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

Iara Aparecida de Oliveira Brito

Análise das Interações Moleculares em Blendas Sintéticas tipo Biodiesel/Diesel por Espectroscopia Dielétrica e Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

São José do Rio Preto

2011

Iara Aparecida de Oliveira Brito

Análise das Interações Moleculares em Blendas Sintéticas tipo Biodiesel/Diesel por Espectroscopia Dielétrica e Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração 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

2011

Brito, Iara Aparecida de Oliveira.
Análise das interações moleculares em blendas sintéticas tipo biodiesel/diesel por espectroscopia dielétrica e vibracional na região do infravermelho / Iara Aparecida de Oliveira Brito. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2011.
204 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Marcos Augusto de Lima Nobre
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química analítica. 2. Espectroscopia de infravermelho. 3. Blendas sintéticas. 4. Biodiesel. I. Nobre, Marcos Augusto de Lima. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 543.42

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

IARA APARECIDA DE OLIVEIRA BRITO

Análise das Interações Moleculares em Blendas Sintéticas tipo Biodiesel/Diesel por Espectroscopia Dielétrica e Vibracional na Região do Infravermelho

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Ambiental junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre
Professor Assistente Doutor
UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Profº. Dr. André Farias de Moura
Professor Doutor
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR

Prof. Drª. Ana Maria Pires
Professora Assistente Doutor
UNESP – Presidente Prudente

Presidente Prudente, 23 de novembro de 2011.

Dedico este trabalho

A Deus pela constante companhia e apoio em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais Antonio e Elisa Brito pela educação, formação e amor que sempre me deram, e pelo auxilio fundamental em mais esta etapa da minha vida.

Aos meus irmãos Cleide e Jurandir e aos meus sobrinhos Thiago, Maria Clara, Matheus, Julian, e Gabriel com quem constantemente aprendo e valorizo a importância do amor em família e principalmente por acreditaram sempre no meu sucesso.

Ao Adriano, pelo apoio e carinho em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Doutor Marcos Augusto de Lima Nobre, não só pela orientação e ensinamentos profissionais, mas pelo auxilio na elaboração desse trabalho, sem a qual não seria possível a realização.

A Professora Doutora Silvania Lanfredi Nobre, pelo apoio e por acreditar no meu trabalho.

Aos integrantes do LaCCeF (Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais): Felipe, Caroline, Gustavo, Caio, Thiago, Laura, Alan e Eliane, pelo ótimo convívio em equipe, pelas horas de conversas agradáveis e repletas de alegria e pelo apoio que sempre me deram. Serão sempre especiais.

Ao grupo de pesquisa LaCCeF/Biocombustíveis, em especial a Verônica, Fábio e Paulão, pela imensa contribuição neste trabalho, pela amizade e companheirismo e principalmente pelo exemplo de determinação e superação que todos sempre mostraram.

Em especial em memória do meu querido amigo, companheiro de trabalho e de mestrado Diego Henrique Moreli Genova. Agradeço muito por ter tido a oportunidade de conhecê-lo, por toda a amizade e companheirismo compartilhados, pelos momentos maravilhosos que passamos juntos, pelas risadas e conversas e principalmente pela imensa ajuda na realização deste trabalho, estará para sempre em meu coração.

A todos os professores do curso de Mestrado em Química, pelos ensinamentos que sempre levarei comigo na minha vida profissional.

As amigas Kátia de Cássia e Leandra Salmazo, pela amizade, confiança, paciência e bom humor em todos os momentos e principalmente pelo incentivo para continuar nessa jornada.

Aos amigos Paulo Augusto, João Paulo, Diego Ceccato, Ranulfo, Marcos (Tone), Gabriela Dias, Maria Luiza (Malu) pelos constantes momentos de alegria e amizade compartilhados.

As amigas Ligia Bueno, Nátália Heiman e Maria Cecília, pelo convívio agradável e pela amizade durante todos esses anos.

Ao departamento de Física, Química e biologia (DFQB) da FCT/UNESP pela atenção durante todo o curso. A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,

nunca tem medo e nunca se arrepende”

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades espectroscópicas e dielétricas de blendas de biodiesel/diesel, o que permitiu a identificação de um conjunto de parâmetros necessários à análise de interações moleculares. O Biodiesel utilizado foi o produzido a partir do óleo de soja. As interações moleculares foram identificadas pelas propriedades em excesso. Uma visão ampla das propriedades em excesso foram descritas por uma série de blendas biodiesel / diesel a partir da análise molecular intrínseca (infravermelho) e análise do **bulk** (impedância dielétrica) de fluidos. As ligações químicas foram investigadas pela técnica de espectroscopia no infravermelho. A partir desta técnica foi possível estudar a interação molecular pelo deslocamento de pico, o deslocamento da área do pico, a constante de força da ligação (modelo do oscilador harmônico) em função do teor de biodiesel em cada blenda. Como exemplo, a evolução da banda em 1742 cm^{-1} característica da ligação C = O é sensível a uma variação do teor de biodiesel na blenda. Propriedades do **bulk** dos fluidos e misturas foram investigados por meio de medidas elétricas e dielétricas. As medidas foram realizadas por espectroscopia de impedância e dielétrica. O semicírculo de impedância foi modelado utilizando um circuito elétrico equivalente com resistência e capacitância associados em paralelo. Tal abordagem permite extrair os seguintes parâmetros em cada mistura: a resistência elétrica (R),a capacitância (C), e mais frequente a frequência de relaxação (f_0). A permissividade dielétrica para o biodiesel, diesel e blendas foram obtidas. O valor obtido em 1 MHz para diesel e biodiesel foi igual a 3,8 e 4,3, respectivamente. A condutividade elétrica do diesel e do biodiesel foram determinadas a 1 Hz sendo igual a 457 pS / m e 560 pS / m. O parâmetro permissividade em excesso foi determinado e foi positivo para 70% das blendas estudadas, sugerindo que ambos os solventes interagem de modo que o momento de dipolo efetivo aumente tendo a formação de dímeros e multímeros. Valores de volume em excesso, V^E, para as blendas de biodiesel / diesel foram determinados sendo positivo para todas as blendas analisadas. A temperatura de gelificação foi determinada explorando o fenômeno de difração do feixe monocromático de luz laser pelos núcleos cristalinos.

Palavras chave: Biodiesel, diesel, blendas biodiesel/diesel, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia dielétrica, propriedades de excesso, *dielectric strength* em excesso, permissividade em excesso, volume em excesso.

ABSTRACT

In this work both spectroscopical and dielectrical properties of blends of biodiesel/diesel were studied, which allowed the determination of a set of parameters from which It was possible to detect molecular interactions. Biodiesel was made from soybean oil. Such molecular interactions have been identified from classical "Excess Proprieties". A broad view of this excess properties were described for a serie of biodiesel/diesel blends steaming from intrinsic molecular analysis (infrared) and bulk analysis (dielectric impedance) of fluids. Chemical bonds were investigated by the infrared spectroscopy technique. From this technique It was possible to study molecular interaction by the peak displacing, peak area distortion, changing of bond strength (harmonic oscillator theory) at particular vibration, as a function of content of biodiesel at each blend. As an example, the evolution of the band in 1742 cm^{-1} characteristic of C=O bond is sensitive to a variation of the biodiesel content in the blend. The apparent strength of the bond, k, was determined. Bulk properties of fluids and blends were investigated by both electrical and dielectrical measurements. Measurements were carried out by impedance and dielectric spectroscopy. The impedance semicircle was modeled using an equivalent electrical circuit with resistance and capacitance associated in parallel. Such approach allows to derive following parameters at each blend: electric resistance (R) capacitance (C), most frequent relaxation frequency (f_o). The dielectric permittivity for biodiesel, diesel and blends were derived. The value derived at 1 MHz for diesel and biodiesel was equal to 3.8 and 4.3, respectively. The electrical conductivity of diesel and biodiesel was determined at 1 Hz being equal to 457 pS / m. and 560 pS / m. The excess permittivity parameter was determined and It was positive for 70% of biodiesel fractions studied, suggesting that both solvents interact so that the effective dipole moment increases and there is the formation of dimers and multimers. Values of excess volume, V^E, for blends of biodiesel / diesel and the V^E were determined being positive for all the blends examined. The gelation temperature was determined exploring the diffraction phenomenon of the monochromatic beam of LASER by first crystalline nuclei.

Keywords: Biodiesel, diesel, biodiesel/diesel blends, infrared spectroscopy, dielectric spectroscopy, excess parameters, excess dielectric strength, excess permittivity, excess volume.

Índice de Figuras

Figura 2.1. Diagrama mostrando o sentido da força de repulsão entre duas moléculas genéricas A e B; a medida que a distância de separação diminui, as forças repulsivas predominam. 28
Figura 2.2. Relação entre a energia potencial e a força em a) com F=-dV/dr, no mínimo da curva de w em função de r, e em b) F= 0, onde r_e é o comprimento de ligação de equilíbrio, adaptado de [9] 30
Figura 2.3. Desenho esquemático das orientações de dois dipolos permanentes para uma interação atrativa entre duas moléculas. 31
Figura 2.4. Densidade de cargas de a) um átomo de Hélio isolado tem densidade eletrônica esfericamente simétrica, b) momento de dipolo induzido no Hélio devido a interação eletrostática com um cátion e c) momento de dipolo induzido no Hélio devido a interação eletrostática com um dipolo permanente. Os sinais de mais e de menos no Hélio representam deslocamentos na densidade eletrônica. 33
Figura 2.5. Curva de energia potencial entre duas moléculas ou dois átomos não-ligados é a soma dos termos $1/r^6$ (atração) e $1/r^{12}$ (repulsão). A profundidade do poço é dada por ε, e σ dá a distância entre os centros das moléculas em V= 0. 36
Figura 2.6. Representação da ligação de hidrogênio entre as moléculas de a) água-água, b) amônia-amônia, c) água-amônia, d) amônia-água, e) ácido fluorídrico- amônia e f) amônia-ácido fluorídrico. As linhas pontilhadas em vinho representam as ligações de hidrogênio entre as moléculas. 38
Figura 2.7. Cadeia polimérica formada pelo HF. 38
Figura 2.8. Fórmula estrutural do ácido fumárico e do ácido maléico com suas respectivas constantes de dissociação. 39
Figura 2.9. Ilustração da ligação de hidrogênio entre os grupos –COOH e $–COO^-$ presentes nos ácidos fumárico e maléico. 39
Figura 2.10 Representação de uma molécula neutra, em (a) sem campo elétrico aplicado e (b) com campo elétrico aplicado. 42
Figura 2.11. Ácido graxo linoléico, 9,12- octadecadienóico, componente majoritário da molécula de biodiesel, presente na proporção de 49,7 a 56,9 %. 43
Figura 2.12 Representação geral de um éster mostrando o grupo funcional em azul, onde R representa um radical 45

Figura 2.13 Rota sintética para a obtenção de ésteres por esterificação direta em meio ácido. 46
Figura 2.14 Reação de obtenção do γ-fenilbutirato de etila a partir do ácido γ-fenilbutirico pelo etanol em meio ácido, utilizando excesso de álcool [21]. 47
Figura 2.15. Representação de uma molécula de triacilglicerol. Molécula desenhada no programa ChemSketch (freeware) 47
Figura 2.16. Exemplo de um triacilglicerol insaturado de fórmula $C_{55}H_{98}O_6$ com radicais carboxílicos diferentes. Porção à esquerda glicerol e porção à direita (de cima para baixo) o ácido alfa-linolênico, ácido oléico, ácido palmítico [25]. 49
Figura 2.17. Exemplo de uma molécula de triacilglicerol formada por fragmentos dos ácidos palmítico, oléico e linoléico, adaptado 50
Figura 2.18. Estrutura genérica representativa de um triacilglicerol. 52
Figura 2.19. Esquema geral para a reação de transesterificação para obtenção de biodiesel. . 53
Figura 2.20.Representação dos diversos tipos de ondas eletromagnéticas que constituem o espectro eletromagnético. A indicação IS da flexa indica o limite de frequência do equipamento Novocontrol modelo α-analyser utilizado para medidas de impedância, adaptado de 59
Figura 2.21. Esquema representativo da polarização das moléculas polares a) sem aplicação do campo e b) com aplicação do campo elétrico. 60
Figura 2.22. Esquema representativo da polarização das moléculas apolares a) sem aplicação do campo e b) com aplicação do campo elétrico. 61
Figura 2.23. Espectro de impedância para o biodiesel, diesel combustível e blendas biodiesel/diesel, adaptado de [87] 62
Figura 4.1. Modos de vibração molecular. Os sinais ⊗ e ⊙ indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente, adaptado de [54]. 69
Figura 4.2. Fotografia da célula utilizada para realizar medidas elétricas em a) célula aberta, b) suas peças constituintes e c) a célula fechada acoplada ao suporte do analisador de impedância. 71
Figura 4.3. Diagrama esquemático de impedância e circuito equivalente associado, sendo τ_0 o tempo de relaxação característico onde θ é o ângulo de depressão ou descentralização do semicírculo. Considerando como ideal θ=0. 74

Figura 4.4. Representação esquemática da seqüência matemática dos formalismos correlacionados com a impedância, onde Z*(ω) representa a impedância complexa, Y*(ω) a admitância, C*(ω) a capacitância e M*(ω) o módulo elétrico. 79
Figura 4. 5. Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye [65]. 80
Figura 4.6. Fotografia do equipamento Novocontrol modelo Alpha-N High Resolution Dieletric Analyser (Alemanha) utilizado para as medidas de impedância. 81
Figura 4.7. Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para a glicerina bidestilada a temperatura ambiente. a) diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica. 82
Figura 5.1. Ensaio fotográfico para identificar-se as propriedades de volume em excesso para as blendas de biodiesel/diesel: B0, B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70, B80 e B90, a linha preta marca V^E igual a 0,0. 85
Figura 5.2. Gráfico do volume em excesso experimental, V^E, em função da fração volumétrica de biodiesel, X_{Bio}. 85
Figura 5.3. Gráfico do volume em excesso, V^E, em função da fração volumétrica de biodiesel, X_{Bio}. 86
Figura 5.4. Espectro vibracional de absorçao na regiao do infravermelho do óleo de soja, método de transmitância, armazenado no *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* [79]. 87
Figura 5.5. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para os óleos de soja das marcas: Liza, Soya, Carrefour e Leve. 88
Figura 5.6. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para o biodiesel, B100 e para o óleo de soja, modo de transmitância. 90
Figura 5.7. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para o diesel, diesel comercial (aditivado com 5% de biodiesel) e biodiesel, modo de transmitância. 92
Figura 5.8. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do nonano, de fórmula molecular C_9H_{20}, obtido no *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*[79], modo transmitância 93
Figura 5.9. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de absorbância, para diferentes teores de biodiesel, adaptado de [86]. 94

Figura 5.10. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para as blendas de biodiesel/diesel B5, B50 e para o biodiesel B100, materiais deste trabalho, modo de absorbância. 95
Figura 5.11. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B6, B7, B8, B9 e B100. 96
Figura 5.12. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B10, B11, B13, B15 e B100. 97
Figura 5.13. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B20, B25, B30, B35 e B100. 97
Figura 5.14. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B40, B45, B50, B55 e B100. 98
Figura 5.15. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B60, B65, B70, B75 e B100. 98
Figura 5.16. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B80, B85, B90, B95 e B100. 99
Figura 5.17. Deslocamento relativo da área do pico de transmissão vibracional associada ao estiramento υ(C=O) posicionado em 1745 cm^{-1} em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. 101
Figura 5.18. Representação da variação de energia e da constante de força, k, em função da variação do número de onda nas análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho..... 103
Figura 5.19. Deslocamento dos picos de transmissão característicos do biodiesel no número de onda a) 1177 cm^{-1} (C-O) e b) 1743 cm^{-1} (C=O) em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.. 104
Figura 5.20. Constante de força, k (dyn/cm), para as ligações a) C-O em 1177 (cm^{-1}) e b) C=O em 1743 (cm^{-1}) em função da fração de biodiesel, $X_{Bio.}$..... 106
Figura 5.21. Representação das moléculas presentes nas blendas, em a) molécula de biodiesel e b) molécula de diesel. 107
Figura 5.22. Representação da variação da constante de força, k, para as blendas de biodiesel/diesel, em a) região onde predomina um maior teor de diesel, as moléculas de

biodiesel estarão “cercadas” pelas moléculas de diesel, o que causa um encurtamento da molécula, em b) região onde predomina um maior teor de biodiesel, as moléculas de biodiesel podem sofrer um alongamento na presença de pequenas frações de diesel. 108
Figura 5.23. Deslocamento dos picos de transmissão característicos do diesel no número de onda de 722 cm^{-1}, ligação C-H, em função da fração de biodiesel, X_{Bio} 109
Figura 5.24. Deslocamento dos picos de transmissão característicos do diesel no número de onda a) 1467 cm^{-1} (C-C) e b) 2920 cm^{-1} (C-H) em função da fração de biodiesel, X_{Bio} 110
Figura 5.25. Constante de força, k (dyn/cm), para as ligações a) C-H em 722 (cm^{-1}) e b) C-C em 1467 (cm^{-1}) em função da fração de biodiesel, $X_{Bio.}$ 112
Figura 5.26. Constante de força, k (dyn/cm), para a ligação C-H em 2920 (cm^{-1}) em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. 113
Figura 5.27. Gráfico do deslocamento relativo dos picos de transmissão referente às ligações υ(C-O) e υ(C-H) para as blendas biodiesel/diesel no número de onda de 1175 ($\bar{\nu}_1$) e 700 cm^{-1}($\bar{\nu}_2$), respectivamente, em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. 114
Figura 5.28. Gráfico do deslocamento relativo dos picos de transmissão para as blendas biodiesel/diesel no número de onda de 1743($\bar{\nu}_1$) e 700 cm^{-1}($\bar{\nu}_2$), referente as ligações υ(C=O) e υ(C-H) respectivamente, em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. 115
Figura 5.29. Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico (linha contínua) para (a) biodiesel e (b) diesel. 117
Figura 5.30. Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico (linha contínua) para as blendas biodiesel/diesel em várias porcentagens em volume em a) B5 a B15 e b) de B20 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B95. 118
Figura 5.31. Componente real da Impedância em função do logaritmo da frequência para diversas frações de blendas em a) B0 a B10 e b) de B11 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B100. 124
Figura 5.32. Componente imaginária da Impedância em função do logaritmo da frequência para diversas frações de blendas em a) B0 a B10 e b) de B11 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B100. 125
Figura 5.33. Logaritmo da componente imaginária da Impedância em função do logaritmo da frequência para diversas frações de blendas em a) B0 a B13 e b) de B15 a B40 c) de B45 a B65 e d) de B70 a B100. 126

