenção do mesmo, em comparação com os outros dois materiais sob investigação.

Variações de resistividade elétrica também podem advir de variações na mobilidade dos portadores, e conseqüentemente estão relacionadas à mudanças na viscosidade. Alguns trabalhos mostram que para materiais oleaginosos a viscosidade e a resistividade elétrica são diretamente proporcionais [21,22]. A viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças na temperatura, sendo diretamente proporcional à força de atração entre as moléculas. Com o aumento da temperatura a força de atração diminui e a viscosidade também. Então, a redução da viscosidade dos líquidos com o aumento da temperatura pode ser atribuída à maiores distâncias intermoleculares geradas pelo aquecimento. O aumento dessas distâncias intermoleculares reduz as forças de atração entre as moléculas, diminuindo a viscosidade e com isso favorece a mobilidade dos portadores de carga, reduzindo também a resistividade elétrica do material [22,57].

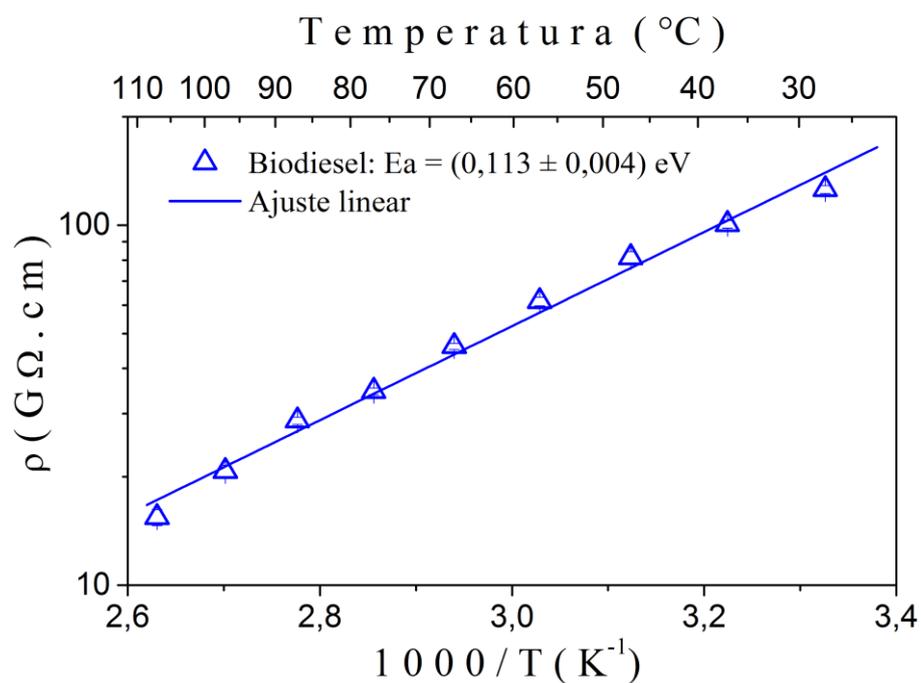
A Figura 8 apresenta os resultados da caracterização elétrica em termos da resistividade em função do inverso da temperatura para a amostra de óleo diesel. O valor de energia de ativação aparente obtido pelo ajuste foi de  $(0,210 \pm 0,009)$  eV e a ordem de grandeza da resistividade à temperatura ambiente é de  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , valor também dentro da faixa relatada em literatura para óleos minerais, como mostrado na Tabela 2 [22,55,56].

Figura 8 - Resistividade elétrica do óleo diesel em função do inverso da temperatura.



