



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Grazieli Olinda Martins

**ANÁLISE DA INTERAÇÃO INTERMOLECULAR EM BLENDA
BIOCOMBUSTÍVEIS/PETRODIESEL DO SISTEMA BIODIESEL-
DIESEL-ÁLCOOL ETÍLICO VIA PROPRIEDADES DE EXCESSO,
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E IMPEDÂNCIA**

São José do Rio Preto

2014

Grazieli Olinda Martins

**ANÁLISE DA INTERAÇÃO INTERMOLECULAR EM BLENDA
BIOCOMBUSTÍVEIS/PETRODIESEL DO SISTEMA BIODIESEL-
DIESEL-ÁLCOOL ETÍLICO VIA PROPRIEDADES DE EXCESSO,
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E IMPEDÂNCIA**

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 Química Ambiental, 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

2014

Martins, Grazieli Olinda.

Análise da interação intermolecular em blendas biocombustíveis/petrodiesel do sistema biodiesel-diesel-álcool etílico via propriedades de excesso, espectroscopia de infravermelho e impedância / Grazieli Olinda Martins. -- São José do Rio Preto, 2014
166 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcos Augusto de Lima Nobre
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Físico-química. 2. Biodiesel. 3. Blendas biocombustíveis. 4. Espectroscopia de impedância. 5. Espectroscopia de infravermelho. I. Nobre, Marcos Augusto de Lima. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 543.42

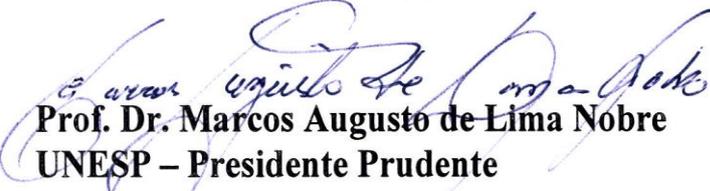
Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Grazieli Olinda Martins

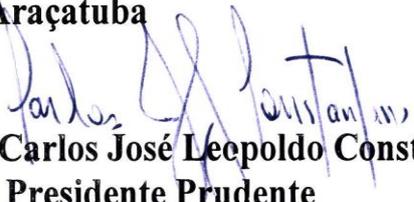
**Análise da interação intermolecular em blendas
biocombustíveis/petrodiesel do sistema biodiesel-diesel-álcool etílico via
propriedades de excesso, espectroscopia de infravermelho e
impedância**

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 Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora


Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre
UNESP – Presidente Prudente
Orientador


Profa. Dra. Daniela Russo Leite
FATEC-Araçatuba


Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino
UNESP – Presidente Prudente

São José do Rio Preto
05 de Junho de 2014

Dedico esse trabalho aos meus pais Wilson e Maria Martins e minha avó Geni pelo amor incondicional familiar, caráter, respeito e gratidão, além de toda confiança depositada em mim.

Dedico também aos meus irmãos Gabrieli e Francisco que sempre estiveram comigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela força e fé para seguir em mais esta nova etapa da minha vida e, também, por sempre me conceder a sabedoria para lidar com as dificuldades durante o caminho.

Agradeço imensamente ao Professor Doutor Marcos Augusto de Lima Nobre pela oportunidade de realizar este trabalho, confiança e respeito aos meus pontos de vista. Vou levar comigo, seu exemplo de profissionalismo, inteligência e amante da pesquisa e da ciência. Sou muito grata também, à sua esposa, Professora Doutora Silvania Lanfredi Nobre pelo carinho e respeito que sempre teve comigo, além de sua contribuição junto ao professor, para que eu pudesse usufruir da bolsa de mestrado.

Novamente agradeço à Deus, pela maravilhosa família a qual eu pertencço. Ao meu pai Wilson que é um exemplo de pessoa, que apesar das dificuldades vividas, sempre nos ensinou a ter paciência e não desistir da essência do que acreditamos ser certo para nós e aos outros. O tenho como um espelho de bons exemplos e lhe agradeço muito pelas horas e horas de conversas que sempre teve comigo, com a Gabi e o Chiquinho, e até brincávamos com a seguinte frase: “Senta que lá vem história!”. Bom, foram e são essas conversas que vem me lapidando até os dias de hoje para que eu seja uma pessoa melhor. A minha mãe Maria que é o meu amor incondicional e que se desdobra para sempre me ver bem, seja com uma conversa para dizer o que nossos cachorros aprontaram durante o dia, um desabafo, um conselho de mãe, um abraço apertado e um beijo carinhoso que me acalma mesmo que seja por telefone. Eu, simplesmente, com o sentimento mais puro, só tenho a dizer: Te amo! Agradeço a minha vó Geni por sempre ter cuidado de mim e me apoiado nos momentos difíceis. A tenho como uma guerreira e, queira eu ter sua força de vontade e garra. Aos meus irmãos Gabrieli e Francisco pelo carinho, amor e confiança de sempre.

Aos professores da graduação, em especial, a Professora Juçara M. L. Corrêa da Costa, ao Professor João Vicente Escremin, a Professora Ana Maria M. Martins, ao Professor José Lúcio da Silva, a Professora Valéria Perissini e ao Professor Waldir Perissini Júnior pelo exemplo de postura e respeito à profissão acadêmica.

Aos meus amigos da época de graduação, Tatieli, Edilaine, Fabiola, Angélica, Vagner, Kléber, Rafael Gato, Márcio Mendes, Thiago Cirilo e todos os demais, os quais

tornaram minha faculdade muito especial. Agradeço também ao Juninho (paçoca) por me incentivar a entrar no mestrado.

Agradeço também, a todos os professores da Unesp do campus de São José do Rio Preto e de Presidente Prudente que contribuíram para minha inserção e desenvolvimento deste trabalho.

A todos os integrantes do grupo LaCCeF que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e, principalmente, para o meu crescimento profissional. Agradeço em especial, ao Fábio, a Iara, ao Felipe, ao Filipe, ao Thiago e ao Bruno.

Ao departamento de Física, Química e Biologia (DFQB) da FCT e à seção de pós-graduação do IBILCE pela atenção e disponibilidade neste período.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte deste caminho e por terem deixado suas marcas de experiência de vida e conhecimento.

“Não tenha medo de crescer lentamente. Tenha medo apenas de ficar parado.”

(Provérbio Chinês)

RESUMO

Neste trabalho, propriedades físico-químicas de blendas combustíveis, do sistema ternário biodiesel-diesel-etanol (BDE), foram estudadas com o objetivo de detectar e correlacionar as propriedades de excesso baseadas em interações moleculares de blendas miscíveis. Estas foram obtidas por meio da atuação de um agente surfactante. O mecanismo de polarização é determinado pelo tipo de carga existente nas moléculas das blendas ternárias, pela aplicação de uma corrente elétrica alternada. O efeito da atuação do biodiesel como agente surfactante foi monitorado em função da miscibilidade do sistema ternário biodiesel-diesel-etanol, definido por um tempo mínimo de oitenta dias de estabilidade. O campo de miscibilidade foi obtido pela construção de um diagrama ternário constituído de 36 amostras. A densidade das blendas ternárias foi determinada pela técnica de picnometria. O intervalo de densidade das amostras é de 0,8333-0,8960 g/mL. Este valor está de acordo com o limite reportado na literatura referente ao diesel. Os métodos utilizados para a caracterização das interações intermoleculares são dados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), a qual identificou a posição, deslocamento e variação de área das bandas e, espectroscopia de impedância, a qual determinou os parâmetros elétricos, frequência de relaxação (f_0), resistência (R), resistividade (ρ'), capacitância (C), permissividade (ϵ), além de identificar a presença de apenas um mecanismo de polarização, a polarização orientacional. Este está associado à mobilidade de densidade de cargas que se concluiu devido à ausência de elétrons livres e espécies ionizáveis nas blendas combustíveis. Fenômenos de propriedades de excesso foram encontrados para as seguintes propriedades: densidade (ρ^E), volume (V^E), resistividade elétrica ($\rho^{E\prime}$), capacitância elétrica (C^E) e frequência de relaxação (f_0^E). Para a maioria das blendas combustíveis, todos os parâmetros de propriedade excesso resultaram em valores negativos. Este fato, além de outros, concluiu a existência de interação intermolecular no sistema combustível estudado.

Palavras chaves: Biocombustíveis. Blendas ternárias. Interação intermolecular. *Clusters*. Propriedades de excesso. Espectroscopia de infravermelho e de impedância.

ABSTRACT

In this work, the physicochemical properties of fuel blends, the ternary system biodiesel–diesel–ethanol (BDE), were studied with the purpose to detect and correlate the properties of excess based on the intermolecular interactions in miscible blends. These were obtained by the action of a surfactant agent. The mechanism of polarization is determined by type of charge existing in ternary blends, by applying an alternating electric current. The effect of the performance of biodiesel as a surfactant agent was monitored as a function to the miscibility of the ternary system biodiesel–diesel–ethanol, defined by a minimum period of eighty days of stability. The field of miscibility was obtained by constructing of a ternary diagram consisting of 36 samples. The density of the ternary blends was determined by a pycnometer. The density range of the samples is 0.8333 to 0.8960 g/ml. This value is consistent with the limit reported in the literature pertaining to diesel. The methods used for the characterization of intermolecular interactions are given by vibrational infrared region spectroscopy (FTIR), which identified the position, displacement, area variation of the band and impedance spectroscopy, which determined the electrical parameters, relaxation frequency (f_0), resistance (R), resistivity (ρ'), capacitance (C), permittivity (ϵ) besides to identify the presence of only one mechanism of polarization, orientational polarization. This is associated with the mobility of charge density which ended due to the absence of free electrons and ionized species in the fuel blends. Phenomena of excess properties were found for the following properties: density (ρ^E), volume (V^E), electrical resistivity (ρ^{tE}), electrical capacitance (C^E) and relaxation frequency (f_0^E). For most fuel blends, all parameters excess property resulted in negative values. This fact, among others, concluded the existence of intermolecular interaction in the fuel system studied.

Key words: *Biofuels. Ternary blends. Intermolecular interaction. Clusters. Excess properties. Infrared and impedance spectroscopy.*

Índice de Figuras

Figura 1. Processo de transesterificação para formação do biodiesel a partir dos triacilglicerídeos.	20
Figura 2. Representação dos principais ácidos graxos de biodiesel: Ácido linoléico com duas insaturações; ácido oleico com uma insaturação e ácido palmítico, saturado.	22
Figura 3. Estrutura anfifílica dos ésteres. Representação do linoletato de etila com destaque na parte polar (cabeça) e apolar (cauda).	22
Figura 4. Hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos que compõem o diesel derivado do refino do petróleo bruto.	23
Figura 5. Obtenção de etanol a partir da redução (+H) de acetaldeído.	24
Figura 6. Interação de dipolos em moléculas, de líquidos. (a) Ligação de hidrogênio, (b) Dipolo-dipolo permanente de moléculas polares e (c) Dispersão de <i>London</i> de moléculas apolares.	25
Figura 7. Representação da interação de moléculas por meio da ligação de hidrogênio. (a) água-água, (b) água-etanol, (c) ácido fluorídrico- ácido fluorídrico, (d) amônia- ácido fluorídrico, (e) amônia-amônia e (f) água-amônia.	26
Figura 8. Interação de dipolo-dipolo permanente. (a) Representação geral da interação entre duas moléculas de acordo com os polos positivos e negativos e (b) Representação da interação entre moléculas de HCl.	28
Figura 9. Interação dipolo-dipolo permanente de uma molécula polar e dispersão de <i>London</i> de uma molécula apolar.	28
Figura 10. Interação de dispersão de <i>London</i> . Formação de dipolos temporários nas moléculas vizinhas pela movimentação dos elétrons das moléculas.	29
Figura 11. Demonstração da curva binodal em um diagrama ternário.	31
Figura 12. Representação dos tipos de diagramas ternários. (a) Equilíbrio líquido-líquido ternário do Tipo 1, (b) Equilíbrio líquido-líquido ternário do Tipo 2, (c) Equilíbrio líquido-líquido ternário do Tipo 3 e (d) Equilíbrio líquido-líquido ternário do Tipo 4.	32
Figura 13. Curva típica obtida no DSC. Alteração da linha base, picos endotérmicos e exotérmicos.	34
Figura 14. Espectro de radiação eletromagnética. Região de análise do infravermelho destacada em azul e região de análise de impedância elétrica destacada em vermelho.	35
Figura 15. Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Relação da variação de energia de vibração e constante de força de ligação (k) em função do número de onda (cm^{-1}).	36
Figura 16. Modos vibracionais do grupo CH_2 . Sinais \oplus e \ominus indicam movimento perpendicular ao plano.	37
Figura 17. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do linoletato de metila, de fórmula molecular $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$, modo transmitância.	38
Figura 18. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho oleato de metila, de fórmula molecular $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$, modo transmitância.	38
Figura 19. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do palmitato de metila, de fórmula molecular $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, modo transmitância.	39
Figura 20. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do tridecano, de fórmula molecular $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, modo transmitância.	40
Figura 21. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do tetradecano, de fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, modo transmitância.	40
Figura 22. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do undecano, de fórmula molecular $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$, modo transmitância.	41

Figura 23. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do etanol anidro, de fórmula molecular C_2H_6O , modo transmitância.....	41
Figura 24. Mecanismos de polarização molecular na presença de um campo elétrico externo. (a) Polarização eletrônica, (b) Polarização iônica e (c) Polarização orientacional ou dipolar.	43
Figura 25. Variação da constante dielétrica em função da frequência na presença de campo elétrico alternado. Evolução dos tipos de polarização em função da constante dielétrica.	44
Figura 26. Diagrama de impedância e circuito elétrico equivalente associado. Adaptado da Ref. [50].....	45
Figura 27. Analisador de condutividade térmica. KD2 Pro Decagon.	57
Figura 28. Equipamento utilizado nas análises de calorimetria exploratória diferencial. DSC modelo 204 – Phoenix/ Netzsch.	59
Figura 29. Parte do equipamento da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR. Célula para medidas de amostras em estado líquido.	60
Figura 30. Conjunto de componentes da célula e suporte utilizado para caracterização elétrica e dielétrica dos fluídos combustíveis. (a) Cúpula, eletrodo externo e interno e eletrodo de guarda ,tampa, base e anel isolante; (b) célula aberta; (c) célula fechada; (d) Suporte e (e) Suporte com conexão de cabos.....	62
Figura 31. Conjunto de amostras do sistema combustível binário: biodiesel-diesel, biodiesel-etanol e etanol-diesel, numeradas de acordo com a Tabela 7. (a) biodiesel-diesel, numeradas da esquerda para a direita de 1-9; (b) biodiesel-etanol, numeradas da esquerda para a direita de 10-18 e (c) etanol-diesel, numeradas da esquerda para a direita de 19-27.	68
Figura 32. Diagrama de fases binário dos sistemas combustíveis: diesel-etanol, biodiesel-etanol e biodiesel-diesel Diagrama binário.	69
Figura 33. Conjunto de amostras do sistema combustível ternário, numeradas de acordo com a Tabela 8. (a)B10, numeradas da esquerda para a direita de 29-36; (b)B20, numeradas da esquerda para a direita de 22-28; (c) B30, numeradas da esquerda para a direita de 16-21; (d)B40, numeradas da esquerda para a direita de 11-15; (e)B50, numeradas da esquerda para a direita de 7-10; (f)B60, numeradas da esquerda para a direita de 4-6; (g) numeradas da esquerda para a direita de 2-3; (h) $B_{80}D_{10}E_{10}$	70
Figura 34. Diagrama ternário. Sistema diesel-biodiesel-etanol.	71
Figura 35. Densidade das misturas ternárias e dos componentes de blenda. (a) Variação da densidade experimental e (b) Relação da densidade teórica e experimental de acordo com a fração volumétrica de biodiesel (X_B).	76
Figura 36. Comportamento da densidade experimental das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.	80
Figura 37. Comportamento da densidade de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.	81
Figura 38. Comportamento do volume de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.	84
Figura 39. Calibração do equipamento. Análise da condutividade térmica da glicerina.	87
Figura 40. Comportamento de condutividade térmica das misturas ternárias, indicado pelos “pontos preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.	89
Figura 41. Termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos componentes de blenda: (a) biodiesel. (b) diesel e (c) etanol. Ciclo de resfriamento à $10^\circ C/min$ em atmosfera inerte de N_2	92

Figura 42. Termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blendas ternárias: (a) B ₁₀ D ₅₀ E ₄₀ , (b) B ₂₀ D ₅₀ E ₃₀ , (c) B ₃₀ D ₅₀ E ₂₀ e (d) B ₄₀ D ₅₀ E ₁₀ . Sistema de resfriamento à 10°C/min em atmosfera inerte de N ₂ .	94
Figura 43. Fluxograma do comportamento das blendas ternárias dos ensaios de DSC. Estabilidade e formação de <i>clusters</i> moleculares.	95
Figura 44. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho. Modo de transmitância entre 4000 e 500 cm ⁻¹ dos compostos de blenda: biodiesel diesel e álcool etílico.	96
Figura 45. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ das misturas ternárias. Blendas com fração fixa de 10% em volume (v/v) de biodiesel: B ₁₀ D ₁₀ E ₈₀ , B ₁₀ D ₂₀ E ₇₀ , B ₁₀ D ₃₀ E ₆₀ , B ₁₀ D ₄₀ E ₅₀ , B ₁₀ D ₅₀ E ₄₀ , B ₁₀ D ₆₀ E ₃₀ , B ₁₀ D ₇₀ E ₂₀ e B ₁₀ D ₈₀ E ₁₀ .	98
Figura 46. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ das misturas ternárias. Blendas com fixa de 20% em volume (v/v) de biodiesel: B ₂₀ D ₁₀ E ₇₀ , B ₂₀ D ₂₀ E ₆₀ , B ₂₀ D ₃₀ E ₅₀ , B ₂₀ D ₄₀ E ₄₀ , B ₂₀ D ₅₀ E ₃₀ , B ₂₀ D ₆₀ E ₂₀ e B ₂₀ D ₇₀ E ₁₀ .	99
Figura 47. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ das misturas ternárias. Blendas com fixa de 30% em volume (v/v) de biodiesel: B ₃₀ D ₁₀ E ₆₀ , B ₃₀ D ₂₀ E ₅₀ , B ₃₀ D ₃₀ E ₄₀ , B ₃₀ D ₄₀ E ₃₀ , B ₃₀ D ₅₀ E ₂₀ e B ₃₀ D ₆₀ E ₁₀ .	99
Figura 48. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ das misturas ternárias. Blendas com fixa de 40% em volume (v/v) de biodiesel: B ₄₀ D ₁₀ E ₅₀ , B ₄₀ D ₂₀ E ₄₀ , B ₄₀ D ₃₀ E ₃₀ , B ₄₀ D ₄₀ E ₂₀ e B ₄₀ D ₅₀ E ₁₀ .	100
Figura 49. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ das misturas ternárias. Blendas com fixa de 50% em volume (v/v) de biodiesel: B ₅₀ D ₁₀ E ₄₀ , B ₅₀ D ₂₀ E ₃₀ , B ₅₀ D ₃₀ E ₂₀ e B ₅₀ D ₄₀ E ₁₀ .	100
Figura 50. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ das misturas ternárias. Blendas com fixa de 60% em volume (v/v) de biodiesel: B ₆₀ D ₁₀ E ₃₀ , B ₆₀ D ₂₀ E ₂₀ e B ₆₀ D ₃₀ E ₁₀ .	101
Figura 51. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ das misturas ternárias. Blendas com fixa de 70% em volume (v/v) de biodiesel: B ₇₀ D ₂₀ E ₁₀ e B ₇₀ D ₁₀ E ₂₀ .	101
Figura 52. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ da blenda ternária B ₁₀ D ₅₀ E ₄₀ .	103
Figura 53. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ da blenda ternária B ₂₀ D ₄₀ E ₄₀ .	103
Figura 54. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ da blenda ternária B ₃₀ D ₃₀ E ₄₀ .	104
Figura 55. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ da blenda ternária B ₄₀ D ₂₀ E ₄₀ .	104
Figura 56. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ da blenda ternária B ₅₀ D ₁₀ E ₄₀ .	105
Figura 57. Espectro de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm ⁻¹ das blendas ternárias biocombustíveis: B ₆₀ D ₁₀ E ₃₀ , B ₅₀ D ₁₀ E ₄₀ e B ₄₀ D ₁₀ E ₅₀ pelo comportamento de deslocamento de bandas dos grupos hidroxila e carbonila.	106
Figura 58. Interação qualitativa entre os componentes de blenda: biodiesel-diesel-etanol, dado pelo linoletato de metila-tridecano-etanol. Adaptado das Ref. [40],[7].	109
Figura 59. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância na região de 1275-1125 cm ⁻¹ do biodiesel, atribuída à ligação C-O.	110

Figura 60. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância na região de 1275-1125 cm^{-1} do diesel.....	111
Figura 61. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância na região de 1275-1125 cm^{-1} do etanol.	112
Figura 62. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda $\text{B}_{60}\text{D}_{10}\text{E}_{30}$	114
Figura 63. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda $\text{B}_{60}\text{D}_{20}\text{E}_{20}$	114
Figura 64. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda $\text{B}_{60}\text{D}_{30}\text{E}_{10}$	115
Figura 65. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda $\text{B}_{70}\text{D}_{10}\text{E}_{20}$	116
Figura 66. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda $\text{B}_{70}\text{D}_{20}\text{E}_{10}$	116
Figura 67. Diagrama de impedância de Nyquist dos compostos de blenda. (a) etanol; (b) biodiesel, (c) diesel e (d) Representação dos três diagramas na escala do etanol.	119
Figura 68. Diagrama de impedância do tipo Nyquist das blendas do sistema ternário, biodiesel-diesel-álcool.....	120
Figura 69. Espectroscopia de impedância de cinco blendas ternárias pela representação do diagrama de Nyquist. (a) $\text{B}_{20}\text{D}_{10}\text{E}_{70}$, (b) $\text{B}_{30}\text{D}_{10}\text{E}_{60}$, (c) $\text{B}_{40}\text{D}_{10}\text{E}_{50}$, (d) $\text{B}_{50}\text{D}_{10}\text{E}_{40}$ e (e) $\text{B}_{60}\text{D}_{10}\text{E}_{30}$	124
Figura 70. Análise da componente real e imaginária de impedância. (a) $\text{B}_{20}\text{D}_{10}\text{E}_{70}$, (b) $\text{B}_{30}\text{D}_{10}\text{E}_{60}$, (c) $\text{B}_{40}\text{D}_{10}\text{E}_{50}$, (d) $\text{B}_{50}\text{D}_{10}\text{E}_{40}$ e (e) $\text{B}_{60}\text{D}_{10}\text{E}_{30}$	126
Figura 71. Componente real e imaginária da permissividade dielétrica. (a) $\text{B}_{20}\text{D}_{10}\text{E}_{70}$, (b) $\text{B}_{30}\text{D}_{10}\text{E}_{60}$, (c) $\text{B}_{40}\text{D}_{10}\text{E}_{50}$, (d) $\text{B}_{50}\text{D}_{10}\text{E}_{40}$ e (e) $\text{B}_{60}\text{D}_{10}\text{E}_{30}$	128
Figura 72. Comportamento da resistividade elétrica experimental das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.....	133
Figura 73. Comportamento da resistividade elétrica de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.....	135
Figura 74. Comportamento da capacitância elétrica experimental das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.....	139
Figura 75. Comportamento da capacitância elétrica de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.....	140
Figura 76. Comportamento da frequência de relaxação experimental das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.....	146
Figura 77. Comportamento da frequência de relaxação de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.....	148

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição e concentração dos principais ácidos graxos que dão origem ao biodiesel.....	21
Tabela 2. Composição, em porcentagem de volume dos principais hidrocarbonetos presentes no diesel bruto.	23
Tabela 3. Lista dos parâmetros: massa molecular, temperatura de ebulição (TE), polaridade, intensidade de interação e tipo de interação para os compostos: butano, acetona e álcool isopropílico.....	27
Tabela 4. Lista da fórmula molecular e ponto de ebulição (°C) dos alcanos simples, Adaptado da Ref. [20].....	29
Tabela 5. Classificação e definição dos tipos de diagramas ternários.....	31
Tabela 6. Tipo de fenômenos de polarização identificado nas frequências específicas.....	44
Tabela 7. Listagem das blendas binárias e seus respectivos caracteres miscível (M) e imiscível* (I).	53
Tabela 8. Listagem das blendas ternárias e seus respectivos caracteres miscível (M) e imiscível (I).	54
Tabela 9. Fração da porcentagem em volume de cada componente de blenda, biodiesel, diesel e etanol, nas blendas ternárias biocombustíveis.....	55
Tabela 10. Lista de densidade de fluidos: Biodiesel, diesel, etanol, óleo de soja, monoetilenoglicol, glicerina e acetona.	72
Tabela 11. Intervalo padrão de densidade dos componentes de blenda: biodiesel diesel e etanol anidro, em g/mL.....	73
Tabela 12. Densidade experimental dos componentes de blenda: biodiesel diesel e etanol anidro, em g/mL.	73
Tabela 13. Média, erro padrão de medidas e diferença de erro padrão, em g/mL.	73
Tabela 14. Densidade teórica das blendas ternárias do sistema combustível biodiesel-diesel-etanol anidro, em g/mL.....	74
Tabela 15. Densidade experimental das blendas ternárias do sistema combustível biodiesel-diesel-etanol anidro, em g/mL.	75
Tabela 16. Lista da fração percentual volumétrica e densidade de excesso das respectivas blendas ternárias.	79
Tabela 17. Lista da fração percentual volumétrica, o excesso (mL), o volume de excesso (mL) das respectivas blendas ternárias.....	83
Tabela 18. Lista da condutividade térmica, em ordem decrescente, de fluídos: óleo de copaíba, óleo mineral, óleo de girassol, óleo de cártamo, óleo de chia, óleo de linhaça dourada, óleo de canola, óleo de rícino, monoetilenoglicol e glicerina.	86
Tabela 19. Lista da condutividade térmica (W/mK) dos componentes de blenda à 20°C.....	87
Tabela 20. Condutividade térmica (W/mK) das blendas ternárias do sistema combustível biodiesel-diesel-etanol à 20°.....	88
Tabela 21. Temperatura, em °C, dos fenômenos de gelificação e cristalização dos componentes de blendas: biodiesel, diesel e etanol.....	93
Tabela 22. Atribuições tentativas, as posições médias de bandas (cm ⁻¹) e a intensidade das bandas de absorção características dos componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol.....	97
Tabela 23. Lista das posições centrais e área, cm ⁻¹ , atribuídos aos grupos hidroxila e carbonila dos componentes de blenda etanol e biodiesel respectivamente e, das blendas B ₆₀ D ₁₀ E ₃₀ , B ₅₀ D ₁₀ E ₄₀ e B ₄₀ D ₁₀ E ₅₀	107
Tabela 24. Números de onda (cm ⁻¹) associados à posição das bandas referentes aos grupos hidroxila e carbonila.	108

Tabela 25. Posição (cm^{-1}) e intensidade das bandas do componente de blenda biodiesel obtidas por deconvolução na região atribuída à ligação C-O- dos ésteres do biodiesel.....	111
Tabela 26. Posição (cm^{-1}) e intensidade das bandas do componente de blenda diesel obtidas por deconvolução na região 1275-1125 cm^{-1}	112
Tabela 27. Posição (cm^{-1}) e intensidade das bandas do componente de blenda etanol obtidas por deconvolução na região 1275-1125 cm^{-1}	113
Tabela 28. Posição das bandas (cm^{-1}) associadas a seus componentes característicos, biodiesel, diesel e etanol, das amostras com 60 % (v/v) em volume de biodiesel obtidas por deconvolução na região 1275-1125 cm^{-1} e a magnitude de intensidade das bandas marcada por asteriscos: * Fraca; ** Média e *** Forte.	115
Tabela 29. Posição das bandas (cm^{-1}) associadas à seus componentes característicos, biodiesel, diesel e etanol, das amostras com 70 % (v/v) em volume de biodiesel obtidas por deconvolução na região 1275-1125 cm^{-1} e a magnitude de intensidade das bandas marcada por asteriscos: * Fraca; ** Média e *** Forte.	117
Tabela 30. Lista do parâmetro n extraído do EQUIVCRT e ângulo de rebaixamento, dos componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol.	118
Tabela 31. Medida de parâmetros elétricos dos componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol. Resistência (Ω), resistividade ($\Omega\cdot\text{m}$), capacitância (pF) e frequência de relaxação (Hz).	118
Tabela 32. Parâmetros de medidas elétricas extraídos do EQUIVCRT, para os componentes de blenda e misturas ternárias: Resistividade, capacitância não-ideal, n , capacitância, frequência e tempo de relaxação.	121
Tabela 33. Lista de resistividade elétrica, ρ' , de fluídos condutores, semicondutores e isolantes, em três unidades de medida, à 25°C.	130
Tabela 34. Lista de resistividade elétrica experimental dos componentes de blenda e das blendas ternárias, a Tabela 9 lista as composições em volume (%v/v) de cada componente de blenda na mistura ternária.....	131
Tabela 35. Lista de capacitância elétrica experimental dos componentes de blenda e das blendas ternárias, a Tabela 9 lista as composições em volume (%v/v) de cada componente de blenda na mistura ternária.....	137
Tabela 36. Lista de frequência de relaxação, f_0 , momento de dipolo (D), interação de coesão molecular e radical de ligação, do diesel, biodiesel, etanol, óleo de soja (OS), biodiesel de dendê (BD), biodiesel de andiroba (BA), etilenoglicol (EG), glicerina (G) e acetona. DL: dispersão de <i>London</i> , DDP: dipolo-dipolo permanente, LH: ligação de hidrogênio.	143
Tabela 37. Lista de frequência de relaxação elétrica experimental dos componentes de blenda e das blendas ternárias, a Tabela 9 lista as composições em volume (%v/v) de cada componente de blenda na mistura ternária.	144
Tabela 38. Lista da fração percentual volumétrica do biodiesel, diesel e etanol, respectivamente, W_B , W_D e W_E , e frequência de relaxação de excesso, na ordem de 10^4 Hz, das respectivas blendas ternárias de acordo com a Tabela 9.	145

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Biodiesel: combustível e aditivo de blendas diesel-etanol como potencial alternativo da matriz energética de combustíveis/biocombustíveis.....	18
1.2. Componentes de blenda	20
1.2.1. Biodiesel.....	20
1.2.2. Diesel.....	23
1.2.3. Álcool etílico	24
1.3. Forças intermoleculares	25
1.3.1. Ligação de hidrogênio.....	26
1.3.2. Ligação secundária de dipolo-dipolo permanente.....	27
1.3.3. Ligação secundária de dispersões de London	28
1.4. Diagrama de fases	30
1.5. Análise térmica	33
1.5.1. Condutividade térmica	33
1.5.2. Calorimetria exploratória diferencial - DSC	34
1.6. Espectroscopia	35
1.6.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	35
1.6.1.1. Espectros característicos do biodiesel, diesel e etanol	38
1.6.2. Espectroscopia de impedância	42
1.6.2.1. Polarizabilidade e Propriedades dielétricas	42
1.6.2.2 Funções relacionadas à impedância.....	45
1.7. Propriedade de excesso	49
2. OBJETIVOS	51
2.1 Objetivos Gerais	51
2.2. Objetivos Específicos	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1. Materiais específicos.....	52
3.2. Métodos	53
3.2.1. Preparação das blendas binárias e ternárias	53
3.2.2. Determinação da massa específica das misturas	56
3.2.2.1. Picnometria: determinação da densidade experimental e teórica.....	56
3.2.3. Determinação das propriedades térmicas	57
3.2.3.1. Condutividade térmica.....	57
3.2.3.2. Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	59
3.2.4. Métodos de caracterização por espectroscopia	60

3.2.4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	60
3.2.4.1.1. Deconvolução de bandas	60
3.2.4.2. Espectroscopia de impedância: caracterização elétrica e dielétrica	62
3.2.4.2.1. Célula de caracterização de fluidos combustíveis	62
3.2.4.2.2. Cálculo do fator geométrico	63
3.2.5. Determinação das propriedades de excesso	64
3.2.5.1. Densidade de excesso	64
3.2.5.2. Volume de excesso	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1. Diagramas de equilíbrio de fases: diagramas binário e ternário	67
4.1.1. Diagrama binário	67
4.1.2. Diagrama ternário	70
4.2. Determinação da massa específica e parâmetros de excesso relacionados.....	72
4.2.1. Densidade experimental	72
4.2.2. Parâmetros de excesso.....	78
4.2.2.1. Densidade de excesso	78
4.2.2.2. Volume de excesso	83
4.3. Caracterização por análise térmica	86
4.3.1. Condutividade térmica	86
4.3.2. Calorimetria exploratória diferencial	91
4.4. Caracterização espectroscópica	96
4.4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	96
4.4.1.1. Caracterização dos componentes de blenda	96
4.4.1.2. Caracterização das blendas ternárias	98
4.4.1.3. Deslocamento relacionado aos grupos hidroxila e carbonila	106
4.4.1.4. Deconvolução de bandas	110
4.4.2. Espectroscopia de impedância	118
4.4.2.1. Componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol	118
4.4.2.2. Parâmetros elétricos e dielétricos	120
4.4.2.3. Parâmetros de excesso	130
4.4.2.3.1. Resistividade elétrica de excesso	130
4.4.2.3.2. Capacitância de excesso.....	137
4.4.2.3.3. Frequência de relaxação de excesso	142
5. CONCLUSÕES.....	150
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
ANEXO A.....	159
ANEXO B.....	161
ANEXO C.....	162

1. INTRODUÇÃO

1.1. Biodiesel: combustível e aditivo de blendas diesel-etanol como potencial alternativo da matriz energética de combustíveis/biocombustíveis

O uso contínuo de combustíveis de origem fóssil nas diversas atividades industriais no Brasil e, em outros países, está provocando altos níveis de preocupação quanto à poluição ambiental. A modernização da sociedade, a mecanização das indústrias, como a produção de energia, transporte de carga e de trabalhadores, o crescente número de automóveis de motor ciclo diesel em tráfego urbano e rural, entre outros fatores não menos importantes, vem agravando de forma alarmante a situação ambiental pelo aumento da necessidade do uso de combustíveis à base de petróleo[1][2]. Para tentar reverter esta situação estudos já têm sido publicados a fim de melhorar a matriz energética desde 1900, quando Rudolf Diesel fez seu primeiro ensaio, em Paris, de um motor movido a óleos vegetais e no ano de 1937, quando o pesquisador belga Charles George Chavanne, desenvolveu uma patente a qual pretendia utilizar ésteres metílicos e etílicos derivados de óleos vegetais como combustível para motores ciclo diesel[3][4]. No entanto, esse combustível foi denominado como biodiesel por Wang apenas em 1988 [5]. No Brasil, o processo de transesterificação para produção de biodiesel ganha sua patente (PI 8007957), em 1980, intitulada “Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas”, pelo engenheiro químico Expedito José de Sá Parente. Em janeiro de 2008, entrou em vigor no Brasil, o uso obrigatório de 2% em volume de biodiesel (B₂) misturado ao diesel em todo território nacional. Em julho do mesmo ano, a porcentagem aumentou para 3% (B₃), em julho de 2009, a porcentagem aumentou para 4% (B₄) e, em janeiro de 2010, a porcentagem atingiu 5% (B₅), antecipando três anos do período estabelecido pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005[6].

Na década de 1990, registros de estudos com misturas de fluídos combustíveis mostraram a redução da emissão de poluentes com a adição de álcool etílico ao diesel puro[7]. No entanto, devido ao baixo campo de miscibilidade das misturas diesel-etanol, o biodiesel tornou-se um aditivo importante para a indústria automobilística brasileira. Este sistema combustível ternário constituído de biodiesel-diesel-etanol (BDE) mostrou em outros trabalhos a melhoria da combustão, assim como o uso deste fluído combustível em regiões com temperaturas mais frias[8]. Outro fato importante, às blendas BDE, é a redução da

emissão de particulados de NO_x devido à atuação do etanol pela recirculação dos gases de escape[9][10]. O biodiesel é miscível em todas as proporções dos sistemas biodiesel-etanol e biodiesel-diesel. Logo, as blendas ternárias BDE vêm sendo a melhor maneira para diminuir a problemática da matriz energética, além de que, dois de seus componentes são derivados de matéria-prima renovável: biodiesel e etanol.

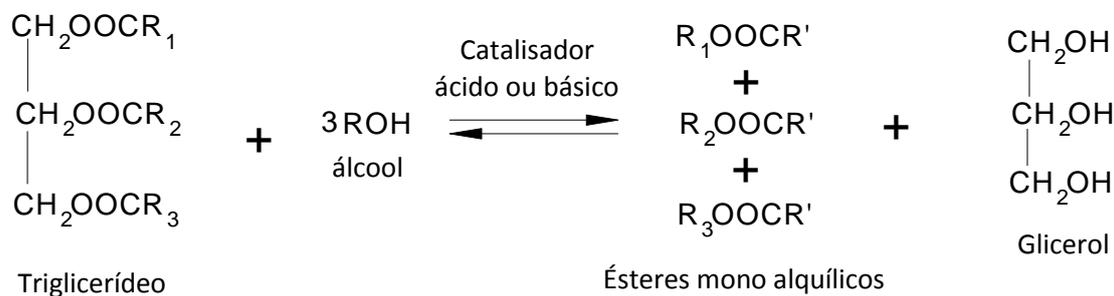
1.2. Componentes de blenda

1.2.1. Biodiesel

O uso de biodiesel como componente de blendas combustíveis de diesel-etanol atribui-se à inúmeras vantagens. Como por exemplo, o aumento do campo de miscibilidade, redução do uso de matéria-prima de origem fóssil, baixa emissão de gases poluentes, número de cetano na faixa de 45 e 67, maior segurança do processo de ignição, devido ao elevado ponto de fulgor, e vasta gama de matéria-prima para sua obtenção, sendo as principais, a palma, soja, algodão, mamona e babaçu. [11],[12].

O biodiesel é composto por ésteres mono alquílicos de cadeia longa de origem orgânica vegetal, animal ou de microrganismos. Neste trabalho, o biodiesel estudado é o de origem orgânico vegetal derivado de óleos de plantas (triglicerídeos ou triacilglicerol), no caso a soja. O processo de transesterificação, como mostra a Figura 1, necessita de um catalisador (ácido ou básico) devido à baixa velocidade de reação e gera como produto o biodiesel (ésteres mono alquílicos) que possui viscosidade menor que o triacilglicerol utilizado como matéria-prima e, como subproduto a glicerina, a qual é removida por decantação e filtração [13].

Figura 1. Processo de transesterificação para formação do biodiesel a partir dos triacilglicerídeos.



Fonte: Adaptado de MEHER *et al.*, 2006, p. 252.

A Tabela 1 lista a composição e concentração dos ácidos graxos derivados dos triglicerídeos de cadeia longa para formação de seus respectivos ésteres mono alquílicos componentes do biodiesel. Os três ácidos graxos majoritários, modelados pelo *software Symyx Draw* v. 4.0, Figura 2, que dão origem ao biodiesel são os ácidos: palmítico (hexadecanóico), com cadeia carbônica saturada, oléico (9-octadecenóico) com uma instauração na cadeia carbônica localizada no carbono nove e, linoléico (9,12-octadecadienóico) com duas insaturações na cadeia carbônica localizadas no carbono nove e doze, em ordem crescente de concentração, respectivamente, [14] e [15].

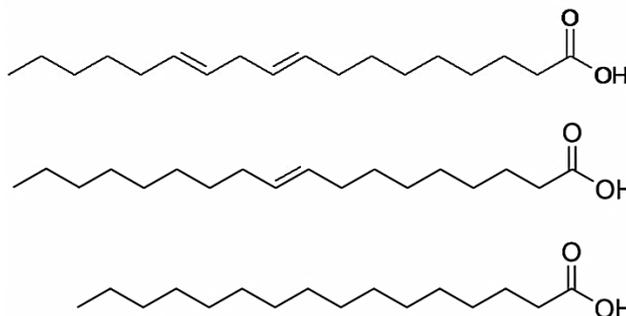
Tabela 1. Composição e concentração dos principais ácidos graxos que dão origem ao biodiesel.

Ácido Graxo	Número de carbonos e insaturações	Concentração (%)
Láurico	C12:0	0,1
Mirístico	C14:0	0,2
Palmítico*	C16:0	9,9- 12,2
Palmitoléico	C16:1	0,2
Esteático	C18:0	3- 5,4
Oléico*	C18:1	17,7- 26
Linoléico*	C18:2	49,7- 56,9
Linolênico	C18:3	5,5- 9,5
Araquídico	C20:0	0,2- 0,5
Gadoléico	C20:1	0,1- 0,3
Behênico	C22:0	0,3- 0,7
Erúcico	C22:1	0,3
Lignocérico	C24:0	0,4

*Ácidos graxos majoritários constituintes do biodiesel.

Fonte: Adaptado de NETO *et al.*, 2000; BRITO *et al.*, 2011.

Figura 2. Representação dos principais ácidos graxos de biodiesel: Ácido linoléico com duas insaturações; ácido oleico com uma insaturação e ácido palmítico, saturado.



Fonte: Autoria própria.

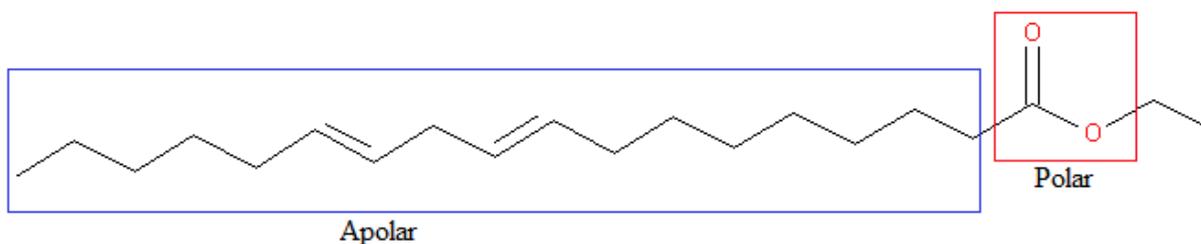
Os ésteres possuem estrutura anfifílica, como mostra a Figura 3 modelada pelo *software Symyx Draw v. 4.0*, na ilustração do linoletato de etila, os quais possuem comportamento hidrofílico-lipofílico simultâneo devido a dualidade de carga da estrutura: a parte polar definida pela função orgânica dos ésteres (-COOR'), cotidianamente conhecida por “cabeça”, destacada em vermelho e outra parte apolar formada por carbonos e hidrogênios normalmente definida por “cauda”, destacada em azul. Esta característica estrutural é capaz de alterar as propriedades da interface dos líquidos pela redução da tensão superficial existente no processo de interação entre os componentes de blendas. Esta propriedade é definida pelas Equações 1 a 2.

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta A \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \quad (2)$$

onde ΔA é a variação da área interfacial, γ é a tensão interfacial e ΔG é a energia de Gibbs de superfície.

Figura 3. Estrutura anfifílica dos ésteres. Representação do linoletato de etila com destaque na parte polar (cabeça) e apolar (cauda).



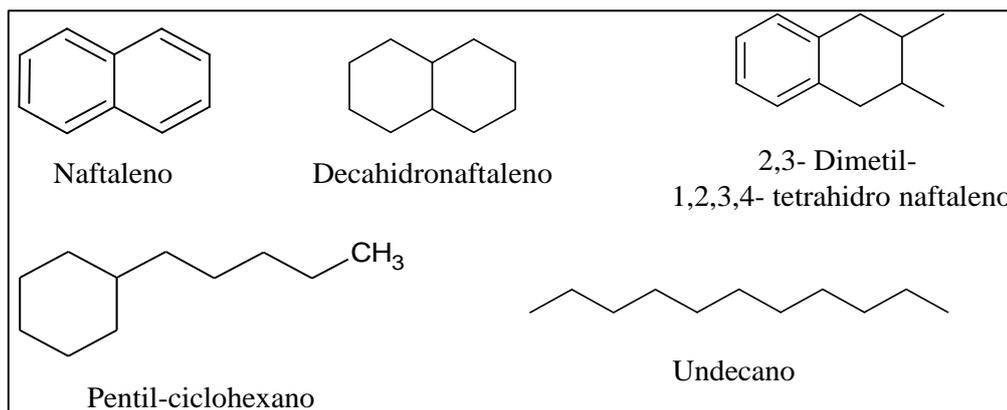
Fonte: Autoria própria.

1.2.2. Diesel

O diesel, um dos componentes derivados do processo de refino do petróleo, é composto de hidrocarbonetos com 10 a 25 átomos de carbono sendo mais pesado do que a gasolina, a qual possui hidrocarbonetos com 5 a 10 átomos de carbono. Os hidrocarbonetos parafínicos de cadeia aberta garantem a qualidade de ignição na combustão nos motores ciclo diesel e os aromáticos são prejudiciais à esta característica. Há também quantidades significativas de enxofre e nitrogênio [16].

A Figura 4 mostra exemplos de hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos, modelados pelo *software Symyx Draw v. 4.0*, os quais compõem a mistura para obtenção do diesel derivado do refino de petróleo bruto.

Figura 4. Hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos que compõem o diesel derivado do refino do petróleo bruto.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 lista a composição (%v/v) dos principais hidrocarbonetos presentes no diesel. Os hidrocarbonetos são classificados em parafínicos, naftalênicos e aromáticos. Os aromáticos são divididos em mono, di, tri e poli aromáticos [17].

Tabela 2. Composição, em porcentagem de volume dos principais hidrocarbonetos presentes no diesel bruto.

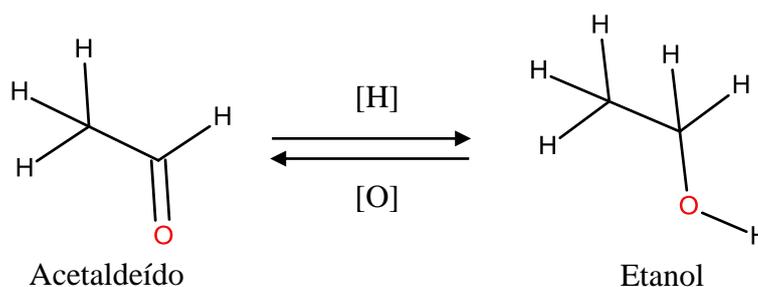
% (v/v)	Parafínicos	Naftalênicos	Aromáticos totais	Mono- aromáticos	Diaro- máticos	Triaro- máticos	Poliaro- máticos
Média	30	45	20	10	12	5	0,8
Máximo	62	71	45	18	23	14	2
Mínimo	15	24	6	3	0,5	0,3	0,2

Fonte: FARAH, 2012, p. 282.

1.2.3. Álcool etílico

O álcool etílico, popularmente conhecido como etanol, pode ser produzido por processos de hidratação do etileno, redução do acetaldeído, como mostra a Figura 5 modelada pelo *software Symyx Draw v. 4.0*, e fermentação de açúcares, como o de milho, beterraba, mandioca, batata, cana-de-açúcar, etc.. Este último é a principal via de obtenção do etanol no Brasil a partir das plantações de cana-de-açúcar. O etanol pertence à função dos álcoois (-OH) dentre os compostos orgânicos estudados na química. Sua fórmula molecular é dada por C_2H_6O .

Figura 5. Obtenção de etanol a partir da redução (+H) de acetaldeído.



Fonte: Autoria própria.

