

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**

Diany Lucy Silveira dos Reis

**Influência da matéria-prima nas propriedades elétricas de
biodiesel e misturas diesel e biodiesel**

Dourados-MS

2014

Diany Lucy Silveira dos Reis

**Influência da matéria-prima nas propriedades elétricas de
biodiesel e misturas diesel e biodiesel**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. José Ezequiel de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires

Dourados-MS

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central da UFGD, Dourados, MS, Brasil

R375i Reis, Diany Lucy Silveira dos.
Influência da matéria-prima nas propriedades
elétricas de biodiesel e misturas diesel e biodiesel / Diany
Lucy Silveira dos Reis – Dourados-MS : UFGD, 2014.
101 f.

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

1. Biodiesel – Química. 2. Combustível alternativo.
I. Souza, José Ezequiel de. II. Título.

CDD: 662.6



Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “Influência da Matéria-Prima nas Propriedades Elétricas de Biodiesel e Misturas Diesel e Biodiesel”, de autoria de Diany Lucy Silveira dos Reis, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

José Ezequiel de Souza

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

Patrícia H. Suegama

Prof^a. Dr^a. Patrícia Hatsue Suegama
Membro Examinador (UFGD)

Luis Humberto da Cunha Andrade

Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 21 de março de 2014

*Dedico este trabalho ao meu pai,
Nelson Soares dos Reis.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Ezequiel de Souza pelos ensinamentos, atenção, amizade, e contribuição em todas as etapas deste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires e a todos os professores do Grupo de Óptica Aplicada, GOA.

Ao Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko, pela acolhida quando estive em São Carlos, e pelo valioso auxílio na análise dos resultados.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro por disponibilizar a infraestrutura laboratorial, para que eu fizesse todas as caracterizações elétricas no laboratório de caracterização elétrica do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, CCMC, sendo imprescindível para a realização deste trabalho.

A pesquisadora do CCMC, Dra. Maria Inês Basso Bernardi, pela ajuda com as medidas de viscosidade.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados e ao GOA pela oportunidade.

A CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPq pelo apoio financeiro do projeto.

Aos colegas do GOA, especialmente a Vanessa Dotto, Willian Falco, Lais Weber e Rafael Ciola pela amizade, cooperação e pelo agradável convívio no laboratório durante todo esse período.

Ao pessoal do laboratório de Físico-química pela receptividade sempre que precisei.

A todos os meus familiares pelo apoio e carinho, em especial a minha tia Cleusa, meu tio Luiz Almeida e minha prima Isabela Almeida, pela companhia, apoio e momentos de descontração. Vocês tornaram a minha caminhada mais agradável e feliz.

Ao meu namorado Vagner Fernando pelo seu companheirismo, amor, amizade e paciência.

Ao meu pai, Nelson Soares dos Reis pelo carinho, incentivo e dedicação em todos os momentos da minha vida e pelas orações que sempre me deram forças para continuar a minha caminhada.

Aos meus irmãos Emerson e Everton pela a confiança em mim depositada.

A todos que de alguma forma me ajudaram durante a realização deste trabalho.

A Deus por saber sempre o momento certo de interceder em minha vida e por ter me abençoado com mais esta conquista.

LISTA DE TABELA

| | | |
|-------------------|--|----|
| Tabela 1 - | Fontes de óleos utilizadas para a produção de biodiesel | 30 |
| Tabela 2 - | Quantidade média dos ácidos graxos presentes em diferentes óleos | 32 |
| Tabela 3 - | Relação entre os formalismos derivados da impedância, ($\vartheta \equiv i\omega C_0$) | 40 |
| Tabela 4 - | Valores de viscosidade (η), resistividade (ρ), frequência de relaxação (f_0), tempo de relaxação (τ), parâmetro n , e constante dielétrica (κ) dos biodieseis de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M). | 67 |
| Tabela 5 - | Valores de coeficientes angulares (α) obtidos dos ajustes lineares da intensidade de fluorescência em 470 nm, da Condutividade AC e da Condutividade DC, sendo R^2 o fator de qualidade do ajuste linear..... | 82 |
| Tabela 6 - | Valores do <i>Fator de Intensificação de Fluorescência</i> (I_F), de <i>Condutividade AC</i> (I_{AC}) e de <i>condutividade DC</i> (I_{DC}) para a mistura B10. | 87 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 1 - | Representação molecular de um triglicerídeo..... | 26 |
| Figura 2 - | Reação de transesterificação de triacilglicerídeos, onde R_1 , R_2 , R_3 representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R' , a cadeia carbônica do álcool reagente..... | 28 |
| Figura 3 - | Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos para a formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel). | 29 |
| Figura 4 - | Não conformidade (NC) do óleo diesel B5. Gráfico adaptado a partir da fonte ANP elaborado pelo MME [47]. Observação: A análise do teor de biodiesel iniciou-se somente em 2009. Antes disso, não havia análises para essa natureza. | 34 |
| Figura 5 - | Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas..... | 39 |
| Figura 6 - | Representação do diagrama de Nyquist para um resistor. | 42 |
| Figura 7 - | Representação do diagrama de Nyquist para um capacitor. | 42 |
| Figura 8 - | Representação do diagrama de Nyquist para um circuito R-C em série..... | 43 |
| Figura 9 - | Representação do diagrama de Nyquist para um circuito R C em paralelo... | 45 |
| Figura 10 - | Representação do diagrama de Nyquist para um circuito R CPE com $n = 0,50$, $0,75$ e $1,00$ | 48 |
| Figura 11 - | Fluxograma referente à produção do biodiesel metílico de girassol, soja, canola e milho. | 54 |
| Figura 12 - | Esquema para o preparo das misturas DB estudadas neste trabalho. | 55 |
| Figura 13 - | Célula de medidas utilizada no estudo elétrico tanto para medidas AC quanto DC e esquema representativo mostrando o fator geométrico da célula: onde A é a área, e h é a distância entre os eletrodos..... | 56 |
| Figura 14 - | Espectro de FT-IR para o óleo e biodiesel de soja. | 62 |
| Figura 15 - | Variação da viscosidade (η) dos biocombustíveis produzidos a partir de diferentes matérias-primas: girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M). | 64 |
| Figura 16 - | Espectros de impedância apresentado em termos de ρ' versus ρ'' dos biodieseis de girassol (G), soja (S), canola (C), e milho (M). As linhas sólidas são decorrentes dos ajustes por métodos de mínimos quadrados..... | 66 |
| Figura 17 - | Variação da resistividade (ρ) (em escala logarítmica) e viscosidade (η) dos biocombustíveis produzidos a partir de diferentes matérias-primas: girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M)..... | 68 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 18 - | Gráfico em escala logarítmica da dependência da resistividade (ρ , escala da esquerda), e constante dielétrica (κ escala da direita) dos biocombustíveis de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M), em função da viscosidade, (η). As linhas sólidas referem-se ao ajuste linear e as pontilhadas são guias para os olhos nas comparações entre ρ e κ (detalhes no texto). | 69 |
| Figura 19 - | Espectros da parte imaginária da resistividade ρ'' em função da frequência para os biodieseis de girassol, soja, canola, e milho. As linhas sólidas são decorrentes dos ajustes por métodos de mínimos quadrados. | 71 |
| Figura 20 - | Gráfico do tempo de relaxação (τ), apresentado em escala logarítmica, para os biocombustíveis de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M). A linha sólida refere-se ao ajuste linear dos dados pelo método de mínimos quadrados. | 72 |
| Figura 21 - | Espectros de fluorescência obtidos (com excitação em 260 nm) para as misturas DB provenientes da adição dos biodieseis de girassol, soja, canola e milho..... | 74 |
| Figura 22 - | Dependência linear entre a intensidade de fluorescência em 470 nm e o teor de biodiesel na mistura DB proveniente do biodiesel de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M), no intervalo de 0 a 10 %..... | 75 |
| Figura 23 - | Espectros de impedância, apresentado em termos de resistividade complexa das amostras B00 a B10 variando em 2%, para as misturas DB produzidas com o biodiesel obtido a partir de óleo de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M). O ajuste (linhas sólidas) foi realizado através de um modelo modificado de Debye usando um resistor em paralelo a um elemento de fase constante ($R \parallel CPE$)..... | 77 |
| Figura 24 - | Espectros de frequência da parte real da condutividade (σ') correspondente à mistura DB produzida com biodiesel proveniente do óleo de soja no intervalo de 0 a 10 % em passos de 2 %..... | 78 |
| Figura 25 - | Dependência da condutividade elétrica σ_{AC} em função do teor de biodiesel adicionado a mistura DB. As linhas contínuas referem-se ao ajuste linear dos dados..... | 79 |
| Figura 26 - | Gráfico da dependência da condutividade DC σ_{DC} em função do teor de biodiesel na mistura DB. | 82 |
| Figura 27 - | Dependência do <i>Fator de Intensificação de Fluorescência</i> , I_F , em função do teor de biodiesel na mistura DB. | 84 |
| Figura 28 - | Dependência do <i>Fator de Intensificação</i> , I_{AC} , em função do teor de biodiesel na mistura DB. | 85 |
| Figura 29 - | Dependência do <i>Fator de Intensificação de Condutividade DC</i> , (I_{DC}), em função do teor de biodiesel na mistura DB. | 86 |

RESUMO

Foram produzidas amostras de biodiesel a partir de quatro fontes oleaginosas distintas: girassol, soja, canola e milho. A caracterização físico-química dos materiais preparados foi feita através de técnicas ópticas (FTIR e Fluorescência), mecânicas (viscosidade) e elétricas (Espectroscopia de Impedância Espectroscopia de Impedância e Condutividade DC). A caracterização elétrica dos biodieseis revelou variações significativas na resistividade/condutividade elétrica e no tempo de relaxação dos diferentes biodieseis estudados. Os resultados mostraram que estas variações estão diretamente relacionadas a alterações de viscosidade do biodiesel, pois a mesma é um importante fator para a mobilidade dos portadores de carga, sendo dependente do perfil estrutural da cadeia carbônica dos ácidos graxos que compõe o biodiesel. A constante dielétrica, por sua vez, não apresentou variações consideráveis, sugerindo basicamente alterações pouco significativas na polaridade dos biocombustíveis provenientes das distintas fontes. As misturas diesel/biodiesel (DB) foram caracterizadas usando a Espectroscopia de Fluorescência Molecular e medidas elétricas usando a técnica de Espectroscopia de Impedância (EI) com medidas em corrente elétrica alternada (AC) e de Condutividade elétrica em corrente contínua (DC). A partir dos dados de EI foram obtidas as condutividades das misturas DB, no limite de baixas frequências e que são comparáveis às condutividades DC. A condutividade, porém, é dependente da matéria-prima oleaginosa, já que o biodiesel de diferentes fontes contem moléculas específicas e em concentrações distintas. Variações de composição podem alterar as propriedades elétricas dos materiais e, no caso dos ácidos graxos que precedem a obtenção do biodiesel, sabe-se que a acidez aumenta com o grau de insaturação das cadeias carbônicas e diminui com o aumento das mesmas. Através da condutividade elétrica foi possível calcular um *Fator de Intensificação* (I), o qual compara a condutividade das misturas com a condutividade do diesel puro. Com o aumento no teor de biodiesel observou-se um aumento linear de I no intervalo composicional avaliado e, em alguns casos podendo chegar a 300 % de aumento. A EI já foi descrita na literatura para a quantificação das misturas DB através da condutividade elétrica em contrapartida a sensores baseados em constante dielétrica para estas medições. Por fim, nossos resultados mostram que a técnica DC, apresentou resultados semelhantes aos obtidos em corrente AC, tornando possível a aplicação desse método que é mais simples e barato em substituição a EI.

Palavras-chave: Biodiesel; Misturas diesel/biodiesel; viscosidade, Espectroscopia de Impedância; Condutividade DC.

ABSTRACT

Were prepared biodiesel samples from four different oil sources: sunflower, soybean, canola and corn that were characterized by optical techniques (FTIR and Fluorescence), mechanical (viscosity measurements) and electric (Impedance Spectroscopy - IS and Conductivity Spectroscopy). The electrical characteristics of biodiesel showed significant variations on electrical resistivity/conductivity and relaxation time of different biodiesels studied. The results showed that these variations are directly related to changes in viscosity of biodiesel, because it is an important factor for the mobility of charge carriers, being dependent on the structural profile of the carbon chain of fatty acids that make up biodiesel. The dielectric constant, on the other hand, did not show significant variations, basically suggesting little changes in the polarity of biofuels from different feedstocks. The diesel/biodiesel blends (DB) were characterized using the Molecular Fluorescence Spectroscopy and electrical measurements using the technique of Impedance Spectroscopy (IS) measurements with alternating electrical current (AC) and direct current electrical conductivity (DC). From the data of IS were obtained the conductivities of mixtures DB, in the limit of low frequencies and conductivities that are comparable to DC. The conductivity is, however, dependent on the feedstock oil seed as the biodiesel from different sources contains specific molecules in different concentrations. Variation in the composition may modify the electrical properties of the material and, in the case of the fatty acids that precede obtaining biodiesel, it is known that the acidity increases with the degree of unsaturation carbon chain and decreases with increasing them. By the electrical conductivity was possible to calculate a *Intensification Factor* (I), which compares the conductivity of the blends to the conductivity of pure diesel. With the increase of biodiesel content observed a linear increase in I evaluated compositional interval and in some cases may reach 300% increase. The EI has been described in the literature to quantify mixtures of DB by the electrical conductivity in the contrast based on dielectric constant measurements for these sensors. Finally, our results show that the DC technique yielded similar results to those obtained in AC results, making it possible to apply this method is simpler and cheaper replacing IS.

Keywords: Biodiesel, mixtures diesel/biodiesel, Spectroscopy Impedance, DC Conductivity.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 25 |
| 2.1 | Histórico sobre o uso de óleos e gorduras como combustível | 25 |
| 2.2 | Produção de biodiesel via transesterificação | 28 |
| 2.3 | Matéria-prima: influência na produção e nas propriedades físico-químicas | 30 |
| 2.5 | Técnicas de quantificação do teor de biodiesel no diesel | 33 |
| 2.6 | Técnicas de caracterização elétrica | 34 |
| 2.6.1 | Caracterização Elétrica DC | 36 |
| 2.6.2 | Espectroscopia de Impedância..... | 37 |
| 2.7 | Análises dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes..... | 41 |
| 2.9 | A Equação de Debye, e a Espectroscopia de Impedância para sistemas não ideais .. | 46 |
| 2.10 | Aplicação da Espectroscopia de Impedância para a caracterização de óleos | 48 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 53 |
| 3.1 | Produção de biodiesel | 53 |
| 3.2 | Preparo das misturas diesel/biodiesel | 54 |
| 3.3 | Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-IR) | 55 |
| 3.4 | Viscosidade | 55 |
| 3.5 | Espectroscopia de Fluorescência Molecular | 56 |
| 3.6 | Estudo das propriedades elétricas/dielétricas | 56 |
| 3.6.1 | Espectroscopia de Impedância..... | 57 |
| 3.6.2 | Técnica de Caracterização DC | 57 |
| 3.6.3 | Fator de Intensificação..... | 58 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 61 |
| 4.1 | Caracterização do biodiesel | 61 |
| 4.1.1 | Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR). | 61 |
| 4.1.2 | Viscosidade | 63 |
| 4.1.3 | Estudo das propriedades elétricas do biodiesel por Espectroscopia de Impedância..... | 65 |
| 4.2 | Caracterização das misturas diesel/biodiesel | 73 |
| 4.2.1 | Caracterização óptica por Espectroscopia de Fluorescência Molecular..... | 73 |
| 4.2.2 | Caracterização elétrica por Espectroscopia de Impedância..... | 76 |
| 4.2.3 | Caracterização elétrica por Condutividade DC | 81 |
| 4.2.4 | Fator de Intensificação (I) pra as misturas DB de B0 a B10 | 83 |
| 5 | CONCLUSÃO | 91 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 93 |
| | ANEXO A: artigo referente ao trabalho de mestrado | 101 |

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A crescente crise geopolítica, relacionada ao controle das reservas de petróleo, e os esforços globais para redução das emissões dos gases do efeito estufa na atmosfera, com base no protocolo de Kyoto, são motivações para a pesquisa e tecnologia de biocombustíveis no mundo [1,2]. Diante dessas preocupações o biodiesel aparece como um combustível alternativo para substituir total ou parcialmente o diesel derivado do petróleo [3]. O biodiesel é normalmente produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool alifático de cadeia curta (tipicamente metanol ou etanol) na presença de um catalisador [1-3]. Esta reação tem como produto os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos conhecidos como biodiesel [3].

O uso do biodiesel em motores traz alguns benefícios ambientais, tais como a redução na emissão de material particulado, hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO), além da redução da emissão do dióxido de carbono (CO₂), importante gás que contribui para o agravamento do efeito estufa [1,4]. Além disso, o biodiesel é um combustível biodegradável, com propriedades semelhantes às do diesel derivado do petróleo, podendo ser misturado ao óleo diesel em qualquer proporção sem que haja uma diminuição significativa da eficiência do motor [3,5,6]. O uso do biodiesel misturado ao diesel tem sido amplamente aplicado em todo o mundo [3]. Vários países têm adotado misturas diesel/biodiesel (DB) com diferentes limites de concentração, ou seja, a porcentagem de biodiesel depende de cada legislação nacional [3]. Por exemplo, no Brasil existe uma lei federal que torna obrigatório o uso de 5 % de biodiesel no diesel desde 2010 [5,7]. Diante disso, para garantir o cumprimento das legislações específicas é importante o desenvolvimento de metodologias para quantificar o teor de biodiesel em misturas DB. Para a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) o método padrão adotado na quantificação do teor de biodiesel no diesel é baseado na técnica óptica de Espectroscopia no Infravermelho Médio [8,9]. Todavia este método apresenta algumas limitações a serem superadas como a possibilidade de aquisição de resultados enganosos devido à presença de contaminantes contendo ligações C=O, e a dificuldade de aplicá-lo diretamente em postos de gasolina [10,11]. Outras técnicas analíticas têm sido desenvolvidas com a mesma finalidade, dentre elas estão os métodos baseados na Espectroscopia de Fluorescência [10], Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta [12], Cromatografia Líquida [13] e Gasosa [14] entre outros. No entanto, a procura por uma técnica analítica alternativa que combine baixo custo, rapidez, precisão, e

portabilidade ainda é objeto de pesquisa [10,15]. Principalmente para avaliações diretamente nos pontos de revenda, cujo único objetivo reside em detectar a presença e o teor de biodiesel no diesel, é vantajoso dispor de um procedimento que combine todas as características citadas [10].

A técnica de Espectroscopia de Impedância (EI) pode ser uma alternativa para este processo de quantificação, pois se trata de uma técnica rápida, não destrutiva e que pode estudar os diferentes mecanismos elétricos de polarização e condução de um material [16]. A EI tem se mostrado bastante sensível a certas características dos combustíveis, o que torna interessante sua aplicação em estudos envolvendo biodiesel e misturas DB [15].

Em um artigo recentemente publicado por nosso grupo de pesquisa foi mostrado que, para o biodiesel produzido a partir de óleo de soja, a EI tem potencial para ser aplicada na quantificação do teor de biodiesel em misturas DB [15]. No entanto, este método apresenta alguns desafios a serem superados para que a técnica seja utilizada com sucesso. Por exemplo, o método deve ser efetivo para o biodiesel produzido a partir de diferentes óleos vegetais e gorduras, já que por diversas razões, incluindo clima e disponibilidade de fontes vegetais, o tipo de biodiesel atualmente produzido é diferente em todo o mundo [17]. Essa diversidade pode levar a diferenças nas propriedades físico-químicas entre os combustíveis sintetizados e estas mudanças nos combustíveis tem um impacto importante sobre o funcionamento do motor [5,6].

Tais propriedades como a viscosidade, número de cetano e acidez total, por exemplo, são principalmente moduladas pelas características estruturais dos ácidos graxos presentes nos biocombustíveis, que variam com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação [5,18]. Por esta razão, um dos objetivos do presente trabalho foi realizar uma análise comparativa entre as propriedades elétricas, dielétricas e comportamentos mecânicos dos biodieseis produzidos a partir das quatro matérias-primas escolhidas. Também se pretendeu avaliar a técnica de EI como ferramenta na quantificação do teor de biodiesel na mistura DB através das propriedades elétricas e dielétricas das misturas produzidas a partir do biodiesel obtido de óleos vegetais oriundos de diferentes matérias-primas. Ademais, este trabalho visou o estudo das propriedades elétricas de misturas DB usando corrente contínua (DC) em comparação com a EI que trabalha no regime de corrente alternada (AC), pois o uso de corrente contínua traz a possibilidade de construção de um dispositivo portátil, de fácil manuseio, sensível e de baixo custo, baseado na resistividade/condutividade elétrica para determinar o teor de biodiesel em tais misturas.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico sobre o uso de óleos e gorduras como combustível

A utilização de óleos como combustíveis alternativos nasceu junto com criação dos motores a diesel no final do século XIX, quando Rudolf Diesel, inventor do motor que leva o seu nome, criou o motor com a maior eficiência termodinâmica, o qual foi construído para ser abastecido com o óleo de amendoim. Assim, a ideia de utilizar óleo vegetal como um substituto para o óleo diesel em motores foi demonstrada pelo próprio inventor [19,20]. Esse foi o primeiro relato oficial do uso de óleos vegetais como combustíveis. Estudos sobre a utilização dos óleos vegetais como combustíveis são feitos em decorrência do crescimento da demanda mundial de combustíveis e diante de uma possível escassez do petróleo e seus derivados, já que, ao longo da história, o petróleo e seus derivados passaram por oscilações na produção, fornecimento, preço, estimulando a busca por novas fontes alternativas de combustível [21].

Há relatos de que os óleos vegetais foram utilizados como biocombustíveis em situações de emergência durante a 1ª e 2ª Guerra Mundial. Devido à crise de abastecimento de petróleo e seus derivados, por conta desses conflitos, gerou-se uma alta demanda do petróleo, ocasionando uma considerável elevação em seu preço. Com isso, o óleo vegetal tornou-se um combustível mais utilizado, ainda que com custos elevados, dado que naquela época as alternativas para novas fontes renováveis, eram limitadas [20]. Após a 2ª Guerra, o uso de óleo vegetal como combustível não avançou devido principalmente ao alto preço da matéria-prima e da produção, que mesmo comparado à alta no preço do petróleo tornou-se inviável esta utilização. Com isso, ficou estabelecida a escolha pelo diesel mineral como principal fonte combustível para motores diesel.

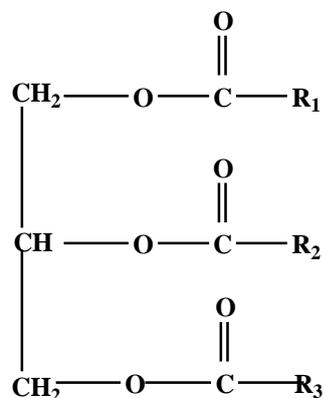
Atualmente, as pesquisas apresentam uma grande preocupação em torno das alterações climáticas, que, em virtude dos elevados níveis de gás carbônico emitidos na queima de combustíveis fósseis, e ao alto preço do petróleo, tem buscado uma nova transição para esse tipo de matriz energética [3].

Neste contexto, sabe-se que a elevada viscosidade de um combustível na ignição por compressão é o principal problema associado à utilização de óleos vegetais como combustíveis de motores. As viscosidades de óleos vegetais são de 10 a 20 vezes maiores do que a do combustível diesel mineral, isto ocorre devido ao alto peso molecular e estrutura

química complexa dos óleos [2].

De fato, óleos vegetais são misturas de compostos orgânicos que vão desde um simples composto de cadeia linear até a estrutura complexa de proteínas e as vitaminas solúveis em gordura. Apesar dessas variações de composição, as moléculas dos óleos são constituídas de 90 a 98 % de triglicerídeos e uma pequena quantidade de mono- e diglicerídeo. De forma geral, óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas que são constituídas de uma molécula de glicerol ligadas a três moléculas de ácidos graxos sendo comumente referidos como triglicerídeos. Esses compostos carbônicos geralmente são ramificados e de comprimentos diferentes, como a estrutura mostrada na Figura 1, onde R_1 , R_2 , R_3 representam a cadeia carbônica de um hidrocarboneto de ácidos graxos, estes variam em relação ao comprimento da cadeia carbônica e o grau de insaturações [22].