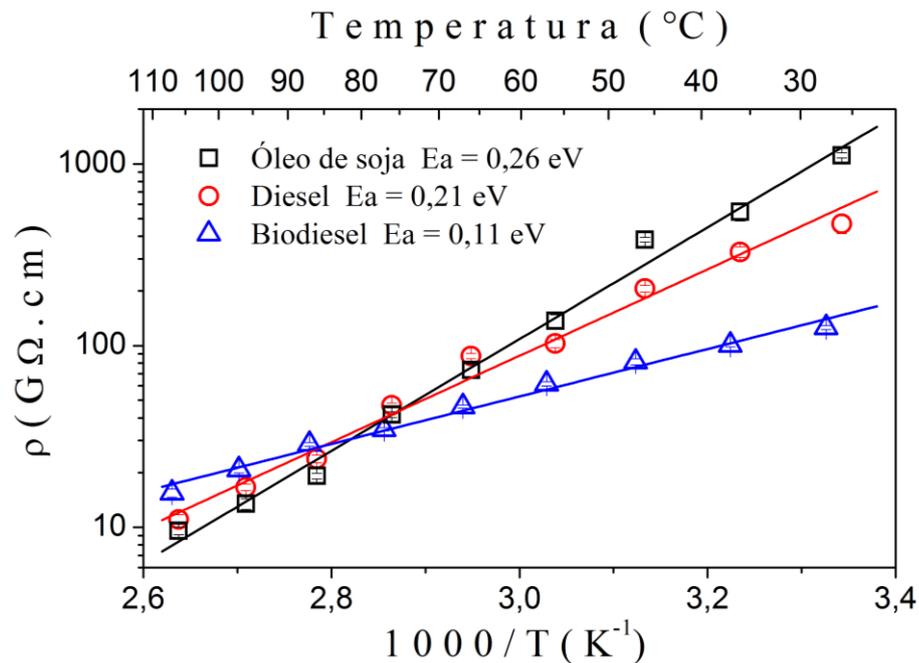
Os resultados apresentados na Figura 9 são referentes a amostra de biodiesel. Nota-se que em temperatura próxima a ambiente o valor de resistividade é da ordem de  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , próxima ao esperado para esse tipo de material e o valor obtido para a energia de ativação aparente foi de  $(0,113 \pm 0,004) \text{ eV}$ .

Figura 9 - Resistividade elétrica do biodiesel em função do inverso da temperatura.



Para fins de comparação, na Figura 10 são apresentados os dados de resistividade elétrica do óleo de soja, diesel e biodiesel sobrepostos em um único gráfico em função do inverso da temperatura.

Figura 10 - Resistividade em função do inverso da temperatura para o óleo de soja, diesel e biodiesel.



Pode-se observar que a temperatura ambiente o biodiesel possui a menor resistividade quando comparada às resistividades do diesel e óleo de soja, confirmando o que já tem sido reportado em literatura [20-22]. O diesel apresenta maior resistividade que o biodiesel pois é um hidrocarboneto apolar bastante isolante, diferentemente do biodiesel que é um pouco mais polar devido à presença de heteroátomos em sua composição. Note que, mesmo o biodiesel tendo uma viscosidade um pouco maior que a do diesel, a sua resistividade é menor, de forma que a composição dos dois materiais é mais importante que a viscosidade na determinação de suas resistividades elétricas [21-23]. Já o óleo de soja apresenta maior valor de resistividade, maior valor de energia de ativação aparente e maior viscosidade, quando comparado ao diesel e biodiesel, o que está relacionado ao tamanho de sua molécula, por ser grande possui maior número de átomos de carbono, menor mobilidade iônica e menor momento de dipolo [55,56].

Ao analisar os resultados deste trabalho foi observada a diminuição da resistividade das amostras com o aumento da temperatura, evidenciando seu comportamento dielétrico do tipo Arrhenius. É importante ressaltar que este trabalho amplia, para os tipos de materiais estudados, o intervalo de temperatura no qual há registros da resistividade elétrica [44].

Considerando o comportamento do tipo Arrhenius foi possível determinar a energia de ativação aparente do processo de condução elétrica para as diferentes amostras, sendo o valor de  $E_a$  mais elevado para o óleo de soja, seguido pelos valores do diesel e biodiesel.