O álcool etílico tem diversas aplicações industriais, tais como a indústria de perfumaria, alimentícia, medicinal e automobilística. No Brasil, a partir de 1975 foi implantado o Programa Nacional do Álcool (Pro-Álcool) pelo decreto nº 76.593 em resposta da crise do petróleo de 1973 [18]. No decorrer do tempo o etanol foi favorecido pelo “marketing” da mídia e pesquisadores para uso combustível automobilístico nos motores de sistema de explosão. De fato, atualmente no mercado, tem-se a fabricação de grande variedade de carros “flex”[19]. No entanto, neste trabalho, o mesmo será utilizado em blendas combustíveis para motores em sistema de compressão. Sua função será a de equilibrar viscosidade e lubricidade do biodiesel para que as blendas ternárias possuam características próximas ou semelhantes ao combustível diesel convencional. Além de que, como já mencionado, o uso de etanol combinado ao biodiesel diminui significativamente a redução de gases poluentes pela recirculação dos gases de escape em misturas contendo diesel.

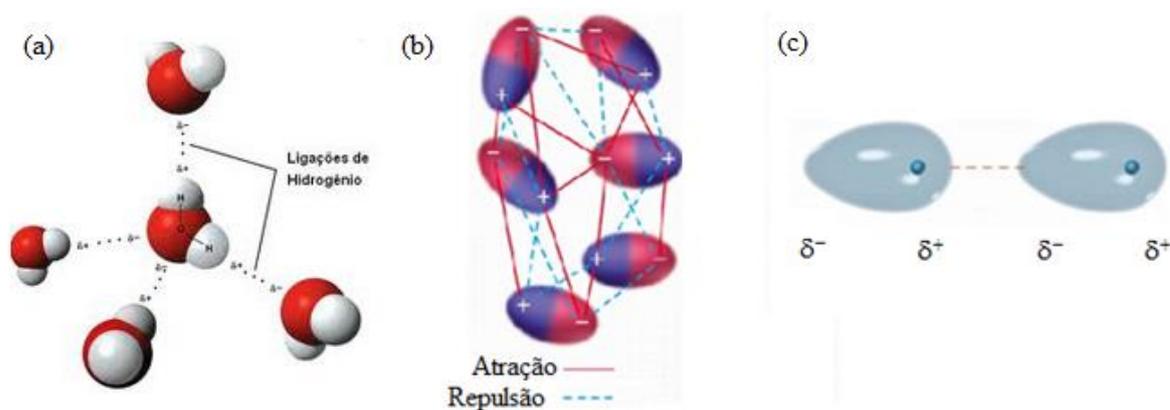
1.3. Forças intermoleculares

A intensidade de interação entre moléculas varia para cada tipo de substância, mas, é de fato menos intensa do que as ligações iônicas e covalentes existentes nas moléculas[20].

As interações intermoleculares em líquidos, como neste trabalho, são dadas por forças de ligações (mecanismo de coesão) como as ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e dispersão *London*, esta última é também denominada por dipolo-dipolo induzido. São forças eletrostáticas, pois envolvem atrações entre densidades de cargas positivas e negativas das moléculas, as quais são responsáveis pelo mecanismo de coesão das moléculas nos líquidos. Este mecanismo é o que define as propriedades químicas das moléculas, como por exemplo, a temperatura do ponto de fusão e ebulição.

A Figura 6 mostra a interação por ligação de hidrogênio, dipolos permanentes em moléculas polares e dispersão de *London* em moléculas apolares [20],[21],[22].

Figura 6. Interação de dipolos em moléculas, de líquidos. (a) Ligação de hidrogênio, (b) Dipolo-dipolo permanente de moléculas polares e (c) Dispersão de *London* de moléculas apolares.

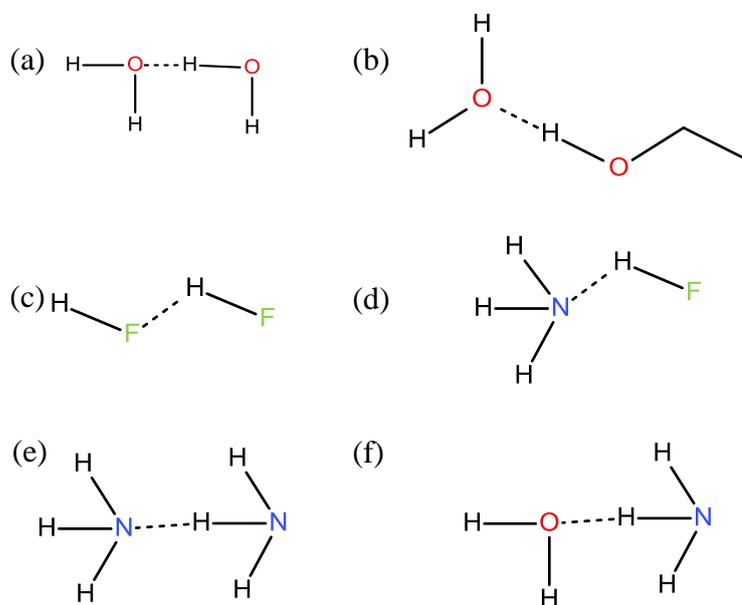


Fonte: BROWN, 2005.

1.3.1. Ligação de hidrogênio

A ligação de hidrogênio corresponde a uma atração intermolecular de um átomo de hidrogênio (H) em uma ligação polar e um par de elétrons não compartilhado à um íon ou átomo eletronegativo próximo, sendo normalmente o flúor, oxigênio e nitrogênio (FON) [20],[23], conforme mostra a Figura 7 modelada pelo *software Symyx Draw v. 4.0*.

Figura 7. Representação da interação de moléculas por meio da ligação de hidrogênio. (a) água-água, (b) água-etanol, (c) ácido fluorídrico- ácido fluorídrico, (d) amônia- ácido fluorídrico, (e) amônia-amônia e (f) água-amônia.



Fonte: Autoria própria.

A alta polaridade e o fato de átomo de hidrogênio ser o elemento de menor tamanho aos demais, possibilitam maior aproximação entre os elementos na ligação formada. Tais fatores levam à maior intensidade de força na interação molecular.

A Tabela 3 lista a temperatura de ebulição, polaridade, intensidade qualitativa da polaridade (forte, média e fraca) e os tipos de interação intermolecular do butano, da acetona e do álcool isopropílico [24]. A variação dos dados exhibe a diferença das propriedades físico-química entre compostos com massas moleculares iguais ou semelhantes por meio da alteração da fórmula química estrutural.

Tabela 3. Lista dos parâmetros: massa molecular, temperatura de ebulição (TE), polaridade, intensidade de interação e tipo de interação para os compostos: butano, acetona e álcool isopropílico.

Composto	Butano	Acetona	Álcool isopropílico
Massa molecular (g/mol)	58	58	60
Fórmula estrutural	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{O} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{OH} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $
TE (°C)	-0,6	56	82
Polaridade	Apolar	Polar	Muito polar
Intensidade de interação	Fraca	Média	Forte
Tipo de interação	Dispersão de <i>London</i>	Dipolo-dipolo permanente	Ligação de hidrogênio

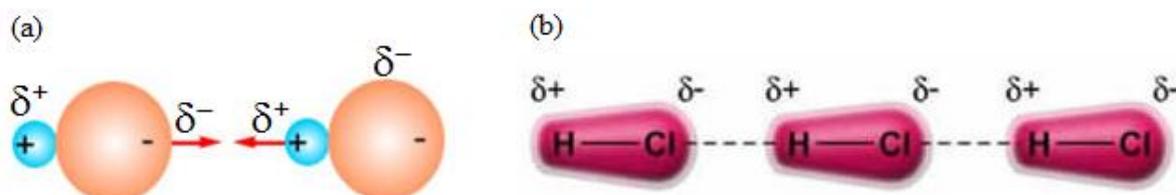
Fonte: Adaptado de ROCHA, 2001.

1.3.2. Ligação secundária de dipolo-dipolo permanente

Tipo de interação que ocorre entre moléculas polares, ou seja, a distribuição de densidade de cargas não é uniforme na superfície da estrutura química como ocorre nas moléculas apolares. A atração via dipolo-dipolo permanente ocorre quando o lado do polo positivo de uma molécula está próximo ao lado do polo negativo de outra, e vice-versa. Diferente dos sólidos, as moléculas polares dos líquidos ligadas por meio das interações dipolo-dipolo são livres para se movimentarem de forma menos organizada uma em relação à outra, como visto na interação de mais de duas moléculas na Figura 6.

De modo geral, a Figura 8 mostra exemplos de compostos que se atraem por interação de dipolo-dipolo permanente, entre duas moléculas, de acordo com polos positivos e negativos (diferença de eletronegatividade) e a representação da interação, das moléculas do ácido clorídrico (HCl) [25].

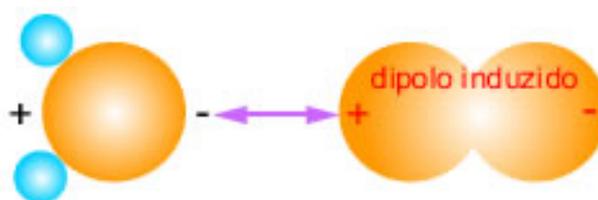
Figura 8. Interação de dipolo-dipolo permanente. (a) Representação geral da interação entre duas moléculas de acordo com os polos positivos e negativos e (b) Representação da interação entre moléculas de HCl.



Fonte: RENDELUCCI, 2014.

A Figura 9 mostra a interação de um componente de natureza polar com outro de natureza apolar. Este tipo de interação ocorre quando as moléculas polares com dipolos permanentes alteram a distribuição da densidade de cargas das moléculas apolares da vizinhança por meio da movimentação de uma polarização induzida e, também, dos dipolos instantâneos formados nas moléculas apolares.

Figura 9. Interação dipolo-dipolo permanente de uma molécula polar e dispersão de *London* de uma molécula apolar.



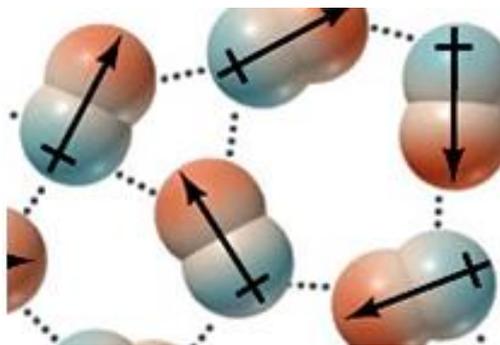
Fonte: RENDELUCCI, 2014.

1.3.3. Ligação secundária de dispersões de *London*

Como não há interação de dipolo-dipolo em moléculas apolares, a interação ocorre por meio de um mecanismo mais simples, a dispersão de *London*. Este tipo de interação origina-se via movimentação dos elétrons de determinada molécula formando um

momento de dipolo instantâneo que influencia a formação de dipolos temporários nas moléculas vizinhas e repulsão dos elétrons, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10. Interação de dispersão de *London*. Formação de dipolos temporários nas moléculas vizinhas pela movimentação dos elétrons das moléculas.



Fonte: Adaptada de RENDELUCCI, 2014.

A Tabela 4 lista a fórmula molecular e o ponto de ebulição (°C) de dez hidrocarbonetos da classe dos alcanos mais simples, os quais interagem por forças de ligação de *London*.

Tabela 4. Lista da fórmula molecular e ponto de ebulição (°C) dos alcanos simples.

Nome	Fórmula molecular	Ponto de ebulição (°C)
Metano	CH ₄	-161
Etanol	C ₂ H ₆	-89
Propano	C ₃ H ₈	-44
Butano	C ₄ H ₁₀	-0,5
Pentano	C ₅ H ₁₂	36
Hexano	C ₆ H ₁₄	68
Heptano	C ₇ H ₁₆	98
Octano	C ₈ H ₁₈	125
Nonano	C ₉ H ₂₀	151
Decano	C ₁₀ H ₂₂	174

Fonte: Adaptado de BROWN, 2005.

De acordo com a Tabela 4 o aumento da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos favorece o aumento da temperatura de ebulição. Isto ocorre devido ao aumento da interação de contato entre si.

1.4. Diagrama de fases

Misturas de líquidos puros em determinadas proporções e condições de temperatura e pressão formam um sistema de fase heterogêneo (duas fases ou mais). Isto ocorre em virtude do sistema heterogêneo ser mais estável do que o sistema homogêneo. A estabilidade e o tempo de miscibilidade de blendas são obtidos por meio destes diagramas de fases. As regiões de fases se diferenciam umas das outras em termos da estrutura e da composição dos componentes nas misturas [26],[27].

Sistema de fases com dois ou três componentes, como será visto neste trabalho, são representados por diagramas triangulares equiláteros (três lados iguais), também conhecidos por diagramas ternários. A composição destes diagramas é indicada por um ponto no interior do triângulo para as misturas ternárias e o comportamento de miscibilidade das misturas binárias através dos lados (arestas).

A *Regra de fases de Gibbs* é útil para determinar o comportamento de fases em relação à variância ou grau de liberdade (F), conforme a Equação 3:

$$F = C - P + 2 \quad (3)$$

onde, C é igual a 3 (três componentes) e P é o número de fases.

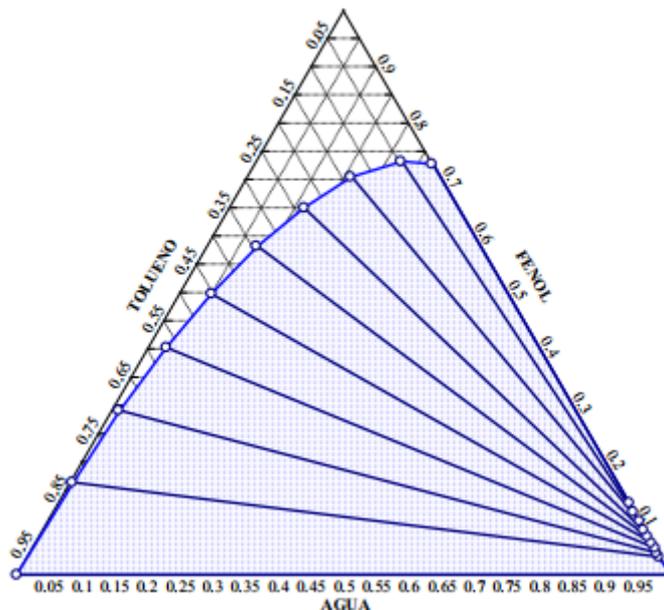
Considerando temperatura, °C, e pressão (atm) constantes, tem-se o grau de liberdade definido pela Equação 4:

$$F = 3 - P \quad (4)$$

Os diagramas ternários permitem determinar a porcentagem dos compostos de forma a obter um sistema totalmente miscível. Como por exemplo, neste trabalho, a concentração de etanol em diesel é limitada devido a sua baixa capacidade de interação com componentes apolares e, conseqüentemente, a adição de biodiesel no sistema melhora a miscibilidade entre as partes, diesel e etanol. [27], [28].

Em geral, os diagramas são descritos por áreas delimitadas pela região miscível (uma fase) e imiscível (mais de uma fase), as quais se separam por uma linha denominada “curva binodal” ou “curva de solubilidade”, conforme mostra a Figura 11.

Figura 11. Demonstração da curva binodal em um diagrama ternário.



Fonte: TREYBAL, 1963.

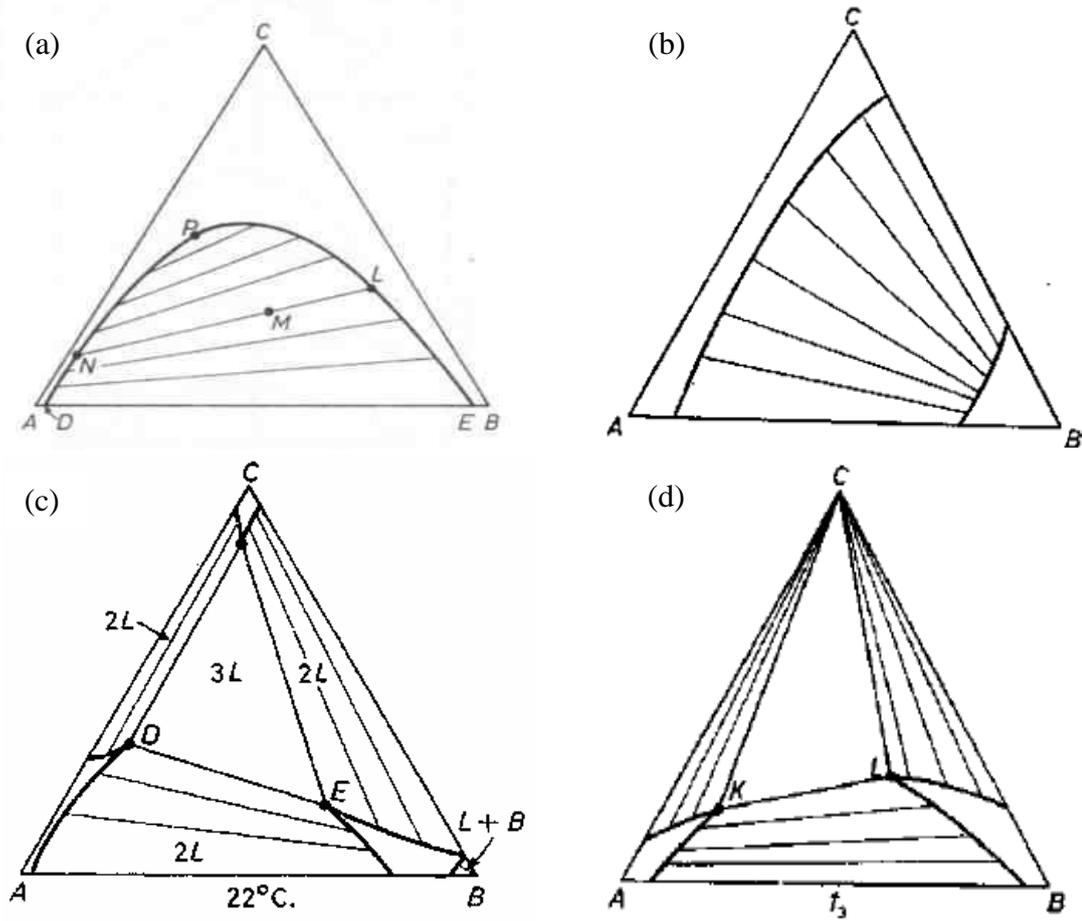
A Tabela 5 lista os quatro tipos de diagramas ternários ilustrados na Figura 12. O diagrama do tipo 1 é comum para misturas líquido-líquido que contém pelo menos um componente com natureza anfifílica. Este tipo de diagrama será abordado no tópico 4.1 (*Diagramas de equilíbrio de fases: diagramas binário e ternário*) para discussão do campo de miscibilidade tratado neste trabalho.

Tabela 5. Classificação e definição dos tipos de diagramas ternários.

Classificação	Característica
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

Fonte: Adaptado de TREYBAL, 1963.

Figura 12. Representação dos tipos de diagramas ternários. (a) Equilíbrio líquido-líquido ternário do Tipo 1, (b) Equilíbrio líquido-líquido ternário do Tipo 2, (c) Equilíbrio líquido-líquido ternário do Tipo 3 e (d) Equilíbrio líquido-líquido ternário do Tipo 4.



Fonte: TREYBAL, 1963.

1.5. Análise térmica

1.5.1. Condutividade térmica

A condutividade térmica é a habilidade dos materiais conduzirem ou não calor. O processo de condução é obtido pela transferência de energia térmica entre sistemas distintos por meio da diferença de temperatura entre ambos. A característica de cada material é dependente da temperatura e pureza da amostra [29]. No estudo de processamento de alimentos, a condutividade térmica é fundamental para controlar o fluxo de calor nos processos industriais, como por exemplo, o congelamento e a secagem [30]. O estudo da condutividade térmica na área de líquidos combustíveis é fundamental para verificar o fluxo de calor adequado nos motores, a fim de não acumular quantidades de calor fixas em determinadas regiões do mesmo. Este mecanismo de condução aumenta a vida útil e melhora o desempenho dos motores.

A condutividade térmica está relacionada à quantidade de calor (ΔQ) transmitida em um intervalo de tempo (Δt) em um determinado comprimento de eletrodo (L), conforme a Equação 5:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \cdot \frac{L}{A} = k\Delta T \quad (5)$$

onde, A é a seção reta de área, k é condutividade térmica e ΔT é a diferença de temperatura analisada.

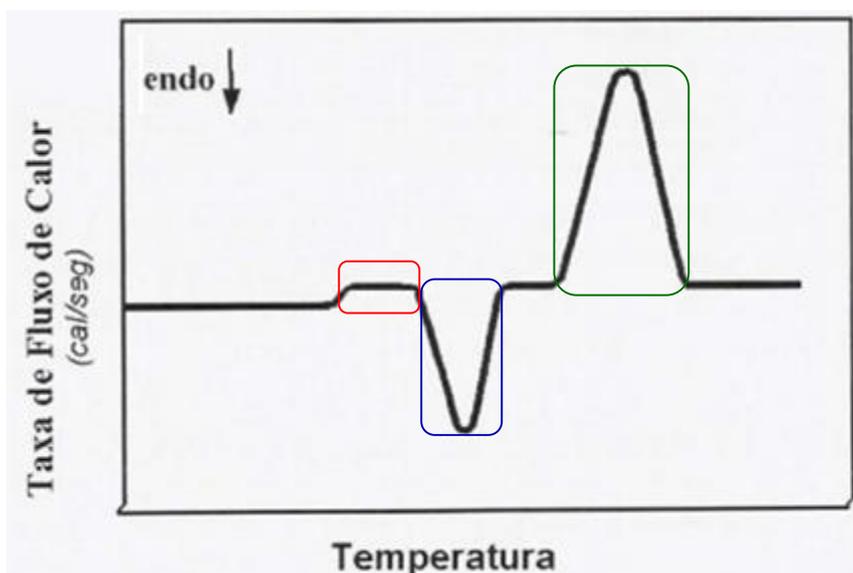
Assim como outros parâmetros físico-químicos, a condutividade térmica em líquidos sofre forte influência de fatores externos e internos, por exemplo, a temperatura, concentração de reagentes, potencial de hidrogênio (pH), quantidade de densidade de cargas, polaridade e tamanho de partícula [31]. Neste trabalho, a concentração de reagentes, quantidade de densidade de cargas e polaridade são abordados como principais fatores que influenciam a condutividade térmica das blendas ternárias biocombustíveis.

1.5.2. Calorimetria exploratória diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica que mede a temperatura e o fluxo de calor relacionado aos fenômenos físico-químicos que são dependentes da temperatura, a qual é determinada por meio de uma taxa programada de temperatura denominada razão de aquecimento ou resfriamento. É possível determinar alterações físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos, respectivamente, absorção e liberação de calor [32], [33], [34].

A típica representação da curva de DSC como mostra a Figura 13, indica uma alteração da linha base destacada em vermelho, pico endotérmico destacado em azul e exotérmico destacado em verde.

Figura 13. Curva típica obtida no DSC. Alteração da linha base, picos endotérmicos e exotérmicos.



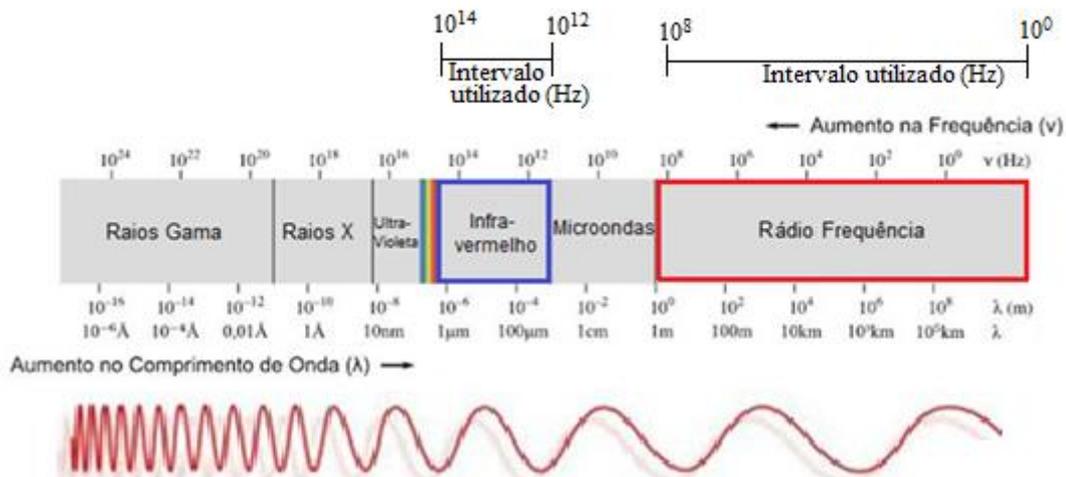
Fonte: MOTHÉ, 2009.

Uma das preocupações do uso de biodiesel como combustível está no uso deste em regiões com temperaturas mais frias. Nestas regiões, as baixas temperaturas promovem o aumento da viscosidade das moléculas de biodiesel, ésteres de cadeia longa saturada, que tendem a formação de pequenos cristais. Estes por sua vez, se unem uns aos outros formando cristais de maior tamanho causando problemas no fluxo até o entupimento de combustível nas tubulações de filtros dos automóveis.

1.6. Espectroscopia

A espectroscopia é a linha de pesquisa que envolve a análise de sistemas químicos e biológicos por meio dos movimentos moleculares. A união de técnicas com faixas de frequências distintas possibilita a precisão das análises e seus objetivos. Como por exemplo, a Figura 14 mostra o espectro de radiação eletromagnética com destaque em dois intervalos: a técnica de infravermelho (IV) compreendida na região de 10^{12} - 10^{14} Hz, em azul, e a técnica de impedância no limite da radio frequência no intervalo de 10^0 - 10^8 Hz, em vermelho, [35],[36],[37].

Figura 14. Espectro de radiação eletromagnética. Região de análise do infravermelho destacada em azul e região de análise de impedância elétrica destacada em vermelho.



Fonte: Adaptado de Admiradores da Física, 2012.

1.6.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

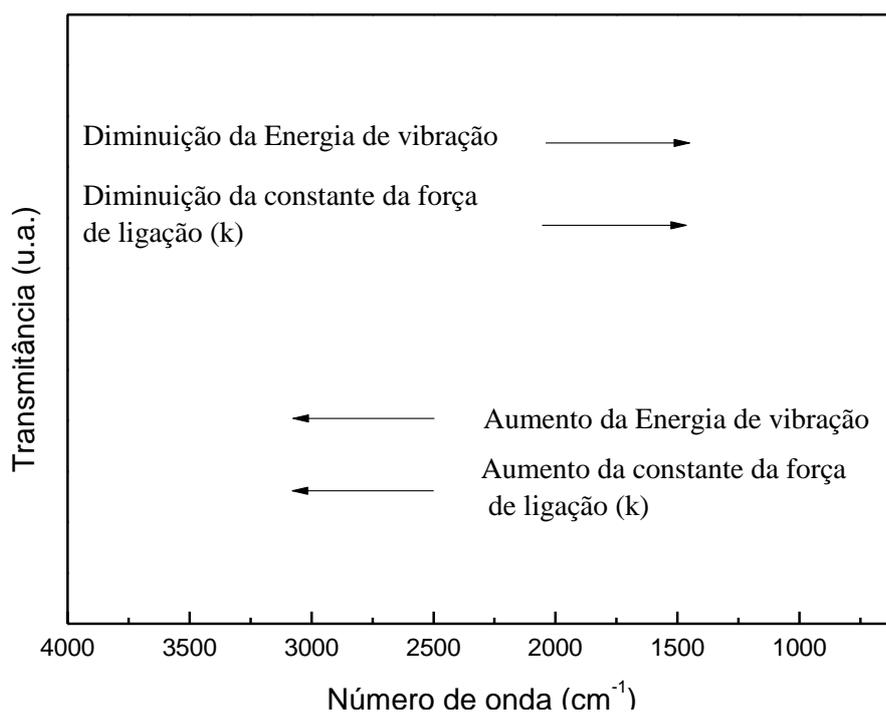
A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho corresponde a uma análise característica dos movimentos nucleares (vibração e rotação) das substâncias pela incidência de um feixe de luz colimado adequado na amostra. Os movimentos nucleares são observados nos espectros quando há variação no momento dipolar da molécula, o qual é definido pela diferença de magnitude de cargas nos átomos e moléculas, assim como, pela distância entre os centros de carga. Deste modo, o campo elétrico gerado pela radiação

incidente interage com as moléculas, nas suas respectivas frequências de vibração, as quais absorvem esta radiação resultando os espectros de infravermelho [38].

A região espectral, compreendida pelo infravermelho, situa-se no intervalo de 12.800 a 10 cm^{-1} [39], a qual se analisa o comportamento de variação do deslocamento de bandas, para menor ou maior número de onda, assim como o cálculo de área [40]. As principais interações a serem discutidas relacionam-se ao comportamento vibracional das bandas atribuídas aos grupos carbonila e hidroxila, situados na região de 1750-1735 cm^{-1} e 3400-3000 cm^{-1} , respectivamente, do biodiesel e do etanol.

A Figura 15 mostra a relação da constante de força de ligação e do movimento associado à energia de vibração em função do número de onda, em cm^{-1} , em um espectro de absorção na região do infravermelho, no intervalo de 4000-500 cm^{-1} . Bandas posicionadas em regiões de maior número de onda indicam maior intensidade da força de ligação e, assim, necessitam de maior energia a ser absorvida para que ocorra a vibração molecular e obtenção de resposta no espectro de infravermelho. Similar à este comportamento, bandas situadas em regiões de menor número de onda, indicam a diminuição da intensidade de ligação entre os átomos e, assim, necessitam de menor energia incidente para que ocorra o movimento vibracional da molécula [41].

Figura 15. Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Relação da variação de energia de vibração e constante de força de ligação (k) em função do número de onda (cm^{-1}).



Fonte: Autoria própria.

A relação da variação de energia de vibração também pode ser abordada por meio da Equação 6, a qual relaciona a frequência do oscilador, constante de força e massa reduzida de moléculas diatômicas via teoria do oscilador harmônico clássico.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

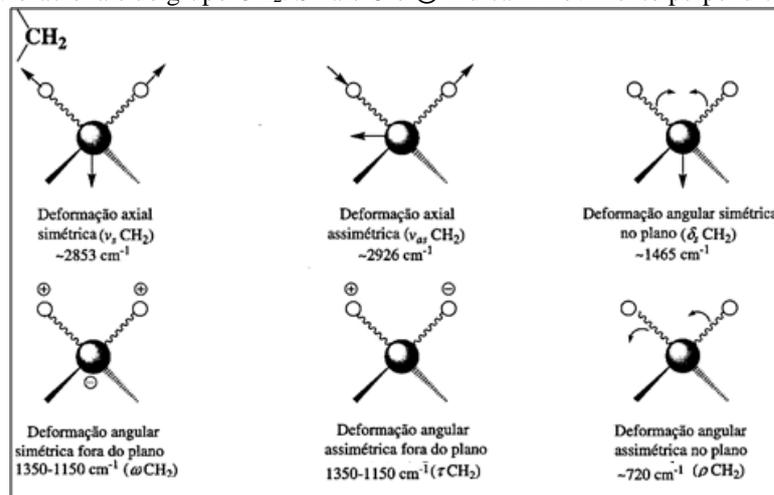
onde ν é a frequência de oscilação, k é a constante de força e μ é a massa reduzida.

A interpretação dos materiais líquidos é realizada pela atribuição média das frequências de vibração e rotação características dos grupos compreendidos na região de 4000-400 cm^{-1} . As bandas podem ser analisadas em modo de absorvância (A) como em modo de transmitância (T), sendo a transmitância a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância conforme a Equação 7:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

Mudanças na interpretação dos espectros de IV decorrem da variação das estruturas químicas, assim como, da movimentação dos átomos, a qual pode ser resultado de rotações e vibrações. No entanto, as energias que envolvem o movimento de rotação são muito semelhantes e, por isso, apenas as vibrações são geralmente consideradas[42], [41]. As vibrações moleculares são classificadas em deformações axiais (*stretching*) e deformações angulares (*bending*), Figura 16, a qual exhibe os modos vibracionais do grupo CH_2 .

Figura 16. Modos vibracionais do grupo CH_2 . Sinais \oplus e \ominus indicam movimento perpendicular ao plano.

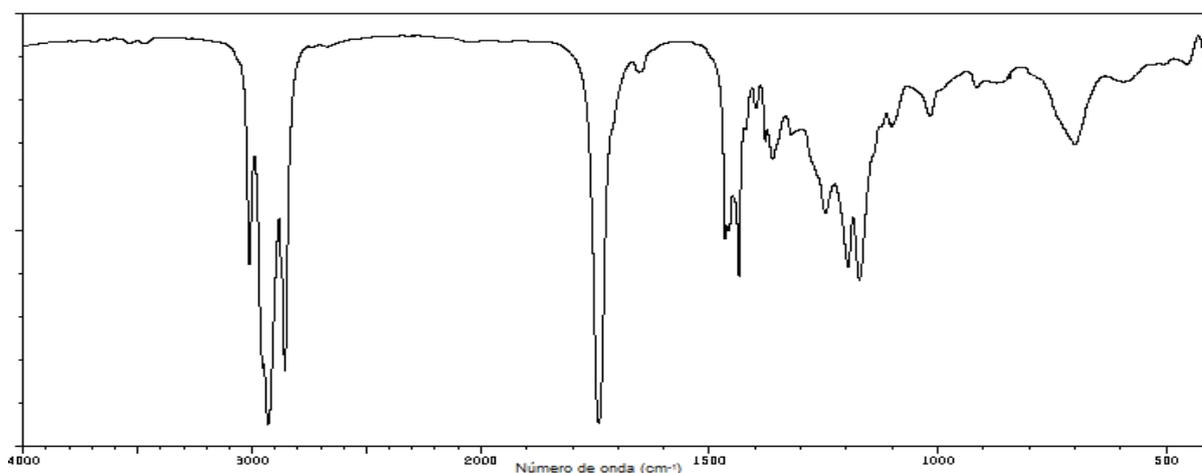


Fonte: Adaptado de SILVERSTEIN, 2007.

1.6.1.1. Espectros característicos do biodiesel, diesel e etanol

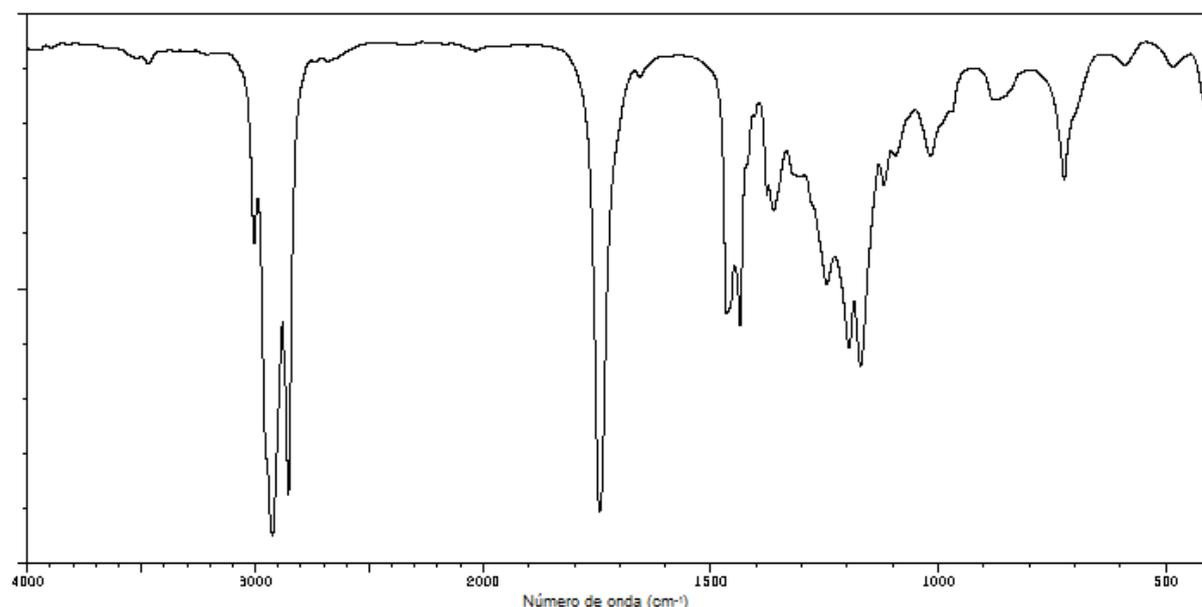
A Figura 17 à Figura 19 mostram os espectros característicos dos componentes majoritários do biodiesel, [43]. A composição dos ésteres, linoletato de metila, oleato de metila e palmitato de metila são referentes à seus respectivos ácidos graxos contidos no óleo de soja para produção de biodiesel: ácido linoléico de 49,7-56,9%; ácido oléico de 17,7-26%; e ácido palmítico de 9,9-12,2% [14].

Figura 17. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do linoletato de metila, de fórmula molecular $C_{19}H_{34}O_2$, modo transmitância.



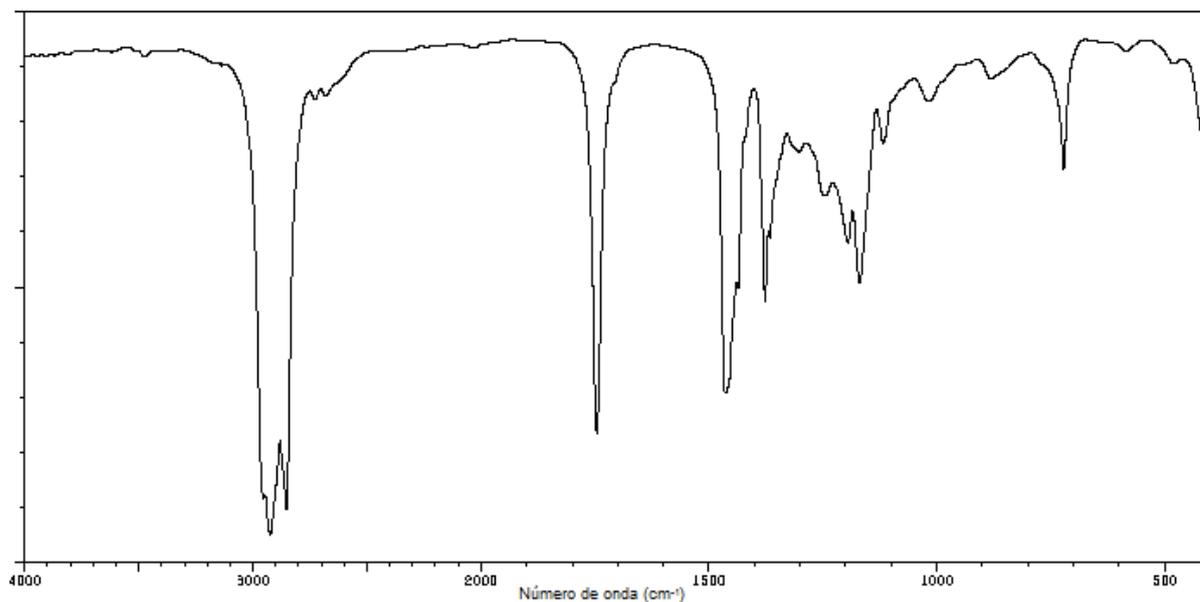
Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS.

Figura 18. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho oleato de metila, de fórmula molecular $C_{19}H_{36}O_2$, modo transmitância.



Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS.

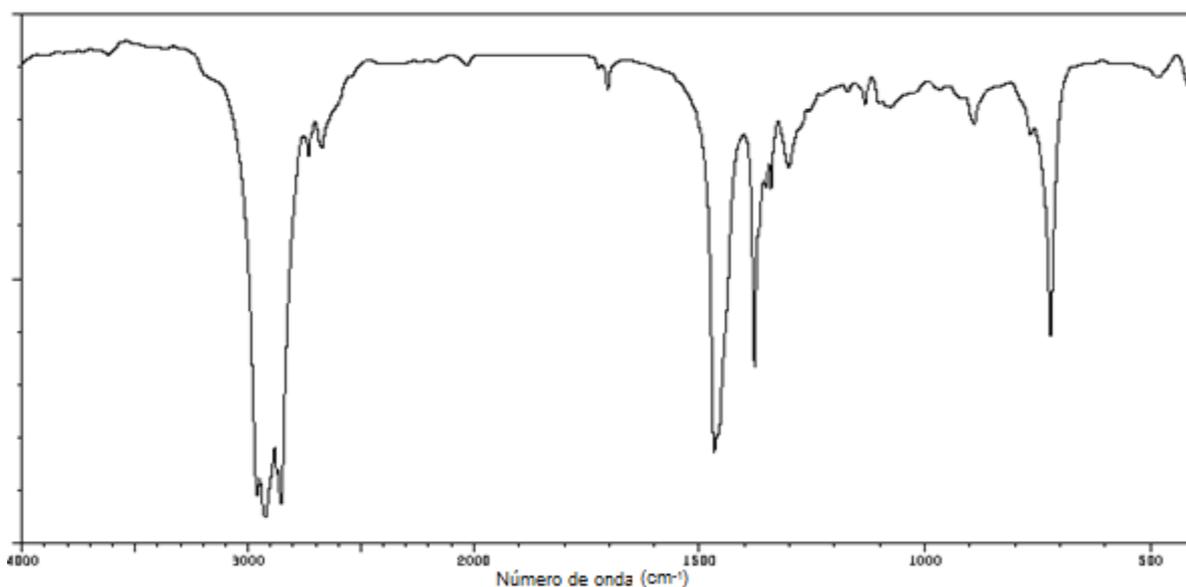
Figura 19. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do palmitato de metila, de fórmula molecular $C_{17}H_{34}O_2$, modo transmitância.



Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS.

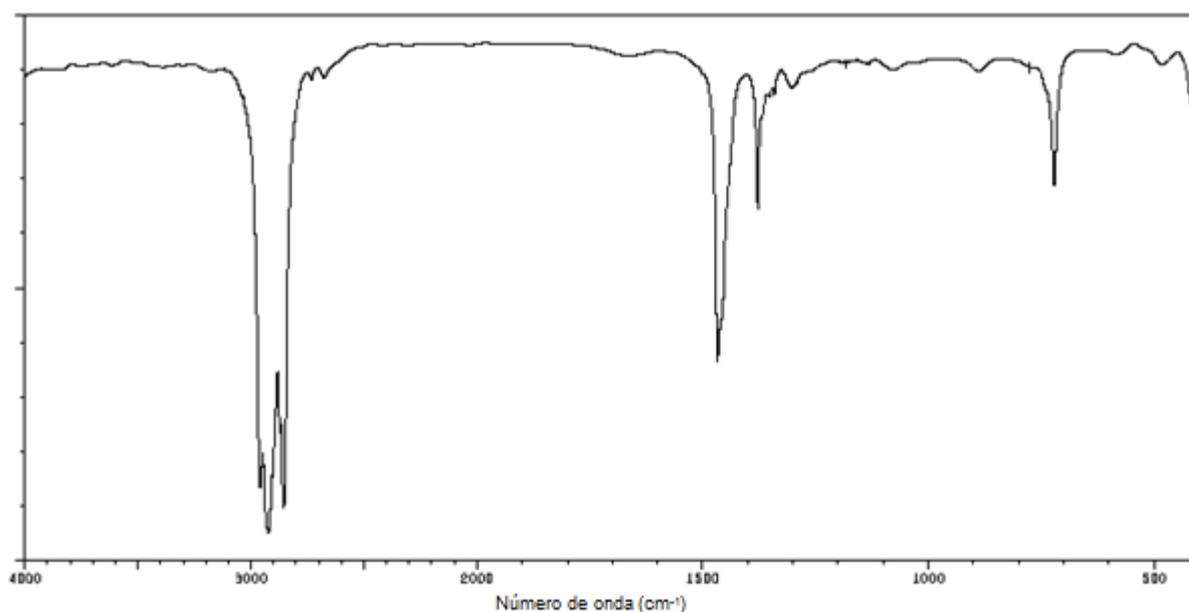
A Figura 20 à Figura 22 mostram os espectros característicos dos componentes majoritários contidos no diesel, reproduzidos do Spectral Database for Organic Compounds SDBS. A composição dos componentes majoritários no diesel é dada por: tridecano de 17,1%; tetradecano de 12,7%; e undecano de 12,3% [44].

Figura 20. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do tridecano, de fórmula molecular $C_{13}H_{28}$, modo transmitância.



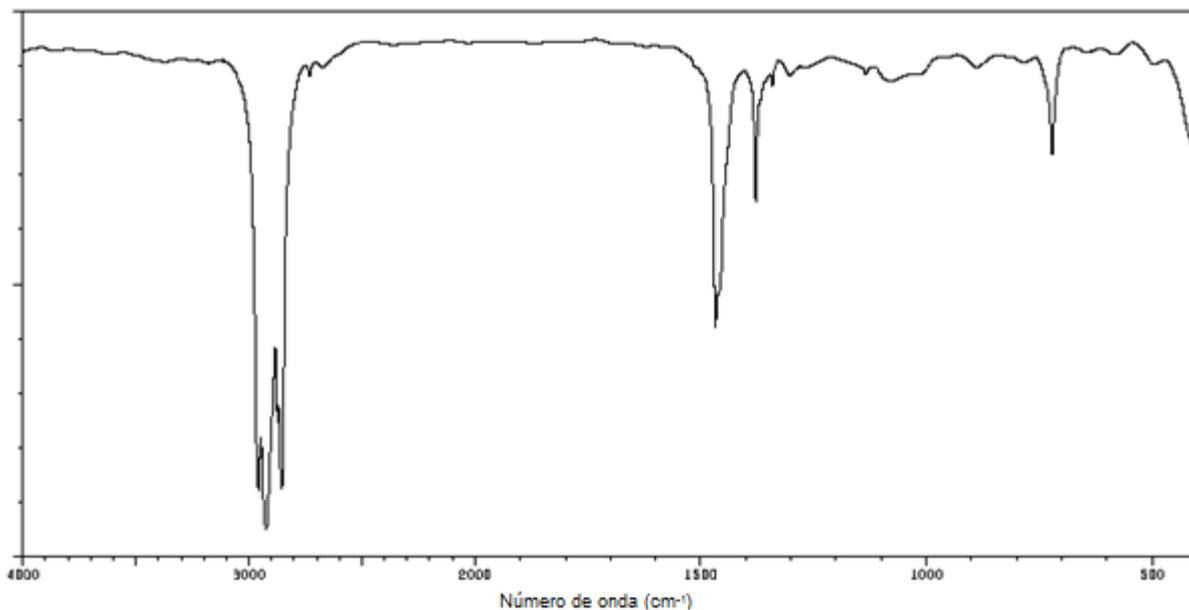
Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS.

Figura 21. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do tetradecano, de fórmula molecular $C_{14}H_{30}$, modo transmitância.



Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS.

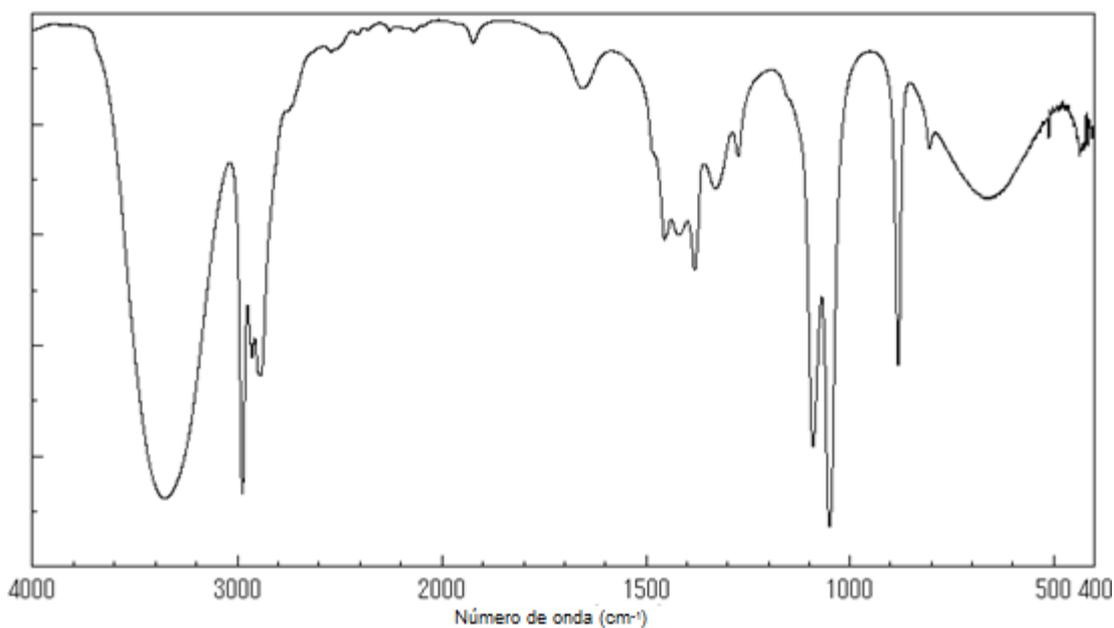
Figura 22. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do undecano, de fórmula molecular $C_{11}H_{24}$, modo transmitância.



Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS.

A Figura 23 mostra o espectro característico do etanol anidro, reproduzido do Spectral Database for Organic Compounds SDBS.

Figura 23. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do etanol anidro, de fórmula molecular C_2H_6O , modo transmitância.



Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS.

1.6.2. Espectroscopia de impedância

A técnica de impedância permite determinar parâmetros elétricos e dielétricos que variam em função da frequência. Estes parâmetros são fundamentais ao entendimento dos mecanismos da dinâmica molecular [45], como o mecanismo de polarização que envolve a natureza da mobilidade de cargas. Impedância elétrica é o termo dado à análise elétrica que se aplica uma tensão elétrica em relação à uma corrente elétrica alternada (AC)[46]. Os parâmetros voltagem e corrente elétrica são obtidos diretamente do equipamento de análise sob variação da frequência, não havendo necessidade de cálculos matemáticas para obtê-los, conforme a Equação 8.

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (8)$$

onde V é a voltagem elétrica e I é a corrente elétrica alternada. Z^* é um número complexo representado pelas coordenadas cartesianas, real e imaginária, de acordo com a Equação 9:

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j\text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (9)$$

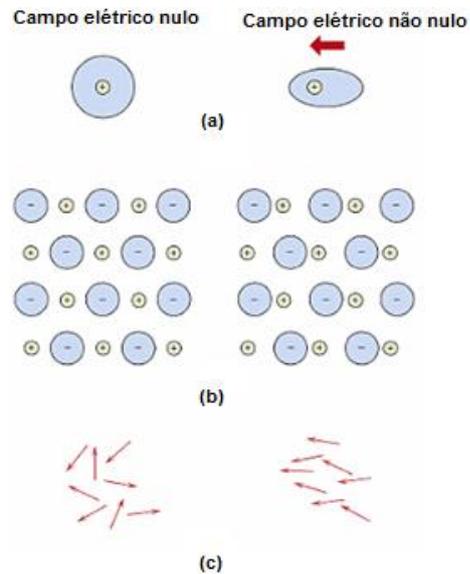
onde, $\text{Re}(Z^*)$ é a parte real, $\text{Im}(Z^*)$ é a parte imaginária da impedância $Z^*(\omega)$ e j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$.

1.6.2.1. Polarizabilidade e Propriedades dielétricas

O alinhamento de forma induzida ou permanente dos momentos de dipolo elétrico das moléculas ou átomos, na presença de um campo elétrico externo (\vec{E}), é denominado polarização. Nos líquidos há os três tipos de mecanismos de polarização. No caso de misturas líquidas o mecanismo predominante depende da composição da mesma.

A Figura 24 mostra os três tipos de polarização molecular na presença de campo elétrico externo: polarização eletrônica, polarização iônica e polarização orientacional ou dipolar [47].

Figura 24. Mecanismos de polarização molecular na presença de um campo elétrico externo. (a) Polarização eletrônica, (b) Polarização iônica e (c) Polarização orientacional ou dipolar.



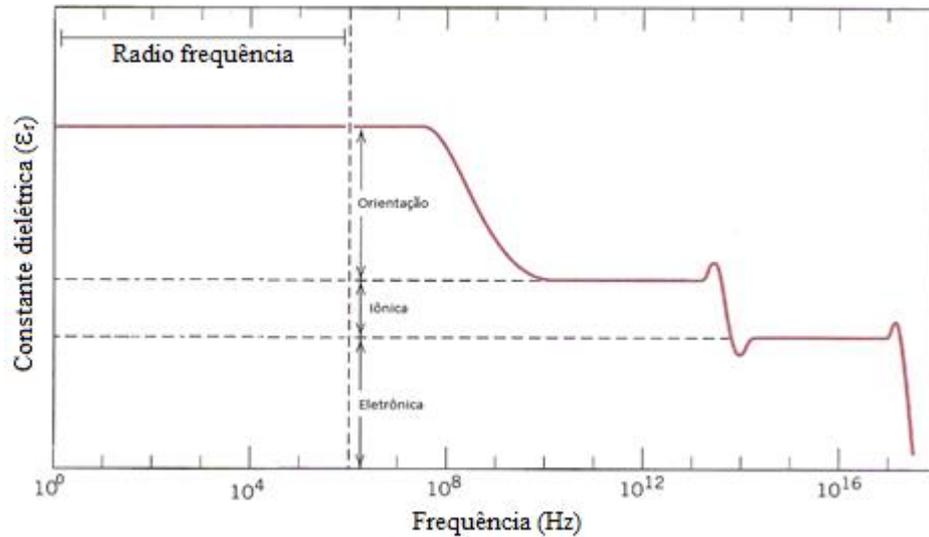
Fonte: ASKELAND, 2003.

- Polarização eletrônica (\vec{P}_E): relaciona-se ao deslocamento do centro de nuvens de elétrons carregados negativamente com relação ao núcleo positivo do átomo;
- Polarização iônica (\vec{P}_I): ocorre apenas em materiais iônicos, havendo o deslocamento de cátions em uma direção e ânions na direção oposta, dando origem a um momento de dipolo;
- Polarização de orientação (\vec{P}_O): resulta da rotação ou orientação do momento de dipolo (alinhamento dos dipolos), densidade de cargas, em direção ao campo elétrico externo aplicado.

Os mecanismos de polarização podem ser determinados por meio de técnicas espectroscópicas, como por exemplo, a espectroscopia de impedância, da qual se extrai o parâmetro de permissividade real, denominado pela constante dielétrica ou permissividade dielétrica (ϵ'). Os valores da ϵ' são obtidos em função da frequência [35].

A Figura 25 mostra a evolução dos tipos de polarização elétrica na presença do campo elétrico externo em função da constante dielétrica. O intervalo de frequência a ser discutido neste trabalho pela técnica de espectroscopia de impedância elétrica situa-se entre 10^0 - 10^7 Hz.

Figura 25. Variação da constante dielétrica em função da frequência na presença de campo elétrico alternado. Evolução dos tipos de polarização em função da constante dielétrica.



Fonte: Adaptado de ASKELAND, 2003

Ao cessar o fenômeno de um específico tipo de polarização ocorre uma queda abrupta da constante dielétrica, tornando-a independente da frequência. No entanto, regiões em que a ϵ' varia com a frequência são denominadas regiões de dispersões. Cada uma dessas regiões é caracterizada pelo mecanismo de polarização predominante do/no material.

A Tabela 6 lista o intervalo de frequência e os tipos de polarização característicos em cada um. A região da radiofrequência pode exibir os três tipos de polarização, no entanto, o fator que irá determinar o tipo de polarização será principalmente a natureza molecular, como por exemplo, a polaridade a qual contribui para a mobilidade de cargas dentro do sistema em análise.

Tabela 6. Tipo de fenômenos de polarização identificado nas frequências específicas

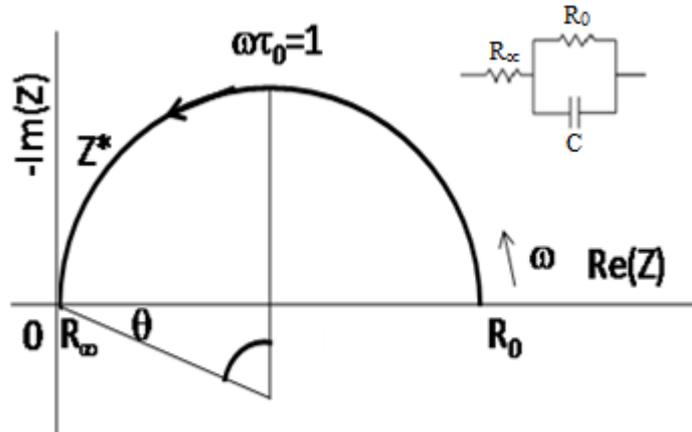
Intervalo de frequência (Hz)	Tipo de polarização
10^4 - 10^8 (UHF-Microondas)	Orientacional, iônica e eletrônica
10^8 - 10^{13} (Microondas-IV)	Iônica e eletrônica
10^{13} - 10^{17} (IV-Ultravioleta)	Eletrônica

Fonte: Adaptado de ASKELAND, 2003.

1.6.2.2 Funções relacionadas à impedância

A impedância é uma grandeza definida por um número complexo do tipo $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$ [48]. O semicírculo de impedância é modelado via circuitos elétricos equivalentes, por meio de ajuste teórico utilizando o *software* EQUIVCRT [49]. Tais circuitos determinam parâmetros como resistência (R) e capacitância (C). A representação deste semicírculo é dada pelo “Diagrama de Nyquist”, $-\text{Im}(Z^*) \times \text{Re}(Z^*)$, o qual é composto por uma resistência (R_∞) associada em série com um circuito R_0C em paralelo, Figura 26.

Figura 26. Diagrama de impedância e circuito elétrico equivalente associado.



Fonte: Adaptado de BELLUCCI, 2009.

Para análise dos dados pode-se trabalhar com duas teorias: teoria de *Cole-Cole* e teoria de *Debye* [50]. Em semicírculos que não há rebaixamento ($\theta=0$), ou seja, material que não exibe distribuição de tempos de relaxação, são descritos pela Equação 10 de acordo com a teoria de *Debye*:

$$Z''(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (10)$$

onde R_0 é a resistência à baixa frequência e R_∞ é a resistência à alta frequência. Considerando materiais em estado líquido, para fins práticos, R_∞ não possui valor significativo devido à oscilação infinita do campo.

Caso o centro do semicírculo não esteja posicionado sobre o eixo das abscissas, (ângulo $\theta \neq 0$) determina-se a impedância e suas componentes de acordo com a Equação 11, pela teoria de *Cole-Cole* [51]:

$$Z'(\omega) = R_{\infty} + \frac{(R_0 - R_{\infty})}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_{\infty} + \frac{(R_0 - R_{\infty})[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \text{sen} \frac{1}{2}\theta\pi]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \text{sen} \frac{1}{2}(\theta\pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_{\infty})(\omega RC)^{1-\theta} \text{cos} \frac{1}{2}\theta\pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \text{sen} \frac{1}{2}(\theta\pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (11)$$

onde θ é o ângulo de descentralização do semicírculo.

A partir dos semicírculos obtidos pela espectroscopia de impedância obtêm-se os parâmetros físicos relacionados à técnica, como por exemplo, a resistência elétrica (R), capacitância elétrica (C) e frequência de relaxação elétrica (f_0). Estes parâmetros são descritos de acordo com suas respectivas equações:

- Frequência de relaxação (f_0): refere-se ao ponto máximo obtido pelo semicírculo de impedância;

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (12)$$

onde ω_0 representa a frequência angular de relaxação característica do material e τ representa o tempo de relaxação do sistema. O tempo de relaxação é representado na Equação 13:

$$\tau = RC \quad (13)$$

onde R é a resistência e C a capacitância da amostra

A frequência angular de relaxação é obtida pela Equação 14:

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \quad (14)$$

onde f_0 representa a frequência linear característica da relaxação do material.

Rearranjando as três últimas equações tem-se a Equação 15 em função da frequência linear, baseada na frequência de relaxação elétrica do material.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad (15)$$

Os parâmetros teóricos para ajuste da curva teórica são dados de acordo com a Equação 16, [52],[53]:

$$C_i = R_i^{(1-n_i/n_i)} \cdot Y_{oi}^{(1/n_i)} \quad (16)$$

onde os parâmetros, R_i é a resistência, Y_{oi} representa o parâmetro Q. Este representa a capacitância não-ideal atribuído à distribuição de tempos de relaxação de origem da descentralização do semicírculo. O parâmetro n_i está relacionado ao ângulo de depressão ou rebaixamento do semicírculo. Todos os parâmetros são extraídos pelo ajuste teórico via EQUIVCRT para obtenção de C_i , sendo que n_i e τ obtidos conforme as Equações 17-18:

$$\theta = 1-n \quad (17)$$

$$n = 1-\theta \quad (18)$$

A partir da impedância elétrica obtêm-se termos associados, como por exemplo, a permissividade dielétrica, conforme descreve a Equação 19:

$$\varepsilon^*(\omega) = [M^*(\varepsilon)]^{-1} = \frac{1}{j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \quad (19)$$

onde Λ é o fator geométrico da célula de medida e $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12}$ F/m é a permissividade elétrica no vácuo.

Similar aos cálculos de impedância elétrica, a permissividade elétrica baseia-se nas teorias de *Cole-Cole* e de *Debye*. Semicírculos que não exibem rebaixamento ($\theta=0$), centro do semicírculo coincidindo com o eixo das abscissas, são descritos pela Equação 20, de acordo com a teoria de *Debye*.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega RC)^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (20)$$

Diagramas de permissividade em que o centro do semicírculo não se encontra no eixo das abscissas são tratados de acordo com a teoria de *Cole-Cole*, Equação 21.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \text{sen} \frac{1}{2}\theta\pi]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \text{sen} \frac{1}{2}(\alpha\pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})(\omega RC)^{1-\theta} \text{cos} \frac{1}{2}\theta\pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \text{sen} \frac{1}{2}(\theta\pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (21)$$

1.7. Propriedade de excesso

A propriedade de excesso é descrita pela diferença de uma grandeza observada na solução em estado real e pela mesma solução em estado ideal, de acordo com a Lei de Raoult, conforme a Equação 22.

$$M^E = M^{exp} - \sum_{i=1}^{i=3} x_i M_i \quad (22)$$

onde M^{exp} é a propriedade da mistura nas condições experimentais e M_i é o mesmo parâmetro nas condições ideais, sendo x_i a fração de cada componente na mistura. Considera-se, em uma mistura de três componentes, a somatória das frações $x_1+x_2+x_3$ igual a 1.

As grandezas de excesso são expressas por meio das propriedades termodinâmicas das soluções as quais fogem ao comportamento ideal. A mistura de líquidos consiste na obtenção de propriedades termodinâmicas que fogem à idealidade das misturas regulares (reais). As grandezas de excesso permitem observar o grau de afastamento da solução a ser analisada em relação à idealidade da mesma. Como por exemplo, o volume de excesso negativo é indício de que os rearranjos moleculares se dão de forma mais compactada e organizada. O contrário ocorre com valores de volume de excesso positivo. Estes se referem ao enfraquecimento das ligações intermoleculares entre os componentes de blenda de uma mistura pelo afastamento das ligações [54].

Assim, as propriedades de excesso evoluem da seguinte maneira:

$$M^E=0 \Rightarrow M^{exp} = \sum_{i=1}^{i=3} x_i M_i;$$

$$M^E>0 \Rightarrow M^{exp} > \sum_{i=1}^{i=3} x_i M_i;$$

$$M^E<0 \Rightarrow M^{exp} < \sum_{i=1}^{i=3} x_i M_i.$$

Os parâmetros de propriedades de excesso deste trabalho: densidade (ρ^E), volume (V^E), resistividade elétrica (ρ^E), capacitância elétrica (C^E) e frequência de relaxação (f_0^E), descrevem, qualitativamente, a intensidade das interações moleculares nas blendas

biocombustíveis. Este fenômeno é avaliado com base no aumento ou não dos valores positivos e negativos de cada parâmetro. Outro fenômeno importante das propriedades de excesso é a formação de *clusters* moleculares pelo efeito hidrofílico-lipofílico do biodiesel, assim como, a variação do espaço vazio entre os *clusters* [55].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivos gerais identificar e analisar as propriedades de excesso, caracterizar e qualificar as interações intermoleculares em misturas ternárias. Estas são compostas de biodiesel, diesel e etanol. É de interesse também, estudar a formação e organização dos *clusters* moleculares. E por fim, compreender o tipo de polarização, na aplicação de corrente elétrica alternada, em vista do tipo de carga existente nas blendas ternárias.

2.2. Objetivos Específicos

- Obter o campo de miscibilidade das amostras ternárias pelo diagrama ternário de miscibilidade;
- Determinar a densidade e condutividade térmica dos componentes de blenda e das misturas ternárias;
- Realizar o estudo do deslocamento e deconvolução de algumas bandas por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho;
- Realizar as medidas elétricas e dielétricas por meio da técnica de espectroscopia de impedância, e obter parâmetros teóricos importantes pelo ajuste de curvas utilizando o programa de Circuitos Elétricos Equivalentes (EQUIVCRT);
- Determinar fenômenos de cristalização do sistema ternário biodiesel- diesel-etanol pela técnica de calorimetria exploratória diferencial, em sistema de resfriamento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais específicos

Seguem abaixo os reagentes específicos a serem utilizados:

- Diesel doado pela distribuidora *Petrobras* - (sem porcentagem de biodiesel exigida por lei);
- Biodiesel de soja doado pela empresa *Small*;
- Álcool etílico anidro da empresa *Cinética*.

Seguem abaixo os equipamentos específicos a serem utilizados:

- Espectrofotômetro de Infravermelho da marca *Digilab*, modelo Excalibur FTS 3100 HE séries FTIR;
- Analisador de impedância da marca Novocontrol, modelo α -analyser;
- Analisador de calorimetria exploratória diferencial, DSC modelo 204 – Phoenix/ Netzsch;
- Analisador de condutividade térmica, *KD2 PRO DECAGON*;
- Picnômetro manual.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação das blendas binárias e ternárias

As misturas foram preparadas utilizando pipeta graduada sorológica. O volume total de cada amostra é de 10 ml. Foi analisado o comportamento de fases das misturas binárias do tipo: diesel-etanol, biodiesel-etanol e biodiesel-diesel. Na sequência, prepararam-se as misturas ternárias biocombustíveis do sistema biodiesel-diesel-etanol. A miscibilidade das misturas foi verificada após agitação mecânica, mantendo as mesmas em repouso até atingir o tempo de estabilidade verificado por inspeção visual. Os caracteres miscível e imiscível são listados na Tabela 7 e Tabela 8, mencionados por “M” e “I” respectivamente. Cada sistema binário gerou 9 amostras, totalizando 27, e o ternário totalizou 36 amostras.

Tabela 7. Listagem das blendas binárias e seus respectivos caracteres miscível (M) e imiscível* (I).

Amostra	Aspecto	Amostra	Aspecto	Amostra	Miscibilidade
1-B₉₀D₁₀	M	10-B₉₀E₁₀	M	19-D₉₀E₁₀	I
2-B₈₀D₂₀	M	11-B₈₀E₂₀	M	20-D₈₀E₂₀	I
3-B₇₀D₃₀	M	12-B₇₀E₃₀	M	21-D₇₀E₃₀	I
4-B₆₀D₄₀	M	13-B₆₀E₄₀	M	22-D₆₀E₄₀	I
5-B₅₀D₅₀	M	14-B₅₀E₅₀	M	23-D₅₀E₅₀	I
6-B₄₀D₆₀	M	15-B₄₀E₆₀	M	24-D₄₀E₆₀	I
7-B₃₀D₇₀	M	16-B₃₀E₇₀	M	25-D₃₀E₇₀	I
8-B₂₀D₈₀	M	17-B₂₀E₈₀	M	26-D₂₀E₈₀	I
9-B₁₀D₉₀	M	18-B₁₀E₉₀	M	27-D₁₀E₉₀	M

* *Imiscível: imiscibilidade das blendas binárias, DE, foi observada para verificar a atuação surfactante do biodiesel nas blendas ternárias, BDE.*

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8. Listagem das blendas ternárias e seus respectivos caracteres miscível (M) e imiscível (I).

Amostra	Aspecto	Amostra	Miscibilidade
1-B₈₀D₁₀E₁₀	M	19-B₃₀D₃₀E₄₀	M
2-B₇₀D₁₀E₂₀	M	20-B₃₀D₂₀E₅₀	M
3-B₇₀D₂₀E₁₀	M	21-B₃₀D₁₀E₆₀	M
4-B₆₀D₃₀E₁₀	M	22-B₂₀D₇₀E₁₀	M
5-B₆₀D₂₀E₂₀	M	23-B₂₀D₆₀E₂₀	M
6-B₆₀D₁₀E₃₀	M	24-B₂₀D₅₀E₃₀	M
7-B₅₀D₄₀E₁₀	M	25-B₂₀D₄₀E₄₀	M
8-B₅₀D₃₀E₂₀	M	26-B₂₀D₃₀E₅₀	M
9-B₅₀D₂₀E₃₀	M	27-B₂₀D₂₀E₆₀	M
10-B₅₀D₁₀E₄₀	M	28-B₂₀D₁₀E₇₀	M
11-B₄₀D₅₀E₁₀	M	29-B₁₀D₈₀E₁₀	M
12-B₄₀D₄₀E₂₀	M	30-B₁₀D₇₀E₂₀	M
13-B₄₀D₃₀E₃₀	M	31-B₁₀D₆₀E₃₀	M
14-B₄₀D₂₀E₄₀	M	32-B₁₀D₅₀E₄₀	M
15-B₄₀D₁₀E₅₀	M	33-B₁₀D₄₀E₅₀	M
16-B₃₀D₆₀E₁₀	M	34-B₁₀D₃₀E₆₀	M
17-B₃₀D₅₀E₂₀	M	35-B₁₀D₂₀E₇₀	M
18-B₃₀D₄₀E₃₀	M	36-B₁₀D₁₀E₈₀	M

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 9 lista a fração da porcentagem em volume de cada componente de blenda, biodiesel, diesel e etanol, nas misturas ternárias biocombustíveis.

Tabela 9. Fração da porcentagem em volume de cada componente de blenda, biodiesel, diesel e etanol, nas blendas ternárias biocombustíveis.

Amostra	Biodiesel (%v/v)	Diesel (%v/v)	Etanol (%v/v)	Amostra	Biodiesel (%v/v)	Diesel (%v/v)	Etanol (%v/v)
B₈₀D₁₀E₁₀	80	10	10	B₃₀D₃₀E₄₀	30	30	40
B₇₀D₁₀E₂₀	70	10	20	B₃₀D₂₀E₅₀	30	20	50
B₇₀D₂₀E₁₀	70	20	10	B₃₀D₁₀E₆₀	30	10	60
B₆₀D₃₀E₁₀	60	30	10	B₂₀D₇₀E₁₀	20	70	10
B₆₀D₂₀E₂₀	60	20	20	B₂₀D₆₀E₂₀	20	60	20
B₆₀D₁₀E₃₀	60	10	30	B₂₀D₅₀E₃₀	20	50	30
B₅₀D₄₀E₁₀	50	40	10	B₂₀D₄₀E₄₀	20	40	40
B₅₀D₃₀E₂₀	50	30	20	B₂₀D₃₀E₅₀	20	30	50
B₅₀D₂₀E₃₀	50	20	30	B₂₀D₂₀E₆₀	20	20	60
B₅₀D₁₀E₄₀	50	10	40	B₂₀D₁₀E₇₀	20	10	70
B₄₀D₅₀E₁₀	40	50	10	B₁₀D₈₀E₁₀	10	80	10
B₄₀D₄₀E₂₀	40	40	20	B₁₀D₇₀E₂₀	10	70	20
B₄₀D₃₀E₃₀	40	30	30	B₁₀D₆₀E₃₀	10	60	30
B₄₀D₂₀E₄₀	40	20	40	B₁₀D₅₀E₄₀	10	50	40
B₄₀D₁₀E₅₀	40	10	50	B₁₀D₄₀E₅₀	10	40	50
B₃₀D₆₀E₁₀	30	60	10	B₁₀D₃₀E₆₀	10	30	60
B₃₀D₅₀E₂₀	30	50	20	B₁₀D₂₀E₇₀	10	20	70
B₃₀D₄₀E₃₀	30	40	30	B₁₀D₁₀E₈₀	10	10	80

Fonte: Autoria própria.

3.2.2. Determinação da massa específica das misturas

3.2.2.1. Picnometria: determinação da densidade experimental e teórica

A densidade das blendas, do sistema ternário, foi realizada por meio da técnica de picnometria. Utilizou vidraria específica com capacidade para 5 mL, contendo um balão com tampa e termômetro acoplado, ambos de vidro. No balão há uma saída lateral com pequena abertura que libera o excesso de líquido para ajuste do volume. A temperatura de trabalho foi monitorada à 20°C. Esta técnica é convencional e precisa. Os valores experimentais são obtidos conforme a Equação 23.

$$\rho_m = \frac{\sum M_T}{V_T} \quad (23)$$

onde, ρ_m é a densidade (g/mL) da blenda ternária, M_T e V_T é a soma da massa (g) e volume (mL) totais dos três componentes da mistura.

A densidade teórica foi tratada via “Regra das Misturas de Kay” [56],[57] relacionando todos componentes da mistura a partir da Equação 24:

$$\rho_M = \sum X_i \rho_i \quad (24)$$

onde, ρ_M é a densidade da mistura (g/mL), X_i e ρ_i são a fração em volume (mL) e a densidade (g/mL), respectivamente, de cada componente da mistura.

3.2.3. Determinação das propriedades térmicas

3.2.3.1. Condutividade térmica

As medidas foram realizadas pelo analisador das propriedades térmicas *KD2 PRO* DECAGON DEVICES [58], Figura 27, com precisão de $\pm 0,01$ W/mK. Esta técnica obedece a Aplicação de Direção do Conselho 89/336/CEE, a qual segue conformidade das normas EN55022/1987 e EN500082-1/1991.

Figura 27. Analisador de condutividade térmica. KD2 Pro Decagon.



Fonte: Adaptado de Decagon Devices.

O equipamento possui três tipos de sondas denominadas “agulhas”: a *TR-1*, com uma agulha de 10 cm de comprimento, adequada para ensaios de solo, concreto e outros materiais sólidos granulados, a *SH-1*, com duas agulhas de 3 cm de comprimento cada, para ensaios de materiais sólidos e granulares e, por fim a *KS-1*, com apenas uma agulha de 6 cm de comprimento, para ensaios de amostras líquidas. Esta última é utilizada nas medidas de deste trabalho [58]. O tempo de medida da *KS-1* é de 1 minuto, sendo dividido em dois tempos, cada um com 30 segundos: aquecimento e arrefecimento. Assim, a condutividade térmica pode ser obtida a partir da Equação 25.

$$k = \frac{q}{4\pi m} \quad (25)$$

onde q é o calor dissipado por unidade de comprimento e m é o coeficiente linear médio a partir da obtenção da reta dada pela variação dos tempos de temperatura em relação ao $\ln(t)$.

O funcionamento da sonda KD2 baseia-se no método do fio quente [59], na qual os valores de k (condutividade térmica) são obtidos através da Equação 26.

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \left(\frac{d^2T}{dr^2} + r^{-1} \frac{dT}{dr} \right) \quad (26)$$

onde, T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), t é o tempo (s), α é a difusividade térmica (m^2s^{-1}) e r é distância (m).

A solução para a Equação 26 é mostrada na Equação 27 e permite calcular o parâmetro condutividade térmica (k) [30].

$$T - T_0 = \left(\frac{q}{4\pi k} \right) E_i \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) \quad (27)$$

onde q é a quantidade de calor produzida por unidade de tempo (W), k é a condutividade térmica medida ($\text{W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e E_i é função exponencial integral, dada pela Equação 28:

$$-E_i(-a) = \int_a^{\infty} \frac{1}{u} \exp(u-1) du = -\gamma - \ln \left(\frac{r^2}{4\alpha t} \right) + \frac{r^2}{4\alpha t} - \left(\frac{r^2}{8\alpha t} \right)^2 + \dots \quad (28)$$

onde $a = \frac{r^2}{4\alpha t}$ e γ é uma constante igual a (0,5772...).

Considerando-se altos valores de t , podem-se ignorar os termos de ordem mais elevada, o que simplifica o cálculo para a Equação 29, que relaciona condutividade térmica e o deslocamento térmico ($T-T_0$).

$$-T_0 \equiv \frac{q}{4\pi k} \left[\ln(t) - \gamma - \ln \left(\frac{r^2}{4\alpha} \right) \right] \quad (29)$$

3.2.3.2. Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A aplicação da análise de DSC é fundamental para verificar as variações da temperatura nas blendas biocombustíveis em relação a picos específicos nos componentes de blenda. Será de grande valia observar o abaixamento da temperatura dos picos das misturas em comparação aos componentes de blenda e observar os fenômenos de cristalização no sistema de resfriamento. Este procedimento será abordado devido à utilização de biodiesel como um dos componentes, o qual é muito conhecido pela facilidade de cristalização em regiões com temperaturas mais frias.

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas pelo equipamento DSC modelo 204 – Phoenix/ Netzsch, Figura 28, em sistema de resfriamento com intervalo de temperatura de 25 à -80°C. Utilizou-se atmosfera de nitrogênio (N₂) como gás inerte, com razão de 10°C/min. Um cadinho de alumínio com tampa furada no centro foi necessário para efetuar a amostragem. O furo na tampa evita processos de pressão durante as medidas. A quantidade média das amostras, em massa, foi de 5 mg.

Figura 28. Equipamento utilizado nas análises de calorimetria exploratória diferencial. DSC modelo 204 – Phoenix/ Netzsch.



Fonte: Cedida pelo Laboratório de Análises Térmicas.

3.2.4. Métodos de caracterização por espectroscopia

3.2.4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho é adequada para investigação das ligações químicas nas moléculas dos diversos materiais, inclusive os líquidos. Este procedimento permite a determinação direta dos dados sem a necessidade de um pré-tratamento da amostra.

A Figura 29 mostra a célula de medida para amostra em estado líquido. O equipamento da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR foi utilizado para as medidas com intervalo entre 4000 e 500 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e 100 varreduras.

Figura 29. Parte do equipamento da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR. Célula para medidas de amostras em estado líquido.



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais - LaCCeF.

3.2.4.1.1. Deconvolução de bandas

A análise de deconvolução é realizada mediante o uso do software PeakFit® [60], a qual examina bandas ocultas em todo intervalo de análise, no modo de absorbância, e faz a separação de bandas não definidas (ou sobrepostas) nos espectros obtidos anteriormente pelo

espectro de transmitância [61], [62]. Durante o procedimento de deconvolução, o programa faz uso de um ajuste de dados usando funções de Gauss, as quais ajustam as bandas em deconvolução com as bandas originais do espectro [63]. Por meio desta técnica, será abordado, em específico, o deslocamento de bandas, o qual está associado à existência de interação molecular. Isto ocorre devido à mudança de posição das bandas, dos espectros das blendas, em relação aos dos componentes de blendas.

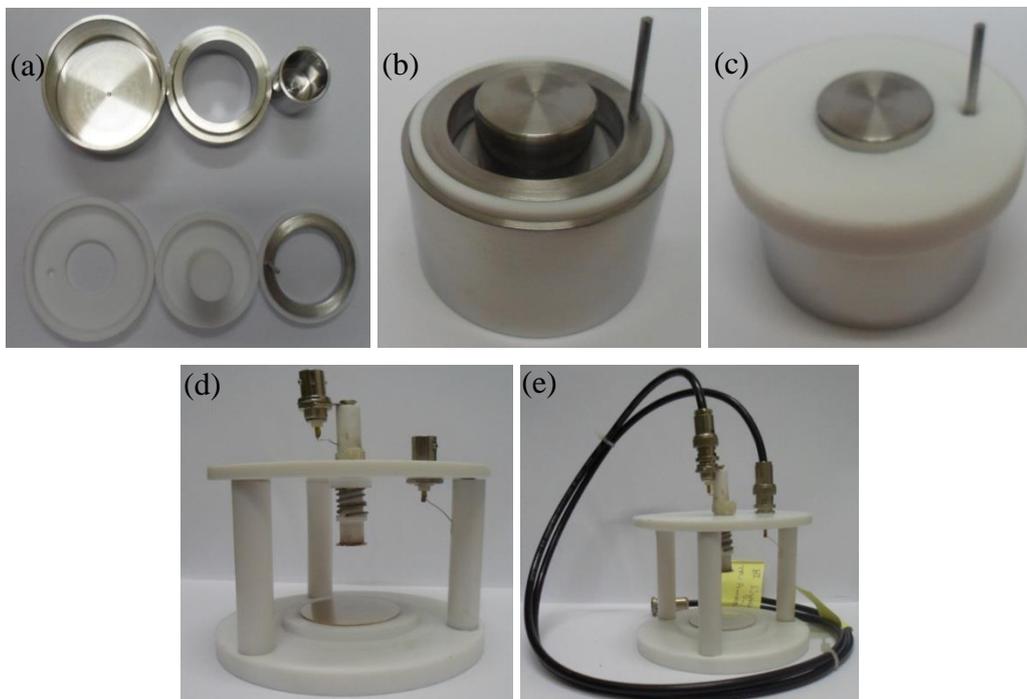
3.2.4.2. Espectroscopia de impedância: caracterização elétrica e dielétrica

3.2.4.2.1. Célula de caracterização de fluídos combustíveis

O conjunto de componentes da célula e suporte utilizado para caracterização elétrica e dielétrica dos fluídos combustíveis possui geometria cilíndrica tipo capacitor coaxial com 4 partes de inox e 4 de teflon, conforme mostra a Figura 30:

- Parte em inox: armadura no formato de um copo, o anel interno, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento;
- Parte em teflon: base para o eletrodo interno e a tampa da célula além de 2 anéis de isolamento acoplados ao anel interno e ao anel de guarda.

Figura 30. Conjunto de componentes da célula e suporte utilizado para caracterização elétrica e dielétrica dos fluídos combustíveis. (a) Cúpula, eletrodo externo e interno e eletrodo de guarda ,tampa, base e anel isolante; (b) célula aberta; (c) célula fechada; (d) Suporte e (e) Suporte com conexão de cabos.



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais - LaCCeF.

3.2.4.2.2. Cálculo do fator geométrico

O fator geométrico (Λ) que caracteriza a célula de medida de impedância dos fluídos combustíveis é determinado pela Equação 30 [50]:

$$\Lambda = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (30)$$

onde R_i é o raio da armadura cilíndrica interna, R_E é o raio da armadura cilíndrica externa e L representa o comprimento das armaduras da célula de caracterização. O espaçamento entre os eletrodos é de 5 mm, com fator geométrico de $\Lambda=0,3100$ m. As frequências de medida foram realizadas entre 1mHz a 3MHz para amostras menos polares e, 1Hz a 3MHz para amostras mais polares (teor de etanol $\geq 30\%$ (v/v)) com um potencial de 500 mV entre as armaduras da célula.

3.2.5. Determinação das propriedades de excesso

3.2.5.1. Densidade de excesso

A densidade de excesso das blendas ternárias está relacionada ao arranjo intermolecular existente entre os componentes de blenda. Neste ensaio os valores de densidade de excesso foram obtidos pela Equação 31, de acordo com a Equação 22, por relação da densidade da mistura, fração em volume e densidade de cada componente de blenda.

$$\rho^E = \rho^{exp} - \sum X_i \rho_i \quad (31)$$

onde ρ^E é a densidade de excesso (g/mL) na mistura, ρ^{exp} é a densidade experimental da mistura (g/mL), X_i e ρ_i são a fração em volume e a densidade, respectivamente, de cada componente de blenda.

3.2.5.2. Volume de excesso

O volume de excesso é definido pela existência de interação (atração/repulsão) entre as moléculas pelo processo de diminuição ou aumento da distância entre as mesmas, considerando a massa de uma dada amostra constante, Equação 32, de acordo com a Equação 22. Assim, o volume de excesso complementa a compreensão do parâmetro densidade de excesso.

$$V^E = V^{exp} - V^T \quad (32)$$

onde, V^{exp} é o volume experimental e V^T é volume teórico da mistura, $\sum_{i=1}^{i=n} X_i V_i$.

A fim de relacionar maior ou menor número de moléculas para o mesmo volume [64],[65], tem-se a Equação 33, a qual descreve o parâmetro de volume de excesso para três componentes:

$$V^E = \rho^{-1} \left(\sum_{i=1}^{i=3} x_i M_i \right) - \sum_{i=1}^{i=3} x_i M_i \rho_i^{-1} \quad (33)$$

onde, X_i é a fração do componente i na mistura, M_i é o peso molecular, ρ é a densidade da mistura obtida experimentalmente e ρ_i^{-1} é a densidade do componente de blenda i .

A Equação 34 relaciona os parâmetros densidade e volume de excesso:

$$\rho^E = \rho^{exp} - \rho^T \quad (34)$$

$$\rho^E = \frac{M^{exp}}{V^{exp}} - \frac{M^{exp}}{V^T} \quad (35)$$

Sendo a somatória das frações de biodiesel (B), diesel (D) e etanol (E), em porcentagem, equivalente a 1, tem-se:

$$x_B + x_D + x_E = 1 \quad (36)$$

$$M_B + M_D + M_E = 1 \quad (37)$$

$$M^{exp} = 1 \quad (38)$$

Deste modo:

$$\rho^E = M^{exp} \left(\frac{1}{V^{exp}} - \frac{1}{V^T} \right) \quad (39)$$

$$\rho^E = M^{exp} \left(\frac{1}{V^E} \right) \quad (40)$$

$$\rho^E = \frac{M^{exp}}{V^E} \quad (41)$$

Logo:

$$\rho^E \sim \frac{1}{V^E} \quad (42)$$

onde os índices E, EXP e T, todos superscritos, referem-se aos dados de excesso, experimental e teórico, respectivamente. Os índices, ρ , M e V, são acrônimos dos parâmetros de densidade, massa e volume convencional, respectivamente.

De acordo com a Equação 42, os valores de volume de excesso são inversamente proporcionais à densidade de excesso. O volume de uma mistura pode aumentar, diminuir ou não sofrer alterações. Assim, o volume convencional de excesso pode ser descrito da seguinte forma [66]:

- $V^E < 0$: menor espaçamento e maior organização entre os arranjos moleculares (*clusters*) que diminuem o volume final da blenda, $V^{exp} < V^T$;
- $V^E = 0$: não há modificação no volume final das blendas, $V^{exp} = V^T$;
- $V^E > 0$: maior espaçamento, menor organização entre os arranjos moleculares e menor densidade; $V^{exp} > V^T$;

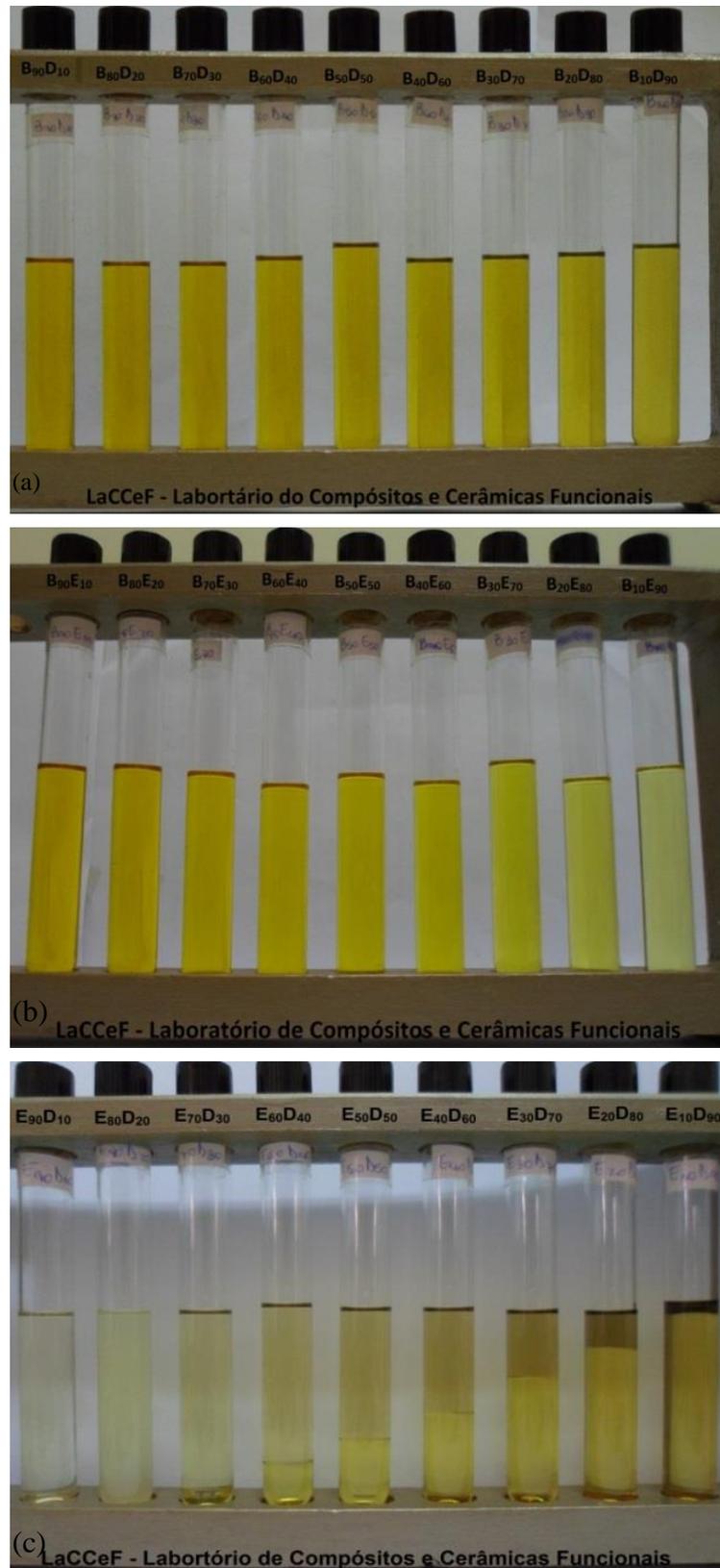
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Diagramas de equilíbrio de fases: diagramas binário e ternário

4.1.1. Diagrama binário

A Figura 31 mostra as amostras do sistema combustível binário: biodiesel-diesel, biodiesel-etanol e etanol-diesel. A miscibilidade do sistema biodiesel-etanol é similar ao sistema biodiesel-diesel em toda sua extensão. No entanto, no sistema diesel-etanol há imiscibilidade entre os componentes na maior parte das proporções da mistura, sendo que apenas uma amostra é miscível: E₉₀D₁₀. A discussão do sistema combustível binário é dada por meio da construção do diagrama de equilíbrio de fases conforme mostra a Figura 32.

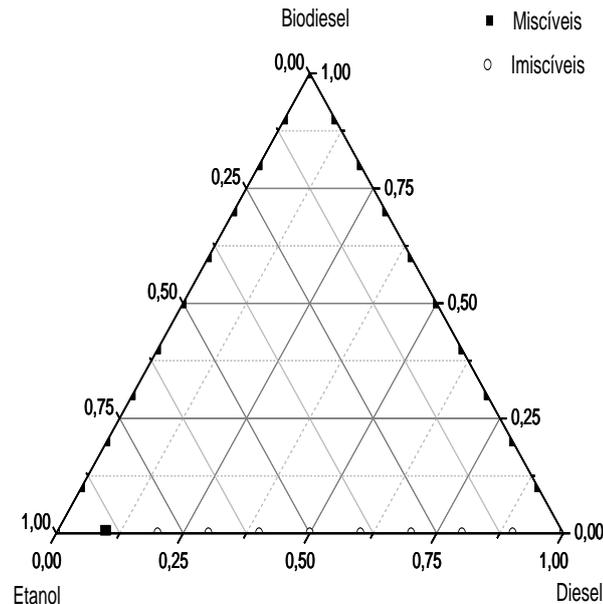
Figura 31. Conjunto de amostras do sistema combustível binário: biodiesel-diesel, biodiesel-etanol e etanol-diesel, numeradas de acordo com a Tabela 7. (a) biodiesel-diesel, numeradas da esquerda para a direita de 1-9; (b) biodiesel-etanol, numeradas da esquerda para a direita de 10-18 e (c) etanol-diesel, numeradas da esquerda para a direita de 19-27.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 32 mostra o diagrama de fases binário dos sistemas combustíveis: diesel-etanol (DE), biodiesel-etanol (BE) e biodiesel-diesel (BD). As amostras miscíveis e imiscíveis são marcadas pelos pontos “cheios” e “vazios”, respectivamente.

Figura 32. Diagrama de fases binário dos sistemas combustíveis: diesel-etanol, biodiesel-etanol e biodiesel-diesel Diagrama binário.



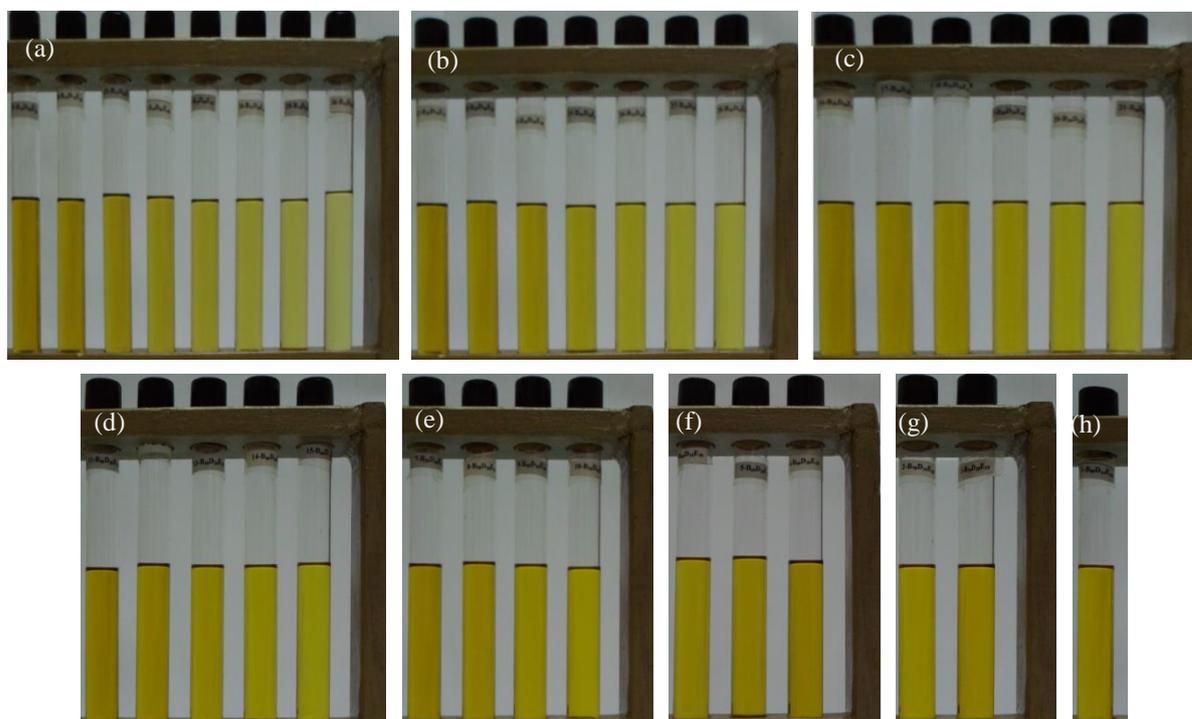
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 32, a diferença de miscibilidade que ocorre nas blendas de diesel-etanol ocorre pelo fato das moléculas de diesel serem melhor distribuídas no etanol na blenda com 10% (v/v) de diesel (E₉₀D₁₀). O contrário ocorre com as blendas com porcentagem em volume de diesel superior à 10%. Em parte, a região de miscibilidade do diagrama binário pode ser explicada pelo caráter anfifílico do biodiesel. A parte polar do biodiesel, definida pela função do éster, interage com a hidroxila do etanol e a parte apolar do biodiesel, definida pela cadeia de hidrocarbonetos, interage com as moléculas que constituem o diesel. Este comportamento será melhor abordado no tópico 4.4.1 (*Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho*) via interação qualitativa entre os componentes de blenda, biodiesel-diesel-etanol, dado como exemplo pelo: linoletato de metila-tridecano-etanol. A região imiscível do diagrama binário é definida pela mistura de componentes com características químicas diferentes: o etanol é um componente de natureza polar e o diesel é um componente de natureza apolar.

