



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Câmpus de São José do Rio Preto

**Caracterização das Interações Moleculares em Blendas Ternárias**  
**Etanol/Biodiesel/Óleo de soja na região de miscibilidade por Espectroscopia de**  
**Impedância e Infravermelho.**

*Fábio Luiz Seribeli*

**São José do Rio Preto**

**2013**

Fábio Luiz Seribeli

**Caracterização das Interações Moleculares em Blendas Ternárias  
Etanol/Biodiesel/Óleo de soja na região de miscibilidade por Espectroscopia de  
Impedância e Infravermelho.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Físico-Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre

**São José do Rio Preto  
2013**

Seribeli, Fábio Luiz.

Caracterização das Interações moleculares em Blendas Ternárias Etanol/Biodiesel/Óleo de soja na região de miscibilidade por espectroscopia de impedância e Infravermelho. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2013.

150 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Marcos Augusto de Lima Nobre

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biodiesel. 2. Espectroscopia de impedância e Infravermelho.  
3. Blendas ternárias.

I. Nobre, Marcos Augusto de Lima. III. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 620.91

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

Dedico esse trabalho à minha esposa Aline e aos meus filhos Vitor, Felipe e Miguel, pela compreensão e paciência nos momentos em que nos vimos privados de nosso convívio.

Dedico também aos meus pais Ademir e Cleide e minhas irmãs Carla e Vanessa por todo amor e apoio em todos os momentos, ao meu orientador e amigos pelo apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Gostaria de agradecer imensamente, ao meu orientador, Professor Doutor Marcos Augusto de Lima Nobre, por acreditar em mim, me mostrar o caminho da ciência, por ser exemplo de profissional dedicado ao conhecimento.

Ao Examinador Interno e Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino pelos ensinamentos transmitidos e contribuições favorecendo o enriquecimento deste trabalho.

À Examinadora Externa e Profa. Dra. Daniela Russo Leite pela oportunidade, colaboração e contribuições favorecendo o enriquecimento deste trabalho.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo. O auxílio deles foi fundamental principalmente nos momentos iniciais desse novo trabalho.

A Iara por sua ajuda nos momentos mais críticos, por acreditar no futuro deste projeto e contribuir mesmo de longe e por ser também um exemplo a ser seguido. Sua participação foi fundamental para a realização deste trabalho.

Meus agradecimentos aos amigos e colegas do programa de pós-graduação, em especial: Marlon, Glenda, Gustavo, Sabrina, Paulo e Verônica, que estiveram ao meu lado desde o início desta batalha.

Gostaria de agradecer também aos integrantes do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, Professora Doutora Silvania Lanfredi Nobre, Grazieli, Thiago, Manoela, Eliane, Eliara, Paula e Fernando e demais integrantes, por toda a ajuda, confiança e momentos de alegria e apoio que sempre me deram.

**“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”**

(Isaac Newton)

## RESUMO

As blendas ternárias etanol/biodiesel/óleo de soja têm como objetivo reduzir a utilização do diesel e expandir nichos da matriz energética. No entanto, é necessária a análise da miscibilidade entre os componentes, etanol, óleo de soja e o biodiesel através da construção de um diagrama de fases ternário das blendas e a caracterização da interação entre eles para propor a melhora em suas características. O diagrama obtido apresentou uma região de imiscibilidade e outra com miscibilidade entre os componentes, característico de misturas entre dois pares miscíveis: biodiesel-etanol e biodiesel-óleo de soja e um par parcialmente miscível: etanol-óleo de soja. Os componentes das blendas contêm moléculas distintas em suas composições e em distintas frações relativas, o que permite diferentes propriedades. De particular interesse é a detecção do fenômeno de interação entre as moléculas de etanol, óleo de soja e do biodiesel. Neste sentido, as propriedades das blendas como o volume molar e parâmetros elétricos e dielétricos podem não ser regidas por simples regras de mistura, o que foi confirmado por propriedades de excesso que evidenciam interações intermoleculares, verificadas por picnometria, caracterização estrutural, elétrica e dielétrica das blendas ternárias. As técnicas de caracterização devem ser sensíveis às mudanças composicionais e ao caráter polar dos compostos presentes. A técnica de picnometria apresentou resultados que confirmam a existência de propriedades de excesso, verificadas pelos valores negativos de volume molar de excesso nas blendas. A caracterização estrutural das blendas ternárias é realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho forneceu informações das ligações químicas, através de bandas de absorção de grupos funcionais característicos das moléculas presentes nos componentes das blendas ternárias. A evolução da posição de bandas de absorção demonstrou interações entre os componentes das blendas. A caracterização elétrica e dielétrica destas blendas de características polares contribuiu para um avanço na compreensão das propriedades em função de sua composição dependendo da origem e da mistura. Para cada composição de mistura (blenda), a caracterização por espectroscopia de impedância permitiu determinar parâmetros elétricos e dielétricos, os quais em conjunto podem ser considerados como a impressão digital de cada mistura. Os resultados obtidos com o uso das blendas ternárias indicaram uma redução na emissão de material particulado emitido pelo motor.

**Palavras chave:** Biodiesel, blendas ternárias, espectroscopia de impedância e infravermelho.

## ABSTRACT

The ternary blends of ethanol/biodiesel/soybean oil aim to reduce the use of diesel and expand niches of the energy matrix. However, it is necessary to analyze the miscibility between components ethanol, soybean oil and biodiesel by constructing a phase diagram of the ternary blends and characterization of the interaction between them to propose improvements in their characteristics. The diagram obtained has a region of miscibility and miscibility with other components, characteristic of miscible blends of two pairs: biodiesel, biodiesel and ethanol, soybean oil and partially miscible pair: ethanol soybean oil. Like diesel, the components of the blends contain different molecules and their compositions in different fractions on, allowing different properties. Of particular interest is the detection of the phenomenon of interaction between molecules of ethanol, soybean oil and biodiesel. In this sense, the properties of the blends as the molar volume and electrical and dielectric parameters can not be governed by simple mixing rules, which was confirmed by excess properties that show intermolecular interactions, verified by pycnometry, structural, electrical and dielectric of ternary blends. The characterization techniques should be sensitive to compositional changes and the polar character of the compounds present. The technique pycnometry presented results confirm the existence of excess properties, verified by negative values of excess molar volume in the blends. The structural characterization of ternary blends is carried out by vibrational absorption spectroscopy in the infrared region of the chemical bonds information provided through absorption bands characteristic functional groups of molecules present in the ternary blend components. The evolution of the position of absorption bands demonstrated interactions between the blend components. The dielectric and electrical characterization of these blends of polar characteristics contributed to a breakthrough in understanding the properties depending on their composition depending on the origin and blend. For each blend composition (blend), the characterization by impedance spectroscopy allowed to determine dielectric and electrical parameters, which together can be considered as the fingerprint of each mixture. The results obtained through the use of ternary blends showed a reduction in particulate matter emissions emitted by the engine.

**Keywords:** Biodiesel, ternary blends, impedance spectroscopy and infrared.



## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estrutura química do Biodiesel metílico (uma mistura de ésteres metílicos).....	26
<b>Figura 2.</b> Associações por ligações de hidrogênio entre a extremidade polar do surfactante e as moléculas polares de etanol e água.....	27
<b>Figura 3.</b> Os espectros de Infravermelho de óleo de soja (lilás) e seu éster metílico (vermelho) e do diesel (azul).....	30
<b>Figura 4.</b> Representação de manifestação espectroscópica das ligações de hidrogênio no grupo doador: desvio para o vermelho das ligações O-H...O.....	31
<b>Figura 5.</b> Exemplo de leitura proporções ternárias diagrama (ponto M corresponde a 20% de A, 50% de B e 30% de C).....	33
<b>Figura 6.</b> (a) Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 1 e (b) Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.....	34
<b>Figura 7.</b> (a) Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 3 e (b) Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 4.....	35
<b>Figura 8.</b> A impedância $Z$ representada como um vetor planar usando coordenadas retangulares.....	37
<b>Figura 9.</b> Vetor representativo de impedância em resposta a (a) uma resistência perfeita, (b) um capacitor perfeito, e (c) um indutor ideal como uma função da frequência.....	40
<b>Figura 10.</b> Circuitos equivalentes e diagramas de impedância complexa para (a)um circuito RC em paralelo, (b) um circuito RC série, (c) um circuito RL série, e (d)um circuito RL paralelo.....	41
<b>Figura 11.</b> Esquema de montagem experimental de duas placas paralelas sob tensão AC para medidas de impedância.....	42
<b>Figura 12.</b> Esquema de curvas de permissividade real e imaginária em função da frequência.....	44
<b>Figura 13.</b> Diagramas simulados da permissividade complexa para representar os processos de relaxação de Debye, Cole-Cole, e Davidson-Cole descritos pelas equações (8) – (11).....	45
<b>Figura 14.</b> Diagramas para (a) impedância complexa ( $Z''$ vs $Z'$ ) e (b) admitância complexa ( $Y''$ vs $Y'$ ) para um circuito RC em série.....	47

<b>Figura 15.</b> Diagrama de fases de biodiesel, etanol e óleo de soja nas temperaturas de: ■ 300,15 K; ▲ 323,15 K; ● 333,15 K; * 338,15 K.....	53
<b>Figura 16.</b> (a) Tubo de ensaio com uma das blendas ternárias e o (b) banho termostaticado.....	54
<b>Figura 17.</b> Picnômetro de 5 mL com termômetro acoplado e balança analítica utilizada.....	54
<b>Figura 18.</b> Espectrofotômetro utilizado para as medidas em sistemas líquidos.....	56
<b>Figura 19.</b> (a) Geometria do capacitor tipo coaxial e (b) vista superior para observar o raio externo $b$ e raio interno $a$ .....	57
<b>Figura 20.</b> Fotografia do capacitor do tipo coaxial.....	58
<b>Figura 21.</b> (a) Analisador de impedância Novocontrol modelo $\alpha$ - analyzer e (b) célula acoplada.....	58
<b>Figura 22.</b> Diagrama de impedância e circuito equivalente associado.....	59
<b>Figura 23.</b> Representação esquemática da seqüência matemática dos formalismos correlacionados com a impedância, onde $Z^*$ representa a impedância complexa, $Y^*$ a admitância, $C^*$ a capacitância e $M^*$ o módulo elétrico.....	64
<b>Figura 24.</b> Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye.....	67
<b>Figura 25.</b> Fotografia do equipamento Novocontrol modelo Alpha-N High Resolution Dielectric Analyser (Alemanha) utilizado para as medidas de impedância.....	67
<b>Figura 26.</b> Circuito equivalente com resistência e capacitância em paralelo.....	68
<b>Figura 27.</b> (a) Distribuição de tempos de relaxação e (b) Permissividade complexa. Associados com a expressão de Cole-Cole.....	69
<b>Figura 28.</b> Motor gerador a diesel NAGANO 178f.....	70
<b>Figura 29.</b> (a) Papéis-filtro utilizados para reter MP. (b) suporte para a ser acoplado ao escapamento e (c) e local onde o papel-filtro foi inserido.....	71
<b>Figura 30.</b> Esquema para exemplificar a classificação das blendas ternárias quanto à miscibilidade entre os componentes.....	73
<b>Figura 31.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura ambiente ( $\pm 25$ °C).....	74
<b>Figura 32.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 5 °C.....	76

<b>Figura 33.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 10 °C.....	76
<b>Figura 34.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 20 °C.....	77
<b>Figura 35.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 30 °C.....	77
<b>Figura 36.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 40 °C.....	78
<b>Figura 37.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 50 °C.....	78
<b>Figura 38.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 60 °C.....	79
<b>Figura 39.</b> Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), em diferentes temperaturas.....	79
<b>Figura 40.</b> Diagrama ternário da densidade em excesso para as diferentes blendas ternárias com 30% de biodiesel.....	82
<b>Figura 41.</b> Diagrama ternário do volume molar de excesso para as diferentes blendas ternárias com 30% de biodiesel.....	83
<b>Figura 42.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho dos componentes utilizados nas blendas ternárias na região entre 4000 $\text{cm}^{-1}$ e 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	85
<b>Figura 43.</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para as blendas ternárias, com 20% de biodiesel, na região entre 4000 e 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	88
<b>Figura 44.</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 30% de Biodiesel, na região entre 4000 e 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	89
<b>Figura 45.</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 40% de Biodiesel, na região entre 4000 e 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	90
<b>Figura 46.</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 50% de biodiesel, na região entre 4000 e 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	91
<b>Figura 47.</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 60% de biodiesel, na região entre 4000 e 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	92

<b>Figura 48.</b> Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 70% de biodiesel, na região entre 4000 e 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	92
<b>Figura 49.</b> Bandas de absorção no infravermelho, OH (3700-3000 $\text{cm}^{-1}$ ) e C=O (2000-1500 $\text{cm}^{-1}$ ) das blendas ternárias com: a) 30% de biodiesel, b) 40%, c) 50% e d) 60% de biodiesel.....	93
<b>Figura 50.</b> Determinação de parâmetros relativos à banda de absorção da hidroxila e da carbonila na blenda ternária, com o ajuste da função gaussiana.....	94
<b>Figura 51.</b> Evolução do nº de onda do centro de banda de absorção do grupo hidroxila (OH) das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	96
<b>Figura 52.</b> Evolução do nº de onda do centro de banda de absorção do grupo carbonila (C=O) das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	97
<b>Figura 53.</b> Representação esquemática da ligação de hidrogênio entre ésteres metílicos (biodiesel) e álcool.....	99
<b>Figura 54.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para (a) biodiesel; (b) óleo de soja.....	101
<b>Figura 55.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para (a) etanol; (b) blenda ternária $B_{80}E_{10}Os_{10}$ .....	101
<b>Figura 56.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para (a) blendas ternárias $B_{70}E_{10}Os_{20}$ e $B_{70}E_{20}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias $B_{70}E_{10}Os_{20}$ e $B_{70}E_{20}Os_{10}$ , com ampliação.....	102
<b>Figura 57.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para (a) blendas ternárias $B_{60}E_{10}Os_{30}$ , $B_{60}E_{20}Os_{20}$ e $B_{60}E_{30}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias com ampliação.....	102
<b>Figura 58.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para (a) blendas ternárias $B_{50}E_{20}Os_{30}$ , $B_{50}E_{30}Os_{20}$ e $B_{50}E_{40}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias com ampliação.....	103
<b>Figura 59.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para (a) blendas ternárias $B_{40}E_{10}Os_{50}$ , $B_{40}E_{20}Os_{40}$ , $B_{40}E_{30}Os_{30}$ , $B_{40}E_{40}Os_{20}$ e $B_{40}E_{50}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias com ampliação.....	103
<b>Figura 60.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq.33 (linha contínua) para blendas ternárias $B_{40}E_{10}Os_{50}$ , $B_{40}E_{20}Os_{40}$ , $B_{40}E_{30}Os_{30}$ , $B_{40}E_{40}Os_{20}$ e $B_{40}E_{50}Os_{10}$ com ampliação.....	104

<b>Figura 61.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para (a) blendas ternárias $B_{30}E_{20}Os_{50}$ , $B_{30}E_{30}Os_{40}$ , $B_{30}E_{40}Os_{30}$ , $B_{30}E_{50}Os_{20}$ e $B_{30}E_{60}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias com ampliação.....	104
<b>Figura 62.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para blendas ternárias $B_{30}E_{20}Os_{50}$ , $B_{30}E_{30}Os_{40}$ , $B_{30}E_{40}Os_{30}$ , $B_{30}E_{50}Os_{20}$ e $B_{30}E_{60}Os_{10}$ com ampliação.....	105
<b>Figura 63.</b> Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 33 (linha contínua) para (a) blendas ternárias $B_{20}E_{10}Os_{70}$ e $B_{20}E_{20}Os_{60}$ . (b) blendas ternárias com ampliação.....	105
<b>Figura 64. (a)</b> Diagrama de Impedância para a blenda Ternária $B_{60}E_{30}Os_{10}$ . <b>(b)</b> Componentes real e imaginária da impedância em função da frequência para a blenda ternária $B_{60}E_{30}Os_{10}$ .....	108
<b>Figura 65.</b> Resistência ( $M\Omega$ ) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	109
<b>Figura 66.</b> Resistência teórica ( $M\Omega$ ) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	109
<b>Figura 67.</b> Resistência em excesso ( $M\Omega$ ) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	110
<b>Figura 68.</b> Capacitância (pF) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	111
<b>Figura 69.</b> Capacitância teórica (pF) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	112
<b>Figura 70.</b> Capacitância em excesso em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	112
<b>Figura 71.</b> Frequência de relaxação em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	114
<b>Figura 72.</b> Frequência de relaxação teórica em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	115
<b>Figura 73.</b> Frequência de relaxação em excesso em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	115
<b>Figura 74.</b> Parâmetro de ajuste $\alpha$ em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	117

<b>Figura 75.</b> Evolução da componente real da permissividade dielétrica a 1 MHz em função das diferentes composições das blendas ternárias, com 30% de biodiesel.....	120
<b>Figura 76.</b> Parâmetro permissividade estática, $\epsilon_s$ em função das diferentes blendas ternárias.....	123
<b>Figura 77.</b> Gráfico da permissividade estática em excesso ( $\epsilon_s^E$ ) em função das blendas ternárias.....	125
<b>Figura 78.</b> Material particulado exaurido em função das blendas ternárias testadas no motor.....	128
<b>Figura 79.</b> Micrografia do papel-filtro antes de reter material particulado (branco).....	129
<b>Figura 80.</b> Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão do diesel.....	129
<b>Figura 81.</b> Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão da blenda B <sub>40</sub> E <sub>30</sub> Os <sub>30</sub> .....	130
<b>Figura 82.</b> Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão da blenda B <sub>50</sub> E <sub>30</sub> Os <sub>20</sub> .....	130
<b>Figura 83.</b> Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão da blenda B <sub>60</sub> E <sub>30</sub> Os <sub>10</sub> .....	130
<b>Figura 84.</b> Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão da blenda B <sub>40</sub> E <sub>40</sub> Os <sub>20</sub> .....	131

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Forças Interiônicas e Intermoleculares.....	24
<b>Tabela 2.</b> Relações entre as quatro funções básicas de Imitância.....	37
<b>Tabela 3.</b> Circuitos equivalentes mais simples e suas equações de impedância.....	39
<b>Tabela 4.</b> Relações entre funções dielétricas.....	46
<b>Tabela 5.</b> Código utilizado para representar as blendas ternárias.....	52
<b>Tabela 6.</b> Valores das densidades, $\rho$ / (g mL <sup>-1</sup> ), dos componentes puros a 18 °C.....	55
<b>Tabela 7.</b> Alguns circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados por circuito elétrico equivalente.....	61
<b>Tabela 8.</b> Alguns circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados por circuito elétrico equivalente.....	62
<b>Tabela 9.</b> Relações de conversão entre os formalismos correlacionados a impedância.....	64
<b>Tabela 10.</b> Especificações técnicas do motor.....	70
<b>Tabela 11.</b> Viscosidade das blendas ternárias e do diesel.....	71
<b>Tabela 12.</b> Lista dos parâmetros $\rho_m$ e $\rho^E$ para as diferentes composições de blendas ternárias.....	81
<b>Tabela 13.</b> Bandas de absorção do óleo de soja e suas atribuições.....	86
<b>Tabela 14.</b> Bandas de absorção do biodiesel e suas atribuições.....	86
<b>Tabela 15.</b> Bandas de absorção do álcool etílico comercial e suas atribuições.....	87
<b>Tabela 16.</b> Parâmetros relativos às bandas de absorção da hidroxila e carbonila, com ajuste da função gaussiana, obtidos através do software OriginPro 8.5.....	95
<b>Tabela 17.</b> Resistência, capacitância, frequência de relaxação e parâmetro $\alpha$ dos componentes individuais e das blendas ternárias biodiesel/etanol/óleo de soja.....	107
<b>Tabela 18.</b> Valores da componente real da permissividade dielétrica para algumas das blendas ternárias em função de algumas frequências de medida.....	119
<b>Tabela 19.</b> Parâmetros permissividade estática ( $\epsilon_s$ ) e em excesso ( $\epsilon_s^E$ ) para as blendas ternárias.....	122
<b>Tabela 20.</b> Material Particulado retido nos papéis-filtro para os diferentes combustíveis testados em motor diesel.....	127

## Lista de Símbolos

B: Biodiesel

E: Etanol

Os: Óleo de soja

$\epsilon_0$ : permissividade no vácuo

$\chi$ : susceptibilidade dielétrica

$\Lambda$ : fator geométrico

Q: acúmulo de carga ou carga acumulada

$\epsilon_r$ : permissividade dielétrica relativa

$\epsilon^*$ : permissividade dielétrica complexa

$\omega$ : frequência angular ( $2\pi f$ )

$\pi$ : número pi equivale a aproximadamente 3,1415926

$\epsilon'$ : componente real da permissividade

$\epsilon''$ : componente imaginária da permissividade

$\tau$ : tempo de relaxação

$\epsilon_\infty$ : permissividade dielétrica infinita

$\epsilon_s$ : permissividade dielétrica estática

$R_i$ : raio do cilindro interno

$R_E$ : raio do cilindro externo

$V_i$ : potencial do cilindro interno

$V_E$ : potencial do cilindro externo

$\varphi$ : ângulo de fase

$I(\omega)$ : corrente alternada

$V(\omega)$ : tensão senoidal

$Z^*(\omega)$ : impedância complexa



$\text{Re}(\omega)$ : parte real da impedância

$\text{Im}(\omega)$ : parte imaginária da impedância

$R_\infty$ : resistência a alta frequência

$R_0$ : resistência a baixa frequência

$Z'(\omega)$ : impedância real

$Z''(\omega)$ : impedância imaginária

$\theta$ : ângulo de depressão/ rebaixamento

C: capacitância

$f_0$ : frequência de relaxação

R: resistência

$M^*(\omega)$ : módulo elétrico

$X_B$ : fração de biodiesel em blenda óleo de soja/biodiesel/etanol

$X_E$ : fração de etanol em blenda óleo de soja/biodiesel/etanol

$X_{O_s}$ : fração de óleo de soja em blenda óleo de soja/biodiesel/etanol

$(1/\tau)^E$ : recíproco do tempo de relaxação em excesso

$\epsilon^E$ : permissividade em excesso

$\epsilon_s$ : permissividade estática

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
2.1. Interações intermoleculares.....	24
2.2. Biodiesel.....	26
2.3. Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	29
2.4. Diagramas de fases Ternário.....	32
2.5. Espectroscopia de Impedância.....	36
2.5.1. Circuitos equivalentes.....	38
2.5.2. Interpretação microscópica.....	42
2.5.3. Mecanismos de polarização.....	43
2.5.4. Espectros de frequência de relaxação e ressonância.....	45
2.5.5. Várias representações da função dielétrica.....	46
2.5.6. Relaxação dielétrica e ligações de hidrogênio.....	45
2.5.6.1. Teoria.....	49
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	51
3.1. Objetivos primários.....	51
3.2. Objetivos secundários.....	51
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE</b> .....	52
4.1. Preparo das amostras para realização das análises físico-químicas.....	52
4.2. Determinação da densidade.....	54
4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	56
4.4. Técnica de espectroscopia de impedância.....	57
4.4.1. Célula de medidas para líquidos.....	57
4.4.2. Análise dos diagramas de impedância.....	59
4.4.3. Parâmetros elétricos e dielétricos.....	63
4.4.4. Funções relacionadas à impedância.....	64
4.4.5. Permissividade dielétrica complexa.....	66
4.4.6. Permissividade estática e infinita.....	67
4.5. Modelo para impedância.....	68
4.6. Testes de emissão de material particulado.....	70

4.6.1.	Motor utilizado.....	70
4.7.	Microscopia eletrônica de varredura.....	72
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>73</b>
5.1.	Efeito do biodiesel sobre a estabilidade de fases.....	73
5.2.	Efeito da temperatura na estabilidade de fases.....	75
5.3.	Determinação da densidade das blendas óleo de soja/biodiesel/etanol.....	80
5.4.	Caracterização estrutural.....	84
5.4.1.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	84
5.4.2.	Análise das interações moleculares através dos deslocamentos das bandas de absorção.....	96
5.5.	Caracterização elétrica e dielétrica por espectroscopia de Impedância.....	100
5.5.1.	Caracterização elétrica do óleo de soja, biodiesel, etanol e blendas ternárias.....	100
5.5.2.	Análise das propriedades de excesso entre as moléculas pela resistência elétrica.....	108
5.5.3.	Análise das propriedades de excesso entre as moléculas pela capacitância elétrica.....	111
5.5.4.	Análise das propriedades de excesso entre as moléculas pela frequência de relaxação.....	114
5.5.5.	Análise do parâmetro de ajuste $\alpha$ em função das blendas ternárias.....	117
5.5.6.	Caracterização dielétrica do óleo de soja, biodiesel, etanol e blendas ternárias.....	119
5.5.7.	Permissividade estática ( $\epsilon_s$ ) para as blendas ternárias.....	121
5.5.8.	Análise das propriedades de excesso entre as moléculas através da permissividade estática.....	124
5.6.	Análise da emissão de material particulado.....	127
5.7.	Análise qualitativa da emissão de material particulado por MEV.....	129

6. CONCLUSÕES.....	132
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	133
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134
APÊNDICE A .....	140
APÊNDICE B .....	142
APÊNDICE C .....	143
APÊNDICE D .....	145
APÊNDICE E .....	146
APÊNDICE F .....	147
APÊNDICE G .....	148

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de etanol combinado com o óleo de soja e o biodiesel podem reduzir significativamente a emissão de gases tóxicos e materiais particulados quando comparado ao diesel puro. No entanto, o etanol e o óleo de soja são parcialmente imiscíveis devido à sua diferença de estruturas químicas e características, como polaridade, cadeia carbônica e massa molecular. A solubilidade do etanol no óleo de soja depende, entre outros fatores, da composição do óleo de soja, conteúdo de água na mistura, e da temperatura, podendo resultar em instabilidade do combustível devido à separação de fases [1].

A prevenção desta separação pode ser realizada de duas maneiras: pela adição de um emulsificante, que tem a função de suspender pequenas gotas de etanol no óleo de soja, ou pela adição de um surfactante, que atua como um agente de ligação através da compatibilidade molecular e de sua estrutura para produzir uma mistura homogênea. Emulsificação geralmente requer aquecimento da mistura como um dos passos para gerar a mistura final, enquanto o surfactante reduz a força de tensão interfacial e aumenta a afinidade entre as duas fases líquidas, levando a estabilidade da mistura. Um surfactante adequado para a mistura de etanol e óleo de soja é sugerido por conter tanto a parte lipofílica e a parte hidrofílica, a fim de obter uma mistura miscível entre o óleo de soja e o álcool. Estruturas químicas tais, podem ser encontradas no biodiesel [2].

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade para os profissionais e estudantes de pós-graduação, com especialização nas áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos. De uma maneira geral, a técnica consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência [3]. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos. Os parâmetros derivados de um espectro de impedância situam-se geralmente em duas categorias:

- i) aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas e
- ii) aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, por exemplo. Para auxiliar a análise ou interpretação dos resultados obtidos, o pesquisador dispõe de diversos modelos.

Alguns desses modelos baseiam-se em circuitos equivalentes, outros tratam os dados do ponto de vista macroscópico e outros, ainda, procuram correlacionar às propriedades e comportamentos observados com mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou nas suas interfaces [3].

Considerando a blenda ternária biodiesel/etanol/óleo de soja, de particular interesse é a interação entre moléculas polares (etanol) /fracamente polares (biodiesel e óleo de soja). Nas mais diversas misturas ternárias envolvendo ao menos uma espécie polar podem ocorrer interações moleculares e/ou algum tipo de ordenamento molecular. Em geral, as interações mencionadas ocorrem através de momentos de dipolo de cada molécula e/ou ligações tipo ligação de hidrogênio. A origem da interação dipolar pode ser devido a diversos fatores. Em particular, destacam-se os fatores como grupos polares muito fortes como OH. Entretanto, interações dipolo-dipolo, interações do tipo Van der Waals podem participar de forma ativa da interação. Este parece ser o caso de moléculas contendo grupos alquílicos. Em termos físico-químicos, o resultado da interação dipolar pode ser denominado de agregação intermolecular, a qual mostra-se complexa devido a eventuais interações solvente-solvente e solvente-soluto. A permissividade dielétrica é um parâmetro macroscópico, o qual pode em seus vários aspectos ser afetado pela interação entre fluidos em uma mistura podendo ser utilizado para estudo da natureza e intensidade das interações [4].

Neste sentido, a técnica de espectroscopia de impedância e sua transformação em espectroscopia de permissividade complexa compõem-se em técnicas poderosas para análise de blendas ternárias biodiesel-etanol-óleo de soja, tendo o biodiesel (ésteres alquílicos de ácidos graxos) como surfactante. A caracterização elétrica e dielétrica da região de miscibilidade de sistemas ternários entre os componentes com diferentes características estruturais e físico-químicas deve permitir um avanço na compreensão das propriedades em função de sua

composição dependendo da origem e da mistura. O biodiesel, etanol e o óleo de soja contêm moléculas distintas e em distintas concentrações em sua composição, o que permite diferentes propriedades. De particular interesse é a detecção do fenômeno de interação entre as moléculas de biodiesel, etanol e óleo de soja.

As propriedades físico-químicas como densidades e viscosidades das misturas líquidas e líquidas são utilizadas para identificar o comportamento das moléculas e a sua natureza. Estudos volumétricos em misturas ternárias foram realizados a fim de obter informações sobre as interações intermoleculares entre as moléculas [5].

Propriedades de excesso são importantes para a compreensão do equilíbrio de fases e como forças intermoleculares causam a não idealidade em misturas de fluidos [6]. As propriedades de excesso de misturas líquidas são importantes para compreender e interpretar a natureza da interação entre as moléculas das misturas. Estas características resultam de parâmetros experimentais e é necessário medidas precisas para garantir que a equação representa o comportamento físico correto da propriedade medida [7].

Espectros vibracionais são sensíveis a interações intermoleculares. Isto é demonstrado pelas diferenças vista em espectros que não mostram apenas a perda de bandas laterais de rotação, mas também as alterações na intensidade do perfil e posição. As ligações de hidrogênio fornecem os efeitos mais intensos, mas até mesmo a fraca interação de Van der Waals pode modificar significativamente espectros. Nos líquidos, colisões podem distorcer a configuração molecular conduzindo a colapso local da simetria [8].


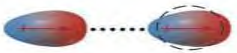
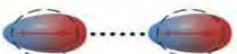

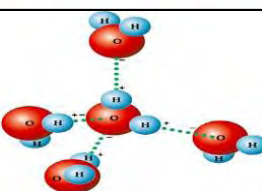
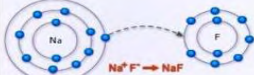
Na abordagem da espectroscopia de absorção no infravermelho, a informação sobre as interações intermoleculares em misturas podem ser detectadas através da variação relativa de bandas de vibração espectroscópica [9]. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é muito sensível à formação de ligação de hidrogênio.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Interações Intermoleculares

Quando moléculas, átomos ou íons aproximam-se uns dos outros, dois fenômenos podem ocorrer: (i) eles podem reagir ou (ii) eles podem interagir. Uma reação química por definição requer que ligações químicas sejam quebradas e/ou formadas. As energias envolvidas neste processo variam entre 50 e 100 kcal.mol<sup>-1</sup>. Uma interação química significa que as moléculas se atraem ou se repelem entre si, sem que ocorra a quebra ou formação de novas ligações químicas. Estas interações são frequentemente chamadas de interações não covalentes ou interações intermoleculares. As energias envolvidas em tais tipos de interações são muito menores que aquelas envolvidas em processos reativos, variando entre 0,5 à 10 kcal.mol<sup>-1</sup>. As interações intermoleculares estão relacionadas com as propriedades termodinâmicas de líquidos. A Tabela 1 resume essas interações e compara suas energias com as energias típicas das ligações iônicas, que são muito mais fortes do que quaisquer interações intermoleculares [10].

**Tabela 1.** Forças Interiônicas e Intermoleculares [10].

Tipo de Interação	Representação	Energia típica (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Espécies que interagem
Dipolo-dipolo		0,3 2	Moléculas polares em rotação Moléculas polares estacionárias
Dipolo-dipolo induzido		2	Pelo menos uma molécula polar
London (dispersão)		2	Todos os tipos de moléculas
Íon-dipolo		15	Íons e moléculas polares
Ligação de Hidrogênio		20	Moléculas que contém N, O, F; A ligação é um H compartilhado
Íon-íon		250	Somente íons



Considerando as estruturas e grupos funcionais existentes nas moléculas dos constituintes das blendas ternárias, haverá interações intermoleculares que podem ser caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia elétrica e dielétrica de impedância e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. Mesmo as moléculas com características fracamente polares e apolares podem apresentar momento de dipolo induzido por um campo elétrico. Nas blendas ternárias a maior parte das moléculas apresenta uma distribuição de cargas quando distorcidas por um campo elétrico externo. Quanto maior a polarizabilidade de uma molécula, mais facilmente sua nuvem eletrônica será distorcida para gerar um dipolo momentâneo. Moléculas mais polarizáveis têm forças de dispersão de London mais fortes.

Interações intermoleculares desempenham um papel muito importante em misturas binárias e ternárias de líquidos [11]. Interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio desempenha um papel importante na determinação das estruturas e atividades das moléculas orgânicas [12]. O entendimento das forças intermoleculares é importante para se entender o comportamento de sistemas químicos a nível molecular.

A interação do tipo ponte de hidrogênio é um tipo especial de interação entre moléculas, pois forma-se sempre que uma ligação polar que contém o átomo de hidrogênio (por exemplo, O-H ou N-H) interage com um átomo eletronegativo como o oxigênio, o nitrogênio ou o flúor. Essa interação é representada como A—H...B, em que A e B são átomos eletronegativos e a linha pontilhada denota a interação de hidrogênio [10].

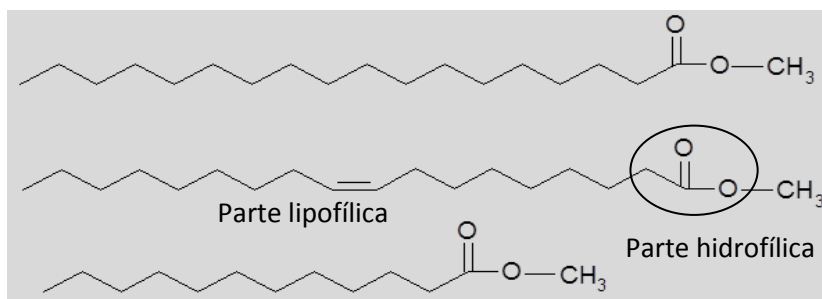
Esse tipo de interação é único para o hidrogênio, principalmente porque o átomo de hidrogênio tem somente um elétron. Quando esse elétron é utilizado para formar uma ligação covalente com um átomo eletronegativo, o núcleo do hidrogênio torna-se parcialmente desprotegido. Conseqüentemente seu próton pode interagir diretamente com outro átomo eletronegativo em uma molécula diferente. Dependendo da força de interação, tal ligação pode existir tanto na fase gasosa como nas fases sólida e líquida [10].

## 2.2. Biodiesel

Biodiesel, um combustível alternativo ao diesel, é feito a partir de fontes biológicas renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais. É biodegradável e não tóxico, tem baixa emissão de poluentes e por isso é benéfico para o ambiente [4]. A ASTM International (Sociedade Americana de Testes e Materiais) define o biodiesel como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos a partir de recursos renováveis, a ser utilizado em motores diesel.

Nas últimas décadas tem havido um aumento do esforço para reduzir a dependência de combustíveis derivados do petróleo para a geração de energia e transporte em todo o mundo. Entre os combustíveis alternativos propostos, o biodiesel e a mistura etanol-diesel têm recebido muita atenção nos últimos anos para utilização em motor diesel, devido às suas vantagens como fontes de energia renováveis. No entanto, o biodiesel tem sido empregado não só como uma alternativa aos combustíveis fósseis derivados, mas também como um aditivo para a mistura diesel-etanol [1].

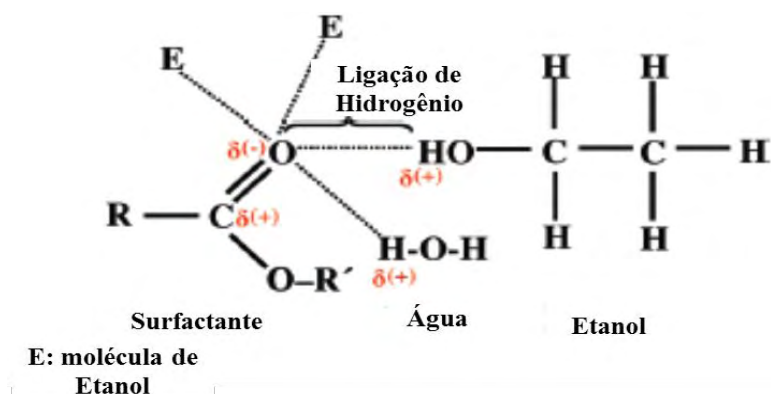
Os combustíveis diesel e etanol são inerentemente imiscíveis devido as suas diferenças de estruturas químicas e características, e, portanto, a adição de um surfactante reduzi a força de tensão interfacial e aumenta a afinidade entre as duas fases líquidas, levando a estabilidade da mistura. Um surfactante adequado para a mistura etanol-diesel para motores diesel é sugerido conter tanto uma parte lipofílica e uma parte hidrofílica, a fim de obter uma mistura de diesel-etanol [1]. Tais estruturas químicas podem ser encontradas em biodiesel, como mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura química do Biodiesel metílico (uma mistura de ésteres metílicos).

É também relatado que a presença de óleo vegetal ou biodiesel pode melhorar as propriedades de lubrificação do combustível para motores diesel. Para aumentar a solubilidade do etanol em diesel, agentes surfactantes são geralmente utilizados para melhorar a solubilidade em uma forma mais estável, especialmente em baixas temperaturas e quando expostos à umidade do ar. Estes aditivos devem ter como características básicas a existência de grupos polares e apolares para promover a interação simultânea com diesel e com o etanol. Estes aditivos, cuja função é bloquear a separação de fases, atuam como surfactantes nas misturas de álcool-diesel [13].

Levando em consideração observações anteriores, pode-se dizer que o efeito surfactante de aditivos é devido à interações intermoleculares que estabelece, simultaneamente, os surfactantes com moléculas polares, tais como etanol e água, e com as moléculas apolares, neste caso os hidrocarbonetos do diesel, garantindo a estabilidade da blenda. A extremidade polar do surfactante estabelece associações por ligações de hidrogênio com estas moléculas como ilustra a Figura 2.



**Figura 2.** Associações por ligações de hidrogênio entre a extremidade polar do surfactante e as moléculas polares de etanol e água, adaptado de [13].

O oxigênio do surfactante pode estabelecer essas associações por ligações de hidrogênio com moléculas polares. Por outro lado, o hidrocarboneto radical do surfactante e os hidrocarbonetos do diesel se atraem devido às forças de Van der Waals presentes nas moléculas de baixa polaridade. Estas forças são devido a dipolos transitórias que são formados nas moléculas como um resultado dos movimentos dos elétrons [14].

Num determinado instante, uma parte das moléculas fica carregada negativamente; enquanto isso, uma carga equivalente positiva aparece em outra região. De acordo com a teoria destas forças de atração intermolecular, a solubilidade entre as moléculas de surfactante e os hidrocarbonetos de diesel é mantida [13].

A miscibilidade de misturas etanol/biodiesel/óleo de soja tem sido extensivamente estudada, através do diagrama de fases, a diferentes temperaturas. Como a água é prejudicial para a estabilidade da mistura, o etanol anidro é utilizado. A miscibilidade do sistema que permite a obtenção de uma melhor estabilidade da mistura é obtida devido à utilização de éster metílico de óleo de soja (biodiesel) como agente anfifílico [14].

Um dos argumentos mais expressivos quanto à utilização de biodiesel em vez de diesel é a redução de emissões de material particulado. Pesquisas relatam que o valor de material particulado diminuiu acima de 50% para o biodiesel em relação ao diesel. Geralmente, as emissões de material particulado diminuem notavelmente com o aumento no teor de biodiesel em misturas [15]. Uma das melhores estratégias para a redução da emissão de material particulado está em medidas que não são relacionadas com as máquinas, mas sim com melhorias no combustível [16].

### 2.3. Análise por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho baseia-se na observação de que as ligações químicas apresentam frequências específicas às quais vibram, a níveis de energia bem definidos. Estas frequências de vibração são determinadas pela forma da molécula, pelos seus níveis de energia e pela massa dos átomos que a constituem. Para que um modo vibracional seja ativo no infravermelho tem que estar associado a variações do momento dipolar da molécula. A região espectral que corresponde ao infravermelho compreende a radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 15000 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . Do ponto de vista da aplicação como dos instrumentos empregados, o espectro infravermelho é dividido em infravermelho próximo com número de onda entre 15000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , médio entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , e distante entre 400 a 10  $\text{cm}^{-1}$  [17].

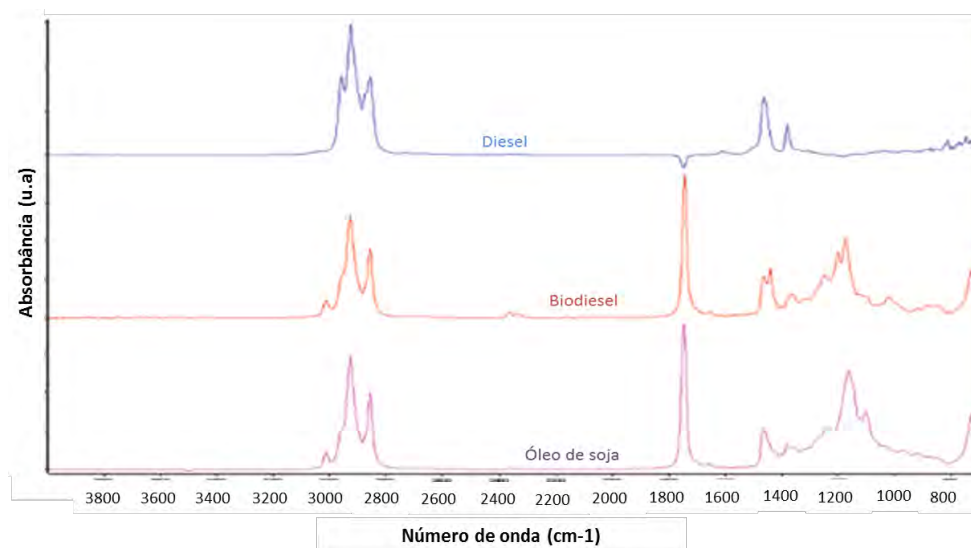
O infravermelho médio é a região do espectro onde se encontra o maior número de aplicações para a análise qualitativa de compostos orgânicos. Vários grupos funcionais absorvem na região do infravermelho próximo, entretanto, apresentam absorções menos intensas quando comparadas as absorções no infravermelho médio. Já a região do infravermelho distante tem uso limitado devido às limitações instrumentais, pois são poucas as fontes para este tipo de radiação [18]. Para as regiões do infravermelho, em geral, é possível realizar medidas de amostras em todos os estados e formas, como, gases, líquidos, sólidos, sistemas binários e ternários [19].

A literatura científica apresenta relatos sobre o uso de espectroscopia na região do infravermelho para avaliar a adulteração de óleos vegetais. Esta técnica pode ser usada também para quantificar o percentual de biodiesel presente em misturas biodiesel/diesel. Como estes combustíveis apresentam funções químicas distintas, os espectros de infravermelho deles contêm bandas inequivocadamente distintas. A espectroscopia na região do infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho. Assim, pode-se propor a utilização de espectroscopia na região do infravermelho para análises das misturas biodiesel/diesel [20].

A Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho é confiável, precisa e não destrutiva para análise de biodiesel, misturas de óleo de soja e biodiesel a partir de fontes

diferentes. Laboratórios especializados estão utilizando métodos analíticos para monitorar etanólise de óleo de soja usando espectroscopia na região do infravermelho e para quantificar o conteúdo de éster metílico no biodiesel. Também tem sido utilizado o método para analisar o teor de éster metílico de ácidos individuais, tais como ácido linolênico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, e ácido linoleico. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para identificar adulterações de misturas biodiesel/diesel com óleo vegetal, usando a espectroscopia no infravermelho próximo tem sido utilizada para determinar o nível de mistura de biodiesel no combustível diesel convencional [20].

As análises dos espectros obtidos usando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, nos permite identificar as bandas características das ligações que fazem parte da estrutura orgânica dos compostos analisados; assim foram claramente caracterizadas as bandas típicas do éster (C=O) a  $1735\text{ cm}^{-1}$  (vibração), e as vibrações C-O na faixa de  $1240\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 3 podemos observar que o espectro do diesel puro possui aspecto diferente dos espectros da mistura de biodiesel. Isto é esperado, porque os compostos presentes no diesel são misturas de hidrocarbonetos, e não possuem substâncias carboniladas, as quais estão presentes no biodiesel. Assim, substâncias carboniladas, especificamente ésteres, apresentam duas absorções característica que têm origem nos estiramentos da ligação C=O (são bastante intensas) e C-O (razoavelmente intensas).

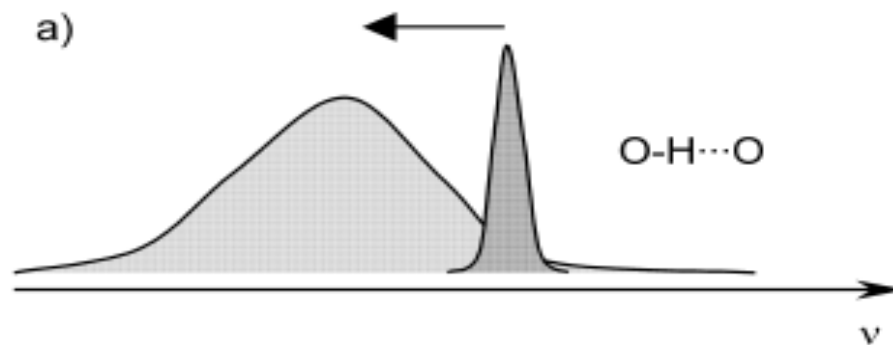


**Figura 3.** Os espectros na região de infravermelho de óleo de soja (lilás) e seu éster metílico (vermelho) e do diesel (azul), adaptado de [22].