Figura 5.34. Módulo da Impedância ($|Z|$) em função do logaritmo da frequência para diversas frações de blendas em a) B0 a B15 e b) de B20 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B100. 127
Figura 5.35. Resistência e capacitância das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. 129
Figura 5.36. Frequência de pico, fp, (valor tomado no ponto máximo de Z''(ω) x f) e frequência de relaxação, f_0, das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. A região hachurada indica a região que exibe propriedades de excesso. 130
Figura 5.37. Frequência de pico, f_p, e tempo de relaxação de pico, τ_p, para as blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, a região que compreende τ_p de 0 a 1 (s^{-1}) foram ampliados no gráfico. 131
Figura 5.38. Evolução da componente real da permissividade dielétrica em função do logaritmo da frequência para diversas blendas em a) B0 a B13 e b) de B15 a B40 c) de B45 a B65 e d) de B70 a B100. 132
Figura 5.39. Permissividade dielétrica, **ε'**, das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, valor determinado a 1 MHz. 134
Figura 5.40. Componente imaginária do módulo elétrico em função da frequência para as blendas a) B0 e B100, b) de B5 a B10, c) de B11 a B25 e d) de B30 a B50. 135
Figura 5.41. Componente imaginária do módulo elétrico em função da frequência para as blendas a) de B55 a B75 e b) de B80 a B95. 136
Figura 5.42. Condutividade elétrica (**σ**) de diferentes blendas em função da frequência a temperatura ambiente em a) B0 e B100, b) de B5 a B10, c) de B11 a B25 e d) de B30 a B50. 138
Figura 5.43. Condutividade elétrica (**σ**) de diferentes blendas em função da frequência a temperatura ambiente em a) de B55 a B75 e b) de B80 a B95. 139
Figura 5.44. Condutividade elétrica (**σ**) das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, para as frequências de 1, 10, 20, 50 e 60 Hz. A região que compreende a as condutividades inferiores a 10^{-7} $(\Omega.m)^{-1}$ foram ampliados no gráfico. 140
Figura 5.45. Tangente das perdas em função da frequência para as blendas a) B0 e B100, b) de B5 a B10, c) de B11 a B25 e d) de B30 a B50. A região onde ocorrem as perdas foi ampliada nos gráficos. 144
Figura 5.46. Tangente das perdas em função da frequência para as blendas a) de B55 a B75 e b) de B80 a B95. A região onde ocorrem as perdas foram ampliadas nos gráficos. 145

Figura 5.47. Parâmetros *dielectric strength* em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. 147
Figura 5. 48. Parâmetros a) permissividade estática e infinita e b) *dielectric strength* em função da fração do biodiesel, X_{Bio}..... 149
Figura 5. 49. Excesso de permissividade (ε^E) para os sistemas (a) 3-NT + DMA (b) 3-NT + DMF (c) 3-NT + DMSO, adaptado de [94]. 152
Figura 5.50. Gráfico da permissividade em excesso, ε^E, em função da fração de biodiesel, X_{Bio}..... 153
Figura 5.51. Parâmetros *dielectric strength* e permissividade em excesso em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. 154
Figura 5.52. Blendas de biodiesel/diesel gelificadas em a) B5, b) B10, c) B20, d) B35 e) B70 e f) B85..... 156
Figura 5.53. Temperatura de gelificação das blendas de biodiesel/diesel em função da fração de biodiesel..... 157
Figura 5.54. Representação simultânea da permissividade em excesso e temperatura de gelificação para as blendas de biodiesel/diesel em função da fração de biodiesel..... 157
Figura 5.55. Diagramas a) Passagem do feixe nas amostras a temperatura ambiente. b) Passagem do feixe nas amostras na temperatura de 0ºC..... 158
Figura 5. 56. Fotos da incidência da luz tipo laser vermelha em: (a) B10, (b) B30 e (c) B40. O grau de interação do Laser com o fluido é identificada apenas sobre o anteparo, na forma de um ponto vermelho. 159
Figura 5.57. Fotografias da blenda B5 em a) blenda a temperatura de -5ºC e b) a mesma blenda com aplicação da luz LASER que atravessa completamente o sistema, sendo espalhado pela presença de núcleos cristalinos 159
Figura 5.58. Fotografias da blenda B100 em a) blenda a temperatura de -5ºC e b) a mesma blenda com aplicação da luz LASER que atravessa completamente o sistema, não é possível a visualização de um ponto no anteparo. 160

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Lista de alguns tipos de interações moleculares, dependência da energia potencial e a distância e o intervalo de magnitude das energias de ligação [9]. 37
Tabela 2.2. Grau de saturação e fórmula química de alguns ácidos graxos dos óleos e gorduras [27] 48
Tabela 2.3. Composição e esquema de moléculas dos principais componentes do óleo de soja [24,27] 51
Tabela 2.4. Fração de alguns ácidos graxos e grau de saturação em óleo de soja 55
Tabela 2.5. Fração e fórmula química dos hidrocarbonetos presentes no diesel 56
Tabela 4.1. Porcentagem de biodiesel e diesel utilizadas na preparação das misturas (blendas). 66
Tabela 4. 2. Número de onda associados a diversos tipos de ligações calculadas utilizando-se da lei de Hooke. 70
Tabela 4. 3. Alguns circuitos elétricos equivalentes (CEE), seus diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito elétrico equivalente mostrado. 76
Tabela 4. 4. Alguns circuitos elétricos equivalentes (CEE), seus diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito elétrico equivalente mostrado. 77
Tabela 4. 5. Relações de transformação entre os formalismos correlacionados à impedância. 78
Tabela 4. 6. Parâmetros dielétricos obtidos para a glicerina bidestilada em diferentes frequências de medida. 83
Tabela 5. 1. Bandas vibracionais para o óleo de soja e suas atribuições tentativas. 89
Tabela 5. 2. Bandas vibracionais do biodiesel B100 e suas atribuições tentativas. 90
Tabela 5. 3. Bandas vibracionais do diesel e diesel comercial e suas atribuições tentativas. .. 93
Tabela 5. 4. Bandas vibracionais características das blendas e suas atribuições tentativas. 96
Tabela 5.5. Área associada ao pico com intensidade em 1745 cm^{-1} atribuída a ligação C=O característico do grupo éster, presente no biodiesel. 100
Tabela 5.6. Valores das componentes real e imaginária da impedância para a blendas em função da frequência de 10 mHz, 100 mHz e 1 Hz. 120
Tabela 5.7. Valores das componentes real e imaginária da impedância para a blendas em função da frequência de 10 Hz, 100 Hz e 1 kHz. 121

Tabela 5.8. Valores das componentes real e imaginária da impedância para a blendas em função da frequência de 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. 122
Tabela 5.9. Parâmetros resistência, capacitância e frequência de relaxação do biodiesel (B100), diesel (B0) e blendas diesel/biodiesel. 128
Tabela 5.10. Valores da componente real da permissividade dielétrica para as blendas B0, B5, B20, B50, B80 e B100 em função de algumas frequências de medida. 133
Tabela 5. 11. Condutividade elétrica (σ_{dc}) das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, para a frequência de 1 Hz. 141
Tabela 5. 12. Condutividade elétrica (σ) das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, para a frequência de 60 Hz. 142
Tabela 5.13. Tangente das perdas, tg δ ($\varepsilon''/\ \varepsilon'$), em diferentes frequências para o biodiesel (B100) e valores obtidos na literatura. 146
Tabela 5. 14. Parâmetros permissividade estática (εs), infinita ($\varepsilon\infty$) e *dielectric strength* (ε_s - ε_∞) para o biodiesel (B100) e blendas biodiesel/diesel. 148

Lista de Símbolos

F: força

V: energia potencial

dw: trabalho infinitesimal

dr: distância infinitesimal

r_e: comprimento de ligação de equilíbrio

μ_A: momento de dipolo de uma molécula A

μ_B: momento de dipolo de uma molécula B

ε_0: permissividade no vácuo

k_B: constante de Boltzmann

T: temperatura absoluta

q: carga do íon

α: constante de proporcionalidade/polarizabilidade

E: campo elétrico

μ_{ind}: momento de dipolo induzido

I: energia de ionização

I_A: energia de ionização da molécula A

I_B: energia de ionização da molécula B

P_T: polarização total

P_E: polarização eletrônica

P_r: polarização atômica ou iônica

P_D: polarização de orientação ou dipolar

μ_e: momento dipolar resultante

χ: susceptibilidade dielétrica

Λ: fator geométrico

Q: acúmulo de carga ou carga acumulada

ε_r: permissividade dielétrica relativa

ε^*: permissividade dielétrica complexa

ω: frequência angular ($2\pi f$)

π: número pi equivale a aproximadamente 3,1415926

ε': componente real da permissividade

ε'': componente imaginária da permissividade

τ: tempo de relaxação

ε_∞: permissividade dielétrica infinita

ε_s: permissividade dielétrica estática

A: absorbância

T: transmitância

υ: número de onda

c: velocidade da luz

k: constante de força da ligação

dA: elemento infinitesimal de área

R_i: raio do cilindro interno

R_E: raio do cilindro externo

V_i: potencial do cilindro interno

V_E: potencial do cilindro externo

φ: ângulo de fase

$I(\omega)$: corrente alternada

$V(\omega)$: tensão senoidal

$Z^*(\omega)$: impedância complexa

$Re(\omega)$: parte real da impedância

$Im(\omega)$: parte imaginária da impedância

R_∞: resistência a alta frequência

R_0: resistência a baixa frequência

$Z´(\omega)$: impedância real

$Z´´(\omega)$: impedância imaginária

θ: ângulo de depressão/ rebaixamento

C: capacitância

f_0: frequência de relaxação

R: resistência

$M^*(\omega)$: módulo elétrico

X_{Bio}: fração de biodiesel em blenda diesel/biodiesel

$n_{1:}$ número de onda da ligação 1

n_2: número de onda da ligação 2

DR: deslocamento relativo

f_p: frequência de pico

τ_p: tempo de relaxação de pico

$f^{M´´}$: frequência de pico do módulo elétrico

σ: condutividade elétrica

tg δ: tangente das perdas

$\Delta\varepsilon$: *dielectric strength*

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

ε^E: permissividade em excesso

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 26

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 28

2.1. Interações Intermoleculares 28

2.1.1 Forças Intermoleculares 30

2.1.1.1 Interação Dipolo-Dipolo 31

2.1.1.2 Interação Íon-Dipolo 32

2.1.1.3 Interação Íon-Dipolo Induzido e Dipolo-Dipolo Induzido 32

2.1.1.4 Interações de Dispersão ou Interações de London 35

2.1.2 Interações Repulsivas e Interações Totais 35

2.1.3 Ligações de Hidrogênio 37

2.2 Polarizabilidade e Propriedades Dielétricas 40

2.2.1 Polarização Iônica, P_a 40

2.2.2 Polarização Dipolar, P_d 41

2.2.3 Polarização Eletrônica (Dipolo Induzido), P_e 41

2.3 Biodiesel 43

2.3.1 Ésteres 44

2.3.1.1 Definição e Propriedades Físicas 45

2.3.1.2 Obtenção de Ésteres 46

2.3.1.2.1 Síntese de Ésteres 46

2.3.1.3 Principais Aplicações dos Ésteres 47

2.3.1.4 Composição e Estrutura de Óleos e Gorduras 48

2.3.1.5 Matérias Primas para a Produção do Biodiesel 50

2.3.1.5.1 Óleo de Soja 51
2.3.1.6 Transesterificação 52
2.3.1.7 Vantagens da Utilização do Biodiesel 54
2.3.1.8 Componentes do Biodiesel de Soja 54
2.3.1.9 Componentes do Diesel de Petróleo 55
2.3.2 Blendas 57
2.3.3 Propriedades de excesso 58
2.3.4 Caracterização de Fluidos e Óleos na Região do Infravermelho 59
2.3.5 Caracterização de Fluidos e Óleos na Região de Radio Frequência 60
CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS 64
3.1 Objetivo Primário 64
3.2 Objetivos Secundário 64
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS 65
4.1 Materiais Utilizados 65
4.1.1 Preparação das Blendas Biodiesel/Diesel 65
4.2 Métodos de Caracterização Espectroscópica 67
4.2.1 Caracterização das Ligações Químicas 67
4.2.1.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho 67
4.2.2 Caracterização Elétrica e Dielétrica 70
4.2.2.1 Célula de Caracterização Elétrica e Dielétrica 71
4.2.2.2 Cálculo do Fator Geométrico da Célula de Caracterização Elétrica e Dielétrica 72
4.2.3 Espectroscopia de Impedância 73
4.2.4 Análise dos Diagramas de Impedância 74

4.2.5 Parâmetros Elétricos e Dielétricos 77
4.2.6 Funções Relacionadas à Impedância 78
4.2.7 Permissividade Dielétrica Complexa 79
4.2.7.1 Parâmetros Permissividade Estática e Infinita 80
4.2.8 Espectroscopia de Módulo Elétrico 81
4.2.8.1 Análise do Diagrama de Impedância em Materiais Viscosos: Glicerina 82
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES 84
5.1 Análise Interação entre as Moléculas pelo Volume em Excesso 84
5.2 Caracterização Estrutural Molecular 87
5.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho 87
5.2.1.1 Espectroscopia no Infravermelho do Óleo de Soja 87
5.2.1.2 Espectro no Infravermelho do Biodiesel 89
5.2.1.3 Espectro no Infravermelho do Diesel 91
5.2.2 Espectro no Infravermelho das Blendas Biodiesel/Diesel 94
5.2.3 Análise das Interações Moleculares por FTIR 102
5.2.3.1 Análise das Interações Moleculares por FTIR: Biodiesel 102
5.2.3.2 Análise das Interações Moleculares por FTIR: Diesel 109
5.2.3.3 Análise do Deslocamento Relativo dos Picos (DR) 113
5.3 Caracterização Elétrica e Dielétrica por Espectroscopia de Impedância 116
5.3.1 Caracterização Elétrica do Biodiesel, Diesel e Blendas 116
5.3.2 Caracterização Dielétrica do Biodiesel, Diesel e Blendas 131
5.3.3 Condutividade Elétrica para Biodiesel, Diesel e Blendas 137
5.3.4 Cálculo da Tangente das Perdas para Biodiesel, Diesel e Blendas 143

5.3.5 Cálculo da Permissividade Estática (ε_s), Infinita (ε_∞) e *Dieletric Strength* (ε_s - ε_∞) para as Blendas 146

5.4 Análise da Interação entre as Moléculas pela Permissividade em Excesso 151

5.5 Temperatura de Cristalização de Blendas Biodiesel/Diesel 155

5.5.1 Determinação da Temperatura de Gelificação de Blendas Biodiesel/Diesel..... 155

5.5.2 Caracterização do Estado de Gelificação a Partir da Utilização de Luz LASER .. 158

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES 161

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 163

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Biodiesel é um combustível renovável, produzido a partir de fontes vegetais (soja, mamona, dendê, girassol, entre outros), misturado com etanol ou metanol [1]. A tecnologia de fabricação do biodiesel está em desenvolvimento avançado no Brasil. Acredita-se que, para o futuro, este combustível possa, aos poucos, substituir nos veículos os combustíveis fósseis [2], diminuindo a poluição ambiental. Assim, o biodiesel vem sendo misturado ao óleo diesel em proporções autorizadas, tornando-se crucial o controle do teor de biodiesel na mistura. O biodiesel quando misturado ao diesel de petróleo produz misturas homogêneas em todas as proporções que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos, além de possibilitar uma redução nas emissões de poluentes [1].A cadeia produtiva do biodiesel pode ajudar a reduzir a dependência do petróleo, influenciar positivamente o uso dos combustíveis fósseis, aliviar a emissão de gases do efeito estufa, reduzir a poluição do ar e os riscos relacionados à saúde pública e beneficiar a economia doméstica dos países produtores [2].

O desenvolvimento de blendas ocorre por adição de biodiesel ao diesel. A despeito de ser um processo simples, mantém uma série de propriedades físico- químicas não conhecidas, as quais podem auxiliar o desenvolvimento de novas tecnologias, em particular aquelas que envolvem aditivos específicos como anti-oxidantes, anti-estáticos, anti-espumantes e emulsificantes, bem como sensores que determinam a concentração de um dos componentes, na mistura binária. As blendas de biodiesel e diesel podem apresentar propriedades elétricas e dielétricas distintas de ambos os componentes, dependendo da fração de cada um na mistura, alterando de forma direta a estabilidade e funcionalidade. O comportamento dielétrico de blendas pode ser estimado através do parâmetro de excesso [3] que permite acessar informações sobre a interação entre a mistura de líquidos.

Estas propriedades são relevantes para detecção do domínio cooperativo na mistura, como a formação de dímeros e multímeros atribuídos à interação intermolecular específica.

O estudo das propriedades elétricas e dielétricas de blendas de biodiesel/diesel permite a determinação de um conjunto de parâmetros necessários ao desenvolvimento de crescentes sistemas combustíveis complexos tais como: combustível náutico e de aviação, combustível para alimentar máquinas operadas em minas e outros ambientes subterrâneos, combustível de geradores e turbinas utilizados na geração de eletricidade, substituto do hidrogênio em células combustíveis, solvente em diversas aplicações industriais que utilizam solventes nocivos ao meio ambiente, intermediário na produção de alcoóis graxos, lubrificantes e aditivos, e em conjunto com alguns surfactantes pode ser utilizado como herbicida [4].

A espectroscopia dielétrica associada a blendas pode oferecer informações relevantes envolvendo a microdinâmica. De particular interesse são os parâmetros permissividade estática e infinita e a evolução da permissividade das misturas. Dentre as diversas técnicas, a técnica de espectroscopia de impedância mostra-se adequada para investigação dos diversos parâmetros dielétricos mencionados, e tem sido utilizada na caracterização de líquidos [5], suspensões de partículas [6], cerâmicas semicondutoras[7], nanofluidos, materiais cosméticos, caracterização de tecidos e fluidos biológicos e cerâmicas ferroelétricas[8]. A modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material e tem significado físico.

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais, elétricas e dielétricas do biodiesel, diesel e blendas biodiesel/diesel através das técnicas de espectroscopia de impedância e espectroscopia vibracional de absorção na região de infravermelho. Para cada composição de mistura (blenda), a caracterização por espectroscopia de impedância permitiu a análise de 23 parâmetros elétricos e dielétricos de cada mistura.
Estes parâmetros compõem-se da resistência elétrica (R); capacitância (C); permissividade dielétrica (ε); permissividade estática (ε_S); permissividade infinita (ε_∞); *dielectric strength* ($\Delta\varepsilon$); permissividade em excesso (ε^E); frequência de relaxação (f_o); tempo de relaxação (τ); condutividade d.c. ($\sigma_{d.c.}$); condutividade a.c. ($\sigma_{a.c.}$) nas frequências de 10^{-2}, 10^{-1}, 10^{-0}, 10, 50, 60, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5 e 10^6 Hz; perdas dielétricas ($\tan\delta$) nas frequências de 10^{-2}, 10^{-1}, 10^{-0},10, 50, 60, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5 e 10^6 Hz.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Interações Intermoleculares

Quando duas moléculas neutras se aproximam várias interações entre os elétrons e os núcleos de uma e os elétrons e os núcleos da outra geram uma energia potencial. A uma grande distância de separação, em que não há interação intermolecular, pode-se arbitrariamente estabelecer como o zero a energia potencial do sistema. A medida que as moléculas aproximam-se as atrações eletrostáticas superam as repulsões eletrostáticas, de modo que as moléculas são atraídas umas em direção às outras, e a energia potencial de interação é negativa. Essa tendência continua até que a energia potencial atinja um valor mínimo em módulo. Além desse ponto, a medida que a distância de separação continua a diminuir, as forças repulsivas predominam e a energia potencial aumenta, tornando-se mais positiva [9,10]. Figura 2.1 mostra o diagrama indicando a distância e sentido da força de repulsão.