4.1.2. Diagrama ternário

A Figura 33 mostra o conjunto de amostras do sistema combustível ternário. Este foi construído por meio da adição de biodiesel no sistema binário da Figura 31(c). O conjunto da Figura 33(a) é formado pelas amostras com 10% (v/v) de biodiesel (B₁₀), o conjunto da Figura 33(b) é formado pelas amostras com 20% (v/v) de biodiesel (B₂₀), o conjunto da Figura 33(c) é formado pelas amostras com 30% (v/v) de biodiesel (B₃₀), o conjunto da Figura 33(d) é formado pelas amostras com 40% (v/v) de biodiesel (B₄₀), o conjunto da Figura 33(e) é formado pelas amostras com 50% (v/v) de biodiesel (B₅₀), o conjunto da Figura 33(f) é formado pelas amostras com 60% (v/v) de biodiesel (B₆₀), o conjunto da Figura 33(g) é formado pelas amostras com 70% (v/v) de biodiesel (B₇₀) e a Figura 33(h) é a amostra B₈₀D₁₀E₁₀ com 80% (v/v) de biodiesel (B₈₀). A discussão do sistema combustível ternário é dada por meio da construção do diagrama de equilíbrio de fases conforme mostra a Figura 34.

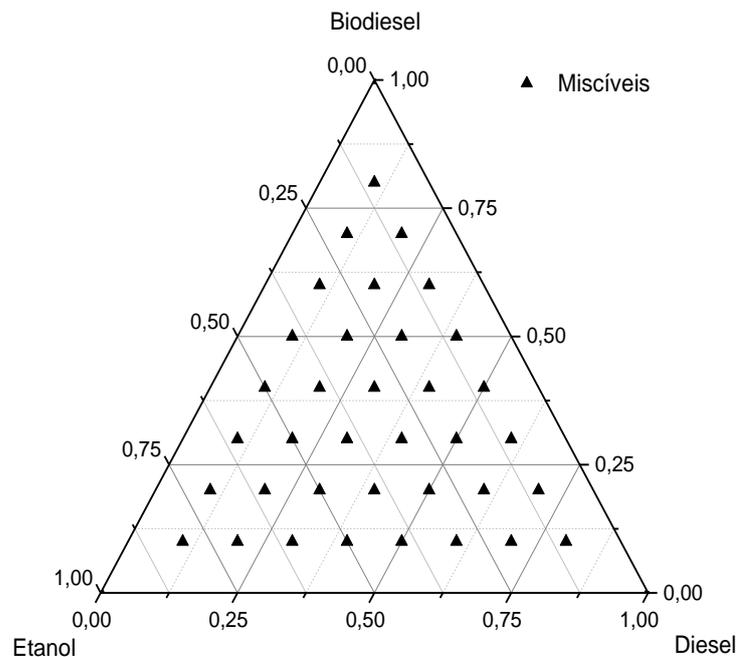
Figura 33. Conjunto de amostras do sistema combustível ternário, numeradas de acordo com a Tabela 8. (a)B₁₀, numeradas da esquerda para a direita de 29-36; (b)B₂₀, numeradas da esquerda para a direita de 22-28; (c) B₃₀, numeradas da esquerda para a direita de 16-21; (d)B₄₀, numeradas da esquerda para a direita de 11-15; (e)B₅₀, numeradas da esquerda para a direita de 7-10; (f)B₆₀, numeradas da esquerda para a direita de 4-6; (g) numeradas da esquerda para a direita de 2-3; (h) B₈₀D₁₀E₁₀.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 34 mostra o diagrama de fases do sistema combustível ternário biodiesel-diesel-etanol. O comportamento de fases do sistema ternário é obtido no interior do diagrama. As amostras miscíveis são marcadas pelos pontos “cheios”.

Figura 34. Diagrama ternário. Sistema diesel-biodiesel-etanol.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 34 é visível, a formação de apenas um único sistema de fases (aspecto homogêneo contínuo) em todas as 36 amostras. Assim como para a discussão da Figura 32, a miscibilidade observada no interior do diagrama do sistema ternário BDE é definida pelo caráter anfifílico do biodiesel. A parte polar formada pela função química (éster) interage com o a hidroxila do etanol e a parte apolar formada pela cadeia de hidrocarbonetos interage com os componentes do diesel, por meio de interações do tipo ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo permanente e dispersões de London.

4.2. Determinação da massa específica e parâmetros de excesso relacionados

4.2.1. Densidade experimental

A densidade, ρ (g/mL), dos diversos fluídos está em função da forma de organização das moléculas. A organização molecular dos componentes de blendas também é conhecida por arranjo de moléculas ou *cluster* molecular. A forma de organização dos *clusters* moleculares pode ocorrer de forma mais ou menos compacta (organizada). Como por exemplo, quanto maior a organização dos arranjos moleculares, mais compactada será a estrutura molecular das ligações químicas e, assim, a densidade da amostra será maior em virtude da diminuição dos espaços vazios entre os arranjos moleculares e aumento da intensidade de interação intermolecular.

A Tabela 10 lista a densidade de alguns materiais comuns. A acetona é o componente de menor densidade. Esta se aproxima à densidade do etanol 0,8174 g/mL [67]. O diesel e biodiesel encontram-se em uma faixa de 0,7500-0,9500 g/mL mais precisamente 0,9137 g/mL para o biodiesel [67]. O óleo de soja possui densidade próxima ao do biodiesel. A glicerina e o monoetilenoglicol são os mais densos dentre os componentes listados [68]. Os fluídos com característica mais densa possuem dificuldade de escoamento além de poderem atuar como isolantes. Estes compõem a família dos materiais mais resistivos, a ser discutido no tópico 4.4.2.3.1 (*Resistividade elétrica de excesso*).

Tabela 10. Lista de densidade de fluidos: Biodiesel, diesel, etanol, óleo de soja, monoetilenoglicol, glicerina e acetona.

Material	ρ (g/mL)
Biodiesel	0,7500 – 0,9500
Diesel	0,7500 – 0,9500
Etanol	0,7500 – 0,8600
Glicerina	1,2500
Monoetilenoglicol	1,1100
Óleo de soja	0,9511
Acetona	0,7910

Fonte: LAUCAUTETS, 2012; SERIBELI, 2013; Cinética Reagentes & Soluções.

A Tabela 11 lista o intervalo padrão teórico de densidade dos componentes de blenda, biodiesel diesel e etanol anidro. Estes estão em conformidade com a norma do INMETRO-ABNT NBR ISSO/IEC 17025 [69].

Tabela 11. Intervalo padrão de densidade dos componentes de blenda: biodiesel diesel e etanol anidro, em g/mL.

Componente	ρ^T (g/mL)
Biodiesel	0,7500 – 0,9500
Diesel	0,7500 – 0,9500
Etanol	0,7500 – 0,8600

Fonte: LAUCAUTETS, 2012.

A Tabela 12 lista os valores de densidade experimental (ρ^{exp}) dos componentes de blenda deste trabalho. O componente diesel possui densidade intermediária em relação à densidade do biodiesel e do etanol. O biodiesel é o componente que possui maior densidade.

Tabela 12. Densidade experimental dos componentes de blenda: biodiesel diesel e etanol anidro, em g/mL.

Componente	ρ^{exp} (g/mL)
Biodiesel	0,9030
Diesel	0,8890
Etanol	0,8100

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 lista a média, o erro padrão de medidas e a diferença de erro padrão, teórico e experimental, das blendas ternárias, em g/mL, dos valores listados na Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 13. Média, erro padrão de medidas e diferença de erro padrão, em g/mL.

Parâmetro	ρ^{exp} (g/mL)	ρ^T (g/mL)
Média	0,8694	0,8673
Erro Padrão	$\pm 0,0027$	$\pm 0,0029$
Diferença de erro padrão		$\pm 0,0002$

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 14 lista os valores de densidade teórica do sistema combustível ternário realizados à temperatura de 20°C, em g/mL.

Tabela 14. Densidade teórica das blends ternárias do sistema combustível biodiesel-diesel-etanol anidro, em g/mL.

Amostra	ρ^T (g/mL)	Amostra	ρ^T (g/mL)
B₈₀D₁₀E₁₀	0,8923	B₃₀D₆₀E₁₀	0,8853
B₇₀D₁₀E₂₀	0,8830	B₃₀D₃₀E₄₀	0,8616
B₇₀D₂₀E₁₀	0,8909	B₃₀D₁₀E₆₀	0,8458
B₆₀D₂₀E₂₀	0,8816	B₂₀D₂₀E₆₀	0,8444
B₆₀D₁₀E₃₀	0,8737	B₂₀D₅₀E₃₀	0,8681
B₆₀D₃₀E₁₀	0,8895	B₂₀D₆₀E₂₀	0,8760
B₅₀D₄₀E₁₀	0,8881	B₂₀D₃₀E₅₀	0,8523
B₅₀D₃₀E₂₀	0,8802	B₂₀D₄₀E₄₀	0,8602
B₅₀D₂₀E₃₀	0,8723	B₂₀D₁₀E₇₀	0,8365
B₅₀D₁₀E₄₀	0,8644	B₂₀D₇₀E₁₀	0,8839
B₄₀D₁₀E₅₀	0,8551	B₁₀D₁₀E₈₀	0,8272
B₄₀D₄₀E₂₀	0,8788	B₁₀D₂₀E₇₀	0,8351
B₄₀D₂₀E₄₀	0,8630	B₁₀D₄₀E₅₀	0,8509
B₄₀D₅₀E₁₀	0,8867	B₁₀D₅₀E₄₀	0,8588
B₄₀D₃₀E₃₀	0,8709	B₁₀D₆₀E₃₀	0,8667
B₃₀D₂₀E₅₀	0,8537	B₁₀D₈₀E₁₀	0,8825
B₃₀D₅₀E₂₀	0,8774	B₁₀D₇₀E₂₀	0,8746
B₃₀D₄₀E₃₀	0,8695	B₁₀D₃₀E₆₀	0,8430

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 15 lista os valores de densidade experimental do sistema ternário realizados à temperatura de 20°C, em g/mL.

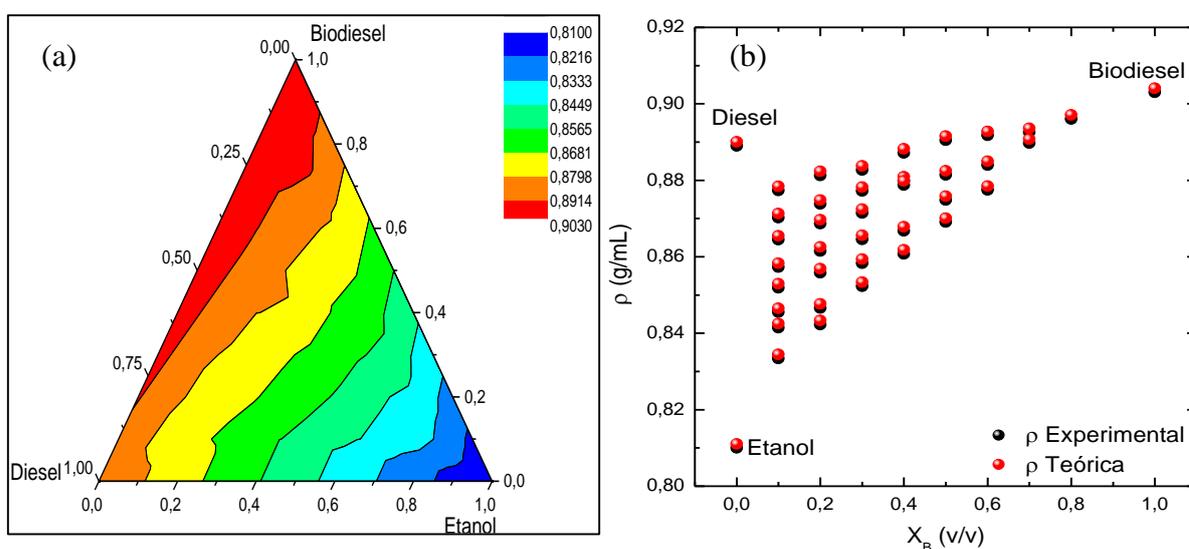
Tabela 15. Densidade experimental das blendas ternárias do sistema combustível biodiesel-diesel-etanol anidro, em g/mL.

Amostra	ρ^{exp} (g/mL)	Amostra	ρ^{exp} (g/mL)
B₈₀D₁₀E₁₀	0,8960	B₃₀D₆₀E₁₀	0,8827
B₇₀D₁₀E₂₀	0,8897	B₃₀D₃₀E₄₀	0,8645
B₇₀D₂₀E₁₀	0,8925	B₃₀D₁₀E₆₀	0,8522
B₆₀D₂₀E₂₀	0,8839	B₂₀D₂₀E₆₀	0,8466
B₆₀D₁₀E₃₀	0,8774	B₂₀D₅₀E₃₀	0,8686
B₆₀D₃₀E₁₀	0,8917	B₂₀D₆₀E₂₀	0,8738
B₅₀D₄₀E₁₀	0,8904	B₂₀D₃₀E₅₀	0,8558
B₅₀D₃₀E₂₀	0,8814	B₂₀D₄₀E₄₀	0,8614
B₅₀D₂₀E₃₀	0,8748	B₂₀D₁₀E₇₀	0,8422
B₅₀D₁₀E₄₀	0,8690	B₂₀D₇₀E₁₀	0,8812
B₄₀D₁₀E₅₀	0,8607	B₁₀D₁₀E₈₀	0,8333
B₄₀D₄₀E₂₀	0,8798	B₁₀D₂₀E₇₀	0,8414
B₄₀D₂₀E₄₀	0,8668	B₁₀D₄₀E₅₀	0,8519
B₄₀D₅₀E₁₀	0,8871	B₁₀D₅₀E₄₀	0,8572
B₄₀D₃₀E₃₀	0,8787	B₁₀D₆₀E₃₀	0,8644
B₃₀D₂₀E₅₀	0,8583	B₁₀D₈₀E₁₀	0,8773
B₃₀D₅₀E₂₀	0,8771	B₁₀D₇₀E₂₀	0,8702
B₃₀D₄₀E₃₀	0,8714	B₁₀D₃₀E₆₀	0,8454

Fonte: Autoria própria.

A Figura 35 mostra os gráficos de variação da densidade das blendas combustíveis do sistema ternário (x, y e z) e da relação da densidade teórica e experimental de acordo com a fração volumétrica de biodiesel (X_B). Os valores de densidade das amostras são reportados no interior dos diagramas e os valores dos componentes de blenda são atribuídos nos seus respectivos vértices.

Figura 35. Densidade das misturas ternárias e dos componentes de blenda. (a) Variação da densidade experimental e (b) Relação da densidade teórica e experimental de acordo com a fração volumétrica de biodiesel (X_B).



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 35(a), a evolução da densidade das misturas ternárias mostra a relação da concentração entre seus respectivos componentes, utilizando-se uma escala de cores que varia entre tonalidades quentes e frias. Nos extremos, as tonalidades quentes, como por exemplo, os tons em vermelho, indicam maiores valores de densidades e as tonalidades frias, como os tons em azul, indicam menores valores de densidade. As tonalidades em amarelo e verde compreende a região de densidade intermediária característica do diesel. Deste modo, o biodiesel situa-se na região de coloração vermelha e o etanol se estabelece na região de coloração azul. Assim, o aumento da quantidade de biodiesel e diesel na mistura ternária eleva a densidade da blenda. No entanto, a concentração de biodiesel é mais significativa. O aumento da concentração de etanol diminui os valores deste parâmetro. O intervalo de densidade das amostras é de 0,8333-0,8960 g/mL, sendo tais valores referentes às blendas $B_{10}D_{10}E_{80}$ e $B_{80}D_{10}E_{10}$. Tendo em vista o interesse em discutir os dados para fins de estudos relacionados à motores ciclo diesel, os valores mencionados situam-se próximo ao

do diesel que é igual a 0,8890 g/mL. De fato, a média das amostras foi de 0,8694 g/mL, de acordo com a Tabela 13, a qual está bem próxima do valor mencionado atribuído ao diesel. A Figura 35(b) melhora a visão da influência predominante da concentração de biodiesel e etanol que constituem o extremo da escala de densidade experimental. Este comportamento está de acordo com a variação da densidade teórica via a “Regra das Misturas de Kay”, dada pela Equação 24. Os pontos pretos e vermelhos da figura mostram a evolução das densidades experimental e teórica, respectivamente. A partir deste diagrama foi possível obter a diferença do erro padrão com valor igual a 2×10^{-4} g/mL em relação às medidas teórica e experimental, de acordo com a Tabela 13. Este resultado evidencia a natureza precisa da técnica utilizada.

4.2.2. Parâmetros de excesso

4.2.2.1. Densidade de excesso

A Tabela 16 lista o parâmetro densidade de excesso das blendas ternárias, calculado a partir da Equação 44 via regra de misturas simples. As blendas são reportadas por meio da fração percentual volumétrica dos seus respectivos componentes (ver Tabela 9, a qual determina a fração da porcentagem em volume de cada componente nas blendas ternárias biocombustíveis). As denominações x_B , x_D e x_E referem à fração volumétrica do biodiesel, diesel e etanol, respectivamente. Todos os diagramas ternários em três dimensões deste trabalho foram modelados pelo *software Statistica* versão 10. O parâmetro de excesso foi calculado de acordo com a Equação 45:

$$\rho^E = \rho^{exp} - \rho^T \quad (43)$$

Sendo,

$$\rho^T = (x_B \rho_B + x_D \rho_D + x_E \rho_E) \quad (44)$$

onde, $(\rho_B x_B + \rho_D x_D + \rho_E x_E)$ representa a mistura simples de líquidos com moléculas interagentes.

Tem-se,

$$\rho^E = \rho^{exp} - (x_B \rho_B + x_D \rho_D + x_E \rho_E) \quad (45)$$

onde, o índice E, EXP e T, superscritos, referem-se aos dados de excesso, experimental e teórico, respectivamente.

Tabela 16. Lista da fração percentual volumétrica e densidade de excesso das respectivas blendas ternárias.

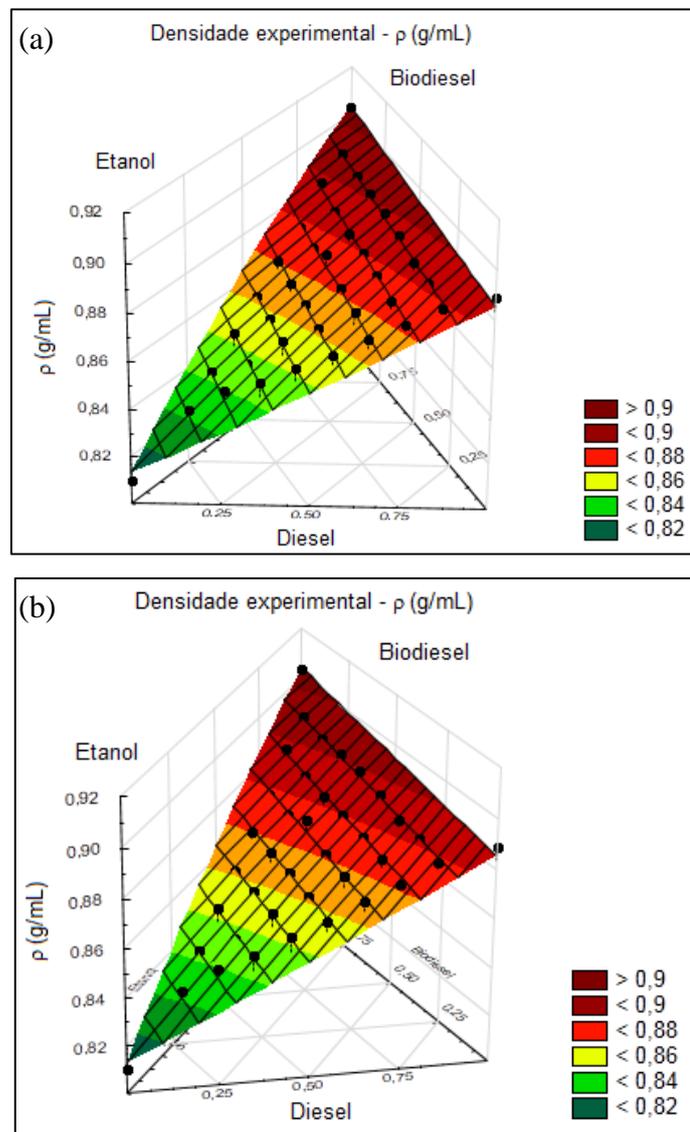
X_B	X_D	X_E	ρ^E	X_B	X_D	X_E	ρ^E
0,8	0,1	0,1	0,8997	0,3	0,6	0,1	0,8801
0,7	0,1	0,2	0,8964	0,3	0,3	0,4	0,8675
0,7	0,2	0,1	0,8941	0,3	0,1	0,6	0,8587
0,6	0,2	0,2	0,8863	0,2	0,2	0,6	0,8488
0,6	0,1	0,3	0,8811	0,2	0,5	0,3	0,8691
0,6	0,3	0,1	0,8939	0,2	0,6	0,2	0,8716
0,5	0,4	0,1	0,8928	0,2	0,3	0,5	0,8593
0,5	0,3	0,2	0,8826	0,2	0,4	0,4	0,8627
0,5	0,2	0,3	0,8773	0,2	0,1	0,7	0,8480
0,5	0,1	0,4	0,8737	0,2	0,7	0,1	0,8786
0,4	0,1	0,5	0,8663	0,1	0,1	0,8	0,8395
0,4	0,4	0,2	0,8809	0,1	0,2	0,7	0,8478
0,4	0,2	0,4	0,8706	0,1	0,4	0,5	0,8529
0,4	0,5	0,1	0,8876	0,1	0,5	0,4	0,8557
0,4	0,3	0,3	0,8866	0,1	0,6	0,3	0,8621
0,3	0,2	0,5	0,8629	0,1	0,8	0,1	0,8721
0,3	0,5	0,2	0,8769	0,1	0,7	0,2	0,8658
0,3	0,4	0,3	0,8733	0,1	0,3	0,6	0,8479

Fonte: Autoria própria.

A Figura 36 e Figura 37, mostram os diagramas em formato tridimensional de superfície de resposta sob uma escala de cores dividida em tonalidades quentes (vermelho) para frias (verde), a qual representa valores de maior para menor intensidade, respectivamente. O componente de blenda diesel situa-se no vértice direito, o biodiesel no vértice do meio e o etanol no vértice esquerdo e os “pontos em preto” indica a densidade de cada blenda ternária.

A Figura 36 mostra a evolução dos valores de densidade experimental das blendas ternárias listadas na Tabela 15.

Figura 36. Comportamento da densidade experimental das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.

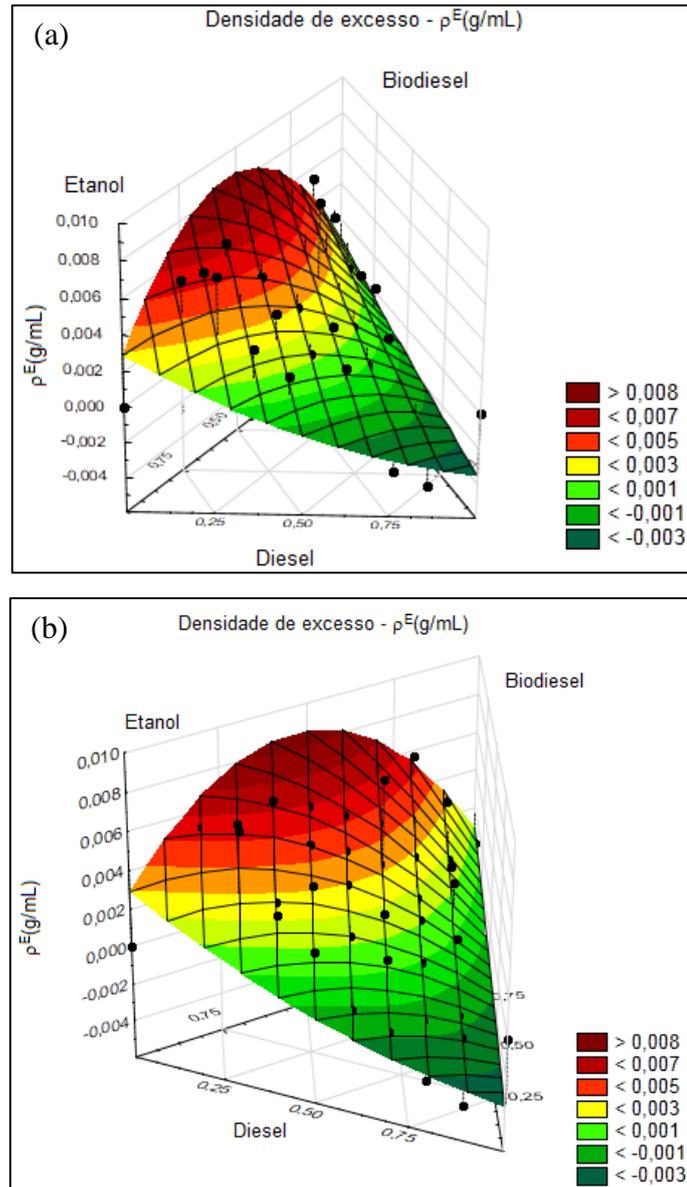


Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 36, há a influência da concentração dos componentes de blenda sob a densidade, conforme a discussão da Figura 35.

A Figura 37 mostra a evolução dos valores de densidade de excesso das blendas ternárias listadas na Tabela 16.

Figura 37. Comportamento da densidade de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 37, maior parte das blendas biocombustíveis exibem valores positivos de densidade de excesso, ou seja, o valor experimental é maior que o valor teórico. Este comportamento sugere a diminuição dos espaços vazios na organização dos *clusters* moleculares em virtude da existência e eficácia das interações moleculares. O modo de organização dos arranjos moleculares pode ser analisado também por meio do parâmetro

de volume de excesso. De acordo com a Equação 42, a densidade é inversamente proporcional ao volume. Sendo assim, para valores positivos de densidade de excesso, o volume de excesso apresenta valores negativos, o que pode estar associado à diminuição dos espaços vazios entre as moléculas que compõem as blendas biocombustíveis.

Assim, sendo a massa da blenda constante, têm-se:

- $\rho_E < 0$: A densidade experimental é menor que a densidade teórica, sugerindo menor organização dos arranjos moleculares. O volume de excesso será positivo em vista do aumento dos espaços intermoleculares entre os *clusters* formados;
- $\rho_E = 0$: A densidade experimental é igual a densidade teórica, $\rho^{\text{exp}} = \rho^{\text{T}}$; não ocorrem interações moleculares e a variação dos espaços entre as moléculas dos componentes de blenda permanece inalterada;
- $\rho_E > 0$: A densidade experimental é maior que a densidade teórica. O volume de excesso é negativo e as interações moleculares levam à formação de *clusters* moleculares de forma a diminuir os espaços intermoleculares.

4.2.2.2. *Volume de excesso*

A Figura 38(a) e Figura 38(b) mostram os valores do volume de excesso das blendas ternárias listadas na Tabela 17, a qual lista: a fração percentual volumétrica dos componentes das respectivas blendas ternárias, o excesso e o volume final de excesso. O volume de excesso foi calculado de acordo com a Equação 33. Todos os valores de excesso calculados são negativos, ou seja, ocorre diminuição do volume.

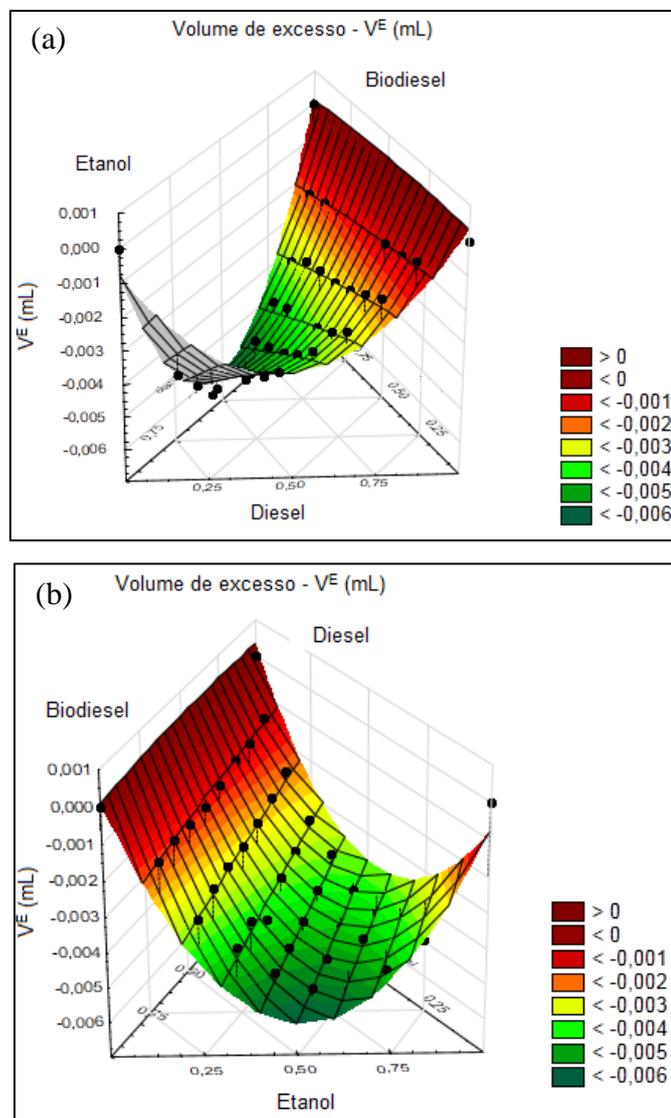
Tabela 17. Lista da fração percentual volumétrica, o excesso (mL), o volume de excesso (mL) das respectivas blendas ternárias.

X_B	X_D	X_E	Excesso	V^E	X_B	X_D	X_E	Excesso	V^E
0,8	0,1	0,1	-0,0019	9,9980	0,3	0,6	0,1	-0,0013	9,9986
0,7	0,1	0,2	-0,0035	9,9964	0,3	0,3	0,4	-0,0045	9,9954
0,7	0,2	0,1	-0,0017	9,9982	0,3	0,1	0,6	-0,0056	9,9943
0,6	0,2	0,2	-0,0031	9,9968	0,2	0,2	0,6	-0,0046	9,9953
0,6	0,1	0,3	-0,0043	9,9956	0,2	0,5	0,3	-0,0034	9,9965
0,6	0,3	0,1	-0,0018	9,9982	0,2	0,6	0,2	-0,0023	9,9976
0,5	0,4	0,1	-0,0017	9,9982	0,2	0,3	0,5	-0,0048	9,9952
0,5	0,3	0,2	-0,0029	9,9970	0,2	0,4	0,4	-0,0041	9,9958
0,5	0,2	0,3	-0,0041	9,9958	0,2	0,1	0,7	-0,0050	9,9949
0,5	0,1	0,4	-0,0051	9,9948	0,2	0,7	0,1	-0,0012	9,9987
0,4	0,1	0,5	-0,0055	9,9944	0,1	0,1	0,8	-0,0042	9,9958
0,4	0,4	0,2	-0,0029	9,9971	0,1	0,2	0,7	-0,0048	9,9951
0,4	0,2	0,4	-0,0048	9,9951	0,1	0,4	0,5	-0,0041	9,9958
0,4	0,5	0,1	-0,0016	9,9984	0,1	0,5	0,4	-0,0035	9,9964
0,4	0,3	0,3	-0,0045	9,9954	0,1	0,6	0,3	-0,0030	9,9969
0,3	0,2	0,5	-0,0052	9,9948	0,1	0,8	0,1	-0,0009	9,9990
0,3	0,5	0,2	-0,0026	9,9973	0,1	0,7	0,2	-0,0020	9,9979
0,3	0,4	0,3	-0,0037	9,9962	0,1	0,3	0,6	-0,0043	9,9956

Fonte: Autoria própria.

A Figura 38(a) e Figura 38(b) mostram os diagramas ternários tridimensionais da propriedade de volume de excesso. Cada “ponto em preto” mostra o valor do volume de excesso das amostras listadas na Tabela 17. Na Figura 38(a) a composição majoritária do diesel situa-se no vértice direito, o biodiesel se encontra no vértice do meio e o etanol situa-se no vértice esquerdo e na Figura 38(b) composição majoritária do etanol situa-se no vértice direito, o diesel se encontra no vértice do meio e o biodiesel situa-se no vértice esquerdo. A Figura 38(a) e Figura 38(b) mostra a análise em formato padrão e da propriedade de excesso com melhor ângulo de visualização, respectivamente.

Figura 38. Comportamento do volume de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 38 a magnitude do parâmetro volume de excesso evolui entre valores negativos. Este comportamento é resultado das interações moleculares. A forma de organização dos *clusters* moleculares indica a “redução” do volume por meio da diminuição dos espaços intermoleculares. O comportamento do volume de excesso é complementado com as análises de frequência de relaxação de excesso, discutida no tópico 4.4.2.3.3 (*Frequência de relaxação de excesso*). Amostras com valores negativos de volume de excesso, maior teor de etanol, possuem altos valores de frequência de relaxação devido à simetria dos *clusters* ser formada por moléculas de menor cadeia carbônica e natureza polar característica.

Assim têm se que:

- $V^E < 0$: volume experimental é menor que o volume teórico, $V^{\text{exp}} < V^{\text{T}}$. A formação dos *clusters* moleculares ocorre de modo a diminuir os espaços intermoleculares.
- $V^E = 0$: não há diferenças entre o volume experimental e teórico, $V^{\text{exp}} = V^{\text{T}}$. O volume experimental esta em acordo com o volume teórico via regra de misturas simples.
- $V^E > 0$: volume experimental é maior que o volume teórico, $V^{\text{exp}} > V^{\text{T}}$. A organização dos *clusters* é definida por arranjos moleculares menos organizados e, portanto, maior espaçamento intermolecular. Este comportamento é característico em moléculas de maior cadeia carbônica e natureza apolar como o diesel.

4.3. Caracterização por análise térmica

4.3.1. Condutividade térmica

A condutividade térmica, k (W/mK), dos fluídos combustíveis está associada a capacidade de transferir calor com eficiência. Tal característica evita o superaquecimento de motores. De fato, materiais com alta condutividade térmica são conhecidos como dissipadores térmicos e materiais com baixa condutividade térmica são conhecidos como isolantes térmicos, como por exemplo, o óleo mineral [59].

A Tabela 18 lista a condutividade térmica dos óleos comerciais mais comuns medidos no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF). Os óleos com menor condutividade térmica são o de copaíba e o mineral.

Tabela 18. Lista da condutividade térmica, em ordem decrescente, de fluídos: óleo de copaíba, óleo mineral, óleo de girassol, óleo de cártamo, óleo de chia, óleo de linhaça dourada, óleo de canola, óleo de rícino, monoetilenoglicol e glicerina.

Material	k (W/mK)
Glicerina	0,280
Monoetilenoglicol	0,252
Óleo de rícino	0,178
Óleo de canola	0,161
Óleo de linhaça dourada	0,161
Óleo de chia	0,160
Óleo de cártamo	0,160
Óleo de girassol	0,160
Óleo mineral	0,131
Óleo de copaíba	0,112

Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 mostra a calibração do equipamento KD2 Pro Decagon Devices por meio da medição da condutividade da glicerina (padrão clássico).

Figura 39. Calibração do equipamento. Análise da condutividade térmica da glicerina.



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais - LaCCeF.

A Tabela 19 lista os valores de condutividade térmica dos componentes de blenda à temperatura ambiente, 20°C, em W/mK.

Tabela 19. Lista da condutividade térmica (W/mK) dos componentes de blenda à 20°C.

Componentes	k (W/m.K)
Glicerina*	0,280
Etanol	0,183
Biodiesel	0,151
Diesel	0,122

**Padrão clássico para medidas de condutividade térmica*

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 20 lista os valores de condutividade térmica do sistema ternário à 20°C.

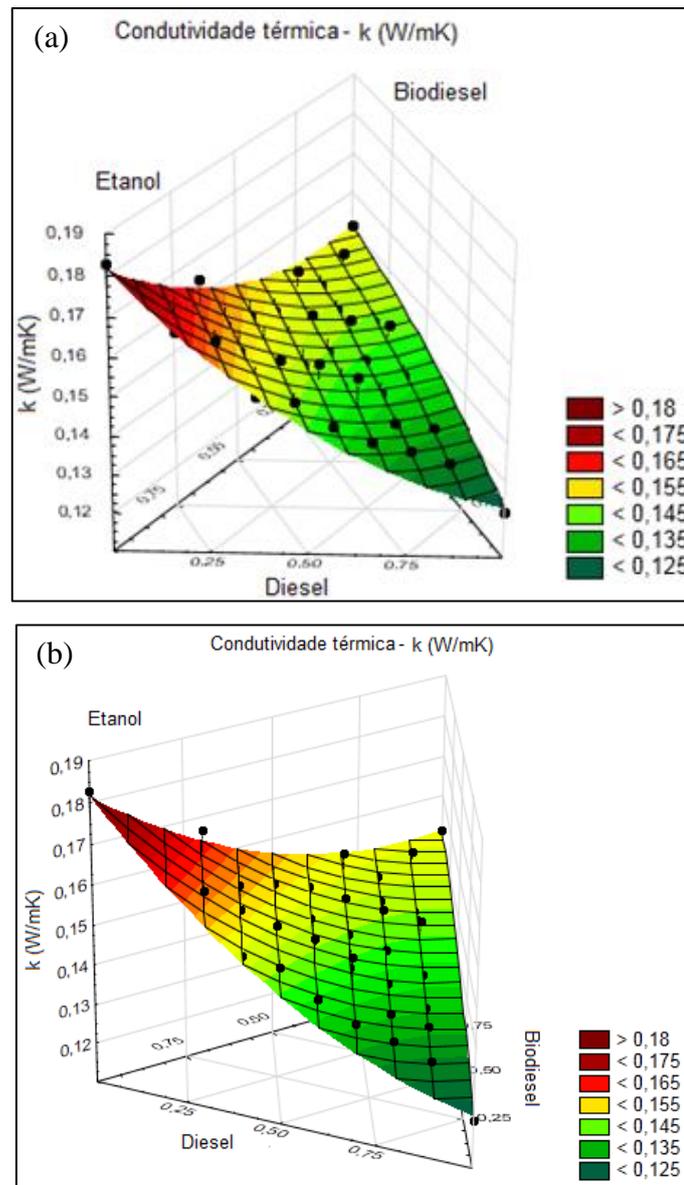
Tabela 20. Condutividade térmica (W/mK) das blendas ternárias do sistema combustível biodiesel-diesel-etanol à 20°.

Blenda Ternária	k (W/m.K)	Blenda Ternária	k (W/m.K)
B80D10E10	0,152	B30D60E10	0,134
B70D10E20	0,148	B30D30E40	0,145
B70D20E10	0,141	B30D10E60	0,155
B60D20E20	0,146	B20D20E60	0,153
B60D10E30	0,156	B20D50E30	0,147
B60D30E10	0,143	B20D60E20	0,135
B50D40E10	0,147	B20D30E50	0,151
B50D30E20	0,148	B20D40E40	0,150
B50D20E30	0,149	B20D10E70	0,171
B50D10E40	0,150	B20D70E10	0,134
B40D10E50	0,153	B10D10E80	0,162
B40D40E20	0,142	B10D20E70	0,160
B40D20E40	0,146	B10D40E50	0,145
B40D50E10	0,138	B10D50E40	0,139
B40D30E30	0,144	B10D60E30	0,135
B30D20E50	0,147	B10D80E10	0,130
B30D50E20	0,138	B10D70E20	0,133
B30D40E30	0,140	B10D30E60	0,146

Fonte: Autoria própria.

A Figura 40(a) e Figura 40(b) mostram os diagramas tridimensionais da condutividade térmica (k (W/mK)) para as blends listadas na Tabela 20. Cada “ponto em preto” indica o valor da condutividade térmica de cada amostra. Nos diagramas, a composição majoritária do diesel situa-se no vértice direito, o biodiesel no vértice do meio e o etanol no vértice esquerdo.

Figura 40. Comportamento de condutividade térmica das misturas ternárias, indicado pelos “pontos preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.



Fonte: Autoria própria.

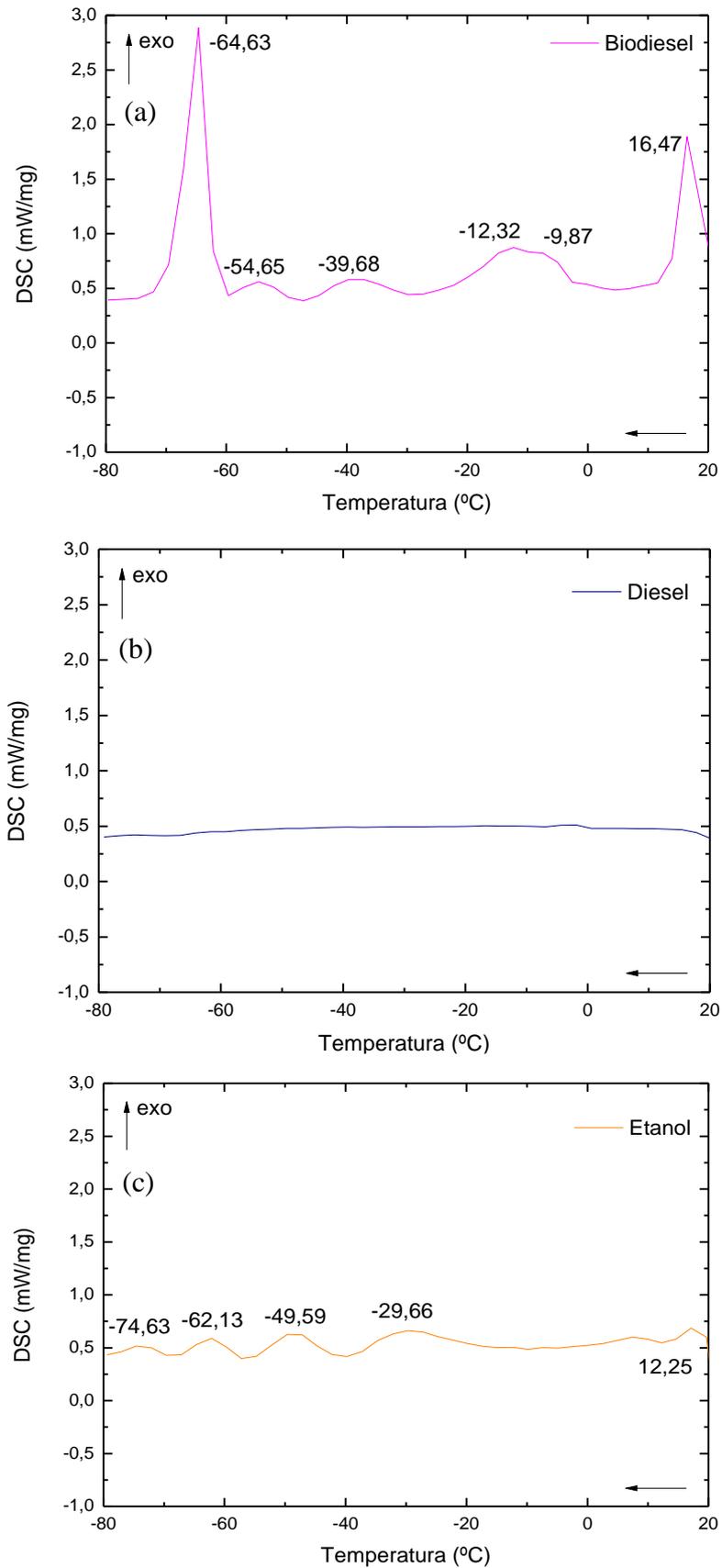
De acordo com a Figura 40, os diagramas mostram o comportamento da condutividade térmica, k (W/mK), das blendas e dos componentes de blenda listados na Tabela 20. Estes valores variam em torno dos componentes de vértices formando uma superfície de resposta com natureza quase linear. A subdivisão da superfície é definida por um intervalo de cores quentes (vermelho) para frias (verde), a qual representa uma escala de maior para menor valor. De fato, a medida aumenta em direção ao aumento do teor de álcool. Este comportamento indica o etanol como componente predominante para determinação da condutividade térmica das blendas biocombustíveis. O contrário ocorre com o aumento da concentração de diesel e biodiesel, sendo o teor de diesel relevante à diminuição deste parâmetro. Desta forma, a evolução dos valores de condutividade térmica está de acordo com o caráter polar de cada componente, sendo a quantidade de densidade de carga total, nas blendas, o que determina o valor da condutividade térmica. Logo, o aumento da densidade de cargas previsto para altas concentrações de moléculas de etanol nas misturas favorece o aumento da condutividade térmica. A análise da curva na região de coloração amarela e verde claro, concentração predominante de biodiesel, não permite a obtenção de um comportamento padrão com a condutividade térmica. Isto ocorre devido ao caráter hidrofílico/lipofílico do biodiesel alterar de modo não linear a distribuição das densidades de cargas nas blendas ternárias. Deste modo, a condutividade térmica em função do biodiesel não segue o mesmo comportamento quando em função do etanol. No entanto, em relação à condutividade térmica das blendas nesta região, os valores de k são similares ao do diesel. Este fato indica que tais blendas tem potencial para aplicação futura em motores ciclo diesel.

4.3.2. Calorimetria exploratória diferencial

Abaixo da temperatura ambiente, 20°C, durante um ciclo de resfriamento dois fenômenos térmicos são relevantes para combustíveis, em particular para blends biocombustíveis: gelificação e cristalização. O fenômeno de gelificação, ou ponto de turvação (*cloud point*), é determinado na temperatura em que aparecem os primeiros cristais em sistema de resfriamento do combustível. A formação de cristais é dada via equilíbrio líquido-sólido entre uma solução e uma fase sólida [70], [71]. Neste caso a blenda combustível exibe um sistema de fase heterogêneo representado pela combinação de pequenos cristais em um líquido denominado por “gel”. À medida que a amostra é resfriada os cristais aumentam de tamanho atingindo o ponto de fluidez (*pour point*) até alcançar o ponto de entupimento, no qual os cristais tornam-se definidos a ponto de solidificar. A formação de cristais em tal quantidade cessa o escoamento do combustível em virtude do fenômeno de cristalização [17].

A Figura 41 mostra os termogramas de calorimetria exploratória diferencial dos componentes de blenda, biodiesel, diesel e etanol, medidos em sistema de resfriamento, no intervalo de 20 a -80°C, sob razão de 10°C/min em atmosfera de gás inerte de nitrogênio (N₂) com fluxo de 25mL/min. De acordo com a Figura 41 (a), o termograma do biodiesel exibe seis fenômenos exotérmicos posicionados nas seguintes temperaturas, em °C: 16,47 de média intensidade com características difusas; -9,87 e -12,32 (sobrepostos) de baixa intensidade; -39,68; -54,65 e -64,63 de alta intensidade. A Figura 41 (b) mostra o termograma do etanol o qual exibe quatro picos difusos de baixa intensidade e um pico endotérmico de baixa intensidade em 12,25°C. A Figura 41 (c) mostra o termograma do diesel, o qual não exibe fenômenos térmicos detectáveis.