Figura 1 - Representação molecular de um triglicerídeo.



Assim, óleos vegetais puros, não são adequados como combustíveis em motores a diesel, portanto, eles devem ser modificados para assegurar que as suas propriedades de combustão sejam mais próximas daquelas do diesel mineral. Esta modificação é realizada principalmente para reduzir a viscosidade, que elimina alguns problemas relacionados ao fluxo do combustível e da própria combustão [22]. Esforços consideráveis têm sido feitos para desenvolver derivados de óleos vegetais com características que se aproximem das propriedades e desempenho de combustíveis de origem fóssil.

No Brasil a referência mais antiga sobre o uso de óleos vegetais como combustível ocorreu em 1970. Porém, apenas nos últimos anos é que a indústria do biodiesel tem apresentado um crescimento significativo, principalmente após a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), em dezembro de 2004, pelo Governo

Federal, cujo objetivo é aumentar a produção e comercialização do biodiesel no país, estimulando a produção de plantas oleaginosa, incentivando a agricultura familiar, facilitando sua inserção social e econômica no mercado [23]. O PNPB criou uma demanda nacional de produção de biodiesel nos últimos anos, já que, a ANP prevê a obrigatoriedade da adição de até 5 % (v/v) de biodiesel no diesel a ser comercializado nos postos de revenda desde o ano de 2010. Com relação aos aspectos de mercado, a obrigatoriedade dessa adição de 5 % de biodiesel, gerou a necessidade de produção de aproximadamente 2,4 bilhões de litros em 2013, tal demanda nacional sendo tranquilamente suprida de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, MAPA [24].

Oficialmente o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira em 2005 com a publicação da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Esta lei torna obrigatória a adição de 5 % de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país (mistura conhecida como B5), podendo chegar a 7 % até o fim de 2014 [25]. O biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel e sua definição adotada pela ANP através da Lei nº 11.097 é:

O biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil [26].

Do ponto de vista químico a definição de biodiesel é apresentada no Art. 2º da resolução de diretoria da ANP nº 207 de 19 de março de 2008:

Biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais [27].

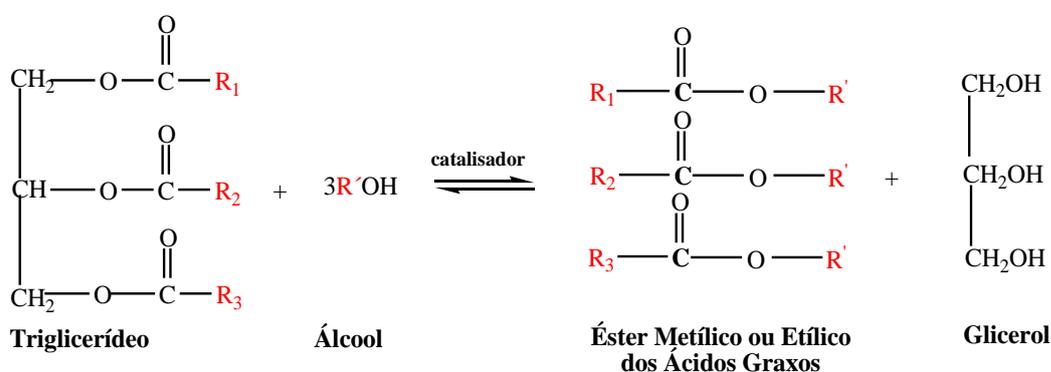
O biodiesel é considerado uma fonte de energia renovável, uma vez que pode ser produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Apresentando propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel, sendo o biodiesel um combustível promissor para a substituição do diesel mineral [28]. Assim, apesar de ser um combustível alternativo, o biodiesel tem sido amplamente empregado, pois, além de ser um recurso renovável, também é biodegradável, não tóxico, e possui um perfil de baixa emissão (incluindo possíveis carcinógenos). Desta forma, o biodiesel não contribui para o aumento dos níveis de dióxido de carbono na atmosfera e, portanto, minimiza a intensidade do efeito de estufa [29,30].

2.2 Produção de biodiesel via transesterificação

Os óleos vegetais podem ser usados como combustíveis em motores a diesel pelo menos de quatro maneiras: i) pelo seu uso direto ou de suas misturas; ii), através da formação de micro emulsões (ou mistura de co-solvente); iii) por craqueamento térmico (pirólise); e iv) via transesterificação, sendo a mais utilizada e resulta nos ésteres alquílicos de ácidos graxos denominado biodiesel [3].

A reação de transesterificação é o processo de separação do glicerol do óleo. Cerca de 20 % de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. Como ilustrado na Figura 1, a molécula do óleo vegetal é formada por três ésteres ligados a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicerídeo. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo, reduzindo sua viscosidade [26]. Esta reação pode ocorrer entre um óleo vegetal ou gordura animal e um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (homogêneo, ou não) [31]. Apesar de vários fatores exercerem influência sobre a reação de transesterificação, tais como a razão molar entre álcool e óleo, pureza dos reagentes (presença de água), quantidade de ácidos graxos livres, e a temperatura [32], um esquema genérico da mesma é mostrado na Figura 2.

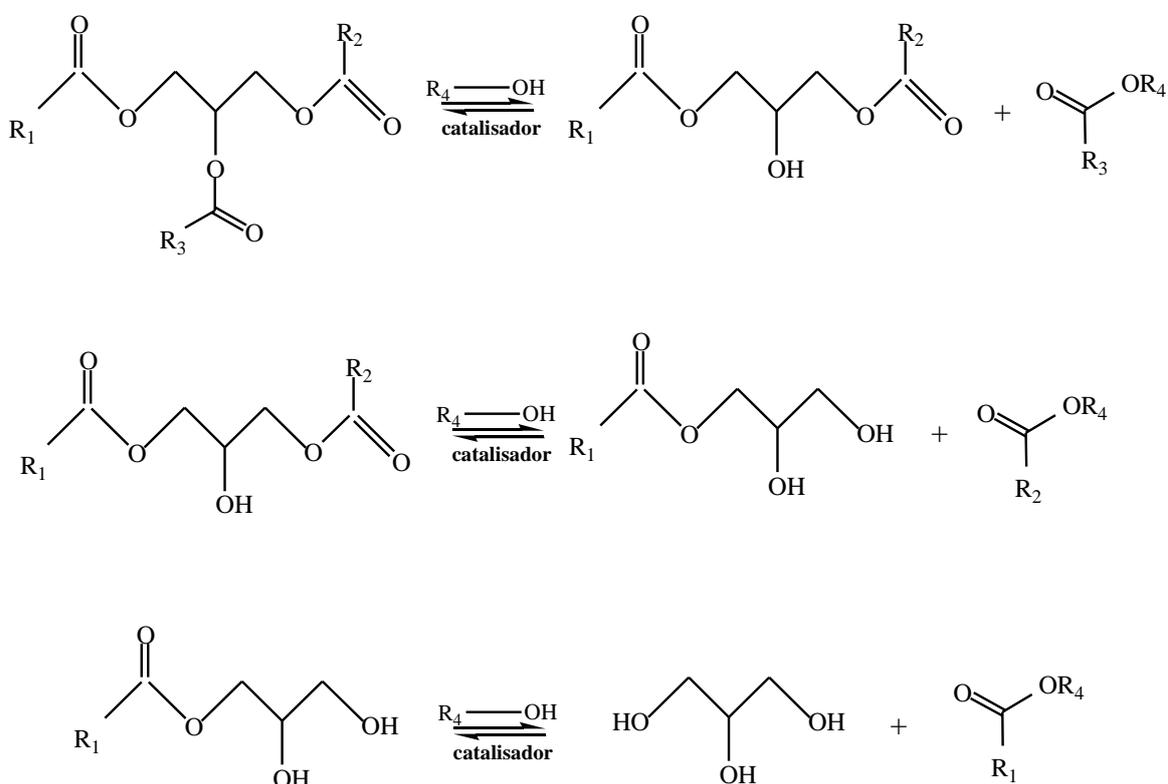
Figura 2 - Reação de transesterificação de triacilglicerídeos, onde R_1 , R_2 , R_3 representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R' , a cadeia carbônica do álcool reagente.



Geralmente, o álcool e os triglicerídeos (óleo vegetal ou gordura animal) não são miscíveis entre si para formar uma única fase na mistura. Assim, o mau contato de superfície entre estes dois reagentes faz com que a reação de transesterificação seja relativamente lenta. A introdução de um catalisador melhora o contato de superfície e, conseqüentemente,

aumenta a velocidade de reação para a formação do biodiesel, uma vez que o catalisador é capaz de resolver problemas de natureza bifásica entre triglicerídeos e o álcool [34]. A reação de transesterificação é reversível, por isso a necessidade do álcool estar em excesso deslocando o equilíbrio para a formação dos produtos. Porém, a reação inversa pode ser desconsiderada, pois o glicerol e os ésteres alquílicos são imiscíveis formando um sistema bifásico. O mecanismo de reação consiste em uma sequência de reações reversíveis consecutivas nas quais cada molécula de ácido graxo é separada do glicerol, formando um di- e um monoalçilglicerol como produtos intermediários [33,34]. Estas reações são ilustradas na Figura 3.

Figura 3 - Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos para a formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel).



O biodiesel resultante do processo de transesterificação possui propriedades semelhantes ao óleo diesel derivado do petróleo em suas principais características e podem ser misturado em qualquer proporção com o diesel de petróleo para criar uma mistura estável sem que haja danos nos mecanismos do motor [26].

Hoje, 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 metflica) devido às facilidades cinéticas de reação. No entanto, o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico, oriundos da biomassa, este fator estimula a produção de biodiesel através da rota etflica em substituição ao metanol. O uso da rota etflica ainda apresenta questões técnicas a serem superadas (por exemplo, rendimento, e hidratação,). Contudo, esta rota apresenta vantagens para o Brasil por questões de baixo custo envolvidas na produção do etanol [26,35].

2.3 Matéria-prima: influência na produção e nas propriedades físico-químicas

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras, e até matérias graxas de alta acidez [3]. A Tabela 1 apresenta uma variedade de matérias-primas usadas para a produção de biodiesel.

Tabela 1 - Fontes de óleos utilizadas para a produção de biodiesel [36].

| Óleos vegetais | Óleos não comestíveis | Gordura animal | Outras fontes |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Soja | Amêndoa | Banha | Bactérias |
| Colza | Abutilon muticum | Sebo | Algas |
| Canola | Andiroba | Gordura de aves | Fungos |
| Cartamo | Babaçu | Óleo de peixe | Microalgas |
| Cevada | Brassica carinata | | Terpeno |
| Coco | B. napus | | Latéx |
| Algodão | Camelita | | Óleos de cozinha |
| Amendoim | Cumaru | | |
| Aveia | Cynara cardunculus | | |
| Trigo | Jatropha nana | | |
| Milho | Jojoba | | |
| Girassol | Pequi | | |
| | Palma | | |
| | Tabaco | | |
| | Seringueira | | |
| | Gergelim | | |
| | Salmão | | |

Apesar dessa variedade de matérias-primas, os óleos vegetais são os mais utilizados para a produção do biodiesel [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 [24]. É interessante mencionar que o Brasil é o segundo produtor mundial de matéria-prima oleaginosa, favorecendo a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais [24]. Nota-se, porém, 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. No Brasil, a maior parte do biodiesel produzido provém da soja (78,43 %), e em menores proporções a gordura bovina (18,97 %), óleo de algodão (0,47 %) e outros materiais graxos (0,53 %) [38].

Além de fatores de produção, de custos e políticos, a escolha da matriz oleaginosa para a produção de biodiesel deve pautar-se também em suas características químicas, ou seja, as matérias-primas oleaginosas devem ser aquelas que apresentem óleos de boa estabilidade oxidativa, mas com teores adequados de ácidos graxos saturados evitando desta maneira, cristalização do biodiesel em tanques de armazenamento, nas regiões ou épocas mais frias. Matérias-primas contendo altos teores de ácidos graxos insaturados são indesejáveis em virtude da redução da estabilidade do produto bem como a presença de ácidos graxos epoxidados, conjugados entre outros [24].

Do ponto de vista físico-químico as propriedades essenciais dos óleos e gorduras, como a viscosidade, o ponto de fusão e a estabilidade térmica são determinados de acordo com a composição química dos ácidos graxos do triglicerídeo, ou seja, tem uma estreita relação com sua matéria-prima. Sabe-se que as moléculas de óleos são constituídas de 90 a 98 % de triglicerídeos que possuem ácidos graxos que variam em relação ao comprimento da cadeia carbônica (entre 12 e 22 átomos de carbono) e em relação à presença de insaturações. Esses compostos são geralmente representados por símbolos numéricos, por exemplo, C18:1, onde o número justaposto ao C indica o número de carbonos; e o segundo número após os dois pontos, representa o número de insaturações presentes na molécula. Na Tabela 2 são apresentadas as composições médias de diferentes óleos em termos de alguns ácidos graxos que os constituem.

A composição química dos ácidos graxos também exerce importante influência na acidez desses compostos. Por exemplo, a adição de carbonos na cadeia carbônica dos ácidos graxos diminui sua polaridade e, conseqüentemente, o efeito de ressonância, aumentando o efeito indutivo, implicando na diminuição da acidez. Já o incremento de insaturações na cadeia carbônica eleva à polaridade, enfraquecendo as ligações químicas favorecendo a

ressonância, como consequência, a acidez aumenta [18].

Tabela 2 - Quantidade média dos ácidos graxos presentes em diferentes óleos [3,39].

| Matéria Prima | Palmítico (16:0) | Estearico (18:0) | Oleico (18:1) | Linoleico (18:2) | Linolênico (18:3) | Erúcido (22:1) |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Girassol | 6,0 | 5,9 | 16,0 | 71,4 | 0,6 | 0 |
| Soja | 10,3 | 4,7 | 4,7 | 22,5 | 54,1 | 0 |
| Milho | 9,9 | 3,1 | 3,1 | 29,1 | 56,8 | 0 |
| Canola | 2,7 | 2,8 | 21,9 | 13,1 | 8,6 | 50,9 |
| Amendoim | 10,4 | 8,9 | 47,1 | 32,9 | 0,5 | 0,2 |
| Oliva | 11,0 | 3,6 | 75,3 | 9,5 | 0,6 | 0 |
| Algodão | 22,9 | 3,1 | 18,5 | 54,2 | 0,5 | 0 |
| Coco | 9,2 | 2,9 | 6,9 | 1,7 | 0 | 0 |

Uma das propriedades físicas mais importantes de óleos e gorduras é a viscosidade. Esta é definida como uma medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoa sobre outra. A elevada viscosidade dos óleos diminui a eficiência do sistema de injeção de combustível, já que a atomização se torna grosseira, aumentando o tamanho das gotículas e diminuindo a área de contato com os gases pressurizados no interior da câmara de combustão. Isto, por sua vez, inibe a evaporação do combustível e favorece a queima incompleta [3]. Por conta disso, a diminuição da viscosidade é a principal razão dos óleos serem transesterificados. A viscosidade dos ésteres alquílicos formados pela reação de transesterificação é aproximadamente uma ordem de grandeza menor que a dos ácidos graxos que os originaram [3].

A viscosidade é influenciada pela composição química dos ácidos graxos presentes no triglicerídeo, aumentando com o tamanho da cadeia carbônica (número de átomos de carbonos) dos ácidos graxos e diminuindo com o aumento das insaturações (número de ligações duplas ou triplas) [3,40]. Esta regra também é verdadeira para o álcool empregado no preparo do biodiesel, porque a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente superior àquela dos ésteres metílicos. Fatores como a configuração das duplas ligações também influenciam a viscosidade, dado que duplas ligações em configuração cis apresentam viscosidade inferior à da configuração trans [3,40,41]. É interessante mencionar que a maioria dos óleos naturais encontrados são formados por ligações duplas na configuração cis, e que substâncias na configuração trans são mais encontradas em resíduos de óleos de cozinha [6].

Na transformação dos ácidos graxos em ésteres (pela reação de transesterificação) ocorre uma grande redução da viscosidade. Através desta diferença de viscosidade entre o óleo de origem e seu derivado alquil éster, é possível monitorar a conversão do óleo no respectivo biodiesel [3,42,43].

A especificação para a viscosidade do biodiesel é feita através da viscosidade cinemática, obtida a 40 °C. Pela normativa americana, ASTM, o valor aceito é de 1,9 a 6,0 mm²/s, pela normativa Europeia é de 3,5 a 5,0 mm²/s e no Brasil é estabelecido um limite de 3,0 a 6,0 mm²/s [44,45,46]. No SI, a unidade da viscosidade cinemática é m²/s. No sistema CGS é utilizada a unidade Stokes (St), sendo um Stokes igual a 10⁻⁴m²/s e dada à magnitude do seu valor é preferível utilizar a forma centistokes. Já a viscosidade absoluta tem como unidade Pa.s (N.s/m) em unidades do SI. Essa unidade é normalmente expressa em mPa.s dado a sua magnitude. Outra forma conveniente de expressar a viscosidade absoluta a partir do sistema CGS, é o Poise, sendo um Poise igual a 0,1 Pa.s ou seja, um centipoise (cP) é igual a 1 mPa.s.

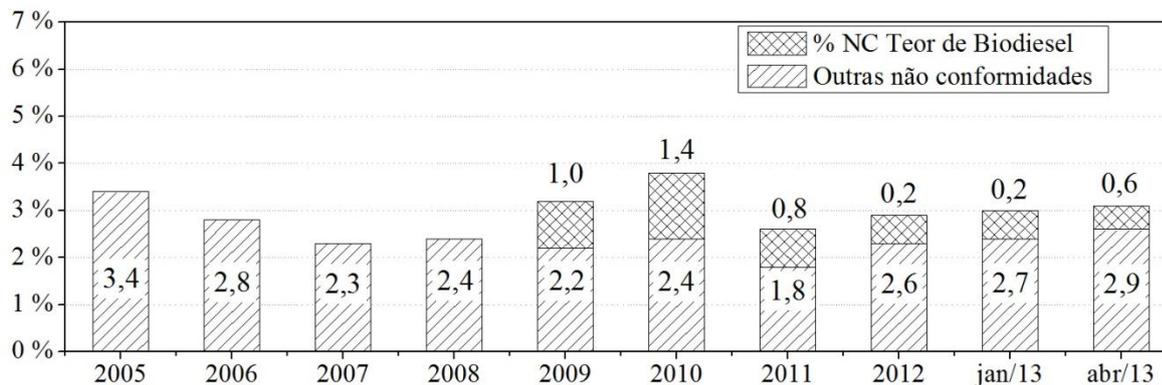
2.5 Técnicas de quantificação do teor de biodiesel no diesel

O desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização de biodiesel constitui uma linha de pesquisa importante. A mistura de combustíveis é uma necessidade econômica e ambiental, porém vários fatores podem levar a não conformidades do produto devido a algumas características da mistura diesel/biodiesel produzida.

Segundo a ANP, em março de 2012, o teor de biodiesel representou 0,6 % do total de não conformidades identificadas. O problema se apresenta no produto final, porém, pode ser originado no armazenamento, transporte ou por adulteração. A Figura 4 apresenta um gráfico das não conformidades (NC) identificadas no óleo diesel elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME), no período de 2005 a agosto de 2013 [47].

A qualidade da mistura diesel/biodiesel é uma consequência da conformidade de cada composto que deve estar dentro dos padrões, apesar das variações intrínsecas dos mesmos. Vários métodos analíticos têm sido empregados com a finalidade de determinar a quantidade de biodiesel nas misturas diesel/biodiesel. Métodos baseados na análise de radiocarbono [48], no número de éster [49] número de saponificação [50], além das técnicas de espectroscopia de infravermelho próximo [51], espectroscopia de absorção no ultravioleta [12], cromatografia líquida [13] e gasosa [14], espectroscopia de ressonância magnética nuclear [52] e espectroscopia de fluorescência [10] já foram relatados.

Figura 4 - Não conformidade (NC) do óleo diesel B5. Gráfico adaptado a partir da fonte ANP elaborado pelo MME [47]. Observação: A análise do teor de biodiesel iniciou-se somente em 2009. Antes disso, não havia análises para essa natureza.



Apesar dos vários métodos propostos, o desenvolvimento de métodos alternativos, que combinem características como baixo custo, resultados precisos, rápidos e a portabilidade ainda é objeto de pesquisa. Portabilidade é desejável para permitir medições de combustível diretamente nos postos de revenda, reduzindo o custo e o tempo de análise, uma vez que a maior parte das técnicas citadas só podem ser realizadas em laboratórios [10,11].

Além dos métodos citados para análise de misturas diesel/biodiesel, métodos que empregam medidas dielétricas têm mostrado bons resultados para determinar as propriedades elétricas dos biocombustíveis. Em particular a Espectroscopia de Impedância tem sido proposta como uma forma relativamente simples para a caracterização de biodiesel, diesel e suas misturas [15,53,54].

2.6 Técnicas de caracterização elétrica

O comportamento elétrico global de muitos sistemas químicos ou físicos é geralmente ditado por uma série de processos, que muitas vezes são acoplados (interfaces sólido|líquido, sólido|sólido, etc.), e que possuem tempos de resposta distintos para qualquer tipo de excitação sofrida pelo sistema a técnica de espectroscopia de impedância é uma das ferramentas mais eficazes na identificação desses processos. Por outro lado, um parâmetro físico mais simples, porém de grande importância utilizada na caracterização elétrica de materiais é a condutividade elétrica DC, que é uma característica ou propriedade física de cada material [55]. Existem vários métodos descritos na literatura que podem ser usados para o cálculo e a determinação da condutividade elétrica DC (do inglês: *direct current*, corrente

contínua) e/ou AC (do inglês: *alternating current*, corrente alternada) nos materiais. Sendo que a diferença entre os mecanismos DC e AC está no tipo de excitação usada para sua determinação. No caso onde os mecanismos de transporte de carga ocorrem sob a ação de um campo elétrico unidirecional e as cargas fluem em um único sentido usa-se a notação DC. Para o caso onde o campo elétrico é alternado, e as cargas elétricas tem o seu sentido mudado por oscilações periódicas, usa-se o termo AC [56].

De uma maneira geral, o processo de condução de cargas elétricas em um material pode ser avaliado pela *condutividade elétrica*, σ , através da relação

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1)$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente por unidade de área, σ é a condutividade elétrica do material e \vec{E} é o campo elétrico aplicado. A condutividade elétrica de um material pode, por sua vez, ser expressa como:

$$\sigma = N q \mu \quad (2)$$

onde N é o número de portadores de carga presentes no material por unidade de volume, q é a carga do portador ($q = |eZ|$, sendo $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C a carga do elétron e Z um número inteiro) e μ é a mobilidade desses portadores. A condutividade elétrica dos materiais refere-se à capacidade dos mesmos em conduzir o fluxo elétrico, de forma que a corrente elétrica seja resultado do movimento dos portadores de carga, que podem ser íons (através da condução iônica) ou elétrons (por condução eletrônica) [57].

De forma análoga pode-se avaliar o comportamento elétrico de materiais a partir da resistência ao fluxo de corrente elétrica, nesse caso usa-se o conceito de resistividade elétrica, ρ , que é simplesmente o inverso da condutividade, ou seja, $\rho = 1/\sigma$. As unidades no Sistema Internacional (SI) para ρ e σ são, respectivamente, ohm.metro ($\Omega \cdot m$) e $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{metro}^{-1}$ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$), porém é comum a utilização do centímetro como unidade de comprimento, e também o Siemens (S) que é o inverso de ohm.