As vibrações de estiramento da ligação C=O de ésteres ocorrem entre 1750 e 1735  $\text{cm}^{-1}$  e as da ligação C-O de ésteres que são, na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: C-C(=O)-O e O-C-C, ocorrem entre 1300 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Como o diesel não possui banda de carbonila, as bandas observadas no espectro das misturas na região entre 1750 e 1735  $\text{cm}^{-1}$  devem ser provenientes do biodiesel, uma vez que apesar da técnica de espectroscopia na região do infravermelho detectar vários sinais, existe uma banda específica que pode ser usada para quantificar o biodiesel [22].

Os métodos espectroscópicos tem encontrado ampla aplicação no estudo das interações intermoleculares, especialmente no caso de ligações de hidrogênio [23]. Espectros vibracionais são sensíveis a interações intermoleculares. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho é muito sensível a formação de ligação de hidrogênio. Na abordagem por FTIR, a informação sobre as interações intermoleculares em misturas podem ser detectadas através da variação relativa de vibração de bandas espectroscópicas [24].

A ligação de hidrogênio, interação cuja evidência teve por base o registro de espectros de infravermelho. As ligações fortes e muito fortes do tipo O-H...O, O-H...N ou N-H...O, por exemplo, apresentam um comportamento do ponto de vista da espectroscopia vibracional bastante característico. No caso destas ligações, o comportamento observado é um alargamento da banda do oscilador X-H, bem como uma diminuição da frequência de vibração. A diminuição da frequência de vibração ocorre devido ao aumento do comprimento da ligação X-H, quando este estabelece o contato com o átomo do grupo aceitador. À diminuição da frequência de vibração, dá-se geralmente o nome de “*desvio para o vermelho*”, que se encontra representado na Figura 4.



**Figura 4.** Representação de manifestação espectroscópica das ligações de hidrogênio no grupo doador: desvio para o vermelho das ligações O-H...O, adaptado de [25].

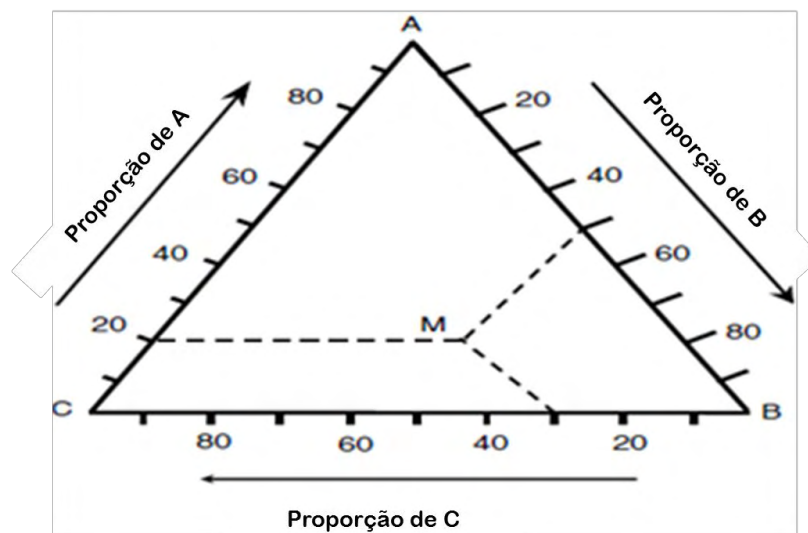
## 2.4. Diagramas de fases ternário

Fases em materiais são definidas como regiões que se diferenciam de outras em termos de estrutura e/ou composição. O estudo de um sistema de um, dois ou mais componentes, sendo monofásico ou polifásico, pode ser feito a partir do diagrama de fases. Os diagramas de fases são representações gráficas das fases presentes em um sistema em função da temperatura, pressão e composição.

Aplicando-se a regra de fases de Gibbs para um sistema de três componentes tem-se que a variância ou grau de liberdade ( $F$ )  $F = 5 - p$ , considerando a temperatura,  $T$  e a pressão  $P$  constantes, tem-se que  $F = 3 - p$ , sendo  $p$  o número de fases. Se a mistura apresenta duas fases,  $F = 1$  é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição das fases conjugadas; e se a mistura apresenta três fases,  $F = 0$ , a composição de três fases coexistentes é fixa, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio. Estes sistemas de três componentes são representados por diagramas de fase triangulares, ou, diagramas ternários, onde a composição é indicada por um ponto em um triângulo equilátero.

A maioria dos diagramas de fases são obtidos em condições de equilíbrio e são usados para entender e prever o comportamento dos materiais. A fim de entender os parâmetros que intervêm na formação de misturas, um grande número de formulações é experimentado. Os resultados são resumidos em diagramas ternários. Um exemplo de diagrama ternário e como é feita a leitura deste diagrama, é mostrado na Figura 5. Um vértice no diagrama ternário representa as substâncias puras A, B ou C, enquanto os lados representam as misturas de A + B, B + C e C + A [26].





**Figura 5.** Exemplo de leitura proporções ternárias diagrama (ponto M corresponde a 20% de A, 50% de B e 30% de C), adaptado de [26].

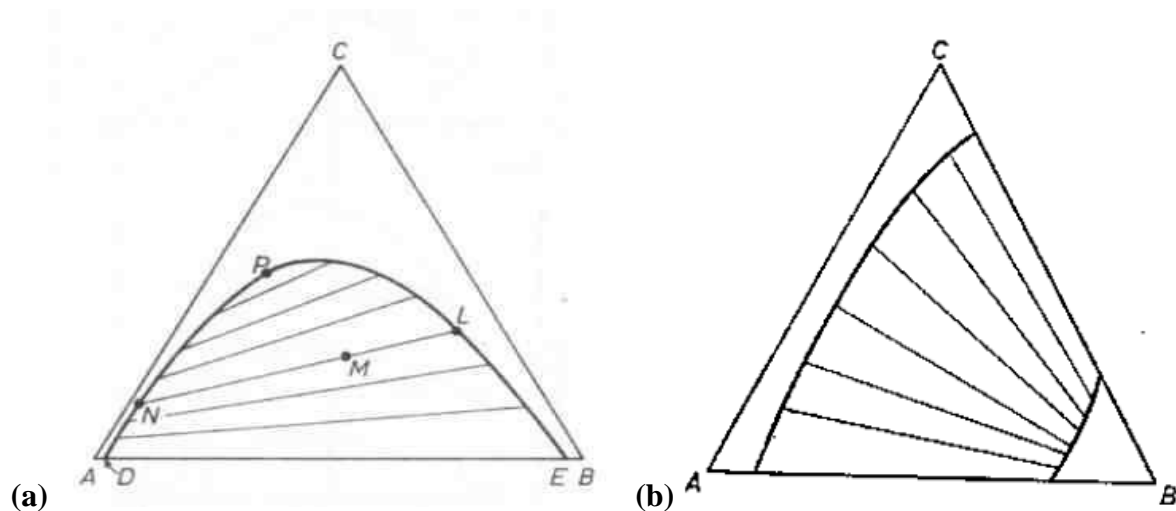
As distâncias, como representada na Figura 4, do ponto M aos lados do triângulo correspondem às frações molares (ou mássicas) dos componentes. Os vértices dos triângulos representam os componentes puros; os lados representam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado. A adição (ou remoção) de um componente de uma dada composição (ponto no triângulo) é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente [26].

Existem faixas de composições na qual o sistema permanece em uma única fase líquida (região homogênea) e outras faixas de composições em que as fases líquidas coexistem (região heterogênea). A linha no diagrama triangular que separa essas regiões é chamada de *curva binodal* ou *curva de solubilidade*. Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis. Treybal (1951, 1968) classifica em quatro tipos principais de sistemas:

- ✓ Tipo 1: formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis.;
- ✓ Tipo 2: formação de dois pares de líquidos parcialmente miscíveis.;
- ✓ Tipo 3: formação de três pares de líquidos parcialmente miscíveis.;
- ✓ Tipo 4: formação de fases sólidas.

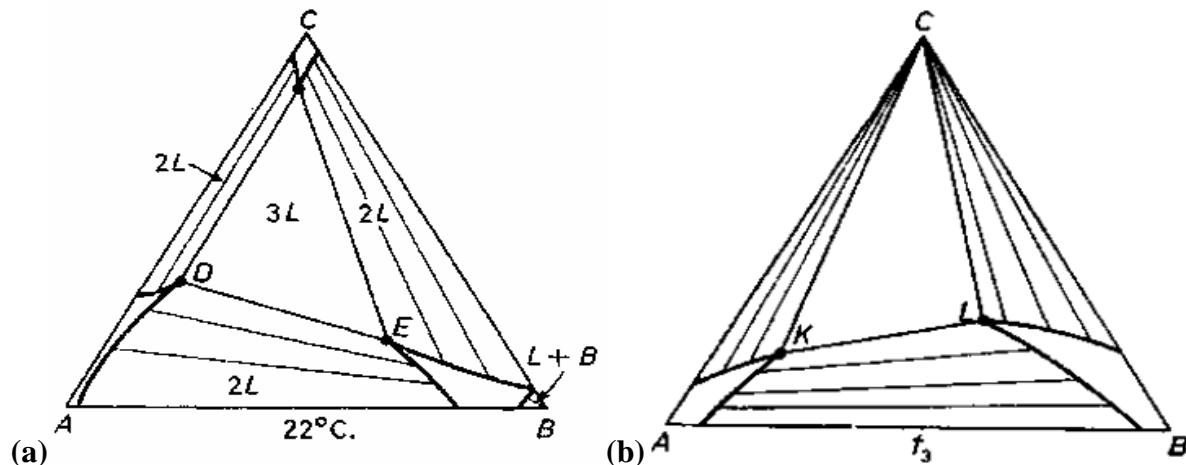
O tipo 1, ilustrado na Figura 6 (a), é a combinação mais frequente. Neste sistema os pares de líquidos A-C e B-C são miscíveis em todas as proporções na temperatura estabelecida, A e B são parcialmente miscíveis e os pontos D e E representam soluções saturadas no sistema binário. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. A curva binodal é representada pela curva DNPLE; dentro da região delimitada há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases sendo denominadas linhas de amarração ou *tie-lines*. A isoterma do tipo 2 é representada na Figura 6 (b). Neste caso, na temperatura fixada, os pares de líquidos A-B e B-C são parcialmente miscíveis e C se dissolve em A em todas as proporções. A área no interior da região que atravessa o triângulo representa misturas que formam duas fases líquidas e cujas composições estão nos extremos das linhas de amarração que passam pelos pontos que representam as misturas como um conjunto. Neste tipo de diagrama não há ponto crítico.



**Figura 6.** (a) Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 1 e (b) Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.

As linhas de amarração na Fig. 6 (a) representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio representadas na Figura 6, pela linha LMN; elas não são paralelas mudando a inclinação de um modo suave, de acordo com a concentração. O ponto P é definido como o ponto crítico, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram. Neste ponto se formam duas fases líquidas de mesma composição e densidade, nestes sistemas os três pares dos componentes são parcialmente miscíveis. Na Figura 7(a) é apresentado o sistema do

tipo 3 etilenoglicol(A) + álcool laurílico(B) + nitrometano(C). Os sistemas do tipo 4 são representados pela Figura 7(b) onde C representa um sólido e K e L as fases líquidas saturadas. Um exemplo de sistemas deste tipo é o sistema anilina + iso-octano + naftaleno [5].



**Figura 7.** (a) Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 3 e (b) Equilíbrio líquido-líquido tipo 4.

Os estudos desenvolvidos sobre equilíbrio líquido-líquido têm como objetivo saber se os líquidos em uma mistura de composição global conhecida, a temperatura e pressão constantes, formarão ou não duas fases e quais são suas composições quando estas estão em equilíbrio [27].

Na literatura atualmente podem ser encontrados diversos trabalhos relacionados à obtenção de dados de equilíbrio de fases. Alguns obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido utilizando a metodologia de titulação para obtenção das curvas binodais e com o uso outras metodologias desenvolvidas obtiveram também as linhas de amarração de alguns sistemas [28].

A partir do estudo de diagramas de fases é possível prever as condições de miscibilidade de dois ou mais componentes presentes numa mistura. No caso do estudo de uma mistura de três componentes podemos analisar de que forma os três se comportam em solução com a informação exposta sob a forma de diagrama ternário. Apresentar os dados de equilíbrio desta forma permite saber quais as proporções dos diferentes componentes que originam uma fase homogênea ou então duas fases em que dois dos compostos não se misturam. Outra das finalidades deste tipo de representação é a de auxiliar no momento de projetar um determinado processo de separação [29]. O presente trabalho parte por conhecer e descrever o equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas ternários etanol/biodiesel/óleo de soja para assim poder aperfeiçoar as vantagens na substituição do diesel.

## 2.5. Espectroscopia de impedância

Espectroscopia de impedância é uma técnica que tem visto mudanças revolucionárias nos últimos 30 anos, como resultado do desenvolvimento de automação de computador, concepção de melhores analisadores de resposta em frequência, e a capacidade de aquisição de dados ao longo de muitas faixas de frequência diferentes. A maioria dos equipamentos hoje disponíveis comercialmente pode coletar dados de impedância real e imaginária de frequências tão baixas como um microhertz e tão elevado como um gigahertz.

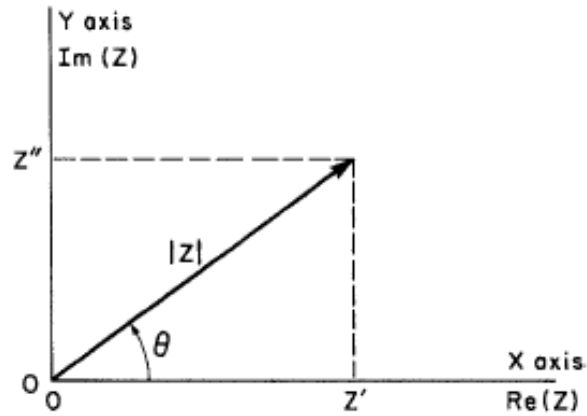
Espectroscopia de impedância, também referido como espectroscopia dielétrica, envolve a medida da corrente ( $I$ ), voltagem ( $V$ ), e do ângulo de fase ( $\theta$ ) sobre uma ampla faixa de frequências, de modo que o vetor impedância ( $Z^*$ ) pode ser definido como se segue:

$$Z^*(\omega) = V(\omega) / I(\omega) \quad (1)$$

onde  $V(\omega) = V \sin(\omega t)$ ,  $I = I \sin(\omega t + \theta)$ ,  $\omega = 2\pi f$ , e  $\theta$  é o ângulo de fase entre a corrente e a voltagem.

Felizmente, o uso da transformada de Fourier permite simplificar significativamente o tratamento matemático do sistema. As equações diferenciais acima podem ser transformadas em:  $I(j\omega) = C \cdot \omega \cdot j \cdot V(j\omega)$  e  $I(j\omega) = V(j\omega) / (L \cdot \omega \cdot j)$ . Aqui  $j \equiv \sqrt{-1}$ , o qual é também muitas vezes indicado na literatura como "i". Para o caso de excitação senoidal como acima, transformada de Fourier da tensão e corrente  $V(j\omega)$  e  $I(j\omega)$  tornam-se  $V_m \pi$  e  $I_m \pi \cdot \exp(\theta j)$ , respectivamente. Ele pode ser facilmente visto que no domínio da frequência a relação tensão/corrente podem ser reorganizada para uma forma semelhante à Lei de Ohm para corrente dc:  $I(j\omega) = V(j\omega) / Z(j\omega)$ , onde a grandeza para capacitância complexa  $Z(j\omega)$  é de  $1 / (\omega \cdot C \cdot j)$  e para indutância  $Z(j\omega)$  é  $L \cdot j \cdot \omega$ . A grandeza complexa  $Z(j\omega)$  é definida como a "função impedância", e o seu valor a uma determinada frequência é a "impedância" do circuito elétrico. Para simplificar,  $Z(j\omega)$  é geralmente escrita apenas como  $Z(\omega)$ . Devido a esta relação como a lei de Ohm entre a corrente e tensão complexa, a impedância de um circuito com elementos múltiplos é calculado usando as mesmas regras com resistências múltiplas, o que simplifica os cálculos.

A impedância  $Z(\omega) = Z' + jZ''$  é uma grandeza vetorial e podem ser representados no plano de coordenadas retangulares, como mostra a Figura 8.



**Figura 8.** A impedância  $Z$  representada como um vetor planar usando coordenadas retangulares. Aqui, os dois valores são claramente coordenadas

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad \text{e} \quad \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \text{sen}(\theta) \quad (2)$$

com o ângulo de fase

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (3)$$

e o módulo

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (4)$$

As outras duas grandezas são geralmente definidas como a função módulo  $M = j\omega C_c Z = M' + jM''$  e a constante dielétrica complexa ou permissividade dielétrica  $\epsilon = M^{-1} \equiv Y/(j\omega C_c) \equiv \epsilon' - j\epsilon''$ . Nessas expressões  $C_c \equiv \epsilon_0 A_c/l$  é a capacitância da célula de medida vazia do eletrodo de área  $A_c$  e comprimento  $l$  de separação entre os eletrodos. A grandeza  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica no vácuo,  $8,854 \times 10^{-12}$  F/m. A constante dielétrica  $\epsilon$  é muitas vezes escrito como  $\epsilon^*$  para designar o seu caráter complexo, assim  $Z^* = Z' - jZ''$ . As inter-relações entre as quatro funções imitância estão resumidos na Tabela 2 [30].

**Tabela 2.** Relações entre as quatro funções básicas de Imitância [30].

	$M$	$Z$	$Y$	$\epsilon$
$M$	$M$	$\mu Z$	$\mu Y^{-1}$	$\epsilon^{-1}$
$Z$	$\mu^{-1} M$	$Z$	$Y^{-1}$	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
$Y$	$\mu M^{-1}$	$Z^{-1}$	$Y$	$\mu \epsilon$
$\epsilon$	$M^{-1}$	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	$\epsilon$

### 2.5.1. Circuitos equivalentes

É habitual para analisar a resposta da impedância medida em termos dos possíveis componentes de circuito equivalente que pode dar origem à resposta de frequência observada. Os elementos do circuito de interesse são capacitores representados por C, resistências representadas por R, e indutores representados por L. A maioria dos materiais dielétricos pode ser representado por um circuito RC em paralelo, enquanto que outros são mais bem representados por um circuito RC em série. A presença de componentes magnéticos introduz componentes indutivos, e pode-se esperar que circuitos em série ou paralelos RL podem representar tais materiais. É útil lembrar que se os elementos estão em série, que é mais fácil de descrever a resposta de impedância. Por outro lado, se os elementos do circuito estão em paralelo, é mais conveniente para escrever a admitância e, em seguida, convertê-la para a impedância. Por exemplo, a impedância de um circuito em série RC é escrito como

$$Z^* = R + [1/ j\omega C] \quad (5)$$

ao passo que a impedância de um circuito RC paralelo é dada por

$$Z^* = 1/Y^*$$

onde  $Y^* = (1/R) + j\omega C$ .


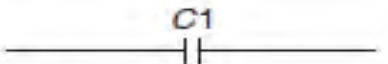
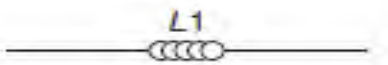
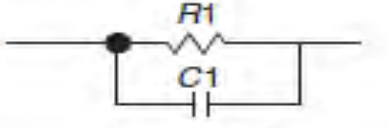

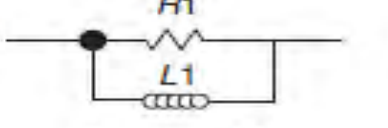
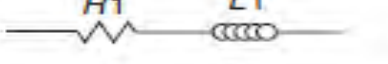
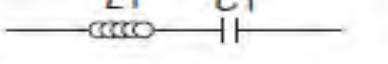
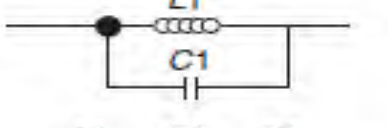
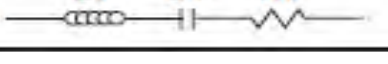
Equipamentos mais modernos incluem alguma versão de software que pode ser usado para ajustar o circuito equivalente mais adequado para os resultados medidos experimentalmente. No entanto, os mecanismos físicos que podem ter contribuído para os dados experimentais antes de concluir que um derivado de R ou C é representativo do bulk do material (sólidos) ou dispositivo que está sendo medido.

A Tabela 3 apresenta os mais simples circuitos equivalentes e suas correspondentes equações de impedância. Os dados adquiridos podem ser plotados em termos de diagramas de impedância de frequência-explícita e frequência-implícita. Diagramas de frequência-explícita são muitas vezes referidos como diagramas de Bode. Eles são simplesmente impedância real ( $Z'$ ) ou imaginária ( $Z''$ ) representada graficamente em função da frequência. A magnitude do vetor impedância, que é igual a

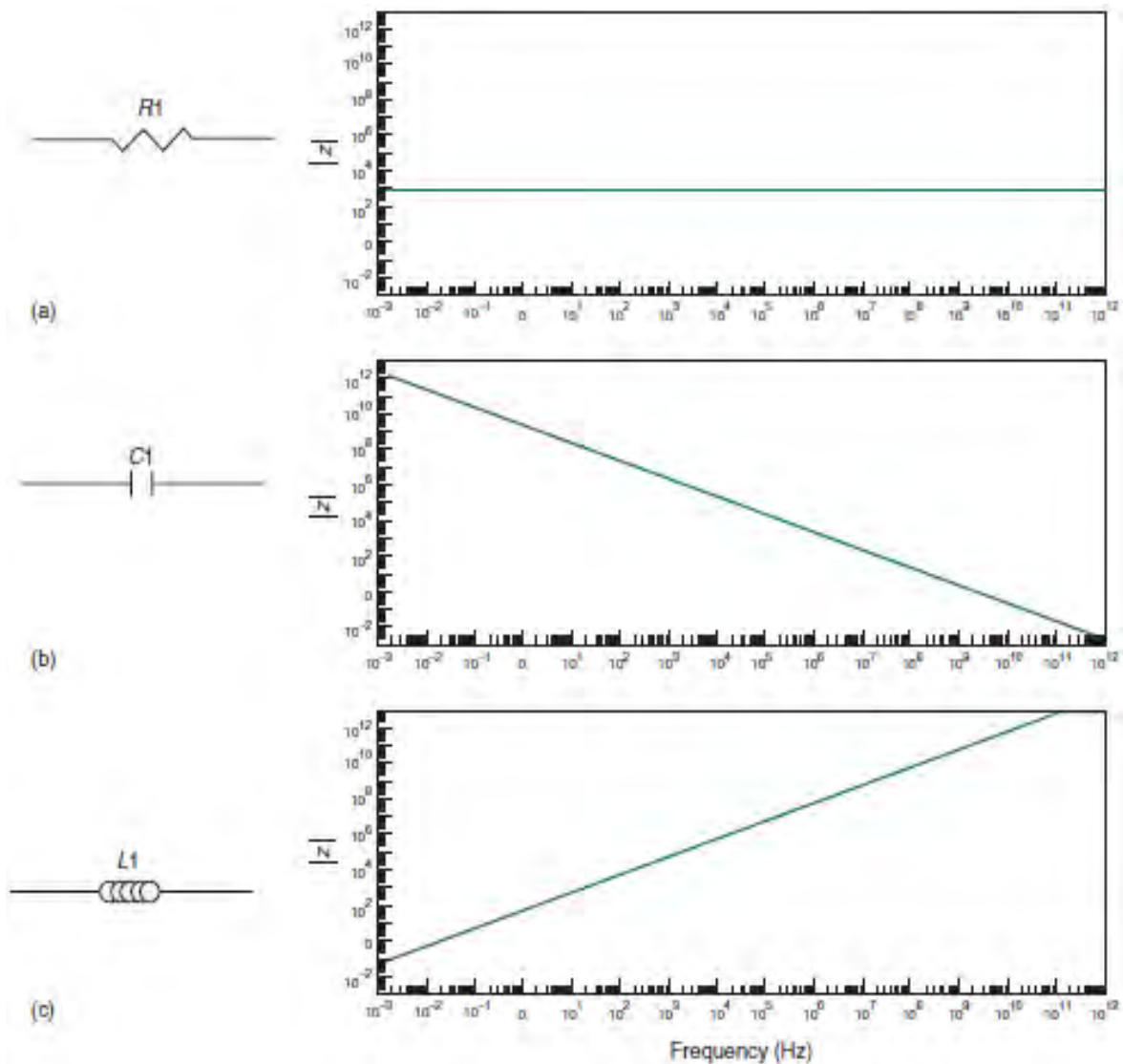
$$|Z^*| = [Z'^2 + Z''^2]^{1/2} \quad (6)$$

e o ângulo de fase  $\theta$  são também representados graficamente em função da frequência medida [31].

**Tabela 3.** Circuitos equivalentes mais simples e suas equações de impedância [31].

Resistor		$Z^* = R1$
Capacitor		$Z^* = 1/j\omega C1$
Indutor		$Z^* = j\omega L1$
RC parallel		$Z^* = 1/[1/R1 + j\omega C1]$
RC series		$Z^* = R1 + (1/j\omega C1)$
RL parallel		$Z^* = 1/[1/R1 + 1/j\omega L1]$
RL series		$Z^* = R1 + j\omega L1$
LC series		$Z^* = j\omega L1 + 1/j\omega C1$
LC parallel		$Z^* = 1/[1/j\omega L1 + j\omega C1]$
LCR series		$Z^* = j\omega L1 + (1/j\omega C1) + R$

A magnitude do vetor de impedância é útil para avaliar rapidamente a presença de componentes resistivos (constante com a frequência), componentes capacitivos (diminuem com o aumento da frequência) e os componentes indutivos (aumentam com o aumento da frequência), como pode ser observado na Figura 9, para gráficos representativos de um resistor perfeito, um capacitor perfeito, e um indutor perfeito.

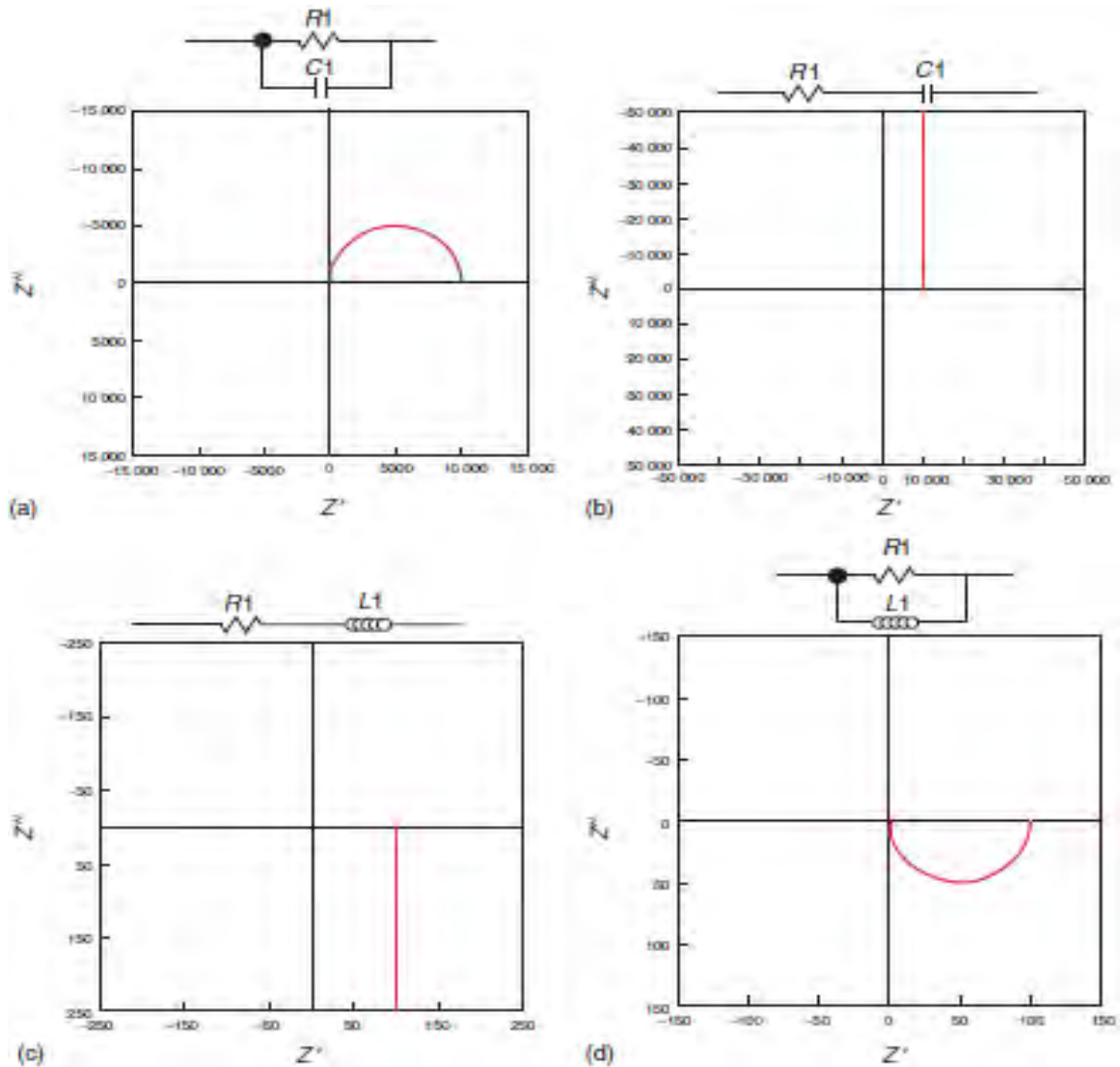


**Figura 9.** Vetor representativo de impedância em resposta a (a) uma resistência perfeita, (b) um capacitor perfeito, e (c) um indutor ideal como uma função da frequência [31].

Diagramas de frequências-implícita são mais conhecidos como diagramas complexos, pois a impedância imaginária é plotada versus a impedância real. Estes diagramas são muitas vezes referidos como diagramas de Nyquist ou diagramas de Cole-Cole e resultam na formação de semicírculos apenas sob certas condições. Como mostrado na Figura 10, um semicírculo somente aparece nos diagramas de impedância complexa quando o objeto medido pode ser representado por um circuito RC em paralelo ou um circuito RL paralelo. Deve ser notado que a parte imaginária destes dois circuitos carrega sinais opostos. Por convenção estabelecida, um



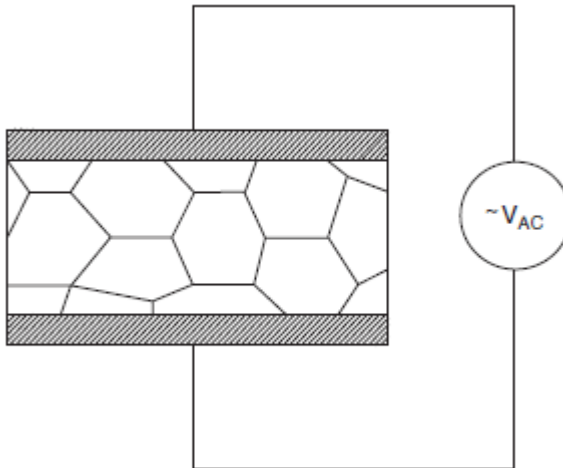
circuito RC em paralelo irá exibir um semicírculo no primeiro quadrante se o eixo imaginário é rotulado como negativo (Figura 10a). Em contraste, um circuito RL paralelo exibirá um semicírculo de cabeça para baixo no quarto quadrante (Figura 10d). Pode acrescentar-se que um circuito RC em série ou um circuito RL em série não exibem semicírculos no plano de impedância complexa (Figuras 10b e 10c).



**Figura 10.** Circuitos equivalentes e diagramas de impedância complexa para (a)um circuito RC em paralelo, (b) um circuito RC série, (c)um circuito RL série, e (d)um circuito RL paralelo [31].

### 2.5.2. Interpretação microscópica

É importante lembrar que todos os materiais são feitos de espécies carregadas em várias escalas de comprimento, como pode ser observado na Figura 11 (material sólido como dielétrico). No nível atômico, têm-se prótons, elétrons e ao nível molecular, pode haver ânions, cátions, ou moléculas carregadas. Nas interfaces nano-, meso- e micro níveis estruturais no interior de um único material, que pode também ser carregadas. A interface entre o eletrodo de contato e a superfície do material, muitas vezes resulta numa polarização de carga espacial. Assim, a resposta de impedância medida é ditada pelo número total de impedimentos ao fluxo de corrente que um sinal AC encontra no seu caminho a partir do eletrodo de alta para o de baixa tensão. A resposta de impedância medida é então uma função da frequência do campo aplicado e como cada campo interage com o processo de polarização presente no material, e se é compatível com as dimensões dos dipolos permanentes ou temporários formados e da força do sinal [31].



**Figura 11.** Esquema de montagem experimental de duas placas paralelas sob tensão AC para medidas de impedância [31].

### 2.5.3. Mecanismos de polarização

A cada um dos mecanismos de polarização pode ser determinado e investigado em separado utilizando-se técnicas espectroscópicas nas quais monitora-se a resposta do material sob um campo elétrico alternado. Uma das técnicas viáveis para tal investigação é a espectroscopia de impedância. É possível identificar, dependendo da faixa de frequência, cada mecanismo ou contribuição presente na amostra. Aquelas regiões onde a permissividade dielétrica varia significativamente com a frequência são conhecidas como regiões de dispersão e cada uma está associada a um mecanismo de polarização característico ou predominante.

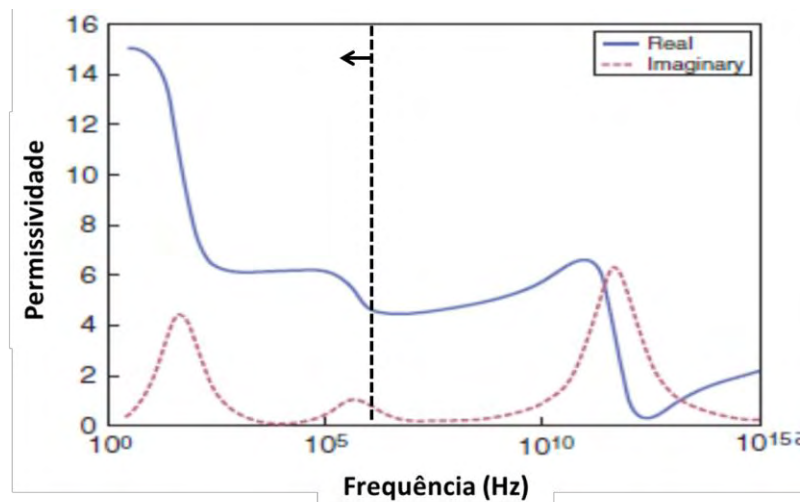
A Figura 12 mostra a resposta de polarização real e imaginária de um material como uma função da frequência aplicada. Mediante a aplicação de um campo elétrico, a polarização atômica ou eletrônica é facilmente detectável no intervalo de frequência óptico, e isto resulta na resposta de ressonância exibida. A polarização é proporcional ao número de elétrons presentes e é regido pela equação a seguir:

$$P = Zqd \quad (7)$$

onde  $Z$  é o número atômico,  $q$  é a carga constante igual a  $1,609 \times 10^{-19}$  coulombs  $m^{-1}$ , e  $d$  é a distância.

Ao nível molecular, a polarização dipolar pode ser devido a dipolos temporários ou permanentes presentes no material. Dipolos permanentes estão presentes nos materiais que possuem um centro de carga positiva diferente da de uma carga negativa. Isto inclui todos os ferroelétricos abaixo da sua temperatura de Curie, todos os polímeros de moléculas polares, e todos os líquidos polares, tais como água. Dipolos moleculares temporários também ocorrem em materiais ligados ionicamente, tais como muitos óxidos e fluoretos.

Para frequências entre  $10^{13}$  Hz (infravermelho) e  $10^{17}$  Hz (ultravioleta), encontra-se apenas o processo de polarização do tipo eletrônico devido a alta frequência de alternância do campo elétrico. Neste trabalho, o intervalo de frequência utilizado foi de 5 Hz a 3 MHz, no qual coexistem os três mecanismos de polarização.



**Figura 12.** Esquema de curvas de permissividade real e imaginária em função da frequência [31].

Como pode ser observado na Figura 12, a linha tracejada e a seta indicam o intervalo de frequência de medida utilizado no presente trabalho, de 1 Hz à 3 MHz que compreende a região de radiofrequência.

No intervalo de  $10^4$  Hz (UHF) a  $10^8$  Hz (microondas), estão presentes os três processos de polarização. Entre  $10^8$  Hz (microondas) e  $10^{13}$  Hz (infravermelho), identifica-se os processos de polarização do tipo iônico e eletrônico.

Para frequências entre  $10^{13}$  Hz (infravermelho) e  $10^{17}$  Hz (ultravioleta), encontra-se apenas o processo de polarização do tipo eletrônico devido a alta frequência de alternância do campo elétrico.

### 2.5.4. Espectros de frequência de relaxação e ressonância

A frequência de dispersão, que permite a transformação da resposta dielétrica de um mecanismo de polarização para outra é conhecida como relaxação dielétrica. A equação de Debye descreve isto para praticamente todos os processos de relaxação apesar de ter sido originalmente desenvolvido para representar a relaxação dielétrica em líquidos polares:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + j\omega\tau] \quad (8)$$

onde  $\epsilon_\infty$  representa a constante dielétrica em alta frequência,  $\epsilon_s$  é a permissividade dielétrica em mais baixa frequência,  $\omega$  é a frequência angular e  $\tau$  o tempo de relaxação para o processo. Cole-Cole e outros têm modificado a equação de Debye para explicar desvios a partir da resposta ideal de Debye. Cole e Cole introduziu o parâmetro  $\alpha$  como se segue:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}] \quad (9)$$

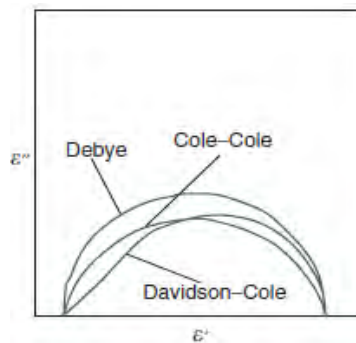
Davidson e Cole introduziram o parâmetro  $\beta$ , que explica desvios de idealidade na região de alta frequência da relaxação de Debye. Essa modificação é escrita da seguinte forma:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (j\omega\tau)]^\beta \quad (10)$$

Para explicar tanto a difusão do tempo de relaxação e desvios da idealidade em alta frequência, Havriliak e Negami combinaram os dois parâmetros, como mostrado abaixo:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta \quad (11)$$

As diferenças entre as equações de relaxação de Debye, Cole-Cole e Davidson-Cole são representados na Figura 13.



**Figura 13.** Diagramas simulados da permissividade complexa para representar os processos de relaxação de Debye, Cole-Cole, e Davidson-Cole descritos pelas equações (8) – (11) [31].

### 2.5.5. Várias representações da função dielétrica

Um fato que muitas vezes não é reconhecido é que a equação de relaxação dielétrica, originalmente desenvolvida por Debye para relaxação em líquidos polares, fornece outra forma de interpretar os dados de impedância. Isto é possível porque a constante dielétrica é inversamente proporcional à impedância, como mostrado abaixo:

$$Z^* = 1 / j\omega C_0 \epsilon^* \quad (12)$$

Portanto, segue-se que os dados de impedância medidos podem ser convertidos em permissividade, e vice-versa, desde que a capacitância geométrica,  $C_0$ , da amostra medida é conhecida. Recordando que a admitância,  $Y^*$ , é o inverso da impedância e que módulo elétrico,  $M^*$ , é o inverso da permissividade, torna-se então possível analisar os mesmos dados medidos em quatro formalismos diferentes, sem a utilização de quaisquer parâmetros ajustáveis. A Tabela 4 apresenta todas as relações importantes entre estas quatro funções dielétricas.

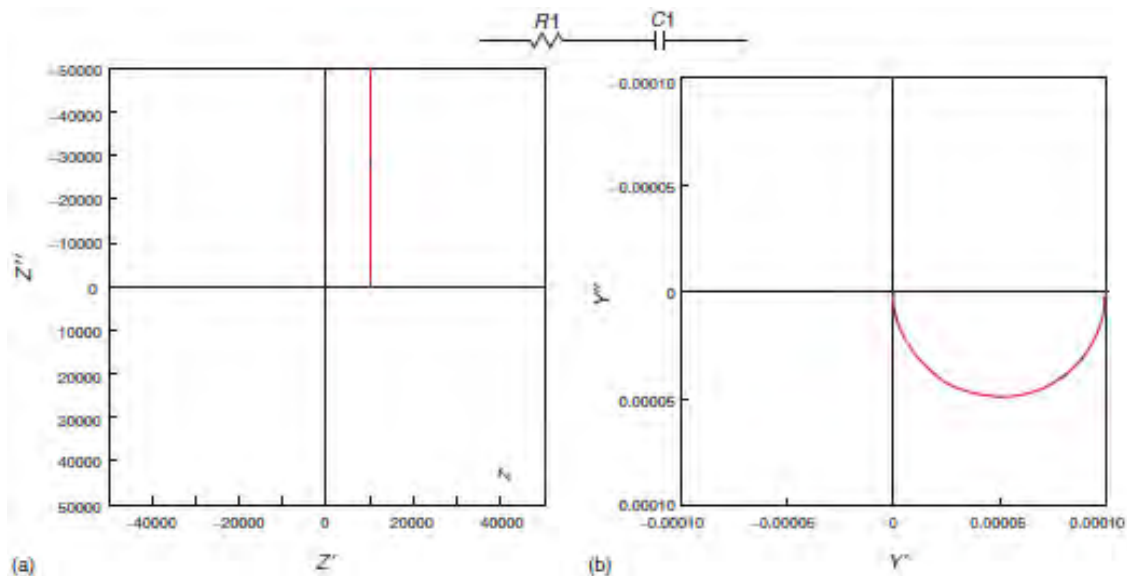
**Tabela 4.** Relações entre funções dielétricas [31].

$Z^* = 1/j\omega C_0 \epsilon^*$	$\epsilon^* = 1/j\omega C_0 Z^*$
$Y^* = j\omega C_0 \epsilon^*$	$Y^* = 1/Z^*$
$M^* = 1/\epsilon^*$	$M^* = j\omega C_0 Z^*$
$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$	$\tan \delta = Z''/Z'$

Ao efetuar as conversões referidas é vantajoso porque polarização ou a condutividade de processos que podem estar ocultos na impedância, por exemplo, pode tornar-se completamente detectável no plano de admitância. A Figura 14 mostra a impedância e admitância de um circuito RC em série. Pode ser visto que não mostra um semicírculo no plano da impedância, mas mostra uma no plano de admitância, ainda que esta apareça no quarto quadrante e se mantém a convenção de sinal igual ao da impedância.

Em seguida, deve tornar-se claro que a utilização de uma análise de múltiplos planos pode ser extremamente útil quando mais do que um processo de relaxação pode ser ativo numa faixa de frequência medida. Deve acrescentar-se que transformações matemáticas precisam ser feitas

com cuidado, já que os dados em ambos os extremos da faixa de frequências de um analisador de impedância tendem a transportar um maior erro. Assim, tomando o inverso pode amplificar a dimensão dos erros. No entanto, é uma ferramenta extremamente útil para a determinação do modelo mais apropriado que pode ajudar a identificar o processo de relaxação mais facilmente.



**Figura 14.** Diagramas para (a) impedância complexa ( $Z''$  vs  $Z'$ ) e (b) admitância complexa ( $Y''$  vs  $Y'$ ) para um circuito RC em série [31].

A técnica de espectroscopia de impedância permite uma rápida e caracterização de líquidos e fluidos, associadas a técnicas dielétricas têm sido amplamente empregadas para investigar processos de relaxação que dependem da faixa de frequência analisada. A combinação de várias funções dielétricas, como a impedância complexa, módulo elétrico, e permissividade complexa, permite uma melhor interpretação dos processos envolvidos [30].

Análises dielétricas medem as características do material como com relação as propriedades de separação e rearranjo de cargas, a capacitância em função do tempo, frequência de medida e temperatura. A natureza capacitiva do material é a habilidade de armazenar carga elétrica e a natureza condutiva é a habilidade de transferir carga elétrica. Essas propriedades elétricas são relacionadas a atividade molecular, como química, reologia e na mobilidade molecular [30].

### 2.5.6. Relaxação dielétrica e ligações de hidrogênio

Espectroscopia de relaxação dielétrica demonstrou ser uma ferramenta poderosa para o estudo de ligações de H e têm sido amplamente utilizada para o estudo de solventes puros, misturas de solvente-solvente e misturas de álcool-alcano. Misturas moleculares trazem mudanças nas propriedades físicas, como índice de refração, permissividade dielétrica, densidade, volume molar e também em propriedades termodinâmicas, como energia de ativação livre, entalpia, entropia.

Ligações de hidrogênio são complexas no estado líquido, devido à incerteza na identificação das ligações específicas e o número de moléculas envolvidas. Investigação dielétrica de misturas binárias de líquidos polares fornece informações valiosas sobre a formação do complexo molecular em solução. Álcoois estão fortemente associados em solução por causa de interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio.

A presença de ligação de hidrogênio permite uma mudança considerável nas propriedades dielétricas de misturas líquidas, tais como excesso de permissividade, tempo de relaxação, tempo de relaxação em excesso.

As propriedades termodinâmicas de líquidos e misturas de líquidos têm sido utilizados para entender as interações moleculares entre os componentes da mistura e também para aplicações de engenharia a respeito de transferência de calor, transferência de massa e o fluxo de fluido. Os dados dielétricos são utilizados para calcular a permissividade em excesso, tempo de relaxação, inverso do tempo de relaxação em excesso e parâmetros termodinâmicos como energia livre de ativação, entalpia e entropia molar [32].