Figura 41. Termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos componentes de blenda: (a) biodiesel. (b) diesel e (c) etanol. Ciclo de resfriamento à 10°C/min em atmosfera inerte de N₂.



Fonte: Autoria própria.

Desde que a adição de biodiesel no diesel combustível passou a ser obrigatória alguns estudos vem reportando, na literatura, sua influência sob as propriedades de fluxo térmico para fins comerciais em regiões com temperaturas mais baixas. De fato, a quantidade de componentes saturados no biodiesel dificulta o fluxo térmico do combustível pela formação de pequenos cristais de líquido combustível (gelificação) [72].

A Tabela 21 lista as temperaturas, °C, em que ocorrem os fenômenos de gelificação e cristalização dos componentes de blendas: biodiesel, diesel e etanol. Os fenômenos existentes no termograma do etanol possuem características difusas não definidas ou de gelificação, pois a temperatura de congelamento do mesmo é igual a -114,3 °C.

Tabela 21. Temperatura, em °C, dos fenômenos de gelificação e cristalização dos componentes de blendas: biodiesel, diesel e etanol.

Amostra	Gelificação	Cristalização
Biodiesel	-39,68; -12,32; -9,87 e 16,47	-64,63 e -54,65*
Diesel	-	-
Etanol	-74,63; -62,13; -49,59 e -29,66	-

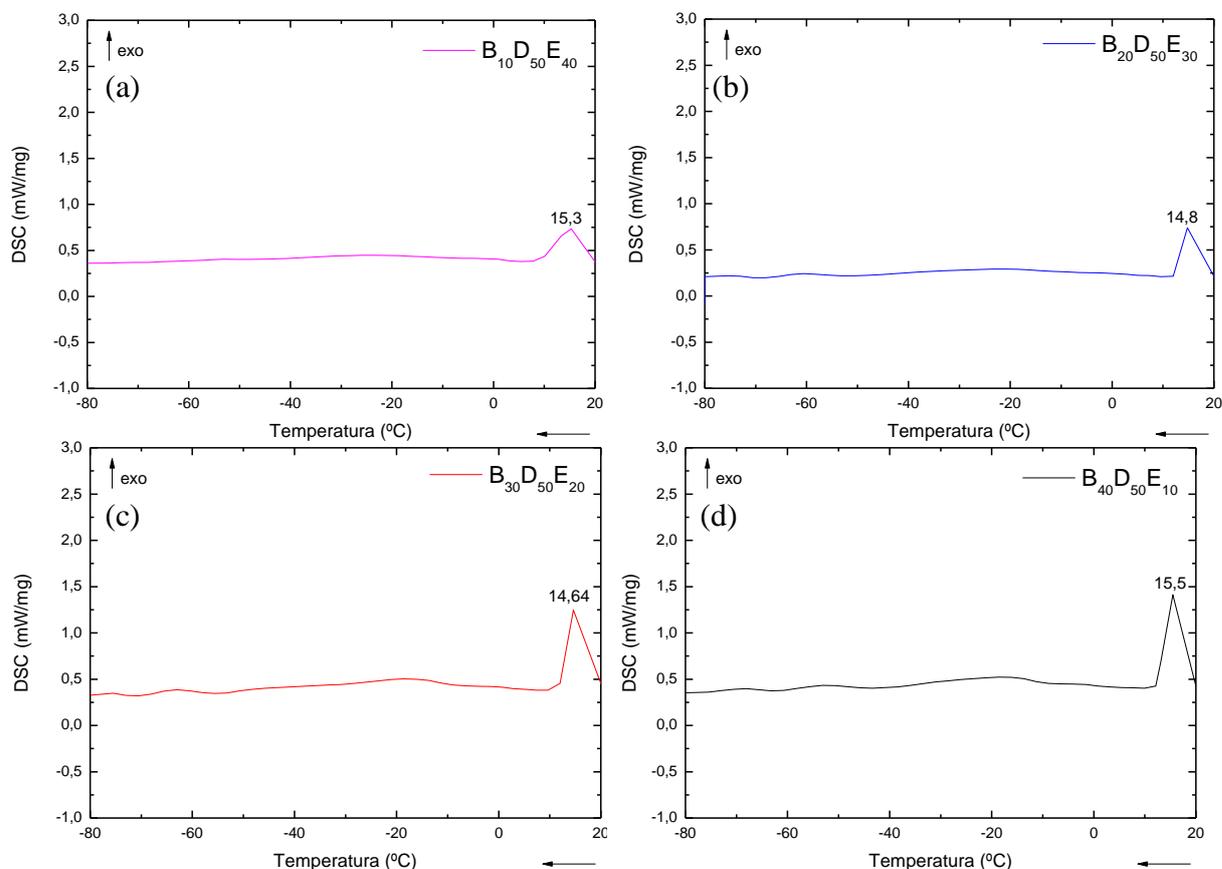
**Pour point*

Fonte: Autoria própria.

A Figura 42 mostra os termogramas de DSC das seguintes blendas biocombustíveis: B₁₀D₅₀E₄₀, B₂₀D₅₀E₃₀, B₃₀D₅₀E₂₀ e B₄₀D₅₀E₁₀. A seleção das amostras com 50% em volume de diesel é definida por este ser o componente mais estável, como observado na Figura 41(b), o que permite verificar sua influência, junto ao etanol, em relação à variação da porcentagem em volume biodiesel nas amostras.

As medidas foram realizadas considerando ciclo de resfriamento a fim de obter a temperatura de cristalização e gelificação das amostras com base nas temperaturas do biodiesel: -64,63 e 16,47 °C, respectivamente. Os ensaios foram submetidos à razão de 10°C/min em atmosfera de N₂ no intervalo de temperatura entre 20 a -80°C.

Figura 42. Termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blendas ternárias: (a) B₁₀D₅₀E₄₀, (b) B₂₀D₅₀E₃₀, (c) B₃₀D₅₀E₂₀ e (d) B₄₀D₅₀E₁₀. Sistema de resfriamento à 10°C/min em atmosfera inerte de N₂.

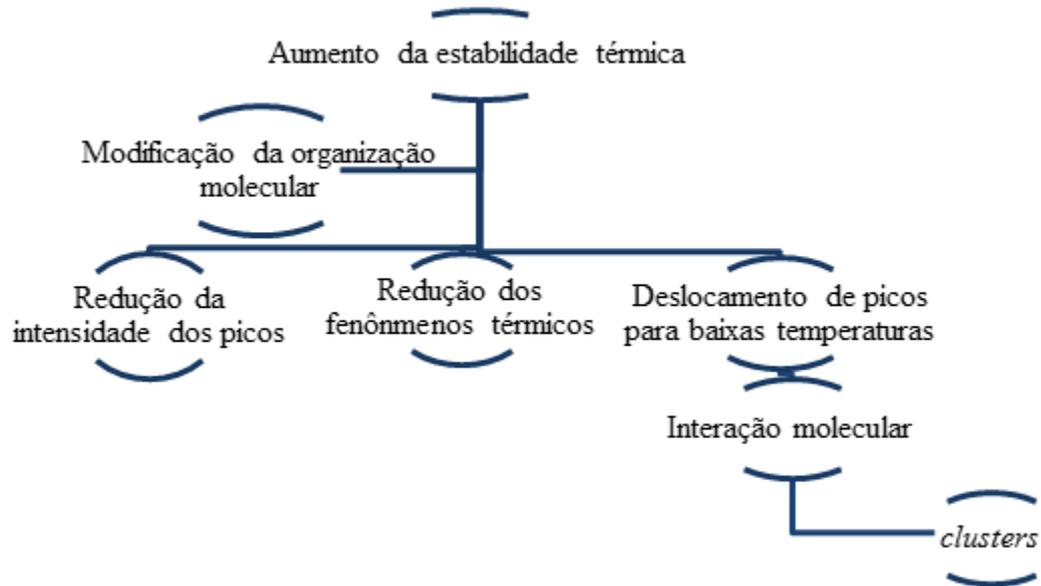


Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 42, as blendas ternárias biocombustíveis mostram redução dos fenômenos térmicos e picos de baixa intensidade. Este comportamento está diretamente associado à estabilidade das blendas. A diminuição da intensidade dos picos está de acordo com o baixo teor de biodiesel nas blendas, assim como, pelo aumento da estabilidade térmica das mesmas. Isto ocorre por meio da alteração da estrutura e da natureza térmica dos líquidos, as quais são favoráveis à formação de *clusters* por meio da interação das moléculas. A modificação dos fenômenos via deslocamento de picos evidencia a existência de interação molecular, sendo este comportamento associado à formação de *clusters*. O pico referente ao fenômeno de cristalização marcado em -64,63 °C, no termograma do biodiesel, não aparece nos termogramas das blendas analisadas [73]. Deste modo, as marcações realizadas são significativas no que se diz respeito à melhoria da propriedade de fluxo térmico das blendas ternárias por meio do aumento da estabilidade e possível aplicação deste tipo de sistema combustível em motor ciclo diesel em regiões climáticas mais frias [74].

A partir da discussão anterior, foi possível construir um fluxograma, conforme mostra a Figura 43, o qual atribui o comportamento das blends ternárias, dos ensaios de DSC, associado à estabilidade e formação de *clusters* moleculares.

Figura 43. Fluxograma do comportamento das blends ternárias dos ensaios de DSC. Estabilidade e formação de *clusters* moleculares.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 43, o termograma mostra que a utilização do etanol no diesel como combustível base tem a finalidade de equilibrar a natureza de cristalização do biodiesel. Este comportamento pôde ser observado por meio do aumento da estabilidade térmica, a qual está associada à redução do número e intensidade dos picos. De fato, o termograma do diesel possui maior estabilidade térmica em vista da ausência de fenômenos térmicos.

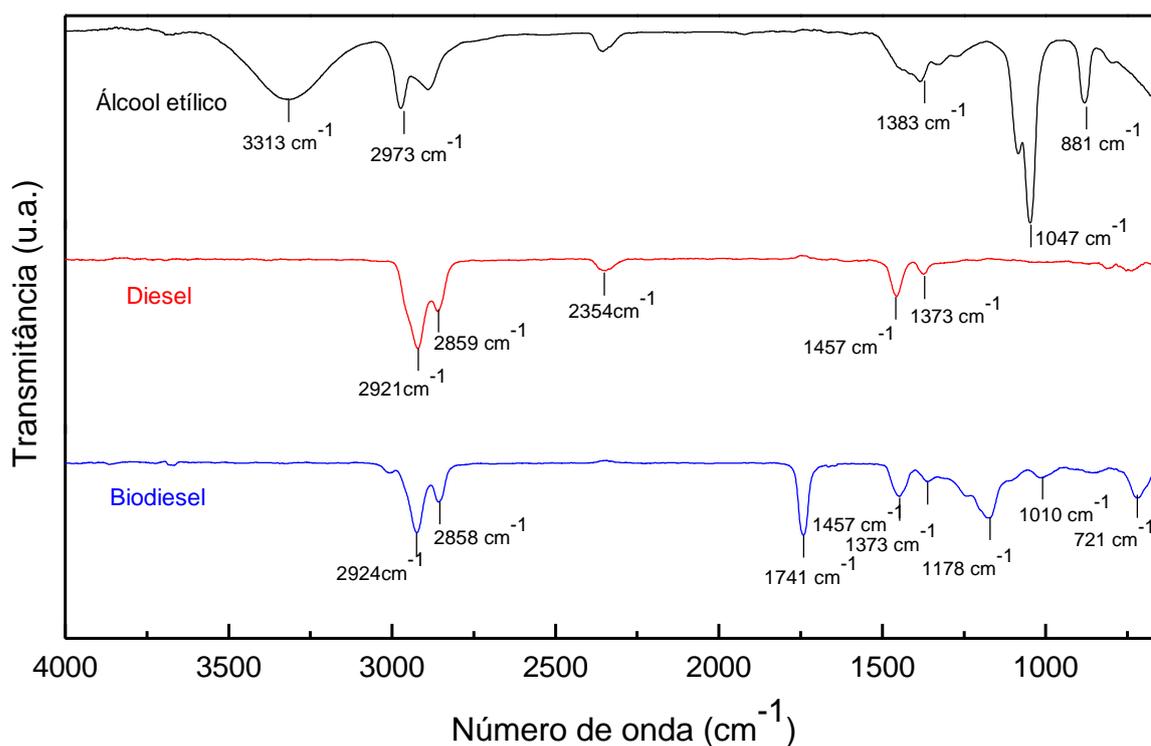
4.4. Caracterização espectroscópica

4.4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

4.4.1.1. Caracterização dos componentes de blenda

A Figura 44 mostra os espectros e as respectivas atribuições médias das posições de bandas, em número de onda (cm^{-1}) no intervalo espectral de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, dos grupos funcionais dos componentes blendas: biodiesel, diesel e etanol (álcool etílico). Foram detectadas as bandas dos principais grupos funcionais referentes aos componentes de blendas: hidroxila (-OH) na região de 3313 cm^{-1} para o etanol, carbonila (C=O) na região de 1741 cm^{-1} para o biodiesel e ligações do tipo -CH com modo vibracionais simétricos axial (ν) e angular fora do plano (ω) para o diesel.

Figura 44. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho. Modo de transmitância entre 4000 e 500 cm^{-1} dos compostos de blenda: biodiesel diesel e álcool etílico.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 22 lista as atribuições tentativas, as posições médias de bandas (cm^{-1}) e a intensidade das bandas de absorção características dos componentes de blenda referente à Figura 44. Além das principais atribuições para os componentes de blenda biodiesel e etanol, carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ e hidroxila $\nu(\text{OH})$, respectivamente, a tabela lista as atribuições adicionais que complementam as vibrações dos respectivos grupos funcionais [41]. No espectro do biodiesel há a região de 721 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação $-\text{CH}_2$, caracterizando compostos de cadeia longa de óleos [75], a região de 1178 cm^{-1} atribuída à ligação C-O dos ésteres e a banda centrada em 1010 cm^{-1} referente à ligação C-O- dos ésteres de álcoois primários, no caso deste trabalho, o biodiesel adquirido, é via rota metilica [76]. No espectro do etanol existe a banda na região de $1046\text{-}1051 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao grupo C-C-O-, a qual relaciona o grupo hidroxila a um álcool ao invés de um fenol ou outro componente. Há também as bandas atribuídas à ligação C-C na região de 1383 cm^{-1} e a ligação C-H na região de 881 cm^{-1} . Por fim, o espectro do diesel exibe bandas atribuídas à deformação angular do grupo-CH na região de 1457 cm^{-1} e do grupo metil $-\text{CH}_3$ na região de 1373 cm^{-1} .

Tabela 22. Atribuições tentativas, as posições médias de bandas (cm^{-1}) e a intensidade das bandas de absorção características dos componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol.

Banda (cm^{-1})	Atribuição	Intensidade	Atribuições dos componentes		
			Diesel	Biodiesel	Etanol
3313	$\nu(\text{OH})^*$	Média	-	-	X
2973-2921	$\nu(\text{CH})$	Média	X	X	X
2859-2858	$\nu(-\text{CH}_3)$	Fraca	X	X	X
1741	$\nu(\text{C}=\text{O})^*$	Forte	-	X	-
1457	$\omega(-\text{CH})$	Fraca	X	X	-
1383	$\nu(\text{C}-\text{C})$	Fraca	-	-	X
1373	$\delta(-\text{CH}_3)$	Fraca	X	X	-
1178	$\nu(\text{C}-\text{O}-)$	Média	-	X	-
1047	$\nu(\text{C}-\text{C}-\text{O}-)$	Forte	-	-	X
1010	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Fraca	-	X	-
881	$\nu(\text{C}-\text{H})$	Média	-	-	X
721	$\rho(\text{CH}_2)$	Fraca	-	X	-

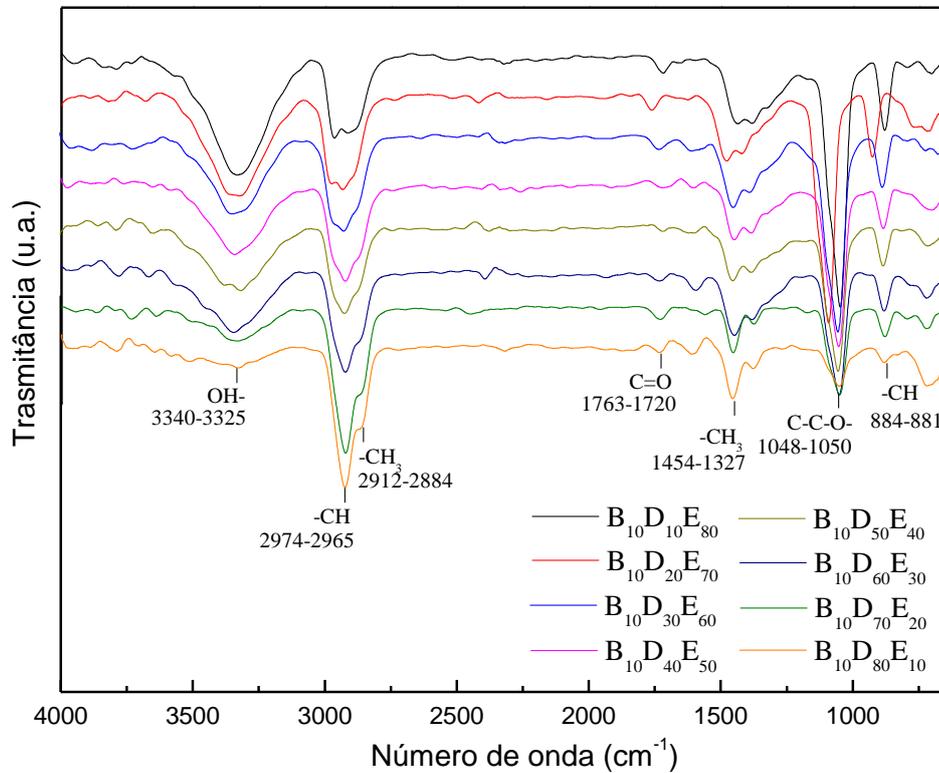
*Principais grupos funcionais atribuídos aos ésteres e álcoois.

Fonte: Adaptado de SOUZA *et al.*, 2005; SILVERSTEIN *et al.*, 2007; MAHAMUNI *et al.*, 2009.

4.4.1.2. Caracterização das blendas ternárias

A Figura 45 à Figura 51 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho das blendas biocombustíveis do sistema ternário biodiesel-diesel-etanol, listadas na Tabela 9. A sequência dos espectros está de acordo com a concentração de biodiesel em ordem crescente.

Figura 45. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} das misturas ternárias. Blendas com fração fixa de 10% em volume (v/v) de biodiesel: $B_{10}D_{10}E_{80}$, $B_{10}D_{20}E_{70}$, $B_{10}D_{30}E_{60}$, $B_{10}D_{40}E_{50}$, $B_{10}D_{50}E_{40}$, $B_{10}D_{60}E_{30}$, $B_{10}D_{70}E_{20}$ e $B_{10}D_{80}E_{10}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 46. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} das misturas ternárias. Blendas com fixa de 20% em volume (v/v) de biodiesel: $B_{20}D_{10}E_{70}$, $B_{20}D_{20}E_{60}$, $B_{20}D_{30}E_{50}$, $B_{20}D_{40}E_{40}$, $B_{20}D_{50}E_{30}$, $B_{20}D_{60}E_{20}$ e $B_{20}D_{70}E_{10}$.

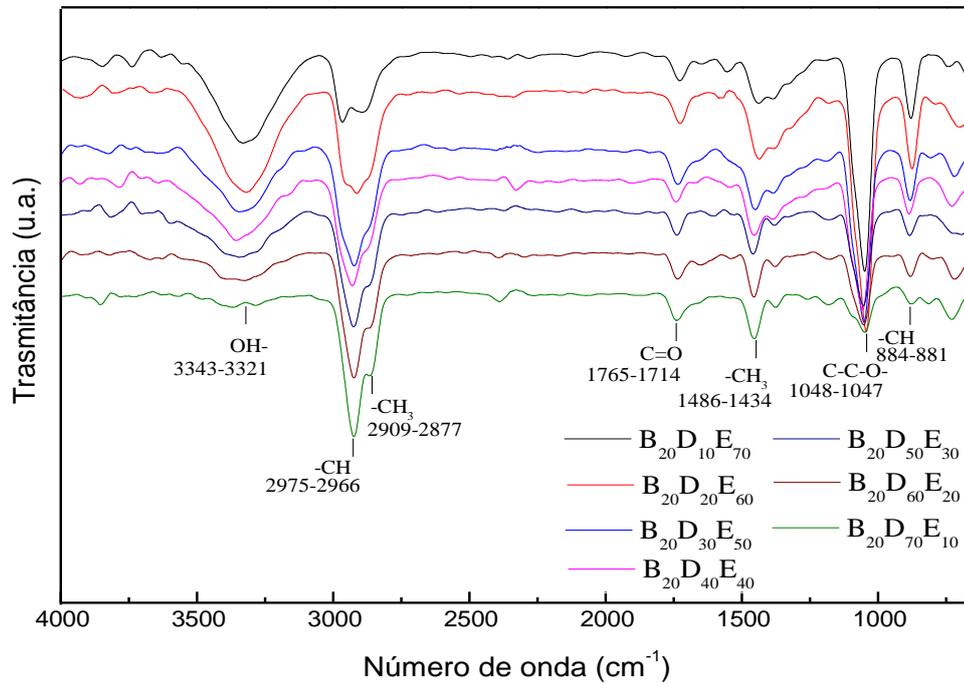


Figura 47. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} das misturas ternárias. Blendas com fixa de 30% em volume (v/v) de biodiesel: $B_{30}D_{10}E_{60}$, $B_{30}D_{20}E_{50}$, $B_{30}D_{30}E_{40}$, $B_{30}D_{40}E_{30}$, $B_{30}D_{50}E_{20}$ e $B_{30}D_{60}E_{10}$.

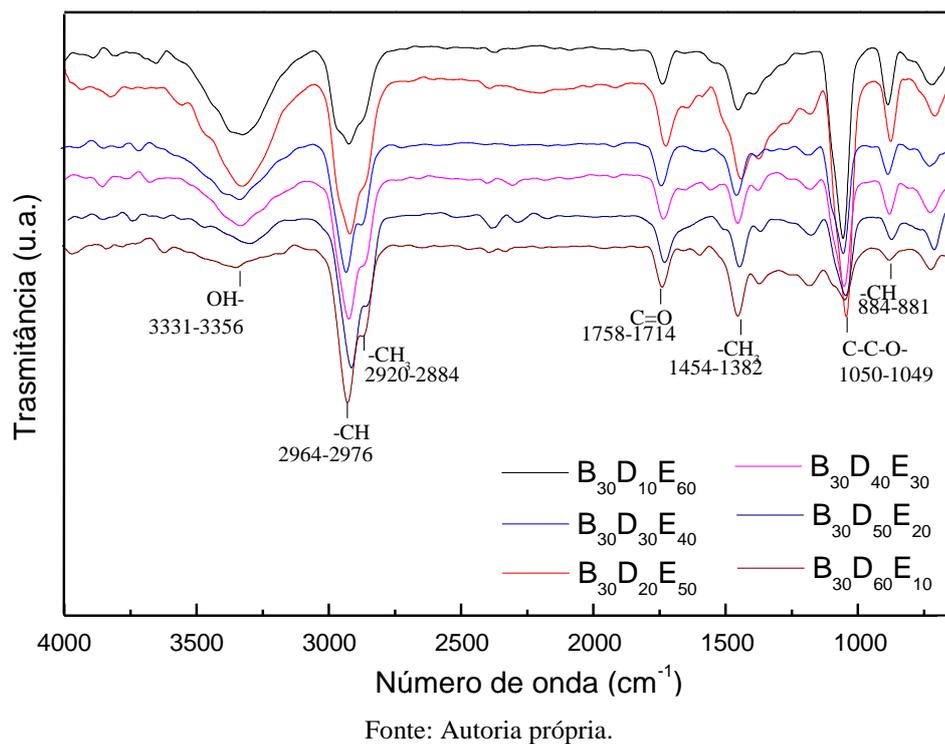


Figura 48. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} das misturas ternárias. Blendas com fixa de 40% em volume (v/v) de biodiesel: $B_{40}D_{10}E_{50}$, $B_{40}D_{20}E_{40}$, $B_{40}D_{30}E_{30}$, $B_{40}D_{40}E_{20}$ e $B_{40}D_{50}E_{10}$.

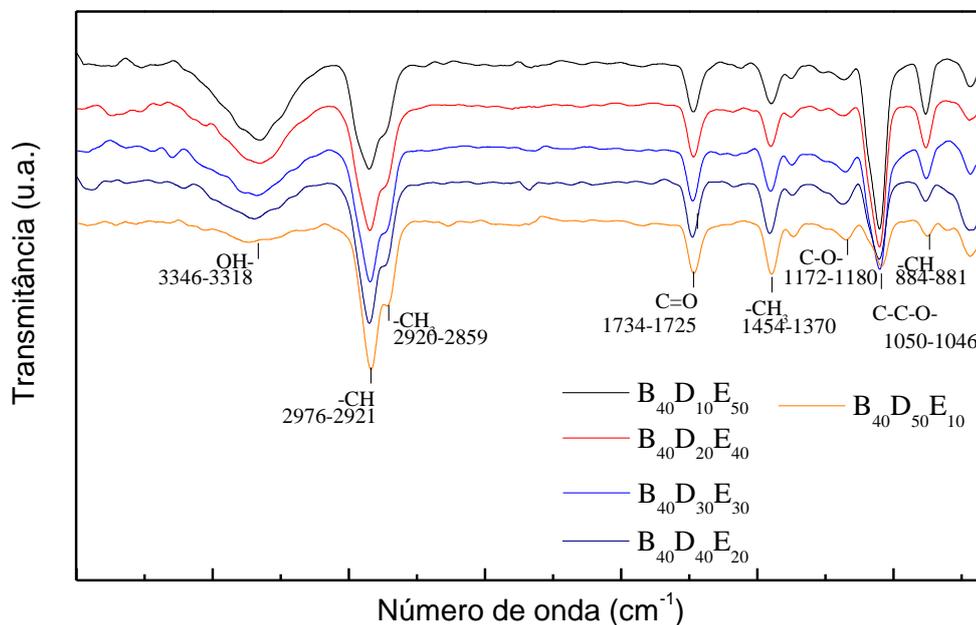


Figura 49. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} das misturas ternárias. Blendas com fixa de 50% em volume (v/v) de biodiesel: $B_{50}D_{10}E_{40}$, $B_{50}D_{20}E_{30}$, $B_{50}D_{30}E_{20}$ e $B_{50}D_{40}E_{10}$.

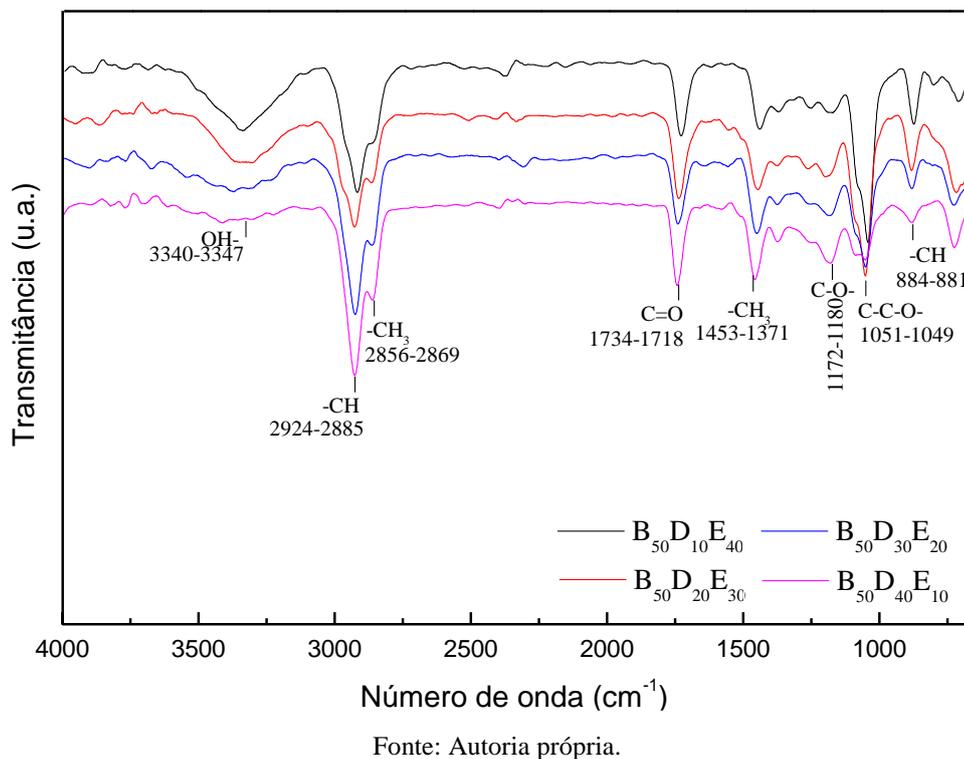
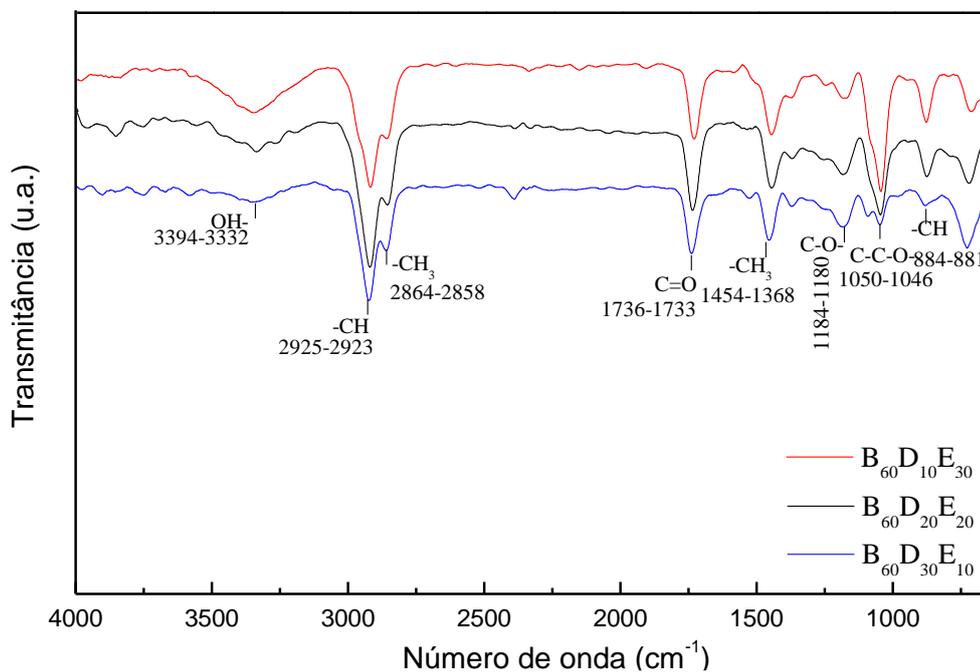
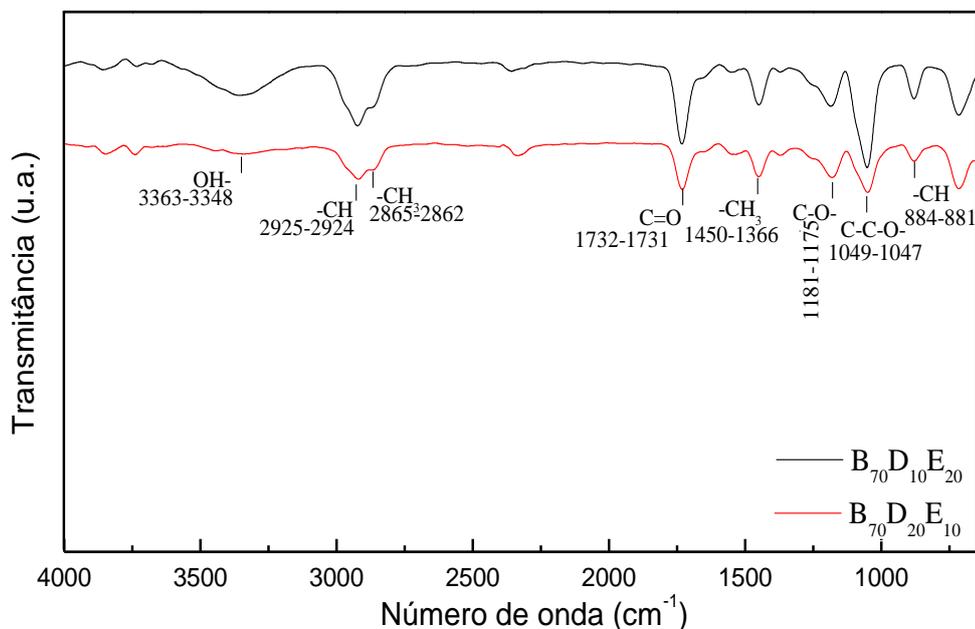


Figura 50. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} das misturas ternárias. Blendas com fixa de 60% em volume (v/v) de biodiesel: $B_{60}D_{10}E_{30}$, $B_{60}D_{20}E_{20}$ e $B_{60}D_{30}E_{10}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 51. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} das misturas ternárias. Blendas com fixa de 70% em volume (v/v) de biodiesel: $B_{70}D_{20}E_{10}$ e $B_{70}D_{10}E_{20}$.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com os espectros da Figura 45 à Figura 51, a banda característica do biodiesel encontra-se na região de 1714-1765 cm^{-1} , atribuída a vibração do grupo carbonila

(C=O) do grupo funcional éster. De acordo com a Figura 45 à Figura 47, em porcentagens menores que 40% em volume de biodiesel, a banda na região de 1178 cm^{-1} , atribuída à ligação C-O dos ésteres do biodiesel, exibiu comportamento difuso e não definido. Porém, de acordo com a Figura 48 à Figura 51, para amostras com teor de biodiesel maior ou igual a 40% (v/v), a banda atribuída à ligação C-O foi caracterizada. No entanto, de acordo com a Figura 50 à Figura 51, as amostras com 60 e 70% (v/v) de biodiesel possuem melhor visualização desta região espectral. No espectro do etanol tem-se a banda da região de $3318\text{-}3394\text{ cm}^{-1}$ para o grupamento de deformação axial -OH, complementado pelo grupamento C-C-O-. No espectro do diesel têm-se as regiões entre $2973\text{-}2921\text{ cm}^{-1}$ e $2859\text{-}2858\text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao movimento vibracional dos grupos funcionais-CH e -CH₃, respectivamente, associados aos hidrocarbonetos. As ligações químicas do tipo -CH e -CH₃ são relacionadas à todos componentes de blenda. No entanto, para o espectro do álcool etílico tais bandas são menos intensas e mais largas. Este comportamento pôde ser observado nos espectros das misturas ternárias avaliando a concentração de etanol das amostras.

A Figura 52 à Figura 56 mostram os espectros de infravermelho teóricos e experimentais juntos em mesma escala de transmitância e número de onda entre $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, das blendas ternárias: B₁₀D₅₀E₄₀, B₂₀D₄₀E₄₀, B₃₀D₃₀E₄₀, B₄₀D₂₀E₄₀ e B₅₀D₁₀E₄₀. Os espectros teóricos foram obtidos por meio da transmitância teórica (T^T), eixo das ordenadas, de acordo com a Equação 46, considerando-se o número de onda ($\tilde{\nu}$), eixo das abscissas, equivalente aos respectivos componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol, a partir da Equação 24 via regra de misturas:

$$T^T = (X_B T_B + X_D T_D + X_E T_E) \quad (46)$$

onde T_B , T_D e T_E são respectivamente, o índice de transmitância do biodiesel, diesel e etanol e, X_B , X_D e X_E são suas respectivas frações percentuais em volume.

Figura 52. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} da blenda ternária $\text{B}_{10}\text{D}_{50}\text{E}_{40}$.

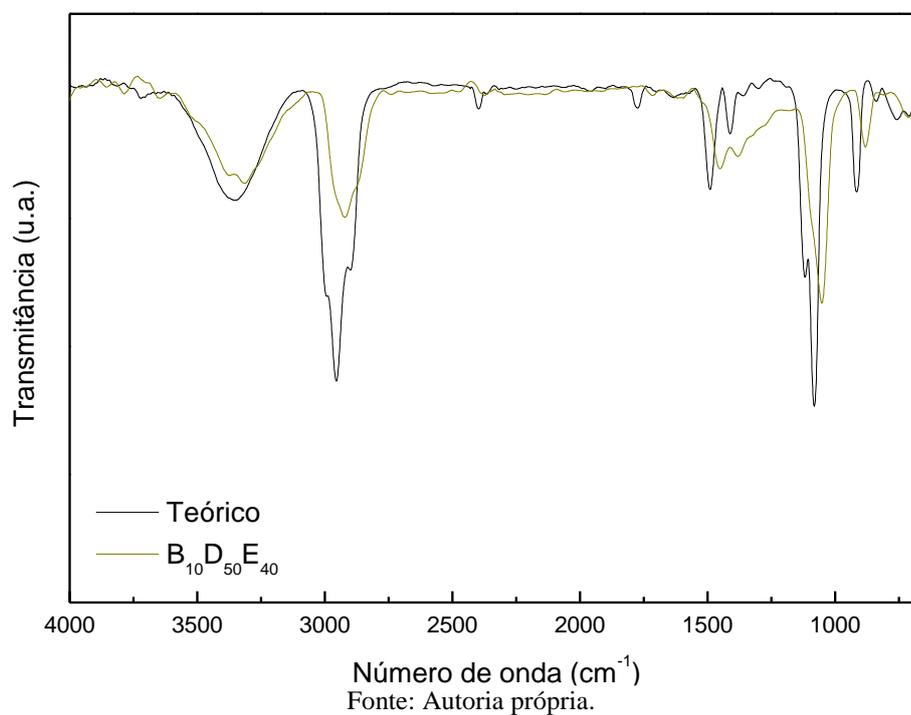


Figura 53. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} da blenda ternária $\text{B}_{20}\text{D}_{40}\text{E}_{40}$.

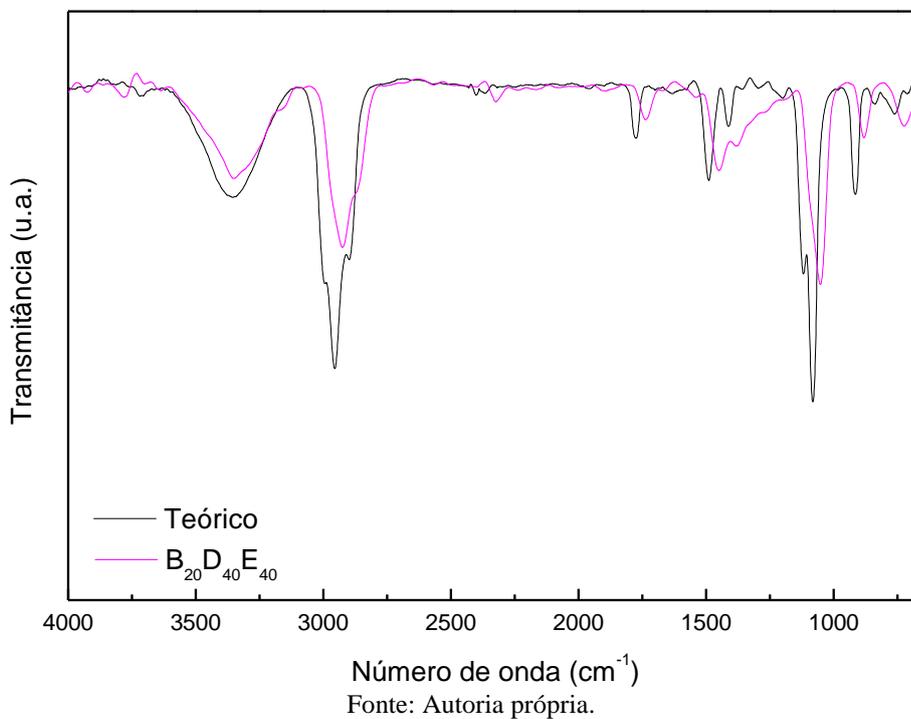
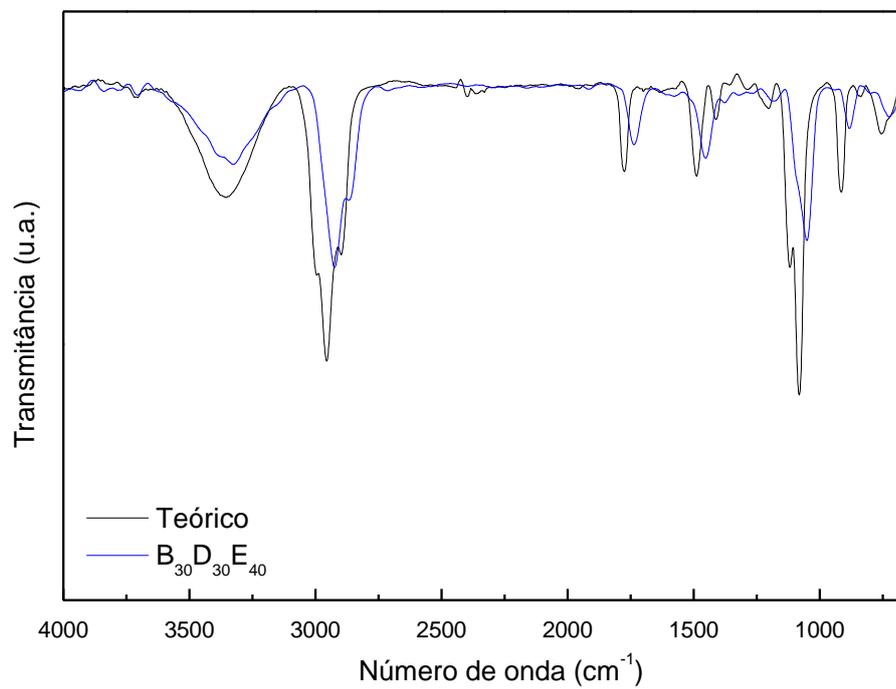
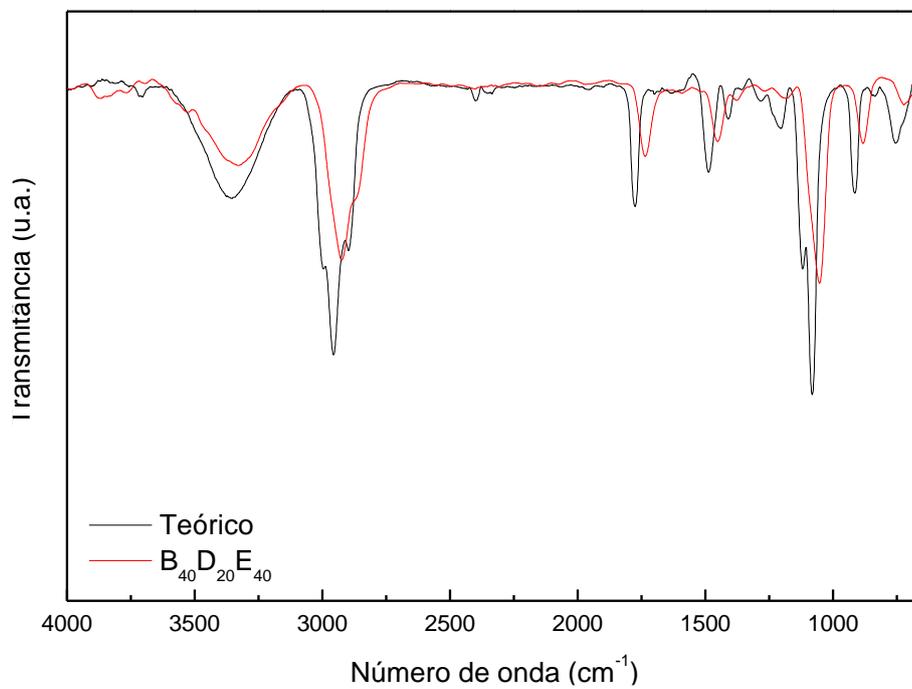


Figura 54. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} da blenda ternária $\text{B}_{30}\text{D}_{30}\text{E}_{40}$.



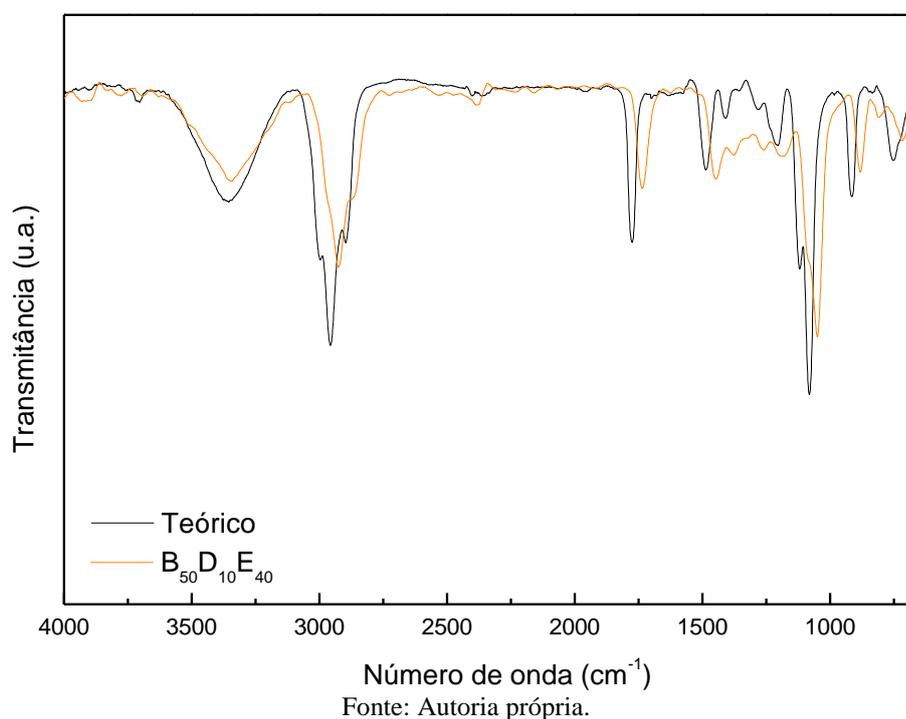
Fonte: Autoria própria.

Figura 55. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} da blenda ternária $\text{B}_{40}\text{D}_{20}\text{E}_{40}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 56. Espectro vibracional teórico e experimental na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000-500 cm^{-1} da blenda ternária $\text{B}_{50}\text{D}_{10}\text{E}_{40}$.