Neste contexto, sabe-se que fenômenos de difusão em átomos e moléculas são muito importantes em materiais, e também podem ser relacionados à condutividade do material através da migração de íons. A relação de Nernst-Einstein para o coeficiente da difusão, D , de uma espécie é dada por

$$D = k_B T B \quad (3)$$

onde, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em kelvin e B é a mobilidade absoluta, definida como a velocidade por unidade de força, e expressa por

$$B = \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (4)$$

onde r é o raio e η é a viscosidade do meio. Ao combinarmos as Equações (3) e (4) chegamos a conhecida relação de Stokes-Einstein

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (5)$$

A Equação 5 expressa uma clara ligação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade de um determinado meio. De fato, como foi visto que condutividade elétrica de um material satisfaz a Equação 2 é adequado considerar a relação do tipo Stokes-Einstein para processos de difusão [58] podendo reescrevê-la da seguinte forma

$$\sigma = \frac{Nq}{6\pi r \eta}, \quad (6)$$

e, por extensão, pode-se expressar a resistividade elétrica como

$$\rho = \left(\frac{6\pi r}{Nq} \right) \eta \quad (7)$$

Estas relações são importantes, e mostram, que a viscosidade exerce uma grande influência sobre a mobilidade dos íons e, como consequência, tem um impacto direto na resistividade e condutividade elétrica de materiais.

2.6.1 Caracterização Elétrica DC

A técnica de Condutividade ou Resistividade DC consiste em medidas de ρ ou σ em regime de corrente contínua no tempo.

A partir de uma instrumentação simples (fonte de tensão e amperímetro), e de custo

inferior comparado às técnicas de caracterização AC, pode-se obter a resistência elétrica, R , de uma amostra. Assim a resistividade elétrica, ρ , que é uma característica de cada material e está relacionada com resistência à passagem da corrente elétrica no material estudado, é definida pela equação

$$\rho_{DC} = \frac{R}{L} \quad (8)$$

onde L é um fator geométrico dado por

$$L \equiv \frac{h}{A} \quad (9)$$

sendo A a área de sua seção transversal e o h é o comprimento da amostra avaliada. Lembrando que a resistividade é simplesmente o inverso da condutividade elétrica do material pode-se escrever

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{\rho_{DC}} = \frac{L}{R} \quad (10)$$

2.6.2 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância (EI) é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização elétrica tanto de líquidos quanto de sólidos. A técnica de Espectroscopia de Impedância é uma importante ferramenta analítica na pesquisa e no desenvolvimento de novos materiais, uma vez que a mesma envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas [63]. É possível encontrar estudos relacionados à Espectroscopia de Impedância em duas categorias, separadas por áreas aplicação. A primeira é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), que envolve a análise de materiais nos quais a condução iônica é predominante [16]. Seu uso é amplamente difundido na caracterização de baterias, células combustível, além do estudo de corrosão de materiais, etc. [59,60,61]. A segunda categoria envolve o estudo de materiais dielétricos, na qual são estudados materiais sólidos e líquidos que possuem comportamento altamente resistivo (materiais não condutores), cujas características elétricas envolvem a orientação de dipolos [16]. Nessa última categoria pode-se encontrar estudos dos mecanismos de condução e polarização em polímeros, cerâmicas e

óleos, por exemplo. Experimentalmente não há diferenças entre as duas, a diferença está apenas no formalismo que os resultados são interpretados com a segunda, por exemplo, usando a permissividade dielétrica ao invés da impedância elétrica [62]. Assim, a Espectroscopia Dielétrica e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica são apenas casos particulares da Espectroscopia de Impedância.

A técnica de EI emprega correntes elétricas alternadas - AC - podendo ser utilizada uma ampla faixa de frequência a qual pode estender-se de 10^{-4} Hz a 10^7 Hz, resultando na construção de um espectro de impedância. O que torna a EI interessante é o fato de que se o material em estudo possui diferentes respostas em um determinado domínio de frequência, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do mesmo e, assim, também obter informações complementares sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que apenas a caracterização DC não forneceria, pois, medidas DC fornecem apenas a condutividade global do material [63].

Na técnica de EI um material é submetido a um potencial elétrico alternado com uma frequência variável, $\omega = 2\pi f$, onde ω é a frequência angular (expressa em radianos/segundo), e de pequena amplitude, $V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$. O material responde a este sinal através de uma corrente elétrica, também variável, $I^*(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão elétrica aplicada e a corrente elétrica.

A impedância, $Z^*(\omega)$, pode ser considerada uma generalização da lei de Ohm, $R = V/I$, e então ser escrita como

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]} = |Z| \exp(i\varphi) \quad (11)$$

onde $Z^*(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado tanto em coordenadas polares através do módulo $|Z^*|$ e a fase φ , como em coordenadas cartesianas conforme a relação

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + i\text{Im}[Z^*] = Z' + iZ'' \quad (12)$$

onde $\text{Re}[Z^*]$ é a parte real da impedância e $\text{Im}[Z^*]$ é a parte imaginária, e i é o número complexo $i = \sqrt{-1}$. Assim, temos:

$$\text{Re}[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos\varphi \quad (13)$$

$$\text{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin\varphi \quad (14)$$

Com o ângulo de fase dado por

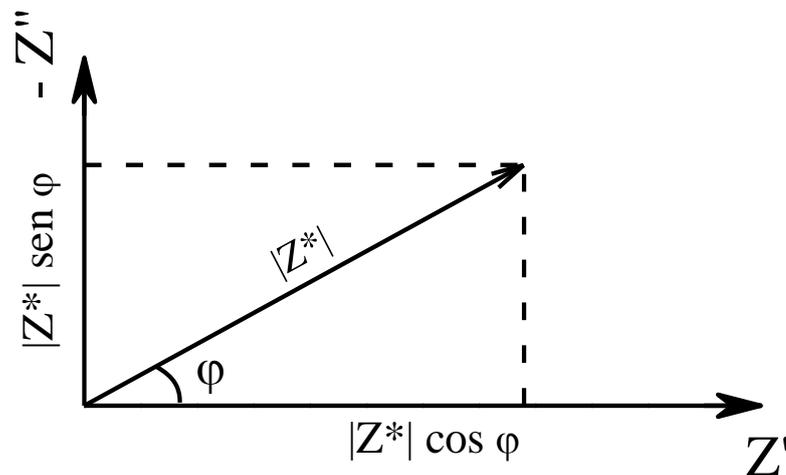
$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (15)$$

E o módulo da impedância dado por

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (16)$$

O plano de representação da impedância complexa, conhecido como diagrama de Argand, apresenta na abscissa a parte real (Z'), e na ordenada a parte imaginária ($-Z''$). Esse tipo de representação, em coordenadas polares e cartesianas, é ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas.



Existem ainda diversas outras quantidades derivadas relacionadas à impedância, às quais frequentemente possuem importante função em EI. A primeira é a admitância Y^* , definida como o inverso da impedância:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' \quad (17)$$

onde o componente real Y' é denominado de condutância e está relacionado diretamente com a condutividade ou seja processos dissipativos da amostra, e a componente Y'' é denominada

susceptância, estando ligada à polarização dielétrica. Essas componentes podem ser usadas para expressar a condutividade complexa através das seguintes relações

$$\sigma'(\omega) = \frac{l}{A} Y' = L \left(\frac{Z'}{|Z^*|^2} \right) \quad (18)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{l}{A} Y'' = L \left(\frac{Z''}{|Z^*|^2} \right) \quad (19)$$

O módulo elétrico, M^* , é relacionado com a impedância da seguinte forma

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad (20)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida vazia ou no vácuo, e definida como $C_0 \equiv \varepsilon_0/L$, onde $\varepsilon_0 = 8,854 \text{ pF/m}$ é a permissividade absoluta do vácuo.

Por fim, é possível relacionar a permissividade dielétrica, ε^* , com o inverso do módulo elétrico complexo da seguinte maneira

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{L}{\omega \varepsilon_0} \left[\frac{Z''}{|Z^*|^2} - i \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right] \quad (21)$$

Os quatro formalismos básicos são inter-relacionados e podem ser subdivididos em dois conjuntos principais (Z^*, M^*) e (Y^*, ε^*), essas grandezas refletem as propriedades intrínsecas do material analisado. As inter-relações entre as quatro funções estão resumidas na Tabela 3 [63].

Tabela 3 - Relação entre os formalismos derivados da impedância, ($\vartheta \equiv i\omega C_0$) [63].

| | M^* | Z^* | Y^* | ε^* |
|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|----------------------------|
| M^* | M^* | ϑZ^* | ϑ/Y^* | $1/\varepsilon^*$ |
| Z^* | M^*/ϑ | Z^* | $1/Y^*$ | $1/\vartheta\varepsilon^*$ |
| Y^* | ϑ/M^* | $1/Z^*$ | Y^* | $\vartheta\varepsilon^*$ |
| ε^* | $1/M^*$ | $1/\vartheta Z^*$ | Y^*/ϑ | ε^* |

Os dados obtidos com a utilização da técnica de Espectroscopia de Impedância também permitem a determinação de uma variedade de grandezas físicas tais como a constante dielétrica e a resistividade elétrica. Desta forma, pode-se definir a constante dielétrica (κ), a partir da permissividade do material, através da seguinte expressão

$$\kappa \equiv \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (22)$$

Note que a constante dielétrica é frequentemente usada para determinar a habilidade de um isolador de armazenar a energia elétrica [64,65], Mas também tem sido usada na caracterização e avaliação da qualidade de várias substâncias quanto ao aspecto estrutural e dinâmico de reações moleculares [64,66,67].

Os valores de impedância também podem ser convertidos, em termos de resistividade complexa, ρ^* , através da seguinte expressão

$$\rho^*(\omega) \equiv \frac{Z^*}{L} = \rho'(\omega) - j\rho''(\omega) \quad (23)$$

onde ρ' é a resistividade na parte real e ρ'' é a parte imaginária da resistividade.

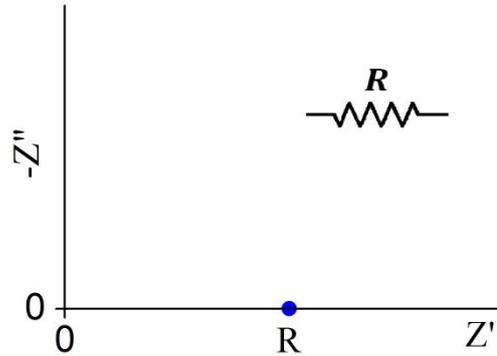
2.7 Análises dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes

Uma das principais vantagens da Espectroscopia de Impedância é a possibilidade de analisar os resultados obtidos através de circuitos equivalentes; ou seja, ao analisar circuitos eletrônicos compostos de resistores, capacitores e em alguns casos indutores, que apresentam o mesmo comportamento do sistema em estudo, o entendimento dos processos de condução e polarização ocorridos durante a aplicação do campo em um certo sistema é facilitado [68]. Assim, os resultados podem ser analisados sem a necessidade de se conhecer exatamente as leis que governam os processos envolvidos (polarização, reações químicas, etc.) [16].

Se a parte real da impedância, Z' é plotada sobre o eixo X e a parte imaginária da impedância no eixo Y, Z'' , temos uma representação conhecida como diagrama de Nyquist. Uma descrição mais detalhada da impedância para os componentes básicos de um circuito elétrico é apresentada a seguir.

Para o caso de um resistor, cuja resistência é um elemento que apresenta resposta linear à aplicação de um campo, e sua impedância não está condicionada à frequência, tem-se que $Z_R = R$. Assim a impedância é identificada com uma resistência ôhmica, e pode ser representada por um ponto no eixo real, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Representação do diagrama de Nyquist para um resistor.

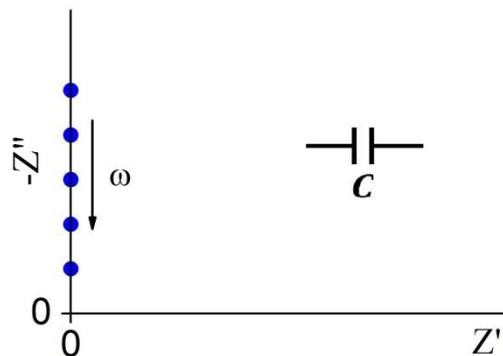


Para um capacitor a impedância é dada por

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C} \quad (24)$$

Neste caso a impedância varia com o inverso da frequência, e o gráfico de Nyquist apresenta uma série de pontos sobre eixo imaginário, com ângulo de fase $\varphi = 90^\circ$, como ilustrado na Figura 7 [69].

Figura 7 - Representação do diagrama de Nyquist para um capacitor.



As combinações mais simples dos dois componentes básicos, R e C, de um circuito são os arranjos R-C (resistor e capacitor em série) ou R || C (resistor e capacitor em paralelo). Sabe-se, de forma geral, que no caso de um circuito em série a relação para a impedância total do sistema é simplesmente a soma das impedâncias de cada elemento, ou seja,

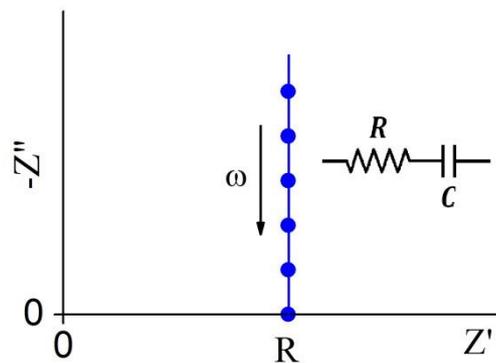
$$Z(\omega) = z_1 + z_2 + z_3 + \dots + z_N \quad (25)$$

Assim, para um circuito R-C em série a impedância total é dada por

$$Z_{R-C} = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (26)$$

onde a parte real de Z é R , e a parte imaginária é $1/i\omega C$. No diagrama de Nyquist, o arranjo R-C aparece como linha reta paralela ao eixo imaginário cortando o eixo real no valor de R , como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Representação do diagrama de Nyquist para um circuito R-C em série.



Já para elementos de circuitos conectados em paralelo, tem-se que a admitância total é a soma da admitância de cada elemento, de forma que

$$Y(\omega) = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_n \quad (27)$$

Desta maneira, para um circuito em paralelo R || C, a admitância é escrita como

$$Y = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (28)$$

ou seja,

$$Z_{R//C} = \frac{1}{Y} = \frac{R}{1+i\omega RC} \quad (29)$$

Multiplicando o numerador e o denominador pelo complexo conjugado, a Equação 29 pode ser reescrita em termos da parte real e da parte imaginária

$$Z_{R//C} = \frac{R-i\omega CR^2}{1+\omega^2 R^2 C^2} = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - i \frac{R^2 \omega C}{1+(\omega RC)^2} \quad (30)$$

Expressando a parte real da impedância em função da sua parte imaginária, pode-se escrever

$$-Im(Z) = (\omega RC)Re(Z) \quad (31)$$

Assim, isolando o termo ωRC , tem-se que

$$\omega RC = \frac{-Im(Z)}{Re(Z)} \quad (32)$$

Substituindo a relação (32) na parte real da equação (30), pode-se fazer a seguinte manipulação algébrica

$$\begin{aligned} Re(Z) &= \frac{R}{1+\left[\frac{-Im(Z)}{Re(Z)}\right]^2} = \frac{R}{\left\{1+\left[\frac{-Im(Z)}{Re(Z)}\right]^2\right\}} \cdot \frac{Re(z)}{Re(z)} = \frac{R.Re(z)}{Re(z)+Re(Z).\left[\frac{-ImZ}{ReZ}\right]^2} = \\ &= \frac{R.Re(z)}{Re(z)+\frac{[-Im(Z)]^2}{Re(Z)}} = \frac{R.Re(z)}{\frac{[Re(Z)]^2+[-Im(Z)]^2}{Re(Z)}} = \frac{R.[Re(Z)]^2}{[Re(Z)]^2+[-Im(Z)]^2} \end{aligned}$$

Assim, chega-se a

$$Re(Z) = \frac{R.Re^2(Z)}{[Re(Z)]^2+[-Im(Z)]^2}$$

ou de outra forma

$$\{[Re(Z)]^2 - R \cdot Re(Z)\} + [-Im(Z)]^2 = 0 \quad (33)$$

A equação 33 pode ser reescrita completando-se o quadrado da forma que

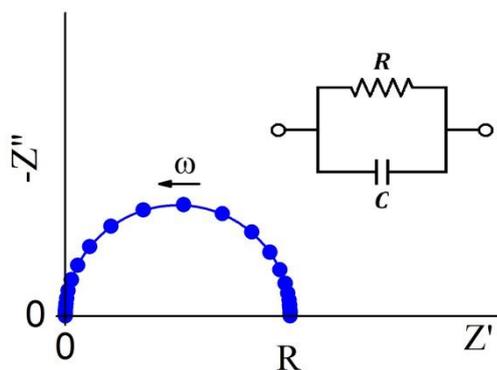
$$\left\{ [Re(Z)]^2 - \frac{2R \cdot Re(Z)}{2} + \left(\frac{R}{2}\right)^2 - \left(\frac{R}{2}\right)^2 \right\} + [-Im(Z)]^2 = 0 \quad (34)$$

que finalmente leva a expressão

$$\left[Re(Z) - \frac{R}{2} \right]^2 + [-Im(Z)]^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (35)$$

A Equação 35 é, de fato, a representação algébrica de uma circunferência centrada em $(R/2, 0)$ e de raio $R/2$. Com estas relações é possível perceber que o gráfico de Nyquist para um circuito em paralelo, $R \parallel C$, será um semicírculo começando em zero e terminando no valor da resistência R , como indicado claramente na Figura 9 [70].

Figura 9 - Representação do diagrama de Nyquist para um circuito $R \parallel C$ em paralelo.



Para circuitos mais complexos, as Equações (25) e (27) facilitam o cálculo da impedância total; isto é, o circuito elétrico é dividido em várias partes e, então, soma-se a impedância ou admitância das mesmas. O gráfico de Nyquist para esses casos também pode ser entendido como a associação das contribuições de cada parte do circuito.

2.9 A Equação de Debye, e a Espectroscopia de Impedância para sistemas não ideais

O primeiro modelo para dispersão dielétrica em líquidos polares foi proposto por Debye (apud [63])[†]. A resposta de Debye é obtida para um conjunto de dipolos ideais e não interagentes em um meio puramente viscoso sem força de restauração elástica, ou seja, que possuem o mesmo tempo de espera antes de fazer uma transição para um conjunto de dipolos idênticos. Os mecanismos de polarização apresentam tempo de resposta que variam com a frequência do campo elétrico, sendo que a contribuição da rede de polarização para a constante dielétrica é também dependente da frequência. De uma forma geral o valor da capacitância diminui com o aumento da frequência para todos os materiais com a contribuição de cada um dos mecanismos de polarização [71,72].

No modelo de Debye o espectro de impedância ideal consiste de um semicírculo, cujo circuito equivalente é modelado através de um circuito $R \parallel C$, que satisfaz a seguinte expressão:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) = \frac{R}{1+i\omega(RC)} = \frac{R}{1+i\omega\tau} = \frac{R}{1+\omega^2\tau^2} - j \frac{\omega R\tau_0}{1+\omega^2\tau^2} \quad (36)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular e o tempo de relaxação sendo definido como

$$\tau \equiv RC \quad (37)$$

de forma que o tempo de relaxação está diretamente ligado à frequência de relaxação, a qual é obtida no ponto máximo do semicírculo. Assim:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\tau_0} \equiv \frac{1}{2\pi\rho\varepsilon} \quad (38)$$

Tanto f_0 como τ dependem efetivamente das propriedades intrínsecas (ρ e ε), assim, a frequência de relaxação é característica de cada material cujo processo dielétrico é desenvolvido durante a ação do campo elétrico alternando [73,62].

[†] P. Debye. **Polar Molecules**. Lancaster Press, 1929, 172p.

Além de introduzir uma polarização, a ação de um campo elétrico externo pode provocar a condução de cargas no material. Este processo leva a desvios no modelo de Debye e nesses casos geralmente a caracterização das relaxações do material é feita através de sua impedância [68].

Para sistemas reais, os semicírculos podem não aparecer de maneira clara como o da Figura 9, não correspondendo a uma capacitância e resistência ideal. Assim, os diagramas de impedância podem aparecer alongados ou achatados, e até mesmo estarem sobrepostos, o que é bastante frequente em espectros de materiais cerâmicos, por exemplo. Nesses casos, o espectro precisa ser analisado em softwares específicos para que possam ser obtidos os valores dos elementos que constituem o circuito equivalente [74].

Quando o comportamento capacitivo de um sistema não corresponde a uma capacitância pura (apresentando desvio do comportamento ideal), define-se um elemento adicional chamado CPE ou elemento de fase constante (do inglês, *Constant Phase Element*) [62].

O elemento CPE representa um condensador dissipativo, com uma admitância do tipo

$$Y_{CPE}(\omega) = Q(i\omega)^n \quad (39)$$

com $0 \leq n \leq 1$, sendo uma adaptação da admitância do capacitor ideal, que de acordo com as Equações 18 e 25 pode ser escrita como

$$Y_C(\omega) = i\omega C \quad (40)$$

O parâmetro n é geralmente relacionado à existência de uma distribuição de tempos de relaxação, ou uma correlação no grau de distribuição das cargas em meios dielétricos reais [15, 62,73]. Outras razões para o aparecimento de um comportamento do tipo CPE em dados experimentais, são inomogeneidades presentes no sistema eletrodo-amostra, difusão não uniforme de espécies elétricas entre outros [73].

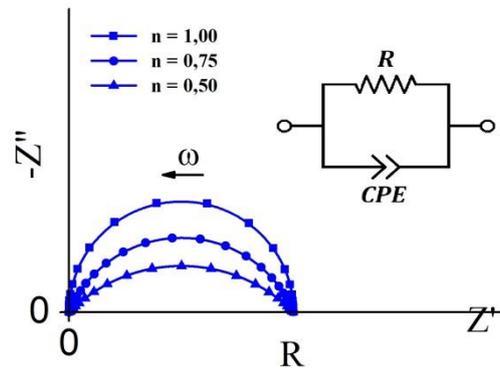
É importante notar que quando n é igual a 1, $Z_{CPE} = 1/iC = 1/C$, ou seja $C = Q$ e este elemento se comporta como um capacitor ideal. Por outro lado, quando n é igual a 0, $Z_{CPE} = 1/Q = R$, com $Q \equiv R$, e o CPE comporta-se simplesmente como um resistor. Em geral, para a maioria dos eletrólitos, tem-se $0,9 < n < 1$, isto é, o comportamento do elemento CPE se assemelha a de um capacitor, mas com certo desvio [74].

A impedância do circuito R || CPE satisfaz a expressão

$$Z_{R||CPE}^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = \frac{R}{1+QR(i\omega)^n} \quad (41)$$

Para o tratamento dos dados experimentais obtidos a partir de medidas de Espectroscopia de Impedância, tornou-se bastante comum o uso de circuitos modificados de Debye que usam um resistor em paralelo a um elemento de fase constante, R || CPE, Figura 10, em substituição ao modelo original proposto por Debye [15,73,62].

Figura 10 - Representação do diagrama de Nyquist para um circuito R || CPE com $n = 0,50, 0,75$ e $1,00$.



2.10 Aplicação da Espectroscopia de Impedância para a caracterização de óleos

González Prieto et al [54] utilizaram a Espectroscopia de Impedância para medir a constante dielétrica e a condutividade do diesel e biodiesel de soja, variando a temperatura de 300-350 K e a frequência do potencial elétrico de 20 Hz até 20 MHz. Eles observaram que tanto a constante dielétrica quanto a condutividade das duas substâncias decresce linearmente com a temperatura. Também avaliaram a permissividade elétrica em algumas etapas de lavagem do biodiesel concluindo que medições de permissividade são úteis para detectar contaminantes nas diferentes etapas da produção do biodiesel. Valores de constante dielétrica a temperatura ambiente foram de 2,2 para o diesel e 3,3 para o biodiesel. Assim, essa diferença entre as constantes dielétricas do diesel e biodiesel poderiam ser utilizadas para caracterizar misturas entre esses dois componentes.

Koehler et al [53] patentaram um dispositivo baseado em Espectroscopia de Impedância para análise de diesel, biodiesel, e misturas diesel/biodiesel. Utilizando o formalismo do módulo elétrico os autores afirmam que o método é capaz de quantificar o teor de biodiesel presente na mistura assim como água, álcool, glicerol, catalisadores e matéria-prima não reagida. O método avaliado pelos autores apresenta resultados satisfatórios quando comparado com a técnica de FT-IR.