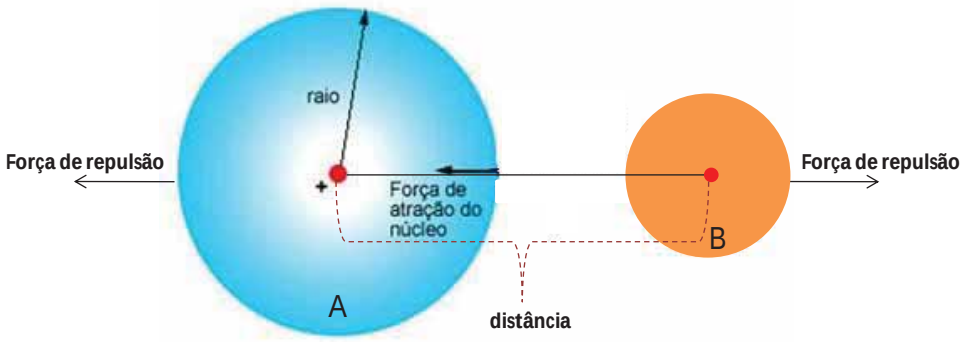


Figura 2.1. Diagrama mostrando o sentido da força de repulsão entre duas moléculas genéricas A e B; a medida que a distância de separação diminui, as forças repulsivas predominam.

Para uma discussão da interação molecular, é útil distinguir ente força e energia potencial. Em mecânica, o trabalho realizado é força vezes distância. O trabalho realizado (*d*w) em mover duas moléculas interagentes para longe uma da outra por uma distância infinitesimal (*dr*) é dado pela equação 2.1:

$$dw = -Fdr \tag{2.1}$$

onde *dw* é o trabalho infinitesimal, F é a força e *dr* a distância infinitesimal. A convenção de sinais para o trabalho estabelece que, se as moléculas atraem-se mutuamente, F é negativo e *dr* positivo.

Uma expressão para energia potencial (V) das moléculas separadas pela distância r pode ser obtida de acordo com a equação 2.2:

$$\boldsymbol{V = \int_{\infty}^{r} dw} \tag{2.2}$$

onde V é a energia potencial. Se uma molécula estiver fixa em uma posição, o trabalho realizado ao trazer uma molécula de uma separação infinita até uma distância r dessa molécula é a energia potencial adquirida pelo sistema.

Substituindo a equação 2.1 em 2.2 tem-se a equação 2.3:

$$\boldsymbol{V = -\int_{\infty}^{r} F dr} \tag{2.3}$$

A equação 2.3 relaciona a energia potencial de interação e a força entre duas moléculas. Aplicando a diferencial a equação 2.3 em relação à r, tem-se a relação 2.4:

$$F = -\frac{dV}{dr} \tag{2.4}$$

As moléculas exercem atração umas sobre as outras quando separadas por distâncias da ordem de alguns angstroms (1 Å = 10^{-10} m) e a intensidade destas forças diminui rapidamente à medida que as distâncias intermoleculares aumentam [9,11].

Quando as moléculas estão muito próximas umas das outras, elas se repelem e a intensidade desta força de repulsão aumenta muito rapidamente à medida que diminui a separação intermolecular.

Estas características das forças intermoleculares podem ser representadas pela curva da energia potencial de um par de moléculas em função da distância entre seus centros de massa, como mostra a Figura 2.2.

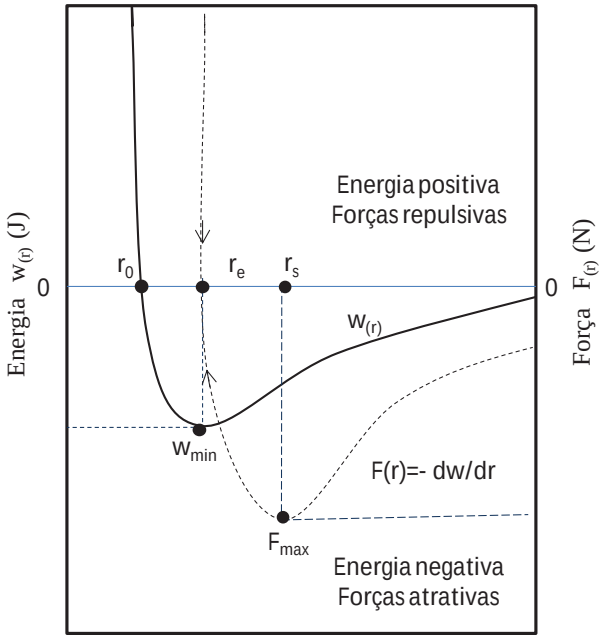


Figura 2.2. Relação entre a energia potencial e a força em a) com F=-dV/dr, no mínimo da curva de w em função de r, e em b) F= 0, onde r_e é o comprimento de ligação de equilíbrio, adaptado de [9].

De acordo com a Figura 2.2, considerando $r < r_e$, onde r_e é o comprimento de ligação de equilíbrio, a energia potencial ainda é negativa, e a força torna-se repulsiva. O módulo da força entre duas moléculas é dado pela inclinação (com o sinal trocado) da curva no ponto correspondente à separação entre elas.

Assim, para separações maiores do que o valor de r para o qual a curva atinge o seu mínimo, a força é atrativa e para separações menores, repulsiva. O valor mínimo da energia potencial e o valor de r para o qual este valor mínimo é atingido dependem da natureza das moléculas que interagem e, em geral, aumentam à medida que aumenta o número atômico.

2.1.1 Forças Intermoleculares

As moléculas de uma substância sólida ou líquida se mantêm unidas através da atração existente entre elas. Quanto maior for a força de atração maior será a coesão entre as moléculas. Isso ocasionará um aumento nos pontos de fusão e de ebulição da substância [12]. As forças responsáveis pela agregação dos átomos e moléculas são de importância crucial para a determinação das suas propriedades físico-químicas.

2.1.1.1 Interação Dipolo-Dipolo

Uma interação intermolecular do tipo *dipolo-dipolo* ocorre entre moléculas polares, que possuem momentos de dipolo permanentes. A Figura 2.3 mostra a atração eletrostática entre duas moléculas de dipolos μ_A e μ_B separadas por uma distância r.

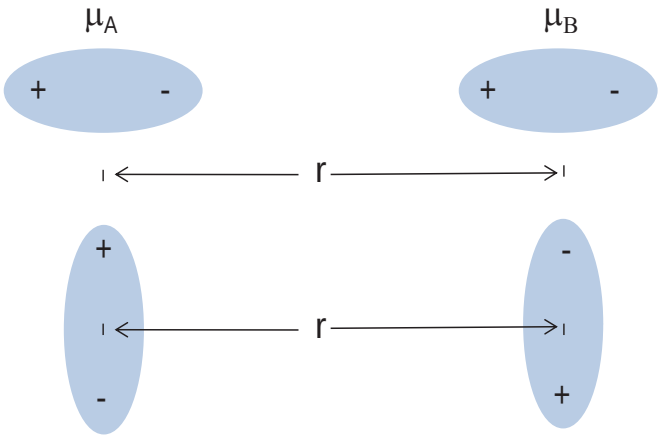


Figura 2.3. Desenho esquemático das orientações de dois dipolos permanentes para uma interação atrativa entre duas moléculas.

A interação dipolo-dipolo depende da orientação espacial dos dipolos interagentes. Em casos extremos, esses dois dipolos podem estar alinhados, para esse alinhamento, a energia potencial de interação é da pela equação 2.5:

$$V_{dipolo-dipolo} = -\frac{2\mu_A\mu_B}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \tag{2.5}$$

onde μ_A e μ_B são os dipolos das moléculas A e B respectivamente,ε_0 a permissividade dielétrica do meio, o sinal negativo indica que a interação é atrativa, isto é, a energia é liberada quando essas duas moléculas interagem. A reversão dos sinais das cargas de um dos dipolos torna V uma quantidade positiva e a interação entre as duas moléculas repulsivas [9, 12].

Em um sistema macroscópico em que todas as orientações possíveis dos dipolos estão presentes, haverá tantas repulsões quantas forem as atrações. Uma derivação mais elaborada mostra que o valor médio ou líquido da energia de interação dos dipolos permanentes é dada de acordo com equação 2.6.

$$V = -\frac{1}{3}\frac{2\mu_A^2\mu_B^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\frac{1}{k_B T} \tag{2.6}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e V é inversamente proporcional a sexta potência de r, de modo que a energia de interação decai rapidamente com a distância.

2.1.1.2 Interação Íon-Dipolo

A energia potencial de interação entre um íon de carga q a uma distância r de um dipolo μ é dada pela equação 2.7:

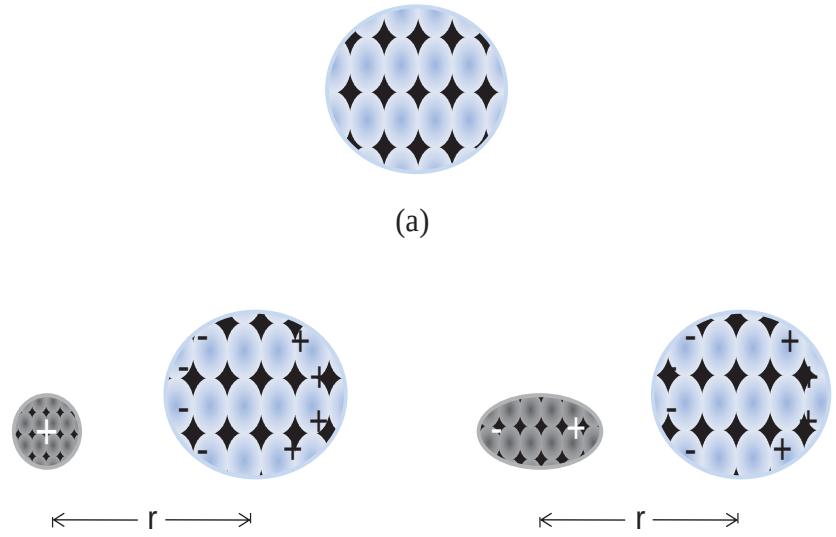
$$V = -\frac{q\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{2.7}$$

A equação 2.7 se aplica somente quando o íon e o dipolo se encontram ao longo do mesmo eixo e dependem da orientação do dipolo. Essa interação atrativa é a principal responsável pela dissolução de compostos iônicos em solventes polares.

2.1.1.3 Interação Íon-Dipolo Induzido e Dipolo-Dipolo Induzido

Uma molécula com um dipolo permanente pode induzir um dipolo em uma segunda molécula que esteja localizada próxima no espaço. A força desta interação irá depender do momento de dipolo da primeira molécula e da polarizabilidade, α , da segunda molécula [9].

Em uma espécie não polar neutra tal como o átomo de hélio, a densidade de carga elétrica é esfericamente simétrica ao redor do núcleo. Se um objeto eletricamente carregado, como um íon positivo, for levado para perto de um átomo de Hélio, a interação eletrostática causa uma redistribuição da densidade de carga [13], conforme ilustra a Figura 2.4.



(a)

(b) (c)

Figura 2.4. Densidade de cargas de a) um átomo de Hélio isolado tem densidade eletrônica esfericamente simétrica, b) momento de dipolo induzido no Hélio devido a interação eletrostática com um cátion e c) momento de dipolo induzido no Hélio devido a interação eletrostática com um dipolo permanente. Os sinais de mais e de menos no Hélio representam deslocamentos na densidade eletrônica.

Como ilustrado na Figura 2.4, o átomo adquirirá um momento de dipolo induzido pela partícula carregada. A magnitude do momento de dipolo induzido, μ_{ind}, é diretamente proporcional a intensidade do campo elétrico, E, de acordo com a equação 2.8:

$$\mu_{ind} = \alpha E \tag{2.8}$$

onde α é a constante de proporcionalidade, denominada polarizabilidade.

A energia potencial de interação é dada pelo trabalho realizado para levar o átomo de uma distância infinita (E= 0) para uma distância r (E= E), de acordo com a equação 2.9:

$$\begin{aligned} V &= -\int_0^E \mu_{ind} dE \\ &= \int_0^E \alpha' E dE \\ &= \frac{1}{2}\alpha' E^2 \end{aligned} \tag{2.9}$$

O campo elétrico exercido pelo íon de carga q sobre o átomo é dado pela equação 2.10:

$$E = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{2.10}$$

Substituindo a equação 2.9 em 2.10, tem-se a equação 2.11:

$$V = -\frac{1}{2}\frac{\alpha' q^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^4} \tag{2.11}$$

A polarizabilidade mede a facilidade da densidade eletrônica em um átomo ou molécula ser distorcida por um campo elétrico externo. Os íons negativos e as ligações insaturadas como aquelas encontradas em C=C, em C=N, no grupo nitro ($-NO_2$), no grupo fenila ($-C_6H_5$) e nos pares de bases no DNA são exemplos de grupos altamente polarizáveis [9, 13].

Em geral, quanto maior o número de elétrons e mais difusa a nuvem de carga eletrônica na molécula, maior sua polarizabilidade. Entretanto, α' tem unidades de Cm^2V^{-1}. Por essa razão, usa-se a polarizabilidade α em unidades de m^3, como mostra a equação 2.12:

$$\alpha = \frac{\alpha'}{4\pi\varepsilon_0} \tag{2.12}$$

Rearranjando as equações 2.11 e 2.12 têm-se a relação representada na equação 2.13:

$$V = -\frac{1}{2}\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^4} \tag{2.13}$$

Um dipolo permanente pode também induzir um momento de dipolo em uma molécula não-polar. A energia potencial para uma interação dipolo-dipolo induzido é dada de acordo com a equação 2.14:

$$V = -\frac{\alpha'\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} = -\frac{\alpha\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^6} \tag{2.14}$$

onde α é a polarizabilidade da molécula não-polar, e μ é o momento de dipolo da molécula polar. Tanto a equação 2.13 como a 2.14 são independentes da temperatura. Isso acontece, pois o momento de dipolo pode ser induzido instantaneamente, de modo que o valor de V não é afetado pelo movimento térmico das moléculas.

No geral, tanto as interações íon-dipolo induzido como as dipolo-dipolo induzido são bem fracas comparadas as interações íon-dipolo [13].

2.1.1.4 Interações de Dispersão ou Interações de London

Considerando a simetria esférica da densidade de carga do átomo de Hélio, a densidade eletrônica a uma distância fixa do núcleo seria a mesma em qualquer direção. Cada átomo individual de Hélio tem graus variáveis de desvio de simetria esférica, em razão das interações entre os átomos [9].

Um tratamento mecânico-quântico para interações entre moléculas apolares foi estudado por London (1900-1954), que mostrou que a energia potencial que surge das interações de dois átomos idênticos ou de moléculas apolares idênticas é dada pela equação 2.15:

$$V = -\frac{3}{4}\frac{\alpha'^2 I}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^6} \tag{2.15}$$

onde I é a primeira energia de ionização do átomo ou da molécula. Para átomos ou moléculas diferentes, a equação 2.15 é representada na forma da equação 2.16:

$$V = -\frac{3}{4}\frac{I_A I_B}{I_A + I_B}\frac{\mu'_A \mu'_B}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \tag{2.16}$$

onde I_A e I_B é a primeira energia de ionização do átomo ou da molécula A e B, respectivamente. As forças que surgem desse tipo de interação são chamadas forças de dispersão ou forças de London.

As forças dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e de dispersão são coletivamente chamadas de forças de Van der Waals. Essas forças são responsáveis pelo desvio devidos às interações atrativas, mas há desvios devidos às contribuições repulsivas dos potenciais de interação.

2.1.2 Interações Repulsivas e Interações Totais

Além das forças atrativas, átomos e moléculas devem repelir-se mutuamente, pois de outra forma acabariam por fundir-se. A fusão é impedida por forças repulsivas fortes ente nuvens eletrônicas e entre núcleos. A energia potencial de repulsão é extremamente de curto alcance sendo proporcional a $1/ r^n$. As interações atrativas e repulsivas em sistemas não-iônicos são representadas pela equação 2.17:

$$V = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \tag{2.17}$$

onde A e B são constantes para dois átomos ou duas moléculas interagentes.

O primeiro termo da equação, A/r^6, representa a atração, sendo que todas as interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e de dispersão tem uma dependência de $1/r^6$.
O segundo termo, que é de curto alcance (depende de $1/r^{12}$), descreve a repulsão entre as moléculas. Uma forma mais comum, chamada de potencial de *Lennard- Jones* é dada pela equação 2.18:

$$V = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (2.18)$$

A Figura 2.5 mostra o potencial de Lennard Jones entre duas moléculas.

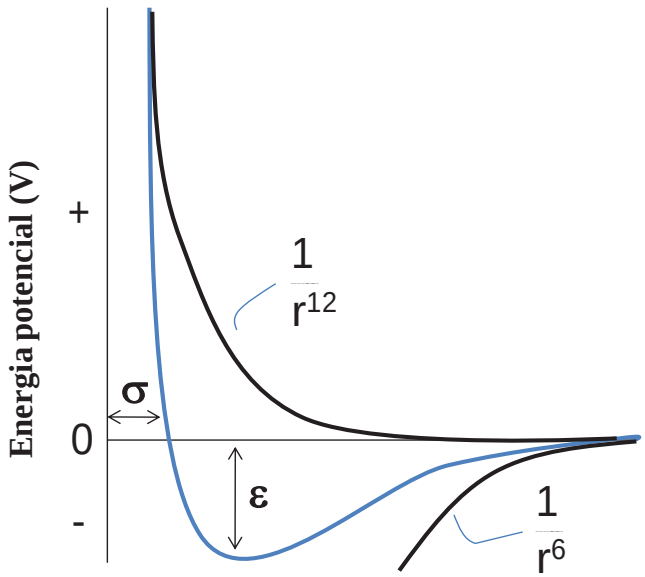


Figura 2.5. Curva de energia potencial entre duas moléculas ou dois átomos não-ligados é a soma dos termos $1/r^6$ (atração) e $1/r^{12}$ (repulsão). A profundidade do poço é dada por ε, e σ dá a distância entre os centros das moléculas em V= 0.

Para um dado par de moléculas, a quantidade ε mede a profundidade do poço de potencial, e σ é a separação na qual V= 0 [9,13].