### 2.5.6.1. Teoria

A informação relacionada com a interação soluto-solvente entre os componentes de uma mistura pode ser obtida por propriedades de excesso. A contribuição das ligações de hidrogênio com as propriedades dielétricas das misturas pode ser estudada em termos de permissividade em excesso ( $\epsilon^E$ ). A permissividade em excesso,  $\epsilon^E$ , que fornece informação qualitativa acerca da formação de multímeros na mistura, pode ser calculado como [32],

$$\epsilon^E = (\epsilon_m - \epsilon_{\infty m}) - [(\epsilon_1 - \epsilon_{\infty 1})X_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_{\infty 2})X_2] \quad (13)$$

onde X é fracção molar e os sufixos 1, 2 e m representam um líquido 1, líquido 2 e mistura, respectivamente. A informação qualitativa fornecida por permissividade em excesso sobre as misturas é a seguinte:

- (1)  $\epsilon^E = 0$  indica que não existe qualquer interação entre os componentes da mistura.
- (2)  $\epsilon^E < 0$  indica que os componentes da mistura interagem de tal modo que a polarização dipolar efetiva é reduzida e os componentes podem formar multímeros que conduzem a dipolos menos efetivos.
- (3)  $\epsilon^E > 0$  indica que os componentes da mistura interagem de tal modo que a polarização dipolar efetiva é aumentada e os componentes podem formar multímeros que conduzem a dipolos mais efetivos.

Os dados dielétricos obtidos, ou seja,  $\epsilon_{estática}$ ,  $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$ ,  $\epsilon_{\infty}$  e os dados do analisador de impedância é utilizado para plotar um diagrama de Argand para calcular o tempo de relaxação ( $\tau$ ). Embora as equações de Cole-Cole que significam a distribuição do tempo de relaxação, eventualmente um tempo de relaxação macroscópico (tempo de relaxação predominante) é medido usando a equação.

$$\omega\tau = \left(\frac{v}{u}\right)^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (14)$$

onde  $\alpha$  (parâmetro de distribuição), e os valores de  $u$  e  $v$  são determinados a partir dos respectivos diagramas de Cole-Cole.

O inverso do tempo de relaxação em excesso  $(1/\tau)^E$  que dá informações sobre a dinâmica de interação soluto-solvente e representa a média de ampliação dos espectros dielétricos, podem ser definidos como

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)^E = \left(\frac{1}{\tau}\right)_m - \left[ \left(\frac{1}{\tau}\right)_1 X_1 + \left(\frac{1}{\tau}\right)_2 X_2 \right] \quad (15)$$

Os valores positivos do inverso do tempo de relaxação em excesso indica a rotação rápida dos dipolos do sistema enquanto que os valores negativos indicam a rotação mais lenta dos dipolos do sistema [32].

### 3. OBJETIVOS

Caracterizar por espectroscopia de impedância e infravermelho, blendas ternárias dos componentes biodiesel/óleo de soja/etanol, sendo a molécula de biodiesel utilizada como surfactante para melhorar a miscibilidade destes sistemas em que a mistura apresente uma possível substituição do diesel mineral.

#### 3.1. Objetivos primários

- Verificar a região de miscibilidade entre os componentes das blendas com a construção de um diagrama de fases ternário para caracterização e analisar o efeito surfactante do biodiesel nas blendas ternárias
- Determinar propriedades de excesso entre as moléculas presentes nas blendas ternárias através da técnica de picnometria, evidenciando interações intermoleculares.
- Verificar por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho a existência de interações moleculares através da evolução de posições de bandas de absorção características das moléculas.
- Determinar características elétricas: resistência elétrica ( $R$ ), capacitância ( $C$ ), frequência de relaxação ( $f_0$ ) e dielétricas: permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ), permissividade estática ( $\epsilon_s$ ) e permissividade estática em excesso ( $\epsilon^E$ )

#### 3.2. Objetivos secundários

- Avaliar a resposta elétrica e dielétrica de forma a identificar-se eventual interação entre as moléculas através do cálculo da permissividade estática excedente ( $\epsilon_s^E$ ).
- Para cada composição de mistura será construída uma tabela contendo parâmetros elétricos e dielétricos, formando uma impressão digital de cada mistura.
- Determinar o material particulado exaurido pelo motor ciclo diesel quando abastecido com as blendas ternárias como combustível.
- Caracterização microestrutural do material particulado retido nos papéis-filtro.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

As caracterizações das blendas ternárias de óleo de soja/biodiesel/etanol em suas diferentes composições, foram realizadas no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais no Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciência e Tecnologia – Unesp – Campus de Presidente Prudente (LaCCeF da FCT-UNESP).

O Biodiesel obtido por transesterificação de óleo de soja via rota metílica foi fornecido pela empresa Small – Distribuidora de Derivados de Petróleo LTDA de Presidente Prudente. O óleo de soja utilizado é o refinado da marca Coamo e o álcool etílico 95% PA da marca Cinética.

Os sistemas ternários óleo de soja/biodiesel/etanol foram estudados pela técnica de picnometria, por espectroscopia de impedância, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e testes de emissão de material particulado em motor a diesel e por fim a caracterização microestrutural do material particulado.

##### 4.1. Preparo das amostras para realização das análises físico-químicas

As blendas ternárias de biodiesel, etanol e óleo de soja foram preparadas em proporções de 0% a 100% em volume de cada componente, em tubos de ensaio de 10 mL. Após agitação mecânica utilizando um agitador de tubos do tipo vortex por alguns minutos, os tubos permaneceram em repouso e a miscibilidade das fases verificada por inspeção visual.

A Tabela 5 apresenta alguns exemplos de como verificar o teor de cada componente na blenda, a partir do código para facilitar o tratamento dos dados. A blenda B<sub>60</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>10</sub> possui 60% de biodiesel representado pela letra B, 30% de etanol (E) e 10% de óleo de soja (Os) em volume.

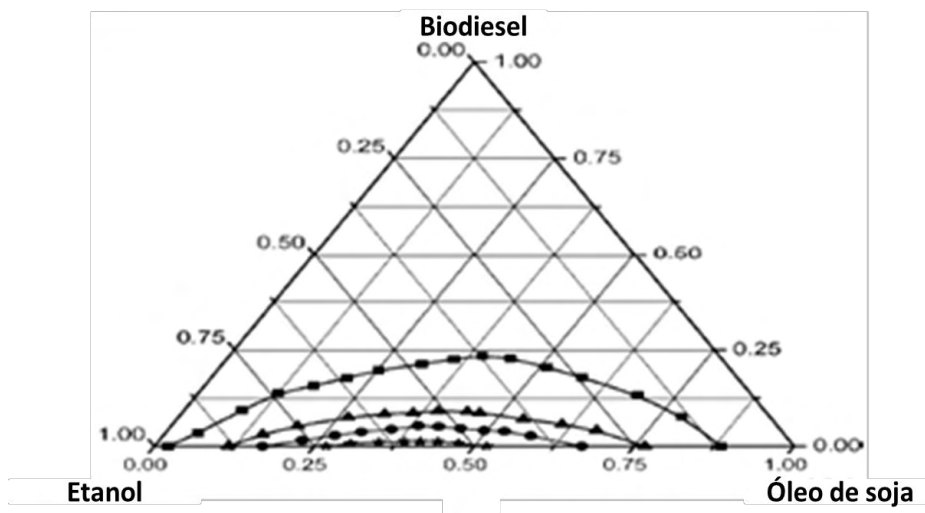
**Tabela 5.** Código utilizado para representar as blendas ternárias.

Blendas (código)	% Biodiesel	% Etanol	% Óleo de soja
B <sub>20</sub> E <sub>20</sub> Os <sub>60</sub>	20	20	60
B <sub>30</sub> E <sub>20</sub> Os <sub>50</sub>	30	20	50
B <sub>40</sub> E <sub>30</sub> Os <sub>30</sub>	40	30	30
B <sub>50</sub> E <sub>40</sub> Os <sub>10</sub>	50	40	10
B <sub>60</sub> E <sub>30</sub> Os <sub>10</sub>	60	30	10

Óleo de soja, biodiesel e etanol foram misturados para obter uma mistura homogênea com o auxílio de um agitador de tubos do tipo vortex. Em seguida, a mistura final foi mantida num tubo de ensaio de vidro com tampa de rosca para a observação da aparência física. O mesmo procedimento foi realizado com outras relações de óleo de soja, biodiesel e etanol.

Neste estudo, o comportamento de fase do sistema de três componentes foi investigado utilizando diagrama de fases. Todas as misturas foram mantidas imóveis para observar a estabilidade física. Após realizar as misturas, os dados de observação foram usados para desenvolver os diagramas de fases, a temperaturas diferentes. O diagrama de fase descreve a aparência física, em qualquer proporção dos componentes: óleo de soja/biodiesel/etanol por meio de símbolos para descrever as características das misturas. Além disso, todas as amostras foram mantidas em repouso à temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 2$  durante três meses para observar a estabilidade em longo prazo.

Sabendo da miscibilidade entre os componentes, etanol-óleo de soja, pares parcialmente miscíveis é esperado diagrama de fases ternário como o demonstrado na Figura 15, diagrama adaptado de [33]:

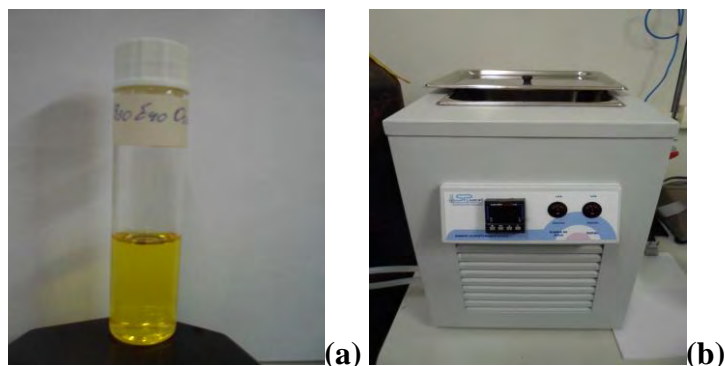


**Figura 15.** Diagrama de fases de biodiesel, etanol e óleo de soja nas temperaturas de: ■ 300,15 K; ▲ 323,15 K; ● 333,15 K; \* 338,15 K.

A construção do diagrama terá, portanto, a função de identificar a fase onde existe solubilidade entre os constituintes do sistema líquido-líquido para a caracterização das blendas

pertencentes à região de miscibilidade dos componentes do diagrama ternário (região superior à curva binodal), para investigar as interações moleculares e intermoleculares de cada blend.

A Figura 16 mostra o tubo de ensaio com uma das blendas ternárias e o banho termostático utilizado para verificar o comportamento de fases com a variação da temperatura, sendo que para cada temperatura testada as blendas foram mantidas no banho por 30 min.



**Figura 16.** (a) Tubo de ensaio com uma das blendas ternárias e o (b) banho termostático.

#### 4.2. Determinação da densidade

Os materiais que foram utilizados para realização das medidas de densidade através da técnica de picnometria são exatamente os componentes do sistema ternário, biodiesel, óleo de soja refinado e álcool etílico 95% P.A. As misturas foram preparadas por frações volumétricas para as medidas serem feitas em um picnômetro de 5mL com termômetro acoplado e os valores de massas obtidos em uma balança analítica com precisão de  $10^{-4}$ g.

A Figura 17, mostra o picnômetro e a respectiva balança analítica onde foram realizadas as medidas de densidade.



**Figura 17.** Picnômetro de 5 mL com termômetro acoplado e balança analítica utilizada.

A Tabela 6 apresenta as medidas de densidades do álcool, biodiesel e do óleo de soja juntamente com os valores encontrados na literatura.

**Tabela 6.** Valores das densidades,  $\rho$ / (g mL<sup>-1</sup>), dos componentes puros a 18 °C.

<i>Componente</i>	$\rho$ <i>Experimental (18°C)</i>	$\rho$ <i>Literatura (20°C) [28, 29]</i>
<i>Biodiesel</i>	0,91378	0,850 – 0,900
<i>Etanol</i>	0,81748	0,8100
<i>Óleo de soja</i>	0,95108	0,9195 - 0,9355

As densidades teóricas das misturas foram obtidas através de cálculos que considerou a contribuição de cada fração dos componentes presentes, e a densidade em excesso ( $\rho^E$ ) é a diferença entre a densidade da mistura ( $\rho_m$ ) e os valores previstos por simples regra de mistura [21], como segue a equação 15 abaixo:

$$\rho^E = (\rho)_m - [(\rho)_B X_B + (\rho)_E X_E + (\rho)_{Os} X_{Os}] \quad (15)$$

Para efetuar o cálculo de densidade em excesso para a blenda B<sub>80</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>10</sub> (80% de Biodiesel, 10% de Etanol e 10% de Óleo de soja),

$$\rho^E = (0,90958)_{B_{80}E_{10}Os_{10}} - [(0,9137)_{B} 0,8 + (0,8174)_{E} 0,1 + (0,9511)_{Os} 0,1]$$

onde  $(\rho)_{B_{80}E_{10}Os_{10}}$  é a densidade experimental da blenda ternária B<sub>80</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>10</sub>,  $(\rho)_B$ ,  $(\rho)_E$  e  $(\rho)_{Os}$  é a densidade dos componentes puros e  $X_B$ ,  $X_E$  e  $X_{Os}$  suas respectivas frações volumétricas na composição das blendas ternárias.

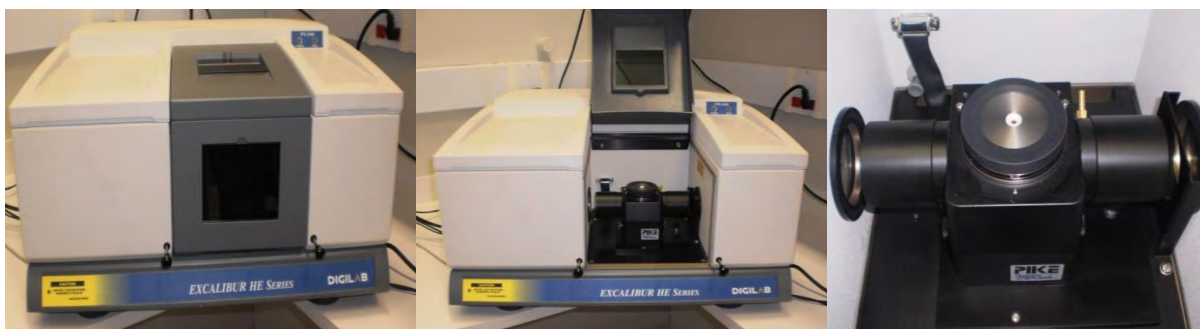
Todas as medidas foram realizadas a 18°C, temperatura verificada pelo termômetro acoplado ao picnômetro. As medidas foram realizadas em triplicata, calculando-se a média e o desvio padrão referente a cada amostra.

### 4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) consiste em incidir um feixe de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada [34]. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito usada em análise de combustível, na caracterização dos materiais puros, dopados e aditivados, no monitoramento de reações de transesterificação, na quantificação de contaminantes no biodiesel e em blends [35]. A técnica é não-destrutiva, muito confiável e permite a determinação direta e rápida de várias propriedades, sem necessidade do pré-tratamento da amostra.

A análise da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho objetivada neste trabalho foi realizada em um espectrofotômetro (Figura 18) da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR. O intervalo de medida foi entre  $4000$  e  $500\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , 100 varreduras. Para as medidas foi utilizada uma célula para fluidos.



**Figura 18.** Espectrofotômetro utilizado para as medidas em sistemas líquidos.



#### 4.4. Espectroscopia de Impedância

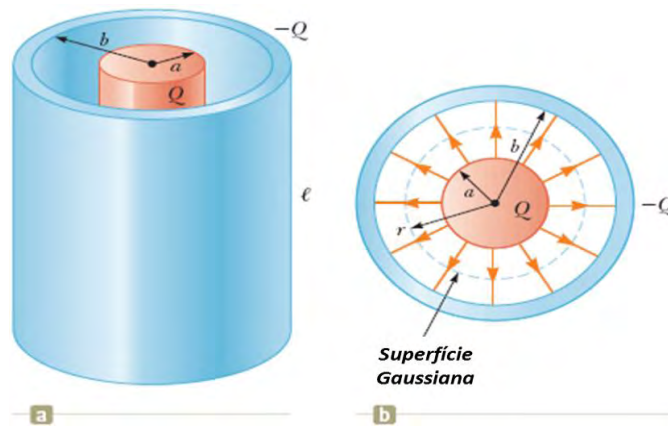
As propriedades elétricas e dielétricas de óleos, combustíveis e líquidos polares, ou seja, sua resposta a aplicação de um campo elétrico constante ou alternado permite a obtenção de parâmetros físicos da amostra. Tais propriedades definem as possíveis aplicações do material. Neste trabalho, para realizar as medidas elétricas e dielétricas do etanol, biodiesel, óleo de soja e blendas ternárias destes componentes, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância.

##### 4.4.1 Célula de medidas para líquidos

A célula de caracterização elétrica de líquidos [13], com geometria cilíndrica tipo capacitor coaxial [14], foi utilizada. O fator geométrico  $\Lambda$  que caracteriza a célula de medidas de impedância de fluidos pode ser determinado pela Equação (16):

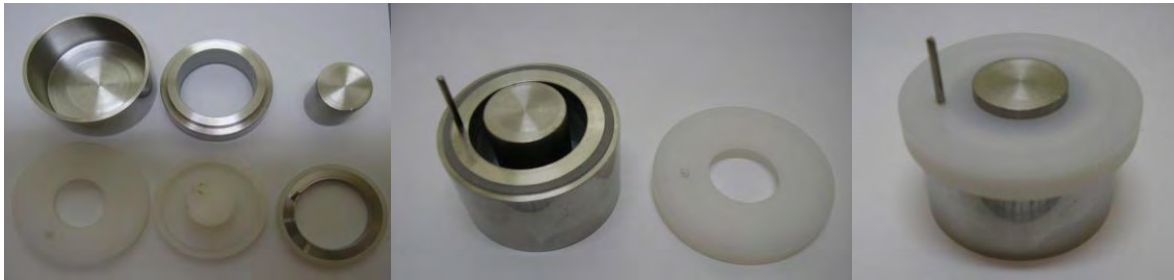
$$\Lambda = \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (16)$$

onde  $R_i$  ( $a$ ) é o raio da armadura cilíndrica interna,  $R_E$  ( $b$ ) é o raio da armadura cilíndrica externa e  $L$  representa o comprimento das armaduras da célula de caracterização, como pode ser observado na Figura 19.



**Figura 19.** (a) Geometria do capacitor tipo coaxial e (b) vista superior para observar o raio externo  $b$  e raio interno  $a$ .

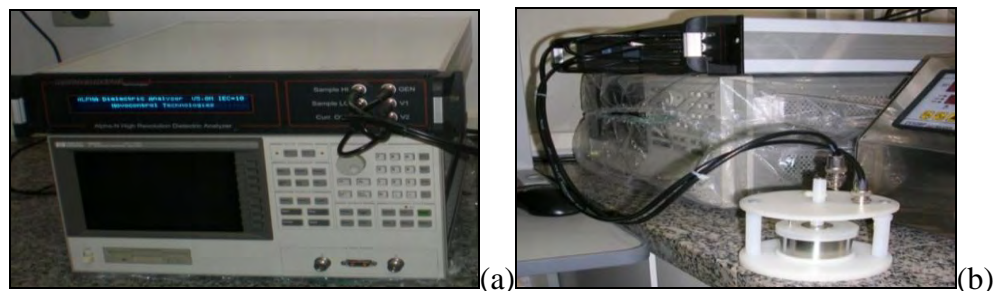
O conjunto de anéis utilizado nas medidas proporcionaram um espaçamento entre os eletrodos de 5 mm com um fator geométrico  $\Lambda = 0,3235m$ . Na Figura 20 são mostradas fotografias do capacitor do tipo coaxial utilizado nas medidas de impedância, suas partes, a célula sem a tampa de nylon demonstrando o espaço para adição de líquidos a serem caracterizados e a célula de caracterização pronta para uso.



**Figura 20.** Capacitor do tipo coaxial.

A caracterização dielétrica da mistura foi realizada por espectroscopia de impedância utilizando uma célula de caracterização dielétrica tipo capacitor coaxial acoplado a um analisador de impedância controlado por um computador pessoal. As medidas serão realizadas de 1 Hz a 3 MHz com um potencial de 500 mV entre as armaduras da célula, a qual foi conectada ao terra dos equipamentos para minimizar interferências de ruídos nas medidas. A temperatura durante as medidas foi mantida constante em 23 °C.

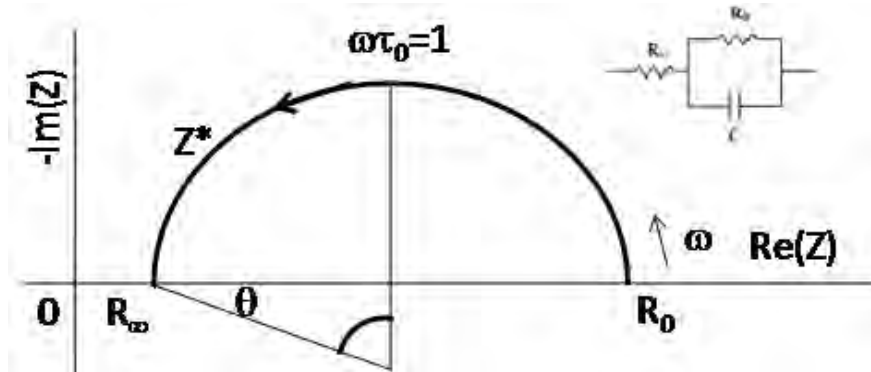
As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas utilizando-se o analisador de impedância Novocontrol model  $\alpha$ -analyser, mostrado na Figura 21 (a) Ele opera na faixa de frequência de 1 mHz a 3 MHz, possibilita a escolha da amplitude da tensão elétrica alternada e ainda podem-se variar outros parâmetros de medida. O analisador pode ser acoplado a célula de caracterização por meio de cabos coaxiais, Figura 21 (b). O analisador de impedância foi conectado a um computador.



**Figura 21.** (a) Analisador de impedância Novocontrol modelo  $\alpha$  - analyzer e (b) célula acoplada.

#### 4.4.2. Análise dos diagramas de impedância

A Figura 22 mostra o diagrama de impedância e seu circuito elétrico equivalente composto por uma resistência ( $R_\infty$ ) associada em série com um circuito  $R_0C$  em paralelo.



**Figura 22.** Diagrama de impedância e circuito equivalente associado.

Sendo o ângulo de descentralização  $\Theta$  do semicírculo de impedância, pode-se determinar a impedância e suas componentes de acordo a equação 17 conhecida como teoria de Cole-Cole [36].

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)^{1-\alpha}} = \left\{ \begin{array}{l} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)[1 + (\omega RC)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} (\alpha \pi) + (\omega RC)^{2(1-\alpha)}} \\ Z''(\omega) = - \frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2} \alpha \pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} (\alpha \pi) + (\omega RC)^{2(1-\alpha)}} \end{array} \right\} \quad (17)$$

onde  $R_\infty$  é a resistência a alta frequência,  $R_0$  é a resistência a baixa frequência,  $Z'(\omega)$  é a impedância real e  $Z''(\omega)$  a impedância imaginária, ambas em função da frequência angular de medida.

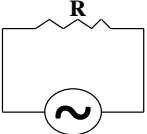
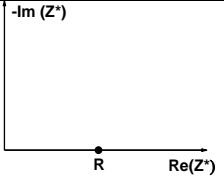
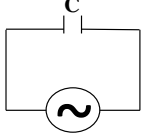

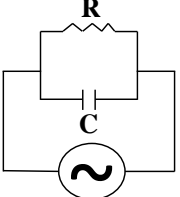
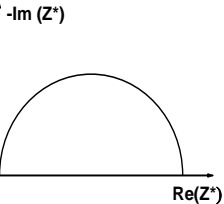
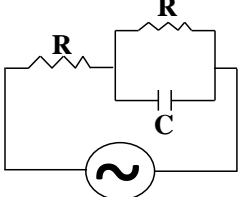
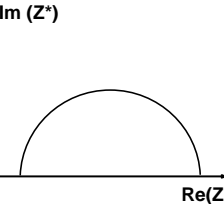
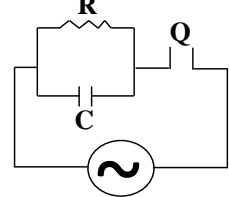
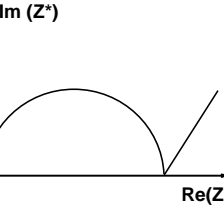
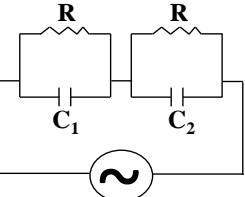
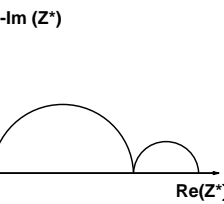
Utilizando um ajuste numérico dos dados de impedância, via Mathcad, pode-se determinar o parâmetro “ $\alpha$ ” que se relaciona com o ângulo de depressão ou rebaixamento do semicírculo. Sendo  $\alpha$  um parâmetro de ajuste da curva.

Para os semicírculos sem rebaixamento ( $\alpha = 0$ ), ou seja, o material exibe um único tempo de relaxação, de acordo com a equação 17, as equações reduzem-se a equação 18 conhecida como equação de Debye [37].

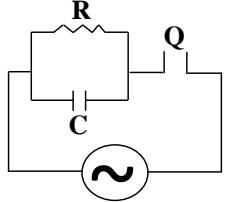
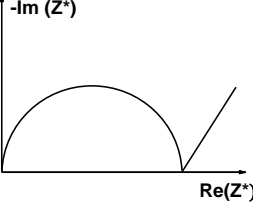
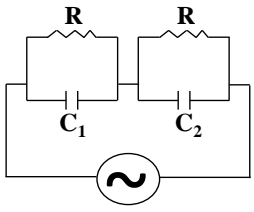
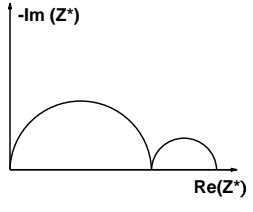
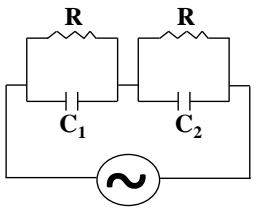
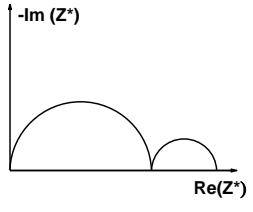
$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (18)$$

A Tabela 7 e a Tabela 8 listam alguns circuitos elétricos equivalentes, os quais simulam o comportamento elétrico do material, o diagrama de impedância associado ao circuito e um tipo de amostra cujo espectro de impedância é modelado pelo circuito elétrico equivalente (CEE).

**Tabela 7.** Alguns circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados por circuito elétrico equivalente.

CEE	Diagrama de Impedância	Exemplos de Materiais	Referências
		Elementos puramente resistivos	[38]
		Elemento puramente capacitivo	[39]
		Líquidos polares	[37, 40]
		Cerâmicas estruturais	[41]
		Cerâmicas e óleos	[42]
		Suspensões e Cerâmicas	[41]

**Tabela 8.** Alguns circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados por circuito elétrico equivalente.

CEE	Diagrama de Impedância	Exemplos de Materiais	Referências
		Óleos	[43]
		Suspensões	[41]
		Cerâmicas eletrônicas	[41]

#### 4.4.3. Parâmetros elétricos e dielétricos

Para cada semicírculo, processo de polarização, observado nos diagramas de impedância, podem ser extraídos os seguintes parâmetros físicos resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação ( $f_0$ ):

*Resistência R*: calculada através da diferença entre os pontos de intersecção do semicírculo com o eixo dos reais ou pelo ajuste dos dados.

*Capacitância C*: calculada utilizando a equação 19:

$$C = \frac{1}{2\pi R f_0} \quad (19)$$

onde  $f_0$  é a frequência de relaxação.

*Frequência de Relaxação ( $f_0$ )*: frequência do ponto de máximo do semicírculo de impedância, no qual será válida a relação 20:

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (20)$$

onde  $\omega_0$  representa a frequência angular de relaxação característica do material e  $\tau$  representa o tempo de relaxação do sistema. O tempo de relaxação do sistema é dado na forma da equação 21:

$$\tau = RC \quad (21)$$

onde R é a resistência da amostra e C a capacitância da amostra, obtidos em geral por ajustes teórico dos dados.

Por definição a frequência angular característica é dada na forma da equação 22:

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \quad (22)$$

onde  $f_0$  representa a frequência linear característica de relaxação do material.

Substituindo-se as equações 20 e 21 em 22 obtém-se a equação 23:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad (23)$$

#### 4.4.4. Funções relacionadas à impedância

A impedância é uma grandeza complexa que pode ser definida como um número complexo do tipo  $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ . Outros formalismos podem ser medidos ou derivados da impedância [36]. A relação entre os três formalismos é apresentada na Tabela 9 e na Figura 23.

**Tabela 9.** Relações de conversão entre os formalismos correlacionados a impedância.

	$Z^*(\omega)$	$M^*(\omega)$	$\varepsilon^*(\omega)$
$Z^*(\omega)$	$Z^*(\omega)$	$(j\omega\varepsilon_0)^{-1}M^*(\omega)$	$[j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$
$M^*(\omega)$	$j\omega\varepsilon_0Z^*(\omega)$	$M^*(\omega)$	$[\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$
$\varepsilon^*(\omega)$	$[j\omega\varepsilon_0Z^*(\omega)]^{-1}$	$[M^*(\omega)]^{-1}$	$\varepsilon^*(\omega)$



**Figura 23.** Representação esquemática da seqüência matemática dos formalismos correlacionados com a impedância, onde  $Z^*$  representa a impedância complexa,  $Y^*$  a admitância,  $C^*$  a capacitância e  $M^*$  o módulo elétrico.



a) Módulo elétrico  $M^*(\omega)$ : função que se relaciona com a impedância através da relação (23):

$$M^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) \quad (24)$$

onde  $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} F/m$  é a permissividade elétrica do espaço livre e  $\Lambda$  é o fator geométrico do periférico de medida.

b) Permissividade Dielétrica  $\varepsilon^*(\omega)$ : função que relaciona-se com a impedância através da relação (25):

$$\varepsilon^*(\omega) = [M^*(\omega)]^{-1} = \frac{1}{j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \quad (25)$$

Os vários mecanismos de polarização e transferência de carga que ocorrem no material e/ou eletrodo-material, em um intervalo de frequência de medida, são visualizados pelos diferentes formalismos, os quais proporcionam à técnica de espectroscopia de impedância aplicabilidade no estudo das propriedades elétricas de sistemas.

Neste trabalho será utilizada a representação em impedância  $Z^*(\omega)$  e permissividade dielétrica  $\varepsilon^*(\omega)$ .

#### 4.4.5. Permissividade dielétrica complexa

A transformação da função impedância em permissividade dielétrica complexa  $\varepsilon^*(\omega)$  pode ser realizada de acordo com a equação 26:

$$\varepsilon^*(\omega) = [j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1} = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = -\frac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega} \left( \frac{Z''}{|Z^*|^2} \right) \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega} \left( \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right) \end{cases} \quad (26)$$

Sendo,  $\varepsilon^*(\omega)$  é a permissividade dielétrica complexa em função da frequência angular e  $\Lambda$  o fator geométrico. Para diagramas de permissividade dielétrica geral em que o centro do semicírculo não encontra-se sobre o eixo das abscissas utiliza-se a teoria de Cole-Cole, eq. 27:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (j\omega RC)^{1-\alpha}} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)[1 + (\omega RC)^{1-\alpha} \text{sen} \frac{1}{2}\alpha\pi]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\alpha} \text{sen} \frac{1}{2}(\alpha\pi) + (\omega RC)^{2(1-\alpha)}} \\ \varepsilon''(\omega) = -\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega RC)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\alpha} \text{sen} \frac{1}{2}(\alpha\pi) + (\omega RC)^{2(1-\alpha)}} \end{cases} \quad (27)$$

onde  $\alpha$  é o parâmetro de ajuste do semicírculo. Quando  $\alpha$  tende a zero as equações de Cole-Cole convergem para as equações de Debye.

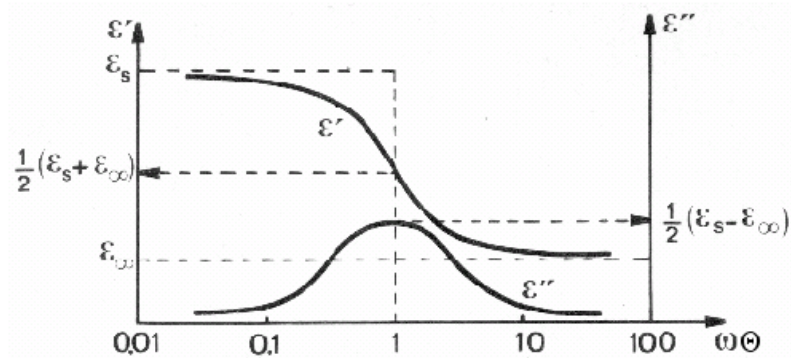
A teoria mais utilizada para a análise do diagrama de impedância em meios líquidos segue a teoria de Debye que pode ser aplicada com precisão nos casos em que o centro do semicírculo coincide com o eixo das abscissas. A análise teórica desse caso pode ser representada pela eq. 28:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega RC)^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (28)$$

onde  $\varepsilon_s$  representa a permissividade estacionária e  $\varepsilon_\infty$  representa a permissividade a frequência infinita, de fato a uma frequência elevada apenas.

#### 4.4.6. Permissividade Estática e Infinita

A Figura 24 mostra a componente real e imaginária idealizada da permissividade dielétrica de Debye em função da frequência angular normalizada.



**Figura 24.** Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye [43].

As curvas mostradas na Figura 24 representam um caso idealizado em que há somente a existência de um mecanismo de polarização. Na investigação das amostras deste trabalho poderá coexistir mais de um mecanismo de polarização. A permissividade infinita ( $\epsilon_{\infty}$ ) é obtida através da curva da permissividade real a frequência de 1 MHz e a permissividade estacionária ( $\epsilon_s$ ) através da equação (29):

$$\frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) = \epsilon''(\omega_{m\acute{a}x}) \quad (29)$$

onde  $\omega_{m\acute{a}x}$  representa a frequência angular em que a curva da componente imaginária da impedância é máxima. Neste trabalho, a caracterização elétrica e dielétrica do biodiesel, diesel e blendas biodiesel/diesel foi realizada por espectroscopia de impedância utilizando uma célula de caracterização tipo capacitor coaxial acoplado a um analisador de impedância Novocontrol modelo  $\alpha$ -analyser, como mostrado na Figura 25.

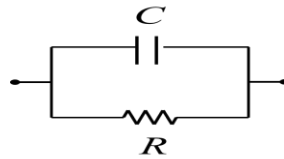


**Figura 25.** Fotografia do equipamento Novocontrol modelo Alpha-N High Resolution Dielectric Analyser (Alemanha) utilizado para as medidas de impedância.

#### 4.5. Modelo para impedância

Espectroscopia de impedância tem se mostrado uma técnica poderosa para o estudo de processos de relaxação de diferentes materiais.

Para o estudo do comportamento da impedância complexa em materiais é utilizado os modelos baseados em circuitos equivalentes. Essa é uma maneira simples de descrever as características de um material entre dois eletrodos, utilizando associações de elementos de circuito. Resistores e capacitores associados de diferentes maneiras são utilizados como sistemas equivalentes na descrição do comportamento de condução e armazenamento de cargas em materiais. As curvas foram ajustadas aos resultados experimentais, utilizando-se o circuito equivalente RC em paralelo como pode ser observado na Figura 26.



**Figura 26.** Circuito equivalente com resistência e capacitância em paralelo.

A impedância complexa de um sistema semelhante ao representado na Figura 62 pode ser definida como:

$$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (30)$$

onde R e C representam a resistência e a capacitância do volume do líquido, e  $\omega = 2\pi f$ . O tempo de relaxação característico é  $\tau = RC$ , para o circuito equivalente, sendo assim a equação 30 resulta em:

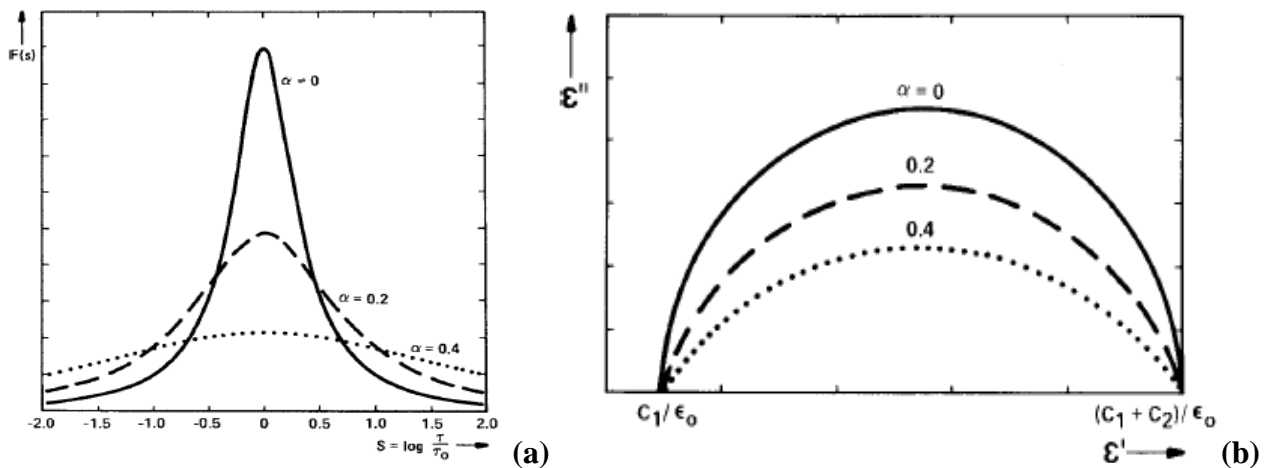
$$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega\tau} \quad (31)$$

Este modelo, não foi satisfatório para ajustar as curvas de impedância experimentais, evidenciando mais de um  $\tau$  para o fenômeno de transporte nas blendas ternárias. Por este motivo,

foi utilizado um parâmetro  $\alpha$ , que simula uma distribuição de tempos de relaxação dielétrica em substituição ao de um único tempo de relaxação  $\tau$ . O termo  $\alpha$  está inserido para substituir o termo  $i\omega\tau$  por  $(i\omega\tau)^{1-\alpha}$ , com  $0 \leq \alpha \leq 1$ . [47] A nova equação, segue o modelo de Cole-Cole, que apresenta uma distribuição simétrica dos tempos de relaxação e facilita a inserção de modelos mais complexos. A equação resulta em:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^{1-\alpha}} \quad (32)$$

Pode ser observado que, quando o parâmetro  $\alpha = 0$  esta expressão segue a equação 31. Os semicírculos teóricos para a expressão de Cole-Cole tendem a serem mais achatados conforme se aumenta o valor do parâmetro  $\alpha$ , como pode ser visto na Figura 27.



**Figura 27.** (a) Distribuição de tempos de relaxação e (b) Permissividade complexa. Associados com a expressão de Cole-Cole [30].

A equação 32 expressa os resultados de um modelo, para obter os parâmetros elétricos das blendas ternárias etanol/biodiesel/óleo de soja usando um sistema de circuito equivalente e o parâmetro  $\alpha$  que é empírico que substitui a distribuição do tempo de relaxação do circuito RC em paralelo. É bom destacar que, a teoria de circuitos equivalentes vem sendo utilizada com muito sucesso há muitas décadas [47]. Como pode ser observado semicírculos quase perfeitos nos diagramas de impedância, o parâmetro  $\alpha$  é muito pequeno. Para o caso de um único tempo de relaxação  $\tau$ , modelo de Debye, o parâmetro  $\alpha$  é igual a zero.

#### 4.6. Testes de emissão de material particulado

Os testes envolvendo as blendas ternárias etanol/biodiesel/óleo de soja foram realizados no Laboratório de Compósitos e Cerâmica Funcionais (LaCCeF), onde encontra-se o motor gerador de eletricidade a diesel empregado na experimentação.

##### 4.6.1. Motor utilizado

Para os testes foi utilizado um motor gerador de ciclo Diesel, da marca NAGANO (Figura 28), modelo 178f, refrigerado a ar, com injeção direta e 6 HP de potência nominal, sendo que foi abastecido com óleo diesel, e com as blendas ternárias contendo óleo de soja, biodiesel e etanol, para avaliar a emissão de material particulado de acordo com o combustível empregado. As principais especificações técnicas do motor estão descritas na Tabela 10.



**Figura 28.** Motor gerador a diesel NAGANO 178f.

**Tabela 10.** Especificações técnicas do motor.

Motor	Especificação técnica
Modelo	4 tempos, refrigerado a ar
Tipo	Gerador ND3100
Tipo de partida	Manual
Potência nominal	6 HP

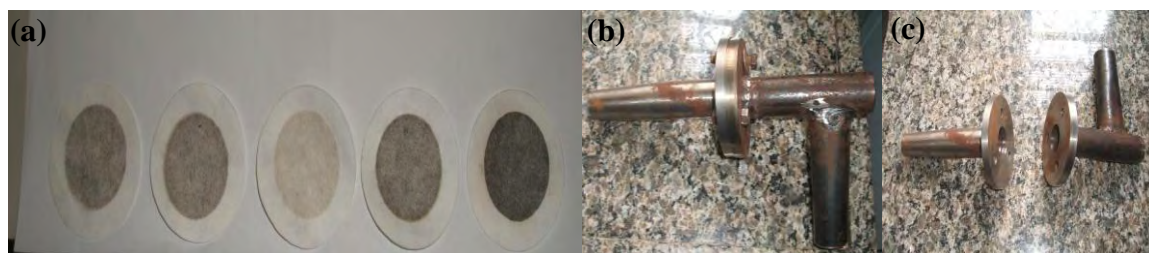
Para que a realização de testes de emissão fosse simular as exigências mecânicas a que um motor é submetido, foi necessário aplicar uma determinada carga aos motores através do uso de uma resistência elétrica no intuito de fixar carga ao motor gerador serviu como fonte de energia elétrica para esta resistência, cuja potência requerida foi produzida e transmitida ao gerador pelo trabalho mecânico do motor diesel, sendo uma carga elétrica de 3000 W.

Dentre todas as blendas ternárias miscíveis, quatro delas foram selecionadas para os testes de emissão, tendo como parâmetro uma característica físico-química importante para o funcionamento do motor, como, por exemplo, viscosidade (Tabela 11).

**Tabela 11.** Viscosidade das blendas ternárias e do diesel.

Combustível	Viscosidade [62]
Diesel	1,6 – 6,0
$B_{40}E_{30}Os_{30}$	2,5
$B_{50}E_{30}Os_{20}$	3,1
$B_{60}E_{30}Os_{10}$	4,0
$B_{40}E_{40}Os_{20}$	2,2

Foi realizada a coleta de material particulado proveniente do escapamento do motor por meio de papel-filtro circular, para análise quantitativa, Figura 29. Esses papéis-filtro foram secados previamente em estufa a 107 °C para eliminação da umidade existente. Após a secagem, foram pesados em balança digital de precisão para, serem instalados na extremidade final da tubulação de escape, onde permaneceram por 2 minutos, com a finalidade de reterem o material particulado exaurido pelo motor. Essa fixação ocorreu por meio de um suporte de aço, e uma mangueira de silicone para tal finalidade, como pode ser observado na Figura 63.



**Figura 29.** (a) Papéis-filtro utilizados para reter MP. (b) suporte para a ser acoplado ao escapamento e (c) local onde o papel-filtro foi inserido.

Após os 2 minutos de coleta do material particulado, os papéis-filtro foram novamente secados em estufa, levados para a balança de precisão em seguida, onde foi aferida a quantidade, em massa, de material particulado expelido pelo motor.

#### **4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação à observação da superfície de materiais. As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15 utilizando detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. Este equipamento encontra-se no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

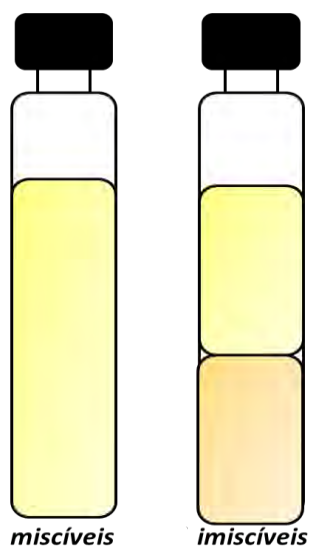


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Efeito do biodiesel sobre a estabilidade de fases

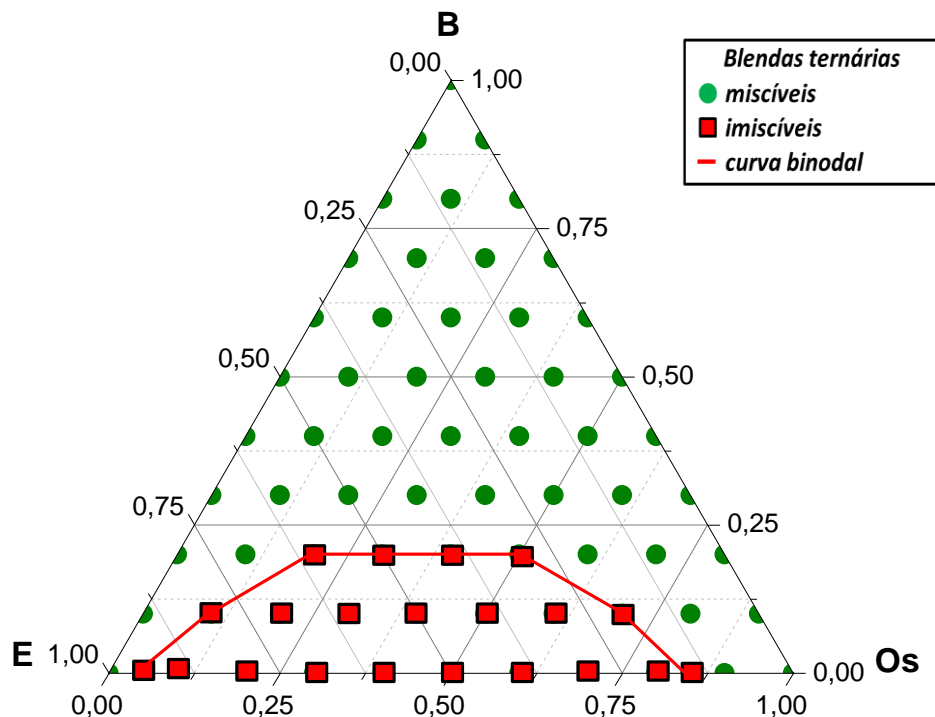
O desenvolvimento de blendas ternárias etanol/óleo de soja/biodiesel tem como objetivo reduzir a utilização do diesel comum. Para tanto, é necessário à análise da miscibilidade entre os componentes através da construção de um diagrama de fases ternário e a caracterização da interação entre eles. Sabendo das características das misturas binárias em que os pares biodiesel-etanol e biodiesel-óleo de soja são miscíveis e o par óleo de soja-etanol é parcialmente miscível espera-se um Diagrama Ternário do Tipo I (formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis) [10]. Embora a utilização do biodiesel seja conhecida principalmente pela sua aplicação como recurso renovável que diminui a capacidade poluente do diesel mediante a adição de frações do mesmo, também pode ser aplicado como agente surfactante alterando as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido [1].