De Souza et al [15] utilizaram a Espectroscopia de Impedância para caracterizar misturas diesel/biodiesel com biodiesel produzido a partir do óleo de soja. Foi verificado que, embora os espectros de impedância dielétrica sejam constituídos por um único semicírculo, as respostas para estas misturas divergem de forma significativa a partir do modelo clássico de Debye, que envolve a consideração de um circuito equivalente simples composto por um $R \parallel C$ para as conexões dos dados. Em vez disso, as dispersões dielétricas medidas para a resistividade, condutividade, bem como a constante dielétrica foram todas melhor estudadas pela aplicação de um modelo modificado-Debye. Do ponto de vista quantitativo, observou-se que a parte real da condutividade, para baixas frequências reflete, basicamente, a condutividade DC e constante dielétrica, para as altas frequências, a partir de destas misturas dependem linearmente do teor de biodiesel, ao longo do intervalo de composições de misturas estudado (até 10 % em volume de biodiesel). Estas características poderiam ser utilizadas no desenvolvimento de dispositivos baseados na constante dielétrica bem como resistividade elétrica no intuito avaliar o teor de biodiesel em misturas DB.

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será feita uma descrição detalhada do processo de obtenção do biodiesel e suas misturas como o óleo diesel. Também serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na caracterização óptica, mecânica e elétrica de diesel e biodiesel de girassol, soja, canola e milho e das misturas diesel/biodiesel.

3.1 Produção de biodiesel

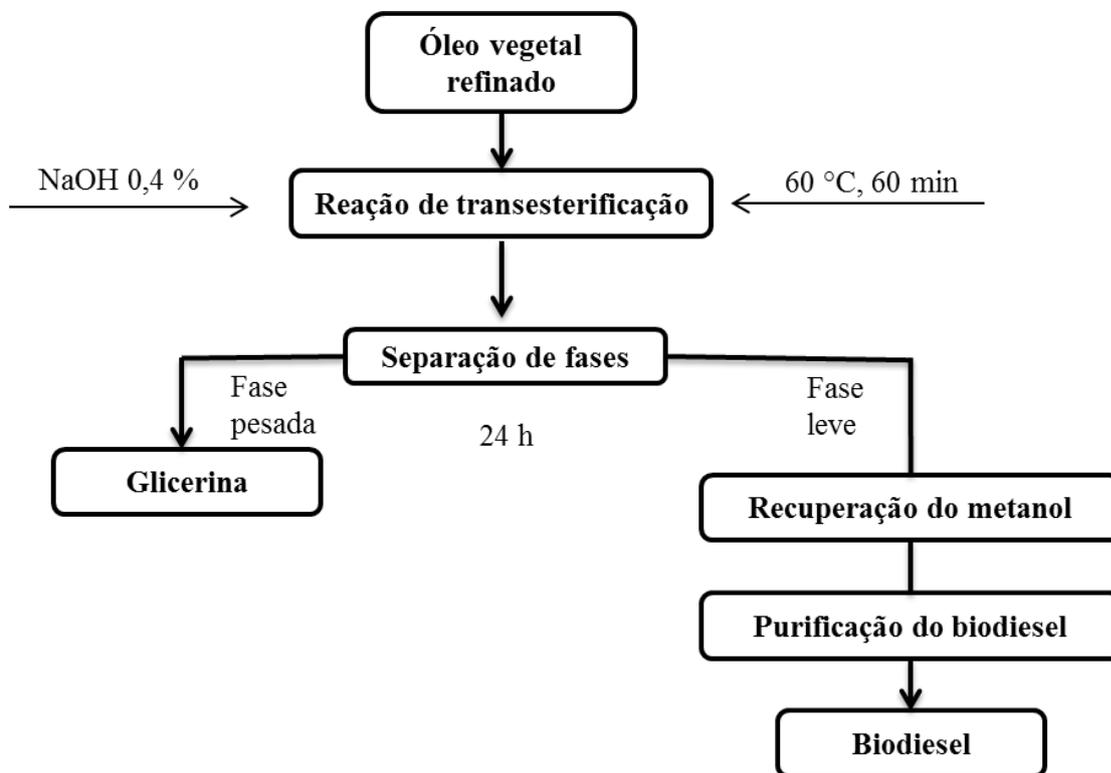
O biodiesel foi produzido através do processo de transesterificação via rota metanólica a partir de óleos refinados (marca LIZA) de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M), utilizando a razão molar 6:1 metanol/óleo. O catalisador utilizado no processo foi o hidróxido de sódio (NaOH), com concentração de 0,4 % em relação a massa do óleo.

Inicialmente dissolveu-se o catalisador NaOH em álcool metílico (metanol) para a formação do metóxido de sódio, em seguida esta solução foi adicionada ao óleo previamente aquecido a 60 °C. Os componentes foram mantidos sob agitação durante 60 minutos utilizando-se uma placa de agitação magnética com aquecimento na temperatura de 60 °C. Após este procedimento a mistura resultante foi colocada em um funil de separação por 24 h. Após este período a mistura apresentou duas fases que foram obtidas por decantação. A fase mais densa é composta por glicerina, catalisador, resíduos de óleo e de álcool, e a fase menos densa é composta principalmente por ésteres metílicos (biodiesel). Após a separação, a fase contendo o biodiesel foi evaporada utilizando um evaporador rotativo à pressão reduzida durante 1 hora, mantendo-se uma temperatura de 70 °C para eliminar resíduos de metanol. Posteriormente, o biodiesel foi lavado três vezes utilizando água destilada (3:1, v/v) à temperatura ambiente em intervalos de 15 minutos. Após a lavagem da fase éster, que ainda pode conter pequenos teores de água e metanol no produto as amostras de biodiesel foram filtrada com papel filtro quantitativo na presença de sulfato de sódio anidro (NaSO₄) que atua como secante para a retirada de água remanescente.

A conversão de óleo em biodiesel foi confirmada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, FT-IR, com o acompanhamento da banda de absorção em 1745 cm⁻¹ [3,8,9], e através de medidas de viscosidade, pois, com a conversão dos ácidos graxos nos ésteres correspondentes ocorre com uma importante redução desta propriedade, geralmente de 25-40 cSt a 4-5 cSt [3], dependendo do tipo da matéria-prima utilizada.

A Figura 11 mostra um esquema simplificado para a produção de biodiesel.

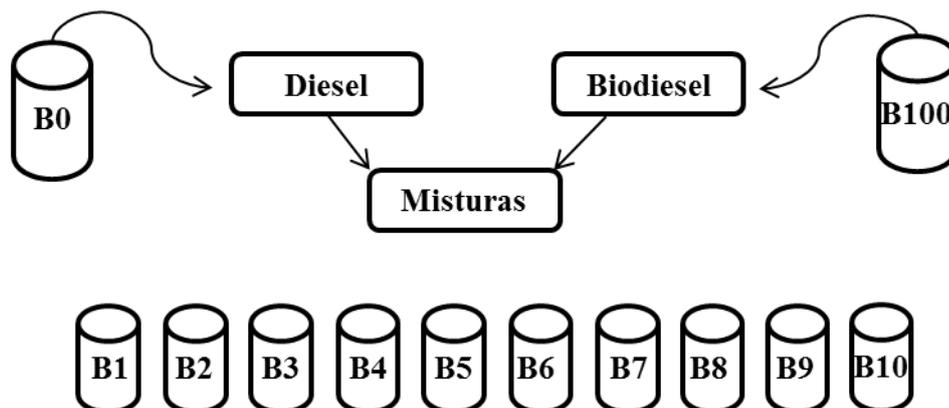
Figura 11 - Fluxograma referente à produção do biodiesel metílico de girassol, soja, canola e milho.



3.2 Preparo das misturas diesel/biodiesel

Levando em conta a proposta do governo brasileiro de utilizar 5 % de biodiesel na composição do óleo diesel comercializado, foram preparadas misturas em porcentagens que variam de 0 a 10 % v/v em passos de 1 %, chamadas aqui de BX, em que B0 é referente ao diesel puro e X varia de 1 a 10, sendo a sigla B100 referente ao biodiesel puro, conforme ilustrado na Figura 12. Para o preparo das misturas DB foram usadas amostras de diesel fornecidas pela empresa Ipiranga (Ipiranga Produtos de Petróleo S.A). O preparo das misturas DB foram feitas através da razão m/m usando uma balança analítica, sendo o volume final preparado de aproximadamente de 15 mL. Essas misturas foram armazenadas em frasco âmbar envoltos de papel alumínio para proteger da luz e evitar a degradação das misturas DB.

Figura 12 - Esquema para o preparo das misturas DB estudadas neste trabalho.



3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para avaliar se a reação de transesterificação do óleo vegetal foi efetiva, foram feitas medidas de absorção na região do infravermelho médio ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) usando um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FT-IR) modelo 4100, marca JASCO, equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR) de Seleneto de Zinco (ZnSe). O espectro foi obtido à temperatura ambiente, sem qualquer diluição. Foram efetuadas 64 varreduras (“scans”), com uma resolução de 2 cm^{-1} .

3.4 Viscosidade

As viscosidades plásticas do óleo diesel, e dos biodieseis de girassol, soja, canola e milho foram determinadas com o auxílio de um viscosímetro da marca Brookfield (Modelo LVD-III+). Para as medições deste trabalho foi utilizado um cilindro de diâmetro externo de 10 mm (Spindle S-18). O viscosímetro foi acoplado a um banho termostático, e a temperatura foi mantida próxima da temperatura ambiente ($26\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$). Cabe ressaltar que no viscosímetro Brookfield são efetuadas leituras automáticas de viscosidade, variando-se a velocidade de rotação do cilindro até o limite máximo estabelecido, e ao atingir o valor de topo desta variável, medidas são efetuadas com o decréscimo desta. Os valores de viscosidade reportados neste trabalho foram obtidos a partir de um ajuste linear feito através do software Rheocalc V 2.5.

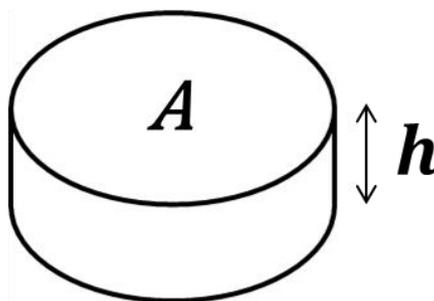
3.5 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

As medidas de fluorescência foram realizadas para confirmar a efetividade do preparo das misturas DB. Os espectros de fluorescência foram obtidos através de um espectrofluorímetro Cary Eclipse (VARIAN). Este espectrofotômetro contém dois monocromadores, um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda emitido pela amostra. A fonte de excitação é uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz). Para as medidas foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm e quatro faces polidas. As amostras foram excitadas em 260 nm e a emissão foi coletada entre 280 e 800 nm, a uma taxa de 300 nm/min em passos de 1 nm.

3.6 Estudo das propriedades elétricas/dielétricas

As caracterizações elétricas/dielétricas das misturas DB foram feitas através das técnicas de Condutividade DC e Espectroscopia de Impedância (EI), com o objetivo de determinar o comportamento dos parâmetros elétricos e dielétricos dos materiais oleaginosos dependendo da espécie da planta matriz. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente. A célula de medidas para líquidos de alta resistência usada tanto para as medidas AC quanto DC, é composta por uma célula de teflon na qual são fixados os eletrodos, que são duas placas paralelas, circulares de ácido inoxidável como mostrado na Figura 13, com área $A = 94,81 \text{ cm}^2$, sendo espaçados por uma distância $h = 0,105 \text{ cm}$, resultando em um fator geométrico $L \equiv h/A = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Figura 13 - Célula de medidas utilizada no estudo elétrico tanto para medidas AC quanto DC e esquema representativo mostrando o fator geométrico da célula: onde A é a área, e h é a distância entre os eletrodos.



As resistividades de materiais oleaginosos são geralmente elevadas (da ordem de 10^{12} $\Omega\cdot\text{m}$), e são provavelmente o principal motivo dos escassos estudos envolvendo caracterização de óleos, biodiesel e suas misturas através dessa propriedade. De fato, a utilização de uma célula de medidas com geometria apropriada é fundamental para medição de líquidos com elevadas resistividades (ou baixas condutividades) pois este parâmetro depende do fator geométrico de cada célula.

3.6.1 Espectroscopia de Impedância

Para a caracterização elétrica através de medidas de Espectroscopia de Impedância, foi usado um analisador de impedância com resposta em frequência (FRA – *Frequency Response Analyser*) SI 1260 associado a uma interface dielétrica 1296 ambos da marca Solatron. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, em frequências de 0,1 Hz até 100 kHz, com potencial elétrico de 100 mV. A análise dos dados de impedância foi feita através do software comercial ZView [75], o qual permite propor circuitos equivalentes e determinar, pelo método dos mínimos quadrados, os valores de resistência e capacitância envolvidos nos processos de condução e polarização das amostras. Para as discussões e análises pertinentes, os valores de impedância foram convertidos em resistividade complexa, ρ^* , conforme a Equação 23.

3.6.2 Técnica de Caracterização DC

Para as medidas de Condutividade DC a célula de medidas foi conectada a um eletrômetro programável 6514 e a uma fonte de tensão 228A ambos da marca Keithley. O sistema foi automatizado com o auxílio de um aplicativo construído na plataforma LabVIEW, o qual monitora o potencial elétrico aplicado, V , e a corrente medida, I , convertendo os valores automaticamente em resistência elétrica ($R = V/I$). Os dados foram coletados durante 1 min para que, através destes valores, fosse feita a média da resistência com 100 pontos (aproximadamente 30 s de coleta) para cada amostra estudada. A partir dos valores de resistência foi possível calcular a resistividade, ρ_{DC} , e a condutividade, σ_{DC} , de acordo com as Equações (8) e (10).

3.6.3 Fator de Intensificação

A partir dos valores de condutividade das amostras foi definido um *Fator de Intensificação*, conforme a seguintes expressões:

$$I_{DC} \equiv 100 \frac{(\sigma_{DC} - \sigma_{DC0})}{\sigma_{DC0}} \quad (42)$$

$$I_{AC} \equiv 100 \frac{(\sigma_{AC} - \sigma_{AC0})}{\sigma_{AC0}} \quad (43)$$

onde a definição de σ_{DC} é dada pela Equação 10, e σ_{AC} é definido como $\sigma_{AC} \equiv \sigma'(\omega \rightarrow 0)$, a partir da Equação 18, e σ_{DC0} e σ_{AC0} são referentes as condutividades pura do diesel puro (B0) obtidos, respectivamente, pelas técnicas de Condutividade DC e Espectroscopia de Impedância. Este parâmetro I indica a variação relativa da intensidade de condutividade elétrica em relação à condutividade do diesel puro.

A definição do parâmetro I_{DC} e I_{AC} tem o objetivo de facilitar a comparação com dados da literatura que usam um fator de intensificação similar para a *Intensidade de Fluorescência* (δ) [10], aqui chamada de *Fator de Intensificação de Fluorescência* (I_F), sendo calculado da seguinte forma

$$I_F \equiv 100 \frac{(I - I_0)}{I_0} \quad (44)$$

onde I_0 e I referem-se as intensidades de fluorescência obtidas no comprimento de onda de 470 nm para o diesel puro (B0) e para as misturas DB, respectivamente.

Note que o mesmo tipo de relação de intensificação pode ser definido para outras propriedades físico-químicas. Neste trabalho, faz-se também menção a uma intensificação da constante dielétrica das misturas DB (ver subseção 4.2.4).

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos na caracterização do diesel, biodiesel, e suas misturas, e está dividido em 2 seções. A primeira parte trata da caracterização do biodiesel (B100) produzido a partir de óleos de diferentes fontes, através de medidas de FTIR, Viscosidade e Espectroscopia de Impedância. A segunda seção apresenta resultados referentes à caracterização das misturas diesel/biodiesel por Espectroscopia de Fluorescência Molecular, Espectroscopia de Impedância e Condutividade DC.

4.1 Caracterização do biodiesel

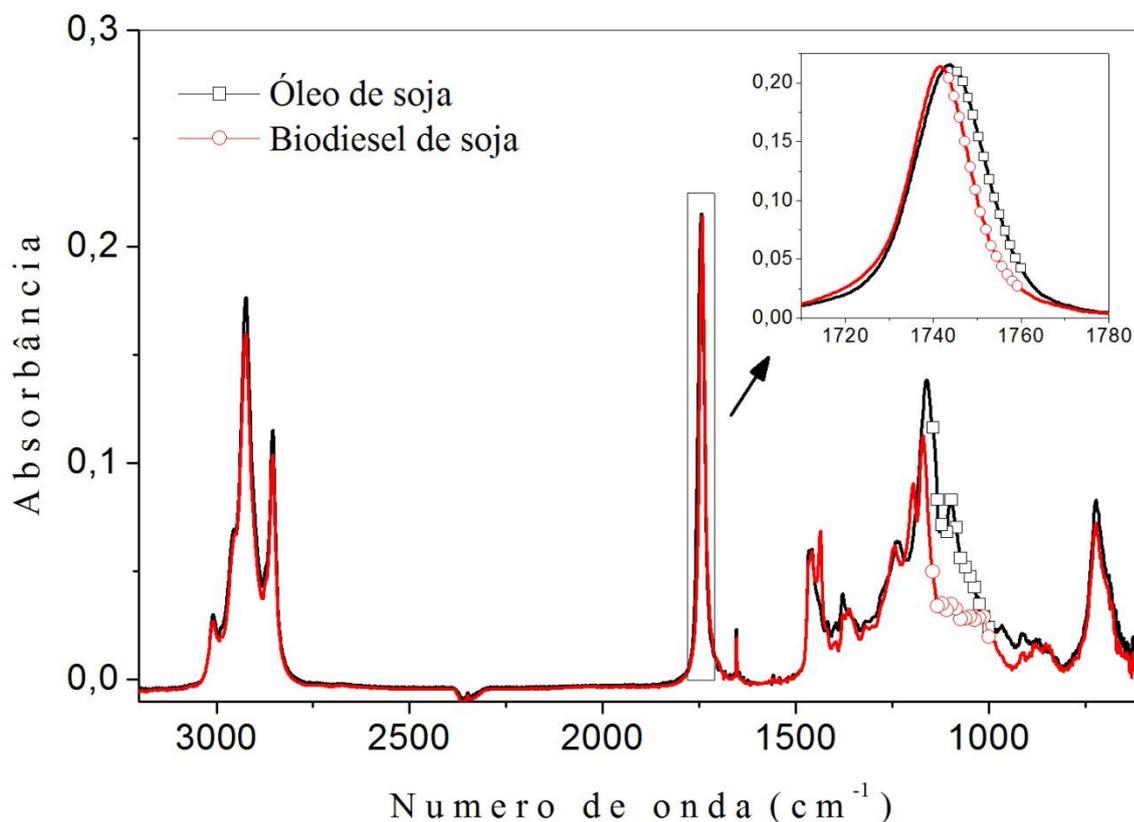
Nesta seção são apresentados os resultados e discussões referentes à caracterização óptica, mecânica e elétrica dos biodieseis puros (B100) obtidos a partir do óleo de girassol, soja, canola e milho, sendo dividida em 3 subseções. A primeira traz a caracterização óptica feita por FTIR, com o intuito de verificar o término da reação de transesterificação. A segunda apresenta medidas de Viscosidade, mostrando a variação da mesma para os diferentes biodieseis produzidos. Na terceira parte, tem-se a descrição do estudo elétrico realizado por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância, no qual foi investigado o comportamento elétrico através de propriedades como a resistividade elétrica, a constante dielétrica e o tempo de relaxação, extraídas do diagrama de impedância de cada biodiesel. Tais propriedades elétricas são intercorrelacionadas, e são dependentes de propriedades intrínsecas dos materiais. Por fim, a relação entre a resistividade elétrica e a viscosidade é verificada, comprovando uma forte dependência com as matérias-primas utilizadas no preparo dos biodieseis.

4.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR).

A medida de absorção na região do infravermelho médio ($4000-500\text{ cm}^{-1}$) foi realizada para verificar se a reação de transesterificação na produção do biodiesel tinha se dado de forma efetiva. Sabe-se que os ésteres metílicos apresentam uma banda de absorção próxima a 1741 cm^{-1} decorrente do estiramento do grupo carbonila R1-(C=O)-OR_2 [76]. Na Figura 14 é mostrado o espectro de FT-IR do óleo de soja e seu respectivo biodiesel, além de uma

inserção evidenciando a absorção em torno dessa região específica. O intervalo apresentado na Figura 14 (600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1}) foi restringido em relação ao intervalo medido sendo o corte feito para eliminar regiões com uma baixa relação sinal/ruído. Os espectros do óleo e do biodiesel são muito parecidos, o que pode ser entendido pela semelhança química que existe entre os triglicerídeos e os ésteres metílicos. Contudo, algumas diferenças podem ser observadas. A primeira na região que abrange os números de onda de 900 a 1500 cm^{-1} , como a região de 1017 cm^{-1} , que corresponde à ligação C-O-C, o qual está presente apenas no biodiesel metílico. Este grupo funcional é derivado do radical metóxi ($-\text{OCH}_3$), proveniente do metanol, o qual está ligado ao grupo carboxílico presente no biodiesel, esse grupo, $-\text{OCH}_3$, apresenta um pico na região de 1436 cm^{-1} que é devido, então, ao radical álcool utilizado na reação (neste caso o metanol) [77]. Outra diferença está na região em torno de 1740 cm^{-1} a qual inclui as vibrações de alongamento dos grupos carbonílicos. Quando a reação de transesterificação se processa a banda de absorção do triacilglicerol em 1743 cm^{-1} é deslocada para números de onda de menor energia, conforme a inserção da Figura 14. Este comportamento ocorre devido à formação de ésteres metílicos de cadeias menores do que os triglicerídeos presentes no óleo puro [76].

Figura 14 - Espectro de FT-IR para o óleo e biodiesel de soja.



ZAGONEL et al [78] monitoraram a reação de transesterificação do óleo degomado, utilizando um equipamento de FT-IR com as amostras diluídas em KBr. Foi verificado que a banda de absorção do grupo carbonila obtida para o óleo estudado ocorria em números de onda maiores do que aqueles encontrados para o respectivo biodiesel, sendo $1746,2\text{ cm}^{-1}$ para o óleo e $1735,2\text{ cm}^{-1}$ para o biodiesel. Neste trabalho foi observado um comportamento similar para todos os biodieseis preparados e o deslocamento da banda foi de aproximadamente 2 cm^{-1} , independentemente do óleo de partida.

Considerando que a presença de água e ácidos graxos livres afetam a estabilidade do biodiesel [76], é importante ressaltar o fato das amostra de biodiesel e óleo não apresentarem as bandas associadas à água e ácidos graxos livres, em torno de 3300 e 2500 cm^{-1} , indicando que o biodiesel sintetizado apresenta uma concentração reduzida de grupos OH.