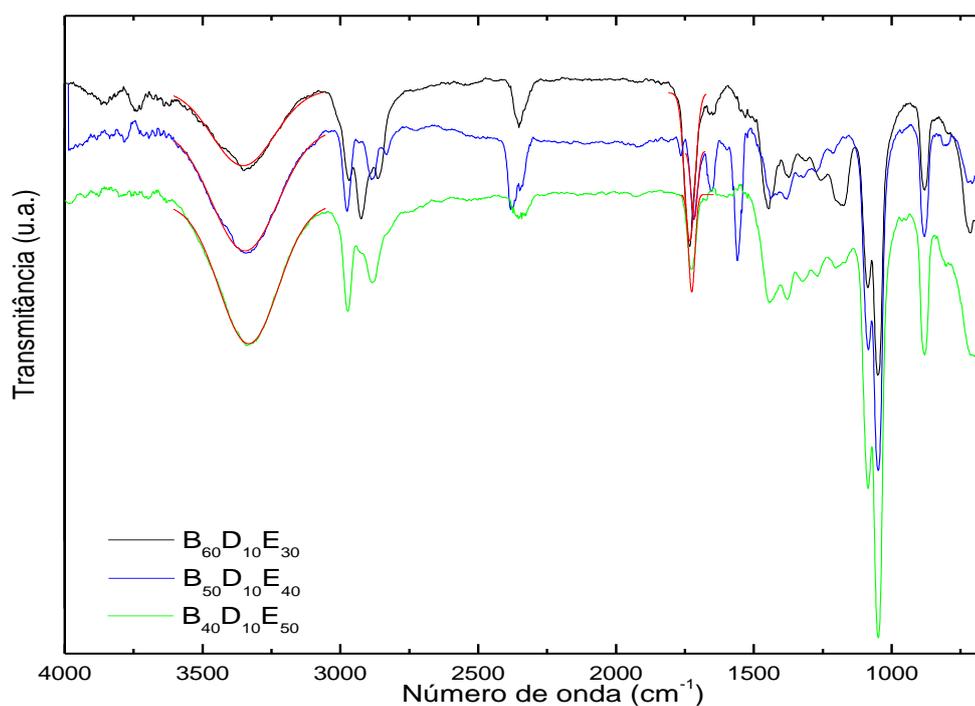
De acordo com Figura 52 à Figura 56, os espectros de infravermelho experimentais exibiram modificação visível das bandas com relação aos espectros teóricos. Deste modo, fica evidente a existência de interação molecular com a mudança na largura média à meia altura e posição de banda. A análise de interação molecular via espectroscopia vibracional na região do infravermelho será melhor abordada nos tópicos seguintes.

4.4.1.3. Deslocamento relacionado aos grupos hidroxila e carbonila

O grupo funcional da hidroxila do álcool exibe a característica da vibração axial do O-H e ligações de hidrogênio, diferenciando das hidroxilas livres, as quais se situam na região entre $3640\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$ [77].

A Figura 57 mostra, em vermelho, as bandas na região de $3318\text{-}3394\text{ cm}^{-1}$ para o grupo hidroxila (-OH) e a região de $1714\text{-}1765\text{ cm}^{-1}$ atribuída à vibração do grupo carbonila (C=O). Será observado o efeito do teor dos componentes sob a área das bandas.

Figura 57. Espectro de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ das blendas ternárias biocombustíveis: $\text{B}_{60}\text{D}_{10}\text{E}_{30}$, $\text{B}_{50}\text{D}_{10}\text{E}_{40}$ e $\text{B}_{40}\text{D}_{10}\text{E}_{50}$ pelo comportamento de deslocamento de bandas dos grupos hidroxila e carbonila.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 23 lista os dados de deslocamento e cálculo de área, das bandas associadas aos grupos hidroxila e carbonila, das blendas $B_{60}D_{10}E_{30}$, $B_{50}D_{10}E_{40}$ e $B_{40}D_{10}E_{50}$.

Tabela 23. Lista das posições centrais e área, cm^{-1} , atribuídos aos grupos hidroxila e carbonila dos componentes de blenda etanol e biodiesel respectivamente e, das blendas $B_{60}D_{10}E_{30}$, $B_{50}D_{10}E_{40}$ e $B_{40}D_{10}E_{50}$.

Amostra	-OH (Hidroxila)		C=O (Carbonila)	
	Xc*	Área*	Xc*	Área*
Álcool	3313	2825	-	-
Biodiesel	-	-	1741	407
$B_{60}D_{10}E_{30}$	3332	817	1733	223
$B_{50}D_{10}E_{40}$	3340	1382	1718	84
$B_{40}D_{10}E_{50}$	3336	1422	1725	103

Fonte: Autoria própria.

De acordo Tabela 23 houve variação de área nas bandas atribuídas tanto para o grupo hidroxila do álcool, como também, para o grupo carbonila dos ésteres do biodiesel. De fato, a diminuição da área referente a cada grupo funcional é resultado da diminuição da concentração dos seus respectivos componentes, o etanol e o biodiesel, nas blendas biocombustíveis.

A Tabela 24 lista o número de onda, cm^{-1} , associado ao centro das bandas referentes à deformação axial dos grupos hidroxila e carbonila das blendas ternárias. No caso das bandas relacionadas ao grupo hidroxila observa-se deslocamento para maior número de onda, em relação ao espectro do etanol. Para as bandas associadas ao grupo carbonila dos ésteres verifica-se deslocamento para menor número onda em relação ao espectro do biodiesel.

Tabela 24. Números de onda (cm^{-1}) associados à posição das bandas referentes aos grupos hidroxila e carbonila.

Amostra	C=O	-OH	Amostra	C=O	-OH
B₁₀D₁₀E₈₀	1725	3324	B₃₀D₄₀E₃₀	1718	3329
B₁₀D₂₀E₇₀	1714	3329	B₃₀D₅₀E₂₀	1718	3343
B₁₀D₃₀E₆₀	1669	3338	B₃₀D₆₀E₁₀	1714	3323
B₁₀D₄₀E₅₀	1724	3329	B₄₀D₁₀E₅₀	1725	3336
B₁₀D₅₀E₄₀	1724	3332	B₄₀D₂₀E₄₀	1732	3359
B₁₀D₆₀E₃₀	1724	3332	B₄₀D₃₀E₃₀	1726	3334
B₁₀D₇₀E₂₀	1737	3312	B₄₀D₄₀E₂₀	1733	3332
B₁₀D₈₀E₁₀	1724	3332	B₄₀D₅₀E₁₀	1734	3346
B₂₀D₁₀E₇₀	1723	3333	B₅₀D₁₀E₄₀	1718	3340
B₂₀D₂₀E₆₀	1714	3325	B₅₀D₂₀E₃₀	1733	3320
B₂₀D₃₀E₅₀	1720	3332	B₅₀D₃₀E₂₀	1734	3346
B₂₀D₄₀E₄₀	1720	3341	B₅₀D₄₀E₁₀	1720	3347
B₂₀D₅₀E₃₀	1719	3338	B₆₀D₁₀E₃₀	1733	3332
B₂₀D₆₀E₂₀	1735	3320	B₆₀D₂₀E₂₀	1734	3344
B₂₀D₇₀E₁₀	1738	3368	B₆₀D₃₀E₁₀	1736	3376
B₃₀D₁₀E₆₀	1724	3312	B₇₀D₁₀E₂₀	1732	3370
B₃₀D₂₀E₅₀	1730	3339	B₇₀D₂₀E₁₀	1732	3360
B₃₀D₃₀E₄₀	1724	3353	B₈₀D₁₀E₁₀	1723	3337

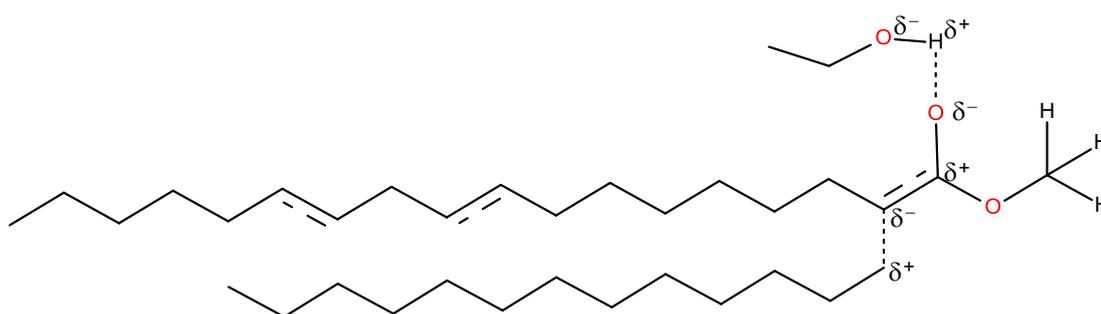
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 24, o deslocamento de banda para maior número de onda do grupo hidroxila sugere a necessidade de maior energia de vibração para obtenção de resposta nos espectros de infravermelho. A aproximação da hidroxila do álcool em direção ao grupo carbonila do éster do biodiesel possibilita a formação de uma ligação intermolecular

mais forte: a “Ligação de Hidrogênio” (LH). Este processo ocorre provavelmente pela interação do hidrogênio ($H^{\delta+}$) do álcool com o oxigênio ($O^{\delta-}$) da carbonila ($C=O$) do éster [40], [7]. Logo, a ligação de hidrogênio necessita de maior frequência de vibração. No processo de formação da LH ocorre a quebra da dupla ligação da carbonila e a aproximação induzida do diesel na cadeia de hidrocarbonetos do éster enfraquecendo a força de interação da carbonila. Este fato resulta no deslocamento desta banda para região de menor número de onda.

A Figura 58, modelada pelo *software Symyx Draw v. 4.0*, mostra o diagrama esquemático do comportamento qualitativo das interações intermoleculares para uma configuração de blenda: biodiesel-diesel-etanol, dado pelo linoletato de metila-tridecano-etanol, respectivamente.

Figura 58. Interação qualitativa entre os componentes de blenda: biodiesel-diesel-etanol, dado pelo linoletato de metila-tridecano-etanol.



Fonte: Autoria própria.

O deslocamento para maior e menor número de onda, relacionados aos grupos hidroxila e carbonila, respectivamente, pressupõe a formação de *clusters* moleculares por meio do enfraquecimento da dupla ligação do grupo carbonila, parte polar do linoletato de metila. Este processo de interação ocorre pela aproximação do hidrogênio formando a chamada ligação de hidrogênio e pela interação do tridecano com a parte apolar do biodiesel. A interação do diesel com o éster do biodiesel ocorre por meio da associação de forças de dispersões de *London* referente ao diesel e dipolo-dipolo-permanente referente ao biodiesel. A atuação do modo de deslocamento dos grupos hidroxila e carbonila nas blendas não segue uma relação linear em função da fração dos componentes de blenda devido à diferença da natureza polar entre os três componentes de blenda, além da quantidade de insaturações presentes nos componentes do biodiesel, como o ácido linoléico e oléico, que originam processos de ressonância.

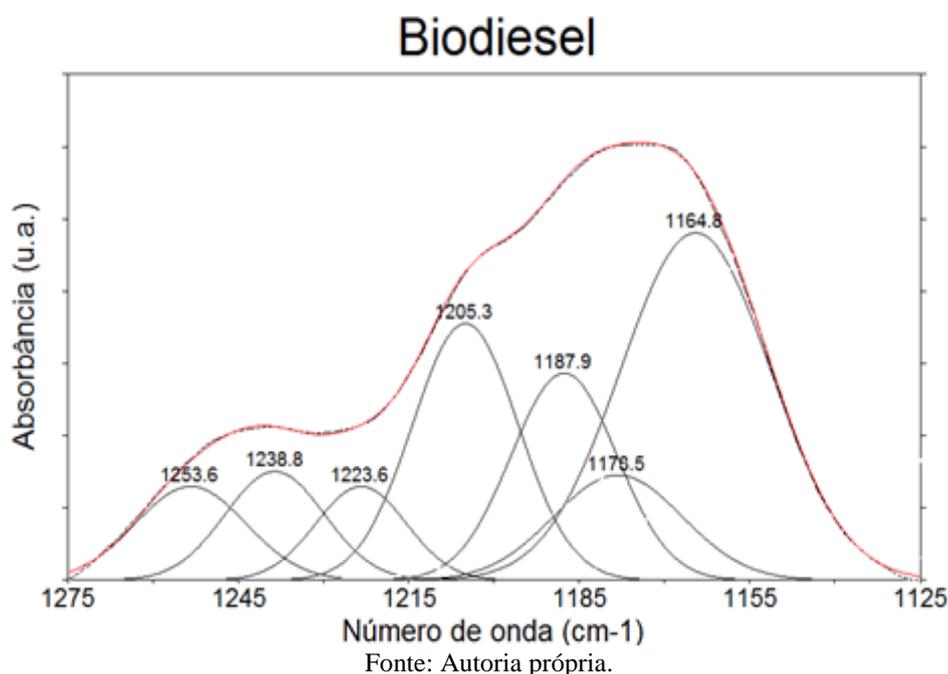
4.4.1.4. Deconvolução de bandas

Para análise de deconvolução selecionou-se a região de 1275-1125 cm^{-1} , a fim de observar o comportamento atribuído à ligação C-O de ésteres dos grupos oleato e linoletato existentes no biodiesel, centrada em 1178 cm^{-1} . No entanto, foi possível observar no decorrer da análise, bandas deconvoluidas referentes aos componentes de blenda diesel e etanol.

É importante ressaltar que nos óleos não transesterificados esta mesma atribuição (C-O) situa-se na região de 1153 cm^{-1} , como estudado em trabalhos anteriores no grupo de pesquisa [67].

A Figura 59 mostra o espectro de deconvolução de bandas de infravermelho do componente de blenda biodiesel em modo de absorbância, na região de 1275-1125 cm^{-1} .

Figura 59. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância na região de 1275-1125 cm^{-1} do biodiesel, atribuída à ligação C-O-.



A Tabela 25 lista a deconvolução dos componentes de blenda biodiesel, na região de 1275-1125 cm^{-1} atribuída à ligação C-O-.

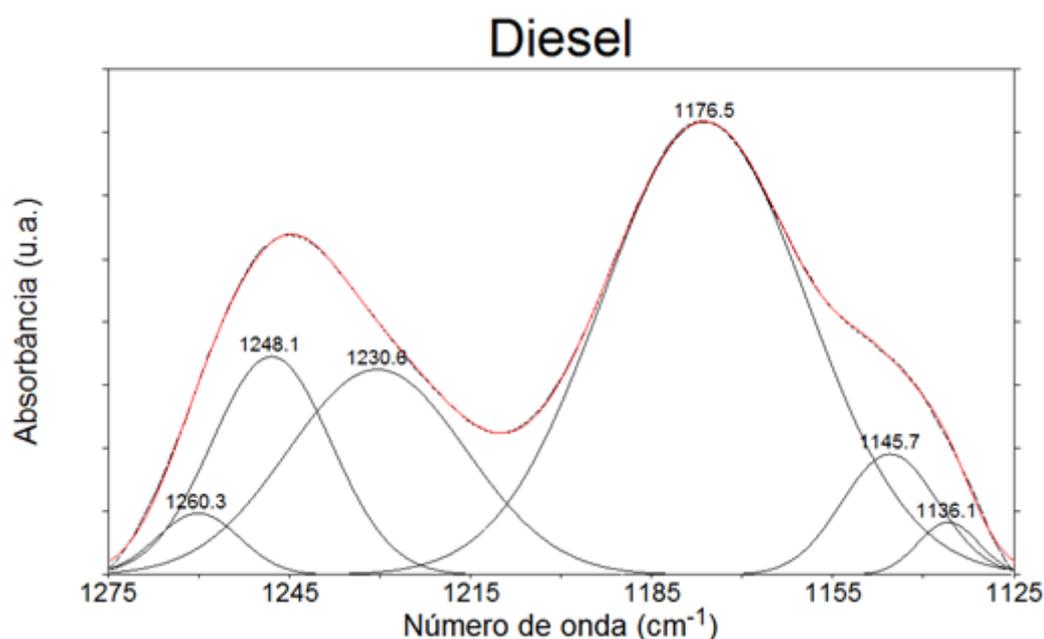
Tabela 25. Posição (cm^{-1}) e intensidade das bandas do componente de blenda biodiesel obtidas por deconvolução na região atribuída à ligação C-O- dos ésteres do biodiesel.

	Posição das bandas (cm^{-1})	Intensidade
Biodiesel	1253	Média
	1238	Média
	1223	Média
	1205	Forte
	1187	Forte
	1178	Média
	1164	Média

Fonte: Autoria própria.

A Figura 60 mostra o espectro de deconvolução de bandas de infravermelho do componente de blenda diesel em modo de absorvância, na região de 1275-1125 cm^{-1} .

Figura 60. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorvância na região de 1275-1125 cm^{-1} do diesel.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 26 lista a deconvolução do componente de blenda diesel, na região de 1275-1125 cm^{-1} para comparação do comportamento de deslocamento nas blendas ternárias.

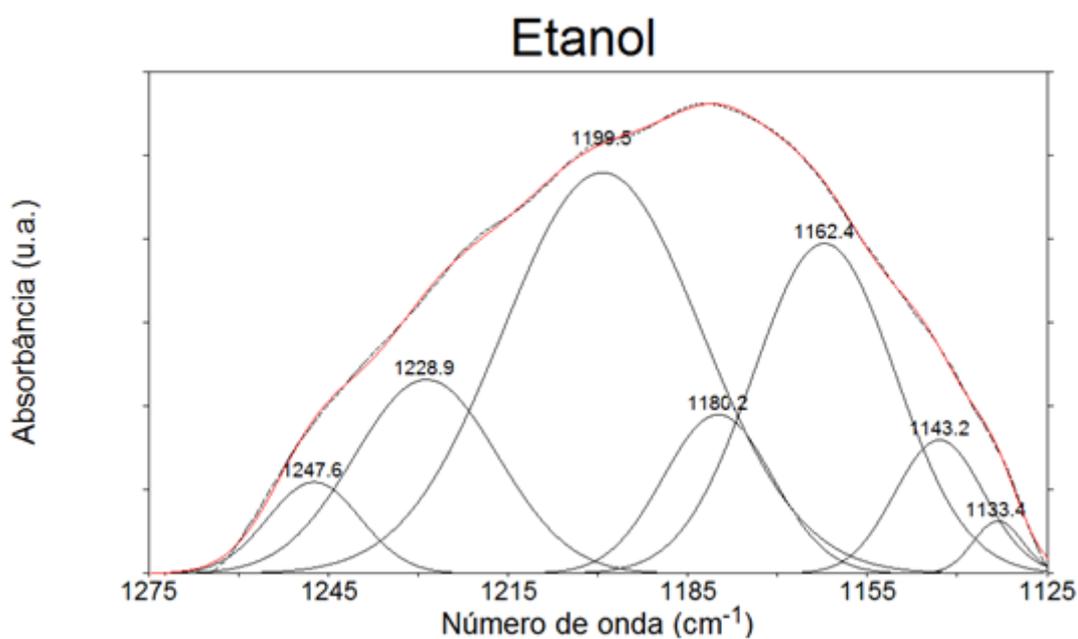
Tabela 26. Posição (cm^{-1}) e intensidade das bandas do componente de blenda diesel obtidas por deconvolução na região 1275-1125 cm^{-1} .

	Posição das bandas (cm^{-1})	Intensidade
Diesel	1260	Fraca
	1248	Fraca
	1230	Fraca
	1176	Fraca
	1145	Fraca
	1136	Fraca

Fonte: Autoria própria.

A Figura 61 mostra o espectro de deconvolução de bandas de infravermelho do componente de blenda etanol em modo de absorvância, na região de 1275-1125 cm^{-1} .

Figura 61. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorvância na região de 1275-1125 cm^{-1} do etanol.



A Tabela 27 lista a deconvolução do componente de blenda etanol, na região de 1275-1125 cm^{-1} para comparação do comportamento de deslocamento nas blendas ternárias.

Tabela 27. Posição (cm^{-1}) e intensidade das bandas do componente de blenda etanol obtidas por deconvolução na região 1275-1125 cm^{-1} .

	Posição das bandas (cm^{-1})	Intensidade
Etanol	1247	Fraca
	1228	Média
	1199	Média
	1180	Fraca
	1162	Média
	1143	Fraca
	1133	Fraca

Fonte: Autoria própria.

A seleção das amostras com 60 e 70% (v/v) em volume de biodiesel, para investigação das interações, foi determinada por estas possuírem melhor visualização da banda atribuída à ligação C-O- dos ésteres do biodiesel, conforme mostra a Figura 50 e Figura 51.

A Figura 62 à Figura 64 mostram os espectros de deconvolução de bandas de infravermelho das blends ternárias com 60% (v/v) em volume de biodiesel, em modo de absorvância, na região de 1275-1125 cm^{-1} .

Figura 62. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorvância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda B₆₀D₁₀E₃₀.

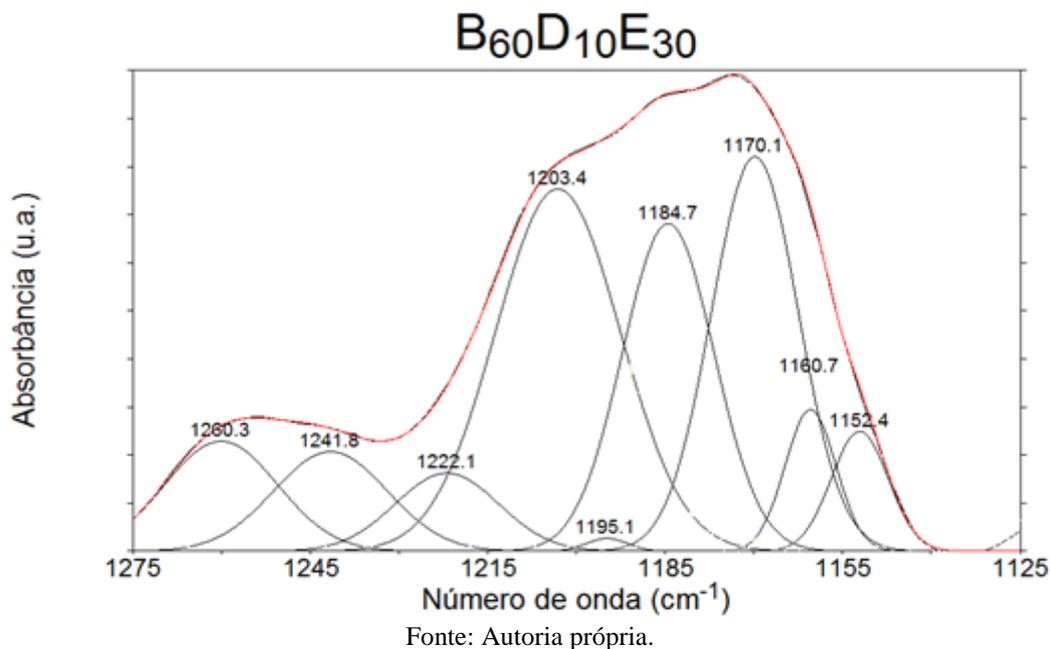


Figura 63. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorvância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda B₆₀D₂₀E₂₀.

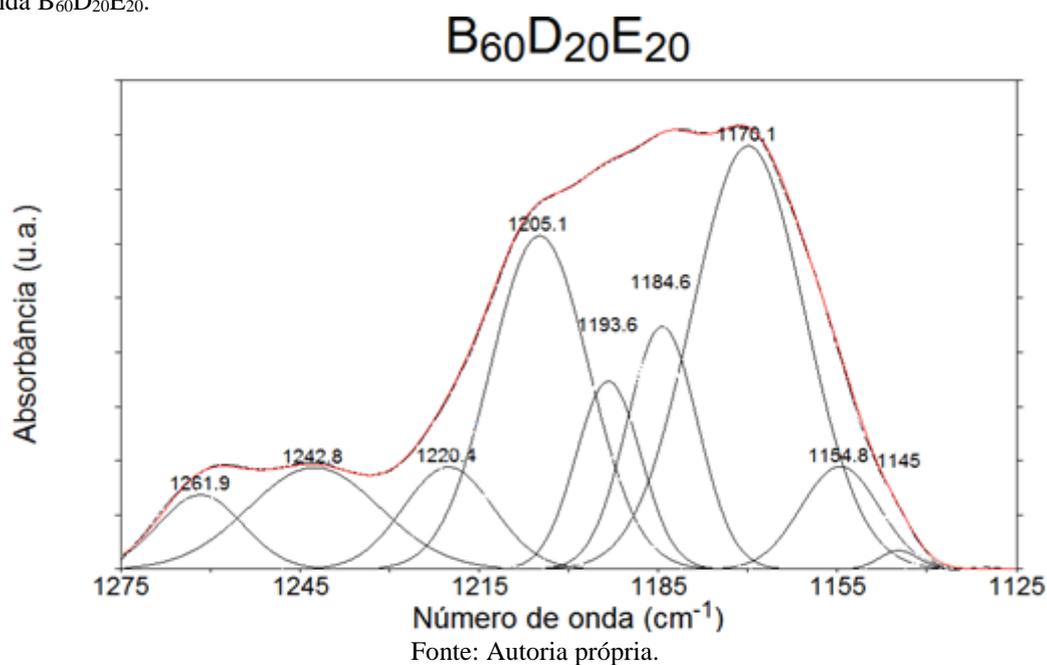
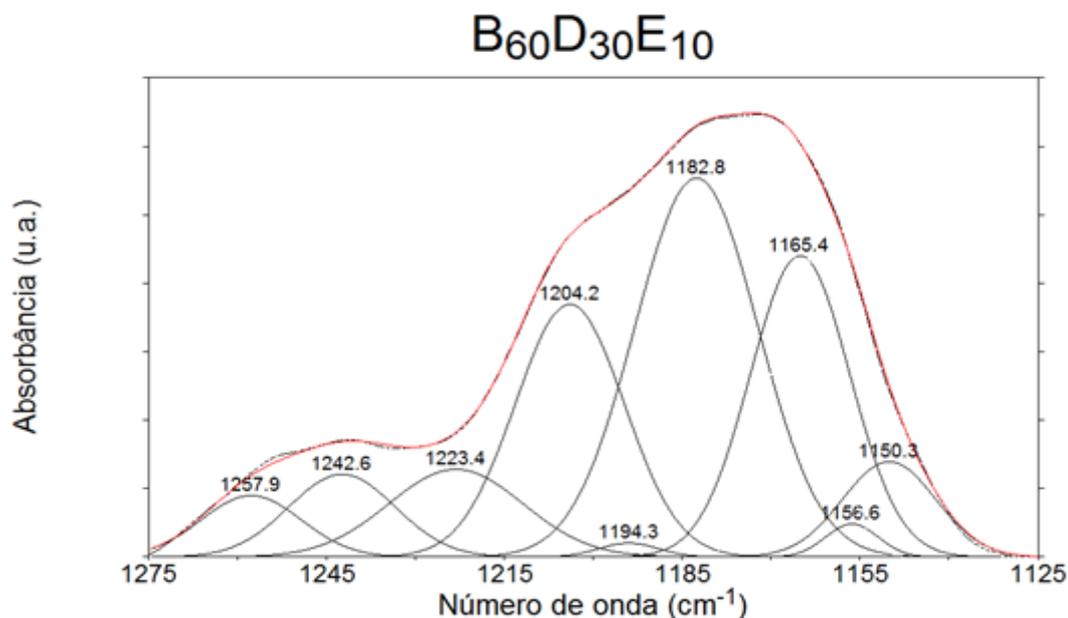


Figura 64. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda B₆₀D₃₀E₁₀.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 28 lista a posição das bandas e alguns tipos de ligações associados ao processo vibracional das amostras com 60 % (v/v) em volume de biodiesel na região de 1275-1125 cm^{-1} . A magnitude da intensidade das bandas é marcada por asteriscos conforme exemplifica o rodapé da tabela.

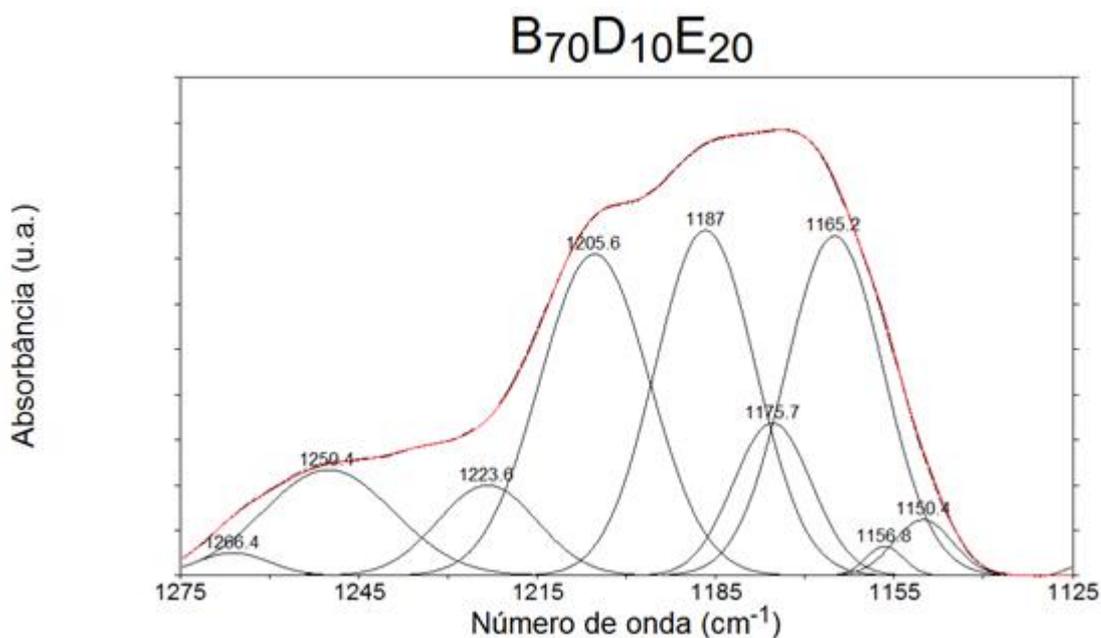
Tabela 28. Posição das bandas (cm^{-1}) associadas a seus componentes característicos, biodiesel, diesel e etanol, das amostras com 60 % (v/v) em volume de biodiesel obtidas por deconvolução na região 1275-1125 cm^{-1} e a magnitude de intensidade das bandas marcada por asteriscos: * Fraca; ** Média e *** Forte.

	B ₆₀ D ₁₀ E ₃₀	B ₆₀ D ₂₀ E ₂₀	B ₆₀ D ₃₀ E ₁₀	Componente característico
	1260*	1261*	1257*	Biodiesel, diesel
	1241*	1242*	1242*	Biodiesel, diesel, etanol
	1222*	1220*	1223*	Biodiesel, diesel, etanol
	1203*	1205*	1204*	Biodiesel
Posição das bandas (cm^{-1})	1195*	1193*	1194*	Etanol
	1184*	1184*	1182*	Biodiesel
	1170*	1170*	1165*	Biodiesel, diesel, etanol
	1160*	1154*	1156*	Diesel, etanol
	1152*	1145*	1150*	Diesel, etanol

Fonte: Autoria própria.

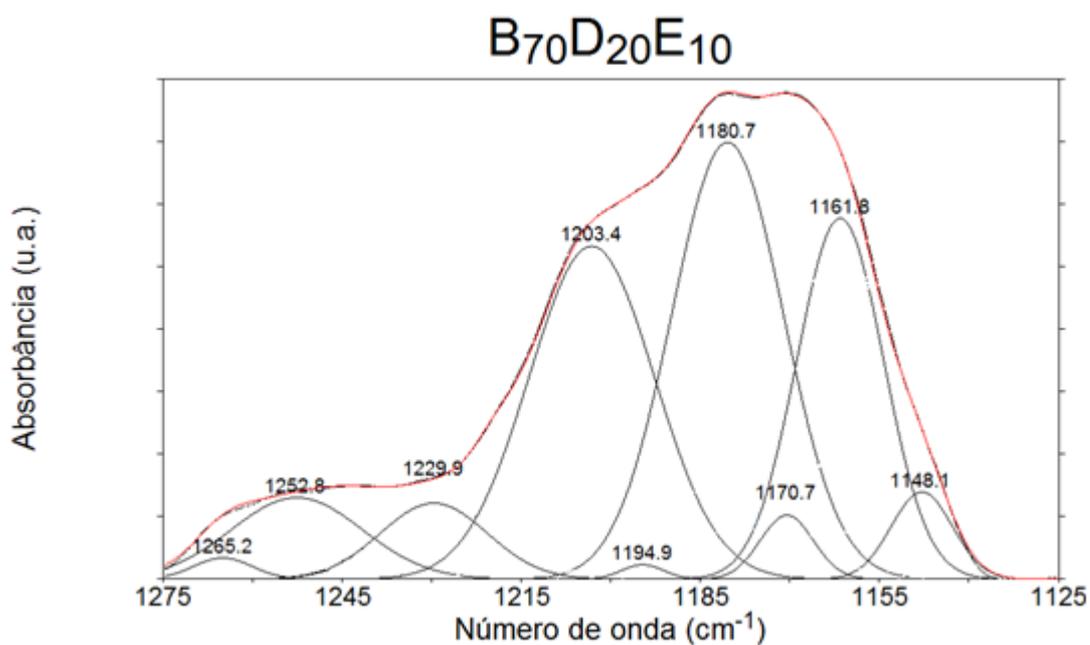
A Figura 65 à Figura 66 mostram os espectros de deconvolução de bandas de infravermelho das blends ternárias com 70% (v/v) em volume de biodiesel, em modo de absorbância, na região de 1275-1125 cm^{-1} .

Figura 65. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda B₇₀D₁₀E₂₀.



Fonte: Autoria própria.

Figura 66. Deconvolução do conjunto da função Gaussiana em modo de absorbância. Região de 1275-1125 cm^{-1} da blenda B₇₀D₂₀E₁₀.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 29 lista a posição das bandas e alguns tipos de ligações associados ao processo vibracional das amostras com 70 % (v/v) em volume de biodiesel na região de 1275-1125 cm^{-1} . A magnitude da intensidade das bandas é marcada por asteriscos.

Tabela 29. Posição das bandas (cm^{-1}) associadas à seus componentes característicos, biodiesel, diesel e etanol, das amostras com 70 % (v/v) em volume de biodiesel obtidas por deconvolução na região 1275-1125 cm^{-1} e a magnitude de intensidade das bandas marcada por asteriscos: * Fraca; ** Média e *** Forte.

	B₇₀D₁₀E₂₀	B₇₀D₂₀E₁₀	Componente característico
	1266*	1265*	Biodiesel, diesel
	1250*	1252*	Biodiesel, diesel, etanol
	1223*	1229*	Biodiesel, diesel, etanol
	1205*	1203*	Biodiesel
Posição das bandas	-	1194*	Etanol
(cm^{-1})	1187*	1180*	Biodiesel
	1175*	1170*	Biodiesel
	1165*	1161*	Biodiesel, diesel, etanol
	1156*	-	Diesel, etanol
	1150*	1148*	Diesel, etanol

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados de deconvolução, observa-se o deslocamento de bandas para maior ou menor número de onda, o qual é resultado da interação entre os componentes de blenda na mistura biocombustível. As blendas com 70% (v/v) de biodiesel exibe um deslocamento da banda atribuída à ligação C-O- de éster de biodiesel, centrada em 1178 cm^{-1} , para menor número de onda e deslocamento da banda associada ao etanol, centrada em 1180 cm^{-1} , para maior número de onda na blenda B₇₀D₂₀E₁₀. As bandas associadas ao biodiesel (1187 cm^{-1}) e etanol (1180 cm^{-1}), conforme a Figura 59 e Figura 61, deslocam para menor e maior número de onda, respectivamente, nas blendas B₆₀D₁₀E₃₀ (biodiesel: 1184 cm^{-1} e etanol: 1195 cm^{-1}), B₆₀D₂₀E₂₀ (biodiesel: 1184 cm^{-1} e etanol: 1193 cm^{-1}) e B₆₀D₃₀E₁₀ (biodiesel: 1182 cm^{-1} e etanol: 1194 cm^{-1}). E também, nesta última, a banda associada ao diesel centrada em 1260 cm^{-1} , conforme a Figura 60, desloca para menor número de onda (1257 cm^{-1}). Logo, os dados abordados estão de acordo com a discussão dada para a formação dos *clusters* moleculares conforme a Figura 58 por meio dos respectivos deslocamentos de bandas para o grupo hidroxila e carbonila.

4.4.2. Espectroscopia de impedância

4.4.2.1. Componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol

A Figura 67 mostra os diagramas de impedância do tipo *Nyquist* dos componentes de blenda normalizados pelo fator geométrico, obtidos à 20°C. Os pontos indicam os dados experimentais e as linhas mostram o ajuste teórico, os quais foram obtidos por meio de ajuste teórico realizado pelo programa de circuitos elétricos equivalentes (EQUIVCRT) [49].

A despeito do semicírculo não exibir rebaixamento perceptivo, um pequeno grau de rebaixamento é detectado, conforme lista a Tabela 30. Este fenômeno pode ser associado à existência de moléculas distintas nos componentes de blenda. O ajuste entre os dados experimentais e teóricos foi realizado considerando-se um circuito RC em paralelo de acordo com a teoria de *Cole-Cole*, sendo resistividade elétrica obtida pela resistência elétrica normalizada pelo fator geométrico da célula de medida.

Tabela 30. Lista do parâmetro n extraído do EQUIVCRT e ângulo de rebaixamento, dos componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol.

Amostra	n	θ
Diesel	$9,38 \times 10^{-1}$	$6,20 \times 10^{-2}$
Biodiesel	$9,44 \times 10^{-1}$	$5,60 \times 10^{-2}$
Etanol	$9,91 \times 10^{-1}$	$9,00 \times 10^{-3}$

Fonte: Autoria própria.

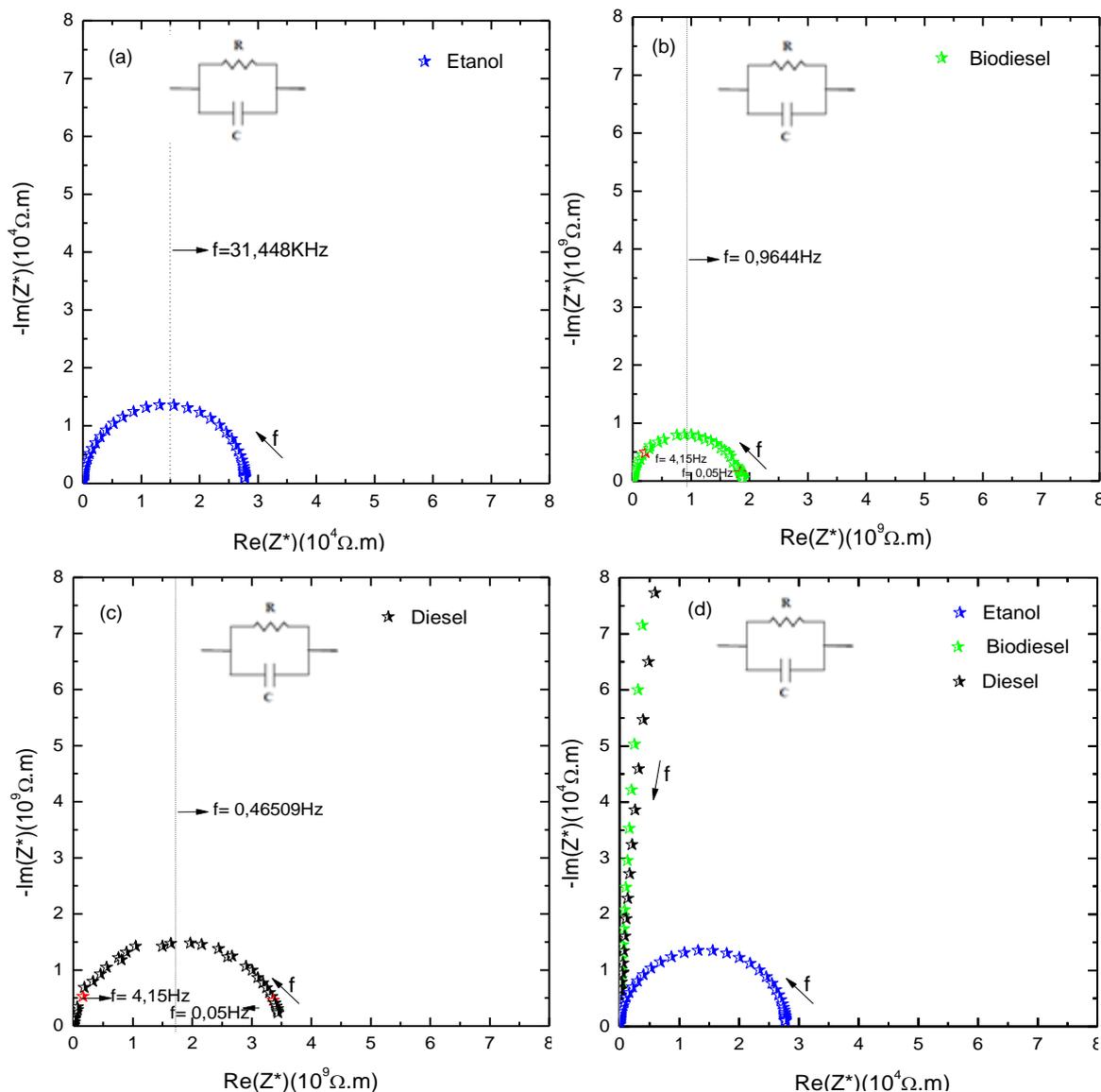
A Tabela 31 lista a resistência elétrica (Ω), a resistividade ($\Omega.m$) e a frequência de relaxação (Hz) pela relação $f_0 = 1/2\pi RC$, dos componentes de blenda.

Tabela 31. Medida de parâmetros elétricos dos componentes de blenda: biodiesel, diesel e etanol. Resistência (Ω), resistividade ($\Omega.m$), capacitância (pF) e frequência de relaxação (Hz).

Amostra	$R(\Omega)$	$\rho' (\Omega.m)$	C (pF)	f_0 (Hz)
Diesel	$1,05 \times 10^{10}$	$3,24 \times 10^9$	6,92	0,46
Biodiesel	$5,62 \times 10^9$	$1,74 \times 10^9$	6,42	0,96
Etanol	$8,94 \times 10^4$	$2,77 \times 10^4$	20,80	$3,14 \times 10^4$

Fonte: Autoria própria.

Figura 67. Diagrama de impedância de Nyquist dos compostos de blenda. (a) etanol; (b) biodiesel, (c) diesel e (d) Representação dos três diagramas na escala do etanol.



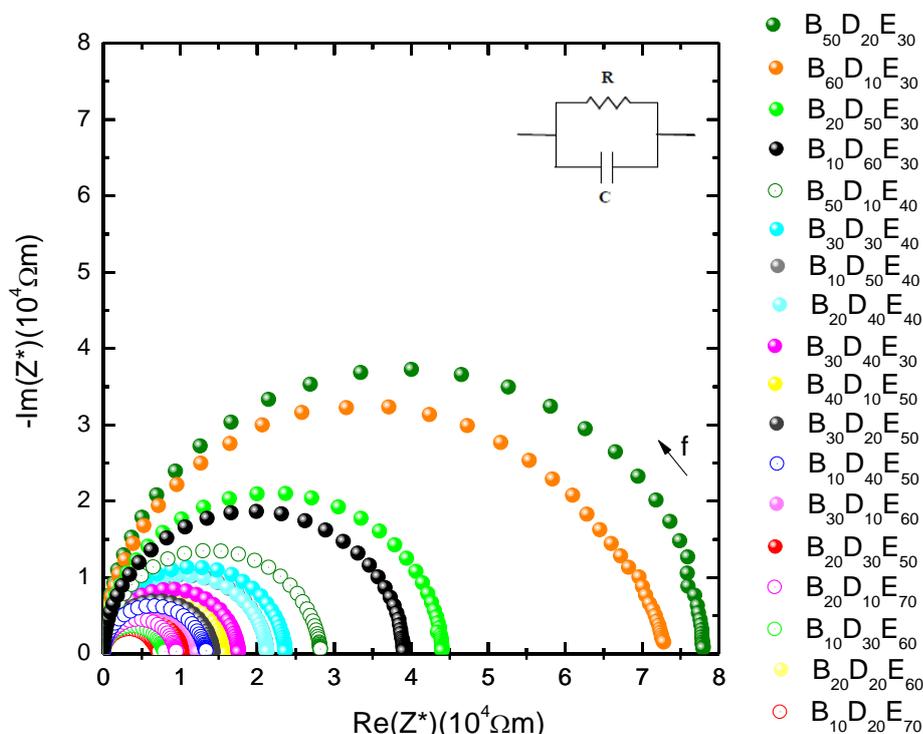
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 67, os diagramas de impedância mostram o efeito da resistência elétrica normalizada em função da frequência de relaxação de cada componente. A Figura 67 (d) mostra o comportamento dos três componentes na mesma escala de medida ($10^4 \Omega\text{m}$) de resistividade. O etanol é o componente que possui menor resistividade elétrica. De fato, em seu diagrama de impedância, o ponto extremo à direita que toca a componente real de impedância, $\text{Re}(Z^*)$, se posiciona no sentido de maior frequência de relaxação em relação aos demais componentes. No diagrama do diesel ocorre o inverso. Paralelo a esse comportamento, o diagrama de impedância do etanol é mais definido devido ao maior efeito de polarização. Este comportamento será abordado mais adiante.

4.4.2.2. Parâmetros elétricos e dielétricos

A Figura 68 mostra o diagrama de impedância do tipo *Nyquist* das blendas ternárias, sob as várias concentrações, à 20°C. O diagrama foi normalizado pelo fator geométrico igual a 0,31 m, no eixo da componente real, $\text{Re}(Z^*)$, e da componente imaginária, $-\text{Im}(Z^*)$. Assim, os diagramas de impedância passam a ser denominados como “diagramas ortonormalizados”. O teor de etanol foi igual/superior à 30% em volume (v/v) visando o equilíbrio de escoamento pelo uso ao biodiesel.

Figura 68. Diagrama de impedância do tipo Nyquist das blendas do sistema ternário, biodiesel-diesel-álcool.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 68 o comportamento elétrico das blendas ternárias está relacionado à resistividade em função da concentração dos componentes de blendas. De modo geral, amostras com maior teor de etanol possuem menores valores de resistividade. Similar ao comportamento da resistividade elétrica, amostras com maior teor de etanol possuem menor tempo de relaxação (τ). Tal fato decorre do aumento do momento dipolo em paralelo que favorece maior capacidade de armazenamento de cargas no sistema pelo aumento de mobilidade das mesmas [78], característico das blendas ternárias combustíveis.

A Tabela 32 lista os parâmetros elétricos, resistividade, capacitância não ideal, fator n relacionado ao ângulo de depressão ou rebaixamento do semicírculo, capacitância, frequência de relaxação e tempo de relaxação, calculados no EQUIVCRT.

Tabela 32. Parâmetros de medidas elétricas extraídos do EQUIVCRT, para os componentes de blenda e misturas ternárias: Resistividade, capacitância não-ideal, n , capacitância, frequência e tempo de relaxação.