As blendas ternárias consideradas miscíveis apresentaram aspecto visual uniforme em todos os pontos da mistura e as blendas consideradas imiscíveis apresentaram aspecto não uniforme seja pela separação de fases ou pelo aspecto turvo da mistura, como pode ser observado na Figura 30 um esquema utilizado para melhor entendimento dos diagramas de fases ternário.



**Figura 30.** Esquema para exemplificar a classificação das blendas ternárias quanto à miscibilidade entre os componentes.

A Figura 31 representa o efeito da molécula de biodiesel atuando como um surfactante em misturas parcialmente miscíveis de óleo de soja e etanol, promovendo a miscibilidade entre os componentes. Estão representadas pelo diagrama de fases ternário, em verde, as blendas ternárias que apresentam miscibilidade entre os componentes, em vermelho, as que não apresentam miscibilidade entre os componentes devido à separação de fases e algumas das blendas ternárias (da região de miscibilidade) foram selecionadas para a caracterização elétrica e dielétrica.



**Figura 31.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura ambiente (25 °C ± 2).

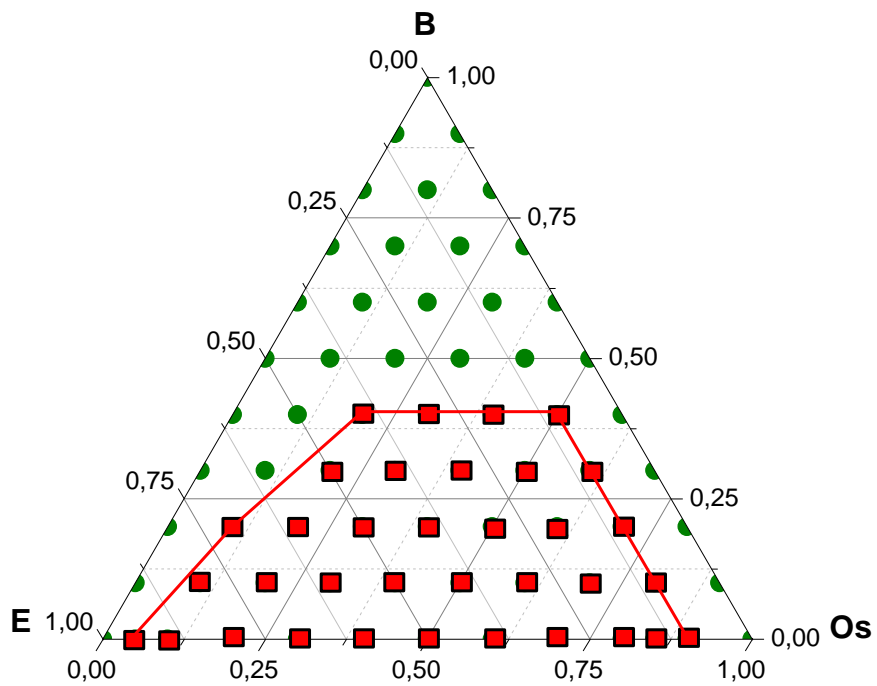
As estruturas das moléculas de éster podem atuar como polares ou apolares, dependendo da orientação das moléculas. Pode-se considerar que a região polar da molécula de biodiesel orienta-se para o etanol, e a região apolar orienta-se para o óleo de soja.

De acordo com a Figura 31, as blendas ternárias entre etanol, biodiesel e óleo de soja apresentam uma considerável região de miscibilidade, evidenciando a capacidade do biodiesel de atuar como agente surfactante para obtenção de combustíveis alternativos.

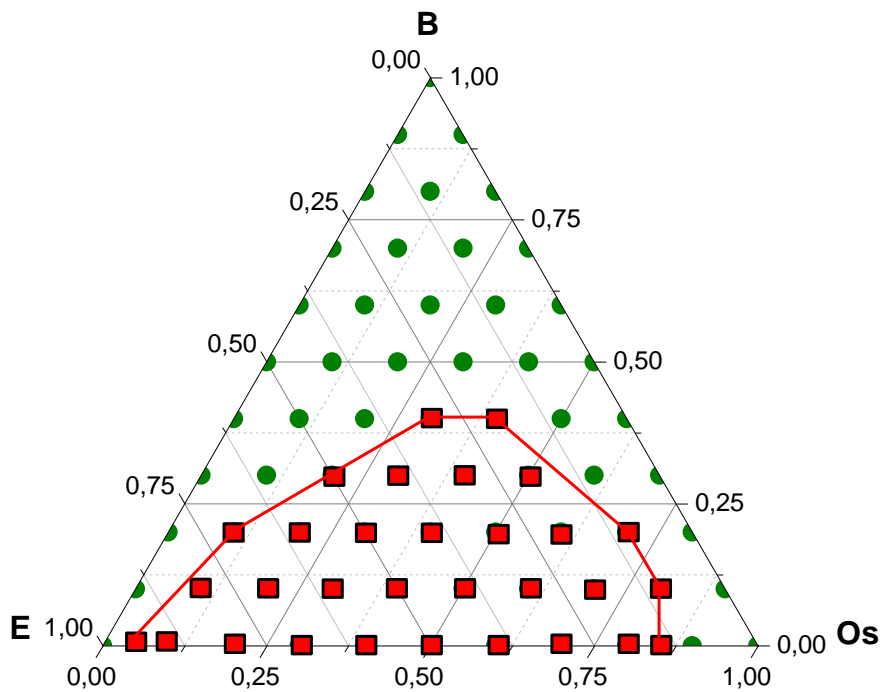
## 5.2. Efeito da temperatura na estabilidade de fases

Na Figura 32, a uma temperatura de 5°C, pode ser observado que as blendas ternárias até 40% de biodiesel em volume apresentam imiscibilidade entre os componentes, evidenciada pela separação de fases. As misturas binárias de biodiesel/etanol, e biodiesel/óleo de soja apresentam miscibilidade mesmo à baixa temperatura em todas as composições. Como mostrado na Figura 33, a 10°C, duas das blendas com 40% de biodiesel apresentaram miscibilidade devido ao aumento de temperatura. A 20°C (Figura 34), todas blendas com 40% de biodiesel tornam-se miscíveis, a imiscibilidade permanece nas blendas até 30% de biodiesel. A 30°C, todas as misturas com 30% de biodiesel apresentam miscibilidade entre os componentes e algumas com 20% de biodiesel também apresentam o mesmo o comportamento, como mostrado na Figura 35. Na Figura 36 que mostra o diagrama ternário a 40°C, apenas uma blenda com 20% de biodiesel permanece imiscível. A Figura 37 mostra o comportamento de fase do sistema de etanol/biodiesel/óleo de soja a 50°C, em que todas as blendas com 20% de biodiesel tornam-se miscíveis, restando uma pequena região de imiscibilidade no sistema ternário. A Figura 38 mostra o comportamento de fases a 60°C, em que apenas uma blenda ternária (10% de biodiesel) continua apresentando imiscibilidade entre os componentes e a maioria das blendas binárias etanol/óleo de soja continuam apresentando separação de fases. A Figura 39 demonstra a evolução da curva binodal nas diferentes temperaturas testadas, para as blendas ternárias.

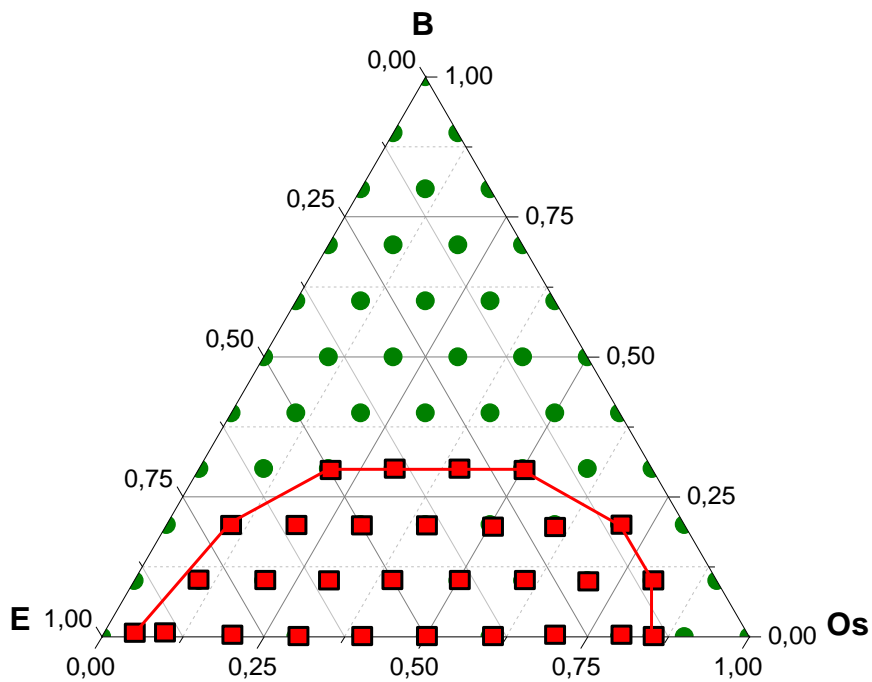
Os resultados apresentados demonstram que a miscibilidade entre os componentes das blendas ternárias sofrem influência da temperatura, sendo importante este estudo quando se propõe um novo combustível. As blendas ternárias a partir de 50% de biodiesel são estáveis não apresentando separação de fases em nenhuma das temperaturas testadas. Por conseguinte, devido à média de temperatura no Brasil, blendas ternárias etanol/biodiesel/óleo de soja podem ser usadas como um combustível líquido sem o problema de separação das fases.



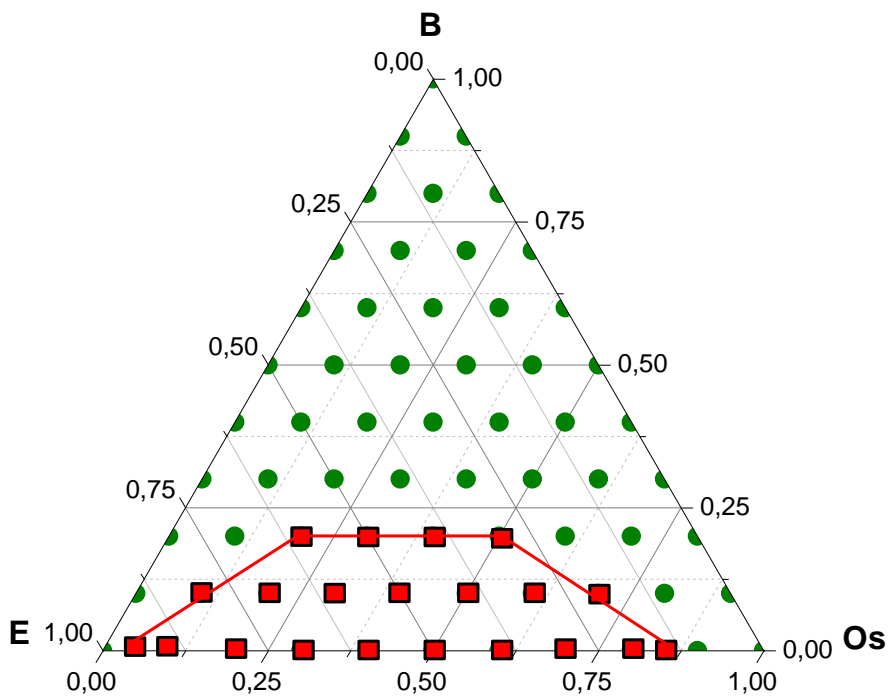
**Figura 32.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 5 °C.



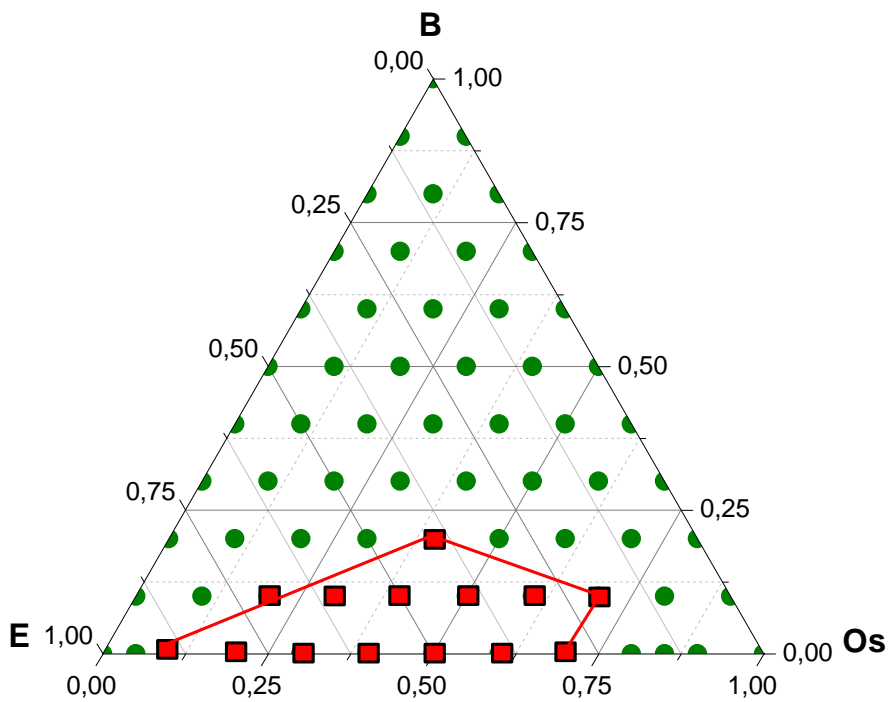
**Figura 33.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 10 °C.



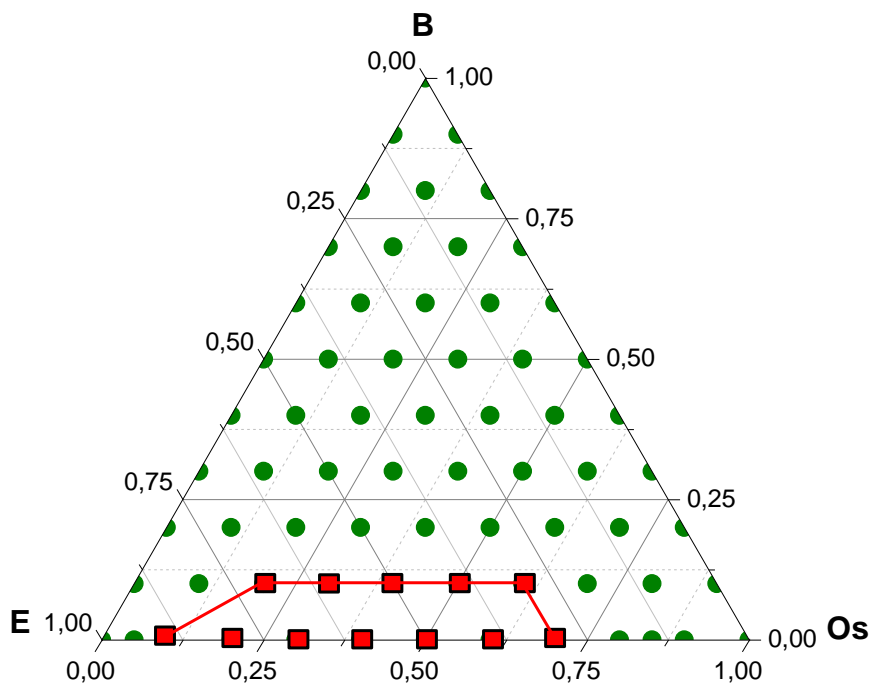
**Figura 34.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 20 °C.



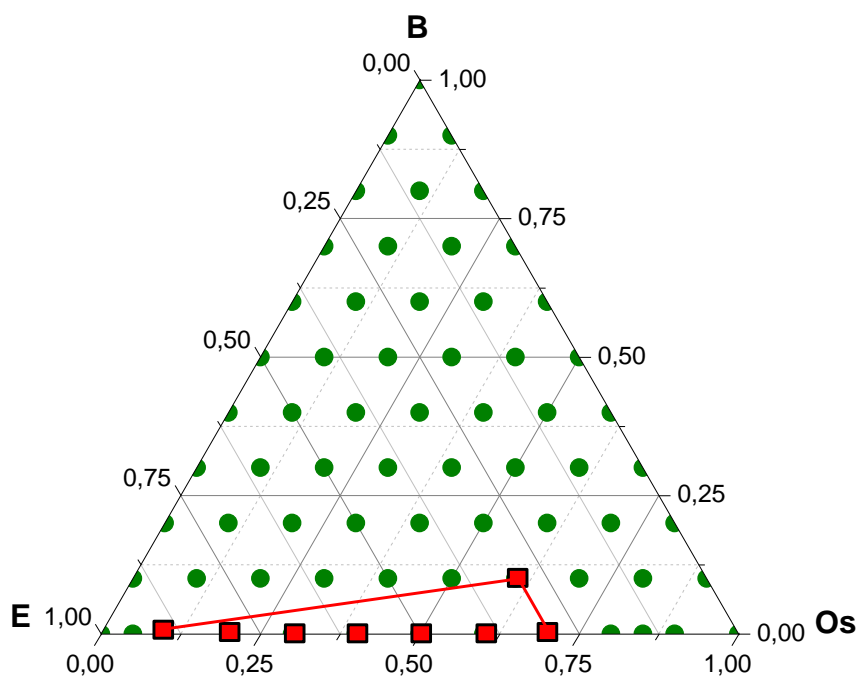
**Figura 35.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 30 °C.



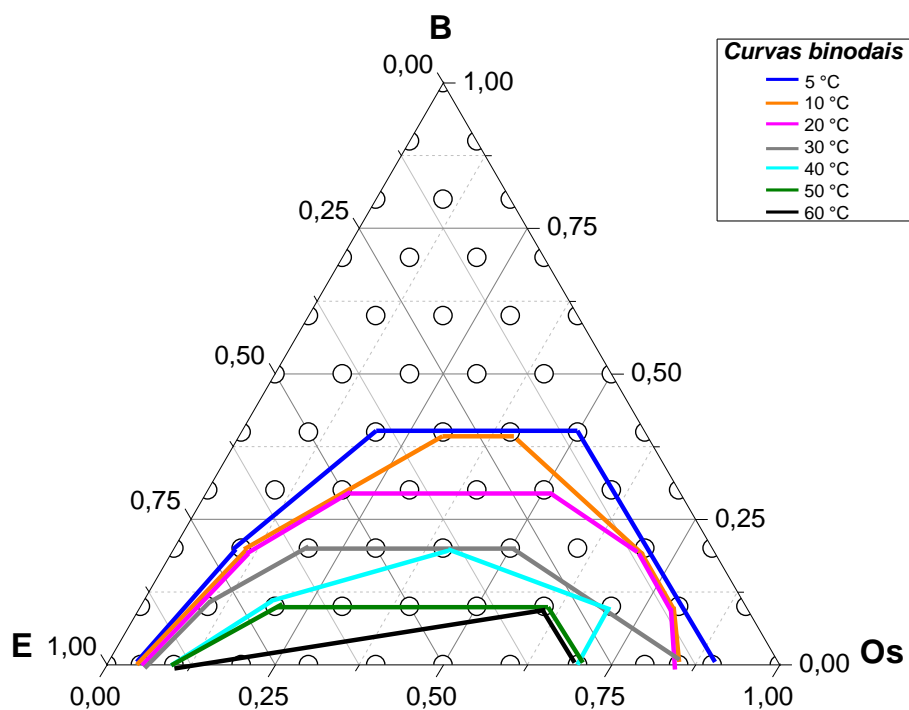
**Figura 36.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 40 °C.



**Figura 37.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 50 °C.



**Figura 38.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), a temperatura de 60 °C.



**Figura 39.** Diagrama de fases ternário com etanol (E), biodiesel (B) e óleo de soja (Os), em diferentes temperaturas.

### 5.3. Determinação da densidade das blendas Óleo de soja/Biodiesel/Etanol.

O biodiesel é um termo empregado para descrever ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (monoésteres alquílicos) derivados de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais. Os óleos e gorduras animais e vegetais consistem de moléculas de triacilglicerídeos, as quais são constituídas de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, no número, orientação e posição das ligações duplas [44].

O etanol é o mais comum dos álcoois, os álcoois são compostos que têm grupos hidroxila ligados a átomos de carbono, podem ser vistos como derivados orgânicos da água em que um dos hidrogênios foi substituído por um grupo orgânico, sendo estes compostos fortemente polares devido a ligação tipo ponte de hidrogênio [45].

Misturas ternárias entre biodiesel, óleo de soja e etanol podem apresentar propriedades de excesso evidenciando as interações intermoleculares presentes neste sistema em que as moléculas possuem grupos funcionais e densidades de cargas que indicam a existência das mesmas.

As funções de mistura, tais como o volume molar em excesso,  $V^E$ , densidade em excesso  $\rho^E$ , e desvios de viscosidade,  $\eta$ , são muitas vezes usados para descrever as forças intermoleculares em misturas, ajudando-nos a compreender seu comportamento real e desenvolver modelos para a sua descrição [46]. No presente trabalho, têm-se as densidades determinadas, para o óleo de soja, biodiesel e etanol, à mesma temperatura.

Os valores calculados utilizando a equação 15, para as densidades em excesso em função das diferentes composições das blendas ternárias são listados na Tabela 12. A densidade em excesso para a maioria das blendas ternárias analisadas, apresentam valores positivos indicando que o volume da mistura diminuiu em relação ao volume previsto teoricamente.

Esses valores são diferentes e desviam-se da condição de idealidade, essas misturas se caracterizam por apresentar fortes interações intermoleculares e, portanto, maiores densidades experimentais, assim: o termo  $\rho^E$  é positivo para a maioria das blendas ternárias e volume de excesso negativo devido às interações moleculares, o que pode ser mais bem evidenciado pelo volume molar de excesso,  $V^E$ , calculado a partir da equação:

$$V^E = \rho^{-1}(\sum x_i M_i) - \sum x_i M_i \rho_i^{-1} \quad (33)$$



onde  $x_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$  na mistura,  $M_i$  é sua massa molecular, e  $\rho$  e  $\rho_i$  são as medidas de densidade da mistura e dos componentes puros, respectivamente. As blendas ternárias estudadas apresentaram contração volumétrica para a maioria das composições. A adição de etanol pode aumentar o efeito de contração [46].

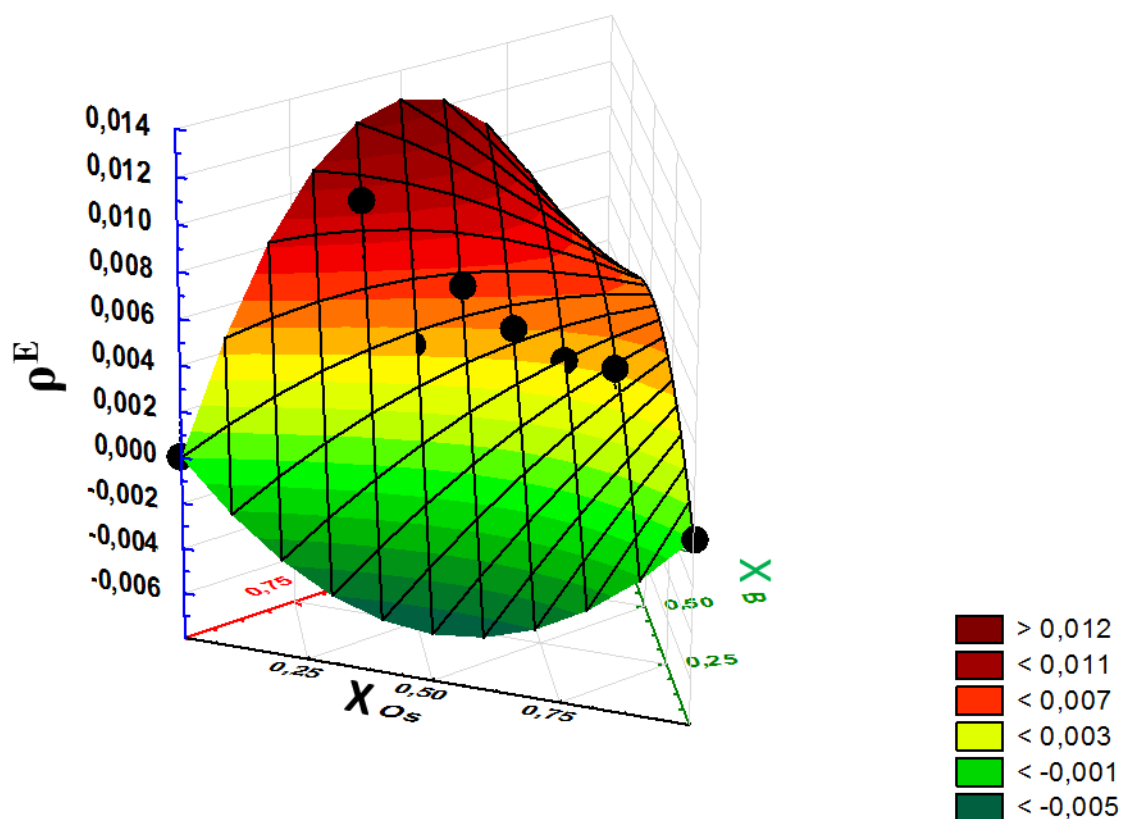
**Tabela 12.** Lista dos parâmetros  $\rho_m$  e  $\rho^E$  para as diferentes composições de blendas ternárias.

Componentes	$\rho_m$		$\rho^E$	
	Experimental (g/mL)	Teórica(g/mL)	Excesso	$V^E$ Excesso
<b>B<sub>80</sub>E<sub>10</sub>OS<sub>10</sub></b>	0,90958	0,90788	0,00170	-0,42
<b>B<sub>70</sub>E<sub>20</sub>OS<sub>10</sub></b>	0,90068	0,89825	0,00243	-0,47
<b>B<sub>70</sub>E<sub>10</sub>OS<sub>20</sub></b>	0,91528	0,91161	0,00367	-0,97
<b>B<sub>60</sub>E<sub>30</sub>OS<sub>10</sub></b>	0,89384	0,88862	0,00522	-0,80
<b>B<sub>60</sub>E<sub>20</sub>OS<sub>20</sub></b>	0,90256	0,90198	0,00058	-0,12
<b>B<sub>60</sub>E<sub>10</sub>OS<sub>30</sub></b>	0,90320	0,91534	-0,01214	2,10
<b>B<sub>50</sub>E<sub>40</sub>OS<sub>10</sub></b>	0,88124	0,87899	0,00225	-0,30
<b>B<sub>50</sub>E<sub>30</sub>OS<sub>20</sub></b>	0,89606	0,89235	0,00371	-0,60
<b>B<sub>50</sub>E<sub>20</sub>OS<sub>30</sub></b>	0,90524	0,90571	-0,00047	0,08
<b>B<sub>50</sub>E<sub>10</sub>OS<sub>40</sub></b>	0,92884	0,91907	0,00977	-2,81
<b>B<sub>40</sub>E<sub>50</sub>OS<sub>10</sub></b>	0,87810	0,86936	0,00874	-0,97
<b>B<sub>40</sub>E<sub>40</sub>OS<sub>20</sub></b>	0,89148	0,88272	0,00876	-1,14
<b>B<sub>40</sub>E<sub>30</sub>OS<sub>30</sub></b>	0,90442	0,89608	0,00834	-1,25
<b>B<sub>40</sub>E<sub>20</sub>OS<sub>40</sub></b>	0,90986	0,90944	0,00042	-0,12
<b>B<sub>40</sub>E<sub>10</sub>OS<sub>50</sub></b>	0,92682	0,92280	0,00402	-1,36
<b>B<sub>30</sub>E<sub>60</sub>OS<sub>10</sub></b>	0,86170	0,85196	0,00974	-1,05
<b>B<sub>30</sub>E<sub>50</sub>OS<sub>20</sub></b>	0,87690	0,87309	0,00381	-0,45
<b>B<sub>30</sub>E<sub>10</sub>OS<sub>60</sub></b>	0,93060	0,92653	0,00407	-1,33
<b>B<sub>20</sub>E<sub>70</sub>OS<sub>10</sub></b>	0,85738	0,85010	0,00728	-0,70
<b>B<sub>20</sub>E<sub>10</sub>OS<sub>70</sub></b>	0,92624	0,93026	-0,00402	1,41
<b>B<sub>10</sub>E<sub>10</sub>OS<sub>80</sub></b>	0,93088	0,93399	-0,00311	1,13

O aumento ou diminuição da densidade da mistura  $\rho_m$  está relacionado à força de interações intermoleculares existentes entre os componentes das blendas ternárias. Como o volume tomado na picnometria é o mesmo, a atração ou repulsão entre moléculas diminui ou aumenta a distância entre as mesmas, proporcionando um maior ou menor número de moléculas para o mesmo volume [47]. Maiores interações podem ser esperadas como função da fração de álcool. De fato, nas blendas ternárias contendo 10% de etanol os valores das densidades teóricas são maiores que as experimentais, havendo uma diminuição dos grupos hidroxila (O-H) no meio diminuindo o efeito de encurtamento da distância entre as moléculas. Na Tabela 12, os valores positivos de densidade em excesso, indicam a existência de interações entre as moléculas de

ésteres e álcool, particularmente dos grupos hidroxila (O-H) e carbonila (C=O), sendo os valores negativos a evidência do enfraquecimento das ligações (O-H-----O=C), com a diminuição do volume de álcool na composição das blendas, como pode ser observado nas Figuras 40 e 41.

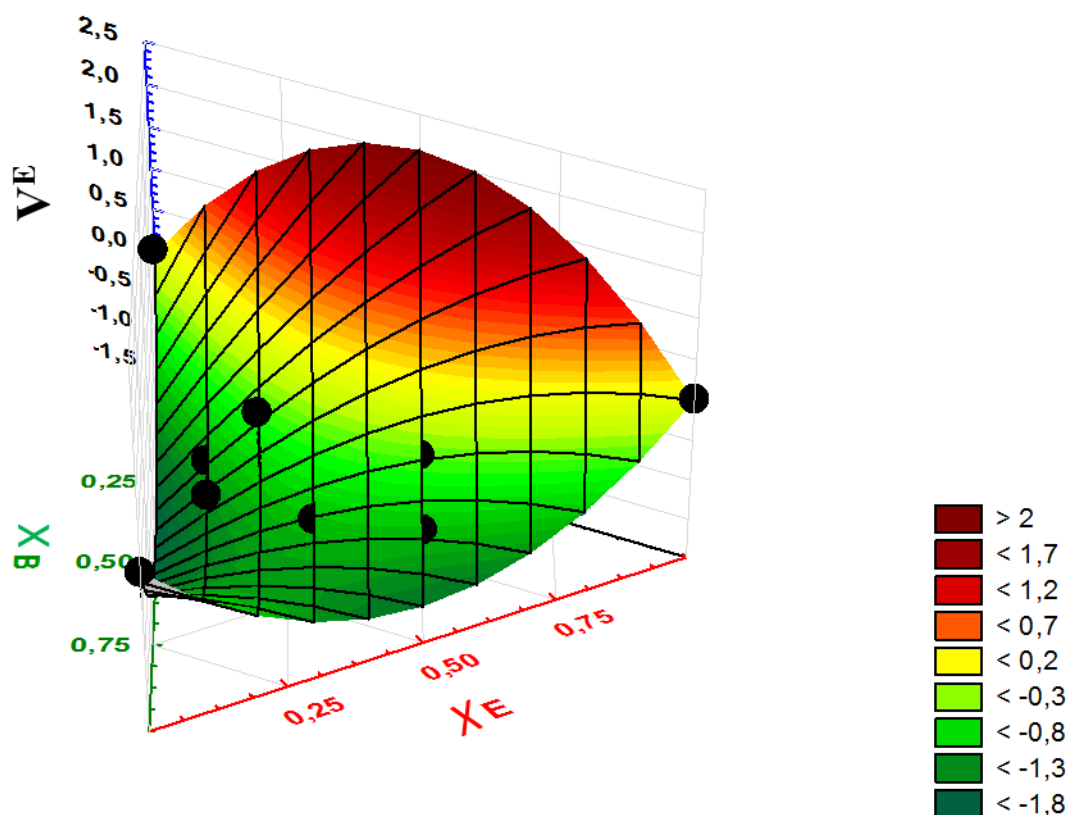
**Diagrama Ternário de  $d^E$  vs B, E e Os**



**Figura 40.** Diagrama ternário da densidade em excesso para as diferentes blendas ternárias com 30% de biodiesel.

Na Figura 40 observam-se os maiores valores de densidade em excesso (região em vermelho) para as blendas com 30, 40 e 50% de etanol na composição. A Figura 41 apresenta os valores de volume molar de excesso, negativos e próximos de acordo com as diferentes composições das blendas ternárias, indicando o desvio da idealidade das seguintes misturas ternárias.

Diagrama Ternário de  $V^E$  vs B, E e Os



**Figura 41.** Diagrama ternário do volume molar de excesso para as diferentes blendas ternárias com 30% de biodiesel.

A magnitude do volume molar em excesso  $V^E$  é resultado de diferentes efeitos, os quais podem ser enumerados em; (1) quebra da ordem da estrutura líquida no processo de mistura; (2) interações físicas envolvendo, principalmente, interações não específicas desfavoráveis entre os grupos; (3) efeitos estruturais advindos das acomodações intersticiais devido à diferenças no volume molar e no volume livre entre as moléculas dos componentes na mistura; e (4) interações químicas ou específicas, tais como, formação de complexo e ligações de hidrogênio entre as moléculas dos componentes presentes na mistura. Os efeitos 1 e 2 contribuem positivamente para o valor de  $V^E$ , enquanto 3 e 4 contribuem para um valor negativo de  $V^E$ . Os valores negativos do volume molar de excesso ( $V^E$ ) para as blendas ternárias indicam a presença de interações específicas entre os componentes das misturas, do tipo ligações de hidrogênio.

## 5.4. Caracterização estrutural

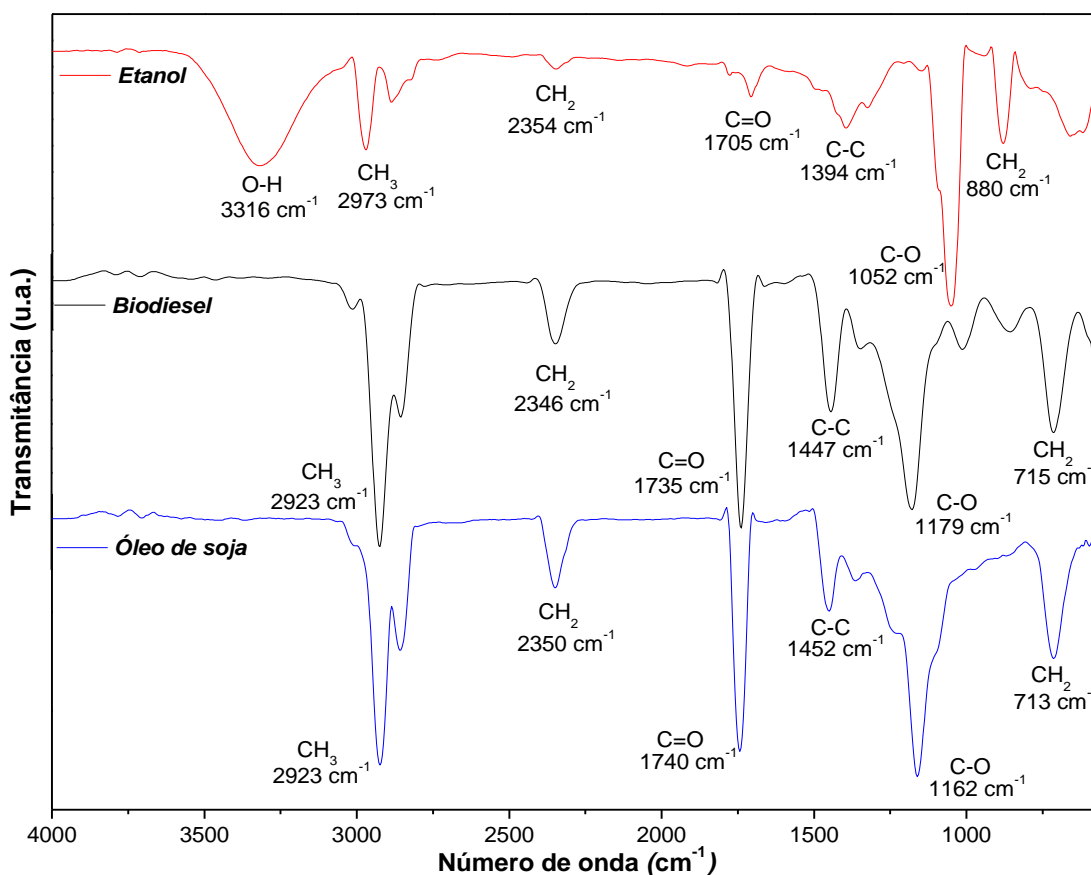
### 5.4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

As informações contidas nos espectros de infravermelho do etanol, biodiesel, óleo de soja e de suas blends são obtidas mediante consulta em literatura relacionada a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e permite a identificação das principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho.

O óleo de soja pode ser utilizado como um precursor para a produção do biodiesel possuindo bandas de absorção como do grupo metileno e da carbonila. A caracterização das ligações químicas do óleo de soja foi avaliada através da técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho [48].

Espectros de Infravermelho médio  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , de etanol, óleo de soja e seu éster metílico são mostrados e fica evidente que não existe muita diferença nos espectros de óleo de soja e seu éster metílico (biodiesel). Ainda, existem algumas regiões, tais como região entre,  $1400-1200\text{ cm}^{-1}$ , e,  $1000-710\text{ cm}^{-1}$ , onde existe uma pequena diferença nos espectros de óleo e biodiesel. Estes picos estão presentes nos espectros de biodiesel, mas não nos espectros de óleo.

A Figura 42 apresenta os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para o etanol, biodiesel e óleo de soja, os componentes que constituem as blends ternárias.



**Figura 42.** Espectro vibracional na região do infravermelho dos componentes utilizados nas blendas ternárias na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros de infravermelho dos componentes das blendas ternárias óleo de soja-biodiesel-etanol exibidos na Figura 42, contém bandas de absorção associadas aos modos vibracionais característicos de alcanos normais. A banda de absorção bastante intensa que aparece na região de  $1.735$  a  $1.750\text{ cm}^{-1}$  é própria de ésteres alifáticos saturados, e se deve às vibrações de deformação axial da ligação C=O (grupo carbonila). Também, é importante destacar a presença de bandas de forte absorção na região de  $1.000$  a  $1.300\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas às vibrações de deformação axial da ligação C–O.

A Tabela 13 lista as principais bandas encontradas para os óleos de soja refinados comerciais caracterizados e suas respectivas atribuições referentes à região entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela 13.** Bandas de absorção do óleo de soja e suas atribuições [19].

<b>Óleo de soja</b>		
<b>Banda de Absorção (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Tipo de deformação</b>
709 – 723	$\delta(-(\text{CH}_2)_n-)$	Angular assimétrica
1153 – 1164	$\nu(\text{C-O})$	Estiramento assimétrico
1438 – 1467	$\nu(\text{C-C})$	Estiramento assimétrico
1732 – 1746	$\nu(\text{C=O})$	Estiramento assimétrico
2916 – 2931	$\nu(-\text{CH}_2-)$	Estiramento assimétrico

A composição majoritária de um óleo de soja inclui os ácidos linoléico, oléico e palmítico [9]. Interações moleculares deslocam as posições originais das bandas características das moléculas [35].

A caracterização do biodiesel se realiza a partir da banda posicionada em 1735 cm<sup>-1</sup> referente a ligação C=O (carbonila) característica do grupo éster. As atribuições das bandas de absorção referentes à região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> para o biodiesel, estão listadas na Tabela 14.

**Tabela 14.** Bandas de absorção do biodiesel e suas atribuições [19].

<b>Biodiesel</b>		
<b>Banda de Absorção (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Tipo de deformação</b>
718	$\delta(-(\text{CH}_2)_n-)$	Angular assimétrica
1173	$\nu(\text{C-O})$	Estiramento assimétrico
1443	$\nu(\text{C-C})$	Estiramento assimétrico
1735	$\nu(\text{C=O})$	Estiramento assimétrico
2919	$\nu(-\text{CH}_2-)$	Estiramento assimétrico

As bandas de absorção ao redor de 2932 cm<sup>-1</sup> têm sido atribuídas às vibrações de estiramento axial assimétrica do grupo metileno (CH<sub>2</sub>). Na região de 1735 cm<sup>-1</sup> a banda com forte intensidade é atribuída a vibração tipo estiramento do grupo carbonila (C=O), característico do grupo éster. A banda em 1443 cm<sup>-1</sup> é atribuída à deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno (CH<sub>3</sub>). Na região de 1173 cm<sup>-1</sup> detecta-se a banda característica de (C-O) referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres. A banda com fraca intensidade na região 718 cm<sup>-1</sup> foi atribuída a deformação angular assimétrica no plano (CH<sub>2</sub>) característico de cadeias longas (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> [22].

De acordo com a Figura 40 e Tabelas 13 e 14, o estiramento da ligação C=O ocorre ao redor de  $1740\text{ cm}^{-1}$  em óleos deslocando-se para  $1735\text{ cm}^{-1}$  em biodiesel, o mesmo ocorre para o estiramento da ligação C-O, atribuída ao grupo éster de ácidos oléico ou linoléico, o qual ocorre ao redor de  $1153\text{ cm}^{-1}$  para óleos deslocando-se para  $1173\text{ cm}^{-1}$  em biodiesel [22].

O etanol (álcool etílico) é o mais comum dos álcoois e caracteriza-se por ser um composto orgânico de fórmula estrutural  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , utilizado como combustível. O álcool etílico é produzido via hidratação catalítica do etileno ou pela fermentação de biomassa, a quantidade de impurezas pode determinar a classificação específica do mesmo. O caráter polar se deve à presença do grupo hidroxila, no qual o átomo de oxigênio, por ser mais eletronegativo que o de hidrogênio, atrai os elétrons compartilhados na ligação O-H, levando-os a assumir uma distribuição espacial assimétrica.

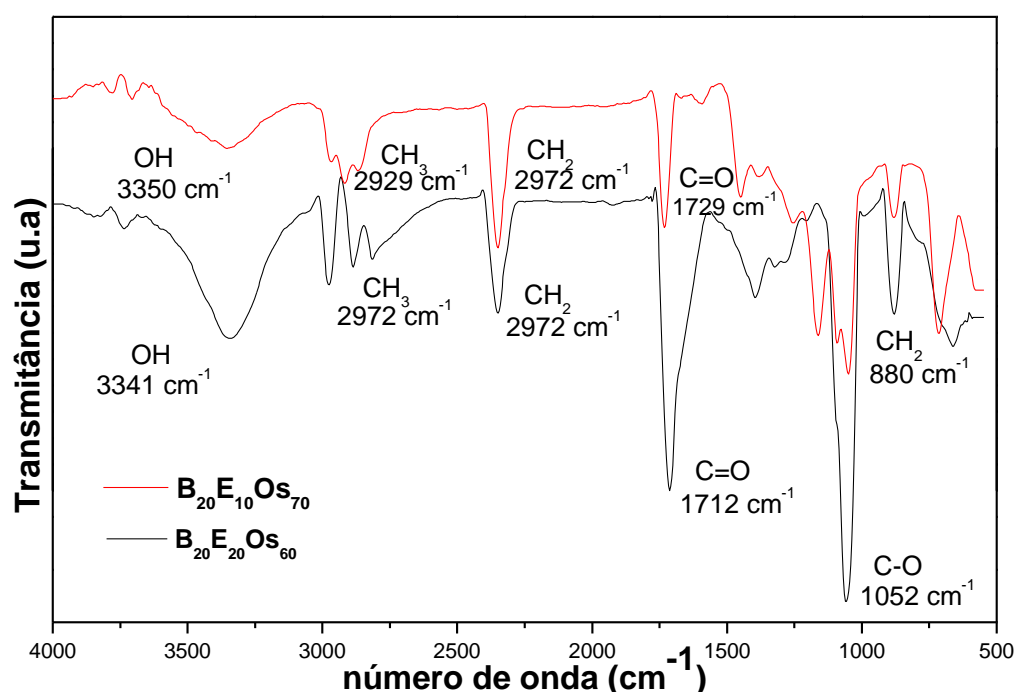
No espectro do etanol, identificam-se as bandas características do álcool em  $1051\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O})$  e  $3318\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{O-H})$ . As atribuições das bandas de absorção referentes à região entre  $4000$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  para o álcool etílico são listadas na Tabela 15 [19].