4.1.2 Viscosidade

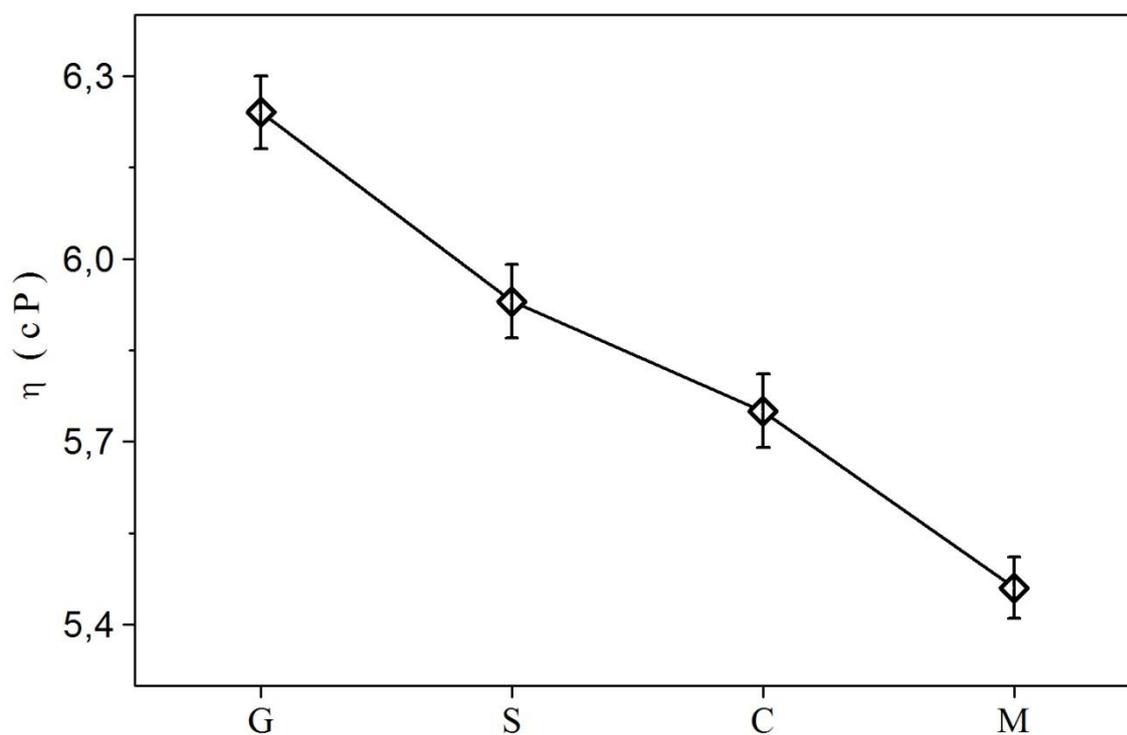
Borges et al [42] relataram em seu trabalho que é possível estimar o teor de ácidos graxos e ésteres metílicos a partir da análise da viscosidade dinâmica. Eles mostraram, que após a conversão do óleo vegetal para o biodiesel, a viscosidade é normalmente reduzida para valores inferiores a 6 cP , dependendo do tipo de matéria-prima utilizada. Assim, medidas de viscosidade foram usadas para avaliar o término da reação de transesterificação dos biocombustíveis preparados. As viscosidades absolutas (η) obtidas para os biodieseis de girassol, soja, canola e milho são mostradas na Figura 15. Seus valores de η coincidem com o intervalo de viscosidade geralmente reportado para biocombustíveis de alta qualidade [42] e aceito pela ANP [44].

De fato a redução da viscosidade é a principal razão pela quais óleos e/ou gorduras são transesterificados, isto porque a elevada viscosidade dos óleos vegetais puros e/ou gorduras conduz a problemas operacionais, tais como má atomização e depósitos no motor [40]. Mesmo considerando esta redução, a viscosidade do biodiesel é maior que a do diesel, essa diferença é atribuída à falta de oxigênio e de outros heteroátomos no diesel, que estão presentes apenas no biodiesel. Knothe e Steidley [40] mostraram que, para moléculas com o mesmo número de carbonos, os compostos graxos tem maior viscosidade do que seus homólogos de hidrocarbonetos, em consequência disso, a viscosidade do biodiesel é maior que a do diesel [79]. Em verdade o biodiesel possui cadeias carbônicas compostas de ésteres metílicos que são grupos funcionais oxigenados, principalmente ésteres e ácidos graxos, e esses grupos aumentam consideravelmente a viscosidade de uma amostra, já que os mesmos

aumentam as interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, as quais são mais fortes que as interações de Van der Waals presentes nos hidrocarbonetos [80]. Por outro lado, o diesel é composto por hidrocarbonetos simples, conferindo ao mesmo o caráter apolar e uma menor viscosidade. Neste trabalho a viscosidade encontrada para o diesel foi de 3,14 cP, portanto, um valor menor quando comparado a qualquer biodiesel estudado, o que está de acordo com o comportamento esperado[3,42].

Comparando a viscosidade das amostras de biodiesel produzidas com diferentes matérias-primas (Figura 15) tem-se que a viscosidade decresce em relação ao biodiesel produzido com óleo de girassol, soja, canola e milho, respectivamente.

Figura 15 - Variação da viscosidade (η) dos biocombustíveis produzidos a partir de diferentes matérias-primas: girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M).



Assim a viscosidade, sendo definida como a resistência de um fluido ao escoamento, deve ser influenciada por características inerentes a composição das amostras, como o comprimento da cadeia carbônica e o grau de insaturação [3,41], e para explicar a diferença de viscosidade elevada é preciso retomar a abordagem da Seção 2.3. No intuito de encontrar subsídios para comparar essa relação entre a viscosidade e a matéria prima, tomam-se como base os biodieseis que apresentaram a maior e menor viscosidade, ou seja, o biodiesel girassol

e milho, respectivamente. Pela Tabela 2 (Seção 2.3) temos que, para o óleo de girassol o composto em maior concentração é o ácido linoleico (71,4%) com a configuração 18:2, isto é, dezoito carbonos e 2 insaturações. Já o óleo de milho, tem como constituinte majoritário o ácido linolênico (56,8%), cuja configuração é 18:3. Este segundo ácido tem o mesmo número de carbonos que o ácido linoleico, entretanto, possui três insaturações, diferentemente do linoleico que contém duas duplas ligações. Assim, sabendo que a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e diminui com o grau de insaturações, é possível inferir que o ácido linolênico (por ter uma insaturação a mais) seja menos viscoso que o ácido linoleico, de forma que o biodiesel produzido a partir do óleo de milho deveria ser menos viscoso que biodiesel de girassol, o que de fato foi observado.

Deve ser lembrado que o biodiesel é uma mistura de diversos ésteres de ácidos graxos e, que cada um desses componentes presentes contribui para a viscosidade total. A discussão aqui apresentada sobre a viscosidade, não considera explicitamente todos os fatores estruturais, por exemplo, ela não faz distinção da configuração da dupla ligação, ignorando, por exemplo, os efeitos que ligações duplas *cis* e *trans* podem gerar na viscosidade. Contudo, pode-se dizer que fatores como o comprimento da cadeia carbônica, o número de insaturações, a configuração das ligações duplas, bem como a natureza de grupos oxigenados influenciam na viscosidade dos biodieseis.

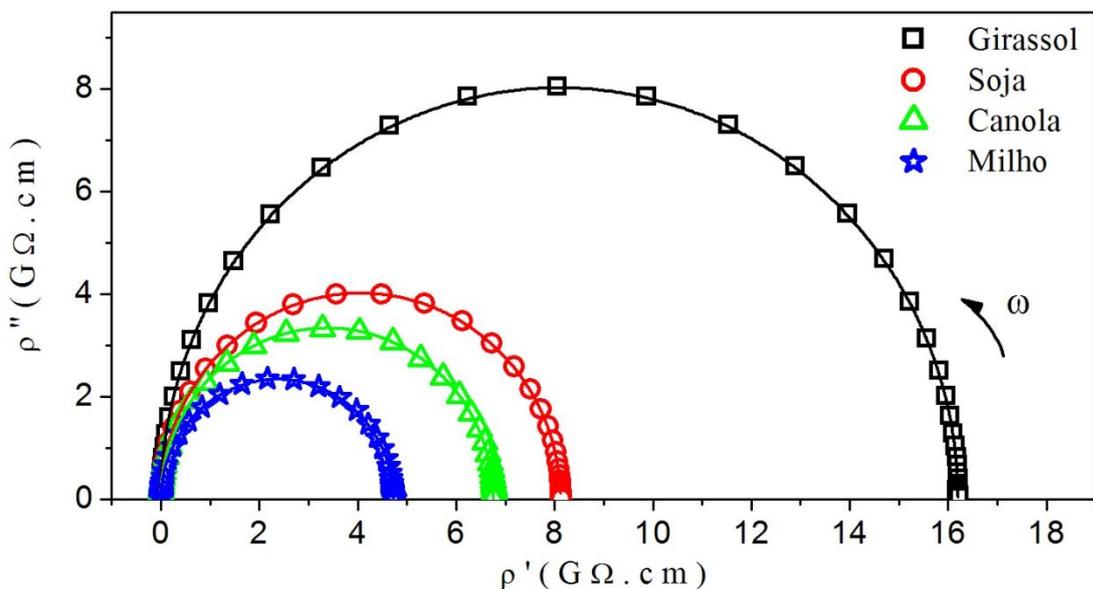
4.1.3 Estudo das propriedades elétricas do biodiesel por Espectroscopia de Impedância

A Figura 16 apresenta o diagrama de impedância para os biodieseis produzidos a partir do óleo de girassol, soja, canola e milho. Os dados são apresentados em termos de resistividade complexa, $\rho^*(\omega)$, de acordo com a Equação 23. Nesta figura pode-se observar que cada espectro de impedância apresenta-se como um semicírculo individual bem definido, o qual foi modelado com um circuito equivalente composto por uma resistência em paralelo a um elemento de fase constante ($R \parallel CPE$). Assim, considera-se a modificação do modelo de Debye, na qual a impedância obedece à Equação 41 (Seção 2.9).

Apesar da descentralização do semicírculo ser quase imperceptível, foi possível obter os valores do parâmetro n os quais estão indicados na Tabela 4. Todos os valores de n ficaram acima de 0,99, mostrando que a resposta deste sistema está bastante próxima a resposta de um conjunto $R \parallel C$, porém pode-se ainda considerar a modificação do modelo ideal proposto por Debye [73,62].

O diâmetro de um semicírculo no diagrama de impedância (quando $\omega \rightarrow 0$) fornece a resistência do material, assim, pelo diagrama de resistividade complexa pode-se encontrar a resistividade DC (ρ_{DC}), quando $\omega \rightarrow 0$. Logo, é possível observar pela Figura 16 uma diminuição da resistividade dos biodieseis produzidos sobre as mesmas condições experimentais, decrescendo na seguinte ordem das composições: girassol, soja, canola e milho; ou seja, a resistividade dos biodieseis mostra-se também dependente da matéria-prima. Assim, pode-se inferir que a propriedade elétrica da resistividade (bem como o seu inverso, a condutividade) está intimamente relacionada com os constituintes químicos presentes no biodiesel.

Figura 16 - Espectros de impedância apresentado em termos de ρ'' versus ρ' dos biodieseis de girassol (G), soja (S), canola (C), e milho (M). As linhas sólidas são decorrentes dos ajustes por métodos de mínimos quadrados.



Para fins de comparação, é interessante mencionar que no presente estudo o valor medido para a resistividade do diesel (B0) foi de 3,3 T Ω .cm, ou seja, a resistividade do diesel é maior que de todos os biodieseis estudados. Os valores de resistividades obtidos para os diferentes biodieseis (B100) estão listadas na Tabela 4. Por fim, a partir do ajuste dos espectros de impedância foi possível calcular alguns outros parâmetros elétricos, como a frequência de relaxação, o tempo de relaxação, e a constante dielétrica. Todos os valores obtidos para os biodieseis estudados estão resumidos na Tabela 4, inclusive os valores de viscosidade apresentados na subseção anterior.

Tabela 4 - Valores de viscosidade (η), resistividade (ρ), frequência de relaxação (f_0), tempo de relaxação (τ), parâmetro n , e constante dielétrica (κ) dos biodieseis de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M).

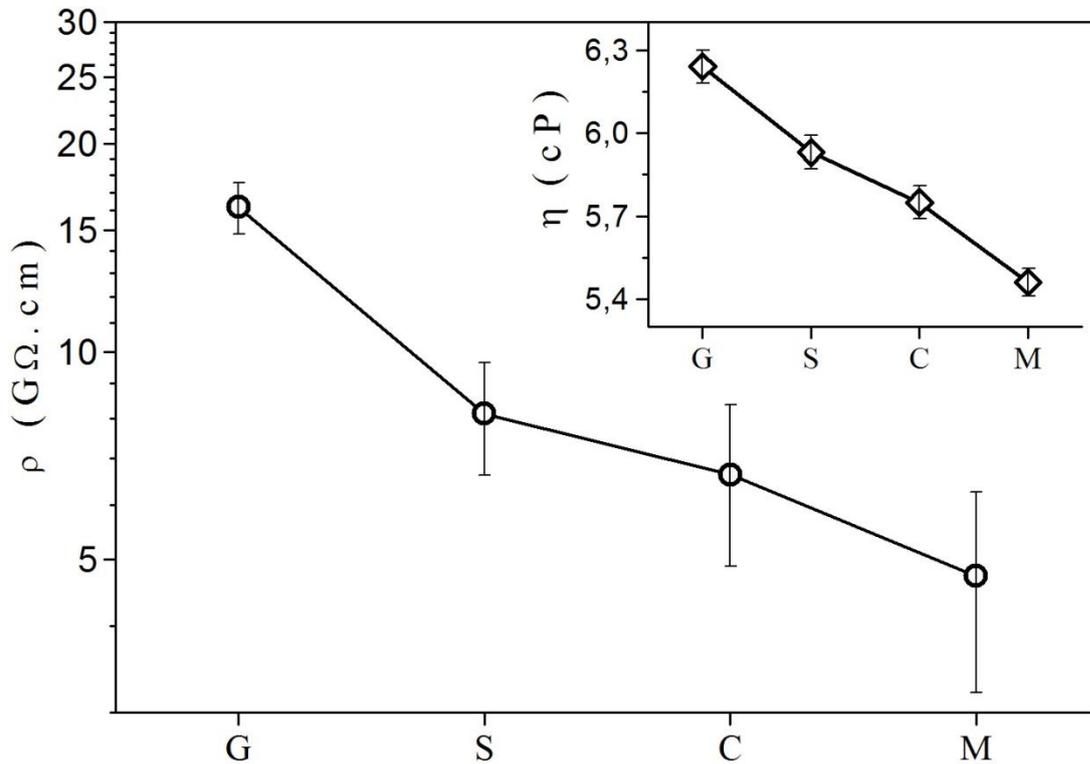
| | η (cP) | ρ (G Ω .cm) | f_0 (Hz) | τ (ms) | n ($\pm 0,0003$) | κ |
|----------|-----------------|-------------------------|------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| G | 6,24 \pm 0,06 | 16 \pm 1 | 39,65 \pm 0,03 | 4,014 \pm 0,003 | 0,9994 | 2,799 \pm 0,002 |
| S | 5,93 \pm 0,06 | 8 \pm 1 | 69,45 \pm 0,07 | 2,292 \pm 0,002 | 0,9993 | 3,184 \pm 0,003 |
| C | 5,75 \pm 0,06 | 7 \pm 1 | 91,2 \pm 0,9 | 1,75 \pm 0,02 | 0,9989 | 2,97 \pm 0,02 |
| M | 5,46 \pm 0,05 | 5 \pm 1 | 143,8 \pm 0,3 | 1,107 \pm 0,002 | 0,9992 | 2,643 \pm 0,004 |

Considerando que tanto a resistividade quanto a viscosidade mostraram ser dependentes da matéria-prima utilizada no preparo dos biodieseis, foi construído o gráfico mostrado na Figura 17 para uma comparação direta entre tais propriedades.

Para facilitar a comparação, a propriedade de ρ é mostrada em escala logarítmica. É interessante observar que o decréscimo nos valores de η para o biodiesel produzido com óleo de girassol, soja, canola e milho é semelhante ao decréscimo nos valores de ρ para os mesmos biocombustíveis, indicando uma forte correlação entre resistividade e viscosidade.

Apesar dos indícios sugeridos pela Figura 17, a conexão dos dados de ρ e η não é totalmente explícita. Sendo assim, algumas observações podem ser formuladas. Como a correlação entre ρ e η para os biodieseis produzidos, como por exemplo, a semelhança do ombro formado entre os biodieseis de soja (S) e canola (C). Note que ambos são reproduzidos na Figura 17. Como a resistividade elétrica dos biodieseis são relativamente altas e também por se tratar de uma medida global, poderíamos supor que este comportamento poderia estar associado a mudanças na densidade dos portadores de carga, ou também a presença de contaminantes contidos nos biocombustíveis sintetizados. Entretanto, como o comportamento observado para medidas de viscosidade dos biocombustíveis também apresentaram tais características, é possível inferir que, esta diferença está relacionada à própria composição química das amostras.

Figura 17 - Variação da resistividade (ρ) (em escala logarítmica) e viscosidade (η) dos biocombustíveis produzidos a partir de diferentes matérias-primas: girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M).



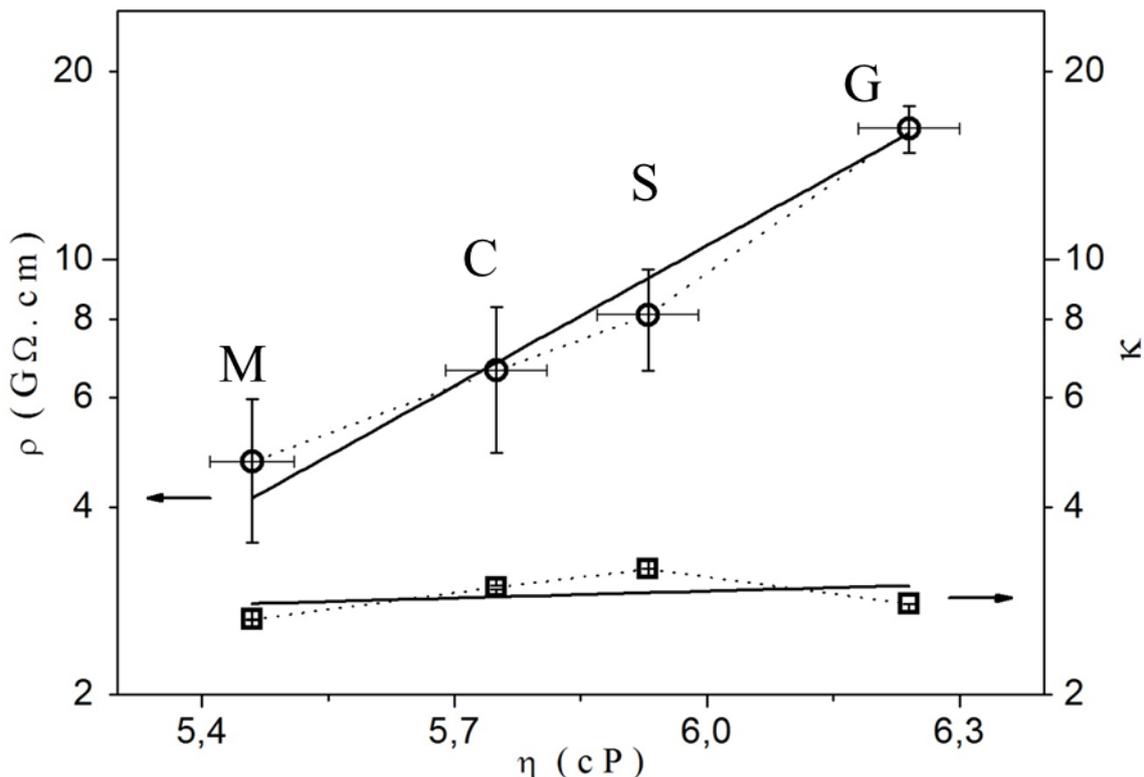
Outro ponto importante a ser destacado, está relacionado ao alto grau de ligação entre varias propriedades dos biocombustíveis, tais como viscosidade e densidade. Essa ligação existe devido ao perfil estrutural dos ácidos graxos presentes em sua composição [2,42,41]. A viscosidade é ressaltada neste trabalho, pois é uma importante propriedade para o desempenho de um motor [3,6]. Isto porque, o aumento da viscosidade prejudica drasticamente o funcionamento do mesmo [2,3,81].

Para entender a relação entre ρ e η , é importante ressaltar que a resistividade satisfaz a expressão do tipo, $\rho = (N q \mu)^{-1}$ onde N representa a densidade de portadores de carga, q é o valor da carga e μ é sua mobilidade dependente da temperatura (compare com a Equação 2). De fato, a partir da Equação 7 é possível estabelecer uma forma funcional da influência que a viscosidade exerce sobre a resistividade do material. Note que o aumento da resistividade é diretamente proporcional à viscosidade ($\rho \propto \eta$). Este tipo de relação é claramente observada na Figura 18 onde o biodiesel de girassol, por ser mais viscoso, apresenta-se mais resistivo que as outras composições; já o biodiesel de milho apresenta a menor viscosidade, e como consequência, é o menos resistivo.

A observação clara da correlação entre viscosidade e resistividade, motivou a análise dos valores de outras propriedades elétricas quanto à influência ou não da matéria-prima do biodiesel. Este tipo de análise foi feito para a constante dielétrica (κ), a qual foi calculada a partir dos valores de capacitância obtidos dos ajustes dos dados de impedância utilizando o software Zview. A constante dielétrica calculada para os diferentes biodieseis apresentou valores na faixa de 2,6 - 3,2 sendo próximos aos valores reportados na literatura para materiais similares [15,54]. Os valores de κ são apresentados também na Tabela 4.

A Figura 18 apresenta os valores de resistividade elétrica e da constante dielétrica em função da viscosidade dos biodieseis de girassol, soja, canola e milho. O gráfico construído na mesma escala logarítmica, permite uma fácil comparação entre as variáveis ρ e κ , ficando evidente que a diferença dos valores da constante dielétrica é menor quando comparada a variação na resistividade dos diferentes biodieseis estudados.

Figura 18 - Gráfico em escala logarítmica da dependência da resistividade (ρ , escala da esquerda), e constante dielétrica (κ escala da direita) dos biocombustíveis de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M), em função da viscosidade, (η). As linhas sólidas referem-se ao ajuste linear e as pontilhadas são guias para os olhos nas comparações entre ρ e κ (detalhes no texto).



Enquanto um valor de $(0,75 \pm 0,09)$ foi obtido para o coeficiente angular referente aos valores de resistividade, para a constante dielétrica o valor encontrado foi de $(0,04 \pm 0,07)$, podendo, dentro do erro, ser considerado nulo. Este resultado não é surpreendente já que essas duas propriedades (ρ e κ), a princípio, não tem uma ligação direta entre si. Em verdade, a resistividade (ou condutividade) está relacionada à migração de íons e portadores de cargas livres no material, já a constante dielétrica envolve a polarizabilidade do meio através da redistribuição de cargas elétricas e está vinculada com a orientação de dipolos [73,62].

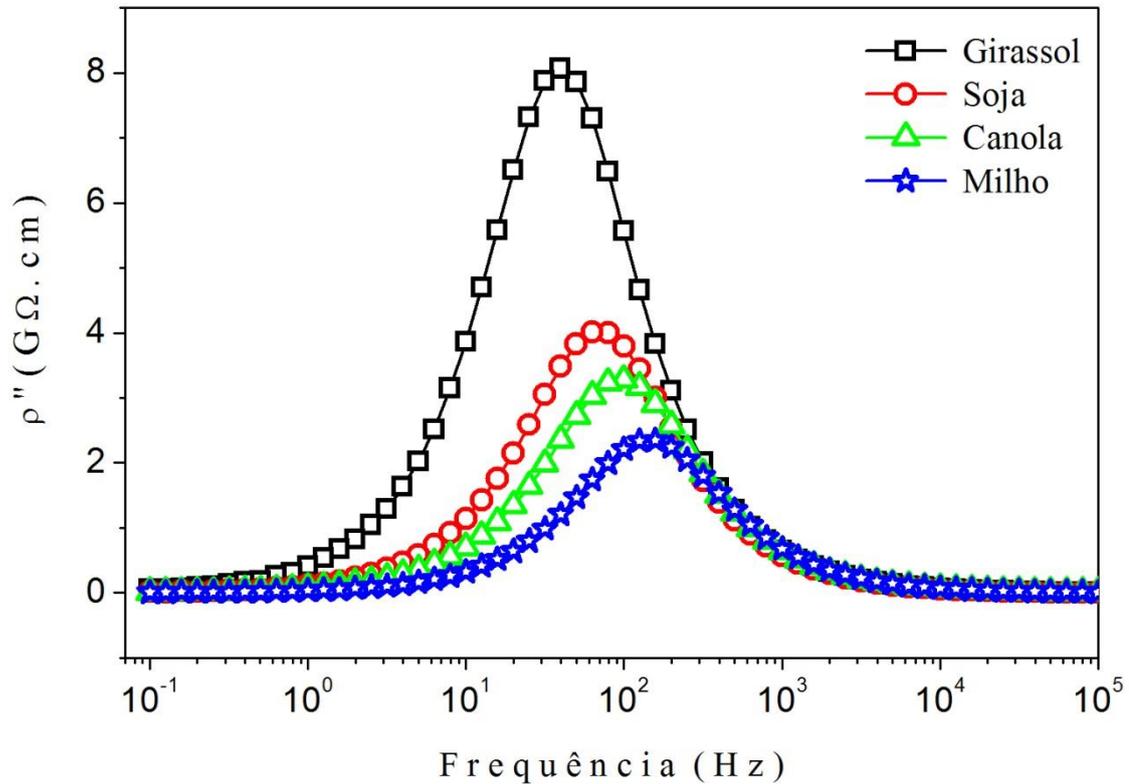
Desta forma, o que pode ser observado na Figura 18 é que, não há uma variação significativa da constante dielétrica quando analisamos os diferentes biodieses, diferentemente da resistividade elétrica desses mesmos biocombustíveis. Ou seja, quando se avalia o valor médio de κ para diferentes amostras ($2,9 \pm 0,2$), o desvio é de apenas 7%. No entanto, essas variáveis foram inseridas na mesma Figura com o intuito de facilitar a comparação entre elas. Note, por exemplo, que a linha pontilhada que une os pontos refletem comportamentos inversos para ρ e κ . Assim, não pode-se dizer que a constante dielétrica não sofra variações dependendo da matéria-prima utilizada, somente existe uma sugestão de que as medidas de resistividade apresentam maior sensibilidade, podendo em trabalhos futuros ser usada na determinação da composição de biodieses.