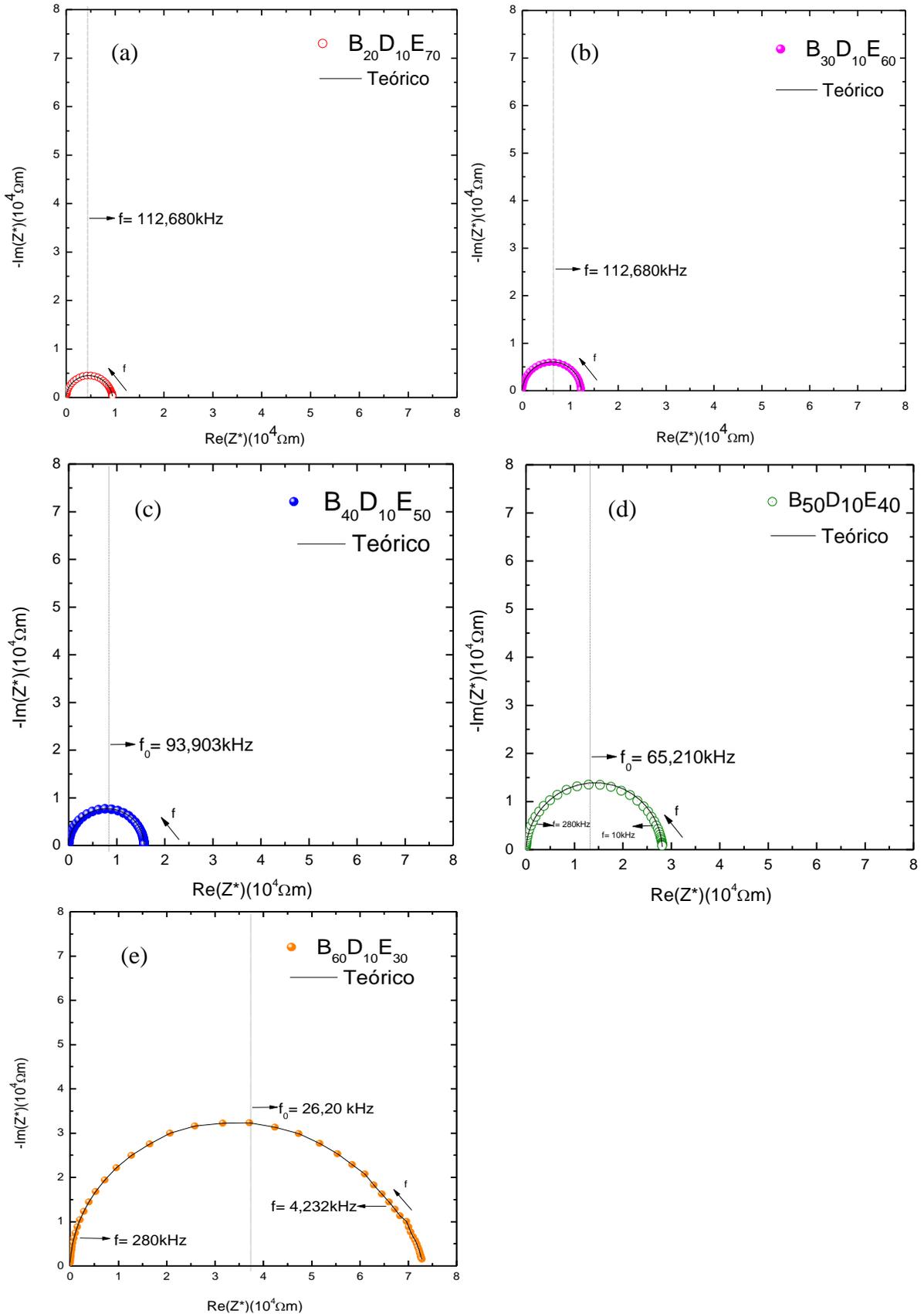
Amostra	ρ' ($\Omega.m$)	Q(pF)	n	C (pF)	f_0(Hz)	τ(s)
Diesel	$3,24 \times 10^9$	8,26	$9,38 \times 10^{-1}$	6,92	0,46	$7,23 \times 10^{-2}$
Biodiesel	$1,74 \times 10^9$	8,76	$9,44 \times 10^{-1}$	6,42	0,96	$3,61 \times 10^{-2}$
Etanol	$2,77 \times 10^4$	23,54	$9,91 \times 10^{-1}$	20,80	$3,14 \times 10^4$	$1,86 \times 10^{-6}$
B10D60E30	$3,72 \times 10^4$	9,13	$9,82 \times 10^{-1}$	7,02	$5,72 \times 10^4$	$8,44 \times 10^{-7}$
B20D50E30	$4,19 \times 10^4$	9,08	$9,83 \times 10^{-1}$	7,03	$4,63 \times 10^4$	$9,53 \times 10^{-7}$
B30D40E30	$1,67 \times 10^5$	9,28	$9,84 \times 10^{-1}$	8,12	$1,10 \times 10^5$	$4,39 \times 10^{-7}$
B40D30E30	$6,61 \times 10^4$	8,92	$9,87 \times 10^{-1}$	6,76	$3,00 \times 10^4$	$1,44 \times 10^{-6}$
B50D20E30	$7,43 \times 10^4$	9,08	$9,84 \times 10^{-1}$	7,70	$2,80 \times 10^4$	$1,84 \times 10^{-6}$
B60D10E30	$6,76 \times 10^4$	11,14	$9,74 \times 10^{-1}$	9,88	$2,30 \times 10^4$	$2,15 \times 10^{-6}$
B10D50E40	$2,03 \times 10^4$	10,49	$9,86 \times 10^{-1}$	8,69	$8,23 \times 10^4$	$5,69 \times 10^{-7}$
B20D40E40	$2,03 \times 10^4$	10,99	$9,84 \times 10^{-1}$	8,36	$8,26 \times 10^4$	$5,47 \times 10^{-7}$
B30D30E40	$2,25 \times 10^4$	11,37	$9,85 \times 10^{-1}$	9,62	$7,27 \times 10^4$	$7,01 \times 10^{-7}$
B50D10E40	$2,68 \times 10^4$	11,39	$9,85 \times 10^{-1}$	9,71	$5,80 \times 10^4$	$8,41 \times 10^{-7}$
B10D40E50	$1,25 \times 10^4$	13,06	$9,84 \times 10^{-1}$	10,43	$1,13 \times 10^5$	$4,23 \times 10^{-7}$
B20D30E50	$9,91 \times 10^3$	12,86	$9,88 \times 10^{-1}$	10,03	$1,48 \times 10^5$	$3,21 \times 10^{-7}$
B30D20E50	$1,36 \times 10^4$	12,66	$9,89 \times 10^{-1}$	10,53	$1,07 \times 10^5$	$4,62 \times 10^{-7}$
B40D10E50	$1,50 \times 10^4$	12,52	$9,92 \times 10^{-1}$	9,91	$9,94 \times 10^4$	$4,80 \times 10^{-7}$
B10D30E60	$7,46 \times 10^3$	16,16	$9,82 \times 10^{-1}$	12,59	$1,57 \times 10^5$	$3,03 \times 10^{-7}$
B20D20E60	$6,97 \times 10^3$	14,91	$9,89 \times 10^{-1}$	11,90	$2,13 \times 10^5$	$2,68 \times 10^{-7}$
B30D10E60	$1,17 \times 10^4$	14,15	$9,92 \times 10^{-1}$	11,14	$2,21 \times 10^5$	$4,21 \times 10^{-7}$
B10D20E70	$6,65 \times 10^3$	18,64	$9,81 \times 10^{-1}$	14,58	$2,74 \times 10^5$	$3,13 \times 10^{-7}$
B20D10E70	$8,97 \times 10^3$	16,56	$9,88 \times 10^{-1}$	10,83	$1,16 \times 10^5$	$3,13 \times 10^{-7}$

Fonte: Autoria própria.

O tempo de relaxação das blendas é da ordem de 10^{-6} - 10^{-7} s. Este resultado encontra-se dentro do intervalo de dados do etanol (10^{-6} s), o que mostra forte influência de sua concentração nas blendas ternárias biocombustíveis. Os valores de tempo de relaxação indicam que amostras com maior polaridade das moléculas possuem menor tempo de relaxação e maior frequência de reorientação. Isto ocorre devido ao tipo de interação existente nas moléculas de diesel-biodiesel-etanol, como discutido no tópico 4.4.1.3 (*Deslocamento relacionado aos grupos hidroxila e carbonila*). Portanto, o aumento da polaridade é característico da concentração de álcool e, conseqüentemente, aumenta o momento de dipolo, o qual influencia os mecanismos de tempo e frequência de relaxação[79].

A Figura 69 mostra os diagramas de impedância, ortonormalizados pelo fator geométrico, obtidos à 20°C, de cinco amostras: B₂₀D₁₀E₇₀, B₃₀D₁₀E₆₀, B₄₀D₁₀E₅₀, B₅₀D₁₀E₄₀ e B₆₀D₁₀E₃₀. As blendas ternárias exibem comportamento elétrico característico da natureza polar das amostras, dado pela ordem de 10⁴Ωm da componente real e imaginária de impedância, relacionado com o mecanismo de polarização [80]. A concentração de diesel é mantida constante, de forma a verificar a atuação mútua do etanol e biodiesel, de acordo com a teoria de *Cole-Cole*[51]. O valor de resistência elétrica normalizada para os diagramas das blendas, ponto extremo à direita que toca o eixo das abcissas, diminui do diesel ao etanol conforme o aumento da polaridade das misturas.

Figura 69. Espectroscopia de impedância de cinco blendas ternárias pela representação do diagrama de Nyquist. (a) $B_{20}D_{10}E_{70}$, (b) $B_{30}D_{10}E_{60}$, (c) $B_{40}D_{10}E_{50}$, (d) $B_{50}D_{10}E_{40}$ e (e) $B_{60}D_{10}E_{30}$.

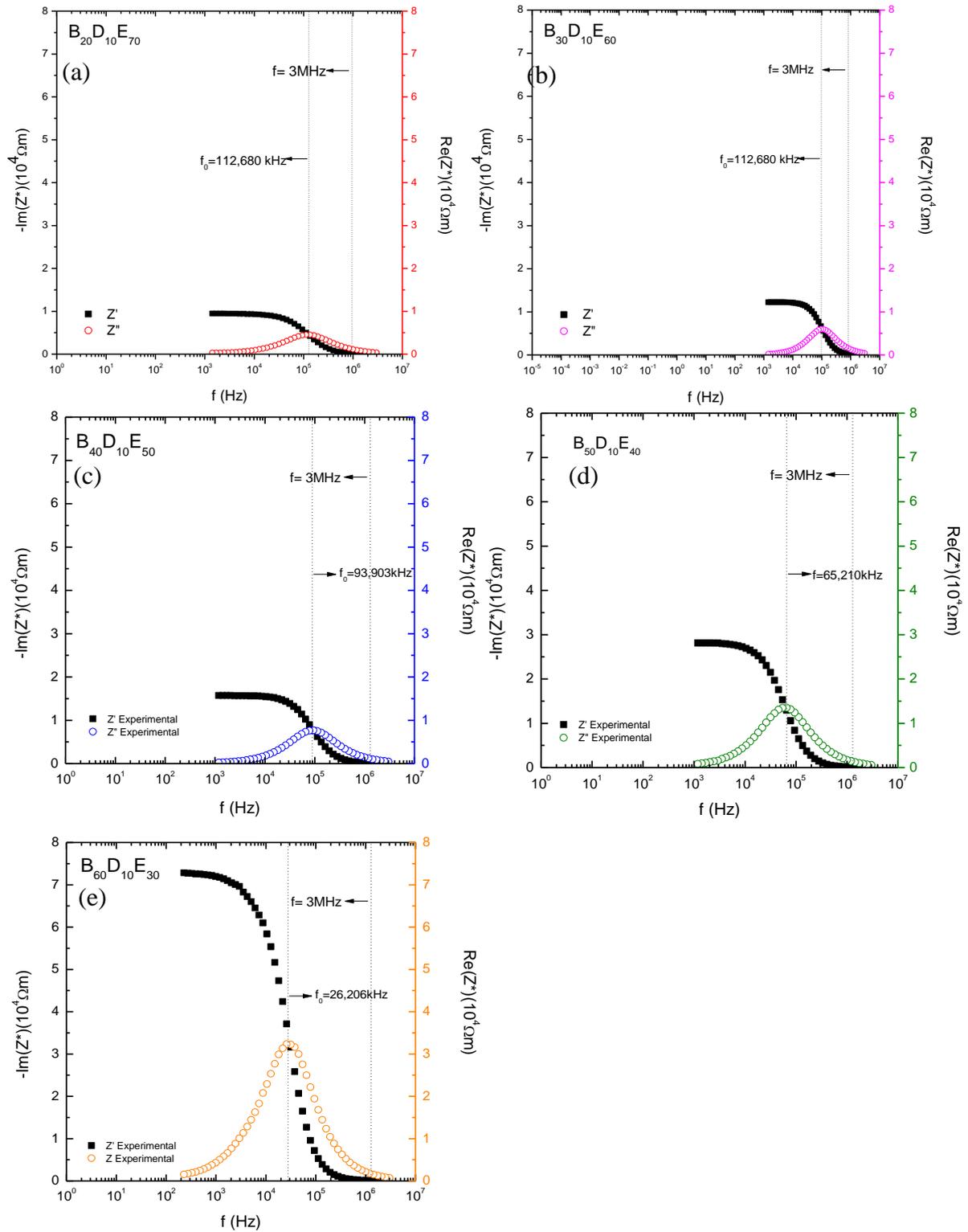


Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 69, os semicírculos de impedância das blendas mostram variações do parâmetro de resistividade em função da concentração de etanol, o que leva a diminuição do tempo de relaxação ou aumento das respectivas frequências de relaxação.

A Figura 70 mostra a análise da componente real e imaginária de impedância, pelo diagrama de Argand, em função da frequência (Hz).

Figura 70. Análise da componente real e imaginária de impedância. (a) $B_{20}D_{10}E_{70}$, (b) $B_{30}D_{10}E_{60}$, (c) $B_{40}D_{10}E_{50}$, (d) $B_{50}D_{10}E_{40}$ e (e) $B_{60}D_{10}E_{30}$.

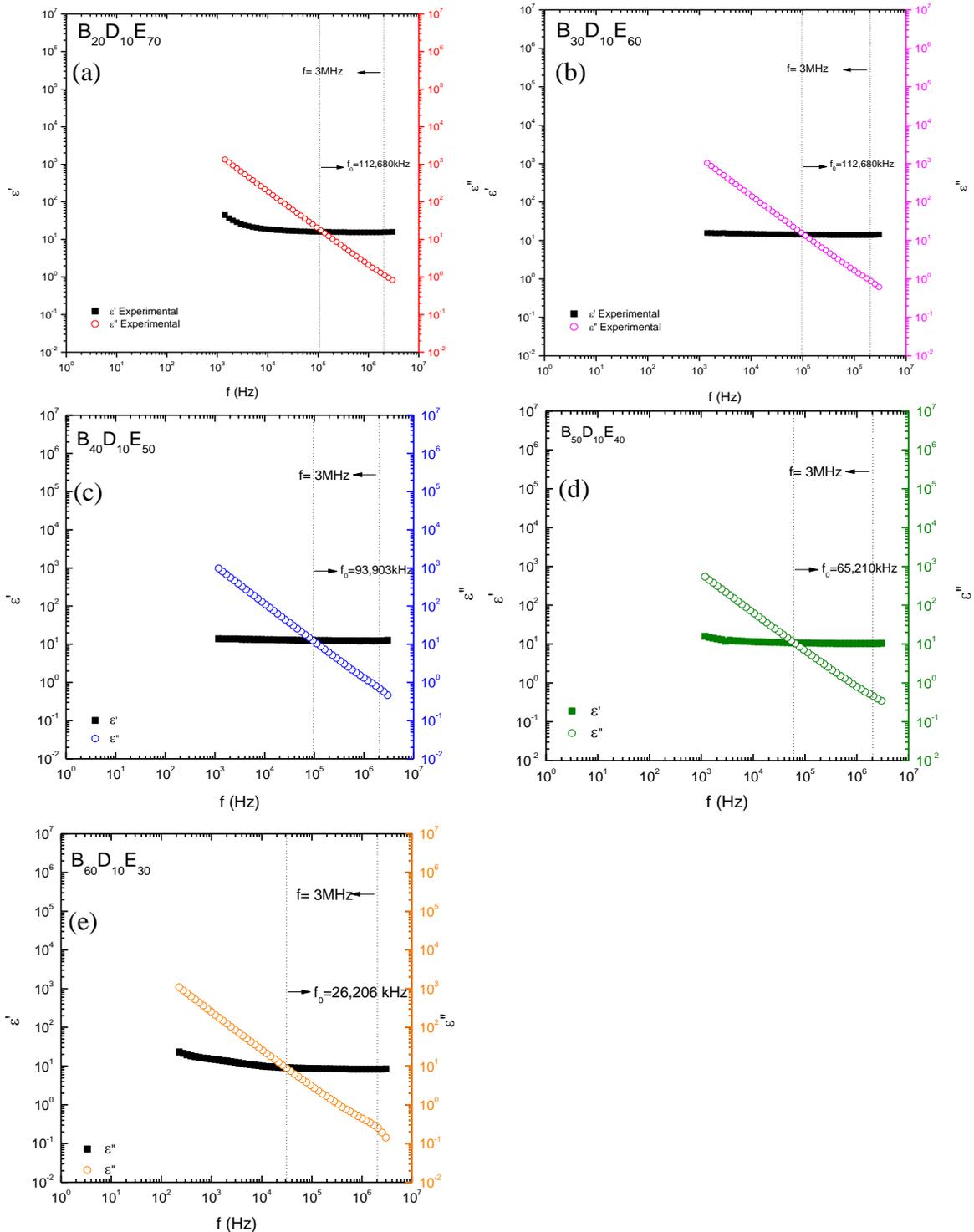


Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 70 a intersecção das curvas $\text{Im}(Z^*)$ e $\text{Re}(Z^*)$, no ponto definido pela frequência de relaxação, indica a existência de um único mecanismo de polarização. Com base no intervalo de frequência (1Hz-3MHz), no tempo de relaxação das medidas, na ausência de elétrons livres e espécies ionizáveis, o mecanismo operacional baseia-se na polarização de orientação das moléculas. Esse tipo de polarização gera certa mobilidade no sistema, a qual é definida por “densidade de cargas”. A mobilidade de cargas é resultado das mudanças dos dipolos formados pela interação entre as moléculas de diesel-biodiesel-etanol [7].

A Figura 71 também mostra o mecanismo de polarização das blendas ternárias pelo ponto de encontro das curvas $\text{Im}(\epsilon'')$ e $\text{Re}(\epsilon')$, em função da frequência de medida, nas respectivas frequências de relaxação.

Figura 71. Componente real e imaginária da permissividade dielétrica. (a) $B_{20}D_{10}E_{70}$, (b) $B_{30}D_{10}E_{60}$, (c) $B_{40}D_{10}E_{50}$, (d) $B_{50}D_{10}E_{40}$ e (e) $B_{60}D_{10}E_{30}$.



Fonte: Autoria própria.

A mínima alteração da curva dada pela componente real da permissividade dielétrica indica a presença de apenas um mecanismo de polarização. De acordo com os dados obtidos nas discussões anteriores o mecanismo de polarização é definido por rotação ou alinhamento das moléculas (polarização orientacional).

4.4.2.3. Parâmetros de excesso

4.4.2.3.1. Resistividade elétrica de excesso

A resistividade elétrica, ρ' (Ωm), dos diversos fluídos está relacionada à resistência de fluxo elétrico existente em determinada área. Fluídos de natureza polar possuem baixa resistência elétrica e os de natureza apolar possuem alta resistividade elétrica. Em geral os materiais são classificados em três tipos: condutor, semicondutor e isolante, respectivamente atribuídos aos materiais com baixa, média e alta resistividade.

A Tabela 33 lista a resistividade elétrica dos materiais mais comuns. Os fluídos isolantes compõem a família dos fluídos mais resistivos, como por exemplo, o óleo mineral que possui alta resistividade elétrica. Esta é superior à $10^{12}\Omega\text{m}$. O etanol componente de menor resistividade elétrica situa-se no intervalo entre 10^4 e $10^5\Omega\text{m}$. Este valor é característico de materiais com boa condutividade elétrica. O diesel e biodiesel encontram-se em uma faixa intermediária de resistividade elétrica, a qual pode variar no intervalo entre 10^7 e $10^{11}\Omega\text{m}$, característica dos semicondutores.

Tabela 33. Lista de resistividade elétrica, ρ' , de fluídos condutores, semicondutores e isolantes, em três unidades de medida, à 25°C.

Material	(Ωm)	(Ωcm)	($\mu\Omega\text{cm}$)	*(S/m) ⁻¹	*(S/cm) ⁻¹	Referência
Álcool etílico	10^4 - 10^5	10^6 - 10^7	10^{12} - 10^{13}	10^4 - 10^5	10^2 - 10^3	[81]
Goma-laca	10^7	10^9	10^{15}	10^7	10^5	[82]
Biodiesel	10^9 - 10^8	10^9 - 10^{10}	10^{15} - 10^{16}	10^9 - 10^8	10^7 - 10^6	[83],[84],[85],[15]
Diesel	10^7 - 10^{10}	10^9 - 10^{12}	10^{15} - 10^{18}	10^7 - 10^{10}	10^5 - 10^8	[84],[15],[86]
Óleo Mineral	$>10^{10}$	$>10^{12}$	$>10^{18}$	$>10^{10}$	$>10^8$	[82]
Ésteres sintetizados	10^{11}	10^{13}	10^{19}	10^{11}	10^9	[87],[88]
Ésteres naturais	10^{11} - 10^{12}	10^{13} - 10^{14}	10^{19} - 10^{20}	10^{11} - 10^{12}	10^9 - 10^{10}	[87],[88]
Óleo de Silicone	10^{12}	10^{14}	10^{20}	10^{12}	10^{10}	[82]
Óleo Mineral e	10^{11} - 10^{15}	10^{13} - 10^{17}	10^{19} - 10^{23}	10^{11} - 10^{15}	10^9 - 10^{13}	[82]

* $1 (\text{S/m})^{-1} \Leftrightarrow 10^{-2} (\text{S/cm})^{-1}$

Fonte: Autoria própria.

A resistividade elétrica dos componentes de blenda, biodiesel, diesel e etanol, é igual a: $\rho'_B = 1,74 \times 10^9 \Omega m$, $\rho'_D = 3,24 \times 10^9 \Omega m$ e $\rho'_E = 2,77 \times 10^4 \Omega m$, respectivamente. Estes valores estão de acordo com a ordem do intervalo de dados abordado na Tabela 33 ($\rho'_B = 10^9 - 10^8 \Omega m$, $\rho'_D = 10^7 - 10^{10} \Omega m$ e $\rho'_E = 10^4 - 10^5 \Omega m$). O valor atribuído ao etanol é característico de materiais bons condutores. O resultado para a resistividade elétrica das blendas ternárias possui ordem equivalente à do etanol, ($\sim 10^4$), conforme lista a Tabela 34.

Tabela 34. Lista de resistividade elétrica experimental dos componentes de blenda e das blendas ternárias, a Tabela 9 lista as composições em volume (% v/v) de cada componente de blenda na mistura ternária.

Amostra	ρ' (Ωm)	ρ' (Ωcm)	ρ' ($\mu\Omega cm$)	(S/m)⁻¹	(S/cm)⁻¹
Diesel	$3,24 \times 10^9$	$3,24 \times 10^{11}$	$3,24 \times 10^{17}$	$3,24 \times 10^9$	$3,24 \times 10^7$
Biodiesel	$1,74 \times 10^9$	$1,74 \times 10^{11}$	$1,74 \times 10^{17}$	$1,74 \times 10^9$	$1,74 \times 10^7$
Etanol	$2,77 \times 10^4$	$2,77 \times 10^6$	$2,77 \times 10^{10}$	$2,77 \times 10^4$	$2,77 \times 10^2$
B₁₀D₆₀E₃₀	$3,72 \times 10^4$	$3,72 \times 10^6$	$3,72 \times 10^{10}$	$3,72 \times 10^4$	$3,72 \times 10^2$
B₂₀D₅₀E₃₀	$4,20 \times 10^4$	$4,20 \times 10^6$	$4,20 \times 10^{10}$	$4,20 \times 10^4$	$4,20 \times 10^2$
B₃₀D₄₀E₃₀	$1,67 \times 10^4$	$1,67 \times 10^6$	$1,67 \times 10^{10}$	$1,67 \times 10^4$	$1,67 \times 10^2$
B₄₀D₃₀E₃₀	$6,61 \times 10^4$	$6,61 \times 10^6$	$6,61 \times 10^{10}$	$6,61 \times 10^4$	$6,61 \times 10^2$
B₅₀D₂₀E₃₀	$7,43 \times 10^4$	$7,43 \times 10^6$	$7,43 \times 10^{10}$	$7,43 \times 10^4$	$7,43 \times 10^2$
B₆₀D₁₀E₃₀	$6,77 \times 10^4$	$6,77 \times 10^6$	$6,77 \times 10^{10}$	$6,77 \times 10^4$	$6,77 \times 10^2$
B₁₀D₅₀E₄₀	$2,03 \times 10^4$	$2,03 \times 10^6$	$2,03 \times 10^{10}$	$2,03 \times 10^4$	$2,03 \times 10^2$
B₂₀D₄₀E₄₀	$2,03 \times 10^4$	$2,03 \times 10^6$	$2,03 \times 10^{10}$	$2,03 \times 10^4$	$2,03 \times 10^2$
B₃₀D₃₀E₄₀	$2,25 \times 10^4$	$2,25 \times 10^6$	$2,25 \times 10^{10}$	$2,25 \times 10^4$	$2,25 \times 10^2$
B₅₀D₁₀E₄₀	$2,68 \times 10^4$	$2,68 \times 10^6$	$2,68 \times 10^{10}$	$2,68 \times 10^4$	$2,68 \times 10^2$
B₁₀D₄₀E₅₀	$1,25 \times 10^4$	$1,25 \times 10^6$	$1,25 \times 10^{10}$	$1,25 \times 10^4$	$1,25 \times 10^2$
B₂₀D₃₀E₅₀	$0,99 \times 10^4$	$0,99 \times 10^6$	$0,99 \times 10^{10}$	$0,99 \times 10^4$	$0,99 \times 10^2$
B₃₀D₂₀E₅₀	$1,36 \times 10^4$	$1,36 \times 10^6$	$1,36 \times 10^{10}$	$1,36 \times 10^4$	$1,36 \times 10^2$
B₄₀D₁₀E₅₀	$1,50 \times 10^4$	$1,50 \times 10^6$	$1,50 \times 10^{10}$	$1,50 \times 10^4$	$1,50 \times 10^2$
B₁₀D₃₀E₆₀	$0,75 \times 10^4$	$0,75 \times 10^6$	$0,75 \times 10^{10}$	$0,75 \times 10^4$	$0,75 \times 10^2$
B₂₀D₂₀E₆₀	$0,69 \times 10^4$	$0,69 \times 10^6$	$0,69 \times 10^{10}$	$0,69 \times 10^4$	$0,69 \times 10^2$
B₃₀D₁₀E₆₀	$1,17 \times 10^4$	$1,17 \times 10^6$	$1,17 \times 10^{10}$	$1,17 \times 10^4$	$1,17 \times 10^2$
B₁₀D₂₀E₇₀	$0,66 \times 10^4$	$0,66 \times 10^6$	$0,66 \times 10^{10}$	$0,66 \times 10^4$	$0,66 \times 10^2$
B₂₀D₁₀E₇₀	$0,89 \times 10^4$	$0,89 \times 10^6$	$0,89 \times 10^{10}$	$0,89 \times 10^4$	$0,89 \times 10^2$

Fonte: Autoria própria.

A resistividade elétrica, a temperatura de 20°C, do diesel e do biodiesel situa-se na mesma ordem de grandeza, $\sim 10^9 \Omega m$. No entanto, os valores obtidos para as blendas ternárias situam-se na ordem de $\sim 10^4$, característica do etanol. De fato, de acordo com a Tabela 34 todas as blendas possuem valores de ordem de grandeza igual à $10^4 \Omega m$, o que sugere um fenômeno de interação molecular entre os compostos de forma que o etanol predomina sobre o efeito da resistividade elétrica. Isso significa que a resistividade elétrica das blendas não é uma combinação linear simples associada a fração do componente na mistura.

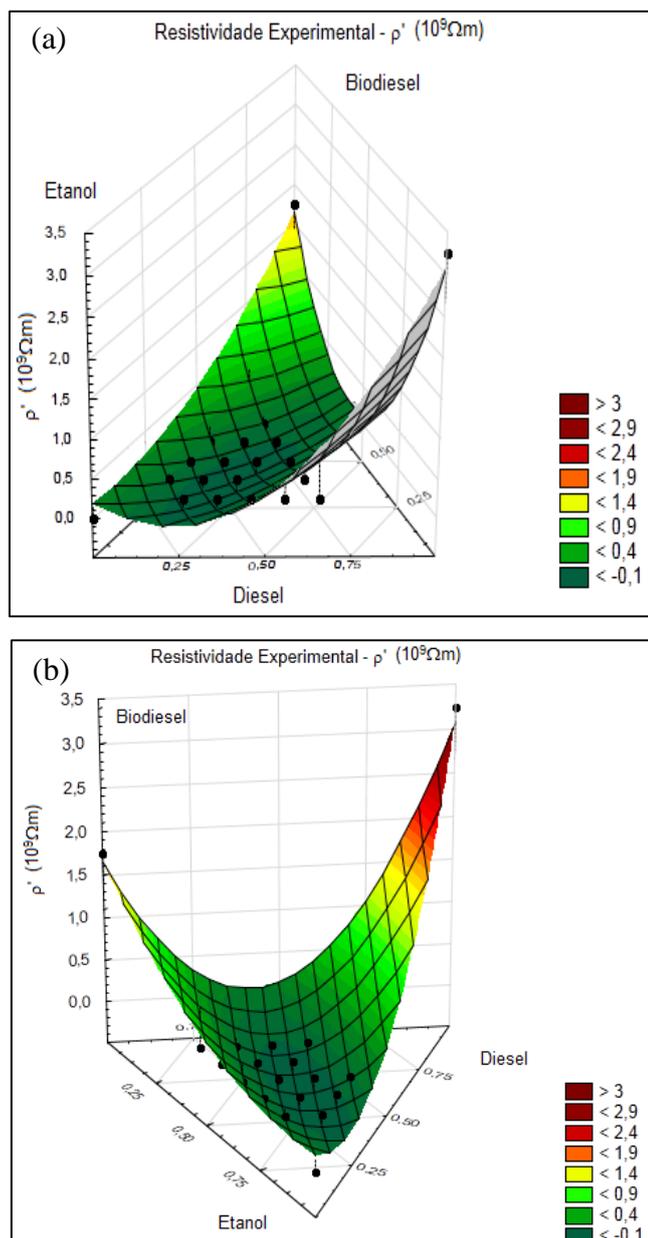
O comportamento da resistividade elétrica da mistura contém uma nova informação, a qual é denominada pela propriedade de excesso, associadas pela interação de moléculas via dispersão de *London*, ver discussão do item 1.3, Figura 6(c), sendo representada de acordo com a Equação 47:

$$\rho'^E = \rho'^{exp} - (x_B \rho'_B + x_D \rho'_D + x_E \rho'_E) \quad (47)$$

onde ρ'^{exp} é a resistividade elétrica experimental e ρ'_B , ρ'_D e ρ'_E são a resistividade elétrica do biodiesel, diesel e etanol, respectivamente e, X_B , X_D e X_E são a fração volumétrica dos respectivos componentes de blenda.

A Figura 72 mostra o comportamento da resistividade elétrica experimental das blendas ternárias listadas na Tabela 34.

Figura 72. Comportamento da resistividade elétrica experimental das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.



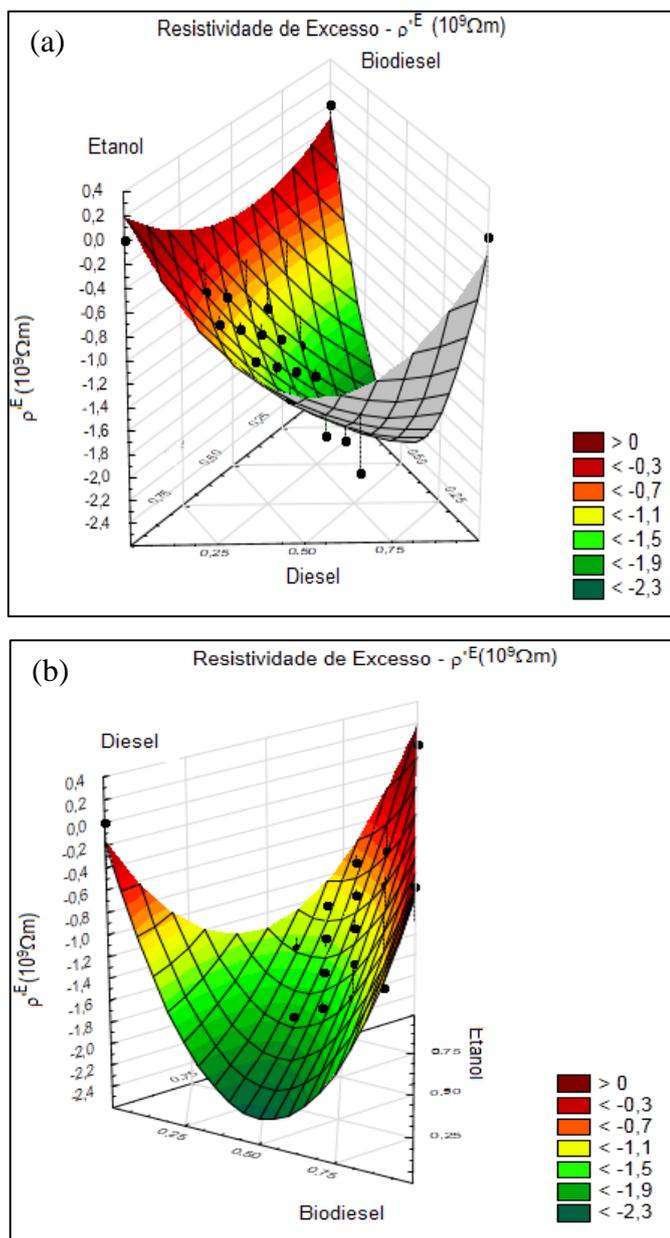
Fonte: Autoria própria.

De acordo com o conjunto da Figura 72, o diagrama tridimensional mostra o comportamento da resistividade elétrica experimental, ρ' (Ωm), das blendas ternárias e dos componentes de blenda listados da Tabela 34. A evolução dos valores é dada por meio dos componentes de vértices formando uma cela invertida com valores mais frequentes

observados na posição de mínimo da cela. A subdivisão da superfície de resposta gerada é semelhante aos demais diagramas: tonalidades de cores que variam em cores quentes para frias (vermelho intenso para verde escuro), de maior valor para menor. Quanto maior a inclinação da curva do diagrama menor será o valor da resistividade elétrica nas amostras. De fato, a medida experimental diminuiu em direção ao aumento do teor de álcool. O contrário ocorre com o aumento da concentração de diesel e biodiesel por meio da maior inclinação da curva do diagrama, em que se forma um “vale” predominando os valores em torno da resistividade elétrica do etanol. Isto indica que o etanol é o componente predominante das blendas se o parâmetro, em análise, for resistividade elétrica em fluídos combustíveis, no sistema diesel, biodiesel e etanol.

A Figura 73 mostra o comportamento da resistividade elétrica de excesso das blendas ternárias listadas na Tabela 34.

Figura 73. Comportamento da resistividade elétrica de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 73 mostra o comportamento da resistividade elétrica de excesso das blendas ternárias listadas na Tabela 34. Todos os valores, da propriedade de excesso, medidos são negativos, exceto os componentes de blenda, os quais pertencem aos vértices do diagrama. Este comportamento decorre do processo de interação molecular entre os

componentes de blenda. Se considerarmos a resistividade elétrica como sendo associada à mobilidade das cargas, uma menor resistividade sugere maior mobilidade. Neste caso, a frequência de relaxação, f_0 (Hz), e o tempo de relaxação, τ (s), também estão relacionados à este comportamento. Em adição, a quantidade de “densidade de cargas” sendo aumentada favorecerá a diminuição da resistividade elétrica, assim como, o aumento da frequência de relaxação de excesso, f_0^E , (Hz).

Assim, tem-se:

- $\rho'^E < 0$: a resistividade elétrica experimental é menor que a teórica, $\rho'^{\text{exp}} < \rho'^T$, ocorre um aumento da mobilidade da densidade de cargas;
- $\rho'^E = 0$: não existe variação na mobilidade de cargas no sistema, $\rho'^{\text{exp}} = \rho'^T$;
- $\rho'^E > 0$: a resistividade elétrica experimental é maior que a resistividade elétrica teórica, $\rho'^{\text{exp}} > \rho'^T$, ocorre uma diminuição da mobilidade da densidade de cargas.

4.4.2.3.2. Capacitância de excesso

De modo geral, nos fluídos, o conceito de capacitância elétrica, C (F), está associada à capacidade de armazenar certa quantidade de densidade de carga mediante determinada tensão elétrica. Fluídos com maior disponibilidade de densidade de cargas, em sua estrutura molecular, conseguem “armazenar” maior quantidade de cargas.

A Tabela 35 lista os valores de capacitância elétrica dos componentes de blendas e das blendas ternárias. A capacitância elétrica dos componentes de blenda, biodiesel, diesel e etanol, são iguais a: $C_B = 6,42$ pF, $C_D = 6,92$ pF e $C_E = 20,80$ pF, respectivamente. O valor atribuído ao fluídos combustíveis estão em concordância com a literatura, visto que a capacitância teórica referente ao diesel é dada entre 6,9-31 pF [89][90].

Tabela 35. Lista de capacitância elétrica experimental dos componentes de blenda e das blendas ternárias, a Tabela 9 lista as composições em volume (% v/v) de cada componente de blenda na mistura ternária.

Amostra	C (pF)	Amostra	C (pF)
Diesel	6,92	B₃₀D₃₀E₄₀	9,62
Biodiesel	6,42	B₅₀D₁₀E₄₀	9,71
Etanol	20,80	B₁₀D₄₀E₅₀	10,43
B₁₀D₆₀E₃₀	7,02	B₂₀D₃₀E₅₀	10,03
B₂₀D₅₀E₃₀	7,03	B₃₀D₂₀E₅₀	10,53
B₃₀D₄₀E₃₀	8,12	B₄₀D₁₀E₅₀	9,91
B₄₀D₃₀E₃₀	6,76	B₁₀D₃₀E₆₀	12,59
B₅₀D₂₀E₃₀	7,70	B₂₀D₂₀E₆₀	11,90
B₆₀D₁₀E₃₀	9,88	B₃₀D₁₀E₆₀	11,14
B₁₀D₅₀E₄₀	8,69	B₁₀D₂₀E₇₀	14,58
B₂₀D₄₀E₄₀	8,36	B₂₀D₁₀E₇₀	10,83

Fonte: Autoria própria.

A capacitância elétrica, a temperatura de 20°C, dos componentes de blenda, biodiesel, diesel e etanol, possui como particularidade, a natureza polar de cada fluído. Assim, tem-se que a constante dielétrica experimental (ϵ') destes líquidos, $\epsilon_B' = 3,8$, $\epsilon_D' = 2,7$ e $\epsilon_E' = 23,6$, respectivamente, os quais estão em acordo com os valores reportados na literatura[86]·[91]·[46].

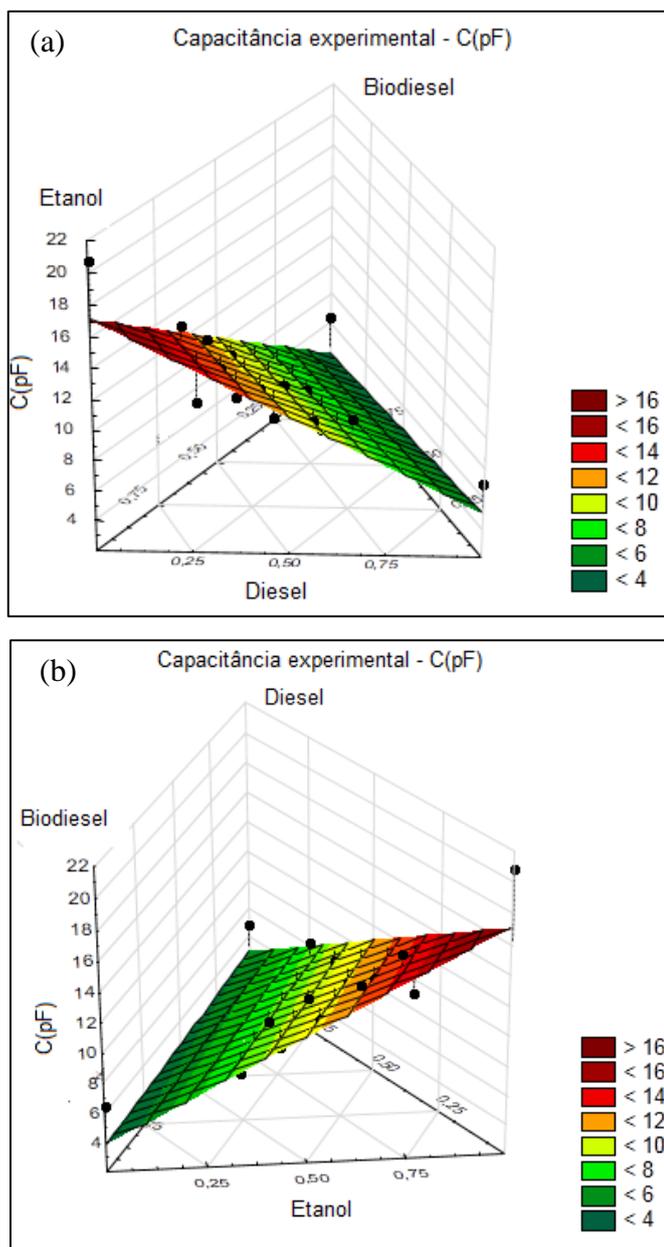
A concentração de etanol nas blendas combustíveis não mostrou comportamento dominante. De fato, de acordo com a Tabela 35, os valores de capacitância elétrica não aumentaram ou diminuíram de forma abrupta entre as composições das blendas ternárias e seus componentes, diesel e biodiesel. A alteração que há para o etanol decorre de maior “compartilhamento” de cargas deste para com os demais componentes. Provavelmente esteja ocorrendo um rearranjo de cargas nas moléculas de biodiesel, diesel e etanol, proporcionando também, o fenômeno de interação molecular. Este fato permite a análise da propriedade de excesso, reportada de acordo com a Equação 48:

$$C^E = C^{exp} - (x_B C_B + x_D C_D + x_E C_E) \quad (48)$$

onde C^{exp} é a capacitância experimental e C_B , C_D e C_E são a capacitância do biodiesel, diesel e etanol, respectivamente e, X_B , X_D e X_E são a fração volumétrica dos respectivos componentes de blenda.

A Figura 74 mostra o comportamento da capacitância elétrica experimental das blendas ternárias listadas na Tabela 35.

Figura 74. Comportamento da capacitância elétrica experimental das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.



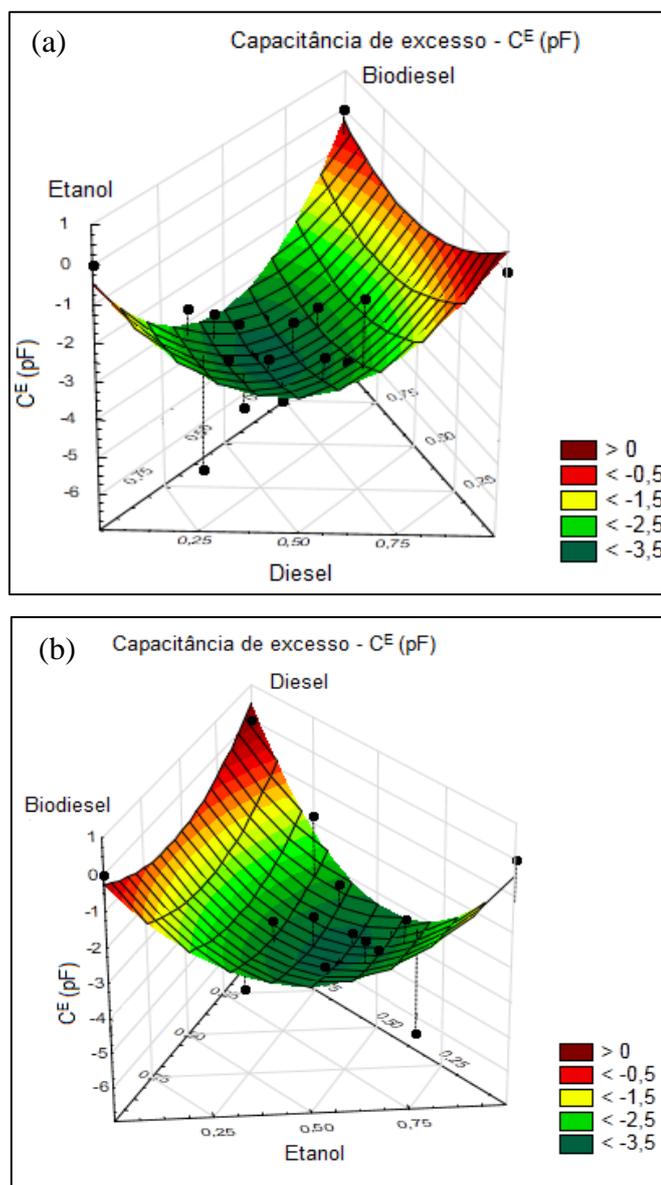
Fonte: Autoria própria.

De acordo a Figura 74, o parâmetro de capacitância elétrica experimental, C (pF), exibe a forma de uma diagrama tridimensional das blendas ternárias e dos componentes de blenda. Os valores se desenvolvem a partir dos componentes de blendas (vértices do diagrama ternário). Neste caso o diagrama formado não possui aspecto de cela, e sim, de uma planície,

a qual é consequência do intervalo de valores medidos para os componentes de blenda ser menor em relação à diagramas ternário com formato de cela. Os valores progredem vagarosamente no sentido do aumento da concentração de etanol. No entanto, o teor de etanol nas amostras não é fator dominante para o comportamento de capacitância elétrica deste sistema combustível.

A Figura 75 mostra o comportamento da capacitância elétrica de excesso das blendas ternárias listadas na Tabela 35.

Figura 75. Comportamento da capacitância elétrica de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 75, todos os valores da propriedade de excesso são negativos. Sendo de fato, devido ao processo de interação molecular entre os componentes de blenda, como já mencionado para o parâmetro de resistividade elétrica de excesso.

Assim, tem-se:

- $C^E < 0$: a capacitância experimental é menor que a teórica, $C^{\text{exp}} < C^T$;
- $C^E = 0$: não existe variação na capacidade de armazenamento de cargas, $C^{\text{exp}} = C^T$;
- $C^E > 0$: a capacitância experimental é maior que a capacitância teórica, $C^{\text{exp}} > C^T$.

4.4.2.3.3. *Frequência de relaxação de excesso*

Fluídos combustíveis, na presença de um campo elétrico externo alternado, exibem a formação de dipolos de forma induzida com densidades de cargas equivalentes, de sinais opostos, nas extremidades das moléculas. Compostos apolares de cadeia carbônica longa possuem menor frequência de relaxação, associados a dispersão de *London*, devido a maior distância das suas extremidades. Em compostos polares de cadeia curta o fenômeno mencionado não ocorre ou ocorre de maneira parcial.

A Tabela 36 lista os parâmetros: frequência de relaxação (f_0), o momento de dipolo (D), a natureza da interação que mantém as moléculas coesas e o radical de ligação de alguns fluídos orgânicos. Os parâmetros f_0 e D associados a coesão molecular são inter-relacionados e discutidos em função da presença ou não de radicais carregados.

A magnitude da frequência de relaxação é função do tamanho da molécula por uma quantidade de densidade de carga induzida (momento de dipolo). Como exemplo, a acetona é o componente que exhibe um dos maiores valores de frequência de relaxação, pois possui maior densidade de carga, entre os componentes relacionados, localizada em seu grupo carbonila (C=O). De fato, quanto maior a quantidade de carga, maior é o momento de dipolo da molécula [78]. Os valores de frequência de relaxação e de momento de dipolo também são influenciados pelo tamanho da molécula, ou seja, a distância do último átomo da cadeia ao radical da molécula. Com base no valor de momento dipolo listado na Tabela 36, o óleo de soja é um dos componentes que possui grande cadeia carbônica, o que explica seu menor valor de frequência de relaxação de momento de dipolo.

Tabela 36. Lista de frequência de relaxação, f_0 , momento de dipolo (D), interação de coesão molecular e radical de ligação, do diesel, biodiesel, etanol, óleo de soja (OS), biodiesel de dendê (BD), biodiesel de andiroba (BA), etilenoglicol (EG), glicerina (G) e acetona. DL: dispersão de *London*, DDP: dipolo-dipolo permanente, LH: ligação de hidrogênio.