**Tabela 15.** Bandas de absorção do álcool etílico comercial e suas atribuições.

Etanol		
Banda de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Tipo de deformação
880	$\delta(\text{C-H})$	Angular assimétrica
1051	$\nu(\text{C-O})$	Estiramento assimétrico
1700	$\nu(\text{C=O})$	Estiramento assimétrico
1380	$\nu(\text{C-C})$	Estiramento assimétrico
2960	$\nu(-\text{CH}_2-)$	Estiramento assimétrico
3316	$\nu(\text{O-H})$	Estiramento assimétrico

O espectro no infravermelho padrão do álcool etílico, um composto orgânico, de fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , um dos componentes da mistura ternária. As bandas vibracionais são menos intensas e difusas no álcool. As bandas que aparecem na região de  $2800$  a  $2920\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao movimento vibracional dos grupos funcionais C-H, existentes nos dois grupos funcionais,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . A banda que aparece em  $1051\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao movimento de vibração do grupo C-O, e o modo vibracional observado em  $3318\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao grupo funcional O-H. Há no espectro da amostra uma banda de pequena intensidade associada à ligação C-C.

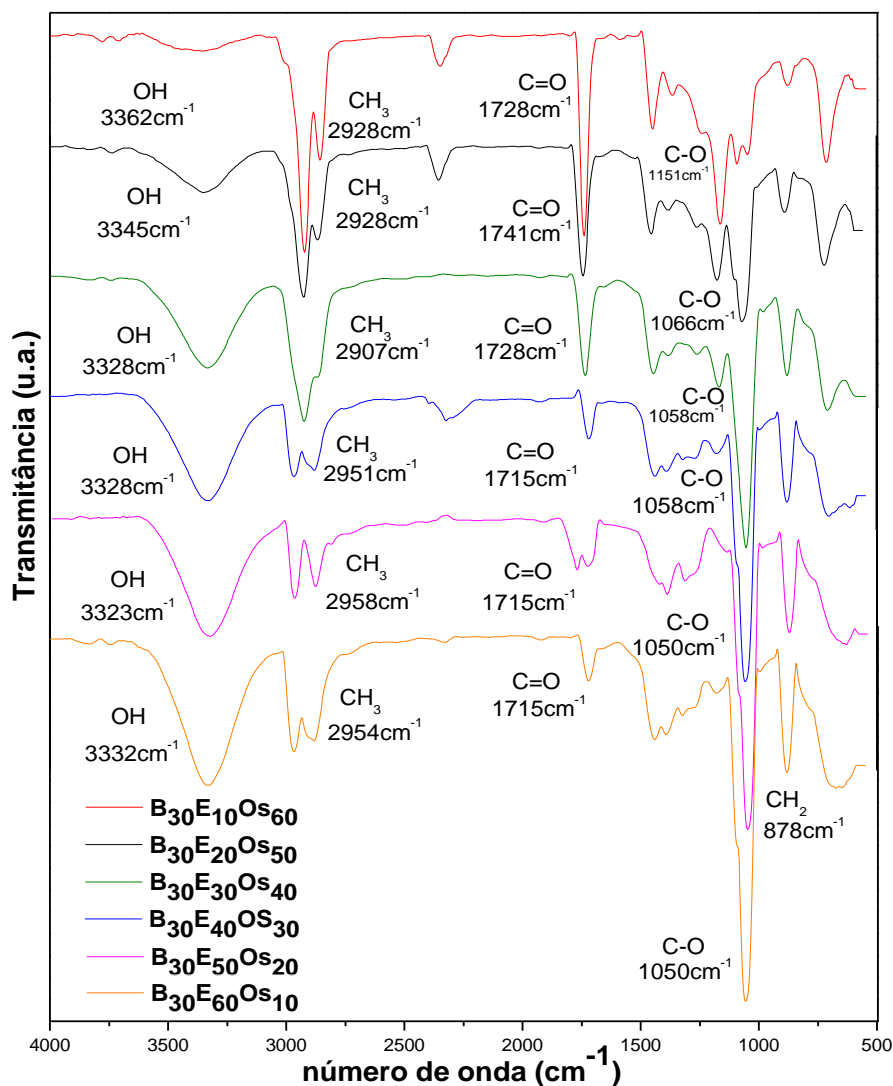
Como esperado, de acordo com as Figuras 43 a 49 observa-se o aumento da intensidade do pico referente à presença de grupos característicos de cada componente da mistura ternária. O éster, ligação C=O, centrada ao redor de  $1735\text{ cm}^{-1}$  com o aumento do teor de biodiesel, o álcool, ligação O-H centrada ao redor de  $3370\text{ cm}^{-1}$ , e os óleos vegetais (triglicerídeos), ligação C-O e  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$  centradas ao redor de  $1152\text{ cm}^{-1}$  e  $2917\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Algumas bandas de absorção podem sofrer mudanças em sua posição em função da mistura, como visto nas Tabelas 13, 14 e 15. Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias de óleo de soja/biodiesel/etanol foram gerados e são mostrados a seguir.



**Figura 43.** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para as blendas ternárias, com 20% de biodiesel, na região entre  $4000$  e  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros de FTIR para as blendas ternárias óleo de soja/biodiesel/etanol podem ser observados na Figura 44, evidenciando a influência das diferentes porcentagens de etanol e óleo de soja para blendas com quantidade fixa de 30% em volume de biodiesel.



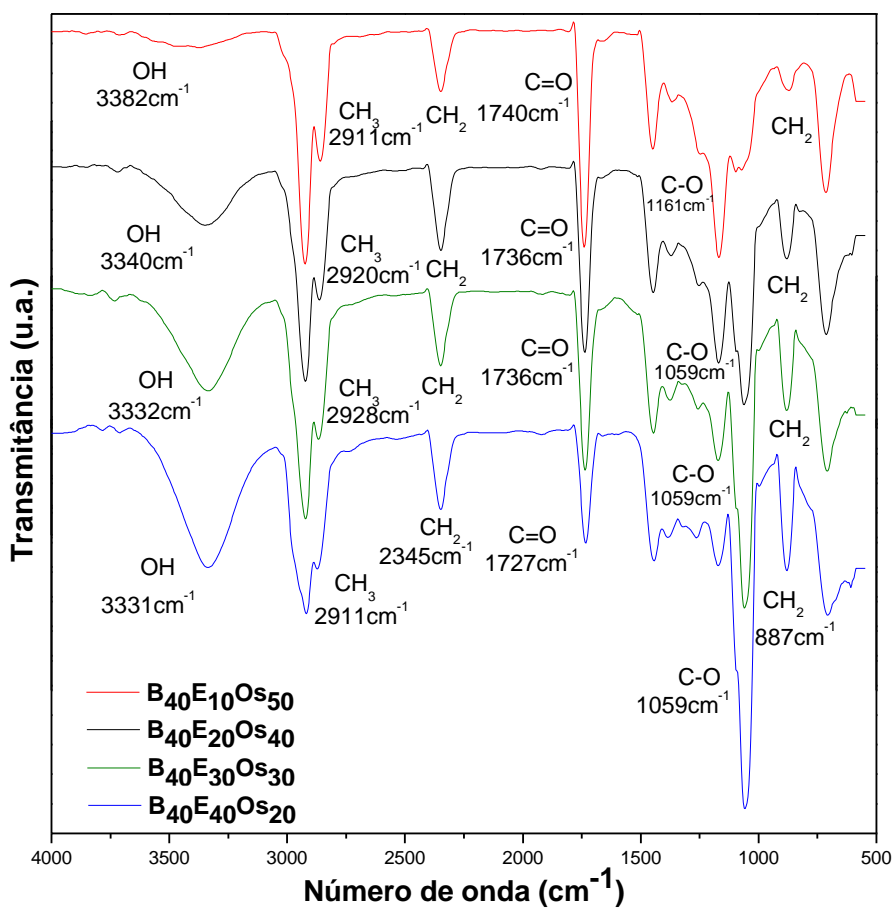


**Figura 44.** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 30% de Biodiesel, na região entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ .

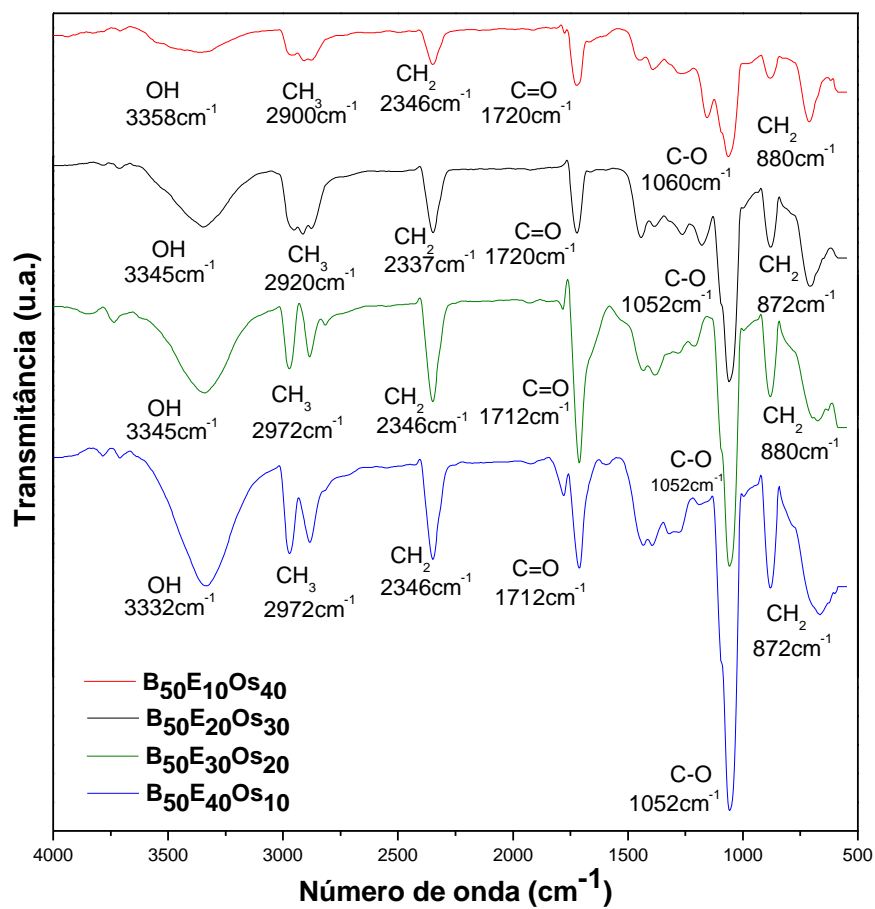
É possível identificar as bandas características dos componentes da blenda ternária, do etanol em  $3320 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{O-H})$ , biodiesel (éster metílico de ácido graxo) em  $1735 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})$ , o estiramento  $\text{C=O}$ , desloca-se para o óleo de soja, o mesmo ocorre para o estiramento  $\nu(\text{C-O})$ , atribuído ao grupo éster, o qual ocorre também para óleos para o respectivo ácido graxo, ver Tabelas 13 e 14.

Os espectros de FTIR para as blendas ternárias óleo de soja/biodiesel/etanol podem ser observados na Figura 45, evidenciando a influência das diferentes porcentagens de etanol e óleo

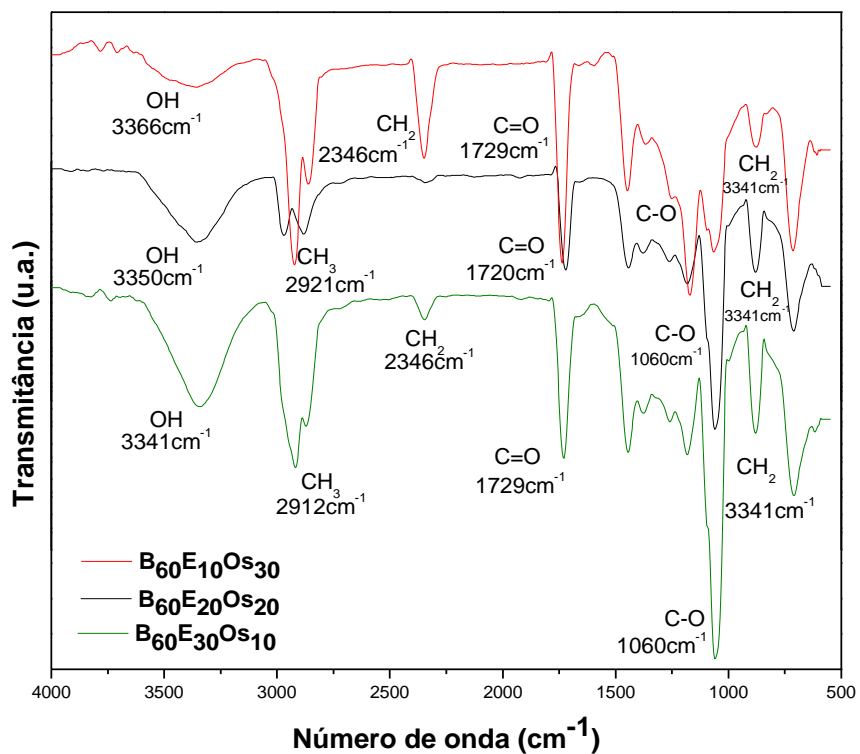
de soja para blendas com quantidade fixa de 40% em volume de biodiesel (éster metílico de soja). O mesmo procedimento foi realizado para as blendas ternárias com 50, 60 e 70% em volume de biodiesel. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas e os respectivos espectros que evidenciam deslocamentos de posições de bandas de absorção de grupos (O-H) e (C=O).



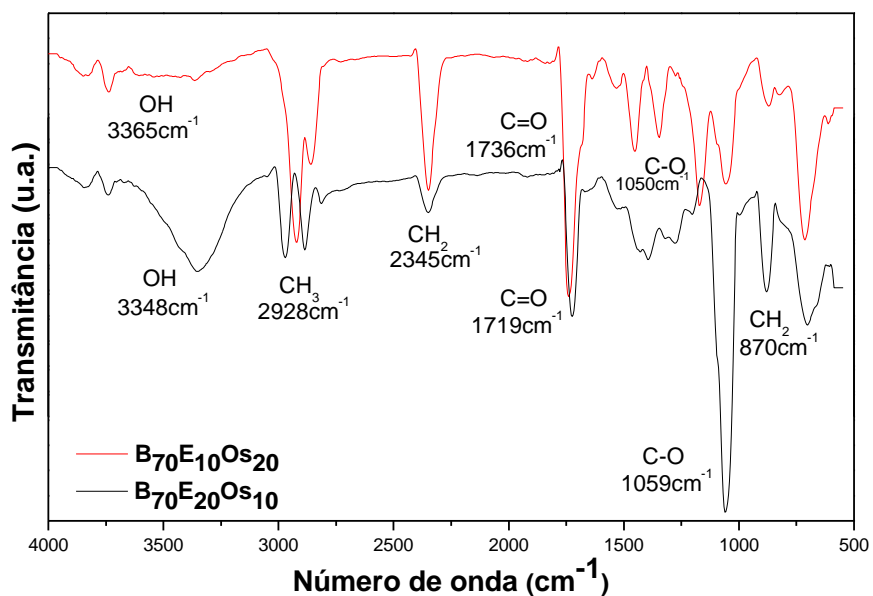
**Figura 45.** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 40% de Biodiesel, na região entre 4000 e 500 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 46.** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 50% de biodiesel, na região entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ .

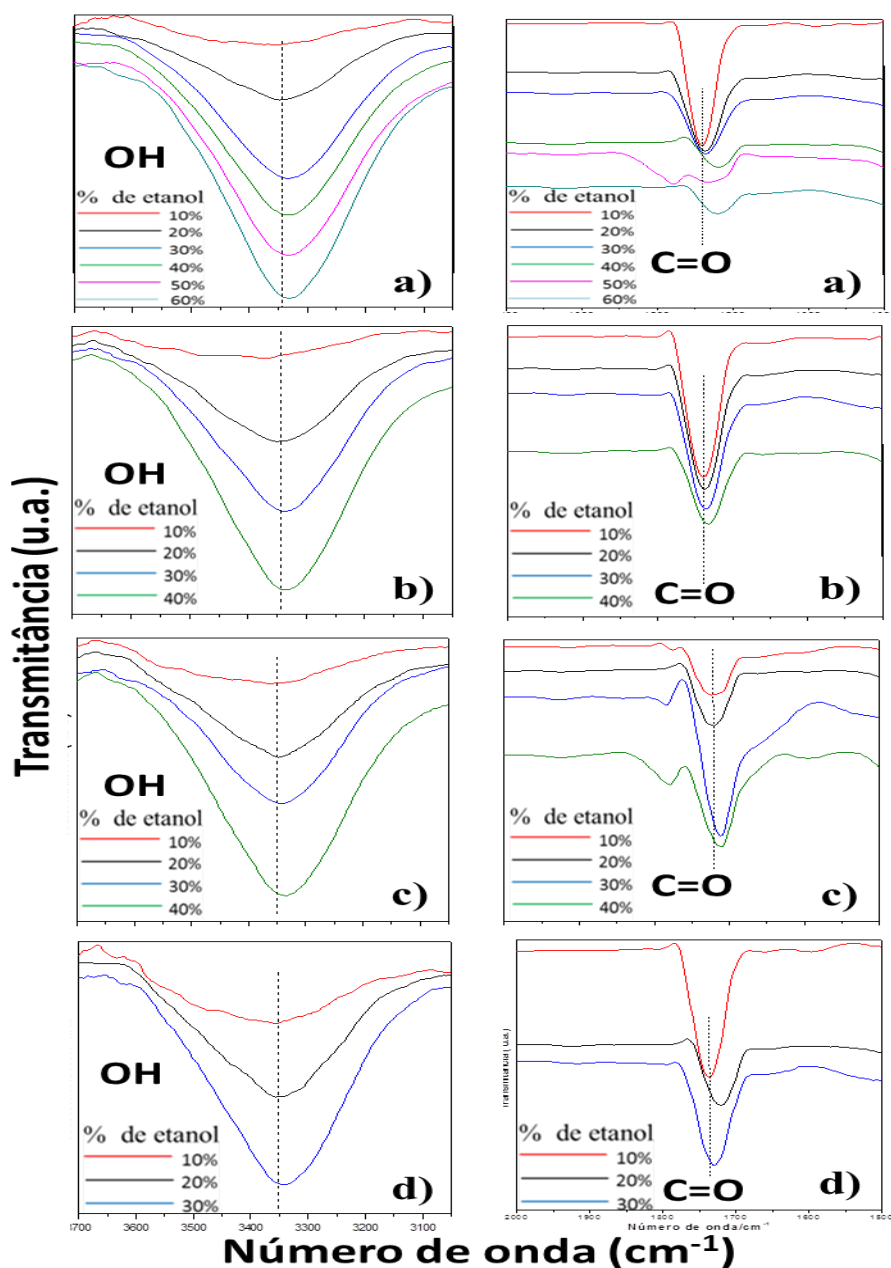


**Figura 47.** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 60% de biodiesel, na região entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ .



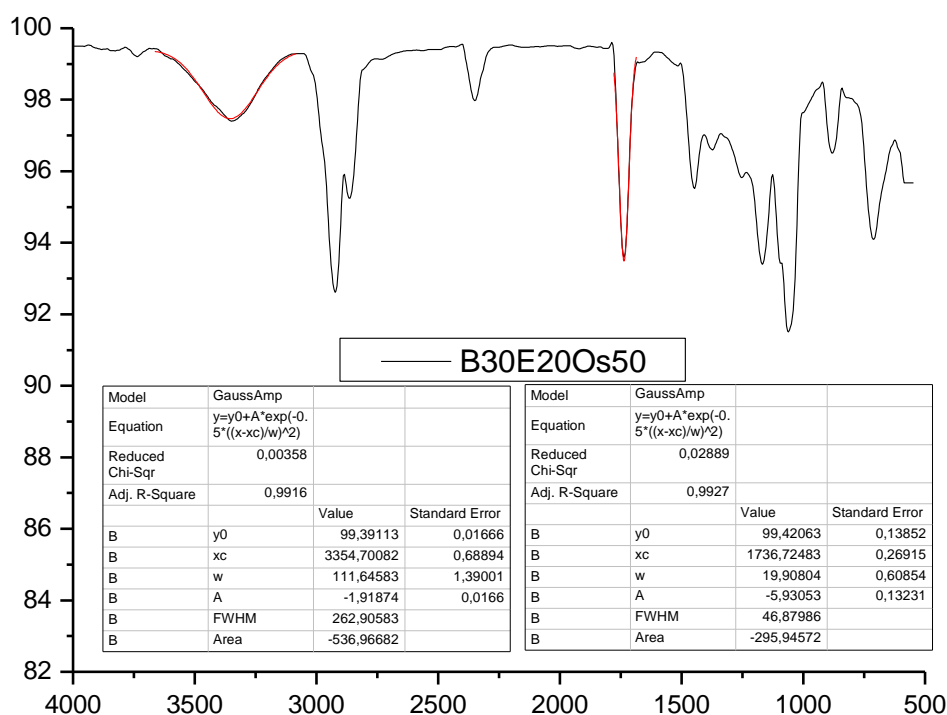
**Figura 48.** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das blendas ternárias com 70% de biodiesel, na região entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Para as blendas ternárias, a composição do biodiesel (éster) é fixada, e etanol e óleo de soja variam. Com o aumento da concentração de etanol, a intensidade da banda de O-H livre é aumentada e sofre deslocamento, mas ao mesmo tempo, a banda de absorção do grupo carbonila, também apresenta deslocamento, o que pode ser observado na Figura 49. Esta observação indica a formação da ligação entre o grupo hidroxila livre do álcool e do grupo carbonila do éster [41].



**Figura 49.** Bandas de absorção no infravermelho, OH ( $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ ) das blendas ternárias com: a) 30% de biodiesel, b) 40%, c) 50% e d) 60% de biodiesel.

É conhecido que a forma de cada banda no espectro de absorção de materiais em fase condensada é dada, com boa aproximação, pela função gaussiana. Nesse sentido, utilizou-se o *software* OriginPro 8.5 para tratamento dos dados referentes à evolução do pico da hidroxila e carbonila com o percentual de mistura. Considerou-se como região representativa do pico da hidroxila de 3700 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e da carbonila no intervalo de 2000 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  de alguns dos espectros das blendas ternárias óleo de soja/biodiesel/etanol. Um ajuste não-linear poderia então ser usado para estimar os valores de parâmetros que melhor descrevem os dados espectrais. Assim, parâmetros foram obtidos através do ajuste de curvas gaussianas aos picos da hidroxila e da carbonila nesses intervalos. O procedimento de ajuste convergido é apresentado na Figura 50 para a blenda B<sub>30</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>50</sub>.



**Figura 50.** Determinação de parâmetros relativos à banda de absorção da hidroxila e da carbonila na blenda ternária, com o ajuste da função gaussiana.

Para melhor visualização, os dados com os parâmetros obtidos das bandas de absorção foram organizados na Tabela 16, em que se pode observar os deslocamentos através dos centros de banda e a área das bandas de absorção da hidroxila e da carbonila.

**Tabela 16.** Parâmetros relativos às bandas de absorção da hidroxila e carbonila, com ajuste da função gaussiana, obtidos através do software OriginPro 8.5.

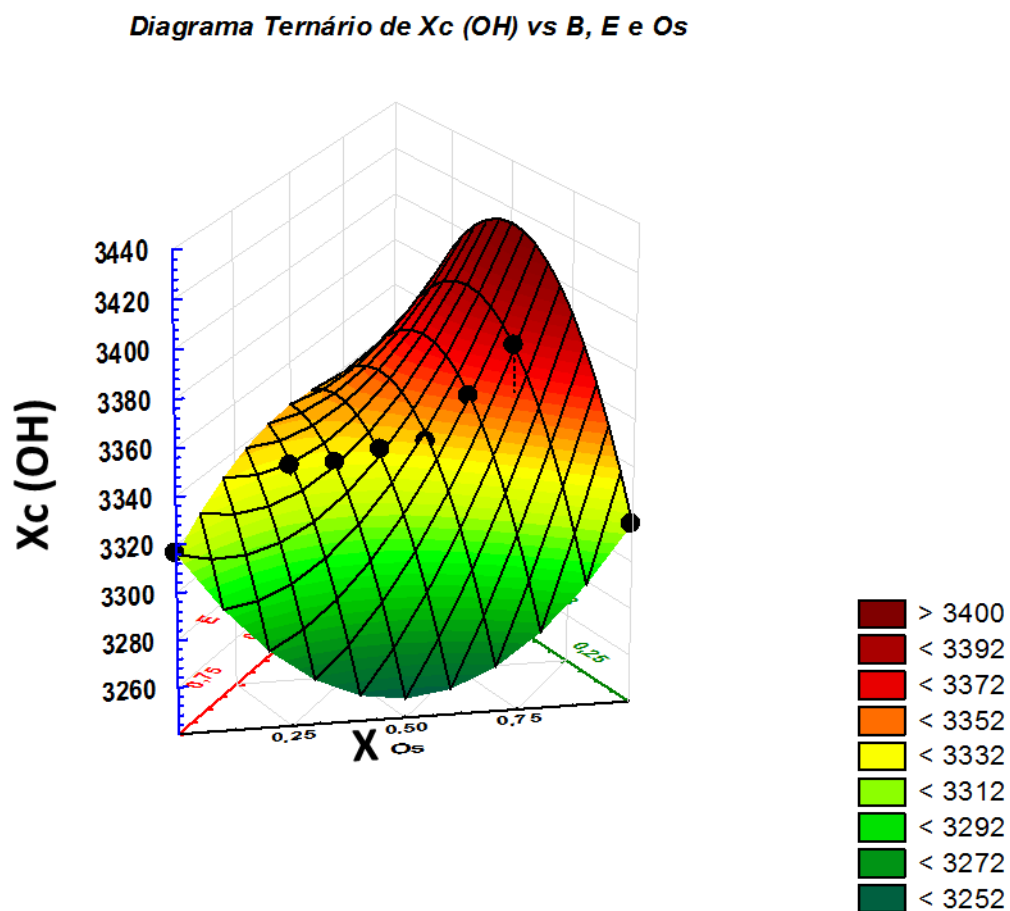
<b>Blendas Ternárias</b>	<b>% Biodiesel</b>	<b>% Etanol</b>	<b>% Óleo de soja</b>	<b>OH *Xc (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>C=O *Xc (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>OH Área</b>	<b>C=O Área</b>
<b>B<sub>20</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>70</sub></b>	20	10	70	3357	1731	478	716
<b>B<sub>20</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>60</sub></b>	20	20	60	3347	1704	638	289
<b>B<sub>30</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>60</sub></b>	30	10	60	3374	1740	380	389
<b>B<sub>30</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>50</sub></b>	30	20	50	3354	1736	536	295
<b>B<sub>30</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>40</sub></b>	30	30	40	3336	1734	1021	257
<b>B<sub>30</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>30</sub></b>	30	40	30	3334	1718	1245	100
<b>B<sub>30</sub>E<sub>50</sub>Os<sub>20</sub></b>	30	50	20	3329	1715	1382	550
<b>B<sub>30</sub>E<sub>60</sub>Os<sub>10</sub></b>	30	60	10	3329	1719	1675	186
<b>B<sub>40</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>50</sub></b>	40	10	50	3409	1739	474	403
<b>B<sub>40</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>40</sub></b>	40	20	40	3354	1736	544	318
<b>B<sub>40</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>30</sub></b>	40	30	30	3342	1735	816	300
<b>B<sub>40</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>20</sub></b>	40	40	20	3334	1732	1254	214
<b>B<sub>50</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>40</sub></b>	50	10	40	3383	1720	398	308
<b>B<sub>50</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>30</sub></b>	50	20	30	3352	1721	639	208
<b>B<sub>50</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>20</sub></b>	50	30	20	3350	1710	701	215
<b>B<sub>50</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>10</sub></b>	50	40	10	3335	1713	1177	160
<b>B<sub>60</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>30</sub></b>	60	10	30	3372	1736	619	303
<b>B<sub>60</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>20</sub></b>	60	20	20	3355	1721	548	217
<b>B<sub>60</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>10</sub></b>	60	30	10	3345	1729	806	265
<b>B<sub>70</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>20</sub></b>	70	10	20	3467	1733	605	204
<b>B<sub>70</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>10</sub></b>	70	20	10	3360	1723	520	254

\*centro da banda de absorção

### 5.4.2. Análise das interações moleculares através dos deslocamentos das bandas de absorção

A partir dos valores dos centros de banda de absorção dos grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O) foram gerados gráficos com as diferentes blends ternárias com 30% de biodiesel, pois dentre as blends pertencentes a região de miscibilidade, são as que possuem maior número de composições com a porcentagem de biodiesel fixa.

As Figuras 51 e 52 demonstram a evolução do nº de onda do centro das bandas de absorção dos grupos hidroxila e carbonila, respectivamente, de acordo com as variações nas composições das blends ternárias.

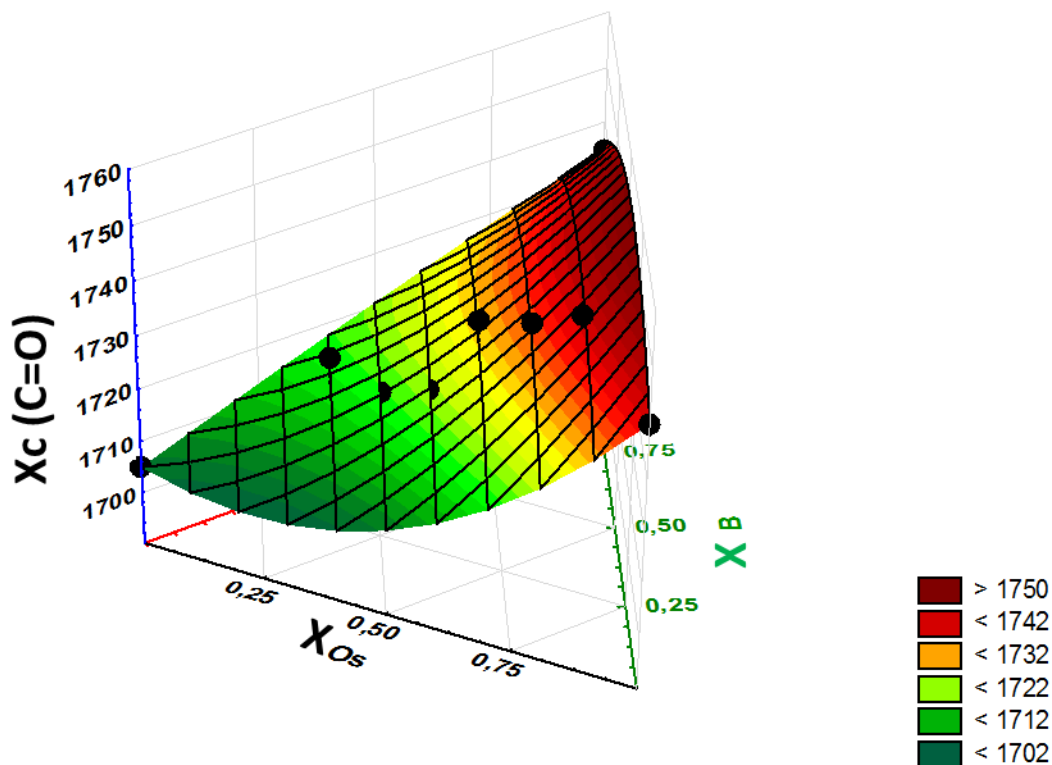


**Figura 51.** Evolução do nº de onda do centro de banda de absorção do grupo hidroxila (OH) das diferentes blends ternárias, com 30% de biodiesel.



É possível observar que os maiores deslocamentos dos centros de banda de absorção ocorrem em blendas ternárias com maiores porcentagens de etanol, confirmando o que foi observado na Figura 49, sendo que os valores para os componentes, óleo de soja e biodiesel puros foram considerados  $1735\text{ cm}^{-1}$  para melhor visualização do gráfico.

**Diagrama Ternário de  $X_c$  (OH) vs B, E e Os**



**Figura 52.** Evolução do nº de onda do centro de banda de absorção do grupo carbonila (C=O) das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

De acordo com as Figuras 43 a 52 e Tabela 16, foi possível observar que algumas bandas características mudam de posição no espectro em função da composição da blenda. Infelizmente esta condição tem sido pouco estudada a despeito de sua relevância técnico/científica uma vez que tais mudanças significam que interações moleculares ocorrem [50].

Nas bandas de absorção das blendas ternárias percebe-se que existe um deslocamento na banda característica do grupo éster (C=O) para a maioria das blendas ternárias caracterizadas, partindo do maior para o menor número de onda e conseqüente menor energia, quando se

acrescenta maiores porcentagens de etanol e menores de óleo de soja no biodiesel. Assim, pode-se dizer que a posição da banda associada ao grupo éster dá uma indicação da presença ou não de outros componentes na mistura ou da possível interação entre estes componentes.

Podem-se identificar diferentes regiões que evidenciam interações moleculares através dos espectros obtidos para as misturas, com forte dependência da concentração, ou seja, à medida que as concentrações de óleo de soja e etanol são alteradas o deslocamento no espectro também é observado.

É possível observar nos espectros que o deslocamento de posição não é visto apenas na banda referente ao grupo C=O, mas também a banda referente ao grupo O-H sofre deslocamento partindo de maior para menor energia. O estiramento das ligações O-H são sensíveis a ligação de hidrogênio, sendo que, esta enfraquece a ligação O-H, portanto sua frequência de estiramento se desloca para valores menores.

Na abordagem por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, as informações sobre as interações intermoleculares em misturas podem ser detectados através da variação da vibração espectroscópica relativa das bandas [50]. Como são conhecidos, os métodos espectroscópicos têm encontrado ampla aplicação no estudo das interações intermoleculares, especialmente no caso de ligações de hidrogênio [51].

Levando em conta as características físico-químicas dos constituintes das blends ternárias, o presente trabalho trata a dependência da formação de ligação de hidrogênio entre o álcool e o éster. Este estudo é esperado para proporcionar uma melhor compreensão da natureza dos processos de orientação molecular [49].

Espectroscopia de absorção no infravermelho é muito sensível à formação de ligação de hidrogênio. Em comum, a formação de ligação de hidrogênio O-H----O resulta em: (i) uma transferência de carga 'significativa' a partir do aceitador de prótons (O) para o doador de prótons (O-H), (ii) enfraquecimento da ligação O-H, que é acompanhado por alongamento da ligação e uma diminuição da frequência de vibração O-H de estiramento em comparação com as espécies que não interagem. Esta mudança para frequências mais baixas é chamada de um desvio para o vermelho e pode ser facilmente detectado em fases líquidas e sólidas, por espectroscopia no infravermelho. O desvio para o vermelho da vibração da ligação O-H, que varia entre várias dezenas ou centenas de números de onda, pode fornecer informações inequívocas sobre a formação da ligação de hidrogênio. Além disso, em espécies O (C=O), a ligação que é adjacente

à ligação de hidrogênio, também é enfraquecida com a formação da ligação de hidrogênio. Na maioria dos casos, um desvio para o vermelho da vibração dessa ligação ocorre e pode ser observado por espectroscopia de infravermelho embora este desvio para o vermelho possa ser muito menor do que a da vibração de estiramento O-H, o qual apresenta uma evidência adicional da formação da ligação de hidrogênio [52].

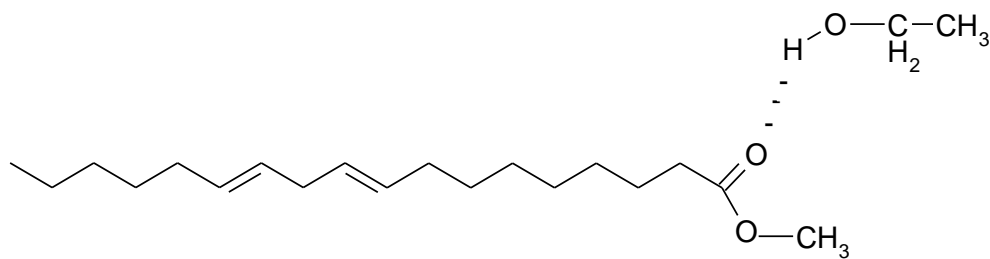
Duas bandas de absorção podem ser observadas: a banda em torno de  $1735\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a grupos carbonila ‘livres’ (isto é, que não está ligado ao hidrogênio), enquanto que em torno de  $1710\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a grupos carbonila ligados ao hidrogênio, como foi observado para a maioria das blends ternárias caracterizadas [52].

Este comportamento de alongamento banda (O-H), de mudança para frequências mais baixas, o aumento da intensidade global e ampliação da banda é altamente característica e indicativa de ligação de Hidrogênio [53].

No aumento da concentração de álcool, a intensidade da banda de O-H livre é aumentada, mas ao mesmo tempo a tendência reversa é observada para a banda de absorção de carbonila. Esta observação indica a interação entre o grupo hidroxila livre do álcool e do grupo carbonila do éster metílico (Biodiesel), isto é, (O-H-----O=C) [50].

De acordo com os espectros de infravermelho das blends ternárias, as interações intermoleculares entre os componentes das blends são demonstradas através de deslocamentos de bandas características, (O-H) para o etanol e (C=O) para os ésteres metílicos (biodiesel), confirmando que as ligações de hidrogênio entre (O-H-----O=C) podem ser caracterizadas por dados espectrais em misturas líquidas.

As estruturas geometricamente otimizadas para a formação de ligação de hidrogênio entre a carbonila do éster (biodiesel) e a hidroxila do etanol, são demonstradas utilizando o Software de modelagem IsisDraw e são mostrados na Figura 53, respectivamente.



**Figura 53.** Representação esquemática da ligação de hidrogênio entre ésteres metílicos (biodiesel) e álcool.

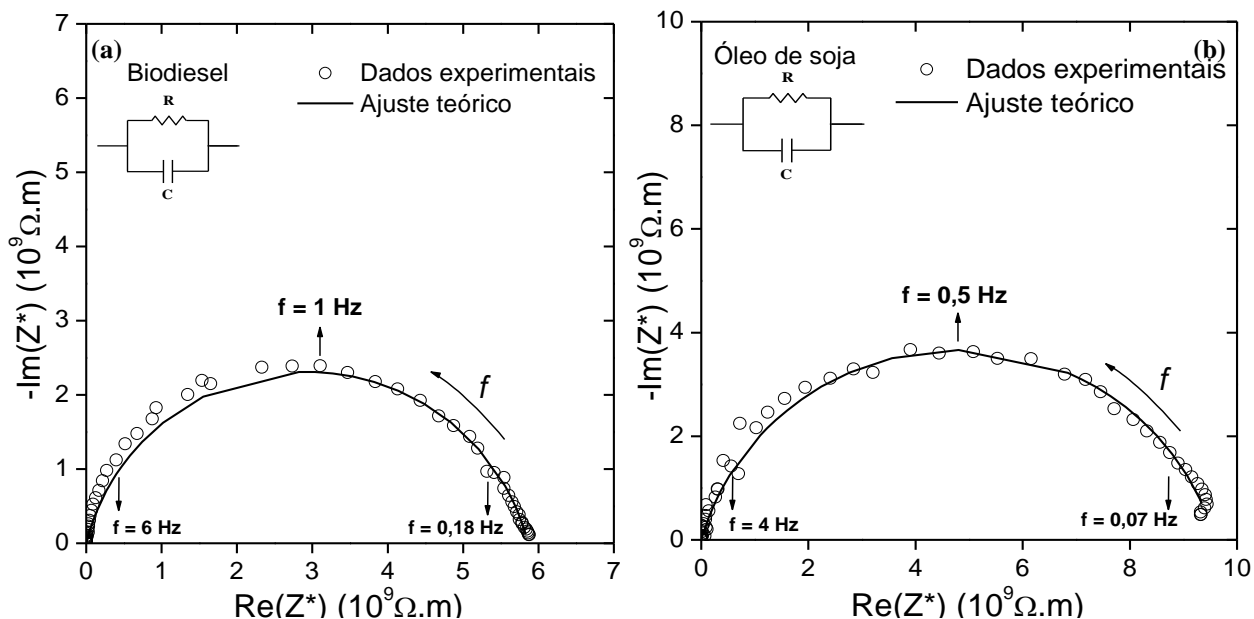
## **5.5. Caracterização elétrica e dielétrica por espectroscopia de impedância**

### **5.5.1. Caracterização elétrica do óleo de soja, biodiesel, etanol e blendas.**

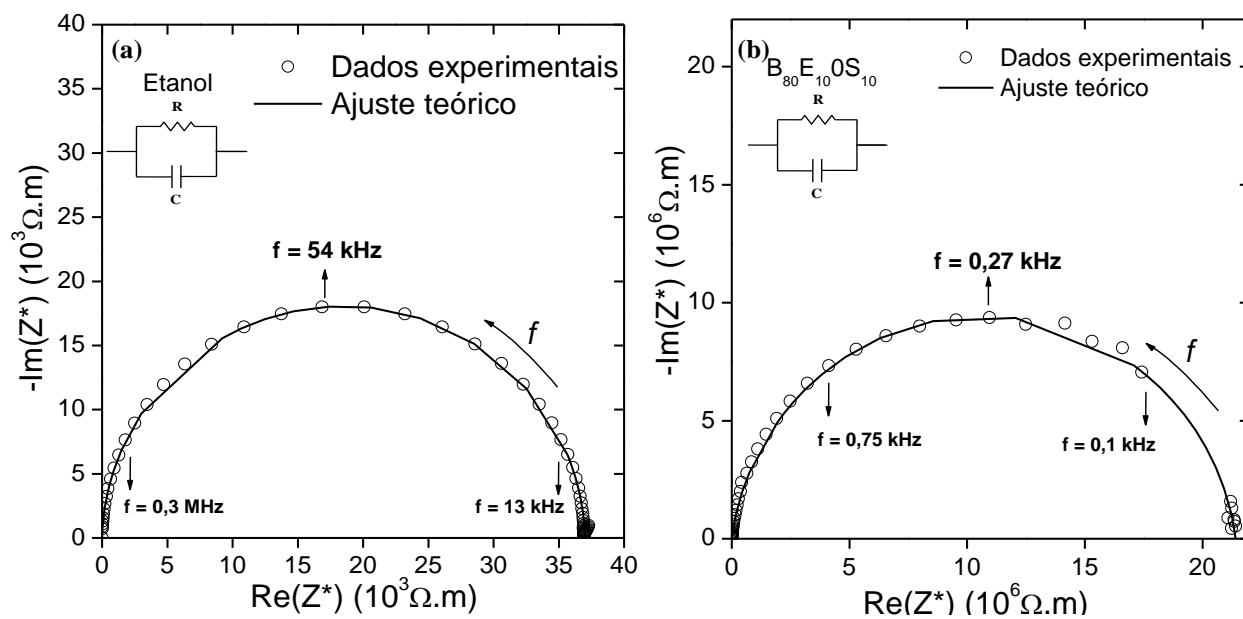
As blendas ternárias etanol/biodiesel/óleo de soja foram estudadas detalhadamente pela técnica de espectroscopia de impedância. Esta técnica permite a análise dos processos de condução elétrica em qualquer material sólido ou líquido que apresentem certo grau de resistividade elétrica [37], o uso da espectroscopia de impedância no estudo de novos materiais permite com que processos típicos de reorientação molecular possam ser mapeados [30]. Serão apresentados medidas e resultados das componentes real e imaginária da impedância, circuitos equivalentes e ajustes do modelo a esses resultados obtendo alguns parâmetros elétricos.

As Figuras de 54 a 63 apresentam resultados das medidas da componente real e imaginária da impedância complexa, os diagramas de impedância para os componentes individuais: biodiesel (B), óleo de soja (Os) e etanol (E), e também para as blendas ternárias etanol/biodiesel/óleo de soja contendo diferentes porcentagens de cada componente nas composições das blendas, os diagramas foram normalizados pelo fator geométrico da célula de medida, obtidos a 25°C. Para as medidas apresentadas a amplitude da tensão ac foi de 500mV. Os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia o ajuste teórico utilizando o programa de ajuste Mathcad.

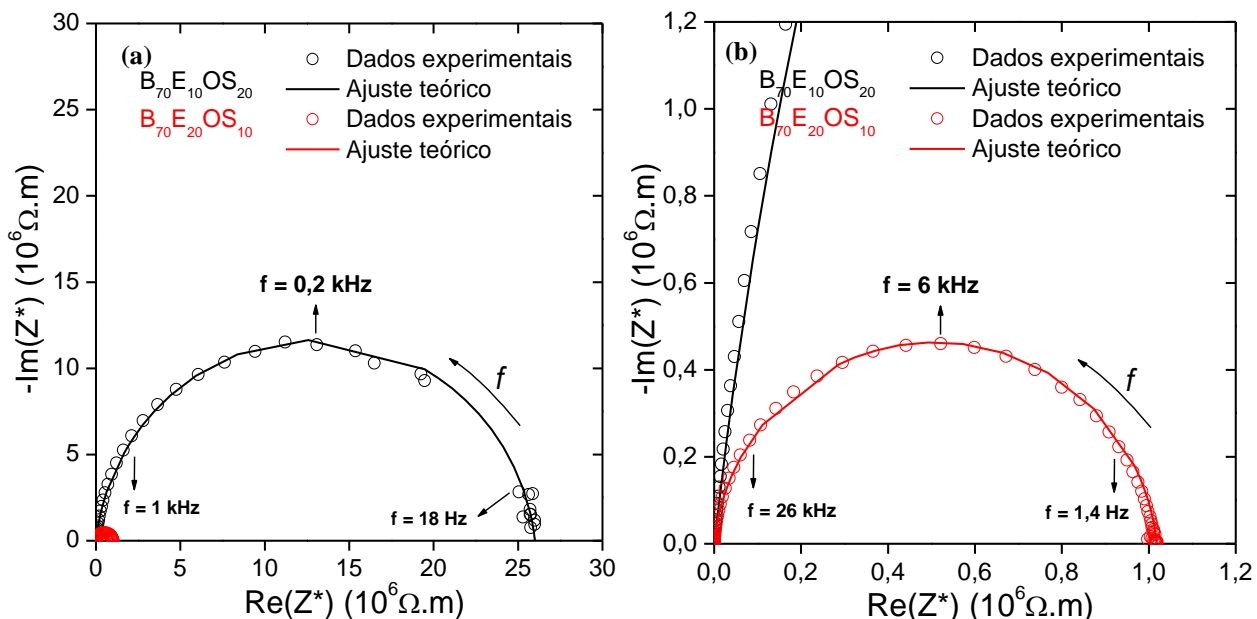
O semicírculo foi modelado utilizando um circuito com resistência e capacitância, associados em paralelo cujos valores foram retirados dos pontos experimentais.