Um comportamento similar foi encontrado ao se analisar a velocidade de reação de materiais oleaginosos, especificamente óleos de algodão, girassol, dendê e sebo bovino, e os respectivos biodieseis. O estudo cinético do processo de decomposição térmica das matérias-primas e seus respectivos biodieseis metílicos indicou que a energia de ativação aparente (relacionada à velocidade de reação) é menor para o biodiesel quando comparada aos valores obtidos para os materiais de partida. Observou-se ainda que misturas DB apresentaram uma energia de ativação aparente menor do que o diesel, mostrando que a cinética é facilitada pela mistura [58].

Por fim, quando se considera o interesse em quantificar o teor de biodiesel em misturas DB usando valores de resistividade elétrica, nossos resultados indicam que é preciso levar em conta a temperatura na qual é feita a medição. Isso é importante pois a temperaturas próximas a 80 °C observa-se uma inversão dos valores de resistividade do diesel e biodiesel, com relação aos valores apresentados a temperatura ambiente, de forma que o diesel torna-se menos resistivo que o biodiesel. Isto sugere que o processo de termodegradação das amostras pode influenciar a resposta elétrica das mesmas, sendo necessário o aprofundamento da pesquisa. No entanto, ao considerar um comportamento do tipo Arrhenius parece plausível mensurar teores de biodiesel em misturas DB até temperaturas de 70 °C baseando-se em medidas de resistividade DC, o que pode permitir a construção de sensores que sejam relativamente acessíveis e portáteis.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi determinada a influência da temperatura na resistividade elétrica de biodiesel, diesel e óleo de soja através da técnica de caracterização elétrica no regime de corrente contínua (Caracterização Elétrica DC). Os materiais apresentaram comportamento de material ôhmico ou condutor linear na faixa de tensão utilizada, sendo possível calcular a resistividade dos mesmos, ao levar o fator geométrico da célula de medidas.

Os valores aproximados obtidos para resistividade a temperatura ambiente, foram de  $1,3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  para o biodiesel,  $4,7 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  para o diesel e  $1,1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  para o óleo de soja. Os resultados foram comparados com valores já reportados na literatura para materiais oleaginosos, sendo coerentes dentro da ordem de grandeza para esse tipo de material. Os três materiais analisados apresentaram resistividade decrescente com o aumento da temperatura, seguindo um comportamento do tipo Arrhenius com valores de energia de ativação aparente de 0,11 eV, 0,21 eV e 0,26 eV, para o biodiesel, diesel e óleo de soja, respectivamente.

A verificação do comportamento do tipo Arrhenius da resistividade em função da temperatura para amostras de diesel e biodiesel, indica que pode ser viável o uso da resistividade elétrica no processo de quantificação de biodiesel quando este está misturado ao óleo diesel derivado de petróleo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p. ISBN 9788521204053.

2 ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União**, Seção 1, n. 163, p. 68-70, 26 de agosto de 2014.

3 LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

4 DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

5 RIZWANUL FATTAH, I. M.; MASJUKI, H. H.; LIAQUAT, A. M.; RAHIZAR RAMLI; KALAM, M. A.; RIAZUDDIN, V. N. Impact of various biodiesel fuels obtained from edible and non-edible oils on engine exhaust gas and noise emissions **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 552-567, 2013.

6 COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

7 XUE, J.; GRIFT, T.E.; HANSEN, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 2, p. 1098-1116, 2011.

8 HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143-169, 2012.

9 BRASIL, Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, Seção 1, n. 10, p. 8-9, 14 de janeiro de 2005.

10 BRASIL, Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. **Diário Oficial da União**, Seção 1, n. 185, p. 3, 25 de setembro de 2014.

11 BRASIL, Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. **Diário Oficial da União**, Seção 1, n. 57, p. 1, 24 de março de 2016.

12 SOARES, I. P.; RUSSO, R. M. O.; PRATES, R. G. D.; AUGUSTI, R. FORTES, I. C. P; PASA, V. M. D. Avaliação da eficiência das técnicas ESI-MS e ATR/FTIR na determinação de adulteração de BX com querosene e óleo residual. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1439-1442, 2011.

13 ASTM International D7371-07: Standard Test Method for Determination of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infrared Spectroscopy (FT-IR-ATR-PLS Method).