Contudo é importante apontar que análises elétricas que usam a variação da constante dielétrica, têm sido propostas na literatura como uma abordagem analítica viável e de baixo custo para avaliar, por exemplo, a composição do biodiesel e misturas DB [53,54]. Isto é possível, pois, ambas as fases diferem no grau de polaridade, já que o biodiesel apresenta uma polaridade relativamente maior e, portanto, maior constante dielétrica quando comparado ao diesel, que é composto por hidrocarbonetos apolares.

A preponderância da variação da resistividade elétrica mediante a dependência da matéria-prima do biodiesel pode ser adicionalmente confirmada pela análise do comportamento da frequência (f_0) ou do tempo de relaxação (τ).

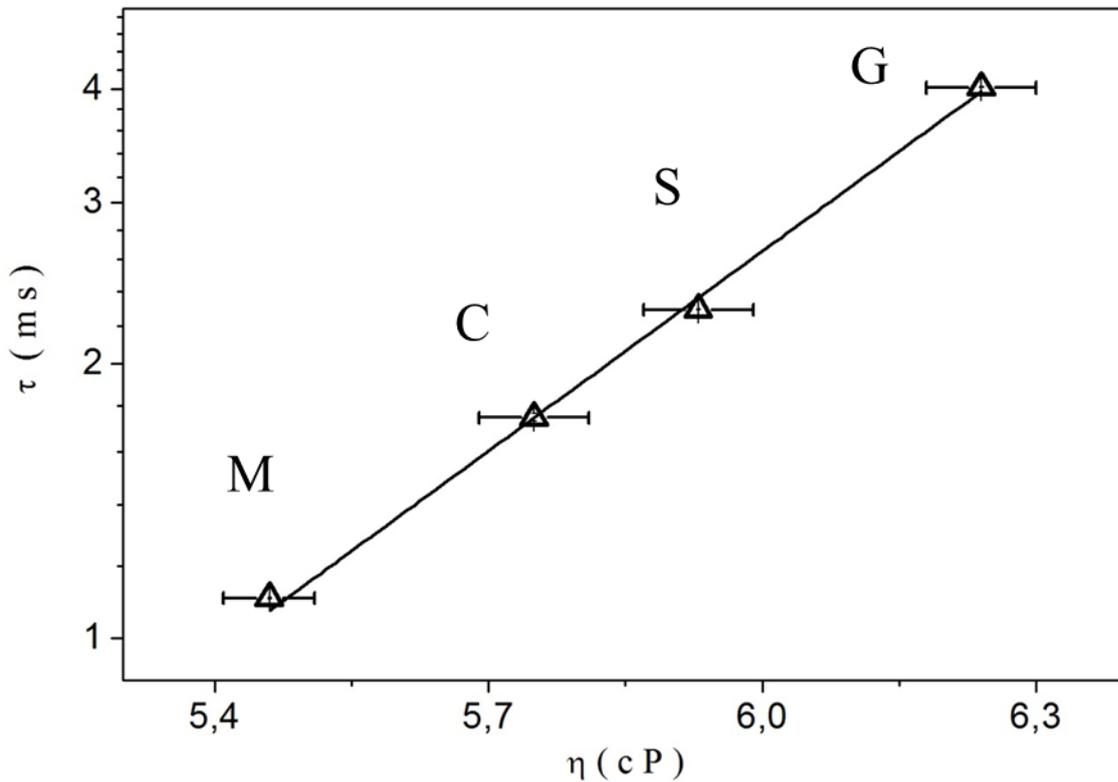
A Figura 19 apresenta os espectros da parte imaginária da resistividade (ρ'') em função da frequência para os biodieses de girassol, soja, canola e milho. Nesta Figura é possível obter diretamente a frequência de relaxação (f_0) pelo ponto de máximo das curvas. As frequências de relaxação para os biodieses também podem ser calculadas a partir da Equação 38. Pelos valores obtidos (listados na Tabela 4), nota-se que a frequência de relaxação aumenta na seguinte ordem dos biodieses de girassol, soja, canola e milho.

Figura 19 - Espectros da parte imaginária da resistividade (ρ'') em função da frequência para os biodieséis de girassol, soja, canola, e milho. As linhas sólidas são decorrentes dos ajustes por métodos de mínimos quadrados.



Pela Equação 37 tem-se que o tempo de relaxação (τ) é diretamente ligado frequência de relaxação (pontos máximos no gráfico da Figura 19). Fazendo a devida conversão encontra-se os valores de τ os quais estão apresentados na Figura 20 em função da viscosidade dos biodieséis analisados. De fato o tempo de relaxação é dependente de propriedades intrínsecas ($\tau = \rho \cdot \kappa$) sendo uma característica de cada material no qual um único processo ocorre sobre a ação de um campo elétrico alternado [53,54]. Assim, ao avaliar o coeficiente angular obtido para a curva da Figura 20 ($0,73 \pm 0,03$), nota-se um valor bastante próximo ao valor obtido para resistividade. Este resultado permite concluir que a variação na matéria-prima do biodiesel aqui estudado, a princípio, não teve impacto significativo sobre a polaridade dos biocombustíveis.

Figura 20 - Gráfico do tempo de relaxação (τ), apresentado em escala logarítmica, para os biocombustíveis de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M). A linha sólida refere-se ao ajuste linear dos dados pelo método de mínimos quadrados.



É importante ressaltar que a relação linear entre ρ e η , dada pela Equação 7, supostamente aplica-se a valores provenientes do mesmo material. Ao comparar diferentes materiais (no presente caso, diferentes biodieseis), esta expressão deve ser usada com cautela. Além disso, é importante notar que o intervalo dos valores de viscosidade medidos neste trabalho é realmente muito estreito para sustentar uma opinião final plausível sobre esta questão. Independentemente deste fato, a proporcionalidade entre os valores de ρ (assim como τ) e η obtida para os biocombustíveis estudados é forte e inegável (Figuras 17, 18 e 20), abrindo a possibilidade para pesquisas direcionadas ao uso dessas propriedades elétricas na distinção de biodieseis oriundos de diferentes fontes.

4.2 Caracterização das misturas diesel/biodiesel

Nesta seção são apresentados os resultados e discussões referentes à caracterização óptica e elétrica das misturas diesel/biodiesel, produzidas com biodiesel proveniente das matérias-primas de girassol, soja, canola e milho. O intervalo avaliado foi de 0 a 10 % (v/v), já que a legislação Brasileira estabelece um limite obrigatório de 5 % de biodiesel adicionado ao diesel. O estudo das misturas DB é dividido em quatro subseções. A primeira delas mostra a caracterização óptica por Espectroscopia de Fluorescência Molecular, a segunda apresenta os estudos elétricos usando a técnica de Espectroscopia de Impedância, a terceira por Condutividade DC. Por fim, tem-se a apresentação da análise referente ao *Fator de Intensificação* definido para avaliar a sensibilidade de detecção das técnicas utilizadas.

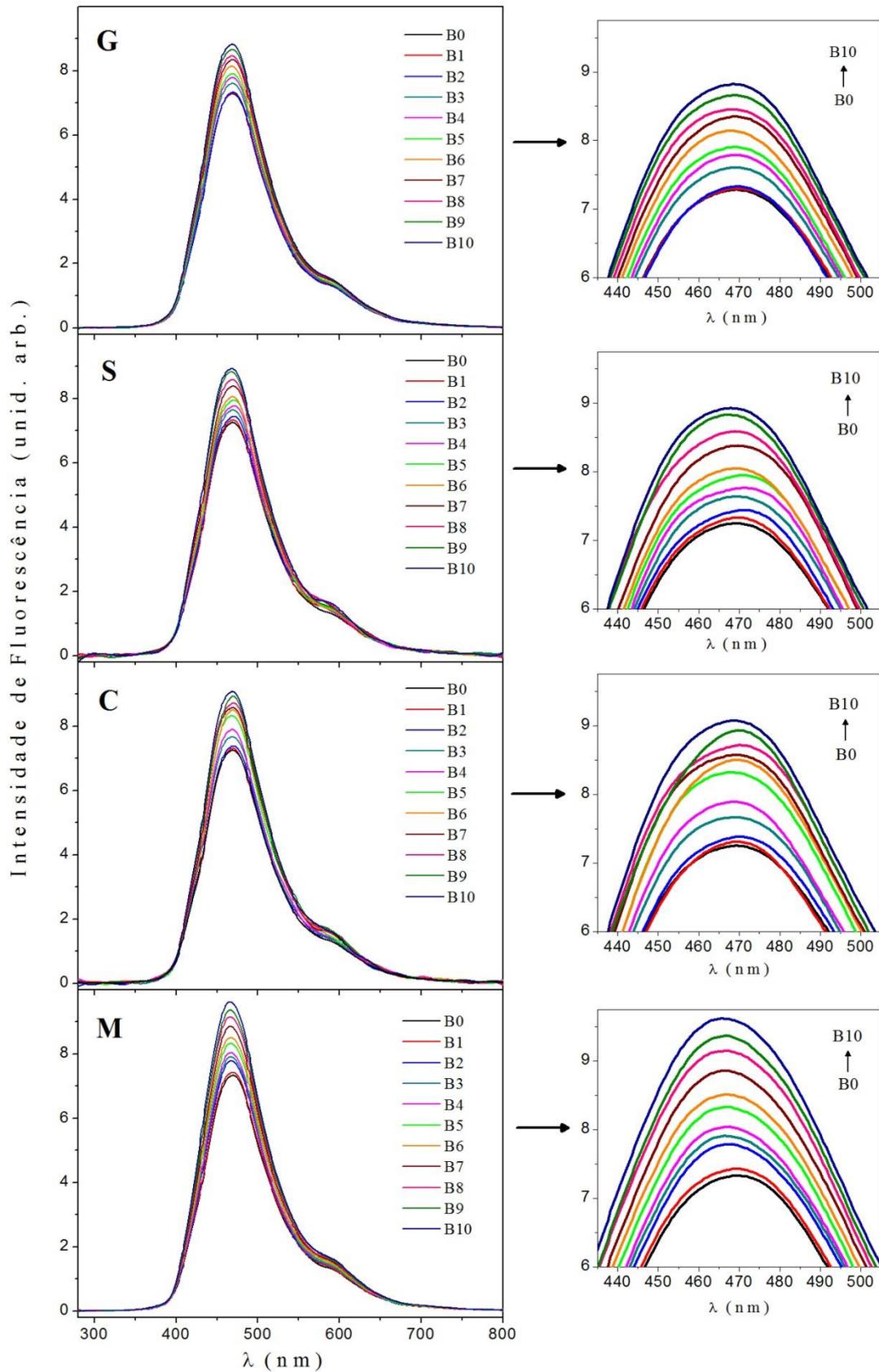
4.2.1 Caracterização óptica por Espectroscopia de Fluorescência Molecular

A caracterização óptica das misturas DB por Fluorescência Molecular foi feita no intuito de confirmar a eficácia no preparo das misturas. A Figura 21 mostra o espectro de fluorescência das misturas DB obtidas pela adição de biodiesel de 0 a 10% em passos de 1%, para as quatro fontes em estudo (girassol, soja, canola e milho), o intervalo medido de comprimentos de onda foi de 280 a 800 nm, com excitação em 260 nm.

Na Figura 21 pode-se observar um aumento na intensidade de emissão fluorescente das misturas, como resultado do aumento no teor de biodiesel na mistura DB, o que pode estar associado à viscosidade da mistura, conforme relatado na referência [10,11]. Vale ressaltar que, como discutido anteriormente, a viscosidade do biodiesel difere a do diesel devido ao perfil estrutural das cadeias carbônicas presentes nos mesmos. Em decorrência de sua composição química, o biodiesel é mais viscoso que o diesel, e neste caso, a viscosidade aumenta em função do teor de biodiesel adicionado a mistura DB.

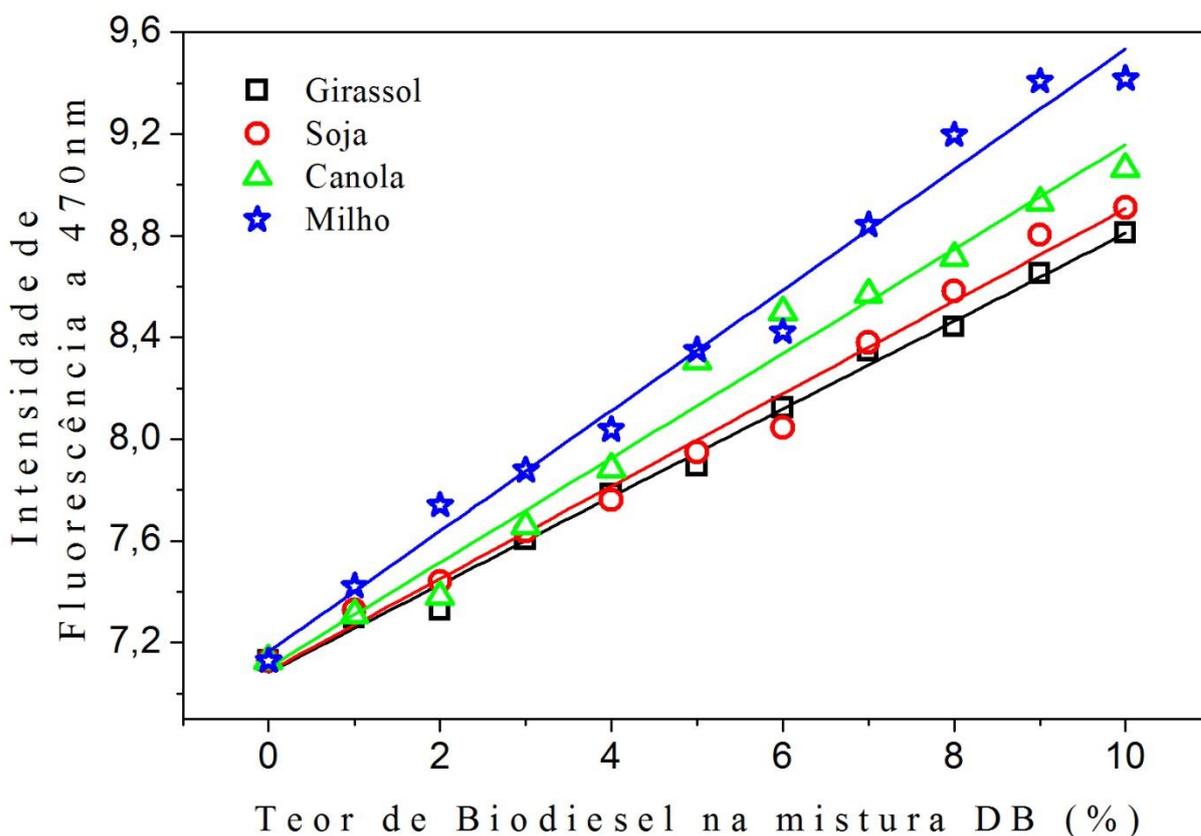
Um aumento da viscosidade da mistura leva a uma redução na frequência de colisão entre as moléculas, aumentando a probabilidade das moléculas no estado excitado retornarem ao estado fundamental via processos radioativos e, assim, aumentando a intensidade de fluorescência da mistura [10,11,79,82]. Em um ambiente altamente viscoso a molécula não apresenta distorções necessárias para produzir um decaimento não radiativo, na forma, por exemplo, de vibrações, logo o decaimento eletrônico se processa de forma radioativa [62,83].

Figura 21 - Espectros de fluorescência obtidos (com excitação em 260 nm) para as misturas DB provenientes da adição dos biodieseis de girassol, soja, canola e milho.



A Figura 22 traz a intensidade de fluorescência em função do teor de biodiesel, mostrando uma apreciável correlação linear. Os valores de R^2 obtidos de ajustes lineares foram de 0,993, 0,989, 0,978, e 0,984 para a mistura DB produzidas com biodiesel de girassol, soja, canola e milho, respectivamente e, por serem próximos a unidade, confirmam esta correlação. Dos mesmos ajustes, foram também determinados os coeficientes angulares (α) dos dados mostrados na Figura 22. Os valores encontrados foram de $0,172 \pm 0,004$, $0,181 \pm 0,006$, $0,205 \pm 0,009$, $0,236 \pm 0,009$ para as misturas provenientes do biodiesel de girassol, soja, canola e milho, respectivamente. Tais valores serão retomados na próxima subseção para fins de comparação sendo então listados na Tabela 5 da mesma. Estes resultados mostram que a resposta de fluorescência da mistura DB também é dependente do óleo vegetal usado na preparação de biodiesel, já que foram observadas algumas variações na fluorescência nas quatro misturas DB. Logo, a viscosidade e a composição química (e concentração dos fluoróforos) estão entre os fatores que determinam o perfil espectral de fluorescência dessas amostras [84].

Figura 22 - Dependência linear entre a intensidade de fluorescência em 470 nm e o teor de biodiesel na mistura DB proveniente do biodiesel de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M), no intervalo de 0 a 10 %.



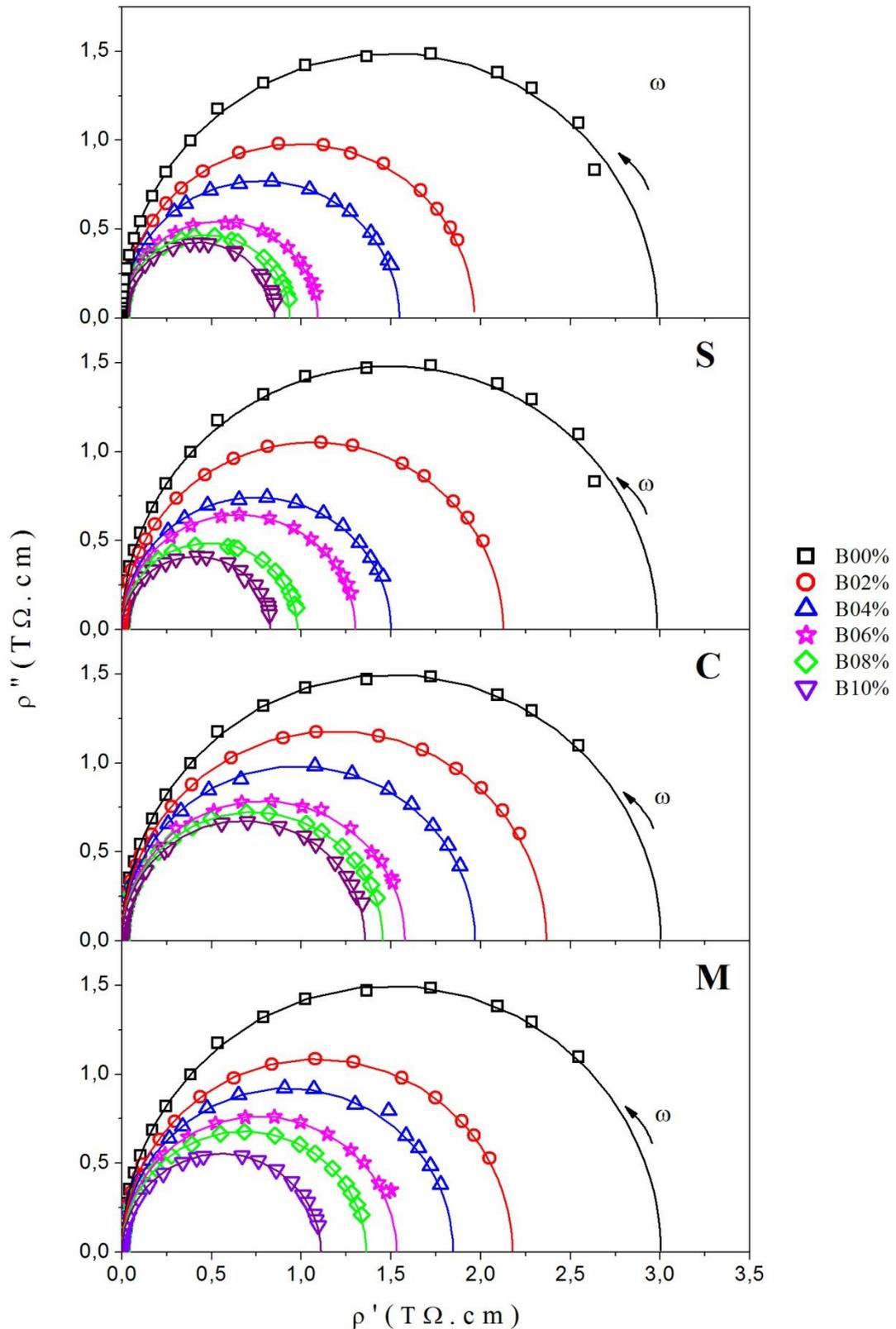
4.2.2 Caracterização elétrica por Espectroscopia de Impedância

A Figura 23 ilustra os espectros de impedância do tipo Debye para as misturas DB de B0 a B10, em passos de 2 %, produzidas a partir do biodiesel de girassol (G), soja (S), canola (C), e milho (M), obtidos a temperatura ambiente, com as respectivas curvas de ajuste.

As análises dos dados de impedância foram feitas considerando o modelo modificado de Debye (Equação 41), pois os valores de n foram próximos a 0,999, evidenciando que as amostras apresentam apenas um pequeno desvio do comportamento ideal, e, desta forma, o modelo citado pode ser aplicado com sucesso na análise das respostas elétricas dessas misturas DB [15].