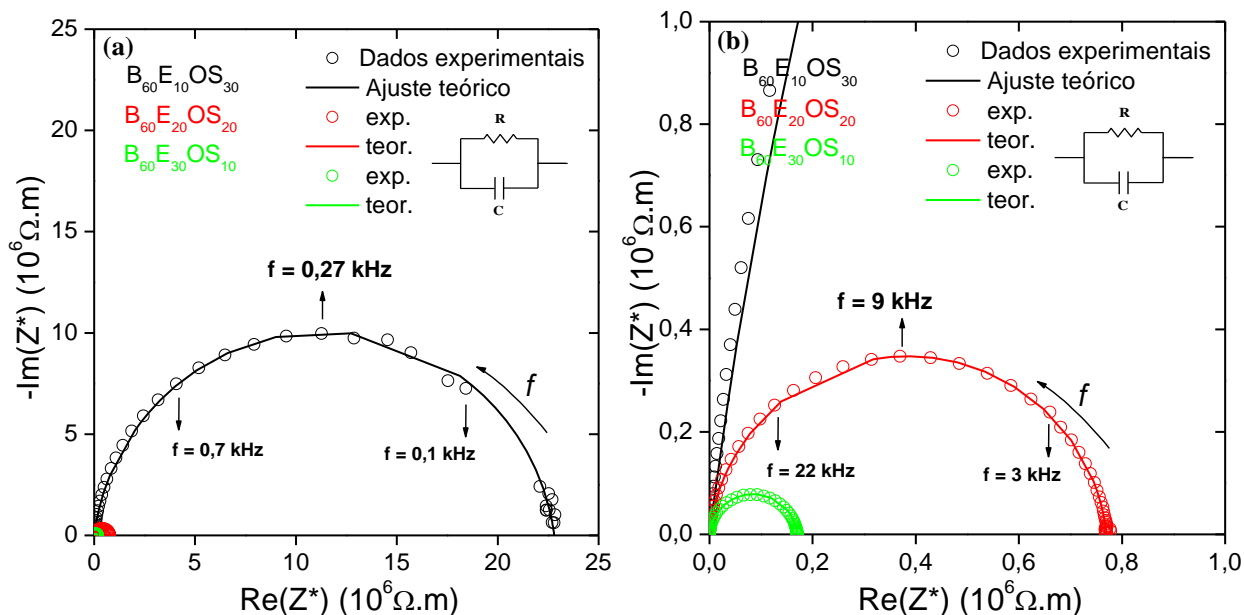
**Figura 54.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para (a) biodiesel; (b) óleo de soja.



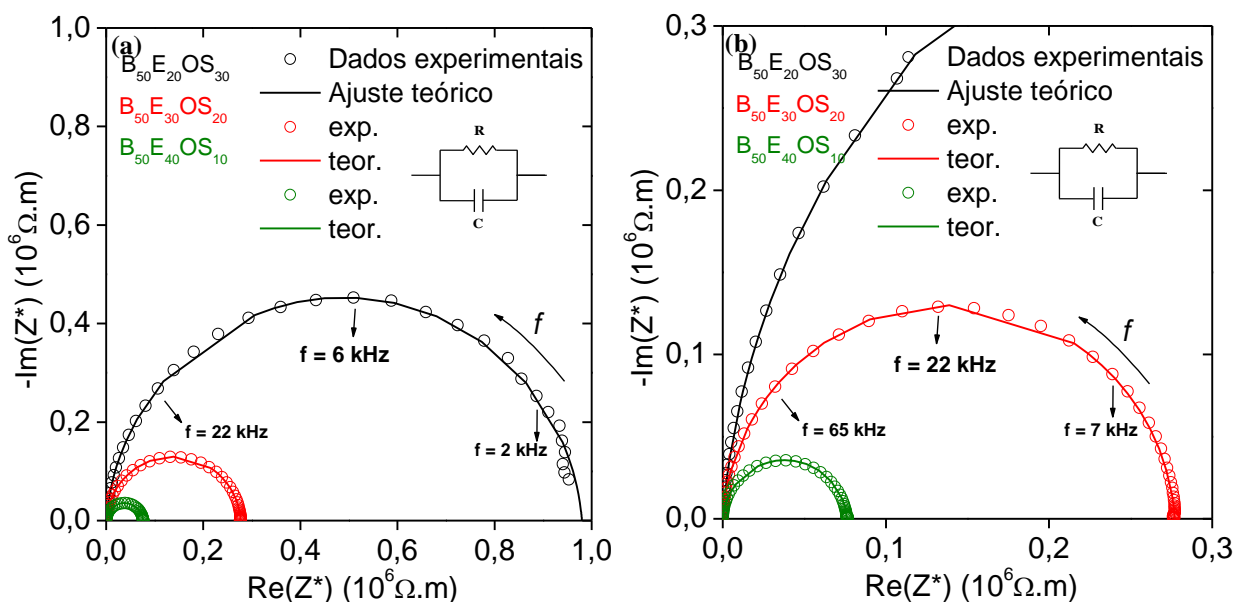
**Figura 55.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para (a) etanol; (b) blenda ternária  $B_{80}E_{10}Os_{10}$ .



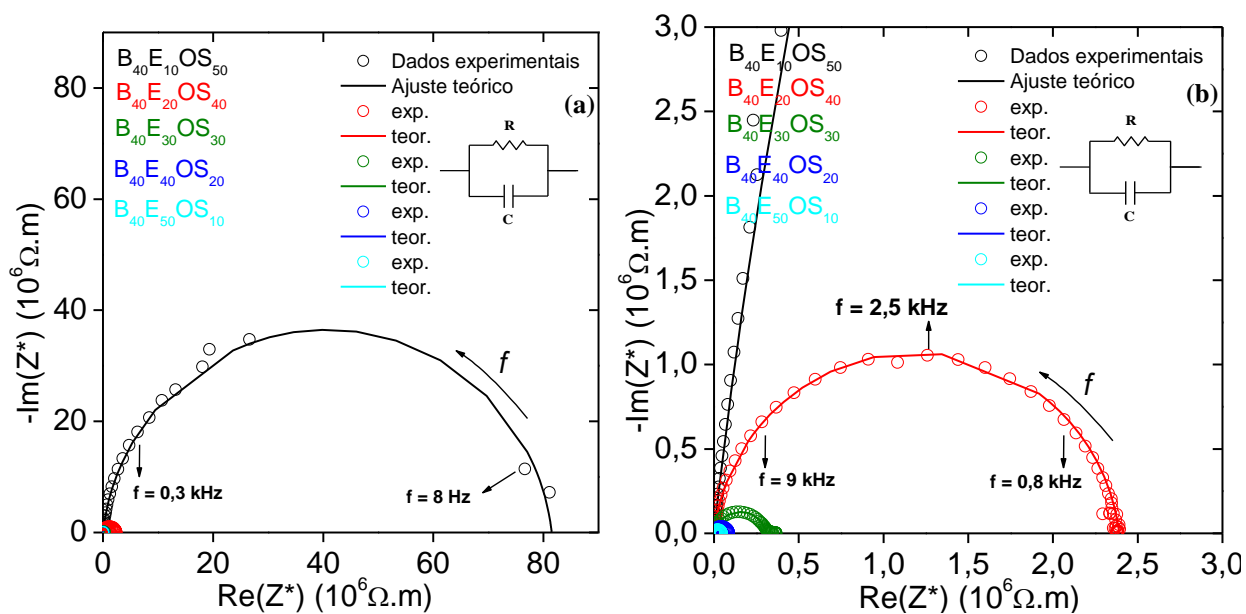
**Figura 56.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para (a) blendas ternárias  $B_{70}E_{10}Os_{20}$  e  $B_{70}E_{20}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias  $B_{70}E_{10}Os_{20}$  e  $B_{70}E_{20}Os_{10}$ , com ampliação.



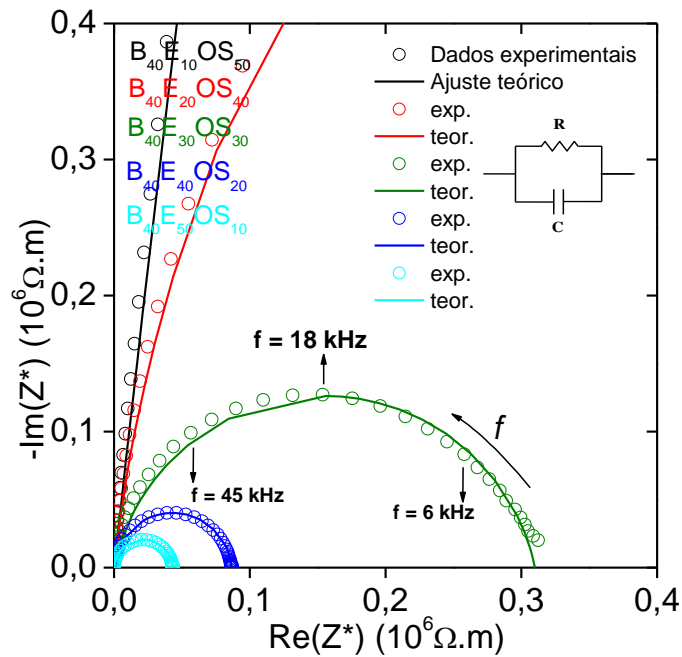
**Figura 57.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para (a) blendas ternárias  $B_{60}E_{10}Os_{30}$ ,  $B_{60}E_{20}Os_{20}$  e  $B_{60}E_{30}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias com ampliação.



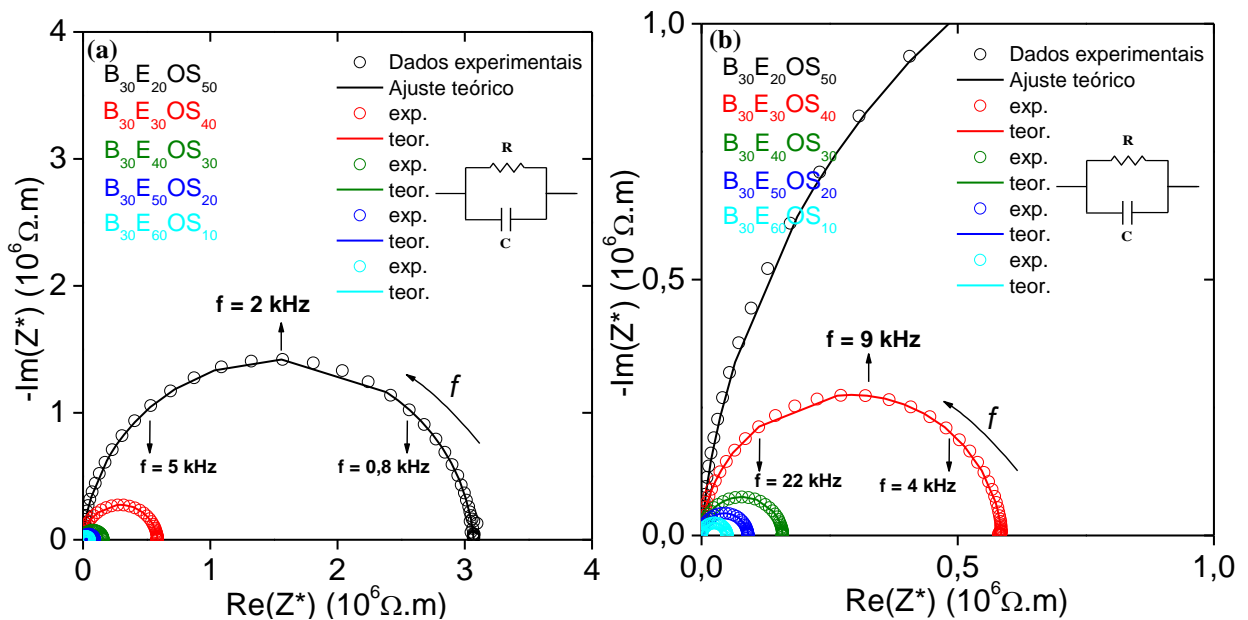
**Figura 58.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para (a) blendas ternárias  $B_{50}E_{20}Os_{30}$ ,  $B_{50}E_{30}Os_{20}$  e  $B_{50}E_{40}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias com ampliação.



**Figura 59.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para (a) blendas ternárias  $B_{40}E_{10}Os_{50}$ ,  $B_{40}E_{20}Os_{40}$ ,  $B_{40}E_{30}Os_{30}$ ,  $B_{40}E_{40}Os_{20}$  e  $B_{40}E_{50}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias com ampliação.

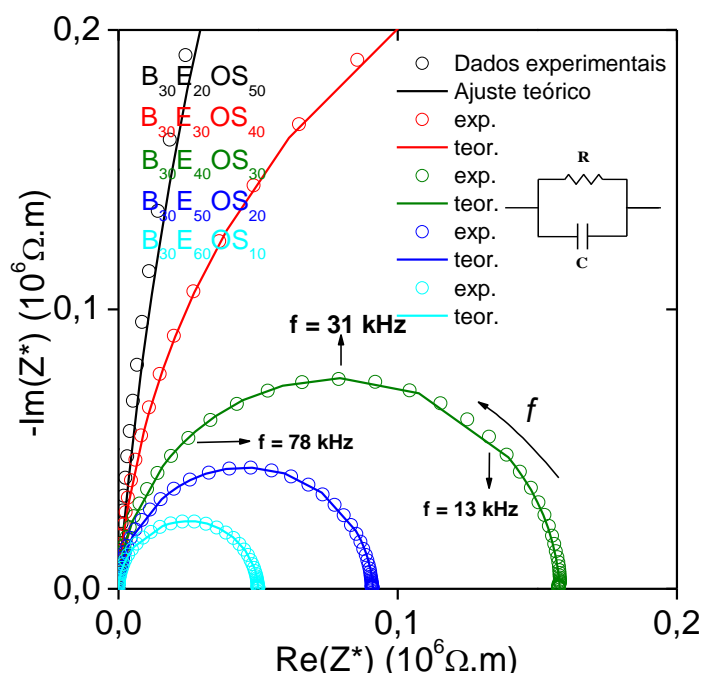


**Figura 60.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq.32 (linha contínua) para blendas ternárias  $B_{40}E_{10}Os_{50}$ ,  $B_{40}E_{20}Os_{40}$ ,  $B_{40}E_{30}Os_{30}$ ,  $B_{40}E_{40}Os_{20}$  e  $B_{40}E_{50}Os_{10}$  com ampliação.

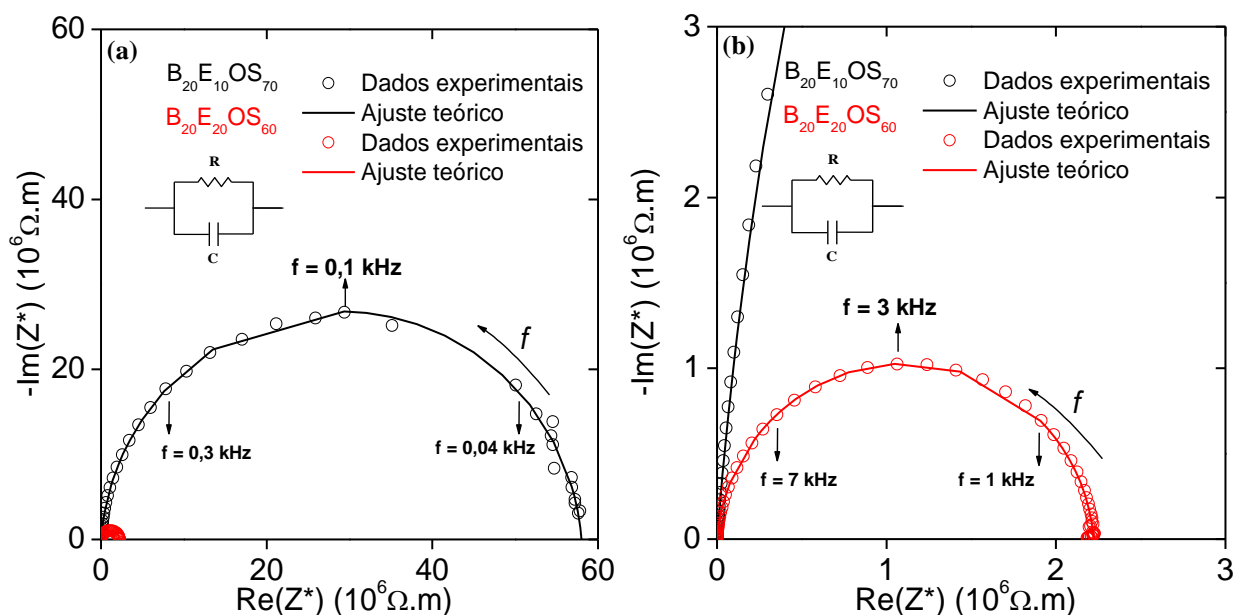


**Figura 61.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para (a) blendas ternárias  $B_{30}E_{20}Os_{50}$ ,  $B_{30}E_{30}Os_{40}$ ,  $B_{30}E_{40}Os_{30}$ ,  $B_{30}E_{50}Os_{20}$  e  $B_{30}E_{60}Os_{10}$ ; (b) blendas ternárias com ampliação.





**Figura 62.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para blendas ternárias  $B_{30}E_{20}Os_{50}$ ,  $B_{30}E_{30}Os_{40}$ ,  $B_{30}E_{40}Os_{30}$ ,  $B_{30}E_{50}Os_{20}$  e  $B_{30}E_{60}Os_{10}$  com ampliação.



**Figura 63.** Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico, eq. 32 (linha contínua) para (a) blendas ternárias  $B_{20}E_{10}Os_{70}$  e  $B_{20}E_{20}Os_{60}$ . (b) blendas ternárias com ampliação.

Nas Figuras 54 a 63, o diagrama de impedância de cada componente individual foi comparado com o diagrama que apresenta as blendas ternárias e pode-se perceber que estes exibem o mesmo comportamento. Na região de frequência analisada apenas uma contribuição aparente ao processo de polarização. Os espectros de impedância mostram claramente a distinção entre as diferentes blendas pelos respectivos semicírculos obtidos. Com o aumento do teor de álcool e biodiesel adicionado verifica-se uma melhor definição dos semicírculos de impedância. Isso ocorre, pois com o aumento da porcentagem de álcool e biodiesel em menor intensidade nas blendas aumenta-se a polarizabilidade devido a presença de grupos funcionais como a hidroxila na cadeia carbônica do álcool e o éster na molécula de biodiesel.

O semicírculo foi modelado utilizando um circuito com resistência e capacitância obtidas experimentalmente no presente trabalho, associados em paralelo cujos valores são iguais a  $R_E = 3,7 \times 10^4 \Omega$  e  $C_E = 480 \text{ pF}$ ,  $R_B = 5,86 \times 10^9 \Omega$  e  $C_B = 180 \text{ pF}$  e  $R_{Os} = 9,6 \times 10^9 \Omega$  e  $C_{Os} = 520 \text{ pF}$ . Observa-se um excelente ajuste entre os dados experimentais e o ajuste teórico. Os dados de impedância obtidos indicam que a polarizabilidade das blendas é modificada com o aumento ou decréscimo do teor de etanol [54].

De acordo com o ajuste do diagrama de impedância, os valores de resistência ( $R$ ), capacitância ( $C$ ), frequência de relaxação ( $f_o$ ) e parâmetro  $\alpha$ . Estes ajustes foram realizados utilizando o modelo descrito na equação 32 e estão listados na Tabela 17.

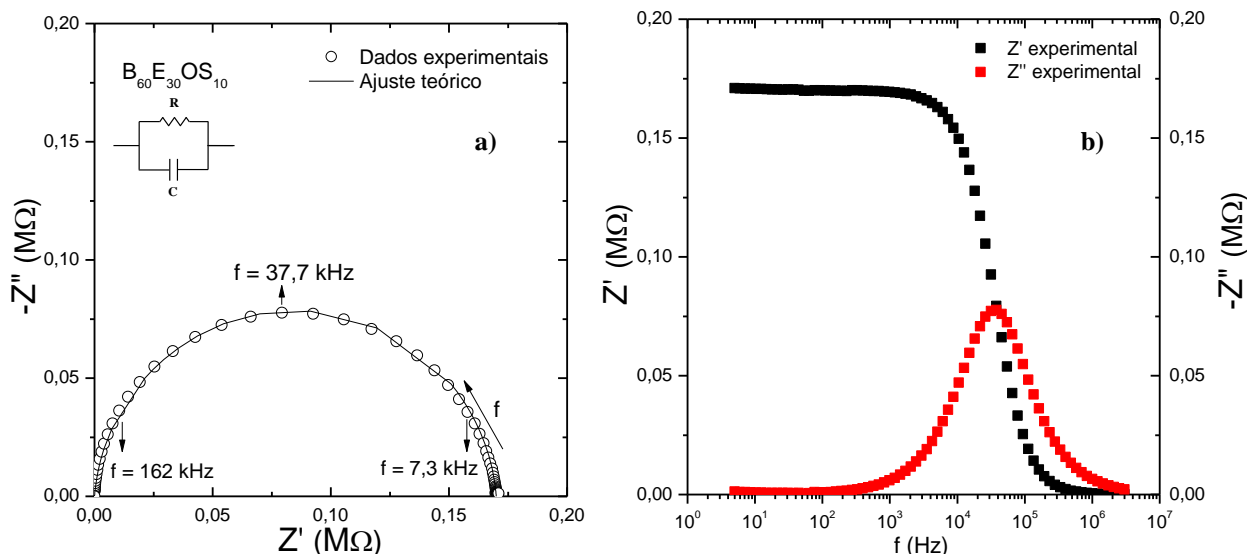
Em materiais cerâmicos, os grãos influenciam no processo de relaxação elétrica. As propriedades dielétricas dos materiais dependem diretamente do número de dipolos elétricos presentes no material e de sua polarização. Este número está relacionado com a microestrutura do material, seus defeitos e a presença de impurezas. Por analogia, em misturas líquidas, as moléculas grandes também influenciam na relaxação do material.

**Tabela 17.** Resistência, capacitância, frequência de relaxação e parâmetro  $\alpha$  dos componentes individuais e das blendas ternárias biodiesel/etanol/óleo de soja, através da equação 32.

Blendas	% Biodiesel	% Etanol	% Óleo de soja	R ( $\Omega$ )	C (F)	$f_0$ (Hz)	$\alpha$
<b>Biodiesel (B)</b>	100	-	-	$5,86 \times 10^9$	$1,80 \times 10^{-10}$	$10 \times 10^{-1}$	0,150
<b>Etanol (E)</b>	-	100	-	$3,70 \times 10^4$	$4,80 \times 10^{-10}$	$54 \times 10^3$	0,015
<b>Óleo de soja (Os)</b>	-	-	100	$9,60 \times 10^9$	$5,20 \times 10^{-10}$	$50 \times 10^{-2}$	0,170
<b>B<sub>80</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>10</sub></b>	80	10	10	$2,14 \times 10^7$	$2,00 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^1$	0,080
<b>B<sub>70</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>10</sub></b>	70	20	10	$1,02 \times 10^6$	$1,70 \times 10^{-10}$	$9,2 \times 10^2$	0,060
<b>B<sub>70</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>20</sub></b>	70	10	20	$2,60 \times 10^7$	$2,00 \times 10^{-10}$	$3,1 \times 10^1$	0,070
<b>B<sub>60</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>10</sub></b>	60	30	10	$1,70 \times 10^5$	$1,80 \times 10^{-10}$	$5,2 \times 10^3$	0,050
<b>B<sub>60</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>20</sub></b>	60	20	20	$7,70 \times 10^5$	$1,60 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^3$	0,065
<b>B<sub>60</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>30</sub></b>	60	10	30	$2,28 \times 10^7$	$1,90 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^1$	0,080
<b>B<sub>50</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>10</sub></b>	50	40	10	$7,60 \times 10^4$	$2,20 \times 10^{-10}$	$9,5 \times 10^3$	0,040
<b>B<sub>50</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>20</sub></b>	50	30	20	$2,77 \times 10^5$	$1,80 \times 10^{-10}$	$3,2 \times 10^3$	0,040
<b>B<sub>50</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>30</sub></b>	50	20	30	$9,80 \times 10^5$	$1,60 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^3$	0,050
<b>B<sub>40</sub>E<sub>50</sub>Os<sub>10</sub></b>	40	50	10	$4,31 \times 10^4$	$2,40 \times 10^{-10}$	$15 \times 10^3$	0,030
<b>B<sub>40</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>20</sub></b>	40	40	20	$8,65 \times 10^4$	$2,20 \times 10^{-10}$	$8,4 \times 10^3$	0,040
<b>B<sub>40</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>30</sub></b>	40	30	30	$3,10 \times 10^5$	$2,00 \times 10^{-10}$	$2,6 \times 10^3$	0,130
<b>B<sub>40</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>40</sub></b>	40	20	40	$2,39 \times 10^6$	$1,80 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^2$	0,070
<b>B<sub>40</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>50</sub></b>	40	10	50	$8,15 \times 10^7$	$2,10 \times 10^{-10}$	$93 \times 10^{-1}$	0,070
<b>B<sub>30</sub>E<sub>60</sub>Os<sub>10</sub></b>	30	60	10	$5,00 \times 10^4$	$3,00 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^4$	0,020
<b>B<sub>30</sub>E<sub>50</sub>Os<sub>20</sub></b>	50	50	20	$9,11 \times 10^4$	$2,60 \times 10^{-10}$	$6,7 \times 10^3$	0,030
<b>B<sub>30</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>30</sub></b>	40	40	30	$1,58 \times 10^5$	$2,10 \times 10^{-10}$	$4,8 \times 10^3$	0,030
<b>B<sub>30</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>40</sub></b>	30	30	40	$5,85 \times 10^5$	$1,90 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^3$	0,040
<b>B<sub>30</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>50</sub></b>	20	20	50	$3,07 \times 10^6$	$1,60 \times 10^{-10}$	$3,2 \times 10^2$	0,050
<b>B<sub>20</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>60</sub></b>	20	20	60	$2,22 \times 10^6$	$1,60 \times 10^{-10}$	$4,5 \times 10^2$	0,050
<b>B<sub>20</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>70</sub></b>	20	10	70	$5,87 \times 10^7$	$1,70 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^1$	0,050

De acordo com os diagramas de Argand e a tabela 17 observa-se um comportamento similar entre as blendas ternárias, sendo que em todas as blendas ternárias e também os componentes puros apresentaram os valores de  $\alpha$  próximos de zero, o que representa uma estreita distribuição dos tempos de relaxação. Se  $\alpha = 0$ , então teríamos um único tempo de relaxação (comportamento tipo Debye), entretanto para os ajustes realizados não foi possível modelar os gráficos de impedância com valores de  $\alpha$  igual a zero. Mesmo as blendas ternárias apresentando mais de um processo de relaxação, não é possível identificar mais de um semicírculo nos diagramas de Impedância. A Figura 64 (a) demonstra o diagrama de impedância (ou de Nyquist), normalizados pelo fator geométrico, para a blenda ternária B<sub>60</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>10</sub> (60% de Biodiesel, 30% de

Etanol e 10% de Óleo de soja em volume) e a Figura 64 (b) mostra o gráfico das componentes real e imaginária de impedância em função do logaritmo da frequência, normalizadas pelo fator geométrico para a blenda ternária  $B_{60}E_{30}Os_{10}$ .



**Figura 64.** (a) Diagrama de Impedância para a blenda Ternária  $B_{60}E_{30}Os_{10}$ . (b) Componentes real e imaginária da impedância em função da frequência para a blenda ternária  $B_{60}E_{30}Os_{10}$ .

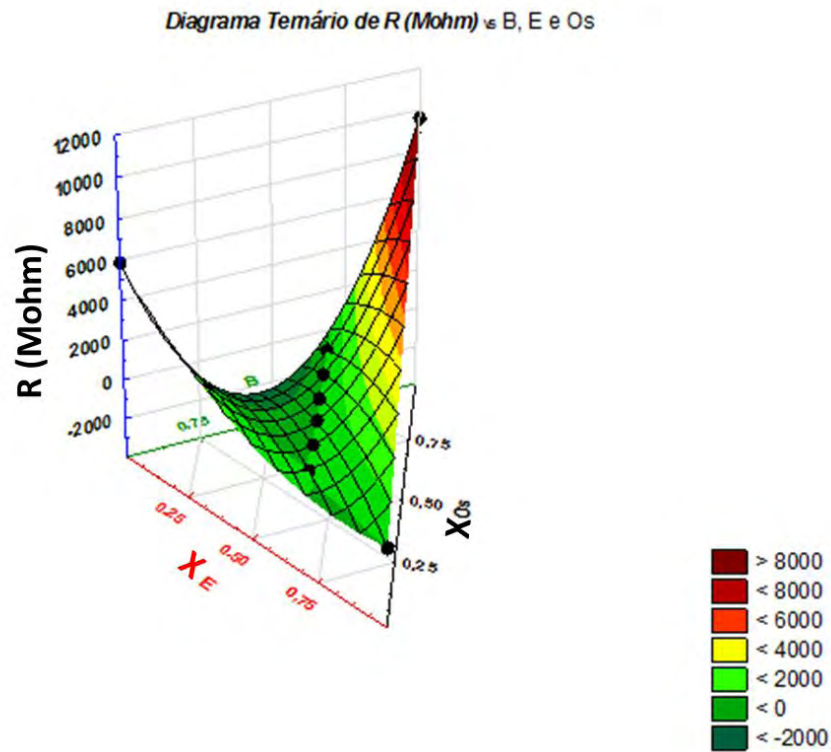
Os valores de resistência e frequência de relaxação, obtidos diretamente através do diagrama de Impedância e a capacitância obtida através da relação  $f_0 = 1/2\pi RC$ , exibe uma boa concordância com os parâmetros obtidos pelo programa Mathcad.

### 5.5.2. Análise das propriedades de excesso entre as moléculas pela resistência elétrica

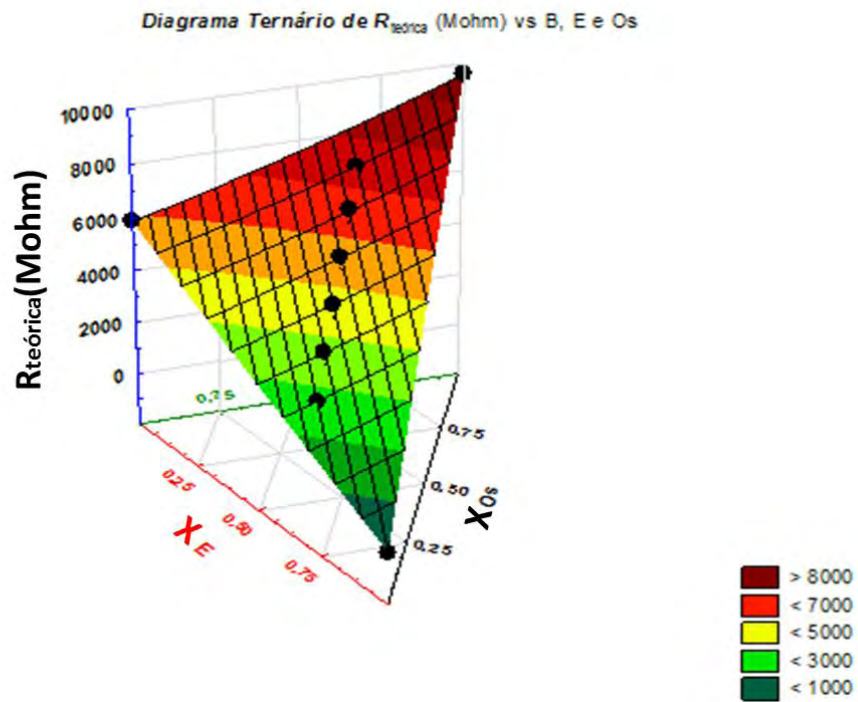
Os parâmetros elétricos de resistência foram plotados em função das composições das blendas ternárias, com os dados obtidos para a mistura e também os parâmetros teóricos, sendo estes obtidos segundo a regra de misturas (equação 34), para se observar os desvios da idealidade e conseqüente interações entre as moléculas dos componentes da mistura.

$$R^E = R_{blenda} - (R_B \cdot X_B + R_E \cdot X_E + R_{Os} \cdot X_{Os}) \quad (34)$$

A Figura 65 mostra a evolução da resistência experimental, em função das diferentes composições de etanol e óleo de soja nas blendas ternárias.



**Figura 65.** Resistência ( $M\Omega$ ) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

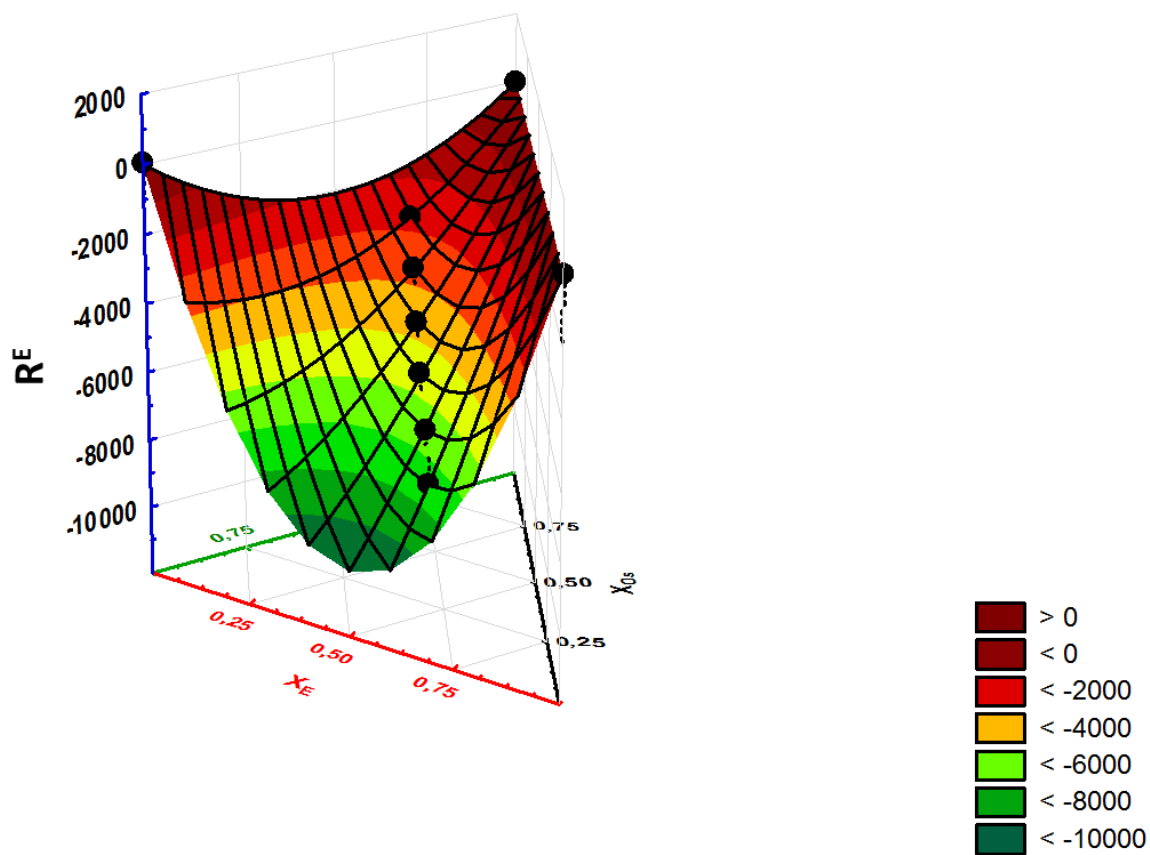


**Figura 66.** Resistência teórica ( $M\Omega$ ) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

Como pode ser observado pela Figura 65 e Tabela 17 os valores de resistência para as blendas ternárias analisadas estão entre 0,5 e 3M $\Omega$ , havendo uma diminuição na resistência com o aumento nas porcentagens de etanol, uma molécula fortemente polar que influencia nos parâmetros de polarização das blendas. A Figura 66 demonstra os parâmetros obtidos teoricamente através das frações de cada componente na mistura, demonstrando o comportamento da resistência das blendas ternárias inexistindo interações entre seus componentes.

A Figura 67 mostra a evolução da resistência em excesso para as blendas ternárias com 30% de biodiesel, obtida através da regra de misturas (simples). Os valores de resistência negativos mostra que para as misturas a resistência diminui do que previsto teoricamente, evidenciando uma maior organização entre as moléculas.

**Diagrama Ternário de  $R^E$  (Mohm) vs B, E e Os**



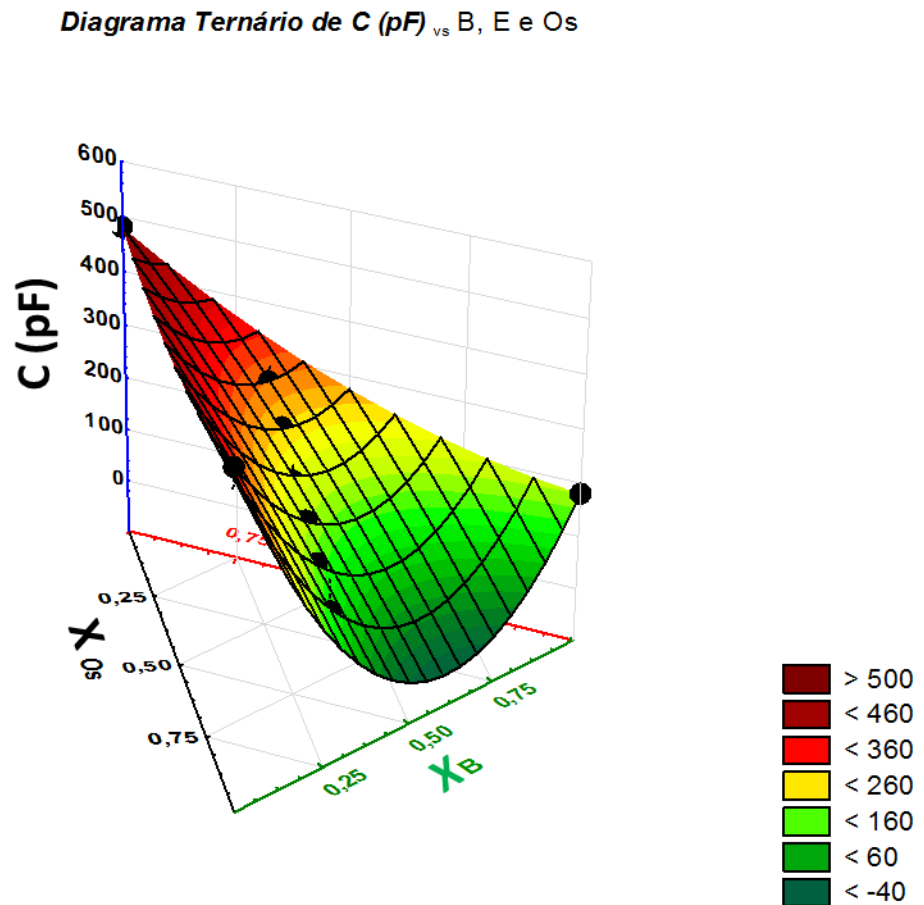
**Figura 67.** Resistência em excesso (M $\Omega$ ) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

### 5.5.3. Análise das propriedades de excesso entre as moléculas pela capacitância elétrica

A Figura 68 mostra a evolução da capacitância das blendas ternárias, com 30 % de biodiesel (valores listados na Tabela 17), em função das diferentes composições de etanol e óleo de soja nas blendas ternárias e a Figura 69 à evolução da capacitância teórica das mesmas blendas analisadas, obtida através da regra de mistura (equação 35):

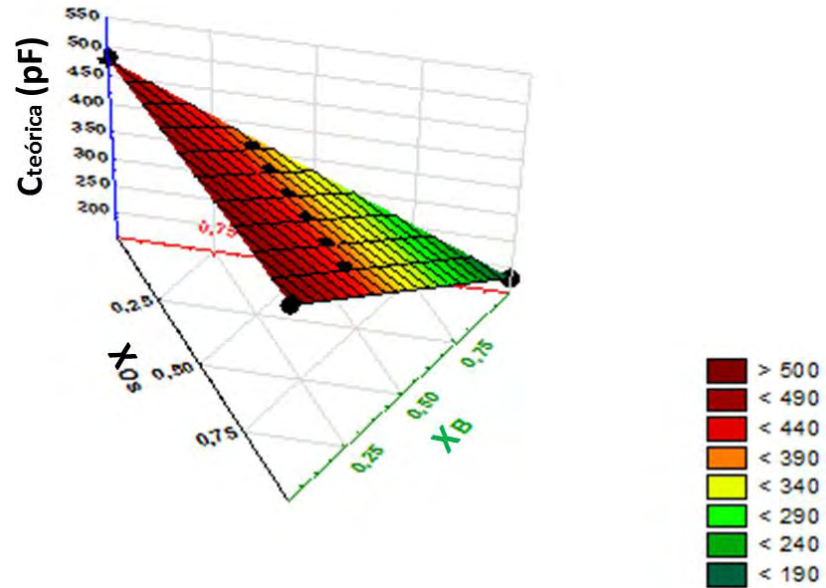
$$C^E = C_{blenda} - (C_B \cdot X_B + C_E \cdot X_E + C_{Os} \cdot X_{Os}) \quad (35)$$

A Figura 70 apresenta o diagrama ternário de biodiesel, etanol e óleo de soja em função da capacitância em excesso obtida através da regra de misturas simples, onde os valores sendo positivos ou negativos demonstram a maior ou menor capacidade de armazenar energia elétrica pelas blendas ternárias.



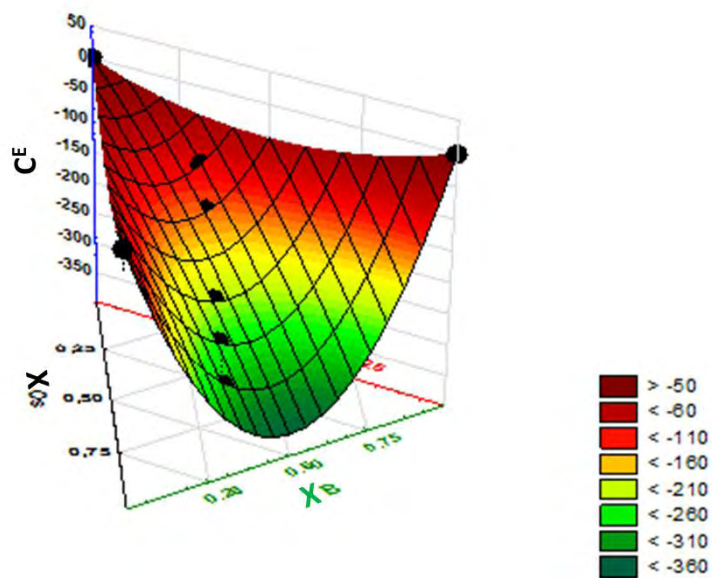
**Figura 68.** Capacitância (pF) em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

Diagrama Ternário de  $C_{teórica}$  (pF) vs B, E e Os



**Figura 69.** Capacitância teórica (pF) em função das diferentes blends ternárias, com 30% de biodiesel

Diagrama Ternário de  $C^E$  vs B, E e Os



**Figura 70.** Capacitância em excesso em função das diferentes blends ternárias, com 30% de biodiesel.



Como pode ser observado pela Figura 68 e Tabela 17 os valores de capacitância para as blendas ternárias analisadas estão entre 150 e 300 pF, havendo um aumento na capacitância com o aumento nas porcentagens de etanol.

A Figura 69 mostra a evolução da capacitância teórica das mesmas blendas analisadas via regra de misturas simples em que entre as moléculas não há interações intermoleculares. A Figura 70 apresenta o diagrama ternário de biodiesel, etanol e óleo de soja em função da capacitância em excesso, os valores obtidos são negativos, demonstrando que a capacitância das blendas é menor que a prevista teoricamente devido a maior organização das moléculas proveniente das interações moleculares e consequente diminuição de cargas livres para acumular energia elétrica.

Um material contendo cargas altamente polarizáveis quando colocado entre os eletrodos de um capacitor na presença de um campo elétrico, influenciará acentuadamente as cargas que estão entre as placas. Com este material dielétrico inserido na região entre as placas mantendo-se a mesma tensão aplicada, alguma polarização pode ocorrer no material permitindo um adicional de cargas armazenadas no mesmo [32].

O parâmetro capacitância exibe significativa dependência da fração volumétrica dos componentes das blendas ternárias, o que pode ser resultado da interação molecular, pois moléculas possuem diferentes movimentos que variam em função da fração molar, o aumento de moléculas polares deixam os valores de capacitância em excesso mais negativos, em função da diminuição de dipolos livres para armazenamento de energia.