14 European Standard EN 14078: Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectroscopy method.

15 ABNT, Associação brasileira de Normas Técnicas NBR 15568: Biodiesel - Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio. Rio de Janeiro, 2008.

16 PERSTON, B., HARRIS, N. Biodiesel blend analysis by FT-IR (ASTM D7371 and EM 14078). **Application Note. FT-IR Spectroscopy**. PerkinElmer, Inc. Seer Green, UK, 2009. Disponível em: <[http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP\\_BiodieselFAMEBlendsbyFT-IR.pdf](http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_BiodieselFAMEBlendsbyFT-IR.pdf)>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2016.

17 PERSTON, B. A comparison of standard test methods for determining FAME in diesel by infrared spectroscopy. **Petro Industry News**, Analytical Instrumentation, p. 8-9, Mar. 2011. Disponível em: <[https://www.petro-online.com/article\\_read/953/](https://www.petro-online.com/article_read/953/)>. Acesso em 17 de fevereiro de 2016.

18 SCHERER, M. D. **Caracterização óptica do diesel, biodiesel, óleo e suas misturas: Desenvolvimento de uma metodologia alternativa para a quantificação do teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel**. 2011. 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2011.

19 SCHERER, M. D.; OLIVEIRA, S. L.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; CAIRES, A. R. L. Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends: a method based on fluorescence spectroscopy. **Journal of Fluorescence**, v. 21, p. 1027-1031, 2011.

20 DE SOUZA, J. E.; 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, 2013.

21 M'PEKO, J.-C.; REIS, D. L. S.; DE SOUZA, J. E.; 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, p. 9355-9359, 2013.

22 REIS, D. L. S. **Influência da matéria-prima nas propriedades elétricas de biodiesel e misturas diesel e biodiesel**. 2014. 103 p. Dissertação (Mestrado em Química) Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014.

23 CAIRES, A. R. L.; SCHERER, M. D.; DE SOUZA, J. E.; OLIVEIRA, S. L.; M'PEKO, J.-C. The role of viscosity in the fluorescence behavior of the diesel/biodiesel blends. **Renewable Energy**, v 64, p. 388-391, 2014.

24 RAMADHAS, A. S.; MURALEEDHARAN, C.; JAYARAJ, S. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. **Renewable Energy**, v. 30, p. 1789-1800, 2005.

25 SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

26 GALLO, W. L. R. Os biocombustíveis no Brasil. **III Reunião Anual da Associação de Reguladores de Energia dos Países de Língua Oficial Portuguesa (III RELOP)**. Rio de Janeiro – RJ, 2010. Disponível em: <[http://www.relop.org/eventos/Documents/RELOP\\_Nov\\_2010/4%20-%20ANP%20-%20RELOP%202010%20Gallo%20ANP.pdf](http://www.relop.org/eventos/Documents/RELOP_Nov_2010/4%20-%20ANP%20-%20RELOP%202010%20Gallo%20ANP.pdf)>. Acesso em: 5 de fevereiro de 2016.

27 ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 13 de março de 2016.

28 HOSHINO, T.; IWATA, Y.; KOSEKI, H. Oxidation stability and risk evaluation of biodiesel. **Thermal Science**, v. 11, n. 2, p. 87-100, 2007.

29 FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Review - Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

30 DANTAS, T. N. C.; SILVA, A. C.; NETO, A. A. D. New microemulsion systems using diesel and vegetable oils. **Fuel**, v. 80, p. 75-81, 2001.

31 VOLLHARDT, K. P.; SCHORE, E. N. **Química orgânica: estrutura e função**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. 1416 p. ISBN 9788565837033.

32 CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 132 p. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

33 SEBRAE, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Biodiesel**. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116\\_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzy3n.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzy3n.pdf)> Acesso em: 19 de junho 2015.

34 OLIVEIRA LIMA, J. R. *et. al.* Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, 600-603, 2007.

35 MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, v. 45, p 229-266, 2009.

36 ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, p. 1-16, 2003.