2.1.3 Ligações de Hidrogênio

A Tabela 2.1 lista os diferentes tipos de interações intermoleculares, incluindo a ligação de hidrogênio.

Tabela 2.1. Lista de alguns tipos de interações moleculares, dependência da energia potencial e a distância e o intervalo de magnitude das energias de ligação [9].

Tipo de Interação	Dependência da energia potencial com a distância	Exemplo	Energia típica (kJ mol^{-1})
Ligação covalente (primária)	Não há expressão simples	C-C	200-800
Íon-íon	$\frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0 r}$	Na^+Cl^-	40-400
Íon-dipolo	$-\frac{q\mu}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$	$Na(H_2O)_n$	155-60
Dipolo-dipolo	$V = -\frac{1}{3}\frac{2\mu_A^2\mu_B^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\frac{1}{k_B T}$	$SO_2\ SO_2$	0,5-15
Íon-dipolo induzido	$-\frac{1}{2}\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^4}$	$Na^+C_6H_6$	0,4-4
Dipolo-dipolo induzido	$-\frac{\alpha\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^6}$	$HCl\ C_6H_6$	0,4-4
Dispersão de London	$-\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 I}{r^6}$	$CH_4\ CH_4$	4-40
Ligações de hidrogênio	Não há expressão simples	H_2OH_2O	4-40

A ligação de hidrogênio é um tipo especial de interação entre moléculas, pois é proveniente da ligação polar entre um átomo de hidrogênio e um átomo de alta eletronegatividade como o oxigênio (O-H), o nitrogênio (N-H) ou o flúor (F-H).

Essa interação é representada como A—H...B, em que A e B são átomos eletronegativos e a linha pontilhada denota a ligação de hidrogênio [13]. A Figura 2.6 mostra alguns exemplos de ligações de hidrogênio.

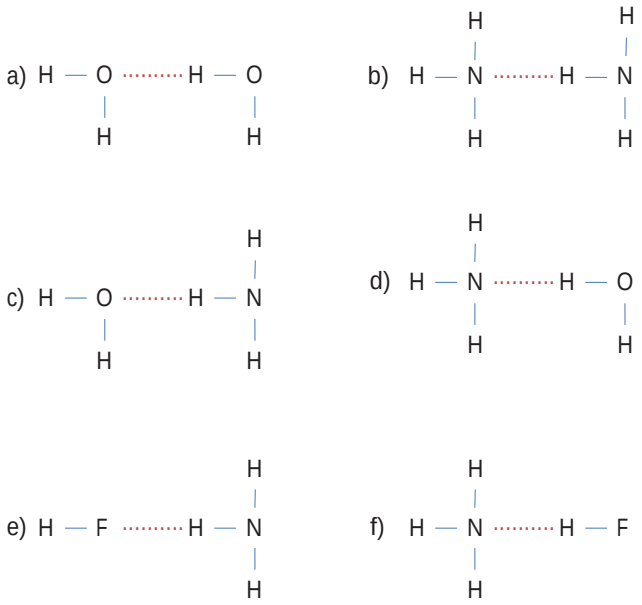


Figura 2.6. Representação da ligação de hidrogênio entre as moléculas de a) água-água, b) amônia-amônia, c) água-amônia, d) amônia-água, e) ácido fluorídrico- amônia e f) amônia-ácido fluorídrico. As linhas pontilhadas em vinho representam as ligações de hidrogênio entre as moléculas.

Embora as ligações de hidrogênio sejam relativamente fracas, elas desempenham um papel central na determinação das propriedades de muitos compostos [9]. Os pontos de ebulição de uma série de compostos similares que contem elementos do mesmo grupo periódico aumentam com o aumento da massa molar (aumentando a polarizabilidade). Contudo, os compostos de hidrogênio binários dos elementos do grupo 15, 16 e 17 não seguem essa tendência. Em cada uma dessas séries, os compostos mais leves (NH_3, H_2O, HF) tem os mais altos pontos de ebulição, porque há extensas ligações de hidrogênio entre as moléculas desses compostos.

Esse tipo de interação é único para o hidrogênio, principalmente porque o átomo de hidrogênio tem somente um elétron. Consequentemente seu próton pode interagir diretamente com outro átomo eletronegativo em uma molécula diferente, dependendo da força de interação, tal ligação pode existir tanto na fase gasosa como nas fases sólida e liquida [9,13]. Em sólidos e líquidos, o HF forma uma cadeia polimérica, como mostra a Figura 2.7.

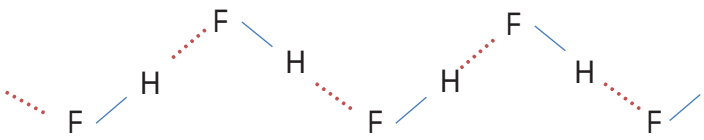
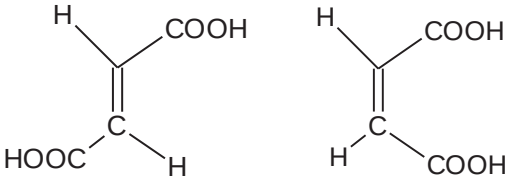


Figura 2.7. Cadeia polimérica formada pelo HF.

Uma molécula também pode formar ligações de hidrogênio intramoleculares. Exemplos são os ácidos fumárico e maléico, isômeros para os quais a primeira e a segunda constantes de dissociação, K_1 e K_2 são mostradas na Figura 2.8.



Ácido fumárico
$K_1 = 9,6 \times 10^{-4}$
$K_2 = 4,1 \times 10^{-5}$

Ácido maleico
$K_1 = 1,2 \times 10^{-2}$
$K_2 = 6,0 \times 10^{-7}$

Figura 2.8. Fórmula estrutural do ácido fumárico e do ácido maléico com suas respectivas constantes de dissociação.

A primeira constante de dissociação para o ácido maléico é maior que a do ácido fumárico por causa da interação estérica no isômero *cis*, que facilita a remoção de um próton. Embora a segunda constante de dissociação do ácido fumárico seja somente cerca de 20 vezes mais baixa que a primeira, K_2 é menor do que K_1 por um fator de 20.000 para o ácido maléico [9]. Esse fenômeno pode ser explicado considerando a presença de uma ligação de hidrogênio intramolecular estável entre os grupos –COOH e $–COO^-$ no ácido maléico como ilustra a Figura 2.9.

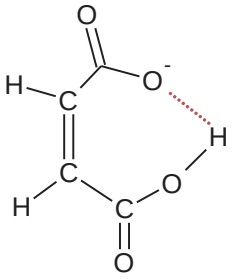


Figura 2.9. Ilustração da ligação de hidrogênio entre os grupos –COOH e $–COO^-$ presentes nos ácidos fumárico e maléico.

Diversas técnicas são utilizadas para detectar ligações de hidrogênio. Espectroscopia no infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear (RMN) facilitam o estudo da ligação de hidrogênio em líquidos.

2.2 Polarizabilidade e Propriedades Dielétricas

Na presença de um campo elétrico externo ($\vec{E}$), um material dielétrico tem seus átomos ou moléculas sofrendo um processo de polarização, ou seja, um alinhamento permanente ou de forma induzida dos momentos de dipolo elétrico. Quando sujeito à ação de um campo elétrico, o material dielétrico poderá sofrer alterações em suas distribuições de cargas moleculares e atômicas. A ação do campo elétrico mudará suas posições de equilíbrio [14,15].

Conhecer o comportamento da polarização elétrica, devido a uma dada distribuição de carga e suas variações em um material dielétrico, é de grande importância para o conhecimento de suas propriedades dielétricas [14]. A polarização total, P_T, que ocorre no material dielétrico pode ser dada pela soma dos vários mecanismos de polarização envolvidos, e é dada pela equação 2.19:

$$\vec{P}_T = \Sigma \vec{P}_n \tag{2.19}$$

Cada um dos mecanismos de polarização pode ser determinado e investigado em separado utilizando-se técnicas espectroscópicas nas quais monitora-se a resposta do material sob um campo elétrico alternado. Uma das técnicas viáveis para tal investigação é a espectroscopia de impedância. Muitas vezes é possível identificar, dependendo da faixa de frequência, cada mecanismo ou contribuição presente na amostra [15, 16]. Em líquidos podem existir as polarizações iônica, dipolar e eletrônica [15] .

2.2.1 Polarização Iônica, P_a

A polarização atômica, também conhecida por polarização iônica ou molecular, é o resultado de um deslocamento dos íons constituintes da molécula (átomos ou grupos de átomos carregados). Ocorre para intervalos de tempo da ordem de 10^{-13}s, sendo praticamente independente da temperatura. A polarização iônica, P_a, pode ser obtida de acordo com a equação 2.20:

$$P_a = N_a \alpha_a E_l \tag{2.20}$$

onde N_a é a população atômica, α_a é a polarizabilidade atômica e E_l o campo elétrico local no dipolo.

2.2.2 Polarização Dipolar, P_d

A polarização dipolar, muito conhecida como polarização orientacional, é formada pela orientação dos dipolos permanentes na direção do campo aplicado, devido a moléculas polares, presentes no dielétrico. Este fenômeno provoca uma dissipação de energia a qual dependerá da resposta dos dipolos em relação ao campo elétrico. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6}s e que depende fortemente da temperatura. A polarização dipolar pode ser obtida pela equação 2.21:

$$P_d = N_d \alpha_d E_l \tag{2.21}$$

onde N_d é a população de dipolos e α_d a é a polarizabilidade dipolar, dada pela equação 2.22:

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3kT} \tag{2.22}$$

sendo μ o momento dipolar da molécula, k a constante de Boltzmann e T a temperatura em kelvin.

2.2.3 Polarização Eletrônica (Dipolo Induzido), P_e

No caso de frequências ópticas a polarização eletrônica, é de longe a mais importante. Ocorre em todos os materiais dielétricos e é ocasionada por um ligeiro deslocamento dos elétrons que circundam o núcleo atômico. Como os centros de cargas não são coincidentes há a formação de um pequeno dipolo [15]. Apesar de haver tantos momentos dipolares quanto o número de átomos presentes, o momento dipolar resultante, μ_e, é baixo de forma que a polarização eletrônica resultante, também é baixa e é dada pela equação 2.23:

$$P_e = \sum \mu_e \tag{2.23}$$

Em frequências elevadas, a polarização eletrônica responde rapidamente às mudanças que ocorrem no campo elétrico. A remoção do campo elétrico aplicado provoca um retorno dos elétrons e do núcleo para a posição original. A Figura 2.10 mostra a aplicação do campo elétrico em uma molécula neutra.

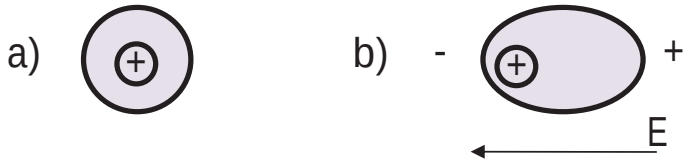


Figura 2.10 Representação de uma molécula neutra, em (a) sem campo elétrico aplicado e (b) com campo elétrico aplicado**.**

O campo elétrico distorce a simetria do átomo, quando o equilíbrio é atingido, o átomo ligeiramente distorcido terá um momento de dipolo elétrico, por que os centros de carga positiva e negativa não mais coincidem.

2.3 Biodiesel

Biodiesel é definido como derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel) [17, 30]. Enquanto produto, o biodiesel possui as seguintes características: é virtualmente livre de enxofre e aromáticos, tem alto número de cetano, possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, possui maior viscosidade [17] e maior ponto de fulgor que o diesel convencional. Se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com preço comercial do óleo diesel. O biodiesel é considerado como uma molécula fracamente polar, pois possui em sua estrutura cadeias grandes contendo de 12 a 24 átomos de carbono e o grupo éster (-COO-), que dá a característica polar para sua a molécula. A Figura 2.11 mostra um dos ácidos que compõe a molécula do biodiesel.

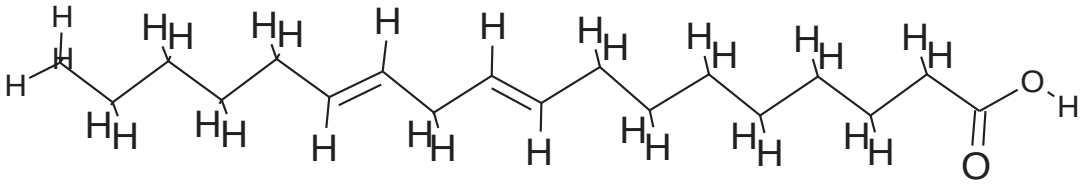


Figura 2.11. Ácido graxo linoléico, 9,12- octadecadienóico, componente majoritário da molécula de biodiesel, presente na proporção de 49,7 a 56,9 %.

A busca por fontes renováveis de energia gerou um aumento na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais extraídos de grãos de culturas como girassol, soja e mamona. Além de produzirem matéria-prima para a obtenção de energia renovável, essas culturas acumulam em sua biomassa o carbono que poderá ser incorporado à matéria orgânica do solo durante a decomposição dos resíduos [18, 19].

Em relação ao uso de oleaginosas para a produção nacional de biodiesel, há diversas possibilidades como soja, girassol, milho, pequi, dendê, babaçu, macaúba, algodão, amendoim, entre outros [27]. As grandes produções de biodiesel no Brasil deverão ser feitas inicialmente com óleo de soja, em função da maior capacidade produtiva atual desse setor.

Enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação e transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo senão traços de glicerina, catalisador residual ou álcool excedente da reação.

Quando comparado ao diesel, espera-se que o biodiesel tenha como vantagens: reduções na emissão de monóxido de carbono (CO), reduções na emissão de hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos, reduções na emissão de fumaça emitida pelos motores, redução do teor de enxofre e de aromáticos, melhora na lubricidade do motor, número de cetano mais elevado que o diesel (maior que 50), biodegradável, cause diversificação na matriz energética, tenda a melhorar a logística de transporte, possua pontos de combustão e fulgor mais seguros para manipulação fabril e não seja tão tóxico quando comparado ao diesel fóssil [32,35,36].

O biodiesel é um éster, produto da reação de um ácido, geralmente orgânico, com um álcool. Para entender suas propriedades físico-químicas é necessário um estudo das propriedades físico-químicas dos ésteres.

2.3.1 Ésteres

Os ésteres são importantes compostos orgânicos, obtidos por síntese química (esterificação, transesterificação ou interesterificação) ou extraídos de alguns produtos utilizando-se solventes adequados. Suas aplicações comerciais são bastante difundidas, sendo que diversos processos de obtenção dessas substâncias encontram-se bem estabelecidos no setor industrial. Entre os principais setores produtivos associados aos ésteres, podemos citar o de combustíveis, onde o biodiesel tem papel de destaque. Sua utilização como monômeros para produção de polímeros, sua aplicação como óleos na indústria alimentícia, seu uso em fármacos na clínica médica e principalmente sua utilização como aromas em diversos segmentos industriais como a indústria de perfumes e alimentos [20].

A síntese de ésteres de um modo geral envolve reações que possuem velocidades bastante baixas se forem realizadas sem a utilização de catalisadores adequados. Assim, é necessário o emprego de catalisadores, sendo geralmente utilizados ácidos, como o sulfúrico e o clorídrico, ou bases, como o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio.

Por tratar-se de uma catálise homogênea, os processos de purificação dos produtos da reação acabam tornando oneroso o processo de síntese de forma geral, além de não gerar produtos com um grau de pureza elevado [20].

2.3.1.1 Definição e Propriedades Físicas

Ésteres são compostos orgânicos derivados dos ácidos carboxílicos pela substituição de sua hidroxila por um grupo alquila (proveniente de alcoóis) ou arila (proveniente de fenóis) [21]. A representação geral de um éster é mostrada na Figura 2.12.

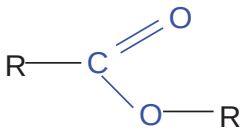


Figura 2.12 Representação geral de um éster mostrando o grupo funcional em azul, onde R representa um radical [i].

Os grupos radicais podem ser metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, sec-butílico, isobutílico, isopentílico, n-pentílico, neopentílico, etenílico, alílico, propargílico, benzílico e fenílico. Como exemplo, o éster acetato de metila exibe o radical metílico e o éster acetato de etila exibe o radical etílico.

Os ésteres derivados de ácidos e de alcoóis inferiores (essências de frutas) são líquidos incolores, de odor agradável e miscíveis em água. Os ésteres derivados de ácidos e alcoóis superiores (ceras) são sólidos e insolúveis em água. São compostos polares, mas não tendo um hidrogênio ligado ao oxigênio, suas moléculas não podem formar ligações de hidrogênio fortes umas com as outras. Como resultado, os ésteres possuem pontos de ebulição menores do que os dos ácidos e dos alcoóis de peso molecular semelhante [21].

Os ésteres são solúveis em muitos solventes orgânicos apolares e pouco polares como hidrocarbonetos, haletos de alquila e éteres, devido às interações intermoleculares de van der Waals e/ou dipolo-dipolo com esses solventes [22]. São solúveis em alcoóis e os de até três carbonos são praticamente solúveis em água por formarem ligações hidrogênio com tais solventes.

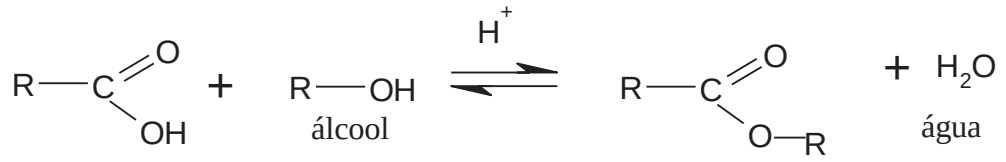
[i] Radicais orgânicos são espécies ou conjunto de átomos ligados entre si que apresenta um ou mais elétrons desemparelhados.

2.3.1.2 Obtenção de Ésteres

Alguns ésteres podem ser obtidos na natureza por simples extração utilizando-se solventes adequados, como óleos vegetais. Basicamente existem duas vias sintéticas para a síntese de ésteres: por via química utilizando catalisadores inorgânicos (geralmente ácido sulfúrico) e a outra por via enzimática, utilizando enzimas como catalisadores. A síntese por via Química será descrita neste trabalho.

2.3.1.2.1 Síntese de Ésteres

Um ácido carboxílico transforma-se diretamente em um éster quando aquecido com um álcool, em presença de pequena quantidade de ácido mineral, normalmente ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico anidro conforme mostra a Figura 2.13.



*R é um radical

Figura 2.13 Rota sintética para a obtenção de ésteres por esterificação direta em meio ácido**.**

A reação é reversível e, geralmente, quando se atinge o equilíbrio, estão presentes apreciáveis quantidades tanto dos reagentes, como dos produtos. Por exemplo, quando se faz reagir um mol de ácido acético com um mol de álcool etílico em presença de pequena quantidade de ácido sulfúrico, verifica-se que ao atingir-se o equilíbrio (depois de várias horas), tem-se um terço da quantidade inicial de cada reagente e dois terços de cada um dos produtos, água e éster [20].