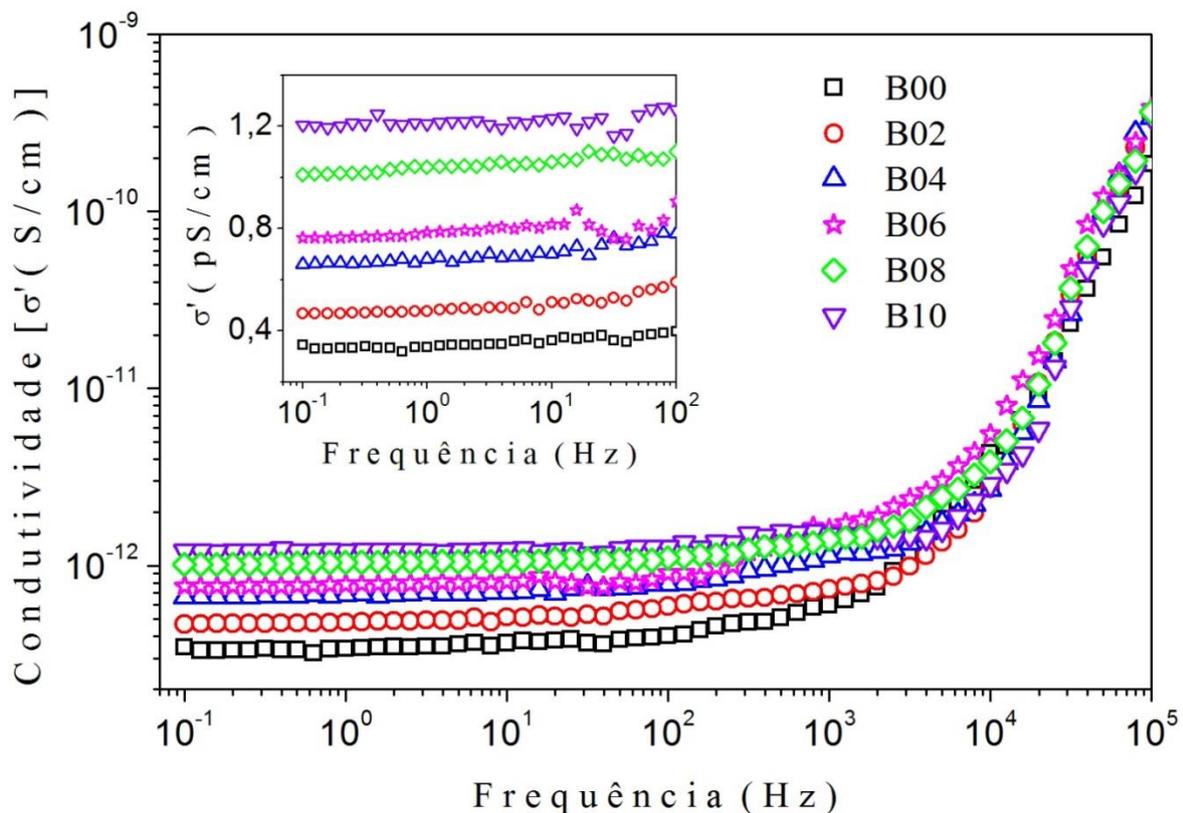
Cada espectro de impedância consiste em um único semicírculo e para todas as misturas estudadas o comportamento geral observado foi o mesmo. A presença de um único semicírculo é um indicativo de que apenas um processo de relaxação está acontecendo na faixa de frequência investigada. Assim, cada espectro mostrado na Figura 23 para as diferentes misturas se apresenta como um semicírculo característico, cujo diâmetro fornece o valor de resistividade (ρ_{DC}) da amostra (no limite de baixas frequências), sendo possível inferir que, a adição de biodiesel aumenta os processos de condução nas misturas DB (o que induz uma diminuição de suas resistividades). Este fato pode estar relacionado ao aumento dos portadores de carga presentes no biodiesel devido à própria composição química dos ácidos graxos (que variam em relação ao tamanho da cadeia carbônica e o grau de insaturação) e, que aumentam com a porcentagem de biodiesel adicionado à mistura DB [15].

Figura 23 - Espectros de impedância, apresentado em termos de resistividade complexa das amostras B00 a B10 variando em 2%, para as misturas DB produzidas com o biodiesel obtido a partir de óleo de girassol (G), soja (S), canola (C) e milho (M). O ajuste (linhas sólidas) foi realizado através de um modelo modificado de Debye usando um resistor em paralelo a um elemento de fase constante ($R \parallel CPE$).



A Figura 24 apresenta o espectro da parte real da condutividade em função da frequência (Equação 18) para as misturas DB produzidas a partir do biodiesel proveniente do óleo de soja, no intervalo de 0 a 10 % em passos de 2 %. Note que a condutividade (σ') afasta-se do comportamento ideal esperado. Ou seja, ao contrário do modelo de Debye, esses resultados mostram que σ' é praticamente constante apenas em baixas frequências, onde processos de condução em corrente contínua (DC) podem ser avaliados, porém para altas frequências, onde predominam processos (AC), os valores tendem a aumentar. Os dados em baixa frequência estão em destaque na inserção da Figura 24 e evidenciam o aumento da condutividade com o teor de biodiesel na mistura DB.

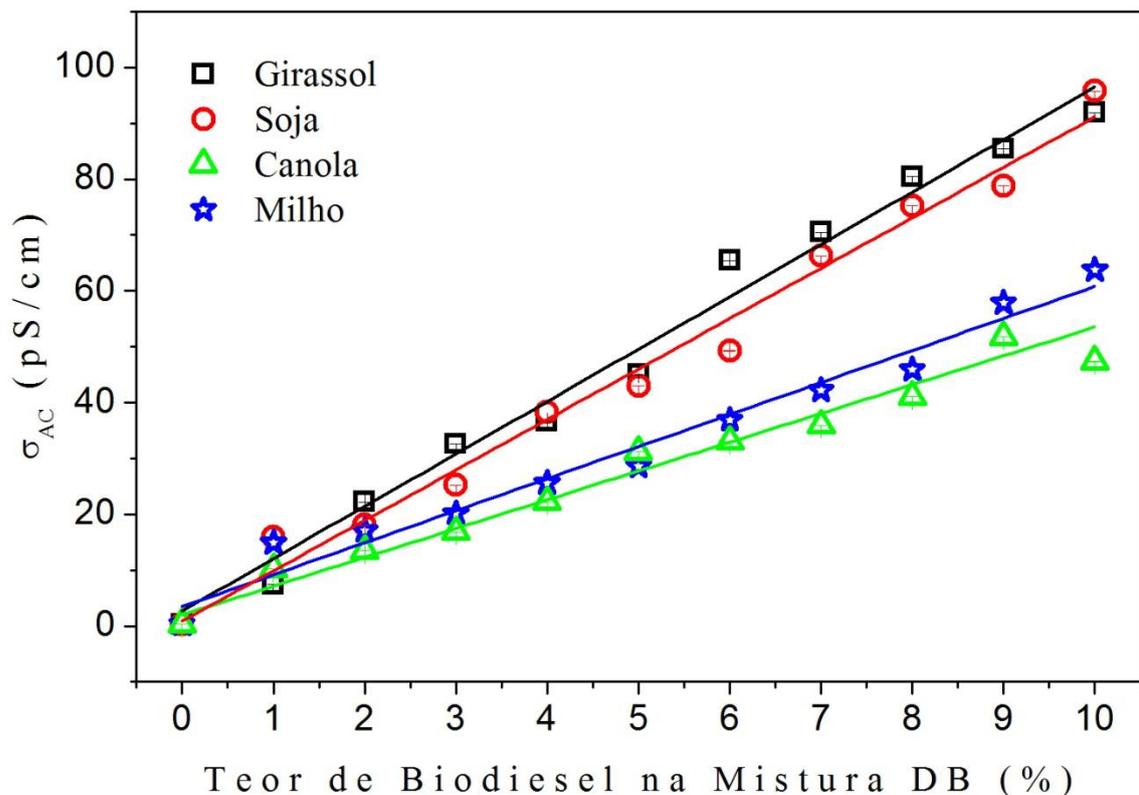
Figura 24 - Espectros de frequência da parte real da condutividade (σ') correspondente à mistura DB produzida com biodiesel proveniente do óleo de soja no intervalo de 0 a 10 % em passos de 2 %.



A Figura 25 apresenta os valores da condutividade AC no limite de baixas frequências em função do teor de biodiesel adicionado na mistura DB, sendo possível observar claramente o aumento da condutividade com o aumento do teor de biodiesel. Os valores dos coeficientes do coeficiente angulares, α , e do coeficiente de correlação, R^2 , obtidos dos ajustes lineares

extraídos da Figura 25 são apresentados na Tabela 5. Nota-se que as amostras DB provenientes das diferentes matérias primas seguem comportamentos ligeiramente distintos, e essas diferenças na condutividade podem surgir devido a pelo menos dois fatores (a viscosidade η e do produto Nq), pois, pela Equação 6, a priori, a condutividade depende no número de portadores de carga (N) da carga (q) e da viscosidade do meio (η), como discutido na Subseção 4.1.3 para os biodieseis puros (B100), na qual foi relatado que viscosidade desempenha um papel crucial influenciando a resistividade (ou condutividade) dos biodieseis produzidos a partir de diferentes matérias-primas. Para as misturas DB é sabido que em baixos teores de biodiesel a viscosidade aumenta com adição de biodiesel na mistura DB, dado que a viscosidade do biodiesel é maior que a do diesel [15]. A viscosidade também varia com a composição química do biodiesel usado no preparo das misturas [19,85].

Figura 25 - Dependência da condutividade elétrica (σ_{AC}) em função do teor de biodiesel adicionado a mistura DB. As linhas contínuas referem-se ao ajuste linear dos dados.



Para o biodiesel puro foi visto na Subseção 4.1.3 que a viscosidade decresce na seguinte ordem dos biodieseis: girassol, soja, canola e milho; e a resistividade elétrica também decresce na mesma ordem dos biodieseis citados, porém esse comportamento não foi observado para as misturas DB produzidas com os respectivos biodieseis. Isto indica que a viscosidade, neste caso, não é um fator determinante para a condutividade das misturas, talvez por se tratar de uma quantidade muito pequena de biodiesel adicionada ao diesel, pois, sabe-se que a influência da viscosidade nos valores de condutividade é mais evidente quando a análise é feita até teores maiores de biodiesel (como no intervalo de 0 a 100 % de biodiesel adicionado a mistura DB, dados não apresentados).

Veja que através da Equação 6 ($\sigma \propto Nq/\eta$) é possível observar que a viscosidade é inversamente proporcional a condutividade, e para as misturas DB fica claro que a influência maior não é da viscosidade, isso sugere que outro fator estaria exercendo maior importância sobre a condutividade das misturas, logo, pode-se deduzir que outros componentes da Equação 6, ou seja, Nq exercem maior influência na condutividade dessas misturas.

Portanto, um segundo fator que pode estar exercendo influência sobre a condutividade das diferentes misturas é a acidez dos ácidos graxos que originam os ésteres metílicos, pois esta também varia com o comprimento da cadeia e com o número de insaturações. É sabido que a adição de carbonos na cadeia carbônica dos ácidos graxos diminui sua polaridade e, conseqüentemente, o efeito de ressonância, aumentando o efeito indutivo, implicando na diminuição da acidez. Já o aumento do número de insaturações na cadeia carbônica elava a polaridade, enfraquecem as ligações químicas, favorecendo a ressonância e como conseqüência aumenta a acidez [23].

É possível observar, a partir da Figura 25 que a mistura DB feita com biodiesel proveniente do óleo de girassol foi a que revelou o maior coeficiente angular e, conseqüentemente, a maior condutividade; por outro lado, a mistura DB feita com biodiesel de canola teve o menor coeficiente angular como conseqüência de sua menor condutividade. De forma paralela e interessante é possível através dos dados de literatura (veja na Tabela 2) que o óleo de girassol é composto por cerca de 71,4 % de ácido linoleico (18:2), o qual contém uma cadeia carbônica composta por 18 carbonos e duas insaturações; já o óleo de canola tem como constituinte majoritário o ácido erúico (50,9 %), o qual tem 22 carbonos e uma insaturação (22:1). A princípio, isso confere, ao óleo de girassol uma maior acidez, já que o ácido linoleico possui quatro carbonos a menos que o ácido erúico. Por outro lado, o óleo de canola deve apresentar menor acidez uma vez que esta além de diminuir com o acréscimo de carbonos também diminui com o número de insaturações [3,23].

Avaliando todos estes resultados, pode-se inferir que, pelo menos no intervalo estudado (de 0 a 10 %), a condutividade é mais influenciada pela acidez do que pela viscosidade, com condutividade e acidez sendo relacionadas pelo produto do número de portadores de carga e a carga do mesmo, Nq .

É importante mencionar a diferença das ordens de grandeza para a condutividade (ou resistividade) e a viscosidade estudada neste trabalho. Pois, analisando o B0 constituído de diesel puro e B100 que é o biodiesel, nota-se uma variação de cerca de três ordens de grandeza para a resistividade, que para o B100 está em torno de $8.10^9 \Omega.cm$ e a do B0 em torno de $3.10^{12} \Omega.cm$. Esta variação não é evidente quando tratamos da viscosidade, que é de aproximadamente 3,2 para o diesel puro, B0, e entre 6,3 a 5,4 para o B100, que apesar de ser diferente trata-se da mesma ordem de grandeza. Assim, a propriedade de resistividade ou condutividade mostra-se mais sensível a variações do biodiesel podendo ser utilizada para determinar variações nas misturas DB.

4.2.3 Caracterização elétrica por Condutividade DC

Como a condutividade elétrica (ou resistividade) é uma característica intrínseca do material, neste trabalho foi proposta a aplicação da técnica de Condutividade DC para avaliar o teor de biodiesel nas misturas DB, pois, trata-se de uma técnica de metodologia simples, que não necessita de um grau elevado de sofisticação instrumental, e pode ser montada com dispositivos de baixo custo quando comparado à técnica de EI.

A Figura 26 apresenta o gráfico de condutividade DC das misturas DB, sendo possível observar que a condutividade aumenta linearmente com o teor de biodiesel adicionado a mistura e, como esperado, a mesma apresentou comportamento semelhante ao observado para a condutividade AC. Esta semelhança é confirmada através da comparação direta dos coeficientes angulares das curvas (ver Tabela 5), os quais são bastante próximos aos obtidos por EI para as misturas DB produzidas a partir do óleo de girassol, soja, canola, e milho. Por essa razão, são válidas todas as considerações da subseção anterior sobre o comportamento das misturas DB em termos de condutividade, viscosidade e acidez.

O comportamento elétrico global de muitos sistemas físicos e químicos é ditado por uma série de processos que possuem respostas distintas para qualquer tipo de excitação sofrida pelo sistema e a Espectroscopia de Impedância é a ferramenta mais eficaz para identificação desses processos. Por outro lado, nossos resultados mostram que a condutividade (ou resistividade) do material tem uma resposta significativamente mais

sensível em comparação, por exemplo, com a constante dielétrica. Quando ocorrem mudanças composicionais nas misturas estudadas, a técnica de Condutividade DC torna-se, de fato, uma boa opção para a quantificação do teor de biodiesel em misturas DB.

Figura 26 - Gráfico da dependência da condutividade DC (σ_{DC}) em função do teor de biodiesel na mistura DB.

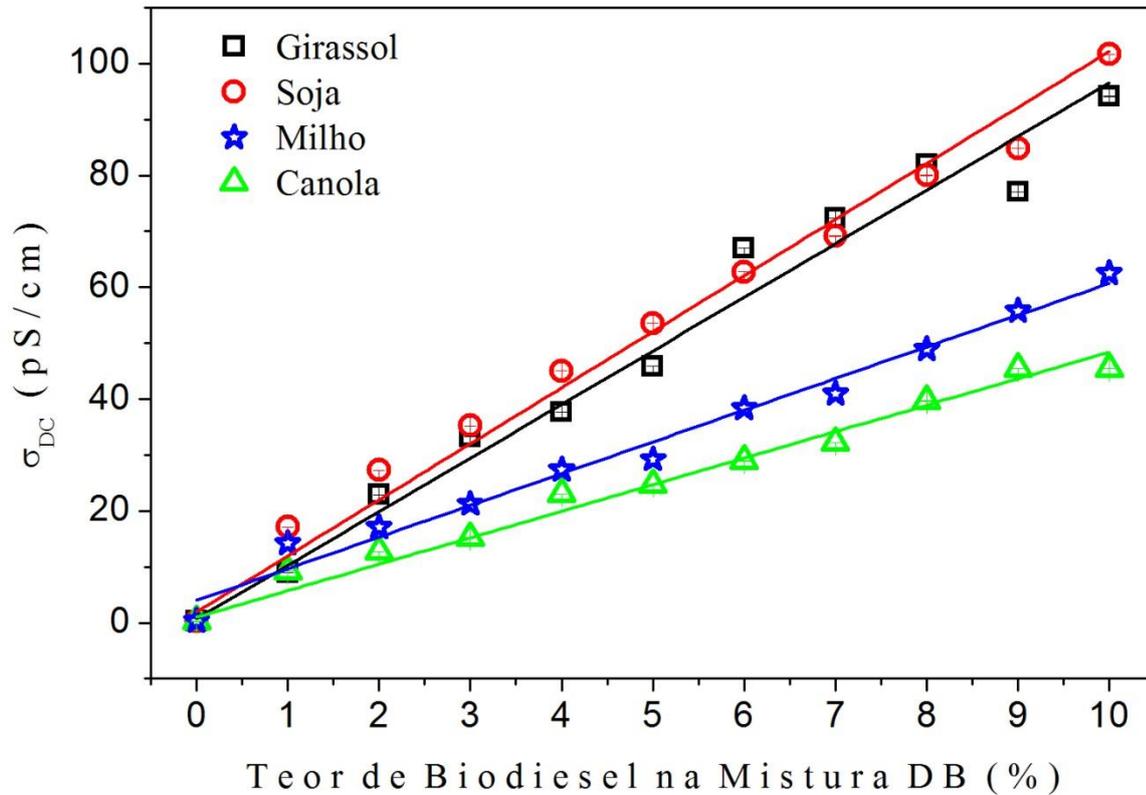


Tabela 5 - Valores de coeficientes angulares (α) obtidos dos ajustes lineares da intensidade de fluorescência em 470 nm, da Condutividade AC e da Condutividade DC, sendo R^2 o fator de qualidade do ajuste linear.

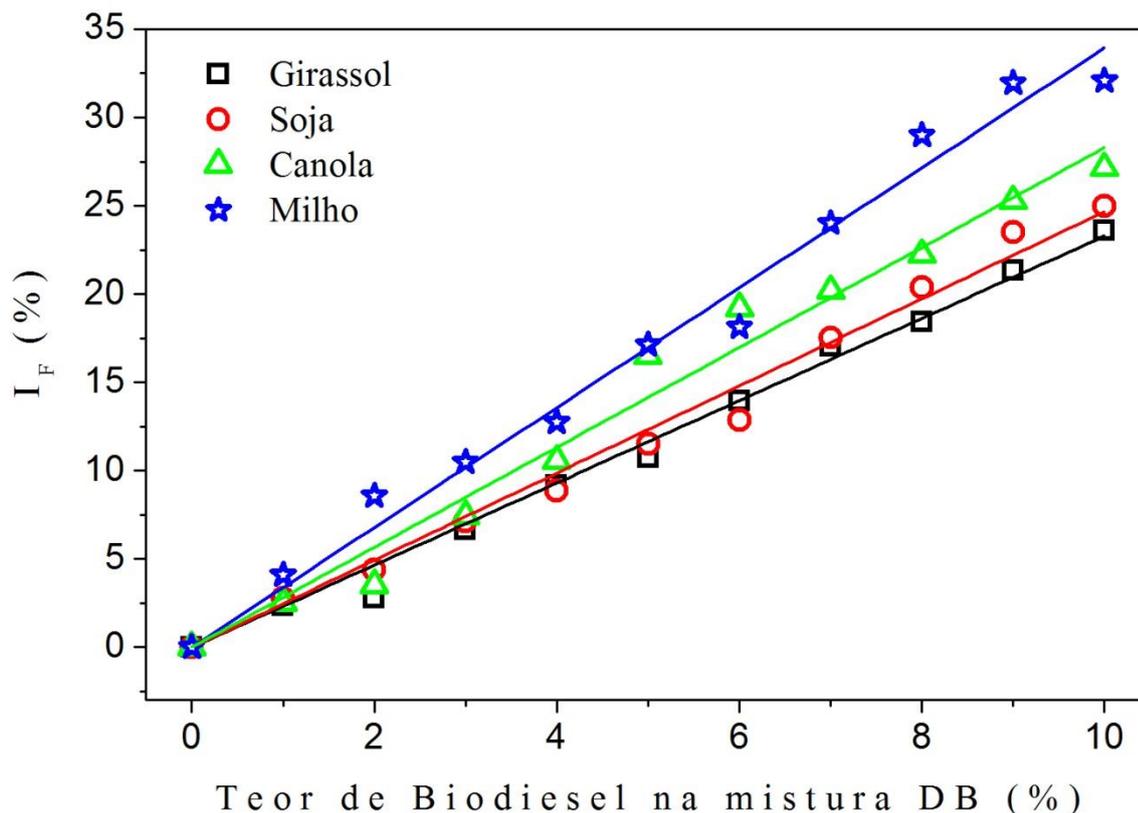
| | α_F | R^2 | α_{AC} ($\times 10^{-12}$) | R^2 | α_{DC} ($\times 10^{-12}$) | R^2 |
|----------|------------|-------|--|-------|--|-------|
| G | 0,17 | 0,993 | 9,3 | 0,991 | 9,7 | 0,990 |
| S | 0,18 | 0,989 | 9,0 | 0,984 | 10,0 | 0,920 |
| C | 0,21 | 0,978 | 5,1 | 0,974 | 4,7 | 0,976 |
| M | 0,24 | 0,984 | 5,7 | 0,972 | 5,7 | 0,973 |

4.2.4 Fator de Intensificação (I) pra as misturas DB de B0 a B10

A partir dos dados de fluorescência reportados neste trabalho, foi possível obter o *Fator de Intensificação de Fluorescência* (I_F), calculado a partir da Equação 44, com $I_0 = 7,129$. O comportamento de I_F em função do teor de biodiesel nas misturas DB é mostrado na Figura 27.

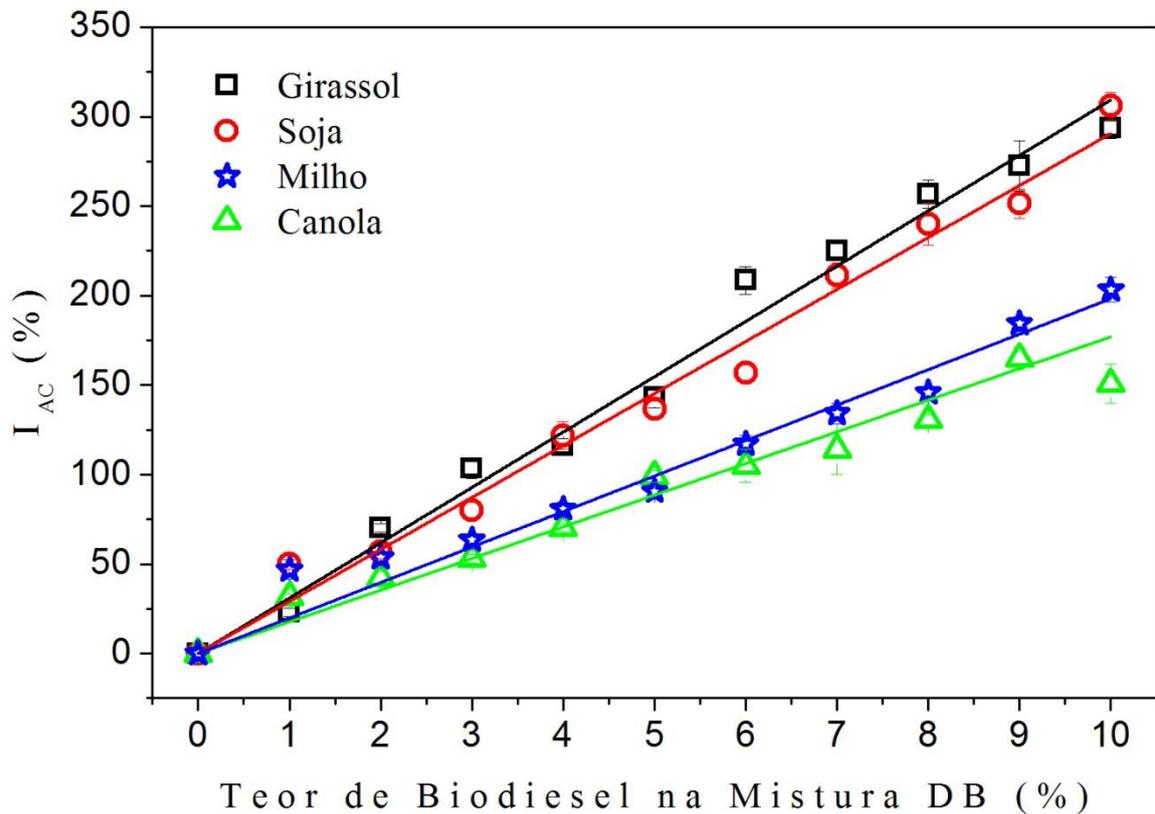
Na literatura [10,11], é avaliado um fator de intensificação que relaciona a intensidade de fluorescência, no primeiro trabalho a 405nm para as misturas DB preparadas a partir do biodiesel de soja, e no segundo a 470 nm para misturas DB produzidas com biodiesel proveniente de quatro fontes oleaginosas distintas, são elas: girassol, soja, canola e milho. Ambos trabalhos, calculam o fator de intensificação da fluorescência em comparação com a intensidade obtida neste mesmo comprimento de onda para o diesel puro, atestando a sensibilidade da técnica de Espectroscopia de Fluorescência na quantificação do teor de biodiesel em misturas DB, independente da matéria-prima utilizada para o preparo da mistura [11]. Nesses trabalhos [10,11] são relatados intensificações que podem chegar até 33 % para a excitação em 405 nm [10], e de até 20 % para os amostras de biodieseis similares as que são aqui analisadas [11]. O mais interessante, é que a intensificação obtida para a fluorescência, foi de até 135 vezes maior do que a obtida através da técnica de FT-IR (que é a técnica padrão para este tipo de análise), o que indica que a Espectroscopia de Fluorescência pode ser muito mais sensível para detectar o teor de biodiesel na mistura DB na faixa de concentração entre 0 e 10 %. Os resultados aqui apresentados (Figura 27) revelam intensificações máximas no intervalo de 22 a 32 % para a mistura DB produzida a partir dos quatro biodieseis preparados. Vale ressaltar que os valores de I_F estão relativamente próximos aos valores já reportados na literatura [10,11], e pequenas diferenças podem estar relacionadas ao próprio método de preparação do biodiesel (catalisador, solventes, etc.), e sobre tudo a origem dos precursores (óleos vegetais e o diesel de petróleo).