Material	f_0 (Hz)	D (D)	Interação de coesão	Grupo Funcional e (Quantidade)	Referência
Diesel	0,46	*0	DL	-CH	[15]
OS	0,5	***1,40	DDP	-COOH (1)	[67],[92],[93]
Biodiesel	0,96	**1,2	DDP	-COOH (1)	[15],[67],[93]
BD	1,99	-	DDP	-COOH (1)	[94]
BA	6,31	-	DDP	-COOH (1)	[94]
G	$2,28 \times 10^3$	2,68	LH	-OH (3)	[95],[93]
EG	$7,89 \times 10^3$	2,28	LH	-OH (2)	[95],[93]
Etanol	$3,14 \times 10^4$	1,69	LH	-OH (1)	[15],[67],[93]
Acetona	$5,96 \times 10^4$	2,88	DDP	C=O (1)	[95],[93],

*Hidrocarboneto majoritário do diesel (17,1%): Tridecano;

**Segundo ácido graxo majoritário do óleo do biodiesel de soja (17,7-26%): Ácido oléico;

***Ácido graxo majoritário do óleo de soja (51,1 \pm 2,0%): 9,12-octadecadienóico.

A frequência de relaxação elétrica dos componentes de blenda, biodiesel, diesel e etanol, são iguais a: $f_{0B} = 0,96\text{Hz}$, $f_{0D} = 0,46\text{Hz}$ e $f_{0E} = 3,34 \times 10^4 \text{ Hz}$, respectivamente. O valor atribuído ao etanol é característico de fluídos com baixa resistência elétrica. O resultado para a frequência de relaxação das blendas ternárias possui ordem próxima/equivalente à do etanol, ($\sim 10^4$), conforme lista a Tabela 37.

Tabela 37. Lista de frequência de relaxação elétrica experimental dos componentes de blenda e das blendas ternárias, a Tabela 9 lista as composições em volume (%v/v) de cada componente de blenda na mistura ternária.

Amostra	$f_0(\text{Hz})$	Amostra	$f_0(\text{Hz})$
Diesel	0,46	B₃₀D₃₀E₄₀	$7,27 \times 10^4$
Biodiesel	0,96	B₅₀D₁₀E₄₀	$5,80 \times 10^4$
Etanol	$3,34 \times 10^4$	B₁₀D₄₀E₅₀	$1,13 \times 10^5$
B₁₀D₆₀E₃₀	$5,72 \times 10^4$	B₂₀D₃₀E₅₀	$1,48 \times 10^5$
B₂₀D₅₀E₃₀	$4,63 \times 10^4$	B₃₀D₂₀E₅₀	$1,07 \times 10^5$
B₃₀D₄₀E₃₀	$1,10 \times 10^5$	B₄₀D₁₀E₅₀	$9,94 \times 10^4$
B₄₀D₃₀E₃₀	$3,00 \times 10^4$	B₁₀D₃₀E₆₀	$1,57 \times 10^5$
B₅₀D₂₀E₃₀	$2,80 \times 10^4$	B₂₀D₂₀E₆₀	$2,13 \times 10^5$
B₆₀D₁₀E₃₀	$2,30 \times 10^4$	B₃₀D₁₀E₆₀	$2,21 \times 10^5$
B₁₀D₅₀E₄₀	$8,23 \times 10^4$	B₁₀D₂₀E₇₀	$2,74 \times 10^5$
B₂₀D₄₀E₄₀	$8,26 \times 10^4$	B₂₀D₁₀E₇₀	$1,16 \times 10^5$

Fonte: Autoria própria.

A frequência de relaxação, a temperatura à 20°C, do etanol possui ordem de grandeza equivalente à 10^4 Hz . As blendas ternárias possuem valores de ordem de grandeza característica do etanol, variando entre 10^4 e 10^5 Hz . Estes dados sugerem novamente um fenômeno de interação molecular entre os componentes de blenda de forma que o etanol predomina sobre o efeito da frequência de relaxação elétrica.

O fenômeno de interação molecular e a diferença acentuada de ordens de grandeza dos componentes de blenda para com as blendas ternárias estão associados à existência da propriedade de excesso, Tabela 38, reportada de acordo com a Equação 49:

$$f_0^E = f_0^{exp} - (x_B f_{0B} + x_D f_{0D} + x_E f_{0E}) \quad (49)$$

onde f_0^{exp} é a frequência de relaxação experimental e f_{0B} , f_{0D} e f_{0E} são a frequência de relaxação do biodiesel, diesel e etanol, respectivamente e, X_B , X_D e X_E são a fração volumétrica dos respectivos componentes de blenda.

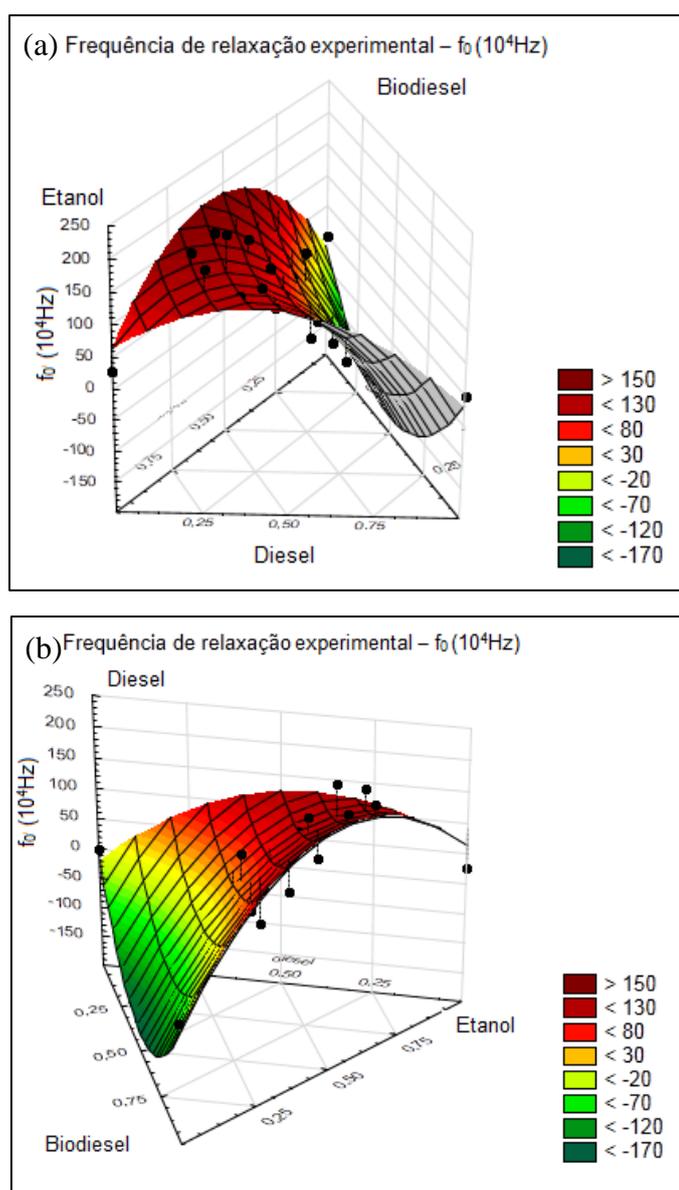
Tabela 38. Lista da fração percentual volumétrica do biodiesel, diesel e etanol, respectivamente, W_B , W_D e W_E , e frequência de relaxação de excesso, na ordem de 10^4 Hz, das respectivas blendas ternárias de acordo com a Tabela 9.

X_B	X_D	X_E	f_0^E (10^4 Hz)	X_B	X_D	X_E	f_0^E (10^4 Hz)
0,6	0,1	0,3	59,83	0,4	0,1	0,5	119,59
0,5	0,2	0,3	52,85	0,3	0,2	0,5	158,28
0,4	0,3	0,3	115,72	0,2	0,3	0,5	109,30
0,3	0,4	0,3	34,55	0,1	0,4	0,5	105,12
0,2	0,5	0,3	26,78	0,3	0,1	0,6	167,20
0,1	0,6	0,3	22,79	0,2	0,2	0,6	189,66
0,5	0,1	0,4	88,84	0,1	0,3	0,6	119,89
0,4	0,2	0,4	92,42	0,2	0,1	0,7	161,60
0,3	0,3	0,4	71,89	0,1	0,2	0,7	161,37
0,1	0,5	0,4	59,65				

Fonte: Autoria própria.

A Figura 76 mostra a variação do parâmetro da frequência de relaxação experimental das blends, em função das composições listadas na Tabela 38. Cada “ponto em preto” representa a frequência de relaxação elétrica de cada blend ternária. Neste caso, o aspecto torcido dos diagramas tridimensionais difere dos outros. Isto ocorre, devido à influência combinada de dois fatores: quantidade de cargas e a distância entre as cargas.

Figura 76. Comportamento da frequência de relaxação experimental das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.

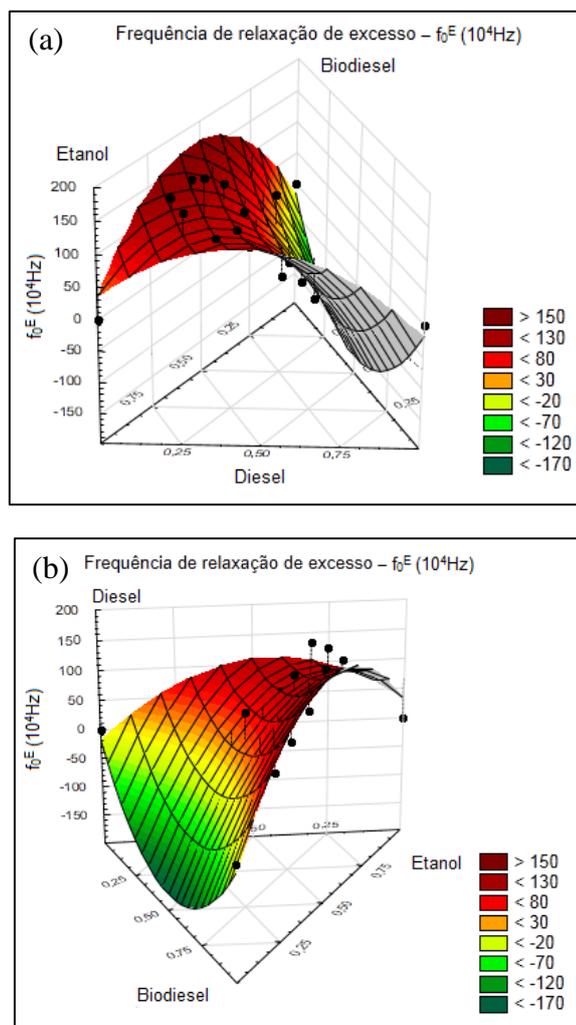


Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 76, o parâmetro de frequência de relaxação elétrica experimental, f_0 (Hz), também evolui na forma de um diagrama tridimensional. Os valores progridem a partir dos componentes de blendas situados nos vértices do diagrama ternário. As celas formadas para representação dos diagramas deste parâmetro ilustram formato não invertido. Os valores de frequência de relaxação experimental estão associados diretamente à concentração de etanol, ou seja, aumento da quantidade de cargas. O etanol indicou, mais uma vez, caráter dominante com relação ao comportamento de um parâmetro elétrico. Na superfície gerada, a subdivisão da escala de cores varia de uma tonalidade de cor fria para quente (verde escuro para vermelho intenso), ou seja, de menor valor para maior. O formato torcido dos diagramas reflete a influência de dois fatores, neste caso, a quantidade de cargas, como já mencionado, e a distância das cargas dada pelo tamanho da cadeia carbônica das moléculas. Logo, o aumento da quantidade de etanol, componente de menor tamanho molecular, favorece o aumento da frequência de relaxação.

A Figura 77 mostra a variação do parâmetro da frequência de relaxação de excesso das blendas em função das composições listadas na Tabela 38.

Figura 77. Comportamento da frequência de relaxação de excesso das misturas ternárias, indicado pelos “pontos em preto”. (a) fornece a representação padrão e (b) mostra o melhor ângulo de representação dos diagramas.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 77 mostra a atuação da frequência de relaxação de excesso das blendas ternárias. Todos os valores de frequência de relaxação de excesso foram positivos em vista da maior mobilidade de cargas. O formato de cela não invertida, para o propriedade de excesso é consequência de este parâmetro estar diretamente associado ao processo de interação molecular influenciado pela concentração de etanol nas blendas ternárias. Para a propriedade de excesso, o diagrama tridimensional mostra aspecto torcido devido a influência dos fatores mencionados. Por fim, ao fazer associação com outros parâmetros elétricos, como por exemplo, a resistividade elétrica de excesso, o aumento da frequência de relaxação de excesso

diminui o parâmetro de resistividade elétrica de excesso, facilitando a mobilidade de cargas no sistema. Em adição, ao combinar o parâmetro de volume de excesso, amostras com volume de excesso negativo possuem valores elevados de frequência de relaxação, em vista da maior densidade de cargas ao aumentar o teor de etanol. O contrário ocorre com blendas com volume de excesso que tendem à escala positiva, mediante o aumento da concentração de diesel e biodiesel, pela diminuição da densidade de cargas da blenda, reduz-se a frequência de relaxação e a mobilidade de densidade de cargas.

Assim tem-se:

- $f_0^E < 0$: a frequência de relaxação experimental é menor que a teórica, $f_0^{\text{exp}} < f_0^T$, onde há a diminuição da mobilidade de cargas pelo aumento da resistividade elétrica;
- $f_0^E = 0$: não existe variação na mobilidade de densidade de cargas e no tempo de relaxação, $f_0^{\text{exp}} = f_0^T$;
- $f_0^E > 0$: a frequência de relaxação experimental é maior que a frequência de relaxação teórica, $f_0^{\text{exp}} > f_0^T$, onde há o aumento da mobilidade de cargas pela diminuição da resistividade elétrica.

5. CONCLUSÕES

O biodiesel mostrou-se eficaz como agente surfactante das blendas biocombustíveis atuando sobre a miscibilidade dos componentes de blenda, diesel e etanol. Este comportamento foi observado na construção do diagrama ternário com extensivo campo de miscibilidade.

O parâmetro de densidade de excesso exibiu valores positivos e o volume de excesso exibiu valores negativos para todas as amostras. Tais resultados evidenciaram a mudança no volume interno e a formação de *clusters* com menor espaçamento intermolecular, o qual é característico de interações intermoleculares relativamente fortes.

A frequência de relaxação de excesso exibiu valores positivos. Já a resistividade elétrica de excesso exibiu valores negativos devido ao aumento da mobilidade de carga pela diminuição do tempo de relaxação. Este comportamento foi acentuado em amostras com maior teor de etanol. Deste modo, a mobilidade de cargas é característica da natureza polar do sistema.

A capacitância elétrica de excesso exibiu valores negativos, assim como a resistividade elétrica. No entanto, o teor de etanol ou os demais componentes não foram predominante à este comportamento. Logo, a organização molecular das blendas não exhibe distribuição linear da densidade de carga associada à fração individual de cada componente.

A evolução da condutividade térmica das blendas biocombustíveis também está associada à natureza polar das amostras. O aumento do teor de etanol nas blendas proporcionou o aumento da condutividade térmica em relação ao aumento da densidade de carga. Deste modo, as blendas biocombustíveis mostraram-se adequadas para aplicação como combustível, pela capacidade em transferir calor com maior facilidade, o que pode evitar o superaquecimento de motores.

Os fenômenos térmicos, vistos na análise de DSC, característicos das blendas ternárias são todos de baixa intensidade e com picos deslocados para baixas temperaturas, sendo consistente com a formação de *clusters*. As análises mostraram que a estabilidade térmica das blendas ternárias está relacionada com a redução da intensidade dos picos e diminuição da quantidade de fenômenos térmicos. Portanto, as blendas combustíveis do sistema ternário biodiesel-diesel-etanol são adequadas para aplicação em motores combustível em regiões com temperaturas mais baixas.

Os espectros de infravermelho das blendas biocombustíveis mostraram bandas em regiões características dos componentes de blendas, tais como: a região de 3318-3394 cm^{-1} para o grupo hidroxila (-OH) característico dos álcoois, a região de 1714-1765 cm^{-1} atribuída a vibração do grupo carbonila (C=O) do grupo funcional éster do biodiesel, regiões entre 2973-2921 cm^{-1} e 2859-2858 cm^{-1} características dos grupos funcionais -CH e -CH₃, respectivamente atribuídos aos hidrocarbonetos, além de outras bandas complementares à estas definidas como regiões de “impressão digital” dos grupos funcionais orgânicos. A diminuição de área das bandas referentes aos grupos hidroxila e carbonila deve-se à diminuição da concentração destes grupos com relação aos componentes de blenda. O deslocamento da banda atribuída ao grupo hidroxila para maior número de onda e o deslocamento para menor número de onda referente ao grupo carbonila estão associados ao enfraquecimento da dupla ligação (C=O). Este comportamento deve-se a aproximação do hidrogênio do álcool para formação da ligação de hidrogênio e, também, da aproximação do hidrogênio do diesel no carbocátion do éster do biodiesel. O arranjo molecular dos *clusters* envolveu o caráter hidrofílico/lipofílico do biodiesel. E por meio da análise de deconvolução, na região de 1275-1125 cm^{-1} , os deslocamentos de onda observados para o diesel, biodiesel e etanol estão associados à mútua interação de forças de dispersões de *London*, dipolo-dipolo-permanente e ligações de hidrogênio referente ao diesel, biodiesel e etanol.

Com base nas análises elétrica e dielétrica das blendas ternárias os dados de resistividade elétrica foram da ordem do etanol ($10^4 \Omega\text{m}$). A diminuição do tempo de relaxação das blendas ternárias, em relação aos componentes de blenda, está de acordo com a maior quantidade de dipolo, a qual favorece o aumento da mobilidade de cargas nas blendas biocombustíveis. No entanto, blendas menos polares possuem resposta dielétrica a baixa frequência devido ao tempo de alinhamento das moléculas ser maior. De acordo com o tempo de relaxação, a ausência de elétrons livres e espécies ionizáveis indicaram que o mecanismo de polarização analisado foi o de orientação molecular, o que explica a mobilidade deste sistema combustível ser dado por meio da densidade de cargas das moléculas. A mínima alteração da curva exibida pela componente real da permissividade dielétrica, $\text{Re}(\epsilon')$, indicou a presença de apenas um único mecanismo de polarização.

Assim, foi possível determinar e qualificar a existência de interações moleculares por meio das análises e inter-relação das propriedades: de excesso, miscibilidades entre os componentes de blenda via diagrama de fase ternário e espectroscopia de absorção da região do infravermelho e na radio frequência. Portanto, a interação entre os componentes de blenda,

etanol (polar), biodiesel (parcialmente polar) e diesel (apolar) é dada pela reorganização molecular via “densidade de cargas” com formação de *clusters* (complexo).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALI, M. H. et al. Biodiesel from neem oil as an Alternative Fuel for Diesel Engine. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 625–630, doi:10.1016/j.proeng.2013.03.169, 2013.
- [2] ÖNER, C. e ALTUN, Ş. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. **Applied Energy**, v. 86, n. 10, p. 2114–2120, doi:10.1016/j.apenergy.2009.01.005, 2009.
- [3] CHAVANNE, C. G. **Patente BELGA 1937 - BE422877A.pdf**. 1938.
- [4] DABDOUB, M. J. e BRONZEL, J. L. Biodeisel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quími**, v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.
- [5] WANG, R. Development of biodiesel fuel. **Shenyang Agric.**, v. 9, n. 4, p. 434–436, 1988.
- [6] CONGRESSO NACIONAL. **LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Câmara dos Deputados**. [S.l.: s.n.], 2005.
- [7] REYES, Y. et al. Action Principles of Cosolvent Additives in Ethanol - Diesel Blends : Stability Studies. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2731–2735, 2009.
- [8] FERNANDO, S. e HANNA, M. Development of a Novel Biofuel Blend Using Ethanol - Biodiesel - Diesel Microemulsions : EB-Diesel. **Energy & Fuels**, v. 44, n. 4, p. 1695–1703, 2004.
- [9] RANDAZZO, M. L. e SODRÉ, J. R. Cold start and fuel consumption of a vehicle fuelled with blends of diesel oil–soybean biodiesel–ethanol. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3291–3294, doi:10.1016/j.fuel.2011.06.058, 2011.
- [10] RANDAZZO, M. L. e SODRÉ, J. R. Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B3–B20) with ethanol as an additive (B20E2–B20E5). **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 98–103, doi:10.1016/j.fuel.2010.09.010, 2011.
- [11] PILOTO-RODRÍGUEZ, R. et al. Prediction of the cetane number of biodiesel using artificial neural networks and multiple linear regression. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 255–261, doi:10.1016/j.enconman.2012.07.023, 2013.
- [12] MEJÍA, J. D.; SALGADO, N. e ORREGO, C. E. Effect of blends of Diesel and Palm-Castor biodiesels on viscosity, cloud point and flash point. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 791–797, doi:10.1016/j.indcrop.2012.08.026, 2013.
- [13] MEHER, L.; VIDYASAGAR, D. e NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, doi:10.1016/j.rser.2004.09.002, 2006.
- [14] NETO, P. R. C. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2000.
- [15] BRITO, I. A. de O. **Análise das Interações Moleculares em Blendas Sintéticas tipo Biodiesel / Diesel por Espectroscopia Dielétrica e Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho**. Universidade Estadual Paulista - Unesp - [S.l.]. 2011.
- [16] http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=224&Itemid=415, acesso em 16/06/2013.
- [17] FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**. 1º. ed. [S.l.]: LTC, 2012. p. 282

- [18] GEISEL, E. B. **Decreto Nº 76.593, de 14 de novembro de 1975.**
- [19] HALL, J. et al. Brazilian biofuels and social exclusion: established and concentrated ethanol versus emerging and dispersed biodiesel. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. S77–S85, doi:10.1016/j.jclepro.2009.01.003, 2009.
- [20] BROWN, T. L. et al. **Química A ciência central.** 9º. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2005. p. 972
- [21] ISRAELACHVILI, J. N. Interactions involving the polarization of molecules. **Intermolecular and Surface Forces.** 3º. ed. Santa Barbara: Elsevier Inc., 2011. p. 91–106.
- [22] ISRAELACHVILI, J. N. Interactions involving polar molecules. **Intermolecular and Surface Forces.** 3º. ed. Santa Barbara: Elsevier Inc., 2011. p. 71–90.
- [23] ISRAELACHVILI, J. N. Special Interactions: hydrogen- bonding and hydrophobic and hydrophilic interactions. **Intermolecular and Surface Forces.** 3º. ed. Santa Barbara: Elsevier Inc., 2011. p. 151–167.
- [24] ROCHA, W. R. Interações moleculares. **Química Nova na Escola**, v. 4, Maio, 2001.
- [25] RENDELUCCI, F. **Forças intermoleculares: As forças de interação entre as moléculas.** Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/forcas-intermoleculares-as-forcas-de-interacao-entre-as-moleculas.htm>>. Acesso em: 27 jan. 2014.
- [26] SU, C.-H.; LIN, S.-Y. e CHEN, L.-J. (Liquid+liquid) equilibria for the ternary system (water+dodecane+propylene glycol n-propyl ether). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 358–361, doi:10.1016/j.jct.2011.11.013, 2012.
- [27] LAPUERTA, M.; ARMAS, O. e GARCÍA-CONTRERAS, R. Effect of Ethanol on Blending Stability and Diesel Engine Emissions. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 9, p. 4343–4354, doi:10.1021/ef900448m, 2009.
- [28] TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction.** 2º. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963. p. 621
- [29] SANTOS, W. N. et al. Método de fio quente na determinação das propriedades térmicas de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 354–359, 2004.
- [30] FONTANA, A. J. et al. Simultaneous thermal conductivity , thermal resistivity, and thermal diffusivity measurement of selected foods and soil. **The Society for engineering in agricultural, food, and biological systems**, v. 0300, n. 016101, p. 0–6, 2001.
- [31] LEE, J.-H. et al. A Review of thermal conductivity data, mechanisms and models for nanofluids. **International Journal of Micro-Nano Scale Transport**, v. 1, n. 4, p. 269–322, doi:10.1260/1759-3093.1.4.269, 2010.
- [32] WANG, B. e LIN, Q. Temperature-modulated differential scanning calorimetry in a MEMS device. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 180, p. 60–65, doi:10.1016/j.snb.2012.02.044, 2013.
- [33] BRUNS, M. C. e EZEKOYE, O. a. Modeling differential scanning calorimetry of thermally degrading thermoplastics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 241–251, doi:10.1016/j.jaap.2013.11.010, 2014.
- [34] MOTHÉ, C. G. e AZEVEDO, A. D. De. Análise térmica de materiais. **Análise térmica de materiais.** São Paulo: Artliber Ltda, 2009. p. 324.
- [35] CALLISTER, W. D. J. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: an integrated approach.** 2º. ed. New York: John Willey, 2005.

- [36] http://admiradoresdafisica.blogspot.com.br/2012_03_01_archive.html, acesso em 23/12/2013.
- [37] TJOMSLAND, T. et al. Comparison of infrared and impedance spectra of petroleum fractions. **Fuel**, v. 75, n. 3, p. 322–332, 1996.
- [38] HSU, C.-P. S. Infrared Spectroscopy. In: SETTLE, F. A. (Ed.). **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. 1º. ed. Arlington, VA: Prentice Hall PTR, 1997. p. 247–284.
- [39] WENTRUP-BYRNE, E. et al. Fourier Transform Raman Microscopic Mapping of the Molecular Components in a Human Tooth. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n. June 1996, p. 151–158, 2006.
- [40] DHARMALINGAM, K.; RAMACHANDRAN, K. e SIVAGURUNATHAN, P. FTIR and dielectric studies of molecular interaction between alkyl methacrylates and primary alcohols. **Physica B: Condensed Matter**, v. 392, n. 1-2, p. 127–131, doi:10.1016/j.physb.2006.11.006, 2007.
- [41] SILVERSTEIN, R. M. e WEBSTER, F. X. **Identificação de compostos orgânicos**. 7 ed ed. [S.l.]: LTC, 2007.
- [42] WORKMAN, J. J. Interpretive Spectroscopy for Near Infrared. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 31, n. 3, p. 251–320, doi:10.1080/05704929608000571, 1996.
- [43] COMPOUNDS-SDBS, S. D. for O. Disponível em http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi, acessado em 20/03/2013.
- [44] PEREIRA, C. A.; MARQUES, M. R. da C. e PÉREZ, D. V. Avaliação da potencialidade de processos pseudo-fenton para remediação de solos contaminados por diesel. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2200–2202, 2009.
- [45] NICOLAU, A. et al. The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as the initiator: Chemical structures, thermal and electrical properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 7, p. 951–962, doi:10.1016/j.msec.2010.04.014, 2010.
- [46] ROCHA, M. e SIMOESMOREIRA, J. A simple impedance method for determining ethanol and regular gasoline mixtures mass contents. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 447–452, doi:10.1016/j.fuel.2004.09.011, 2005.
- [47] ASKELAND, D. R. **The Science and Engineering of Materials**. 4º. ed. New York: ITP, 2003. p. cap. 18
- [48] LANFREDI, S. et al. Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe₂O₃ com coeficiente de temperatura negativo. **Cerâmica**, v. 54, p. 443–450, 2008.
- [49] BOUKAMP, B. A. **Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual**. University of Twente – Holand: [s.n.], 1989. p. 97
- [50] BELLUCCI, F. S. **Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e Nanoestruturadas de óxido de niobato da família Tetragonal tungstênio bronze com estequiometria KSr₂Nb₅O₁₅**. Universidade do Estado de São Paulo - [S.l.]. 2009.
- [51] COLE, K. S. e COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 4, p. 341, doi:10.1063/1.1750906, 1941.

- [52] LANFREDI, S. et al. Thermistor behaviour and electric conduction analysis of Ni-doped niobate ferroelectric: the role of multiple β parameters. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 43, p. 435302, doi:10.1088/0022-3727/45/43/435302, 2012.
- [53] NOBRE, M. A. de L. e LANFREDI, S. Negative temperature coefficient thermistor based on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramic: An oxide semiconductor at high temperature. **Appl. Phys. Lett.**, v. 82, 2003.
- [54] LEHMANN, J. et al. Densities and Excess Molar Volumes for Binary Mixtures of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate with Solvents. **J. Chem. Eng.**, v. 55, p. 4068–4074, 2010.
- [55] WANG, J.; YOON, R.-H. e ERIKSSON, J. C. Excess thermodynamic properties of thin water films confined between hydrophobized gold surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 364, n. 1, p. 257–63, doi:10.1016/j.jcis.2011.08.027, 2011.
- [56] NITA, I.; GEACAI, S. e IULIAN, O. Measurements and correlations of physico-chemical properties to composition of pseudo-binary mixtures with biodiesel. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p. 3417–3423, doi:10.1016/j.renene.2011.05.020, 2011.
- [57] BENJUMEA, P.; AGUDELO, J. e AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 2069–2075, doi:10.1016/j.fuel.2007.11.004, 2008.
- [58] DEVICES, D. **KD2 Pro Thermal Properties Analyzer, Operator's Manual**. 12^o. ed. Pullman: Decagon Devices, Inc., 2012. p. 68
- [59] BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais Experimental measurements of viscosity and thermal conductivity of vegetable oils. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 2007, n. 002343, p. 564–570, 2008.
- [60] SEASOLVE SOFTWARE INC. **PeakFit**. . San Jose, CA: [s.n.], [S.d.].
- [61] KHALIL, E. M. a. et al. Infrared absorption spectra of transition metals-doped soda lime silica glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 5, p. 1294–1300, doi:10.1016/j.physb.2009.11.070, 2010.
- [62] LANFREDI, S. et al. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 5, p. 990–1000, doi:10.1016/j.jssc.2011.03.001, 2011.
- [63] SPECTROSCOPY, A. e VOL, R. O. Deriving the magnitude of niobium off-center displacement in ferroelectric niobates from infrared spectroscopy. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 79, n. 2, p. 272–278, 2012.
- [64] 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, n. 1-3, p. 74–78, doi:10.1016/j.molliq.2006.04.009, 2007.
- [65] VISAK, Z. P.; FERREIRA, A. G. M. e FONSECA, I. M. A. Densities and Viscosities of the Ternary Mixtures Water + Butyl Acetate + Methanol and Water + Ethyl Propionate + Methanol at 303 . 15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 45, p. 926–931, 2000.
- [66] MESQUITA, F. M. R. et al. Density , Excess Volumes , and Partial Volumes of Binary Mixtures of Soybean Biodiesel + Diesel and Soybean Biodiesel + n -Hexadecane at Different Temperatures and Atmospheric Pressure. **J. Chem. Eng.**, v. 56, p. 153–157, 2011.

- [67] SERIBELI, F. L. **Interações Moleculares em Blendas Ternárias Etanol/Biodiesel/Óleo de soja na região de miscibilidade por Espectroscopia de Impedância e Infravermelho**. Universidade Estadual Paulista - Unesp - [S.l.]. 2013.
- [68] **Cinética Reagentes & Soluções**. . [S.l: s.n.], [S.d.].
- [69] LACAUTETS, U. federal do P. de A. de C. A.-. **Escopo da acreditação – ABNT NBR ISO/IEC 17025 ENSAIO**. . [S.l: s.n.], 2012.
- [70] COUTINHO, J. a. . et al. Cloud and pour points in fuel blends. **Fuel**, v. 81, n. 7, p. 963–967, doi:10.1016/S0016-2361(01)00213-7, 2002.
- [71] JOSHI, R. M. e PEGG, M. J. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. **Fuel**, v. 86, n. 1-2, p. 143–151, doi:10.1016/j.fuel.2006.06.005, 2007.
- [72] KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.002, 2005.
- [73] DUNN, R. O.; SHOI, M. W. e BAGBY, M. O. Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels : Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. **JAACS**, v. 73, n. 2, p. 1719–1728, 1996.
- [74] DUNN, R. O. Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 1, p. 109–115, doi:10.1007/s11746-999-0056-9, 1999.
- [75] MAHAMUNI, N. N. e 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. 76, n. 11, p. 3773–3782, 2009.
- [76] SOUZA, S. N. M. **Potencial de produção de biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do paraná**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - [S.l.]. 2005.
- [77] **IR Absorptions**. Disponível em: <<http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/specttutor/irchart.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2014.
- [78] SENGWA, R. J. e SANKHLA, S. Study of dielectric relaxation and dipole moment of some hydrogen bonded solvent binary mixtures in 1, 4-dioxane. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 44, n. December, p. 943–952, 2006.
- [79] KUANG, W. e NELSON, S. O. Low-frequency Dielectric Properties of Biological Tissues: A review With Some New Insights. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 41, n. 1, p. 173–184, 1998.
- [80] HAYASHI, Y. et al. Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 18, p. 9174–7, doi:10.1021/jp050425d, 2005.
- [81] SOUZA, J. P. et al. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. **Corrosion Science**, v. 27, n. 21, p. 1351–1364, 1987.
- [82] NPL-NATIONAL PHYSICAL LABORATORY. **Electrical insulating materials**. Disponível em: <http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_3.html>.

- [83] AQUINO, I. P. **Avaliação da Corrosividade do Biodiesel por Técnicas Gravimétricas e Eletroquímicas**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2012.
- [84] SILVEIRA, L. G. D. DA. **Aplicação de espectroscopia de impedância no estudo de blendas de biodiesel/diesel**. Universidade Estadual de Maringá - [S.l.]. 2010.
- [85] M'PEKO, J.-C. et al. Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9355–9359, doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.086, 2013.
- [86] SOUZA, J. E. DE et al. A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment. **Fuel**, v. 105, p. 705–710, doi:10.1016/j.fuel.2012.09.032, 2013.
- [87] FERNÁNDEZ, I. et al. Comparative evaluation of alternative fluids for power transformers. **Electric Power Systems Research**, v. 98, p. 58–69, doi:10.1016/j.epsr.2013.01.007, 2013.
- [88] D1169, A. Standard Test Method for Specific Resistance (Resistivity) of Electrical Insulating Liquids. p. 1–7, doi:10.1520/D1169-11.2, [S.d.].
- [89] VASCONCELOS, A. C. S. **Desenvolvimento de um protótipo para monitorar a concentração do biodiesel no diesel por capacitância**. Universidade Federal da Paraíba - [S.l.]. 2010.
- [90] JAWAD, S. K. et al. Capacitor meter to measure the percentage of water in home diesel tank. v. 6, n. 1, p. 221–228, doi:10.5897/SRE10.816, 2011.
- [91] ROMANO, S. D. e SORICHETTI, P. A. Obtencion y caracterizacion de biodiesel. **Anales Afa**, v. 15, p. 288–293, 2003.
- [92] ROCHA, D. D. Q. et al. Determinação da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1062–1066, 2008.
- [93] DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15^o. ed. New York: [s.n.], 1968. p. 1291
- [94] MARQUES, G. C. et al. Utilização de técnica eletroquímica na caracterização do biodiesel. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. **Anais...** Uberlândia, MG: [s.n.], 2009.
- [95] **Laboratório de Compositos e Cerâmicas Funcionais- LaCCeF/Biocombustíveis**. . Presidente Prudente: [s.n.], [S.d.].

ANEXO A

Calibração da vidraria

Os valores de densidade teórica foram obtidos pela Eq. A1, permitindo apresentar o desvio padrão de erro na calibração do picnômetro com água destilada. O procedimento de pesagem foi realizado sete vezes, determinando-se o desvio ^[1] e volume correspondente à massa contida no picnômetro pela Eq. A2 ^{[2], [3]}.

$$\rho_L(TL) = \frac{ML}{V_p \cdot (1 + \gamma_p \cdot (TL - Tr))} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) + \rho_a \quad (A1)$$

$$V_{20} = ML \cdot \frac{1}{\rho_w - \rho_a} \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \cdot [1 - \gamma_p(TL - 20)] \quad (A2)$$

onde $\rho_L(TL)$ é a massa específica do líquido na temperatura de medição TL (g/cm^3); ML é a massa aparente de líquido (g); V_p é o volume do picnômetro (cm^3); ρ_a é a massa específica do ar igual a $0.0012 \text{ g}/\text{cm}^3$ para temperaturas próximas à 20°C ; ρ_b é a massa específica do peso utilizado na calibração da balança igual a $8 \text{ g}/\text{cm}^3$ para massas conforme a OIML 33; γ_p é a coeficiente de dilatação volumétrico do material do picnômetro, de boro-silicato, igual a $9.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; Tr é a temperatura de referência igual a 20°C ; TL é a temperatura do líquido durante a medição ($^\circ\text{C}$), V_{20} e ρ_w são o volume e a massa específica da água na temperatura de referência, respectivamente.

A Tabela A1 lista os valores de densidade da água destilada obtidos em sete medidas para realização da calibração do picnômetro e obtenção do desvio padrão da *densidade experimental*.

Tabela A1. Valores de densidade obtidos na calibração do picnômetro, (ρ_T : Densidade teórica; ρ_E : Densidade experimental; V_T : Volume teórico; V_E : Volume experimental).

Medidas	ρ_T^* (g/mL)	ρ_E^* (g/mL)	V_T^* (mL)	V_E^* (mL)
01	1,0393	1,0383	5,1970	5,000
02	1,0387	1,0377	5,1940	5,000
03	1,0392	1,0382	5,1965	5,000
04	1,0380	1,0370	5,1904	5,000
05	1,0383	1,0373	5,1920	5,000
06	1,0384	1,0374	5,1924	5,000
07	1,0380	1,0370	5,1904	5,000

Fonte: Autoria própria.

[1]LIMA, L. S. *et al.* Abordagem metrológica no estudo da variação da massa específica de Biodiesel de sebo bovino com relação à temperatura, utilizando-se um Picnômetro. In:1º **CONGRESSO INTERNACIONAL DE METROLOGIA MECÂNICA – CIMMEC**.Rio de Janeiro, (2008).

[2]BATISTA, E.; FILIPE E.; AZEVEDO, M. Metodologias de validação na calibração de instrumentos volumétricos. **Instituto Português da Qualidade, Caparica/Pt.**

[3]INMETRO, Coordenação Geral de Acreditação, Orientação para a acreditação de Laboratórios na área de volume, revisão 01 – fev/2011, **DOQ-CGCRE-027**.

ANEXO B

TEORIA DE ERRO

A confiabilidade dos ensaios deste trabalho foi obtida por meio do erro padrão da média (EP) o qual avalia a precisão dos mesmos.

A média (\bar{X}), Equação B1, foi calculada a partir de todos dados amostrais, sendo a melhor estimativa do valor mais provável dentro do conjunto de medidas ^[4]. O desvio padrão (σ), Equação B2, foi calculado a partir da média amostral o qual permite definir a incerteza do conjunto amostral. E por fim, o erro padrão (EP), Equação B3, foi calculado a partir do desvio padrão a fim de determinar a precisão do conjunto amostral ^{[5], [6]}.

$$\bar{X} = \frac{\sum x}{n} \quad (\text{B1})$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}} \quad (\text{B2})$$

$$EP(\bar{X}) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{B3})$$

onde $\sum x^2$ é a soma dos quadrados dos dados amostrais, $\sum x$ é a soma de todos os dados amostrais e n é a quantidade de amostras.

[4] CONCEITOS BÁSICOS DA TEORIA DE ERROS, disponível em <http://stoa.usp.br/fap0181/files/70/162/ConcBasTeorErr-c.pdf>, acessado em 26/07/2013.

[5] BEIGUELMAN, B. **Curso prático de bioestatística**. 5^o. ed. Ribeirão Preto: Funpec, 2002. p. 272.

[6] MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. O. **Estatística básica**. 5^o. ed. São Paulo: Saraiva, 2005. p. 526.

ANEXO C

PARÂMETROS DAS DECONVOLUÇÕES DO CONJUNTO DE GAUSSIANAS

Tabela C1. Parâmetros, em cm^{-1} , das deconvolução do conjunto de Gaussianas do biodiesel.

Bandas	Centro (Xc)	Área	FWHM	Amplitude
1	1253,6067	31,6379	22,8669	1,2997
2	1238,7906	33,0067	20,5861	1,5062
3	1223,6128	25,9123	18,7286	1,2997
4	1205,2713	82,8399	21,8923	3,5548
6	1187,8853	66,5773	21,8249	2,8657
7	1178,4525	41,2894	26,6337	1,4563
8	1164,4713	101,4664	48,2260	1,9765

Fonte: Autoria própria.

Tabela C2. Parâmetros, em cm^{-1} , das deconvolução do conjunto de Gaussianas diesel.

Bandas	Centro (Xc)	Área	FWHM	Amplitude
1	1260,3046	0,8364	16,1028	0,0488
2	1248,1464	4,2828	23,2751	0,1728
3	1230,6458	6,0162	34,7399	0,1626
8	1176,4876	15,2705	39,9906	0,3587
9	1145,7460	1,9037	18,6992	0,0956
10	1136,1091	0,5260	11,8434	0,0417

Fonte: Autoria própria.

Tabela C3. Parâmetros, em cm^{-1} , das deconvolução do conjunto de Gaussianas do etanol.

Bandas	Centro (Xc)	Área	FWHM	Amplitude
2	1247,6158	8,8275	18,1843	0,4560
3	1228,8715	29,0283	28,1925	0,9672
-	1199,6609	82,6249	39,0068	1,9899
5	1180,1631	18,1476	21,5077	0,7926
8	1162,4200	48,8459	27,8696	1,6465
9	1143,2111	12,3649	17,4300	0,6664
10	1133,4470	2,7106	9,6962	0,2626

Fonte: Autoria própria.

Tabela C4. Parâmetros, em cm^{-1} , das deconvolução do conjunto de Gaussianas da blenda B₆₀D₁₀E₃₀.

Bandas	Centro (Xc)	Área	FWHM	Amplitude
1	1260,2868	0,0492	22,4429	0,0020
2	1241,8268	0,0449	22,6388	0,0018
3	1222,1486	0,0320	20,5888	0,0014
4	1203,3804	0,1794	24,8534	0,0067
5	1195,0986	0,0020	8,1381	0,0002
6	1184,7234	0,1190	18,2283	0,0061
8	1170,0788	0,1361	17,3129	0,0073
9	1160,6852	0,0285	10,1318	0,0026
10	1152,3518	0,0271	11,3559	0,0022

Fonte: Autoria própria.

Tabela C5. Parâmetros, em cm^{-1} , das deconvolução do conjunto de Gaussianas da blenda B₆₀D₂₀E₂₀.

Bandas	Centro (Xc)	Área	FWHM	Amplitude
1	1261,8681	0,0241	16,5718	0,0013
2	1242,8175	0,0516	25,8981	0,0018
3	1220,3710	0,0354	17,6935	0,0018
4	1205,0863	0,1266	19,3777	0,0061
5	1193,5673	0,0470	12,7767	0,0034
6	1184,5561	0,0661	13,8916	0,0044
8	1170,1414	0,1846	22,2442	0,0078
9	1154,7781	0,0310	15,3960	0,0018
10	1145,9753	0,0027	7,6319	0,0003

Fonte: Autoria própria.

Tabela C6. Parâmetros, em cm^{-1} , das deconvolução do conjunto de Gaussianas da blenda $\text{B}_{60}\text{D}_{30}\text{E}_{10}$.

Bandas	Centro (Xc)	Área	FWHM	Amplitude
1	1257,9223	8,1312	19,8520	0,3847
2	1242,6017	11,6578	21,1467	0,5179
3	1223,397	15,6193	26,7169	0,5492
4	1204,1924	36,4476	21,6330	1,5827
5	1194,2663	1,0992	11,8361	0,0872
6	1182,8298	61,8767	24,4899	2,3736
8	1165,3514	39,6975	19,7513	1,8881
9	1156,6276	2,2938	10,3575	0,2080
10	1150,3391	11,7673	18,5073	0,5973

Fonte: Autoria própria.

Tabela C7. Parâmetros, em cm^{-1} , das deconvolução do conjunto de Gaussianas da blenda $\text{B}_{70}\text{D}_{10}\text{E}_{20}$.

Bandas	Centro (Xc)	Área	FWHM	Amplitude
1	1266,3919	0,0070	14,3992	0,0004
2	1250,3699	0,0584	25,8523	0,0021
3	1223,5834	0,0378	19,5662	0,0018
4	1205,5672	0,1494	21,7386	0,0064
6	1187,9605	0,1461	19,7939	0,0069
7	1175,6782	0,0505	15,4959	0,0030
8	1165,2391	0,1402	19,3086	0,0068
9	1156,8389	0,0046	7,3156	0,0005
10	1150,414	0,0138	11,5982	0,0011

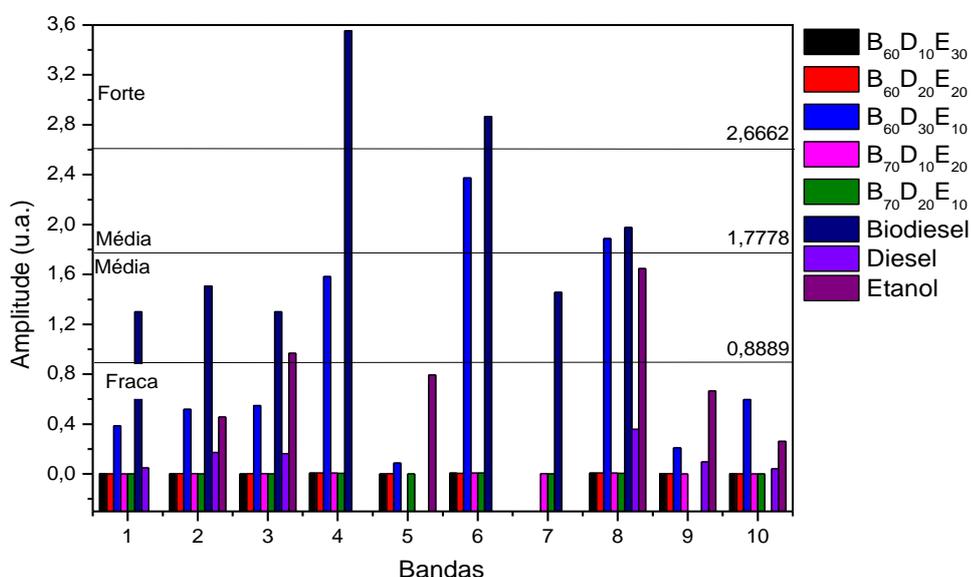
Fonte: Autoria própria.

Tabela C8. Parâmetros, em cm^{-1} , das deconvolução do conjunto de Gaussianas da blenda $\text{B}_{70}\text{D}_{20}\text{E}_{10}$.

Bandas	Centro (X_c)	Área	FWHM	Amplitude
1	1265,1973	0,0036	11,5789	0,0002
2	1252,8052	0,0315	25,8939	0,0011
3	1229,8705	0,0239	21,0850	0,0010
4	1203,4217	0,1230	24,7709	0,0046
5	1194,9137	0,0017	8,2785	0,0002
6	1180,672	0,1436	22,0357	0,0061
7	1170,746	0,0100	10,4808	0,0008
8	1161,8064	0,0923	17,1482	0,0050
10	1148,1196	0,0157	12,0727	0,0012

Fonte: Autoria própria.

A Figura C1 mostra a região que delimita a magnitude (fraca, média forte) da intensidade das bandas obtidas nos espectros de deconvolução do tópico 4.4.1.4 (*Deconvolução de bandas na região atribuída à ligação C-O-*). Todas as amostras têm bandas em comum. Sendo assim, o mesmo tipo de banda, referente à seu respectivo componente de blenda, possui a mesma numeração. O intervalo para determinação de magnitude foi calculado com base no ponto médio dos valores extremos obtidos no parâmetro amplitude, conforme a Equação B1, do Anexo B.

Figura C1. Região que delimita a magnitude de intensidade das bandas obtidas nos espectros de deconvolução do conjunto de Gaussianas numeradas de acordo com as tabelas deste anexo.

Fonte: Autoria própria.