Utilizando-se do princípio do deslocamento de equilíbrio é possível aumentar o rendimento dessas reações a partir do aumento da concentração dos reagentes. Dessa forma pode-se trabalhar com o excesso de algum desses compostos. Um exemplo seria a síntese do γ-fenilbutirato de etila, obtido a partir da síntese do ácido γ-fenilbutírico pelo etanol em presença de ácido sulfúrico, conforme mostra a Figura 2.14.

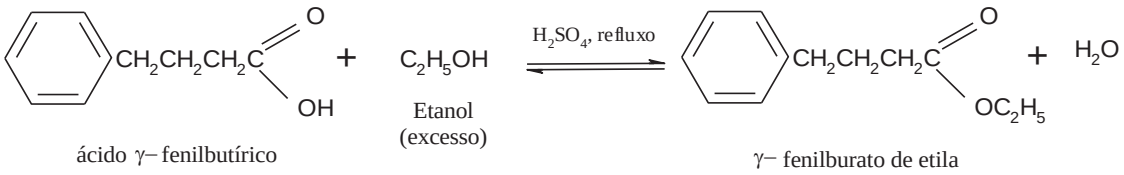


Figura 2.14 Reação de obtenção do γ-fenilbutirato de etila a partir do ácido γ-fenilbutirico pelo etanol em meio ácido, utilizando excesso de álcool [21].

A presença de grupos volumosos na proximidade do centro reativo, tanto no ácido, quanto no álcool, reduz a velocidade da esterificação por impedimento estérico, ou seja, tensão repulsiva provocada pela proximidade dos átomos [21].

2.3.1.3 Principais Aplicações dos Ésteres

A produção de bicombustível alternativo ao óleo diesel, a partir de óleos vegetais brutos, tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. Devido ao grande apelo ambiental com relação à diminuição do uso de combustíveis fósseis, pesquisas por novas fontes de combustíveis que sejam menos agressivos ao meio ambiente têm recebido um grande incentivo tanto privado quanto governamental. Nesse contexto, enquadra-se a viabilidade de utilizar o biodiesel (ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos), como substituto ao diesel, obtido a partir do refino do petróleo [23].

A utilização de triacilgliceróis (óleos ou gorduras) para a produção de biodiesel tem sido estudada [24]. Um triacilglicerol é formado pela união de três ácidos graxos à uma molécula de glicerol, cujas três hidroxilas (grupos–OH) ligam-se aos radicais carboxílicos dos ácidos graxos. A Figura 2.15 mostra a representação de um triacilglicerol.

Figura 2.15. Representação de uma molécula de triacilglicerol**.** Molécula desenhada no programa ChemSketch (freeware) [25].

2.3.1.4 Composição e Estrutura de Óleos e Gorduras

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triacilgliceróis (> 95 %) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis [26]. São produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico, estereárico, oléico, linoléico e linolênico [27].

Estes ácidos graxos, cuja composição é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para os diversos tipos de óleos comerciais disponíveis no mercado [28]. A Tabela 2.2 lista a composição dos principais ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras.

Tabela 2.2. Grau de saturação e fórmula química de alguns ácidos graxos dos óleos e gorduras [27].

Ácido Graxo Nome Trivial	Nome sistemático	Grau de saturação (xx:y)*	Fórmula Química
Láurico	Dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{26}O_2$
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{28}O_2$
Esteárico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Araquídico	Eicosanóico	21:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Beênico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oléico	9-Octadecenóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoléico	9,12-Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	9,12,15-Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Eurúcico	13-Docosenóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

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

A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é a sua aparência física. De modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que, as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultante da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol.

A Figura 2.16 e a Figura 2.17 mostram uma molécula de gordura, composta por um triacilglicerol e ácidos carboxílicos.

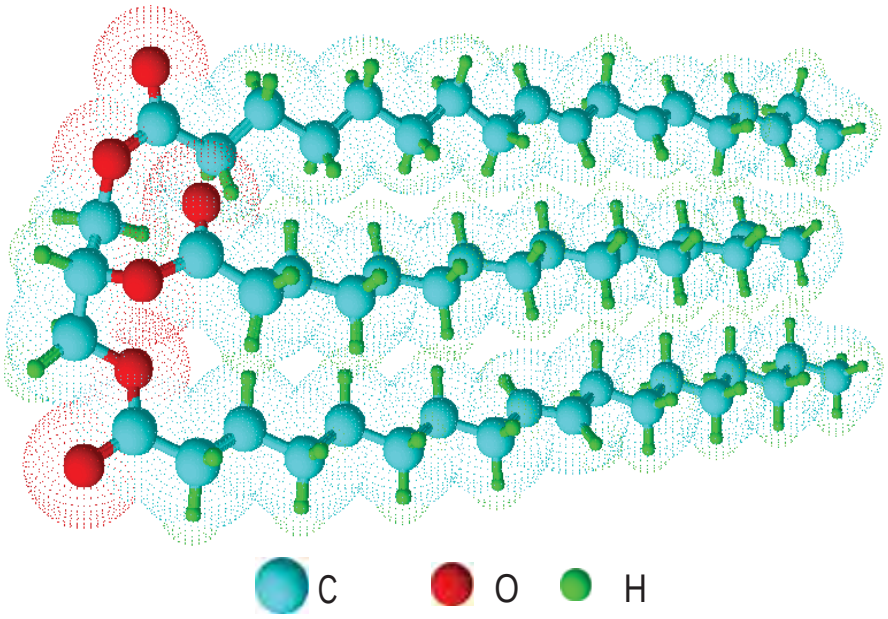


Figura 2.16. Exemplo de um triacilglicerol insaturado de fórmula $C_{55}H_{98}O_6$ com radicais carboxílicos diferentes. Porção à esquerda glicerol e porção à direita (de cima para baixo) o ácido alfa-linolênico, ácido oléico, ácido palmítico [25].

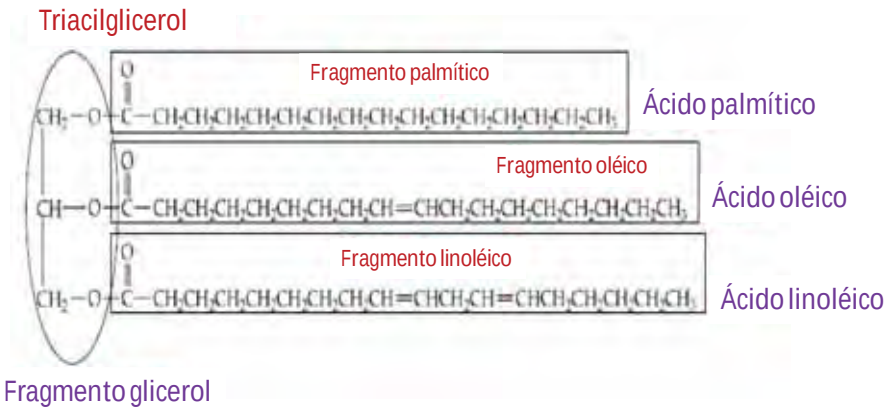


Figura 2.17. Exemplo de uma molécula de triacilglicerol formada por fragmentos dos ácidos palmítico, oléico e linoléico, adaptado [29].

2.3.1.5 Matérias Primas para a Produção do Biodiesel

As matérias primas empregadas para a produção de biodiesel podem incluir qualquer óleo vegetal disponível (refinados, semi- refinados, degomados, crus e até os não comestíveis), óleos produzidos por micróbios, óleos de frituras usados, inclusive gorduras natural ou artificialmente hidrogenadas, sebo bovino, banha, gordura de frango e óleos de peixes [18].

O tipo de matéria-prima empregada é de fundamental importância, pois a estrutura química das substâncias presentes na matéria-prima podem influenciar e refletir nas propriedades físico-químicas do biocombustível, podendo afetar na queima do motor, na formação de depósitos no sistema de injeção e ainda o tipo e a quantidade de substâncias ou gases poluentes emitidos. Os fatores importantes a respeito da escolha da matéria-prima são: elevado rendimento energético, composição química do óleo extraído, produção abundante de óleos a custos reduzidos.

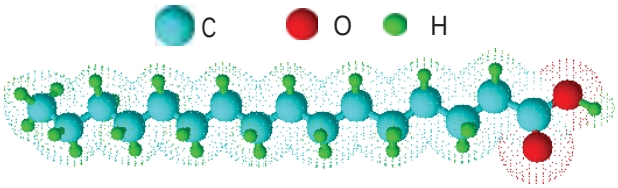
Algumas substâncias podem e devem ser removidas ainda da matéria-prima antes de iniciar a transesterificação como por exemplo, ácidos graxos livres, água, entre outros [30,31,32,33]. Dentre as diversas matérias-primas para produção do biodiesel, a soja é uma das mais utilizadas.

2.3.1.5.1 Óleo de Soja

A soja, considerada a rainha das leguminosas, apesar de ter mais proteína que óleo, constitui um componente importante no esforço de produção de biodiesel, uma vez que já se dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa [28].

O óleo de soja possui composição básica em alguns ácidos graxos comuns que estão listados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Composição e esquema de moléculas dos principais componentes do óleo de soja [24,27].

Ácido Graxo	Estrutura (xx:y)*	Esquema de Representação **
Palmítico	16:0	
Estereático	18:0	
Oléico	18:1	
Linoléico	18:2	
Linolênico	18:3	

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

** representação esquemática de moléculas tipo bola- bastão com superfície pontilhada.

O óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 2.3). Para a obtenção de biodiesel, a reação de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico.

2.3.1.6 Transesterificação

O biodiesel pode ser obtido através da reação entre óleos vegetais ou gordura animal com um álcool a presença de um catalisador, processo este conhecido como reação de transesterificação [28]. Os produtos dessa reação química são os ésteres (biodiesel) e o glicerol. A reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência de ácidos graxos remanescentes. O biocombustível deve ser de alta pureza, livre de glicerina (livre ou ligada) e de qualquer catalisador residual.

A reação de transesterificação [28,34] pode empregar diversos tipos de alcoóis, preferencialmente os de baixo peso molecular, sendo os mais estudados os alcoóis metílicos e etílicos. A reação com metanol, de cadeia mais curta e mais polar que o etanol, é tecnicamente inviável devido a sua toxicidade e por ser proveniente de uma fonte de energia não renovável. O etanol utilizado é o anidro, visto que a água atuaria como inibidor da reação. O etanol é derivado de fontes renováveis e é atóxico comparado com o metanol.

A separação da glicerina formada no processo é resolvida mediante a simples decantação. Quanto ao catalisador, pode-se utilizar do tipo ácido ou alcalino, ou ainda, enzimática. Geralmente a reação feita na indústria é a reação em meio alcalino, uma vez que este meio apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação que o meio ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos. Por outro lado, os triglicerídeos precisam ter acidez máxima de 2%, o que eleva os custos e pode inviabilizar o processo produtivo [28].

A Figura 2.18 apresenta a estrutura de um triacilglicerol onde R_1, R_2 e R_3 representam os grupos alquila (ácidos graxos) que podem ser saturados ou insaturados, além de poderem ser diferentes entre si ou iguais em dois ou três radicais.

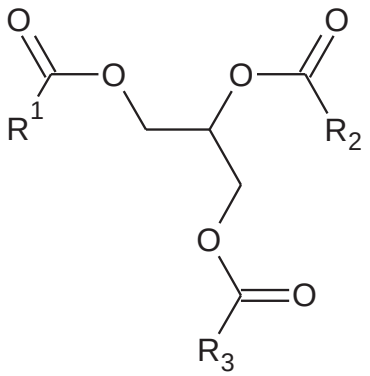
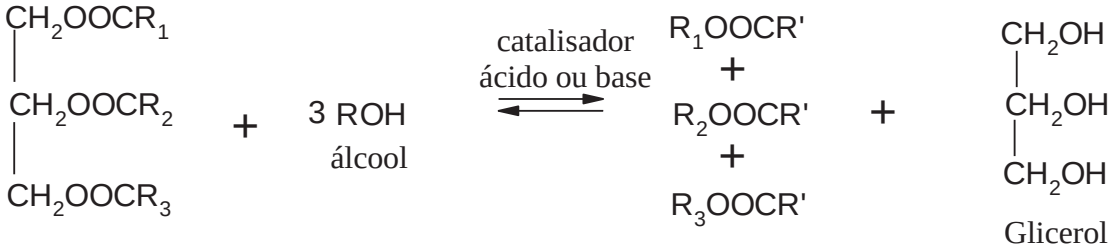


Figura 2.18. Estrutura genérica representativa de um triacilglicerol.

Na transesterificação de uma gordura ou óleo, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol como mostra a Figura 2.19. A separação do glicerol é feita mediante a decantação ou ainda utilizando-se de centrifugação para acelerar o processo. Em seguida faz-se necessário o processo de purificação da mistura de ésteres com excedente de álcool e material não convertido. Antes da transesterificação é sempre aconselhável uma pré-purificação e secagem dos óleos para melhorar a qualidade do processo [18].



R,R[1], R[2], R[3], R' são radicais

Figura 2.19. Esquema geral para a reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.

A transesterificação é uma reação de equilíbrio e para uma transesterificação estequiometricamente completa, o álcool deve ser utilizado em uma proporção molar 3:1 por triglicerídeo. Entretanto, devido ao caráter reversível, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (subproduto).

A mistura típica de uma reação de transesterificação contém ésteres, monoglicerídeos, glicerol, álcool, e catalisador, em várias concentrações. Na separação o principal objetivo é remover os ésteres desta mistura a baixo custo, assegurando um produto de alta pureza. A glicerina formada deve ser decantada, podendo ainda ser purificada para fins comerciais [27,28].

Caso a reação de transesterificação seja incompleta ou caso a purificação seja insuficiente, o biodiesel produzido pode ficar contaminado com glicerol livre e retido, triglicerídeos, álcool e resíduos do catalisador. A presença de contaminantes pode ser prejudicial para os motores e para o meio ambiente.

2.3.1.7 Vantagens da Utilização do Biodiesel

O biodiesel apresenta vantagens ambientais frente ao diesel de petróleo. Ele permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO_2 e o libera novamente quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. Segundo estudos, com esse ciclo fechado estabelecido, o biodiesel reduz em até 78% as emissões líquidas de CO_2 [35]. Uma das grandes vantagens na utilização do biodiesel é o aproveitamento do CO_2 lançado na atmosfera. O uso como combustível proporciona ganho ambiental para todo o planeta, pois colabora para diminuir a poluição e o efeito estufa [27].

Outras aplicações para o biodiesel estão sendo desenvolvidas, como por exemplo, sua utilização como óleo aquecedor, substituindo os derivados de petróleo, além de poder ser utilizado como combustível náutico e de aviação. Devido a sua menor emissão de gases poluentes, o biodiesel pode ser utilizado para alimentar máquinas operadas em minas e outros ambientes subterrâneos. Também pode ser utilizado como combustível de geradores e turbinas utilizados na geração de energia elétrica e como substituto do hidrogênio em células combustíveis [4,28].

A utilização do biodiesel como solvente vem ganhando destaque nas pesquisas. Sua biodegradabilidade, alto ponto de fulgor e baixa volatilidade permitem sua utilização como solventes em indústrias que utilizam líquidos nocivos ao meio ambiente e ao ser humano [26]. O biodiesel pode ainda ser utilizado na produção de alcoóis graxos, lubrificantes e aditivos. Em conjunto com alguns surfactantes pode ser utilizado como herbicida [4].

2.3.1.8 Componentes do Biodiesel de Soja

O biodiesel de soja é composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura. A Tabela 2.4 lista a fração dos principais ácidos graxos seus grau de saturação presentes em óleos e gorduras.

Ácidos graxos do tipo linoléico, oléico e palmítico em conjunto compõe cerca de 75% de um óleo de soja.

Tabela 2.4. Fração de alguns ácidos graxos e grau de saturação em óleo de soja [36].

Ácido Graxo	Número de carbonos	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
Gadolêico	C20:1	0,1- 0,3
Behênico	C22:0	0,3- 0,7
Erúcico	C22:1	0,3
Lignocérico	C24:0	0,4

* Composição estimada em termos de ácidos graxos de um óleo de soja, 57,3 a 95, 1%.

A densidade do biodiesel a 15 °C varia de 0,86-0,9 (g/cm^3) [29] e pode variar com a composição dos ácidos graxos presentes.

2.3.1.9 Componentes do Diesel de Petróleo

O óleo diesel é um combustível fóssil, derivado do petróleo, muito utilizado em motores de caminhões, tratores, furgões, locomotivas, automóveis de passeio, máquinas de grande porte e embarcações [37].

O óleo diesel é um combustível de composição complexa derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros[38]. A Tabela 2.5 lista a composição química dos hidrocarbonetos presentes no diesel.

Tabela 2.5. Fração e fórmula química dos hidrocarbonetos presentes no diesel [39].

Hidrocarboneto	Teor no óleo Diesel (%)	Fórmula Química
Nonano	0,4	C_9H_{20}
Decano	4,2	$C_{10}H_{22}$
Undecano	12,3	$C_{11}H_{24}$
Dodecano	15	$C_{12}H_{26}$
Tridecano	17,1	$C_{13}H_{28}$
Tetradecano	12,7	$C_{14}H_{30}$
Pentadecano	10,5	$C_{15}H_{30}$
Hexadecano	8,1	$C_{16}H_{34}$
Heptadecano	5,6	$C_{17}H_{36}$
Octadecano	4,6	$C_{18}H_{38}$
Nonodecano	3,2	$C_{19}H_{40}$
Icosano	2,2	$C_{20}H_{42}$
Henicosano	1,4	$C_{21}H_{44}$
Docosano	1,0	$C_{22}H_{46}$
Tricosano	0,7	$C_{23}H_{48}$
Tetracosano	0,5	$C_{24}H_{50}$
Pentacosano	0,3	$C_{25}H_{52}$
Hidrocarbonetos totais (soma)	99,8	-----

De acordo com a Tabela 2.5, os hidrocarbonetos undecano, dodecano, tridecano, tetradecano e pentadecano representam 53% da composição majoritária do diesel. A densidade do diesel é de 0,77 (g/cm^3) [40] podendo variar ligeiramente com a modificação da fração de hidrocarbonetos presentes.

A diferença de propriedades entre o diesel mineral e os óleos vegetais está relacionada a estrutura química dessas substâncias. Óleo diesel é formulado por meio da mistura de diversas frações do petróleo como gasóleos [ii], nafta pesada[iii], diesel leve e diesel pesado[iv], provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto.

[ii] **Gasóleo:** é um derivado da destilação do petróleo bruto usado como combustível nos motores a diesel.
[iii]**Nafta pesada:** é um derivado de petróleo utilizado principalmente como matéria-prima da indústria petroquímica.
[iv]**Diesel leve e pesado:** depende da faixa de destilação e constituem uma fração composta por hidrocarbonetos com faixa de ebulição entre 150 a 400C

As moléculas constituintes do diesel possuem entre 9 a 28 átomos de carbono, enquanto os óleos vegetais são misturas compostas majoritariamente por triacilgliceróis (tri-éster oriundo da combinação do glicerol com três hidroxilas), além de pequenas frações de di- e monoacilgliceróis (glicerol com duas e uma hidroxila, respectivamente) e outras substâncias orgânicas como vitaminas e proteínas [4].