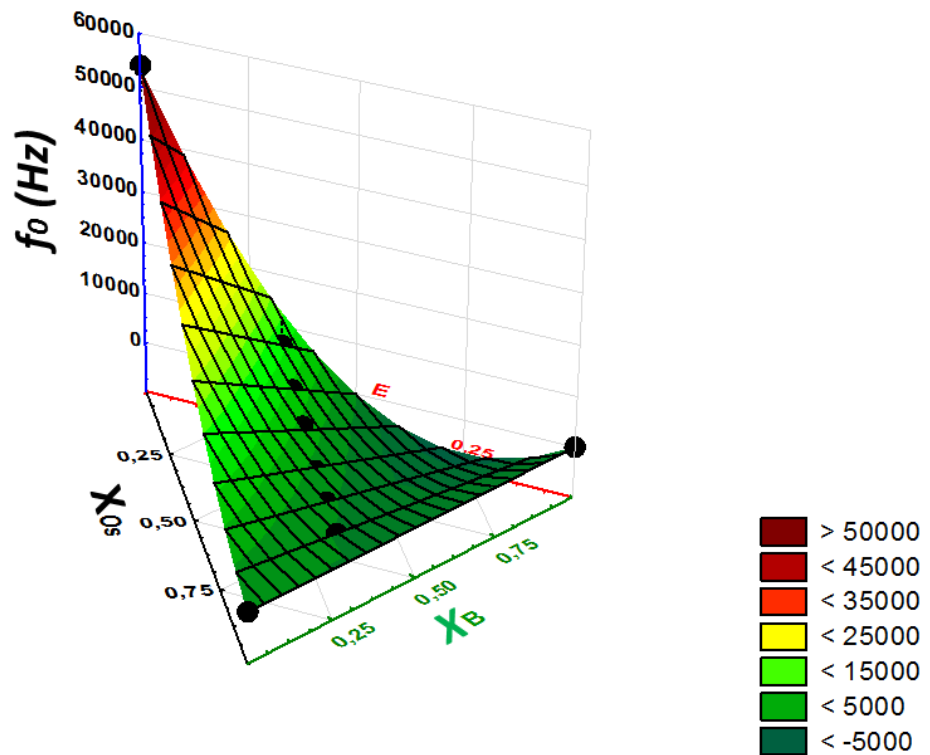
#### 5.5.4. Análise das propriedades de excesso entre as moléculas pela frequência de relaxação

A Figura 71 mostra a evolução da frequência de relaxação das blendas ternárias, com 30% de biodiesel (valores listados na Tabela 17), em função das diferentes composições de etanol e óleo de soja. A relaxação dielétrica se refere à capacidade de polarização dos dipolos elétricos no material como resposta a incidência de um campo eletromagnético alternado. A Figura 72 à evolução da frequência de relaxação teórica das mesmas blendas analisadas, obtida através da regra de mistura (equação 36):

$$f_0^E = f_{0blenda} - (f_{0B} \cdot X_B + f_{0E} \cdot X_E + f_{0Os} \cdot X_{Os}) \quad (36)$$

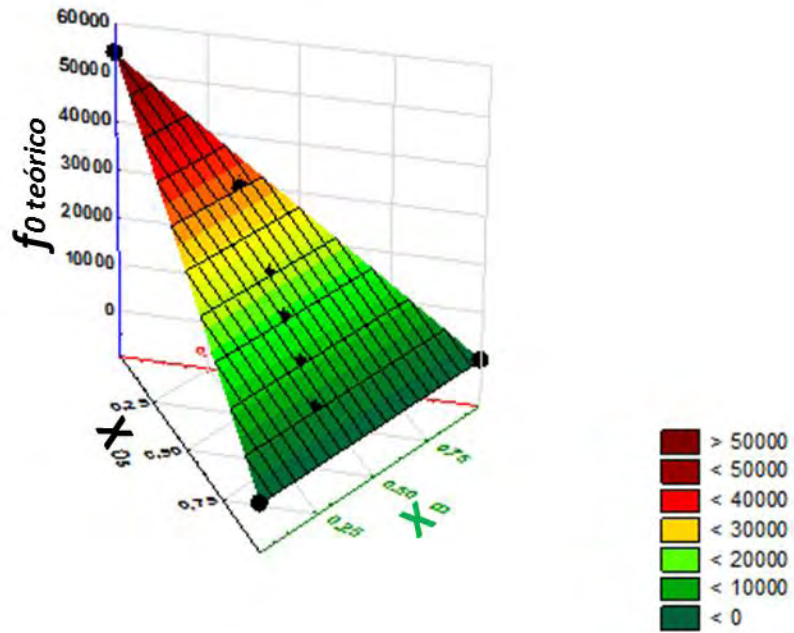
A Figura 73 apresenta o diagrama ternário de biodiesel, etanol e óleo de soja em função da frequência de relaxação em excesso obtida através da regra de misturas simples, onde os valores sendo positivos ou negativos demonstram o tempo de reorientação dos dipolos alinhados.

*Diagrama Ternário de  $f_0$  (Hz) vs B, E e Os*



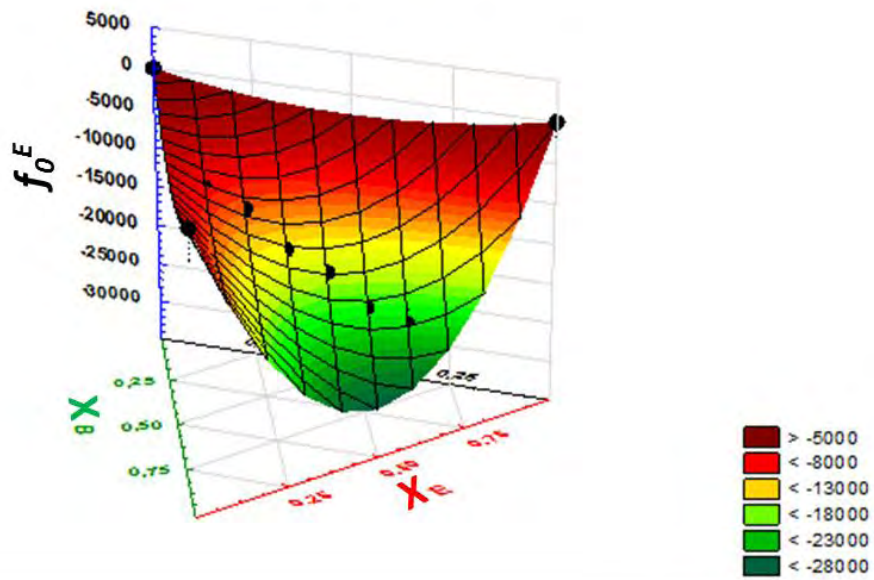
**Figura 71.** Frequência de relaxação em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

Diagrama Ternário de  $f_0^{\text{teórico}}$  vs B, E e Os



**Figura 72.** Frequência de relaxação teórica em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

Diagrama Ternário de  $f_0^E$  vs B, E e Os



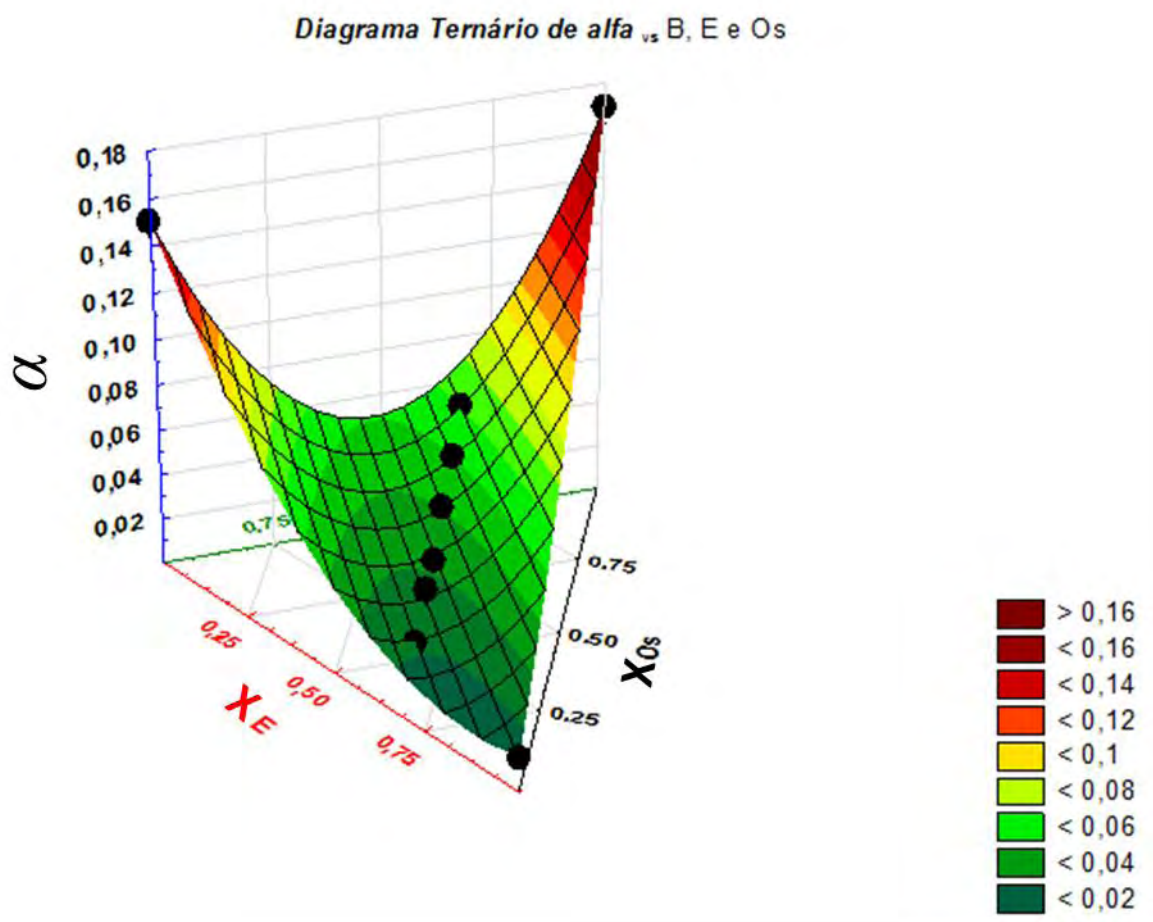
**Figura 73.** Frequência de relaxação em excesso em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

Como pode ser observado pela Figura 71 e Tabela 17 os valores de frequência de relaxação para as blendas ternárias analisadas estão entre 0,01 e 10 kHz, havendo um aumento na frequência de relaxação com o aumento nas porcentagens de etanol. A Figura 72 mostra a evolução da frequência de relaxação teórica das mesmas blendas analisadas via regra de misturas simples em que entre as moléculas não há interações intermoleculares. A Figura 73 apresenta o diagrama ternário de biodiesel, etanol e óleo de soja em função da frequência de relaxação em excesso, os valores obtidos são negativos, demonstrando que a frequência de relaxação das blendas é menor que a prevista teoricamente devido a maior organização das moléculas proveniente das interações moleculares envolvendo moléculas de grandes cadeias carbônicas e consequente aumento no tempo de reorientação dos dipolos.

Lembrando que a frequência de relaxação é resultado de um tempo mínimo de reorientação. Todos os tipos de polarização que podem ocorrer em dielétricos possuem certa inércia de momento, isto é, existe um certo tempo necessário para que os dipolos sejam induzidos ou para que os que já existem então que se alinhem com o campo elétrico externo aplicado. Esse tempo é denominado de tempo de relaxação da polarização.

### 5.5.5. Análise do parâmetro de ajuste $\alpha$ em função das blendas ternárias

A Figura 74 mostra a evolução do parâmetro de ajuste  $\alpha$  em função das blendas ternárias, com 30 % de biodiesel (valores listados na Tabela 17), em função das diferentes composições de etanol e óleo de soja nas blendas ternárias.



**Figura 74.** Parâmetro de ajuste  $\alpha$  em função das diferentes blendas ternárias, com 30% de biodiesel.

Como pode ser observado pela Figura 74 e Tabela 17 os valores do parâmetro de ajuste  $\alpha$  para as blendas ternárias analisadas estão entre 0,02 e 0,06 havendo uma tendência ao valor de zero (modelo de Debye) com o aumento nas porcentagens de etanol.

O tamanho e a polaridade da molécula de etanol levam as blendas ternárias a um semicírculo sem rebaixamento, os valores de  $\alpha$  mais próximos de zero. A heterogeneidade do

fluido dielétrico (blendas ternárias) diminui se aproximando de um comportamento ideal. O comportamento é descrito pela equação 28, quando  $\alpha$  tende a zero.

De acordo com a Tabela 17, e a Figura 65 a resistência das blendas diminui conforme se aumenta a porcentagem de etanol nas misturas, podendo ser resultado do aumento de moléculas polares em que os dipolos se orientam mais rapidamente na presença de um campo elétrico externo. Um aumento na concentração dos portadores de carga (aumento do teor de etanol) causa efeitos significativos na resistência, que diminui substancialmente com a polarização [48]. O parâmetro capacitância (Figura 68) exibe comportamento inverso, com o aumento de moléculas polares (Etanol) ocorre o aumento da capacitância. Moléculas polares possuem maior concentração de carga negativa numa parte da nuvem e maior concentração positiva em outro extremo. Nas moléculas apolares, a carga eletrônica está uniformemente distribuída, ou seja, não há concentração. Nos dielétricos polares, a polarização manifesta-se pela orientação dos dipolos em direção ao campo. Ao se colocar um material dielétrico polar (etanol) entre as placas em um capacitor ocorre um incremento na capacitância (expressa pela quantidade de energia elétrica acumulada para uma dada tensão de voltagem) [57].

A variação da frequência de relaxação para as diferentes blendas ternárias demonstrada na Figura 71 foi investigada através da relação  $f_0 = 1/2\pi RC$  utilizando os valores de R e C, obtidos via modelagem dos dados pelo Mathcad. A blenda ternária B<sub>40</sub>E<sub>50</sub>Os<sub>10</sub> apresentou o maior valor de frequência de relaxação. Este parâmetro está relacionado ao aumento de moléculas polares, sendo esta blenda a que possui maior porcentagem de etanol das investigadas. Como o tempo de reorientação dos dipolos após aplicação de um campo externo é menor do que para moléculas fracamente polares ou apolares, isto demonstra as maiores frequências de relaxação nas blendas ternárias com predominância de moléculas polares.

### 5.5.6. Caracterização dielétrica do óleo de soja, biodiesel, etanol e blendas.

A permissividade dielétrica depende da facilidade com que os dipolos se orientam quando o campo é aplicado. A permissividade dielétrica  $\epsilon^*(\omega)$  consiste em um parâmetro derivado da impedância  $Z^*(\omega)$ . Desta forma  $\epsilon^*(\omega)$  e suas componentes real e imaginária, podem ser obtidas por transformação da função impedância na função permissividade complexa, como mostrado na equação 26.

Para diagramas de permissividade dielétrica geral em que o centro do semicírculo não se encontra sobre o eixo das abscissas utiliza-se a teoria de Cole-Cole, equação 27, onde  $\alpha$  é o parâmetro de ajuste do semicírculo. Quando  $\alpha$  tende a zero as equações de Cole-Cole convergem para as equações de Debye.

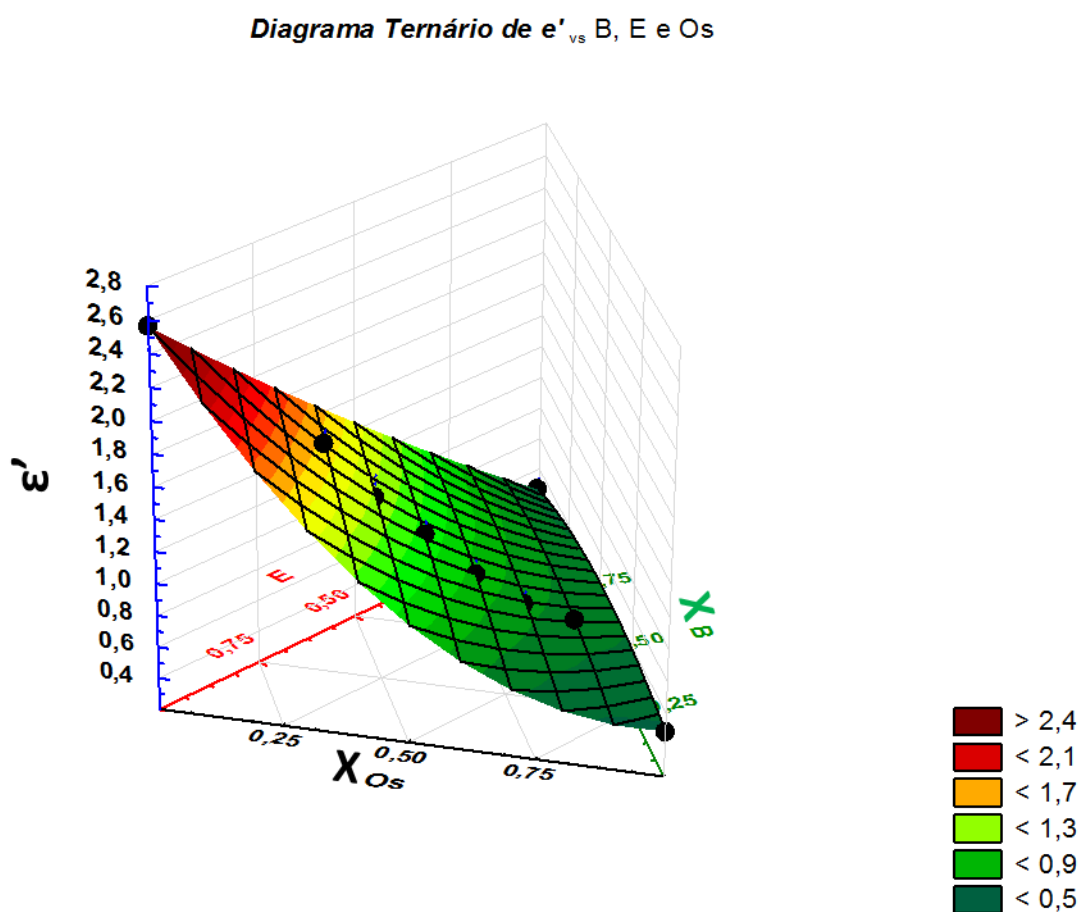
Na Tabela 18 observam-se os valores da componente real da permissividade dielétrica para as diferentes blendas estudadas em função da frequência de medida. A componente real da permissividade dielétrica diminui com o aumento da frequência de medida.

**Tabela 18.** Valores da componente real da permissividade dielétrica para algumas das blendas ternárias em função de algumas frequências de medida.

Blendas	$B_{20}E_{20}Os_{60}$	$B_{30}E_{50}Os_{20}$	$B_{40}E_{20}Os_{40}$	$B_{50}E_{30}Os_{20}$	$B_{60}E_{30}Os_{10}$
Frequência	$\epsilon'$	$\epsilon'$	$\epsilon'$	$\epsilon'$	$\epsilon'$
<b>10 Hz</b>	1,361	24,92	1,065	5,211	15,61
<b>18 Hz</b>	1,423	10,25	1,338	3,947	7,396
<b>50 Hz</b>	1,606	3,588	2,401	1,083	1,043
<b>60 Hz</b>	1,412	3,065	1,942	0,214	1,793
<b>100 Hz</b>	1,115	2,034	1,112	1,394	1,732
<b>1 kHz</b>	0,990	1,519	2,603	1,223	1,224
<b>10 kHz</b>	0,866	1,417	0,838	1,054	1,055
<b>100 kHz</b>	0,777	1,317	0,744	0,935	0,922
<b>1 MHz</b>	0,719	1,270	0,685	0,875	0,878

As variações na intensidade são representadas pela Tabela 15 que reporta a permissividade dielétrica das blendas (obtida através da componente real da permissividade à 1 MHz) em função das diferentes composições das blendas ternárias. De acordo com a literatura, a constante dielétrica do diesel é 4 [58]. Os valores do parâmetro permissividade dielétrica das blendas listados na Tabela 18 são menores devido a polarizabilidade do etanol, que apresenta a componente real da permissividade dielétrica igual a 2,55.

Para evidenciar esta relação entre o aumento da característica polar das blendas ternárias e a evolução da constante dielétrica, foi realizada a construção de um diagrama ternário 3D, em que se observa o comportamento da constante dielétrica em função das porcentagens dos componentes do sistema ternário etanol/biodiesel/óleo de soja, demonstrado na Figura 75.



**Figura 75.** Evolução da componente real da permissividade dielétrica a 1 MHz em função das diferentes composições das blendas ternárias, com 30% de biodiesel.



De acordo com a Figura 75 e com a Tabela 18 pode-se notar que a permissividade dielétrica das blendas aumenta com o aumento do teor de etanol nas misturas. Os valores são tais que pressupõe algum grau de interação entre os líquidos. Nos líquidos polares, a polarização é determinada por uma polarização eletrônica e orientação dos dipolos na direção do campo aplicado (polarização dipolar). Como consequência, a constante dielétrica de líquidos polares é tanto maior, quanto maior é o número de moléculas por unidade de volume. Para as blendas (B<sub>40</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>40</sub>, B<sub>60</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>20</sub> e B<sub>70</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>10</sub>), em que as porcentagens de etanol são iguais há um pequeno aumento da permissividade dielétrica. Isto pode ser explicado pela maior densidade de cargas presentes com o aumento da porcentagem de biodiesel, o que também caracteriza o aumento do caráter polar.

#### 5.5.7. Permissividade Estática ( $\epsilon_s$ ) para as Blendas Ternárias.

A permissividade infinita ( $\epsilon_\infty$ ) é obtida através da curva da permissividade real a frequência de 1 MHz e a permissividade estacionária ( $\epsilon_s$ ) através da equação:

$$\frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_\infty) = \epsilon''(\omega_{m\acute{a}x})$$

onde  $\omega_{m\acute{a}x}$  representa a frequência angular em que a curva da componente imaginária da impedância é máxima.

A Tabela 19 lista os valores dos parâmetros permissividade estática ( $\epsilon_s$ ) e em excesso ( $\epsilon_s^E$ ) para os componentes puros e as blendas ternárias calculadas de acordo com a Figura 24 e equação 29. A Figura 76 mostra o gráfico de permissividade estática ( $\epsilon_s$ ) em função das diferentes blendas ternárias. O parâmetro  $\epsilon_s$  foi calculado de acordo com o procedimento descrito no item 4.4.6.

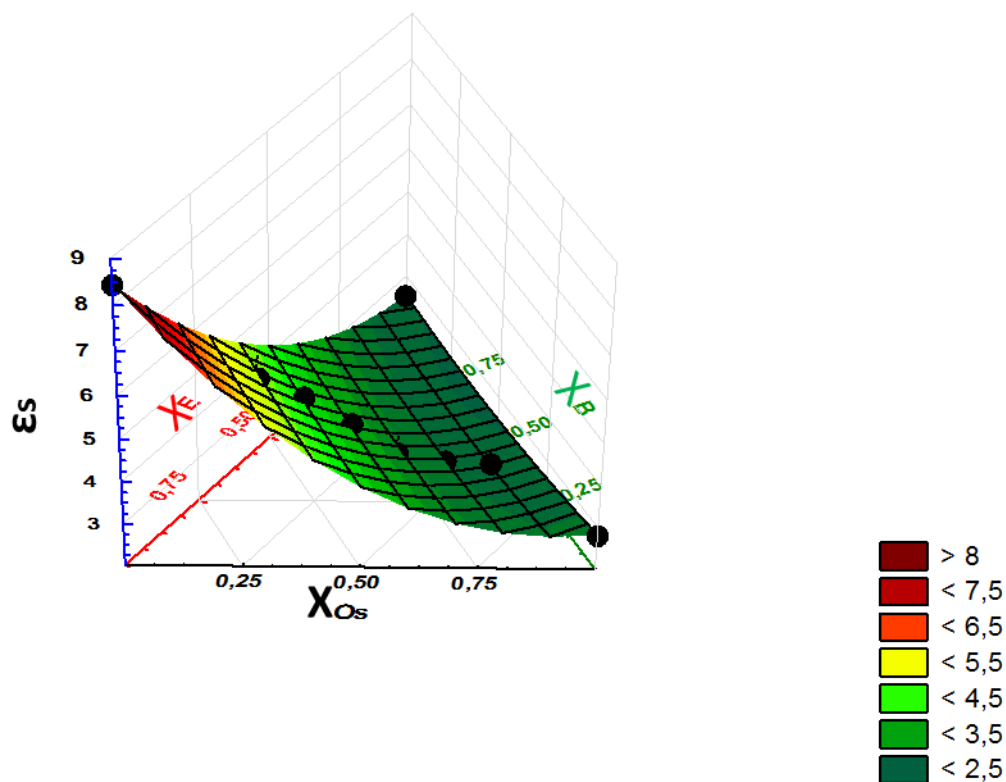
**Tabela 19.** Parâmetros permissividade estática ( $\epsilon_s$ ) e em excesso ( $\epsilon_s^E$ ) para as blendas ternárias.

Misturas	$\epsilon'$ (1 MHz)	$\epsilon''(\omega_{\text{máx}})$	$\epsilon_s$	$\epsilon_s^E$
<b>Etanol</b>	2,56	2,95	8,46	-
<b>Biodiesel</b>	0,46	1,04	2,54	-
<b>Óleo de soja</b>	0,485	1,18	2,84	-
<b>B<sub>30</sub>E<sub>60</sub>Os<sub>10</sub></b>	1,56	1,54	4,64	-1,482
<b>B<sub>30</sub>E<sub>50</sub>Os<sub>20</sub></b>	1,27	1,47	4,21	-1,350
<b>B<sub>30</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>30</sub></b>	1,07	1,23	3,53	-1,468
<b>B<sub>30</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>40</sub></b>	0,87	1,01	2,89	-1,546
<b>B<sub>30</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>50</sub></b>	0,72	0,99	2,70	-1,174
<b>B<sub>20</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>60</sub></b>	0,72	0,96	2,64	-1,264
<b>B<sub>80</sub>E<sub>10</sub>Os<sub>10</sub></b>	0,61	1,11	2,83	-0,332
<b>B<sub>70</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>10</sub></b>	0,73	1,03	2,79	-0,964
<b>B<sub>60</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>10</sub></b>	0,88	0,99	2,86	-1,486
<b>B<sub>60</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>20</sub></b>	0,72	0,95	2,62	-1,164
<b>B<sub>50</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>10</sub></b>	1,06	1,25	3,56	-1,378
<b>B<sub>50</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>20</sub></b>	0,87	1,03	2,93	-1,446
<b>B<sub>40</sub>E<sub>50</sub>Os<sub>10</sub></b>	1,21	1,26	3,73	-1,800
<b>B<sub>40</sub>E<sub>40</sub>Os<sub>20</sub></b>	1,06	1,11	3,28	-1,688
<b>B<sub>40</sub>E<sub>30</sub>Os<sub>30</sub></b>	0,88	1,05	2,98	-1,426
<b>B<sub>40</sub>E<sub>20</sub>Os<sub>40</sub></b>	0,68	1,11	2,88	-0,964

Analisando-se a evolução do parâmetro *permissividade estática* ( $\epsilon_s$ ) foi possível investigar a existência e a intensidade das interações intermoleculares entre os solventes que pode influenciar na utilização da mistura como meio contínuo em combustíveis.

A Figura 76 mostra a evolução dos parâmetros permissividade estática ( $\epsilon_s$ ) em função das blendas ternárias. Identificam-se variações em ( $\epsilon_s$ ) em função do aumento da fração de etanol. As curvas indicam que os componentes da mistura interagem estruturalmente contribuindo para um aumento no número efetivo de dipolos alinhados. Inversamente, têm-se os declínios da curva, ao quais indicam que os componentes da mistura atuam, estruturalmente, atenuando a contribuição no número efetivo de dipolos alinhados.

Diagrama Ternário de  $\epsilon_s$  vs B, E e Os



**Figura 76.** Parâmetro permissividade estática,  $\epsilon_s$  em função das diferentes blendas ternárias.

De acordo com a Figura 75, o menor valor na curva de *permissividade estática* obtido foi para a mistura, cuja, a fração volumétrica na mistura foi de 10% de etanol. Neste sentido, de acordo a evolução da magnitude dos valores obtidos, com o aumento nas porcentagens de etanol na curva, pode-se analisar a intensidade com que ocorrem as interações intermoleculares, entre os componentes da blenda etanol-biodiesel-óleo de soja e assim sua influência nas propriedades dielétricas.

### 5.5.8. Análise das propriedades de excesso entre as moléculas através da permissividade estática

A permissividade estática em excesso ( $\epsilon_s^E$ ) assim como o tempo de relaxação em excesso ( $\tau^E$ ), fornecem informações relativas às interações entre a mistura de líquidos. Estas propriedades são também convenientes para detecção do domínio cooperativo na mistura e devem evidenciar a formação de multímeros e dímeros devido a interação intermolecular. O excesso de permissividade estática é definido pela equação 37 [59].

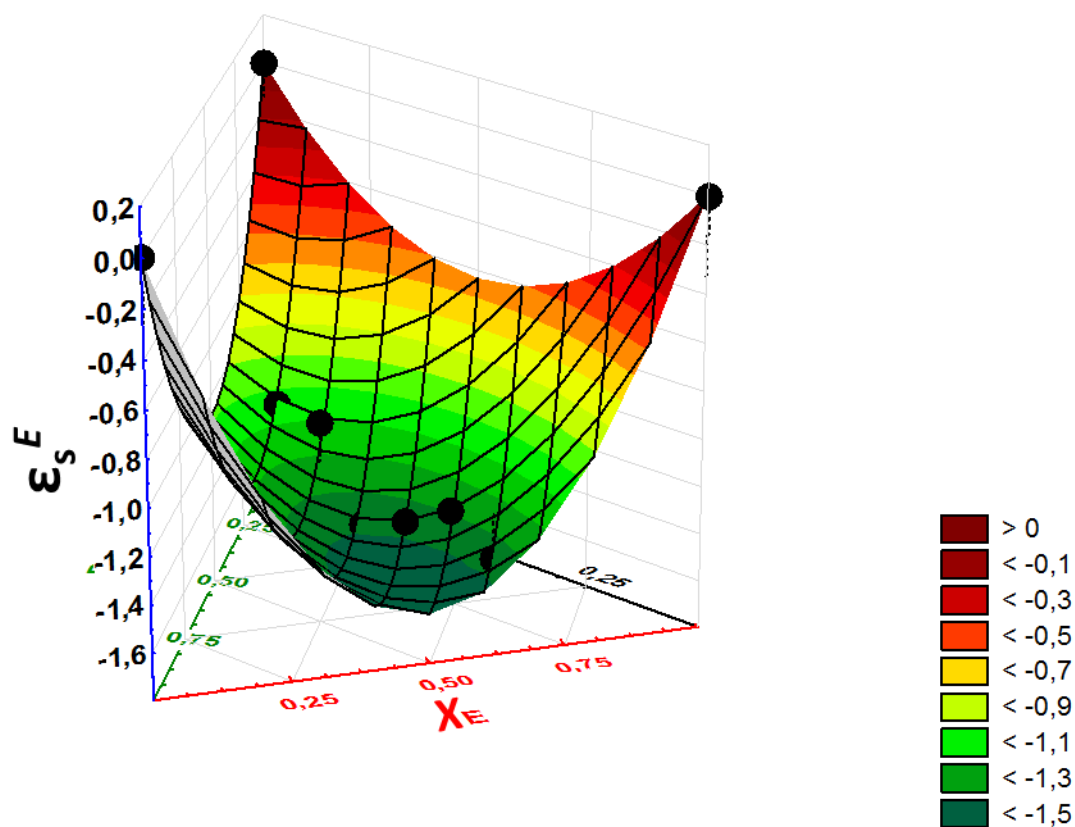
$$\epsilon_s^E = (\epsilon_s)_{Blenda} - [(\epsilon_s)_{Os} X_{Os} + (\epsilon_s)_B X_B + (\epsilon_s)_E X_E] \quad (37)$$

onde, ( $\epsilon_s$ ) é a permissividade estática, que representa a permissividade na frequência angular máxima e  $X_{Os}$ ,  $X_B$  e  $X_E$  representam a frações volumétricas de óleo de soja, biodiesel e etanol respectivamente. A permissividade ( $\epsilon_s$ ) é obtida no  $\omega_{máx}$  onde a frequência angular em que a curva da componente imaginária da impedância é máxima, de acordo com os formalismos apresentados na equação 29 e na Figura 24.

O parâmetro de excesso de permissividade fornece a informação qualitativa sobre a interação dos solventes na mistura, como se segue:  $\epsilon_s^E = 0$  não há interação entre os solventes. Para  $\epsilon_s^E < 0$  os solventes e sua interação atuam levando à redução total dos dipolos. O valor negativo do excesso da permissividade indica que existe interação entre os líquidos. Considerando  $\epsilon_s^E > 0$  os dois solventes interagem de modo que o momento de dipolo efetivo aumente e que haja a formação de multímeros e dímeros [59].

A Figura 77 mostra as alterações que são evidenciadas pelo parâmetro permissividade estática em excesso ( $\epsilon_s^E$ ) para as diferentes frações de cada componente nas diferentes blendas ternárias, obtido por espectroscopia de impedância o parâmetro permissividade em excesso foi calculado de acordo com a equação 37.

Diagrama Ternário de  $\epsilon_s^E$  vs B, E e Os



**Figura 77.** Gráfico da permissividade estática em excesso ( $\epsilon_s^E$ ) em função das blendas ternárias.

De acordo com a Figura 77, o parâmetro permissividade em excesso possui valores negativos para todas as blendas ternárias analisadas, indicando que o número total de dipolos diminui nas misturas. Isto é devido ao alinhamento apropriado dos dipolos das moléculas dos sistemas que interagem. Para todas as blendas estudadas tem-se  $\epsilon_s^E < 0$  demonstrando uma maior organização das moléculas no líquido [59].

Em misturas ternárias líquidas existe uma vasta gama de possíveis interações entre os componentes, tais como ligação de hidrogênio, associações moleculares, dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido. Como consequência destas interações, os desvios podem ocorrer a partir do comportamento ideal de constante dielétrica com variação da concentração dos constituintes da mistura, que é definida como a constante dielétrica em excesso  $\epsilon_s^E$ .

Os valores negativos ( $\epsilon_s^E < 0$ ) indicam que um dos componentes da mistura atua como 'estrutura que quebra' para o outro componente de estrutura com o hidrogênio ligado com a orientação de alguns dos dipolos vizinhos no sentido oposto (antiparalelo), e, portanto, há decréscimo do número total de dipolos paralelamente alinhados eficazes que contribuíram para a polarização dielétrica da mistura. A magnitude dos valores é a evidência da força das interações de ligações de Hidrogênio nas moléculas, isto é, quanto maiores os valores, mais forte é a interação molecular (ligação de Hidrogênio) [60].

A presença de ligação de hidrogênio traz uma mudança considerável nas propriedades dielétricas de misturas de líquidos, tais como a permissividade em excesso. Os dados experimentais obtidos são usados para calcular o parâmetro de permissividade dielétrica em excesso ( $\epsilon_s^E$ ), que fornece informação sobre a interação entre os componentes da mistura. A alteração no valor de  $\epsilon_s^E$  com a concentração é devido à interação entre as moléculas diferentes que podem produzir alterações estruturais. Nas blendas ternárias, os valores negativos de  $\epsilon^E$  são obtidos para todas as concentrações.

Os valores negativos de  $\epsilon_s^E$  indicam que as moléculas presentes na mistura podem formar ligações de hidrogênio através de multímeros de tal maneira que o número de dipolos eficazes fica reduzido [61].

De acordo com os valores de permissividade em excesso, interações intermoleculares entre as moléculas são confirmadas através dos valores negativos demonstrando a influência das ligações de hidrogênio nos parâmetros dielétricos de misturas.

## 5.6. Análise da emissão de material particulado (MP)

Os resultados obtidos com a utilização das blendas ternárias etanol-biodiesel-óleo de soja indicaram uma redução de material particulado emitido pelo motor em uma determinada carga, comportamento este proveniente da substituição de um combustível de cadeia carbônica longa (óleo diesel), por uma mistura de biocombustíveis contendo etanol, de cadeia mais simples.

O motor gerador foi utilizado para fornecer energia a uma potência de 3000 W, carga considerada ideal para que seja possível a aferição da emissão de material particulado entre os combustíveis. A quantidade de material particulado emitida pelo diesel é bastante superior a todas as misturas, sendo 15,4 mg para o diesel, enquanto as misturas ternárias variam de 5 a 7 mg para a carga máxima. Os resultados obtidos no experimento estão apresentados na Tabela 20, na forma de massa do material particulado retido, num intervalo de 2 minutos de coleta, utilizando papel-filtro.

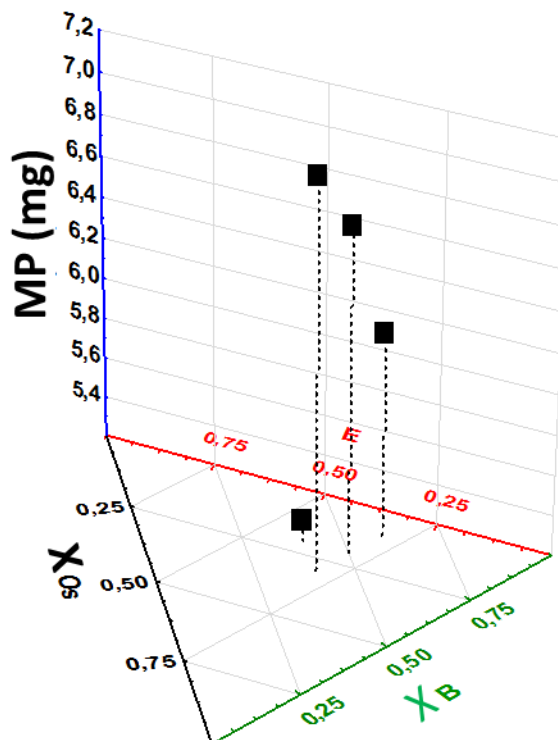
**Tabela 20.** Material particulado retido nos papéis-filtro para os diferentes combustíveis testados em motor diesel.

Combustível	Material Particulado (mg)
Diesel	15,4
B <sub>40</sub> E <sub>30</sub> O <sub>S30</sub>	7,1
B <sub>50</sub> E <sub>30</sub> O <sub>S20</sub>	6,8
B <sub>60</sub> E <sub>30</sub> O <sub>S10</sub>	6,2
B <sub>40</sub> E <sub>40</sub> O <sub>S20</sub>	5,3

A Figura 78 mostra a emissão de material particulado em função das blendas ternárias utilizadas nos testes em motor de ciclo diesel, com o diagrama ternário é possível observar e melhor comparar as emissões de cada uma das blendas utilizadas.

Foi observado que o aumento da porcentagem de etanol nas blendas ternárias favorece a diminuição na emissão de material particulado, fato que pode ser explicado pela capacidade do etanol proporcionar uma combustão mais completa. [62]

**Diagrama Ternário de MP (mg) vs B, E e Os**



**Figura 78.** Material particulado exaurido em função das blendas ternárias testadas no motor.

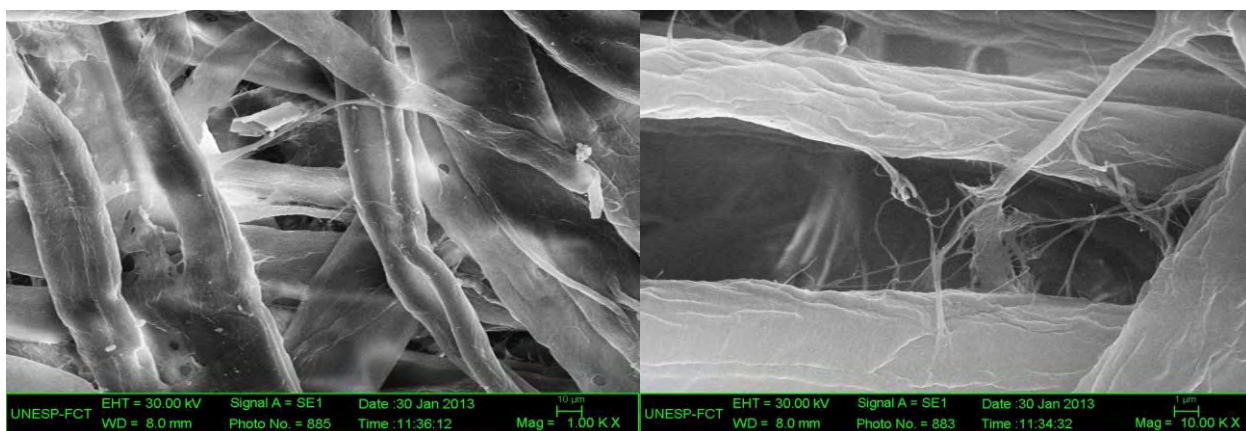
Outro composto presente na mistura, que também foi responsável pela queda na emissão de particulados, é o biodiesel. Na Figura 78 pode ser observado que as blendas com porcentagens de etanol iguais (30%) apresentam uma diminuição na emissão de material particulado com o aumento do teor de biodiesel. Diversos autores têm demonstrado a eficiência do biodiesel na redução dos particulados totais do motor. Esta redução bastante representativa na emissão específica de material particulado é explicada pela ausência de enxofre no biocombustível. O enxofre compartilha o oxigênio disponível na fase tardia da combustão com o carbono resultante da queima parcial, em algumas condições de funcionamento do motor, aumentando a produção de material particulado [62].



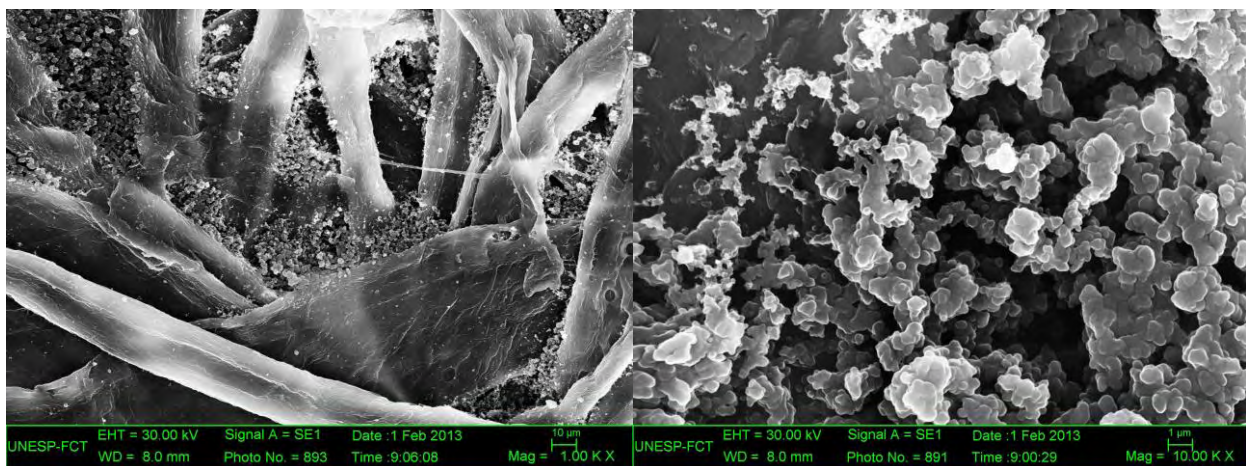
## 5.7. Análise qualitativa da emissão de material particulado por MEV

A concentração de partículas nos papéis-filtro pôde ser observada quantitativamente pelas medidas em balança analítica digital de precisão. Entretanto, qualitativamente ou até mesmo no ensaio visual esse concentrado de partículas não segue uma uniformidade. Diante disso, foram realizadas análises por MEV a fim de avaliar as partículas não visíveis.

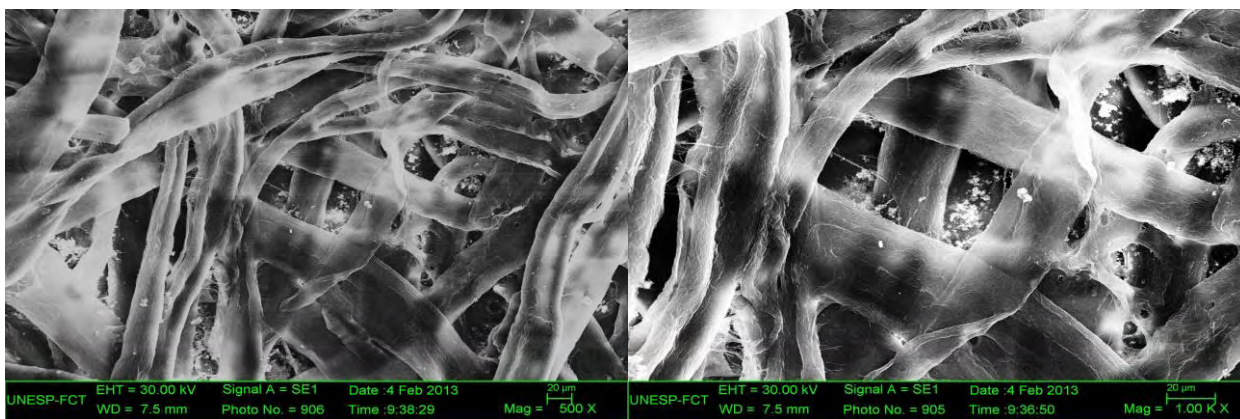
As Figuras 79 a 84 mostra a imagem contendo material particulado nas amostras de papel-filtro das emissões de material particulado de diesel puro e das blends ternárias utilizadas nos testes de emissão.