Figura 27 - Dependência do *Fator de Intensificação de Fluorescência*, I_F , em função do teor de biodiesel na mistura DB.



Na Subseção 3.6.3, foi definido, para fins de comparação um fator de intensificação, para a condutividade (Equações 42 e 43). O parâmetro I_{AC} , calculado a partir dos valores de condutividade elétrica obtida dos dados de Impedância, com $I_{AC0} = 0,312$ pS/cm, indica a variação relativa da intensidade de condutividade elétrica em relação à condutividade do diesel puro (B0). A Figura 28 mostra o comportamento de I_{AC} para as distintas misturas DB, e grosso modo, pode-se observar um aumento linear da intensificação com o teor de biodiesel no intervalo avaliado. Os valores do coeficiente angular obtidos a partir do ajuste linear foram de $(30,9 \pm 0,7)$, $(29,1 \pm 0,9)$, $(19,8 \pm 0,6)$ e $(17,7 \pm 0,8)$ para os biodieseis de girassol, soja, canola e milho respectivamente.

Figura 28 - Dependência do *Fator de Intensificação*, (I_{AC}), em função do teor de biodiesel na mistura DB.



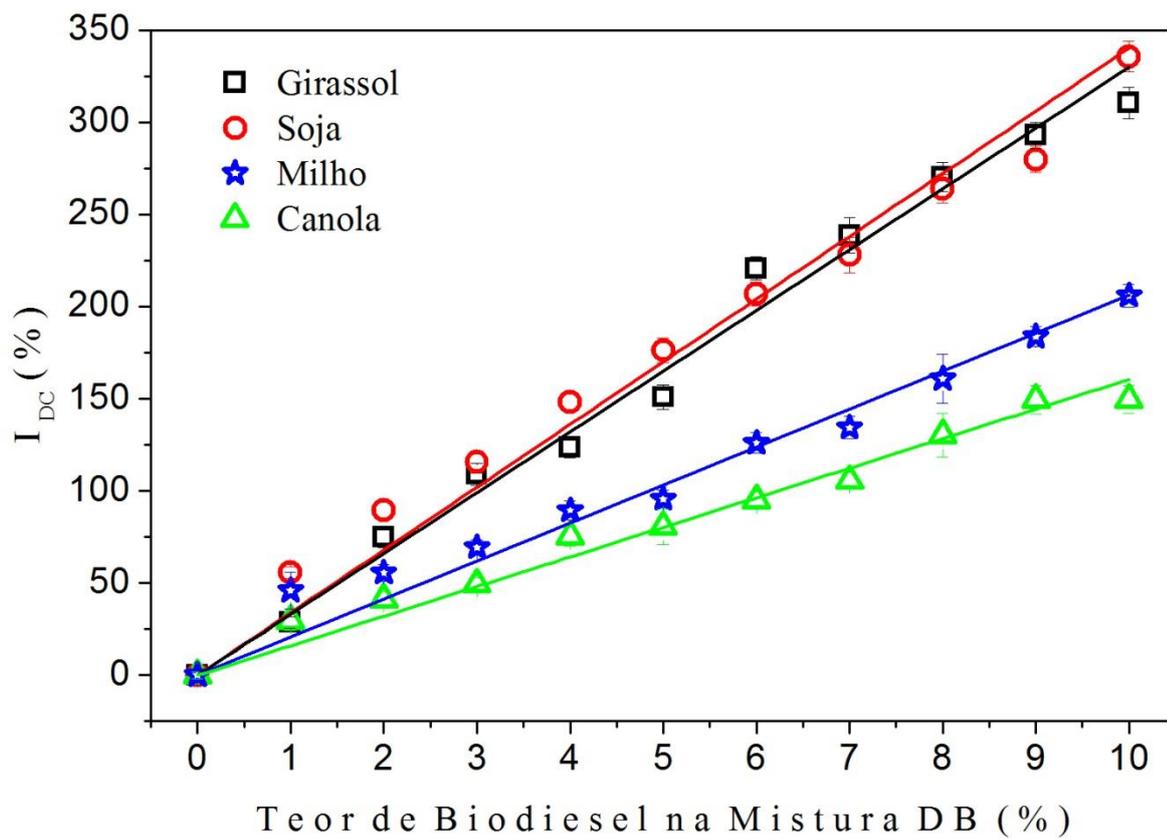
Neste ponto é importante mencionar que I_{AC} chega a valores tão altos quanto 300 %, como é o caso das misturas DB preparadas com biodiesel de soja e girassol, que comparados aos valores de I_F , são pelo menos uma ordem de grandeza maior, evidenciando uma maior sensibilidade da condutividade a variações composicionais das misturas DB.

Na literatura, encontram-se poucos trabalhos que usam a condutividade (ou resistividade), para a caracterização ou quantificação de biodiesel e suas misturas [15]. O que tem sido reportado são estudos que usam propriedades dielétricas baseadas na constante dielétrica (como módulo elétrico) para a caracterização de óleos e biodiesel [15,53,54,86]. No trabalho de Gonzáles Prieto et al [54] são reportados valores de κ entre 2,2 e 3,3 para a variação de B0 a B100. Quando se avalia κ no intervalo de B0 a B10, este valor ficaria entre 2,2 e 2,31, sendo possível estimar uma diferença de apenas 5 % para a intensificação da constante dielétrica. Para obter uma comparação com esses dados da literatura, a constante dielétrica (κ) das misturas DB utilizadas neste trabalho foram calculadas a partir dos dados de impedância e os valores obtidos permaneceram no intervalo de 1,94 a 2,07 os quais são bastante próximos aos valores já reportados na literatura [15,54]. Neste caso, uma

intensificação da constante dielétrica, I_K , seria de aproximadamente 7 %, ou seja, um valor muito menor quando comparado a I_{AC} .

Sabendo da correlação entre a condutividade elétrica e o teor de biodiesel nas misturas DB e que é reprodutível usando a técnica DC, para fins de comparação, os dados de σ_{DC} também foram expressos em termos do *Fator de Intensificação*, I_{DC} , com $\sigma_{DC0} = 0,302$ pS/cm. Os resultados desta conversão estão ilustrados na Figura 29.

Figura 29 - Dependência do *Fator de Intensificação de Condutividade DC*, (I_{DC}), em função do teor de biodiesel na mistura DB.



Novamente como esperado, o comportamento observado é semelhante ao obtido para a condutividade AC, o que pode ser verificado pelos coeficientes angulares obtidos das retas correspondentes às misturas produzidas a partir do biodiesel de girassol ($33,7 \pm 0,8$), soja ($34,0 \pm 0,8$), canola ($20,6 \pm 0,6$) e milho ($16,0 \pm 0,6$). Este resultado mostra que a caracterização em termos da Condutividade DC também pode ser uma importante ferramenta para o estudo dessas misturas com resultados similares aos obtidos através das medidas de EI (em correntes alternadas).

A Condutividade elétrica apresenta uma sensibilidade muito maior na mesma faixa de composição até 10 % v/v de biodiesel comparado a Fluorescência e poderia ser utilizada, a princípio, na detecção de teores de biodiesel menores que 1 %. A Tabela 6 apresenta a intensificação I_F , I_{AC} e I_{DC} , obtida para as misturas B10, de modo a facilitar a comparação da variação de I em função das diferentes matérias-primas e em relação a cada técnica estudada.

Assim, considerando os fatores preço e portabilidade como itens essenciais na construção de sensores, a técnica baseada na condutividade elétrica DC pode ser bastante vantajosa, pois tem uma montagem menos complexa e de menor custo em relação à EI, podendo ser realizada com dispositivos pequenos e portáteis baseados em circuitos eletrônicos simples [62,53], e apresenta intensificações maiores comparadas as obtidas das propriedades de absorção no infravermelho, fluorescência e constante dielétrica.

Tabela 6 - Valores do *Fator de Intensificação de Fluorescência* (I_F), de *condutividade AC* (I_{AC}) e de *condutividade DC* para a mistura B10.

| | I_F (%) | I_{AC} (%) | I_{DC} (%) |
|----------|-----------|--------------|--------------|
| G | 23 | 309 | 319 |
| S | 24 | 290 | 324 |
| M | 33 | 198 | 205 |
| C | 28 | 176 | 160 |

CAPÍTULO 5
CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram a existência de uma forte correlação entre certas propriedades elétricas e a viscosidade, revelando que EI pode de fato ser aplicado para detectar biocombustíveis provenientes de diferentes matérias-primas, com grande potencial para avaliar também a conversão de qualquer óleo vegetal no seu biodiesel.

A caracterização elétrica permitiu um avanço na compreensão das propriedades das misturas DB em função de sua composição, dependendo da origem da matéria-prima para a produção do biodiesel. Foi possível observar uma diminuição da resistividade com o teor de biodiesel (entre 0 e 10 % v/v) nas misturas DB. A resistividade ou condutividade varia com a matéria-prima utilizada no preparo do biodiesel que compõe as diferentes misturas, que pode estar relacionado a mudanças de viscosidade. No entanto, este trabalho indica que no intervalo de teores de biodiesel estudado a maior influência na condutividade elétrica ou resistividade das misturas DB é da acidez dos ácidos graxos que constituem os óleos utilizados para produzir o biodiesel. A partir dos valores de condutividade elétrica das misturas DB obtidas pela EI e pela Condutividade DC foi calculado um *fator de intensificação*, I_{AC} e I_{DC} , os quais chegaram a valores próximos de 300 %, indicando que este método é mais sensível do que a outros métodos já reportados na literatura como a intensificação da fluorescência e da constante dielétrica. Por fim, a técnica de Condutividade DC demonstra ser uma ótima alternativa no processo de quantificação do teor de biodiesel em misturas DB (no intervalo de 0 a 10 %), pois foi possível obter resultados semelhantes aos obtidos por EI, com a vantagem de ser muito menos sofisticada, e, portanto de menor custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RIZWANUL FATTAH, I. M.; MASJUKI, H. H.; LIAQUAT, A. M.; RAHIZAR RAML.; 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
- [2] VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, v.89, p.1-9, 2010.
- [3] KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. Edgard Blucher, São Paulo, 2006.
- [4] NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. The Utilization of Used Frying Oil for the Production of Biodiesel. **Química Nova**, v.23, p. 531-537, 2000.
- [5] XUEA, J.; GRIFT, T.E.; HANSENA, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15 p. 1098-1116, 2011.
- [6] HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16 p. 143-169, 2012.
- [7] MME, Ministério de Minas e Energia. 2005. Lei no 11097, e do Conselho Nacional de Política Energética, Resolução 6. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/legislacao/Leis/Lei_no_11.097-2005.pdf. Acesso em: 12 de jul. de 2013.
- [8] 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)
- [9] European Standard EN 14078: Liquid petroleum products – Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectroscopy method, 2009.
- [10] 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. **J Fluoresc**, v. 21, p. 1027-1031, 2011.
- [11] CAIRES, A. R. L.; LIMA, V. S.; OLIVEIRA, S. L. Quantification of biodiesel content in diesel/biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock. **Renewable Energy**, v. 46 p. 137-140, 2012.

- [12] ZAWADZKI, A.; SHRESTHA, D. S.; He, B. Biodiesel blend level detection using ultraviolet absorption spectra. **Transactions of the ASABE**, v. 50, p. 1349–1353, 2007.
- [13] FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by lc. **Chromatographia**, v. 62, p. 115-119, 2005.
- [14] FARIA, R. C. M.; REZENDE, M. J. C.; REZENDE, C. M.; PINTO, A. C. Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massa. **Química Nova**, v. 30 p. 1900-1905, 2007.
- [15] 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.
- [16] MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy**. Annals of Biomedical Engineering, v. 20 p. 289-305, 1992.
- [17] DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35 p. 4661-4670, 2007.
- [18] SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 7ª Edição, 2001.
- [19] SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable-oils - status and opportunities. **Biomass Bioenergy**, v. 4, p. 227-242, 1993.
- [20] MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70 p. 1-15, 1999.
- [21] SCHUCHARDDT. U.; SERCHEL. R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Bras. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
- [22] AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 233-271, 2007.
- [23] CÉSAR. S.; BATALHA. M. O. Biodiesel no Brasil: história e políticas relevantes. **Journal of Agricultural Research**, v. 5, p. 1147-1153, 2010.
- [24]. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Edição Revisada e Atualizada, Brasília, DF. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos 2010. 438p. Disponível em: http://www.cgee.org.br/publicacoes/quimica_verde.php . Acesso em: 27 de fev. de 2014.

- [25] MME, Ministério de Minas e Energia. 2005. Lei nº 11097, e do Conselho Nacional de Política Energética, Resolução 6. Disponível em:
http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/legislacao/Leis/Lei_no_11.097-2005.pdf. Acesso em: 12 de jul. de 2013.
- [26] SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Biodiesel**. Disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf. Acesso em: 19 de junho 2013.
- [27] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em:
<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em Abril de 2012.
- [28] ABBASZAADEH, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138-148, 2012.
- [29] GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. v. 86, p. 1097-1107, 2005.
- [30] RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, São Paulo, v. 31, p. 28-37, 2003.
- [31] AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 233-271, 2007.
- [32] SILVEIRA, L. G. D. **Aplicação de espectroscopia de impedância no estudo de blendas de biodiesel/diesel**. Maringá - PR, Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá- UEM, 2010. Dissertação de Mestrado. 124p.
- [33] SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. R. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 9, p. 199-210, 1998.
- [34] BRYAN, R. MOSER. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant**, v. 45, p. 226 266, 2009.
- [35] OLIVEIRA LIMA, J. R. et. al. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Quim. Nova**, v. 30, 600-603, 2007.
- [36] SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of diferent sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200-216, 2010.

- [37] TEIXEIRA, L. C.; **Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 18-27, 2005.
- [38] ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal de biodiesel, Junho 2013. Disponível em: <http://ubrabio.com.br/sites/1800/1891/PDFs/InformacaodoSetor/BolBiodieselANPJun2013.pdf> . Acesso em 12 de dezembro de 2013.
- [39] BALAT, H.; BALAT, M. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2727-2741, 2008.
- [40] KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, p. 1059-1065, 2005.
- [41] KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. **Fuel**, v. 86, p. 2560-2567, 2007.
- [42] BORGES, M. E.; DIAZ, L.; GAVIN, J.; BRITO, A. Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements. **Fuel Process Technol**, v. 92, p. 597-599, 2011.
- [43] DE FILIPPIS, P.; GIAVARINI, C.; SCARSELLA, M.; SORRENTINO, M.; Transesterification processes for vegetable oils: a simple control method of methyl ester content. **J Am Oil Chem Soc**, v. 71, p. 1399-1404, 1995.
- [44] ASTM standard D6751. Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. ASTM, West Conshohocken, PA.
- [45] EN14214. Automotive fuels—fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines—requirements and test methods. Berlin, Germany: Beuth-Verlag.
- [46] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; Da CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química nova**, v. 32 p. 1596-1608, 2009.
- [47] Ministério de Minas e Energia (MME). Boletim mensal dos combustíveis renováveis, 50. Disponível em: <http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/Biocomustibles/Boletin/BoletimDCR068-setembro2013.pdf>. Último acesso em 11/02/2014

- [48] REDDY, C. M.; DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C.A.; PEACOCK, E. E.; XU, L.; AREY, J. S. Determination of biodiesel blending percentages using natural abundance radiocarbon analysis: testing the accuracy of retail biodiesel blends. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 2476-2482, 2008.
- [49] BIROVA, A.; SVAJDLENKA, E.; CVENGROS, J.; DOSTALIKOVA, V. Determination of the mass fraction of methyl esters in mixed fuels. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, p. 271–277, 2002.
- [50] SASTRY, G. S. R.; KRISHNA.; MURTHY, A. S. R.; PRASAD, P. R.; BHUVANESWARI, K.; RAVI, P. V. Identification and determination of bio-diesel in diesel. **Energy Source**, v. 28, p. 1337-1342, 2006.
- [51] PIMENTEL, M.F. et al. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 201–6, 2006.
- [52] MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIAO, L. M.; FERREIRA, A. G. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ¹H NMR. **Fuel**, v. 88 p. 691-696, 2009.
- [53] KOEHLER, C.; SEITZ, M.; HIRTHE, R.; WOOTON, D. Inventors. Paradigm Sensors, LLC, assignee. Impedance Spectroscopy (IS) methods and systems for characterizing fuel. **United States patent US20080167823**; 2008.
- [54] GONZÁLEZ PRIETO, L. E.; SORICETTI, 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.
- [55] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Quim. Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.
- [56] DE SOUZA, J. E. **Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B2O3-PbO-PbF2 abaixo da temperatura de transição vítrea**. São Carlos - SP, Instituto de Física de São Carlos, Tese de Doutorado 2010, 166 p.
- [57] ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Tradução de D. W. Scott e C. Massart. Cambridge: University Press, 1991. 505 p.
- [58] VARSHNEYA, A.K.; **Fundamentals of inorganic glasses**. 2 ed. Sheffield: Society of Glass Technology; 2006. 565p.
- [59] HARRIS, A.; ANDERSON, J.; CONRAD, J. M; et al. Internal Characterization of Alkaline Batteries Using Impedance Spectroscopy for Parameter Identification. **Conferência Proceedings of IEEE Southeastcon**, Local: IEEE Jacksonville Sect, Jacksonville, FL, p 04-07, 2013.

[60] WAGNER, N.; FRIEDRICH, K. A. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Fuel Cell Characterization: PEFC and Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution. **Fuel Cells**, v. 9 p. 237-246, 2009.

[61] MARECI, D.; RUSU, I.; CHELARIU, R.; et al. Application of Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy to the Evaluation of the Corrosion Resistance of a Historic Bronze Object in Artificial Acid Rainwater. **European Journal of Science and Theology**, v. 9, p. 189-199, 2013.

[62] GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F. et al. An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis. **Journal of Chemical Education**, v. 80, p. 1062-1073, 2003.

[63] MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy emphasizing solid material and systems**. Wiley Interscience, New York, 1987.

[64] Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials, Nota de aplicação, Disponível em: <http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/11949698.PDF>, acesso em 30 de janeiro de 2014.

[65] SHAYEGANI, A. A.; BORSI, H.; GOCKENBACH, E.; MOHSENI, H. Application of low frequency dielectric spectroscopy to estimate condition of mineral oil, **IEEE International Conference on**, 2005, p. 285-288.

[66] GROVE, T. T.; MASTERS, M. F.; MIERS, R. E. Determining dielectric constants using a parallel plate capacitor, **Am. J. Phys.**, v.73, p. 52-56, 2005.

[67] MAEX, K.; BAKLANOV, M. R.; SHAMIRYAN, D.; LACOPI, F.; BRONGERSMA, S. H. Low dielectric constant materials for microelectronics. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 8973-8841, 2003.

[68] SOUZA, J. E. **Estudo das propriedades elétricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo pela técnica de Espectroscopia de impedância**. São Carlos – SP, Instituto de Física de São Carlos, Dissertação de Mestrado, 2005, 91p.

[69] COGGER, N.D.; EVANS, N.J. **An introduction to electrochemical impedance measurement**. Technote nº.6. Disponível em: <http://www.korozja.pl/html/eis/technote06.pdf> Acesso em: 13 de junho de 2013.

[70] GUSSO, C. **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}**. Curitiba – PR, Pós graduação em Engenharia – UFPR, Dissertação de mestrado, 2008, 90p.

[71] MAKOSZ, J. J.; URBANOWICZ, P. Relaxation and resonance absorption in dielectrics, **Z. Naturforsch.** v. 57, p.119-125, 2002.

[72] SMYTH, C. P. **Dielectric behavior and structure: Dielectric Constant and loss, dipole moment and molecular structure**. Princeton University, v. 2, 1955. 441p.

[73] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications** (2nd ed.) John Wiley & Sons, Nova Jersey, 2005.

[74] ELIXIR W.; BARRERA. I.; FERNANDEZ. O.; Vera, E.; ORTIZ, C. A. Simulación de funciones de transferencia para espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). **Revista Colombiana de Física**, v. 38, p. 1331-1334, 2006.

[75] JOHSON, D. ZView: Versão 3.2. Scribner Associates, Inc, Southern Pines, 2009.

[76] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.; MORRIL, T. C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan. 387 p, 1994.

[77] DA SILVA, M. V. C.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H.; SIMIONATTO, E.; FIGUEIREDO, M. S. Identification of adulterant and alcohol route in biodiesel using mid-infrared absorption spectroscopy. **Independent J. of management & production (IJM&P)**, v. 5, 264-274, 2014.

[78] ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, v.63 p, 1021–1025, 2004.

[79] KULKARNI, B.M.; PULJAR, B.G.; SHANMUKHAPPA, S. Investigation of acid oil as a source of biodiesel. **Indian J. Chem. Technol**, v. 15 p. 467-471, 2008.

[80] PONTES, A. S. G. C.; DOS SANTOS, I. M. G.; FILHO, J. R. C.; DE SOUZA, A. G. Influência da temperatura nas propriedades das blendas diesel/biodiesel de óleo de peixe. **IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas**, João Pessoa – PB, p. 122, 2010,.

[81] TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, p. 1511-1513, 1999.

[82] 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. 63, p. 388-391, 2014.

[83] AKERS, W.; HAIDEKKER, M. A. A Molecular Rotor as Viscosity Sensor in Aqueous Colloid Solutions. **Trans ASME**, v. 126 p. 340-345, 2004.

[84] 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**. Dourados - Ms, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UFGD, Dissertação de Mestrado, 2010, 87p.

[85] 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.

[86] PÉREZ, A. T.; HADFIELD, M. Low-cost oil quality sensor based on changes in complex permittivity. **Sensors**, v. 11, p. 10675-10690, 2011.

ANEXO A: Artigo referente ao trabalho de mestrado

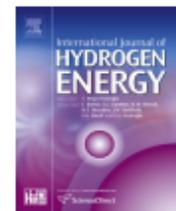
INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 38 (2013) 9355–9359



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Short Communication

Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy



Jean-Claude M'Peko^{a,*}, Diany L.S. Reis^b, José E. De Souza^b,
Anderson R.L. Caires^b

^a Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal: 369, CEP: 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

^b Grupo de Óptica Aplicada, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Caixa Postal: 364, CEP: 79804-970 Dourados, MS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2013

Received in revised form

14 May 2013

Accepted 16 May 2013

Available online 17 June 2013

Keywords:

Biodiesel

Vegetable oil

Impedance spectroscopy

Dielectric properties

Viscosity

ABSTRACT

Biodiesel fuels were prepared from different vegetable oil sources (canola, soybean, sunflower, and corn) and studied through electrochemical impedance spectroscopy. The dielectric constant from these biofuels evidenced no important dependence on feedstock, suggesting basically no change in fuels' polarity from varying the raw materials. In a different way, huge variations of the electrical resistivity and relaxation frequency were found when comparing among the studied biodiesels. Our findings demonstrate that these variations are closely associated with changes in the biodiesel viscosity, which is known to modulate charge mobility and was feedstock dependent. Accordingly, the impedance spectroscopy is here revealed to be a sensitive, alternative and reliable analytical approach for distinguishing among different feedstock-related biodiesels and monitoring certain biofuels' properties, like viscosity and interrelated parameters, usually connected with fatty acid structural profiles in biodiesel fuels.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.