O diesel oferece uma alta eficiência energética [41] sendo viável em termos econômicos quando comparado à gasolina, porém a emissão de poluentes como óxidos de nitrogênio e a emissão de material particulado tem impulsionado as pesquisas relacionas aos combustíveis "limpos", provenientes de fontes renováveis e livres da emissão de poluentes [42]. Assim, desde que o diesel e o biodiesel são completamente miscíveis, o desenvolvimento de blendas (misturas) de ambos os combustíveis em qualquer proporção é possível e recomendável quando se diz respeito à diminuição na emissão de gases poluentes.

2.3.2 Blendas

Blendas de biodiesel/diesel constituem um componente inovador para matriz energética atraindo o interesse em diversas áreas de pesquisa. Além do seu uso como combustível, as blendas podem ser utilizadas como solventes para diversas aplicações industriais em substituição a fluidos nocivos ao meio ambiente [4].

O biodiesel quando misturado ao diesel de petróleo produz misturas homogêneas em todas as proporções que não comprometem o funcionamento dos motores automotivos, além de possibilitar uma redução nas emissões de poluentes [1]. Em baixas temperaturas, dependendo do tipo de óleo empregado como matéria-prima para produção do biodiesel há a possibilidade de gelificação [9] das blendas. As diferenças de natureza química do biodiesel e do diesel podem ser responsáveis pelas diferenças nas propriedades físicas, sendo necessário um estudo aprofundado das propriedades que regem as misturas [43].

O desenvolvimento de blendas ocorre por adição de biodiesel ao diesel, e a despeito de constituir um processo simples, mantém uma série de propriedades físico-químicas não conhecidas, as quais podem auxiliar o desenvolvimento de novas tecnologias. As blendas podem apresentar propriedades elétricas, dielétricas, de volume e térmica, dependentes da fração de cada um dos componentes na mistura.

As blendas de biodiesel e diesel podem ser caracterizadas na região do infravermelho e radio frequência, podendo apresentar propriedades distintas dependendo da fração de cada um na mistura.

2.3.3 Propriedades de excesso

As propriedades termodinâmicas das soluções reais exprimem-se convenientemente em termos das grandezas em excesso, X^E. A diferença entre uma grandeza termodinâmica observada para a solução e a mesma grandeza em uma solução ideal é chamada propriedade de excesso [12].

A diferença entre as grandezas em excesso mostra o grau de afastamento da solução em relação a idealidade. Uma solução ideal é aquela na qual a entalpia da solução é zero, $\Delta H = 0$. Uma solução regular é uma solução em que os dois tipos de moléculas distribuem-se aleatoriamente (como no caso de uma solução ideal), mas têm energias de interação diferentes umas das outras.

As equações a seguir são expressões para as propriedades das soluções ideais, sendo que cada uma pode ser combinada com a equação de definição para uma propriedade em excesso como mostram as equações 2.24, 2.25, 2.26 e 2.27.

$$G^E = G_i - \sum x_i G - RT \sum x_i \ln x_i \quad (2.24)$$

$$S^E = S - \sum x_i S - R \sum x_i \ln x_i \quad (2.25)$$

$$V^E = V - \sum x_i V_i \quad (2.26)$$

$$H^E = H - \sum x_i H_i \quad (2.27)$$

Em cada uma dessas expressões aparece à direita do sinal de igualdade, uma diferença que, de forma geral, é representada pela equação 2.28.

$$M^E = x_i M - \sum x_i M_i \quad (2.28)$$

onde M é uma propriedade da mistura (variação da propriedade no processo de mistura) e utiliza-se o símbolo ΔM para representar suas variáveis. Assim, por definição tem-se a equação 2.29.

$$\Delta M = M - \sum x_i M_i \quad (2.29)$$

onde M é uma propriedade em base molar (ou por unidade de massa ou volume) de uma solução e M_i são propriedades molares (ou por unidade de massa ou volume) das espécies puras, todas nas mesmas condições de T (temperatura) e P (pressão). As equações são reescritas tomando as seguintes formas das equações 2.30, 2.31, 2.32 e 2.33:

$$G^E = \Delta G - \sum x_i \ln x_i \quad (2.30)$$

$$S^E = \Delta S + R \sum x_i \ln x_i \quad (2.31)$$

$$V^E = \Delta V \quad (2.32)$$

$$H^E = \Delta H \tag{2.33}$$

onde ΔG, ΔS, ΔH e ΔV são variações da energia de Gibbs de mistura, entropia de mistura, volume de mistura e da entalpia de mistura, respectivamente. Para uma solução ideal, representada por *id*, as propriedades em excesso são nulas, e neste caso particular, as equações 2.34 a 2.37 se transformam em:

$$\Delta G^{id} = RT \sum x_i \ln x_i \tag{2.34}$$

$$\Delta S^{id} = -R \sum x_i \ln x_i \tag{2.35}$$

$$\Delta V^{id} = 0 \tag{2.36}$$

$$\Delta H^{id} = 0 \tag{2.37}$$

Frequentemente as soluções líquidas são tratadas através de propriedades que medem seu afastamento, não do comportamento de gás ideal, mas sim do comportamento de solução ideal. Cada espécie química constituinte da solução ideal possui suas próprias propriedades, não sofrendo a influência da presença de outras espécies [44].

2.3.4 Caracterização de Fluidos e Óleos na Região do Infravermelho

A técnica espectroscópica mais comumente utilizada para estudar sistemas químicos e biológicos é o infravermelho. A Figura 2.20 resume as caracteristicas dos principais ramos da espectroscopia que analisam os movimentos moleculares.

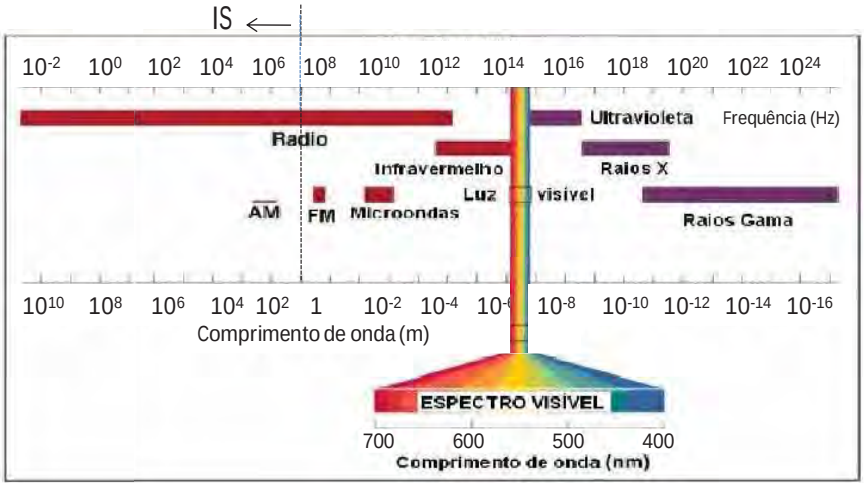


Figura 2.20. Representação dos diversos tipos de ondas eletromagnéticas que constituem o espectro eletromagnético. A indicação IS da flexa indica o limite de frequência do equipamento Novocontrol modelo α-analyser utilizado para medidas de impedância, adaptado de [45].

A junção de técnicas que utilizam a região de rádio frequência e no infravermelho como a espectroscopia de impedância e espectroscopia no infravermelho permitem medidas da absorção da energia provenientes de ondas eletromagnéticas por diferentes compostos em frequências variadas [51].

O nível de energia da luz infravermelha corresponde a energia de vibração de certas ligações químicas sendo que a espectroscopia no infravermelho permite acessar informações sobre as ligações entre as moléculas [51].

A espectroscopia no infravermelho estuda os modos vibracionais dos sistemas. A estrutura química pode ser identificada de acordo com a intensidade de absorção das vibrações fundamentais na qual é relacionada com as propriedades físicas e químicas dos sistemas analisados. Mudanças nos espectros de FTIR implicam que podem estar ocorrendo variação na estrutura química ou nas propriedades do sistema analisado. As bandas gerais de absorção características dos grupos funcionais podem ser diferenciadas e analisadas por absorção no infravermelho.

2.3.5 Caracterização de Fluidos e Óleos na Região de Radio Frequência

A região de rádio frequência é muito utilizada para caracterizar líquidos, óleos e fluidos, pois compreende as regiões de frequências mais baixas até cerca de 10^{10} Hz, que permitem analisar e compreender as interações entre as moléculas.

A radiação eletromagnética exibe diversas características físicas como intensidade, comprimento de onda, frequência, energia e polarização. Entretanto, independente dessas características, todas as ondas eletromagnéticas são essencialmente idênticas, apresentando uma independência com relação à existência ou não de um meio de propagação. A Figura 2.21 ilustra o esquema de polarização em moléculas polares.

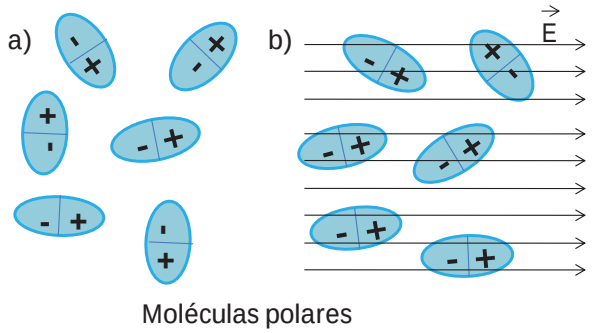


Figura 2.21. Esquema representativo da polarização das moléculas polares a) sem aplicação do campo e b) com aplicação do campo elétrico.

Os dielétricos apolares adquirem momentos dipolares por indução quando são submetidas a um campo elétrico externo. Isto acontece porque o campo externo tende a "esticar" as moléculas, deslocando ligeiramente o centro das cargas negativas em relação ao centro das cargas positivas, como ilustra a Figura 2.22.

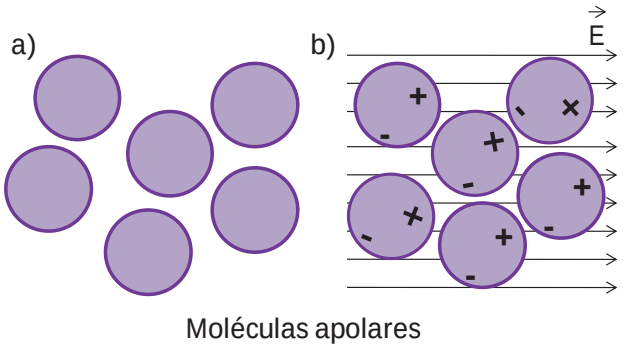


Figura 2.22. Esquema representativo da polarização das moléculas apolares a) sem aplicação do campo e b) com aplicação do campo elétrico.

Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido ocorre uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tendem a voltar para o estado anterior (menos alinhado), dissipando a energia. Quanto maior for a magnitude do dipolo, mais intensa deve ser a orientação molecular sob a ação do campo elétrico [46].

Se um material possui maior valor de constante dielétrica (ε), então maior quantidade de energia pode, a princípio, ser armazenada. Em um campo que alterna as fases (como em uma onda eletromagnética), a orientação molecular varia ciclicamente. O tempo de relaxação requerido para os dipolos reduzirem o ordenamento dependerá fundamentalmente de dois fatores: o tamanho das moléculas (microscópico) e a viscosidade do meio (macroscópico). Haverá na verdade uma faixa de tempos de relaxação, pois existe certo número de estados de equilíbrio para os dipolos separados por barreiras de potencial de diferentes magnitudes [59].

A técnica de espectroscopia de impedância permite uma rápida caracterização de líquidos e fluidos associada a técnicas dielétricas, e tem sido amplamente empregada para investigar processos de relaxação que dependem da frequência. A combinação de várias funções dielétricas, como a impedância complexa, módulo elétrico, e permissividade complexa, permitem uma melhor interpretação dos processos envolvidos [34].

O estudo da espectroscopia de impedância para biodiesel, diesel e blendas a temperatura ambiente é mostrado na Figura 2.23.

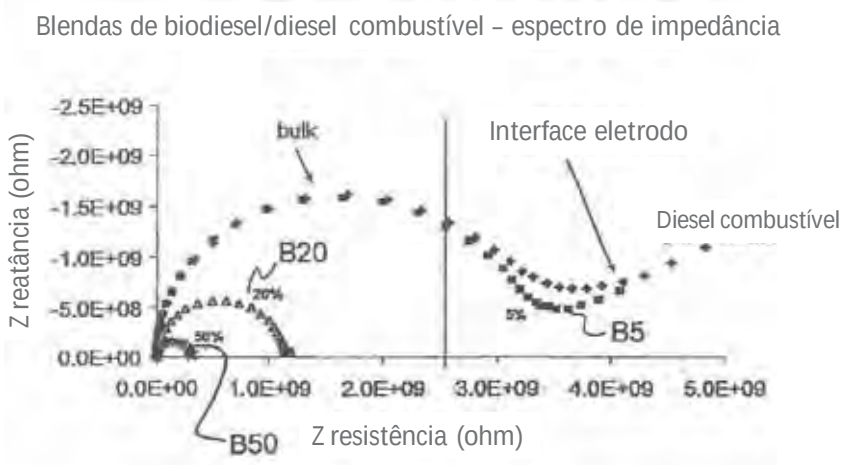


Figura 2.23. Espectro de impedância para o biodiesel, diesel combustível e blendas biodiesel/diesel, adaptado de [87].

De acordo com os espectro de impedância da Fig. 2.23, a resistividade das blendas de biodiesel/diesel são sensíveis à variação do teor de biodiesel adicionado. Como resultado, o espectro de impedância pode ser utilizado para identificar a fração de biodiesel em amostras desconhecidas [87].

A determinação das propriedades elétricas contribui para uma melhora da compreesão sobre quais fatores influenciam nas medidas. A permissividade e a condutividade elétrica podem possibilitar uma melhor análise dos diferentes estágios de produção em escala industrial, podendo beneficiar o condicionamento desses materiais e um controle de qualidade em todas as etapas de produção. As medidas elétricas requerem pequenos volumes de amostra, o que torna a técnica viável e de baixo custo [89,90].

A aplicação da espectroscopia de impedância sobre uma ampla gama de frequências pode detalhar quantitativamente e qualitativamente as informações sobre a dinâmica do transporte de carga e a transferência de elétrons nas reações químicas individuais, ou na interface eletrodo- amostra [47, 48].

Processos de transferência de massa e de carga nas proximidades da interface eletrodo/solução podem ter diferentes sensibilidades com a aplicação de um campo elétrico externo. As propriedades elétricas das soluções são sensíveis a altas frequências. Processos como transferência de carga e de massa ocorrendo na camada de difusão e na dupla camada são sensíveis à médias frequências, enquanto as reações de oxidação e redução, e os processos de adsorção que ocorrem na superfície do eletrodo [49] podem ser bem estudados à baixas frequências [87,90], permitindo estudos sobre processos que ocorrem na solução e na interface.

Análises dielétricas permitem determinar as características do material com relação às propriedades de separação e rearranjo de cargas, à capacitância em função do tempo, frequência de medida e temperatura.

CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

Caracterização por espectroscopia de impedância do biodiesel de soja (B100), diesel e as blendas (misturas Diesel/Biodiesel) variando de 0 a 100%. Alguns intervalos poderão ser subdivididos de acordo com o aparecimento de anomalias nas propriedades medidas.

3.1 Objetivo Primário

- Identificar as ligações químicas que caracterizam a interação molecular;
- Determinar características elétricas: resistência elétrica (R) e condutividade a.c. ($\sigma_{a.c.}$ corrente alternada);
- Determinar características dielétricas: permissividade dielétrica (ε), permissividade estática (ε_S), permissividade infinita (ε_∞) *e dielectric strength* ($\Delta\varepsilon$);
- Caracterizar a interação molecular entre diesel e biodiesel, através da permissividade dielétrica em excesso (ε^E).

3.2 Objetivos Secundário

- Cálculo da constante de força para ligações que evidenciam interações moleculares;
- Avaliar a resposta espectroscópica na região do infravermelho de forma a identificar se há interação entre as moléculas principais de cada fluido.
- Para cada composição de mistura será construída uma Tabela contendo 26 parâmetros elétricos e dielétricos, os quais em conjunto podem ser considerados a impressão digital de cada mistura. Estes parâmetros compõem-se da resistência elétrica (R); capacitância (C); permissividade dielétrica (ε); permissividade estática (ε_S); permissividade infinita (ε_∞); *dielectric strength* ($\Delta\varepsilon$); permissividade excedente (ε_E); frequência de relaxação (f_o); tempo de relaxação (τ); condutividade d.c. ($\sigma_{d.c.}$); condutividade a.c. ($\sigma_{a.c.}$) nas frequências de 10^{-2}, 10^{-1}, 10^{0}, 10, 50, 60, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5 e 10^6 Hz; perdas dielétricas (tanδ) nas frequências de 10^{-2}, 10^{-1}, 10^{-0},10, 50, 60, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5 e 10^6 Hz.
- Avaliar a composição mais adequada entre o biodiesel de soja e o diesel de acordo com as propriedades estudadas.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados para desenvolvimento de todo o trabalho foram o Biodiesel de soja, e o Diesel (sem adição de biodiesel) doado pela distribuidora Petrobrás. Não Foi utilizado o Diesel comercial adquirido em postos de abastecimento de combustível, porque o mesmo já é aditivado com biodiesel. De acordo com a legislação vigente, ANP nº4, o diesel comercial contém 5% de biodiesel [50].

Os equipamentos utilizados para a caracterização espectroscópica foram espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa e um analisador de impedância Novocontrol modelo α-analyser. A célula de caracterização é do tipo capacitor cilíndrico coaxial.

4.1.1 Preparação das Blendas Biodiesel/Diesel

As blendas polares de biodiesel e diesel foram preparadas com porcentagem em volume variando de 0 a 20% e de 20 a 100% em volume de biodiesel. As misturas foram denominadas de acordo com o percentual de biodiesel na amostra. Para a mistura contendo 5% de biodiesel e 95% de diesel de petróleo chamamos de B5, para as contendo 6% de biodiesel e 92% de diesel de B6 e assim sucessivamente. A Tabela 4.1 lista as várias porcentagens de biodiesel e diesel utilizadas na preparação das blendas.

Foram preparados 10 mL de cada amostra misturando-se as quantidades apropriadas de diesel e biodiesel listadas na Tabela 4.1. As amostras foram agitadas em ultrassom por 3 minutos para assegurar a homogeneidade das mesmas.

Tabela 4.1. Porcentagem de biodiesel e diesel utilizadas na preparação das misturas (blendas).