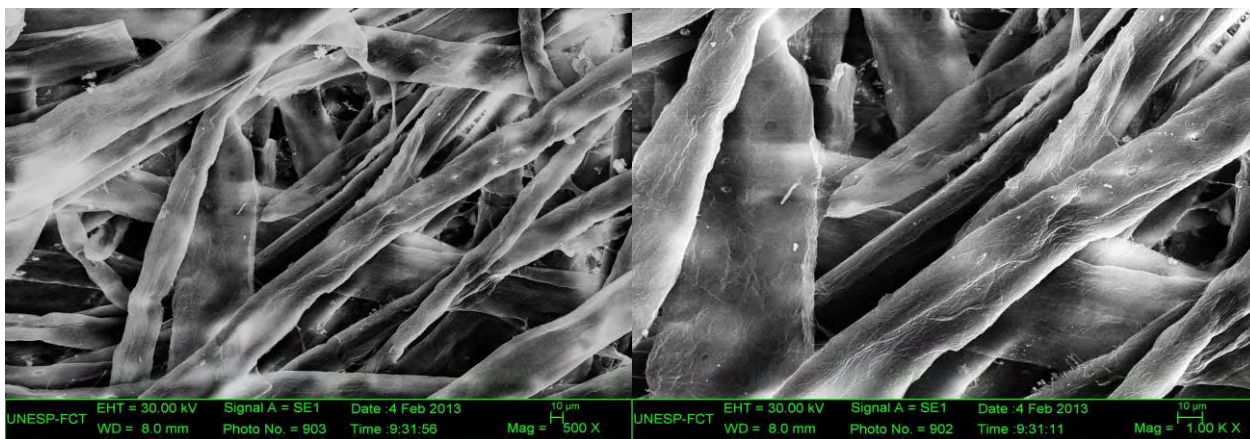
**Figura 79.** Micrografia do papel-filtro antes de reter material particulado (branco).



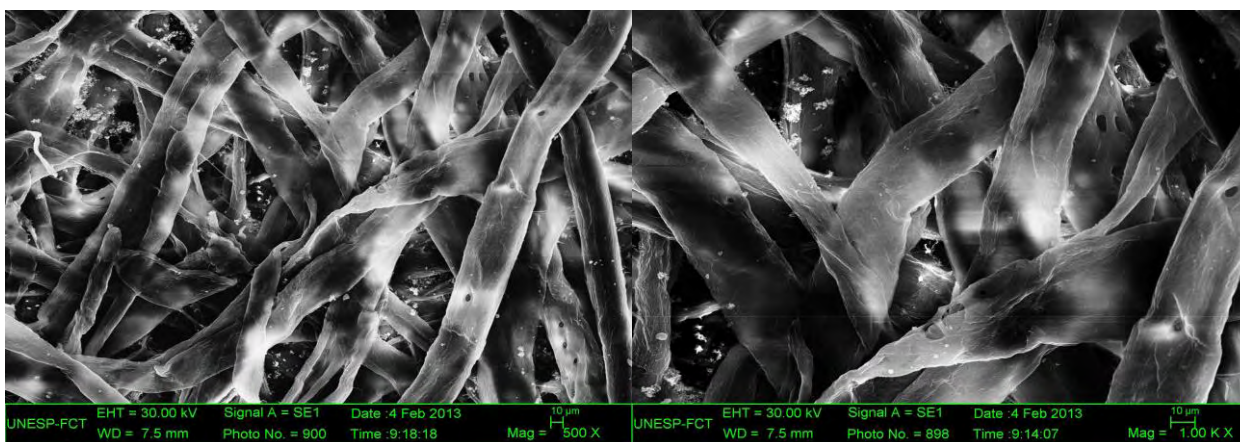
**Figura 80.** Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão do diesel.



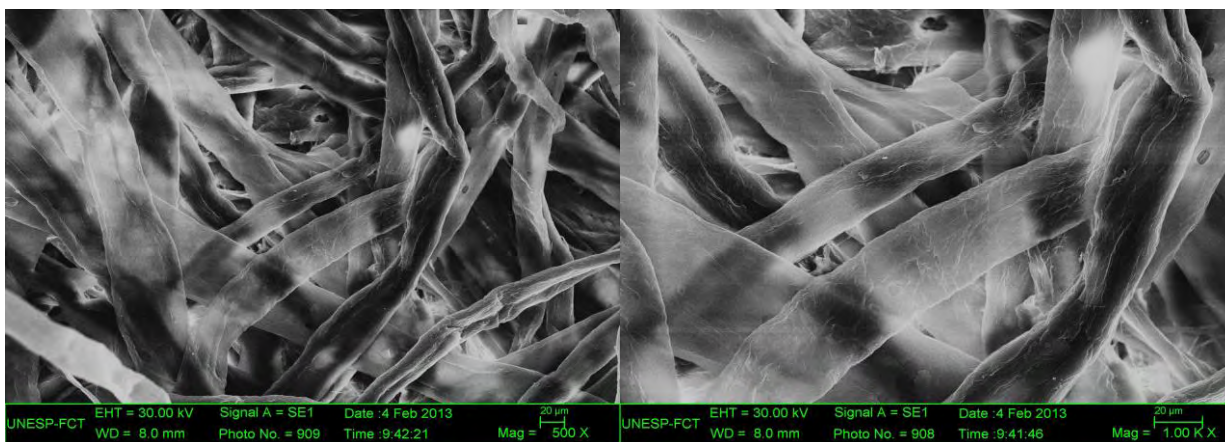
**Figura 81.** Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão da blenda  $B_{40}E_{30}Os_{30}$ .



**Figura 82.** Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão da blenda  $B_{50}E_{30}Os_{20}$ .



**Figura 83.** Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão da blenda  $B_{60}E_{30}Os_{10}$ .



**Figura 84.** Micrografia do papel-filtro com material particulado obtido na combustão da blenda  $B_{40}E_{40}Os_{20}$ .

Com nas Figuras 79 a 84, e nas características morfológicas de material particulado vistas nas micrografias, nos elementos químicos predominantes, e na literatura científica, as partículas são classificadas em quatro grupos: partículas regulares de formas redondas e cilíndricas com predomínio do carbono (C) e oxigênio (O); aglomerados de pequenas esferas com predomínio de carbono (C) e oxigênio (O); partículas rugosas e xistosas com predomínio de ferro (Fe), silício (Si) e alumínio (Al); e partículas cristalinas com predomínio de cloreto (Cl) e potássio (K).

Abaixo segue a descrição do grupo que mais se assemelha ao observado nas amostras do trabalho: Aglomerados de pequenas esferas.

Estas partículas apresentaram um aspecto esponjoso, formadas por pequenas esferas bem definidas, na ordem de nanômetros, unidas em cadeias. São partículas homogêneas e, frequentemente, formam uma massa de partículas amorfas aglomeradas abrangendo partículas maiores. Os elementos encontrados são, predominantemente, C e O. De acordo com a literatura, estas partículas originam-se a partir da queima de combustível veicular [63].

## 6. CONCLUSÕES

Um diagrama de fases ternário para estudo da miscibilidade entre biodiesel, etanol e óleo de soja foi construído. O domínio de imiscibilidade foi determinado. Foi possível verificar que o biodiesel pode agir como surfactante nas misturas de óleo de soja e etanol. As bandas absorção características do biodiesel, óleo de soja e etanol são deslocadas quando há a mistura entre os componentes, demonstrando que há interação entre as moléculas.

Propriedades de excesso foram observadas através da técnica de picnometria que consiste na determinação da densidade de líquidos. As densidades das blendas ternárias apresentaram desvios da idealidade devido a interações intermoleculares existentes entre os componentes da mistura. Para a maioria das blendas o parâmetro de volume de excesso é negativo evidenciando fortes interações.

O biodiesel interage com o óleo de soja e com o etanol em toda a extensão das misturas analisadas, de acordo com os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho e dos testes de estabilidade das misturas obtidas pelo diagrama ternário. Pode-se observar uma significativa evolução da posição das bandas características do biodiesel, etanol e do óleo de soja com as alterações na composição das blendas, e alguns deslocamentos nas posições de bandas de absorção demonstram interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre o grupo hidroxila do etanol e o grupo carbonila do éster.

A técnica de espectroscopia de impedância mostrou-se adequada para caracterizar os parâmetros elétricos e dielétricos de blendas ternárias miscíveis no sistema biodiesel, etanol e óleo de soja. A capacitância dos sistemas é da ordem de pico-Faraday e estão de acordo com valores reportados na literatura.

Para cada blenda foram obtidos os parâmetros elétricos: resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação ( $f_0$ ). Foram determinados os parâmetros dielétricos: permissividade ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ). O parâmetro de permissividade estática em excesso também demonstra que as misturas se desviam da idealidade e os valores negativos confirmam a existência de interações entre as moléculas dos componentes das blendas ternárias.

Pelos resultados obtidos na caracterização e emprego das blendas ternárias de biocombustíveis, pode-se concluir que a utilização das blendas ternárias, é eficiente na redução

de emissão de material particulado exaurido por motor de ciclo diesel. Dentre as propriedades analisadas e também a observação de funcionamento do motor, a blenda  $B_{60}E_{30}Os_{10}$  é a mais indicada para expandir a matriz energética e reduzir a utilização do combustível fóssil diesel.

Algumas blendas ternárias selecionadas foram testadas em motor ciclo diesel, sendo que o mesmo não apresentou quaisquer danificações ou perda de rendimento durante o funcionamento. Com a utilização das blendas ternárias houve menor emissão de material particulado, que foi confirmado experimentalmente, evidenciando a possível substituição das blendas ternárias pelo diesel combustível.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de um co-surfactante para diminuir a região de imiscibilidade entre os componentes das blendas ternárias;
- Investigar outros parâmetros de excesso como viscosidade  $\eta$ , índice de refração;
- Investigar algumas propriedades térmicas das blendas ternárias;
- Catalogar parâmetros elétricos e dielétricos das blendas ternárias para compor uma base de dados de moléculas combustíveis;
- Análise do consumo de combustível, rendimento e emissão de material particulado em diferentes cargas aplicadas ao motor.
- Análise de ponto de fulgor, ponto de entupimento de filtro a frio e viscosidade das blendas ternárias etanol/biodiesel/óleo de soja.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHEENKACHORN, K., NARASINGHA, M. H., PUPAKORNNOPPARUT, J., Biodiesel as an Additive for Diesohol, **Asian Journal on Energy and Environment**, v. 7(01), p. 267-276, 2006.
- [2] KWANCHAREON P., LUENGNARUEMITCHAI A., JAI-IN S., Solubility of a diesel–biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine, **Elsevier Ltda** (2006).
- [3] D.L. CHINAGLIA, G. GOZZI, R.A.M. ALFARO e R. HESSEL.; Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504 (2008).
- [4] DHARMALINGAM, K.; RAMACHANDRAN, K.; SIVAGURUNATHAN, P.; FTIR and dielectric studies of molecular interaction between alkyl methacrylates and primary alcohols. **Physica B**, v. 392, p. 127–131, 2007.
- [5] KUMAR, S.; JEEVANANDHAM, P.; Densities, viscosities, refractive indices and excess properties of aniline and o-anisidine with 2-alkoxyethanols at 303.15 K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 174, p. 34–41, 2012.
- [6] FOTOUH, K.; SHUKLA, K.; Excess properties of ternary fluid mixtures from simulation, perturbation theory and van der Waals one-fluid theory: size and energy parameter effects. **Chemical Entineerinç Science**, v. 52, No, 14, p. 2369 2382, 1997.
- [7] ZAREI, H. A.; Densities, excess molar volumes and partial molar volumes of the binary mixtures of acetic acid+alkanol (C1–C4) at 298.15 K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 130, p.74–78, 2007.
- [8] AS G.; BECKENHAM, K.; UK.; Hydrogen Bonding and Other Physicochemical Interactions Studied by IR and Raman Spectroscopy. **Elsevier Ltd**, v.1, p. 837–843, 1999.
- [9] CHENG, L. H., CHENG, Y. F., YEN, S. Y., Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil–FAME–MeOH, **Journal of Membrane Science**, v. 330, p. 156–165, 2009.
- [10] ATKINS, P.; LORETTA, J. Princípios de Química. **Bookman**, 3ª Ed. (2006).

[11] HAACK, M. S.; Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. 2010. 50 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química). Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre-RS, 2007.

[12] CAO, D.; REN, F.; WANG, J.; WANG, W.; Theoretical study on intermolecular interactions of 2,4-dinitroimidazole with methanol. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 805, p.53–60, 2007.

[13] REYES, Y., ARANDA, D. A. G., SANTANDER, L. A. M., CAVADO, A., BELCHIOR, C. R. P., Action Principles of Cosolvent Additives in Ethanol-Diesel Blends: Stability Studies, *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2731–2735, 2009.

[14] PIDOL, L.; LECOINTE, B.; STARCK, N. J.; Ethanol–biodiesel–Diesel fuel blends: Performances and emissions in conventional Diesel and advanced Low Temperature Combustions. *Fuel*, v. 93, p. 329–338, 2012.

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

[16] BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.; A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química Nova*, v. 27, No. 3, p. 472-482, 2003.

[17] SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

[18] BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W.; Ed. Handbook of Near-Infrared Analysis: Second Edition, Revised and Expanded. New York, Marcel Dekker, 2001.

[19] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X. *Identificação de compostos orgânicos*, 6ª edição. Editora Guanabara-Koogan, 1998.

[20] GUARIEIRO, L. N. G.; RIBEIRO, N. M.; PINTO, A.C.; Desenvolvimento de metodologia para quantificação das misturas biodiesel:diesel por infravermelho. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador – BA, 2005.

- [22] NARESH N., ADEWUYI, Y. G., Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel-Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil, **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3773–3782, (2009).
- [23] ZHBANKOVA, R.G.; FIRSOVA, S.P.; KOLOSOVAA, T.E. et. al. Fourier-transform Raman spectroscopy of biological molecules: weak intermolecular interactions. **Journal of Molecular Structure**, v. 656, p. 275–286, 2003.
- [24] ZHENG, K., MI, Y. Miscibility and intermolecular specific interactions in blends of poly(hydroxyether of bisphenol A) and poly(4-vinyl pyridine), **Polymer**. v. 44, p. 1067–1074, (2003).
- [25] VAZ, P. M. D.; Estudo de ligações de hidrogénio C-H...O em líquidos. Tese de Doutorado, 219 f.. Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Portugal, 2003.
- [26] KERIHUEL A., KUMAR M. S., J. BELLETTRE J., TAZEROUT M.; Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 1: Formulations and influential parameters. **Fuel** 85, 2640–2645, (2006).
- [27] ARDILA, Y. C.; Sistemas de extração líquido-líquido para processos de purificação de biodiesel. Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas - São Paulo, 2009.
- [28] SILVA, D. I. S.; Medidas experimentais de equilíbrio de fases de sistemas envolvidos na produção de biodiesel de soja. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba – Paraná, 2011.
- [29] BARBEDO, S. R.; Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários de FAME/FAEE-Álcool-Glicerol. Dissertação de Mestrado, 75 f.. Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Portugal, 2010.
- [30] MACDONALD, J. R., Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems. New York, John Wiley & Sons, (1987).
- [31] GERHARDT, R. A.; Impedance Spectroscopy and Mobility Spectra. Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA. **Elsevier** Ltd, 2005.
- [32] MOHAN, T. M., SASTRY, S. S., MURTHY, V. R. K., Conformational and dielectric relaxation studies on hydrogen bonded binary mixture of isopropyl alcohol in methyl benzoate and ethyl benzoate, **Journal of Molecular Structure**, v. 973, p. 157–162, (2010).



- [33] LIU X., PIAO X., WANG Y., ZHU S.; Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol) - *J. Chem. Eng.*, 53, 359–362 (2008).
- [34] WENTRUP-BYRNE, E., ARMSTRONG, C. A., ARMSTRONG, R. S., COLLINS, B. M. Fourier Transform Microscopic Mapping Raman of the Molecular Components in a Human Tooth. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.28, p.151-158, (1997).
- [35] TJOMSLAND, T.; HILLAND, J.; CHRISTY, A. A.; SJOBLUM, J. Comparison of infrared and impedance spectra of petroleum fractions. *Fuel*, v. 75, No. 3, p. 322- 332, (1996).
- [36] K. S. COLE, R. H. COLE. Dispersion and Absorption in Dielectrics. *Journal of Chemical Physics*, v.4, p.341, (1941).
- [37] P. DEBYE. Polar Molecules. Chemical Catalogue Company, New York, (1929).
- [38] Agilent Technologies Co. Ltd. Impedance Measurement Handbook. 126p, (2006).
- [39] V. REIS, M. R. GUILHERME, O. A. CAVALCANTI, A. F. RUBIRA, E. C. MUNIZ. Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide. *Polymer*, v.47, p.2023–2029, (2006).
- [40] FENG, G.; ZHANG, J. S.; QIAO, R. Microstructure and capacitance of the electrical double layers at the interface of ionic liquids and planar electrodes. *J. Phys. Chem.* Vol. 113, p. 4549–4559, 2009.
- [41] M. A. L. NOBRE, S. LANFREDI. Impedance spectroscopy analysis of high-temperature phase transitions in sodium lithium Niobate ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.12, p.7833–7841, (2000).
- [42] M. AOKI, Y. M. CHIANG, I. KOSACKI, L. J. R. LEE, H. TULLER, Y. LIU. Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-purity stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.5, p.1169 – 1180, (1996).
- [43] K. S. COLE, R. H. COLE. Dispersion and absorption in dielectrics, alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, v.9, p.341–351, (1941).

- [44] GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v. 30, No. 5, p. 1369-1373, 2007.
- [45] MORRISON, R. T.; Boyd, R. N. *Química Orgânica*, 13. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- [46] VISAK, Z. P., FERREIRA, A. G. M., FONSECA, I. M. A., Densities and Viscosities of the Ternary Mixtures Water + Butyl Acetate + Methanol and Water + Ethyl Propionate + Methanol at 303.15 K, *Journal of the Chemical and Engineering*, v. 45, p. 926-931, (2000).
- [47] ZARAI, H. A., Densities, excess molar volumes and partial molar volumes of the binary mixtures of acetic acid+alkanol (C1–C4) at 298.15 K, *Journal of Molecular Liquids*, v. 130, p. 74–78, 2007.
- [48] Disponível em [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi). Acesso em 15 de outubro de 2010.
- [49] DHARMALINGAM, K., RAMACHANDRAN, K., SIVAGURUNATHAN, P. FTIR and dielectric studies of molecular interaction between alkyl methacrylates and primary alcohols, *Physica B*, v. 392, p. 127–131, (2007).
- [50] ZHENG, K., MI, Y. Miscibility and intermolecular specific interactions in blends of poly (hydroxyether of bisphenol A) and poly(4-vinyl pyridine), *Polymer*. v. 44, p. 1067–1074, (2003).
- [51] ZHBANKOVA, R. G., FIRSOVA, S. P., et.al. Fourier-transform Raman spectroscopy of biological molecules: weak intermolecular interactions, *Journal of Molecular Structure*, v. 656, p. 275–286, (2003).
- [52] HE, Y., ZHU, B., INOUE, Y., Hydrogen bonds in polymer blends, *Progress in Polymer Science*, v. 29, p. 1021–1051, (2004).
- [53] AS G., Hydrogen Bonding and Other Physicochemical Interactions Studied by IR and Raman Spectroscopy, *Elsevier*, v. 1, p. 837–843, (1999).
- [54] KOEHLER, C.; SEITZ, M.; HIRTHE, R.; WOOTON, D. Impedance spectroscopy methods and systems for characterizing fuel. Patent Application Publication, 2008.
- [55] OLIVATI, C. A.; Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos - USP – São Carlos, 2004.

- [56] LVOVICH, V.; CAHOON, J.; RIGA, A. Characterization of organic surfactants and dispersants by frequency-dependent dielectric thermal analysis and electrochemistry. *Materials Characterization by Dynamic and Modulated Thermal Analytical Techniques*, p. 157-173.
- [57] SILVA, C. R.; ANDRADE, A. S.; SOUZA, C. F.; Aspectos práticos na utilização da técnica de capacitância: Desafios e Aprendizagem. II Workshop de Aplicações de Técnicas Eletromagnéticas para o Monitoramento Ambiental, UNITAU – Taubaté São Paulo, 2008.
- [58] JAWAD, S. K.; AL-RAHAMNAH, S. Z.; SAID, S. M.; Capacitor meter to measure the percentage of water in home diesel tank. *Scientific Research and Essays*, v. 6, N°1, p. 221-228, 2011.
- [59] CHAUDHARI, A., CHAUDHARI, H. C., MEHROTRA, S. C. Microwave Dielectric Characterization of Binary Mixtures of 3-Nitrotoluene with Dimethylacetamide, Dimethylformamide and Dimethylsulphoxide, **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 25, p. 1403, (2004).
- [60] SENGWA, R. J., KHATRI, V., SANKHLA, S., Dielectric behaviour and hydrogen bond molecular interaction study of formamide-dipolar solvents binary mixtures, **Journal of Molecular Liquids**, v. 144, p. 89–96, (2009).
- [61] MOHAN, T. M., SASTRY, S. S., MURTHY, V. R. K., Conformational and dielectric relaxation studies on hydrogen bonded binary mixture of isopropyl alcohol in methyl benzoate and ethyl benzoate, **Journal of Molecular Structure**, v. 973, p. 157–162, (2010).
- [62] BORGES, J. L. B.; ÁVILA, M. T.; RALISCH, R.; INNOCENTINI M. D. M.; Emissão de material particulado por misturas ternárias compostas de biodiesel, etanol e óleo vegetal: uma comparação com o óleo diesel convencional. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina*, v. 32, suplemento 1, p. 1667-1676, 2011.
- [63] FERREIRA, T. M.; FORTI, M. C.; ALVALÁ, P. C.; Caracterização morfológica e química do particulado atmosférico em uma região urbana: São José dos Campos. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2011.

## APÊNDICE A

### Composição e estrutura de óleos e gorduras

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triacilgliceróis (> 95 %) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. São produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico.

Estes ácidos graxos, cuja composição é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para os diversos tipos de óleos comerciais disponíveis no mercado. A Tabela 1 lista a composição dos principais ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras.

**Tabela 1.** Estrutura química dos ácidos graxos comuns presentes em óleos e gorduras.

Ácido Graxo	Nome Trivial	Estrutura (xx:y)*	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Esteárico	Octadecanóico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Araquídico	Eicosanóico	21:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Beênico	Docosanóico	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
Oléico	9-Octadecenóico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoléico	9,12-Octadecadienóico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	9,12,15-Octadecatrienóico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Eurúico	13-Docosenóico	22:1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>

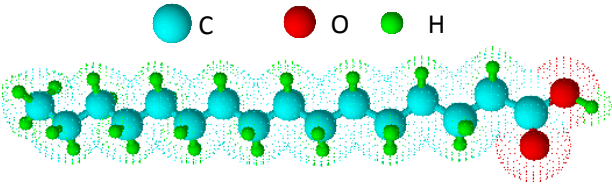
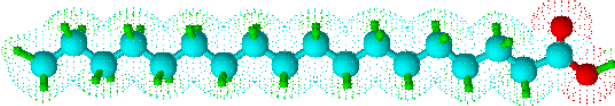
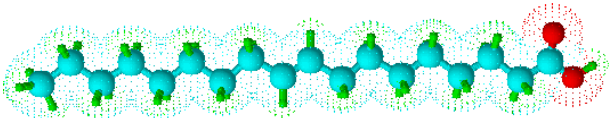
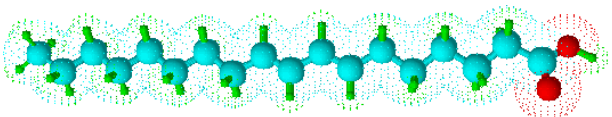
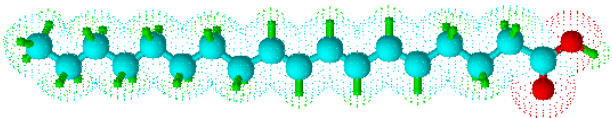
\*xx:y: xx indica o número de carbonos na cadeia carbônica, y indica o número de duplas ligações.

## Óleo de Soja

A soja, considerada a rainha das leguminosas, apesar de ter mais proteína que óleo, constitui um componente importante no esforço de produção de biodiesel, uma vez que já se dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa.

O óleo de soja possui composição básica em alguns ácidos graxos comuns, como listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição e fórmula estrutural dos componentes principais do óleo de soja.

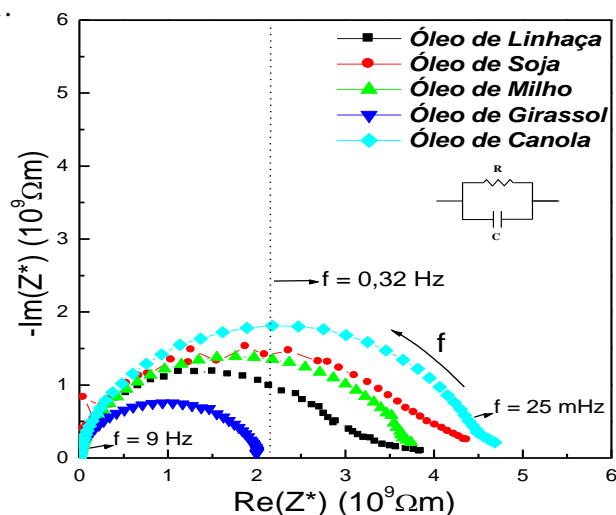
Ácido Graxo	Estrutura (xx:y)*	Fórmula Estrutural
Palmítico	16:0	
Estereáico	18:0	
Oléico	18:1	
Linoléico	18:2	
Linolênico	18:3	

\*\*xx:y : xx indica o número de carbonos na cadeia carbônica, y indica o número de duplas ligações.

## APÊNDICE B

### Efeito do Número de Insaturações Sobre o Fenômeno de Relaxação Elétrica

O diagrama de impedância de diferentes tipos de óleos vegetais refinados exceto o óleo de linhaça são mostrados na Fig. 1. Os ácidos graxos insaturados presentes em maiores quantidades nestes óleos são, o linolênico (18:3), linoléico (18:2) e oléico (18:1) em diferentes teores para cada óleo, ver Tabela 1.



**Figura 1.** Diagrama de impedância dos óleos vegetais.

**Tabela 1.** Parâmetros elétricos e dielétricos obtidos para os diferentes tipos de óleos vegetais.

Óleos vegetais	%ác.g 18:1	%ác.g 18:2	%ác.g 18:3	R ( $10^9 \Omega$ )	C (pF)	$f_0$ (Hz)
Linhaça	22	16	54	3,3	86	0,56
Milho	25	60	1	3,6	138	0,32
Soja	21	56	7	4,2	99	0,38
Canola	62	20	8	4,5	122	0,29
Girassol	16	70	0,5	2	118	0,67

Entre os óleos testados, apenas o de linhaça contém elevada porcentagem em ácido linolênico e o de canola com maior porcentagem do ácido graxo oléico. O restante possuem maior quantidade de ácido linoléico. A diferença no número de insaturações na cadeia carbônica apresentou uma considerável influência no processo de polarização. Maiores frações de compostos com maiores números de insaturação (2 ou 3) exibem maiores freqüências de relaxação. Maiores frações de compostos com uma simples insaturação exibem as menores freqüências de relaxação.

## APÊNDICE C

### Validação do periférico

A validação do periférico de caracterização elétrica e dielétrica foi realizado no intervalo de frequências entre 5 Hz e 13 MHz utilizando cinco líquidos polares, comuns em aplicações industriais e laboratoriais. A Tabela 4.5 lista a permissividade dielétrica para os cinco líquidos utilizados na validação do periférico. O parâmetro utilizado para validar os dados, comparando-os com os valores padrão, foi a permissividade real ou constante dielétrica obtida a 1 MHz, frequência no qual a componente real da permissividade apresenta valor independente da frequência.

**Tabela 1.** Constante dielétrica: comparação entre os valores da obtidos no periférico de medida e obtidos na literatura.

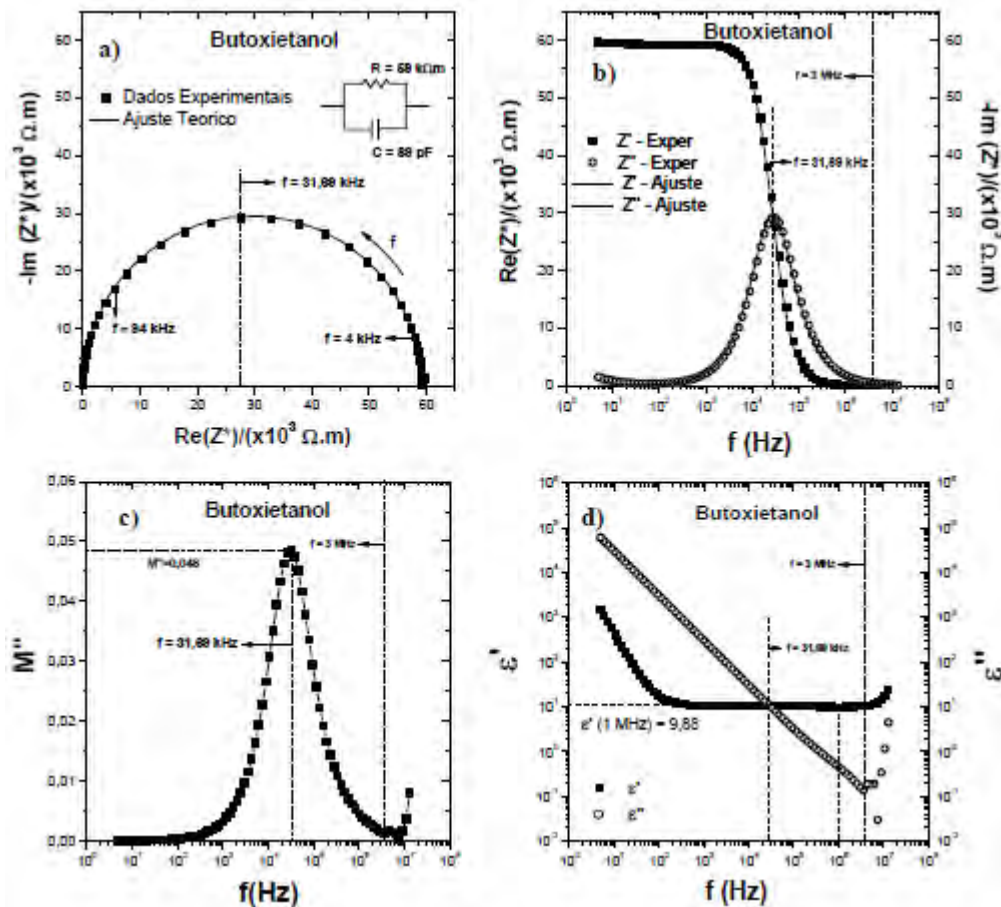
Líquido	Valor Experimental obtida no periférico	Valor obtido na literatura*	Diferença percentual
Acetona	21,0	20,7	1,43%
Água MilliQ	75,1	78,5	4,53%
Álcool Etilico	25,6	24,3	5,08%
Álcool Isopropílico	18,9	18,3	3,28%
Butoxietanol	9,88	9,87**	0,10%
Etilenoglicol	39,9	37,4	6,68%

De acordo com a Tabela 1 é possível constatar que para os cinco líquidos caracterizados no periférico de medida o valor obtido é próximo do valor encontrado na literatura científica apresentando diferença percentual entre 0,1% e 7% dependendo do fluido. As diferenças percentuais apresentadas são atribuídas, em específico, a possíveis impurezas dos líquidos e a influência da temperatura, uma vez que na sala de caracterização a temperatura é de aproximadamente 24°C enquanto na literatura os valores são reportados para a temperatura de 22°C.

## Caracterização elétrica e dielétrica da fase contínua: Butoxietanol

Dentre os líquidos polares analisados, o líquido selecionado como fase contínua para a preparação dos nanofluidos foi o butoxietanol (2-Butoxyethanol -  $C_6H_{14}O_2$ ) em decorrência da baixa constante dielétrica, menor que 10. O butoxietanol é um éter glicol com massa molar igual a 118,17 g.mol<sup>-1</sup>, densidade igual a 0,90 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fusão igual a -77°C e ponto de ebulição igual a 171°C.

As Figuras 1 mostram as curvas de caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol sendo Fig. 1 a) diagrama de impedância, Fig. 1 b) componente real e imaginária da impedância, Fig. 1 c) componente imaginária do módulo elétrico e Fig. 1 d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.



**Figura 1.** Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol a temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.



## APÊNDICE D

**Frequências lineares e angulares utilizadas para obtenção dos dados.**

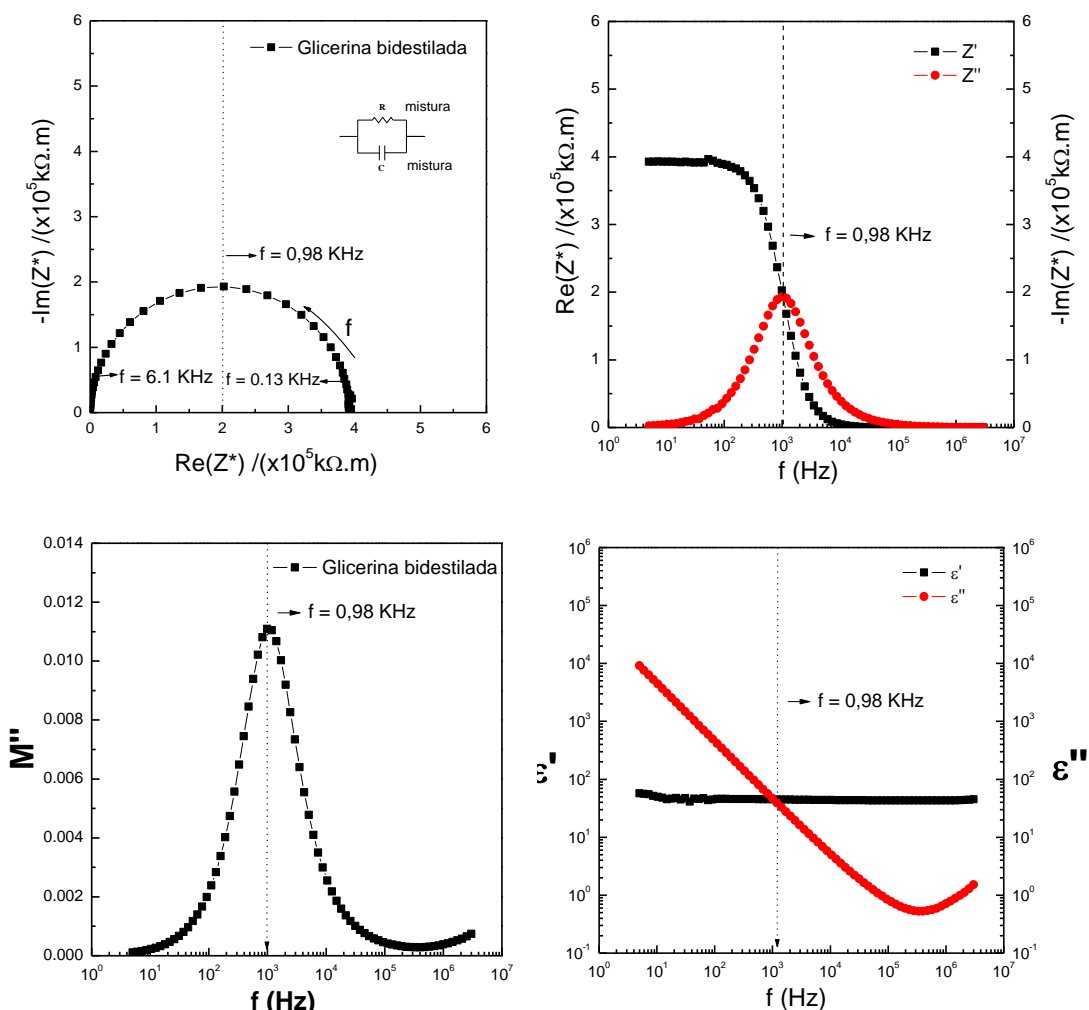
Ponto	Frequência Linear (Hz) *	Frequência angular (rad/s) *	Ponto	Frequência Linear (Hz) *	Frequência angular (rad/s) *
1	1,3000E7	8,16814E7	43	6142,3	38593,20911
2	1,0833E7	6,80657E7	44	5118,6	32161,11231
3	9,0278E6	5,67233E7	45	4265,5	26800,92693
4	7,5231E6	4,7269E7	46	3554,6	22334,21049
5	6,2693E6	3,93912E7	47	2962,1	18611,4232
6	5,2244E6	3,28259E7	48	2468,4	15509,41461
7	4,3537E6	2,73551E7	49	2057	12924,51218
8	3,6281E6	2,2796E7	50	1714,2	10770,63625
9	3,0234E6	1,89966E7	51	1428,5	8975,53021
10	2,5195E6	1,58305E7	52	1190,4	7479,50379
11	2,0996E6	1,31922E7	53	992,01	6232,98266
12	1,7496E6	1,09931E7	54	826,68	5194,18363
13	1,458E6	9,16088E6	55	688,9	4328,48636
14	1,215E6	7,63407E6	56	574,08	3607,05102
15	1,0125E6	6,36173E6	57	478,4	3005,87585
16	843770	5,30156E6	58	398,67	2504,91749
17	703140	4,41796E6	59	332,22	2087,39982
18	585950	3,68163E6	60	276,85	1739,49985
19	488290	3,06802E6	61	230,71	1449,59368
20	406910	2,55669E6	62	192,26	1208,00521
21	339090	2,13057E6	63	160,22	1006,69195
22	282580	1,7755E6	64	133,51	838,86807
23	235480	1,47956E6	65	111,26	699,0672
24	196230	1,23295E6	66	92,717	582,55809
25	163530	1,02749E6	67	77,265	485,47031
26	136270	856209,66181	68	64,387	404,55545
27	113560	713518,52348	69	53,656	337,13059
28	94634	594602,95836	70	44,713	280,94006
29	78862	495504,55969	71	37,261	234,11777
30	65718	412918,37202	72	31,051	195,09919
31	54765	344098,64335	73	25,876	162,5837
32	45638	286752,01105	74	21,563	135,48432
33	38031	238955,82042	75	17,969	112,90256
34	31693	199132,99194	76	14,974	94,08442
35	26411	165945,20715	77	12,479	78,40787
36	22009	138286,62543	78	10,399	65,33884
37	18341	115239,90172	79	8,6657	54,4482
38	15284	96032,20423	80	7,2214	45,37339
39	12737	80028,93126	81	6,0179	37,81158
40	10614	66689,72885	82	5,0149	31,50955
41	8844,9	55574,14572	83	5	31,41593
42	7370,7	46311,47394			

\* Quantidade de algarismos significativos utilizados no equipamento de impedância

## APÊNDICE E

### Análise do Diagrama de Impedância em Materiais Viscosos: Glicerina

A produção de glicerina tem aumentado devido ao crescimento constante de produção de biodiesel. Vários grupos de pesquisa acadêmica e industrial estão ativamente procurando novas aplicações para a glicerina, particularmente em conexão com polímeros e surfactantes. A Figura 1 mostra a curva de caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para a glicerina bidestilada.

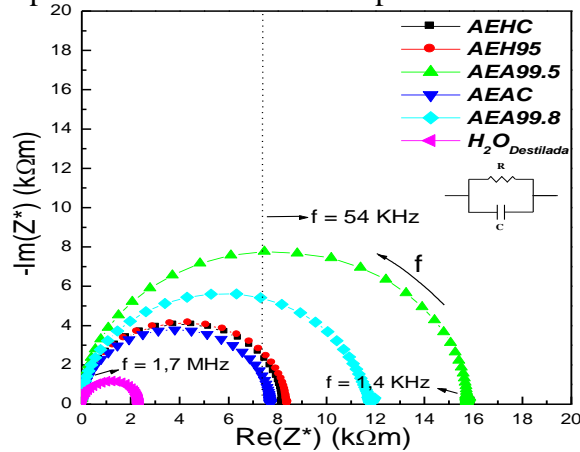


**Figura 1.** Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para a glicerina bidestilada a temperatura ambiente.

## APÊNDICE F

### Caracterização Elétrica de Álcoois Etílicos Comuns em Laboratórios

Utilizar a técnica de espectroscopia de impedância para gerar um banco de dados de parâmetros elétricos em álcool etílico modificados pela presença de água ou aditivos. A Figura 1 mostra o diagrama de impedância dos diferentes tipos de álcool etílico utilizados e da água destilada.



**Figura 1.** Diagrama de impedância dos diferentes tipos de álcool etílico e da água destilada.

A Tabela 1 lista os valores dos parâmetros elétricos e dielétricos obtidos para os diferentes tipos de álcool estudados.

**Tabela 1.** Parâmetros elétricos e dielétricos obtidos para os diferentes tipos de álcool estudados.

Álcool Etílico	% álcool	% água	$\epsilon'$ (1MHz)	R ( $10^3\Omega$ )	C (pF)	$f_0$ (KHz)
Água <sub>Dest.</sub>	-	100	78,5	2,3	736	94
AEAC	92,6	7,4	24,9	7,7	5442	3,8
AEHC	92,8	7,2	25,2	8,2	206	94
AEH95	95	5	25,9	8,4	4308	4,4
AEA99.8	99,8	0,2	21,3	11,8	173	78
AE99.5	99,5	0,5	21,9	15,7	187	54

De acordo com a Tab. I e Fig. 1, os diferentes tipos de álcool: (AEHC) Álcool Etílico Hidratado Comercial (uso doméstico), (AEH95) Álcool Etílico Hidratado 95%, (AEA99.5) Álcool Etílico Anidro 99,5%, (AEAC) Álcool Etílico Anidro Combustível e (AEA99.8) Álcool Etílico Anidro 99,8% foram caracterizados e obtidos diferentes parâmetros elétricos e dielétricos.

## APÊNDICE G

### Lista de trabalhos científicos publicados no período.

#### **Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos:**

- *CBECIMAT*

**Efeitos da variação de concentração de marcador inorgânico à base de alumina sobre a condutividade térmica de blenda combustível do sistema diesel-biodiesel-etanol.** Joinville, SC. ISSN 2179-328X. p. 4952-4959, 2012.

-Iara A. O. Brito (PG), Luana Petris (IC), Verônica M. Nascimento (PG), Fabio L. Seribeli (PG), Paulo R. O. Ruiz (TC), Marcos A. L. Nobre (PQ).

**Seleção de Parâmetros Elétricos: Resistência e Capacitância em Blendas Biodiesel/Diesel para Desenvolvimento de Sensores.** – SBQ, 2011.

-Iara A. O. Brito (PG), Luana Petris (IC), Verônica M. Nascimento (PG), Fabio L. Seribeli (PG), Paulo R. O. Ruiz (TC), Marcos A. L. Nobre (PQ).

**Determinação da Permissividade Dielétrica de Blendas Biodiesel/Diesel por Espectroscopia Dielétrica.** - SBQ, 2011.

-Iara A. O. Brito (PG), Luana Petris (IC), Verônica M. Nascimento (PG), Fabio L. Seribeli (PG), Paulo R. O. Ruiz (TC), Marcos A. L. Nobre (PQ).

**Análise da Evolução da Temperatura de Gelificação em Blendas Biodiesel/Diesel em Função da Fração de Biodiesel.** – SBQ, 2011.

-Iara A. O. Brito (PG), Luana Petris (IC), Verônica M. do Nascimento (PG), Fabio L. Seribeli (PG), Paulo R. O. Ruiz (TC), Marcos A. L. Nobre (PQ).

**Propriedades de Excesso em Blendas de Biodiesel e Diesel: Análise da Permissividade em Excesso.** – SBQ, 2011.

- Caio V. de Lima, Verônica M. do Nascimento; Fabio L. Seribeli; Iara Ap. de O. Brito; Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Caracterização elétrica e dielétrica de microemulsões de diesel em água e estudo da miscibilidade através da utilização da luz laser – CIC UNESP, 2011.**

- Luana Petris; Iara Ap. de O. Brito; Verônica M. do Nascimento; Fabio L. Seribeli ; Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Estudo de propriedades físico-químicas em blendas tipo biodiesel/diesel: volume em excesso e temperatura de gelificação – CIC UNESP, 2011.**

- Thiago Serafim Marthins, Fábio Luiz Seribeli ;Iara Ap. de Oliveira Brito; Verônica M. do Nascimento, Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Comportamento elétrico e dielétrico de novos combustíveis baseados em blendas ternárias etanol-biodiesel-óleo de soja – CIC UNESP, 2011.**

### **Resumos Publicados em Anais de Congressos:**

- Thiago Serafim Marthins, Iara Ap. de Oliveira Brito; Fábio Luiz Seribeli ; Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Interações Moleculares em Combustíveis à Base de Diesel/Biodiesel por Espectroscopia de Infravermelho – SBQ Regional, 2011.**

- Thiago Serafim Marthins, Iara Ap. de Oliveira Brito; Fábio Luiz Seribeli ; Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Fenômeno de Excesso em Misturas de Biodiesel e Diesel: uma Análise das Interações Moleculares Através do Volume em Excesso – SBQ Regional, 2011.**

- Fábio Luiz Seribeli ; Thiago Serafim Marthins, Iara Ap. de Oliveira Brito; Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Caracterização Elétrica de Álcoois Etílicos Comuns em Laboratórios por Espectroscopia de Impedância – SBQ Regional, 2011.**

- Fábio Luiz Seribeli ; Thiago Serafim Marthins, Iara Ap. de Oliveira Brito; Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Efeito do Número de Insaturações Nos Componentes de Óleos Vegetais Comestíveis Sobre o Fenômeno de Relaxação Elétrica: uma Análise por Espectroscopia de Impedância.** – SBQ Regional, 2011.

#### **Trabalhos completos Publicados em Anais de Congressos:**

- Thiago Serafim Marthins, Fábio Luiz Seribeli ;Iara Ap. de Oliveira Brito; Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Espectroscopia dielétrica de óleo mineral isolante: uma ferramenta flexível para análise de fluidos viscosos funcionais** (menção honrosa) – CIC FAI, 2011.

- Thiago Serafim Marthins, Fábio Luiz Seribeli ;Iara Ap. de Oliveira Brito; Paulo R. O. Ruiz, Marcos A. Lima Nobre.

**Desenvolvimento de novos combustíveis para motores do ciclo diesel no sistema etanol/biodiesel/diesel: análise por espectroscopia dielétrica** - CIC FAI, 2011.

#### **Participação em eventos científicos:**

- 18º Encontro da SBQ Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti – UNESP – São José do Rio Preto / SP.
- SBPMAt
  - **Electrical characterization of fuel ternary-blends from soybean oil-ethanol-biodiesel** - Florianópolis-SC, 2012.
  - **Structural and thermal properties of transformer mineral-insulating oils** - Florianópolis-SC, 2012.