37 TEIXEIRA, L. C. Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel. **Informe Agropecuário – Produção de oleaginosas para biodiesel**. Belo Horizonte: EPAMIG, v. 26, n. 229, p. 18-27, 2005.

- 38 CGEE, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Edição Revisada e Atualizada, Brasília, DF. 2010. 438p. Disponível em: <[http://www.cgee.org.br/publicacoes/quimica\\_verde.php](http://www.cgee.org.br/publicacoes/quimica_verde.php)>. Acesso em: 27 de jun. de 2015.
- 39 ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal do biodiesel**, Dezembro de 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=79123>>. Acesso em 24 de janeiro de 2016.
- 40 ALMEIDA, J. K. P.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. M.; RODRIGUES, D. P.; MELLO, J. R. Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para a produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. **XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. (ENEGEP)**. Belo Horizonte - MG, 2011, p. 1-14.
- 41 PINTO, C. A.; GUARIEIRO, N. L. L.; REZENDE, C. J. M.; RIBEIRO, M. N.; TORRES, A. E.; LOPES, A. W.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, B. J. Biodiesel: an Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6B, p 1313-1330, 2005.
- 42 KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 823-833, 2006.
- 43 ZAWADZKI, A.; SHRESTHA, D. S.; HE B. Biodiesel blend level detection using ultraviolet absorption spectra. **Transactions of the ASABE**, v 50, n. 4, p. 1349-1353, 2007.
- 44 GONZÁLEZ PRIETO, L. E.; SORICHETTI, P. A.; ROMANO, S. D.; Electric properties of biodiesel in the range from 20 Hz to 20 MHz. Comparison with diesel fossil fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3531-3537, 2008.
- 45 PÉREZ, A. T.; HADFIELD, M. Low-cost oil quality sensor based on changes in complex permittivity. **Sensors**, v. 11, p. 10675-10690, 2011.
- 46 CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 802 p. ISBN 9788521625179.
- 47 GIRROTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuar-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- 48 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy - emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p. ISBN 0471831220.
- 49 YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Sears & Zemansky - Física III: Eletromagnetismo**. 12ª ed. São Paulo: Addison Wesley, 2009. 402 p. ISBN 9788588639348.
- 50 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER J. **Fundamentos de Física, Vol. 3: Eletromagnetismo**, 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 416 p. ISBN 9788521619055.

51 ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Tradução de D. W. Scott e C. Massart. Cambridge: University Press, 1991. 505 p. ISBN 0521355826.

52 SEMAT, H.; KATZ, R. Electrical conduction in liquids and solids. In: \_\_\_\_\_. **Physics**. New York: Rinehart & Company, Inc., 1958. p. 524-538.

53 ROLIM, J. G. **EEL7052 Materiais Elétricos: Capítulo IV - Materiais Isolantes**. p. 71-96. Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. Disponível em: <[http://www.labspot.ufsc.br/~jackie/cap4\\_new.pdf](http://www.labspot.ufsc.br/~jackie/cap4_new.pdf)>. Acesso em: 16 de setembro de 2015.

54 MORA, N. D. **Apostila de Materiais Elétricos: Capítulo 18 – Materiais Dielétricos**. p. 501-559. Laboratório de Materiais, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf>>. Acesso em: 16 de setembro de 2015.

55 FERNÁNDEZ, I.; ORTIZ, A.; DELGADO, F.; RENEDO, C.; PÉREZ, S. Comparative evaluation of alternative fluids for power transformers. **Electric Power Systems Research**. v. 98, 58-69, 2013.

56 NATIONAL PHYSICAL LABORATORY. **Kaye and Laby – Tables of Physical & Chemical Constants**. Electrical insulating materials. Disponível em: <[http://www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics/2\\_6/2\\_6\\_3.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_3.html)>. Acesso em 16 de fevereiro de 2016.

57 CANCIAM, C. A. Estimativa da energia de ativação de fluxo dos óleos lubrificantes SAE 20W30, SAE 20W40 e SAE 20W50. **Revista CIATEC - UPF**, v. 4, n. 2, p. 42-50, 2012.

58 SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 183 f. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.