Código*	**X_{Bio}****	**Biodiesel %**	**Diesel%**	**Código***	**X_{Bio}****	**Biodiesel %**	**Diesel%**
B0	0	0	100	B45	45	45	55
B5	5	5	95	B50	50	50	50
B6	6	6	94	B55	55	55	45
B8	8	8	92	B60	60	60	40
B10	10	10	90	B65	65	65	35
B13	13	13	87	B70	70	70	30
B15	15	15	85	B75	75	75	25
B20	20	20	80	B80	80	80	20
B25	25	25	75	B85	85	85	15
B30	30	30	70	B90	90	90	10
B35	35	35	65	B95	95	95	5
B40	40	40	60	B100	100	100	0

*****Diesel comercial: blenda B5: 95% de diesel e 5% de biodiesel

****** X_{Bio}: fração de biodiesel na blenda

4.2 Métodos de Caracterização Espectroscópica

O método utilizado para identificar a composição e a natureza das ligações químicas foi a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. A espectroscopia de impedância foi utilizada para analisar a evolução dos parâmetros elétricos, tais como resistência, frequência de relaxação e módulo elétrico (em relação à frequência de medida) e para determinar características dielétricas tais como a permissividade dielétrica (ε), permissividade estática (ε_S), permissividade infinita (ε_∞) *e dielectric strength* ($\Delta\varepsilon$) para identificação da natureza da interação molecular entre biodiesel e diesel utilizou-se a espectroscopia dielétrica.

4.2.1 Caracterização das Ligações Químicas

As ligações químicas e grupos de ligações apresentam modos vibracionais característicos os quais são detectados na forma de um espectro de absorção ou de transmissão na região do infravermelho.

4.2.1.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica de caracterização largamente usada em diversos contextos, dando-se destaque à análise de combustível, na caracterização dos materiais puros, dopados e aditivados, no monitoramento de reações de transesterificação, na quantificação de contaminantes no biodiesel e em blendas [51].

A técnica é não-destrutiva, muito confiável e permite a determinação direta e rápida de várias propriedades, sem necessidade do pré-tratamento da amostra. É uma técnica amplamente utilizada em laboratórios industriais de controle de qualidade, e em laboratórios de pesquisa acadêmica. Empregada na determinação estrutural de substâncias e na quantificação de um ou vários constituintes em misturas complexas, fornece resultados rápidos e precisos.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na mostra a ser analisada [52]. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que

atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material. Dentre os diversos fatores que podem ser monitorados por essa espectroscopia pode-se citar a estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações [53].

Neste trabalho, as bandas de vibração – rotação que ocorrem entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} serão aquelas monitoradas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos [53]. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância e é dada pela equação 4.1.

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{4. 1}$$

O movimento dos átomos que constituem as moléculas resulta em rotações e vibrações moleculares. Consequentemente, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também as transições devidas às rotações e vibrações. Todavia, como as energias envolvidas nas diferentes formas de rotação são muito semelhantes, apenas as vibrações são geralmente consideradas [54,565556].

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostra a Figura 4.1.

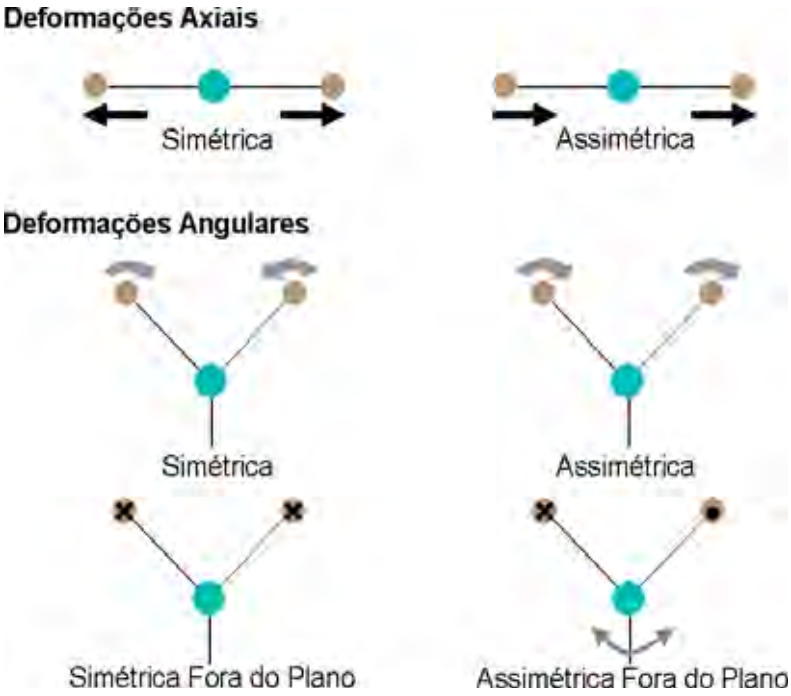


Figura 4.1. Modos de vibração molecular. Os sinais ⊗ e ⊙ indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente, adaptado de [54].

As deformações axiais, ou estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência.

A posição do número de onda na espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as deformações axiais pode ser estimado pela aplicação da lei de Hooke. Neste caso, os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico simples formado por duas massas ligadas por uma mola. A equação a seguir, é resultante da lei de Hooke e estabelece a relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas e a constante de força da ligação como mostra a equação 4.2.

$$\bar{\nu} = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (4.\ 2)$$

A equação 4.2 pode ser rearranjada de forma a evidenciar a constante de força da ligação, k, como mostram as equações 4.3 e 4.4.

$$k = (2\pi c\bar{\nu})^2 \mu \qquad (4.\ 3)$$

$$k = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2 \mu \qquad (4.\ 4)$$

onde, ($\bar{v}$) é o número de onda (cm^{-1}), c a velocidade da luz (cm/s), *k* é a constante de força da ligação (dyn/cm) e μ é a massa reduzida, $\mu = M_1 M_2/(M_1 + M_2)$, em gramas (g), dos átomos 1 e 2, respectivamente. A Tabela 4.2 mostra diversos tipos de ligações calculadas utilizando-se da lei de Hooke.

Tabela 4. 2. Número de onda associados a diversos tipos de ligações calculadas utilizando-se da lei de Hooke.

Tipo de Ligação	Região de Absorção (cm^{-1})	
	Calculada	Observada
C-O	1113	1300-800
C-C	1128	1300-800
C-N	1135	1250-1000
C=C	1657	1900-1500
C=O	1731	1850-1600
$C \equiv C$	2101	2150-2100
C-H	3032	3000-2850
O-H	3553	3800-2700

* Tabela adaptada de Silverstein, R. M. et al. [56].

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

4.2.2 Caracterização Elétrica e Dielétrica

As propriedades elétricas e dielétricas de óleos, combustíveis e líquidos polares, ou seja, sua resposta a aplicação de um campo elétrico constante ou alternado permite a obtenção de mais de 23 parâmetros físicos da amostra. Tais propriedades definem as possíveis aplicações do material. Neste trabalho, para realizar as medidas elétricas e dielétricas do biodiesel, diesel e blendas foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância.

4.2.2.1 Célula de Caracterização Elétrica e Dielétrica

A Figura 4.2 mostra fotos da célula de caracterização elétrica e dielétrica (a) célula de medida de permissividade dielétrica aberta, (b) suas peças constituintes e (c) a célula fechada acoplada ao suporte do analisador de impedância [15]. A célula é constituída de oito peças em inox e nylon. Em inox têm-se a cúpula no formato de um copo, o eletrodo externo, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento. Em nylon têm-se a base para o eletrodo interno, a tampa da célula e dois anéis de isolamento acoplados ao anel interno e ao anel de guarda. O conjunto de anéis utilizado nas medidas proporcionaram um espaçamento entre os eletrodos de 5 mm com um fator geométrico Λ= 0,3235 m, ver item 4.2.2.2.

Todas as medidas elétricas foram realizadas em temperatura ambiente aproximadamente igual a 24 °C (mantida pelo ar condicionado), umidade relatividade do ar igual a 46% e com aterramento. Os parâmetros característicos, resistência e capacitância, associados a cada um dos processos de relaxação foram obtidos realizando medidas de impedância com a célula acoplada ao analisador de impedância realizando modelagem numérica, via programa EQUIVCRT, dos dados de impedância e/ou análise direta do diagrama de impedância.

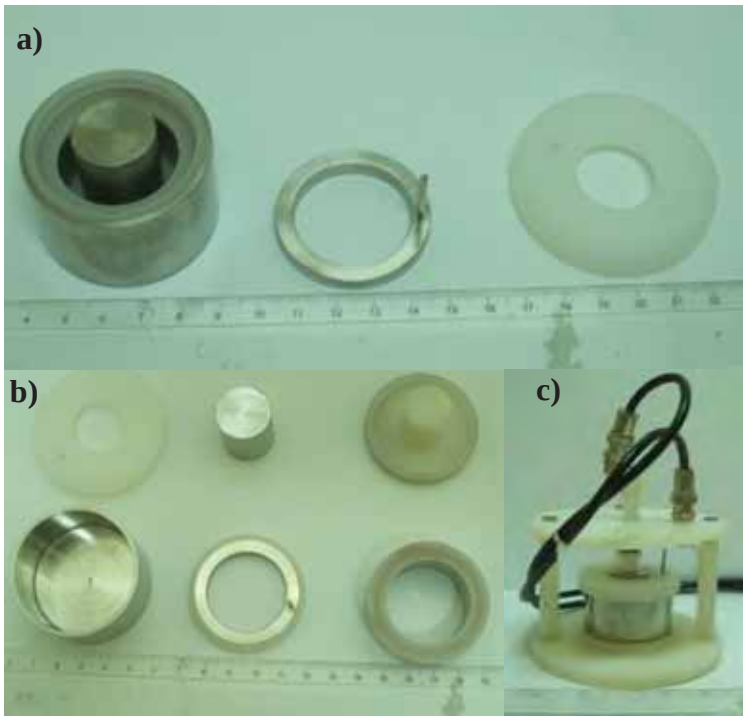


Figura 4.2. Fotografia da célula utilizada para realizar medidas elétricas em a) célula aberta, b) suas peças constituintes e c) a célula fechada acoplada ao suporte do analisador de impedância.

4.2.2.2 Cálculo do Fator Geométrico da Célula de Caracterização Elétrica e Dielétrica

O fator geométrico Λ que caracteriza a célula de medida pode ser determinado considerando o acúmulo de cargas (q) entre os cilindros concêntricos gerando um campo elétrico ($\vec{E}$) entre os cilindros que pode ser determinado utilizando a forma integral da Lei de Gauss [57] como na equação 4.5. A equação 4.6 determina o módulo do campo elétrico ($\left|\vec{E}\right|$) utilizando a simetria cilíndrica da superfície gaussiana.

$$\varepsilon_0 \oint \vec{E}.d\vec{A} = q \tag{4. 5}$$

$$\left|\vec{E}\right| = \frac{q}{2\pi\varepsilon_0 L(R_E - R_I)} \tag{4. 6}$$

onde $d\vec{A}$ representa um elemento infinitesimal de área, R_I raio do cilindro interno, R_E raio do cilindro externo e L a altura da região que conterá a amostra.

A diferença de potencial entre as armaduras está associada ao campo elétrico ($\vec{E}$) de acordo com a equação 4.6, na qual a integral é calculada ao longo de qualquer caminho, e substituindo o valor do campo elétrico ($\left|\vec{E}\right|$) definido através da equação 4.5, obtêm-se as equações 4.7 e 4.8:

$$\Delta V = V_E - V_I = -\int_I^E \vec{E}.d\vec{r} \tag{4. 7}$$

$$\Delta V = V_E - V_I = \frac{q}{2\pi\varepsilon_0 L} \int_{R_I}^{R_E} \frac{dr}{r} \tag{4. 8}$$

onde ΔV representa a diferença de potencial entre as armaduras ou cilindros, V_E representa o potencial no cilindro externo, V_I representa o potencial no cilindro interno, $d\vec{r}$ representa um elemento infinitesimal no caminho entre os dois cilindros. O resultado da integral em 4.8 é dado pela equação 4.9:

$$\Delta V = \frac{q}{2\pi\varepsilon_0 L} \ln\left(\frac{R_E}{R_I}\right) \tag{4. 9}$$

Comparando a equação 4.5 com a relação $\Delta V = q/\Lambda\varepsilon_0$, o fator geométrico Λ pode ser determinado como mostra a equação 4.10:

$$\Lambda = \frac{2.\pi.L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \tag{4. 10}$$

onde, R_I é o raio do cilindro interno, R_E o raio do cilindro externo e L altura da região que conterá a amostra [57]. O conjunto dos anéis utilizado nas medidas proporcionaram um espaçamento entre os eletrodos de 5 mm.

Sendo os valores obtidos no periférico de caracterização para R_I, R_E e L respectivamente R_I= 0,02 m, R_E= 11,0x10^{-3} m e L= 29,96 x10^{-3} m.

Substituindo os dados na equação 4.10 tem-se um fator geométrico igual a Λ= 0,32 m.

4.2.3 Espectroscopia de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de líquidos [58], suspensões de partículas [59,60], cerâmicas semicondutoras [61,62], nanofluidos, materiais cosméticos, caracterização de tecidos e fluidos biológicos e cerâmicas ferroelétricas [15,57]. A modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material e tem significado físico.

Esta técnica consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal V(ω), como descrita na equação 4.11 e monitorando-se a resposta, ou seja, a corrente alternada I(ω), a qual evolui de acordo com a equação 4.12:

$$V(\omega) = V_0 \exp\ j\omega t \qquad (4.\ 11)$$

$$I(\omega) = I_0 \exp\ j(\omega t + \varphi) \qquad (4.\ 12)$$

onde φ é o ângulo de fase ente a tensão e a corrente, ω é a frequência angular (ω=2πf) e j é o número complexo $\sqrt{-1}$. Algumas modelos de impedancímetro realizam medidas em função do tempo e efetuam transformadas de Lagrange ou Fourier para obtenção dos valores em função da frequência.

Neste trabalho, no impedancímetro utilizado os parâmetros V(ω) e I(ω) são obtidos diretamente em função da frequência sem a necessidade da utilização de ferramentas matemáticas.

A impedância *Z** (ω) pode ser escrita segundo a equação (4.13).

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \exp\ j\omega t}{I_0 \exp\ j(\omega t + \varphi)} = \left|Z\right|^* \exp(-j\varphi) \qquad (4.\ 13)$$

onde φ=arctgZ''(ω)/Z'(ω) é definido como o ângulo de fase entre a corrente e a tensão.

*Z** (ω) é um número complexo podendo ser representado em coordenadas cartesianas conforme a equação 4.14.

$$Z^*(\omega) = \mathrm{Re}(Z^*) + j\,\mathrm{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \qquad (4.\ 14)$$

onde, Re(Z*) é a parte real, Im(Z*) a parte imaginária da impedância Z*(ω).

Os dados de impedância podem ser modelados utilizando "circuitos elétricos equivalentes", via modelagem ou ajustes teóricos, utilizando programas numéricos como o EQUIVCRT [63]. Tais circuitos determinam as propriedades físicas da amostra como processos de relaxação, resistência (R) e capacitância (C). A impedância associada a esses parâmetros deve ser igual à impedância da amostra obtida experimentalmente.

4.2.4 Análise dos Diagramas de Impedância

A Figura 4.3 mostra um diagrama esquemático de impedância e seu circuito elétrico equivalente composto por uma resistência (R_∞) em série com um circuito R_0C em paralelo.

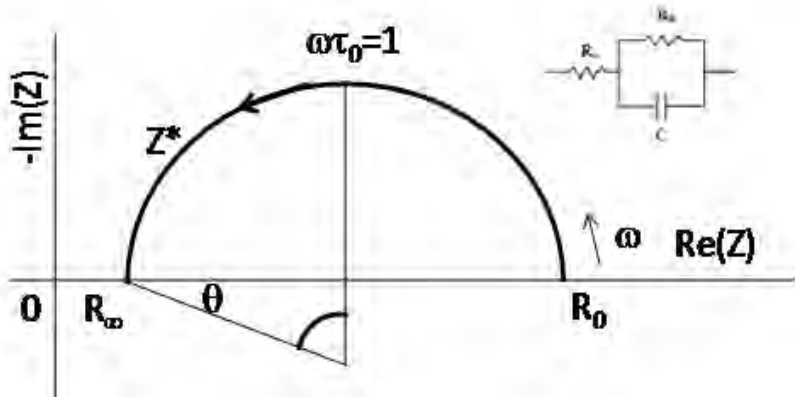


Figura 4.3. Diagrama esquemático de impedância e circuito equivalente associado, sendo τ_0 o tempo de relaxação característico onde θ é o ângulo de depressão ou descentralização do semicírculo. Considerando como ideal θ=0.

Sendo o ângulo de descentralização θ do semicírculo de impedância, pode-se determinar a impedância e suas componentes de acordo a equação 4.15 conhecida como teoria de Cole-Cole [64].

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1+(j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \dfrac{(R_0 - R_\infty)\left[1+(\omega RC)^{1-\theta} sen\,\frac{1}{2}\theta\pi\right]}{1+2(\omega RC)^{1-\theta} sen\,\frac{1}{2}(\theta\pi)+(\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ Z''(\omega) = -\dfrac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)^{1-\theta}\cos\frac{1}{2}\theta\pi}{1+2(\omega RC)^{1-\theta} sen\,\frac{1}{2}(\theta\pi)+(\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (4.\ 15)$$

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

Utilizando um ajuste numérico dos dados de impedância, via programa EQUIVCRT, pode-se determinar o parâmetro "n" que se relaciona com o ângulo de depressão ou rebaixamento do semicírculo através da equação 4.16 e 4.17.

$$\theta = 1-n \leftrightarrow n = 1-\theta \quad (4.\ 16)$$

$$n \to 1 \leftrightarrow \theta \leftrightarrow 0 \quad (4.\ 17)$$

onde, n é um parâmetro de ajuste da curva.

Para os semicírculos sem rebaixamento (θ = 0), o material exibe um único tempo de relaxação, de acordo com a equação 4.15, as equações 4.16 e 4.17 reduzem-se a equação 4.18 conhecida como equação de Debye [65].

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1+(j\omega RC)} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \dfrac{(R_0 - R_\infty)}{1+(\omega RC)^2} \\ Z''(\omega) = -\dfrac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)}{1+(\omega RC)^2} \end{cases} \quad (4.\ 18)$$

A Tabela 4.3 e a Tabela 4.4 listam alguns circuitos elétricos equivalentes, os quais simulam o comportamento elétrico do material; o diagrama de impedância associado ao circuito e um tipo de amostra cujo espectro de impedância é modelado pelo circuito elétrico equivalente (CEE).

Tabela 4. 3. Alguns circuitos elétricos equivalentes (CEE), seus diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito elétrico equivalente mostrado.

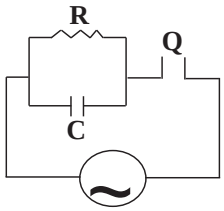
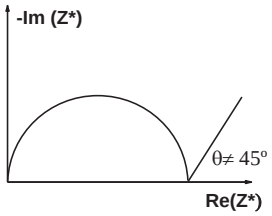
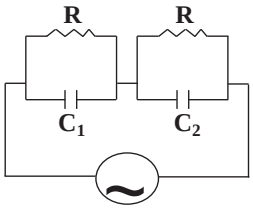
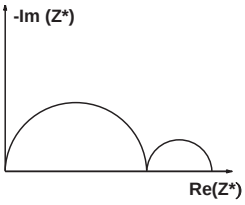
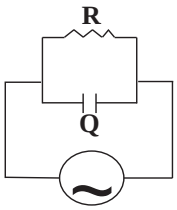
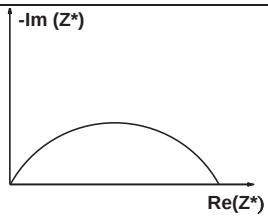
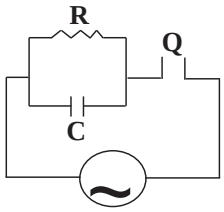
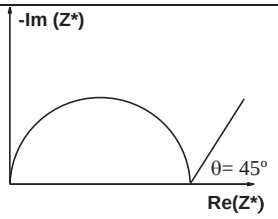
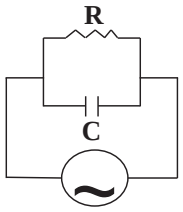
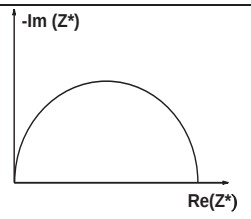
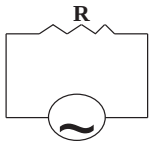
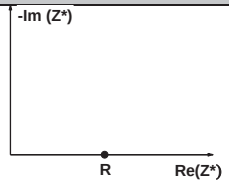
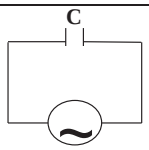
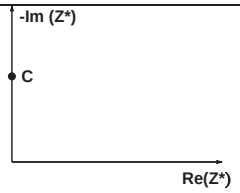
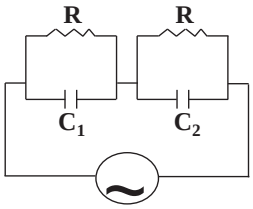
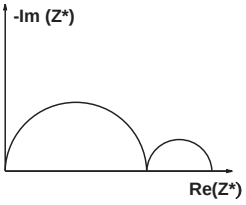
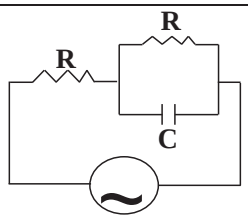
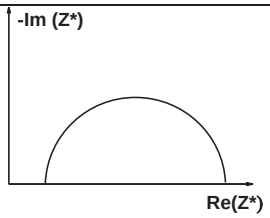
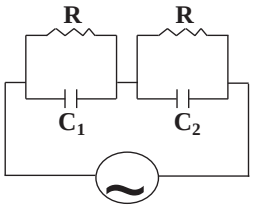
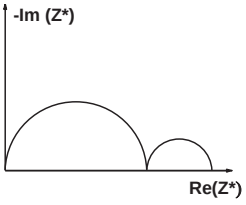
CEE	Diagrama de Impedância	Exemplos de Materiais	Referências
		Óleos	15,66
		Suspensões	61,58
		Colóides, material biológico	69
		Cerâmicas e óleos	67
		Líquidos polares	65, 68

Tabela 4. 4. Alguns circuitos elétricos equivalentes (CEE), seus diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito elétrico equivalente mostrado.

CEE	Diagrama de Impedância	Exemplos de Materiais	Referências
		Elementos puramente resistivos	69
		Elemento puramente capacitivo	70
		Cerâmicas eletrônicas	61,61
		Cerâmicas estruturais	62
		Suspensões e Cerâmicas	61,

4.2.5 Parâmetros Elétricos e Dielétricos

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

Frequência de Relaxação (f_0): frequência do ponto máximo do semicírculo de impedância, no qual será válida a relação 4.19:

$$\omega_0 \tau = 1 \qquad (4.\ 19)$$

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 do sistema é dado na forma da equação 4.20:

$$\tau = RC \qquad (4.\ 20)$$

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

Por definição a frequência angular característica é dada na forma da equação 4.21:

$$\omega_0 = 2\pi f_0 \qquad (4.\ 21)$$

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

Substituindo-se as equações 4.19 e 4.20 em 4.21 obtém-se a equação 4.22:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \qquad (4.\ 22)$$

A equação 4.22 representa a frequência de relaxação elétrica do material.

4.2.6 Funções Relacionadas à Impedância

A impedância é uma grandeza complexa que pode ser definida como um número complexo do tipo $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$. Outros formalismos podem ser derivados da impedância [71]. A relação entre os três formalismos é apresentada na Tabela 4.5 e na Figura 4.4.

Tabela 4. 5. Relações de transformação entre os formalismos correlacionados à impedância.

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

Figura 4.4. Representação esquemática da seqüência matemática dos formalismos correlacionados com a impedância, onde Z*(ω) representa a impedância complexa, Y*(ω) a admitância, C*(ω) a capacitância e M*(ω) o módulo elétrico.

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

4.2.7 Permissividade Dielétrica Complexa

A transformação da função impedância em permissividade dielétrica complexa ε^* (ω) pode ser realizada de acordo com a equação 4.23:

$$\varepsilon^*(\omega) = [\,j\omega\varepsilon_0 \Lambda Z^*(\omega)]^{-1} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = -\dfrac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega}\left(\dfrac{Z''}{|Z^*|^2}\right) \\ \varepsilon''(\omega) = \dfrac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega}\left(\dfrac{Z'}{|Z^*|^2}\right) \end{cases} \quad (4.\ 23)$$

onde, ε^* (ω) é a permissividade dielétrica complexa em função da frequência angular e Λ o fator geométrico.

Para diagramas de permissividade dielétrica geral em que o centro do semicírculo não encontra-se sobre o eixo das abscissas utiliza-se a teoria de Cole-Cole, equação 4.24:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \dfrac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\left[1 + (\omega RC)^{1-\theta}\, sen\,\frac{1}{2}\theta\pi\right]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta}\, sen\,\frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ \varepsilon''(\omega) = \dfrac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)(\omega RC)^{1-\theta}\cos\frac{1}{2}\theta\pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta}\, sen\,\frac{1}{2}\theta\pi + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (4.\ 24)$$

onde θ é o ângulo de depressão ou descentralização do semicírculo. Quando Θ tende a zero as equações de Cole-Cole convergem para as equações de Debye.

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

A análise teórica desse caso pode ser representada pela equação 4.26:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1+(j\omega RC)} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \dfrac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1+(\omega RC)^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \dfrac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)(\omega RC)}{1+(\omega RC)^2} \end{cases} \quad (4.\ 25)$$

onde ε_S representa a permissividade estacionária e ε_∞ representa a permissividade a frequência infinita, de fato a uma frequência elevada apenas.

4.2.7.1 Parâmetros Permissividade Estática e Infinita

A Figura 4.5 mostra a componente real e imaginária idealizada da permissividade dielétrica de Debye em função da frequência angular normalizada.

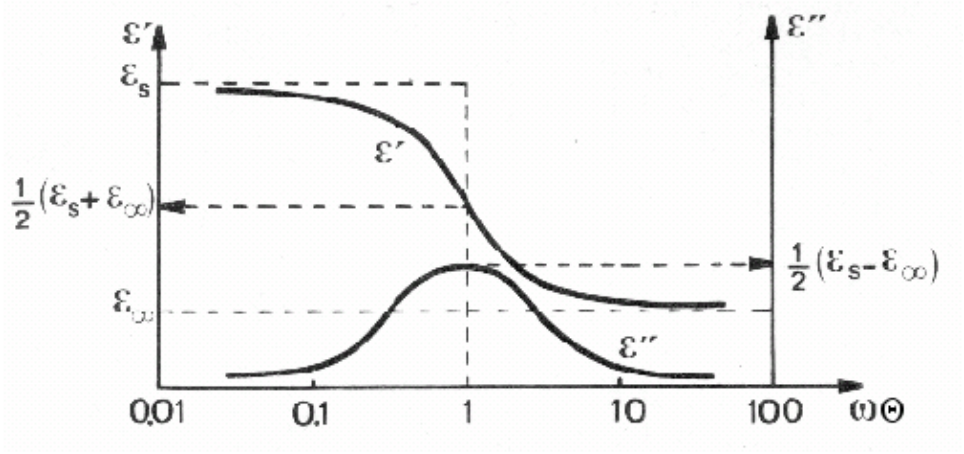


Figura 4. 5. Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye [65].

As curvas mostradas na Figura 4.5 representam um caso idealizado em que há somente a existência de um mecanismo de polarização. Na investigação das amostras deste trabalho poderá coexistir mais de um mecanismo de polarização.

A permissividade infinita (ε_∞) é obtida através da curva da permissividade real a frequência de 1 MHz (que possibilita ver os processos de relaxação) e a permissividade estacionária (ε_S) através da equação (4.27):

$$\tfrac{1}{2}(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) = \varepsilon''(\omega_{máx}) \quad (4.\ 26)$$

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

4.2.8 Espectroscopia de Módulo Elétrico

A utilização do formalismo do módulo elétrico permite a investigação com detalhes dos processos elétricos que ocorrem em altas frequências [15,61]. A equação 4.28 apresenta a relação utilizada para obter a função módulo elétrico em termos da função impedância.

$$M^*(\omega) = j\omega\varepsilon_0 Z^*(\omega) = \begin{cases} M'(\omega) = -\omega\varepsilon_0 Z''(\omega) \\ M''(\omega) = \omega\varepsilon_0 Z'(\omega) \end{cases} \quad (4.\ 27)$$

onde Λ representa o fator geométrico da célula de medida.

Neste trabalho, a caracterização elétrica e dielétrica do biodiesel, diesel e blendas biodiesel/diesel foi realizada por espectroscopia de impedância utilizando uma célula de caracterização tipo capacitor coaxial acoplado a um analisador de impedância Novocontrol modelo α-analyser, como mostrado na Figura 4.6.

Figura 4.6. Fotografia do equipamento Novocontrol modelo Alpha-N High Resolution Dieletric Analyser (Alemanha) utilizado para as medidas de impedância.

O intervalo de frequência em que as medidas foram realizadas foi de 10 mHz a 3 MHz (precisão de 0,01%), com um potencial aplicado de 500 mV em temperatura ambiente e umidade relativa do ar controlada em 46%. As medidas foram feitas em triplicatas e através de uma transformada de Fourier no programa Novolcontrol WinDETA tem-se a média dos pontos.

4.2.8.1 Análise do Diagrama de Impedância em Materiais Viscosos: Glicerina

A glicerina é o nome usual de 1,2,3-propanotriol, e é também referido como o glicerol, glicerina ou álcool glicil [72]. Quimicamente um álcool é um líquido de alta viscosidade em temperatura ambiente, inodoro, transparente, incolor, e de baixa toxicidade.

A Figura 4.7 mostra a curva de caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para a glicerina bidestilada, utilizada em alimentos.

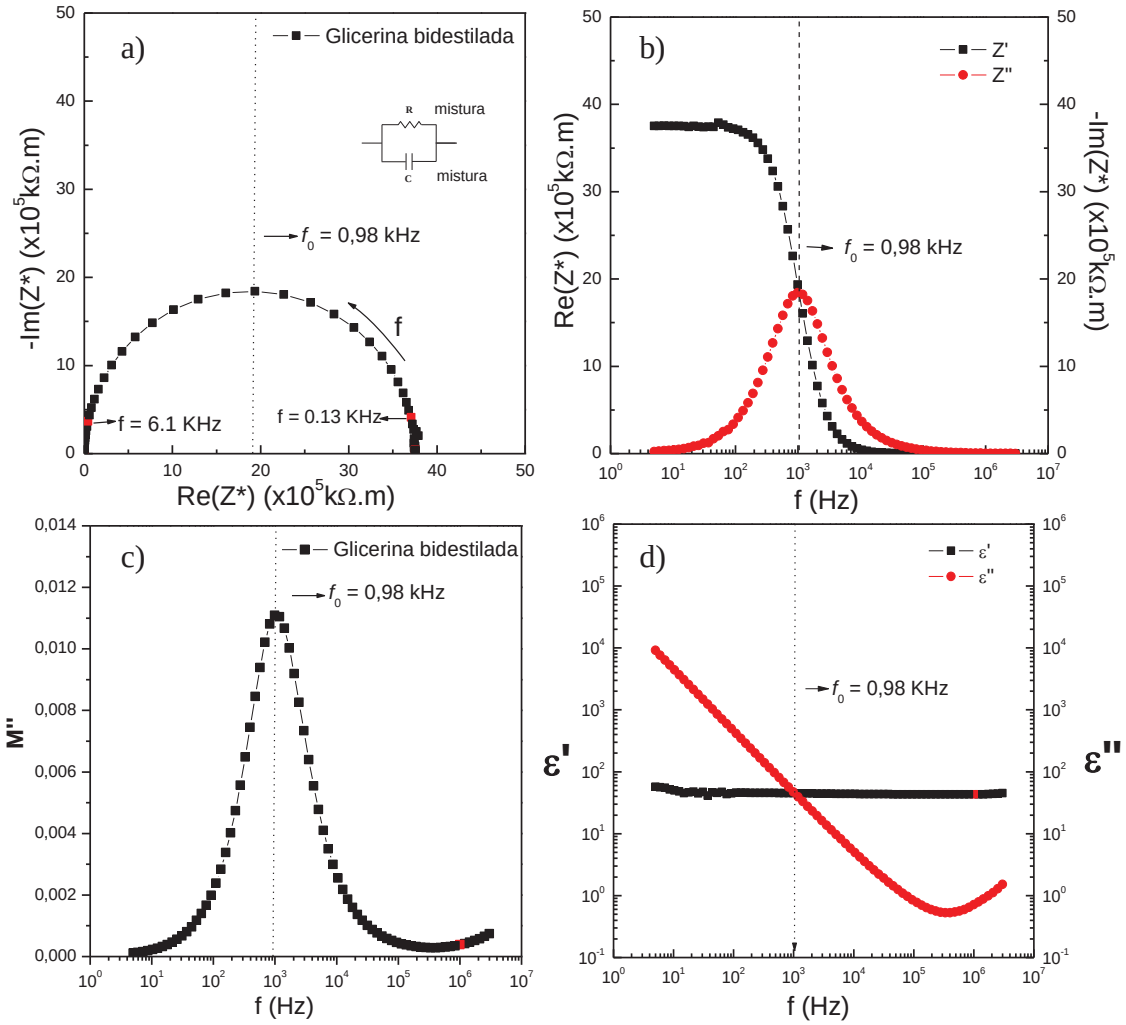


Figura 4.7. Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para a glicerina bidestilada a temperatura ambiente. a) diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

De acordo com a Fig. 4.7, o diagrama de impedância foi ajustado utilizando-se o programa EQUIVCRT. O semicírculo foi modelado utilizando um circuito com resistência e capacitância associados em paralelo cujos valores são iguais a R= $38x10^5$ Ω, C= 136 pF e f_0=980 Hz. Tipicamente o valor de derivado por ambos os métodos são iguais. Os parâmetros dielétricos obtidos estão listados na Tabela 4.6.

A glicerina é higroscópica exibindo propriedades umectantes. Atualmente, a glicerina é obtida em grande escala como um subproduto do biodiesel.Assim, a produção de glicerina tem aumentado, devido ao crescimento constante da produção de biodiesel. Vários grupos de pesquisa acadêmica e industrial estão ativamente procurando novas aplicações para a glicerina, particularmente em conexão com polímeros e surfactantes [72].

Tabela 4. 6. Parâmetros dielétricos obtidos para a glicerina bidestilada em diferentes frequências de medida.

Parâmetro	**10 Hz**	**100 Hz**	**1 kHz**	**10 kHz**	**100 kHz**	**1 MHz**
ε'	50,1	48,1	47,9	47,7	46,1	46,1
$\sigma_{a.c}(ohm.m)^{-1}$	$2,87x10^{-8}$	$2,82\ x10^{-7}$	$2,95\ x10^{-6}$	$2,56\ x10^{-5}$	$2,70\ x10^{-4}$	0,002
tanδ	88,6	9,01	0,88	0,11	0,02	0,02
M''	$2,25\ x10^{-4}$	0,00	0,01	0,00	$4,14\ x10^{-4}$	$3,84\ x10^{-4}$

A constante dielétrica encontrada na literatura para a glicerina é de 47 [73], o que está de acordo com o reportado neste trabalho a 1 MHz, de 46,0. Os parâmetros permissividade estática (ε_S); permissividade infinita (ε_∞); *dielectric strength* ($\Delta\varepsilon$) e tempo de relaxação para a glicerina tem valores iguais a ε_S=95,25; ε_∞=0,71; $\Delta\varepsilon$=94,53 e $\tau=1,03x10^{-3}$ s, calculadas a partir da eq. 4.26.

A movimentação de cargas depende da natureza do dielétrico. Para materiais líquidos, a análise do processo de polarização na região de radio frequência (neste trabalho, região compreendia entre 10 mHz e 3 MHz) é caracterizado pela resposta do bulk ou interação eletrostática entre as moléculas [74].

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Interação entre as Moléculas pelo Volume em Excesso

As propriedades de excesso de misturas binárias contendo biodiesel são úteis para o estudo de interações moleculares e arranjos, sendo poucos os dados disponíveis para as misturas analisadas aqui. O volume em excesso pode ser calculado de acordo com a equação 5.1 [75].

$$V^E = V_{Mistura} - (V_{Diesel}.X_{Diesel} + V_{Biodiesel}X_{Biodiesel}) \quad (5.\ 1)$$

onde $V_{mistura}$ é o volume final da mistura, V_{Diesel} e $V_{Biodiesel}$ são os volumes adicionados e X_{Diesel} *e* $X_{Biodiesel}$ as respectivas frações de diesel e biodiesel.

Das relações acima, os valores esperados são: nulo, $V^E > 0$ e $V^E < 0$. Para $V^E = 0$ tem-se que não há modificação no volume das blendas, para $V^E > 0$ atribui-se a interações fracas entre moléculas de diesel e biodiesel, e para $V^E < 0$ as moléculas podem estar interagindo de diversas formas, essas interações são mais fortes e causam uma diminuição no volume final da blenda [76,77,78]. A Figura 5.1 mostra o ensaio fotográfico para identificar-se a existência ou não de propriedades de volume em excesso para as blendas de biodiesel/diesel: B10, B20, B30, B40, B50 e B60. As medidas foram realizadas para todas as blendas na temperatura ambiente de 24 °C e mantidas constantes por ar condicionado. De acordo com a Fig. 5.1, o fenômeno de volume em excesso existe. As blendas exibem maior ou menor volume, que aqueles esperados para uma mistura simples.

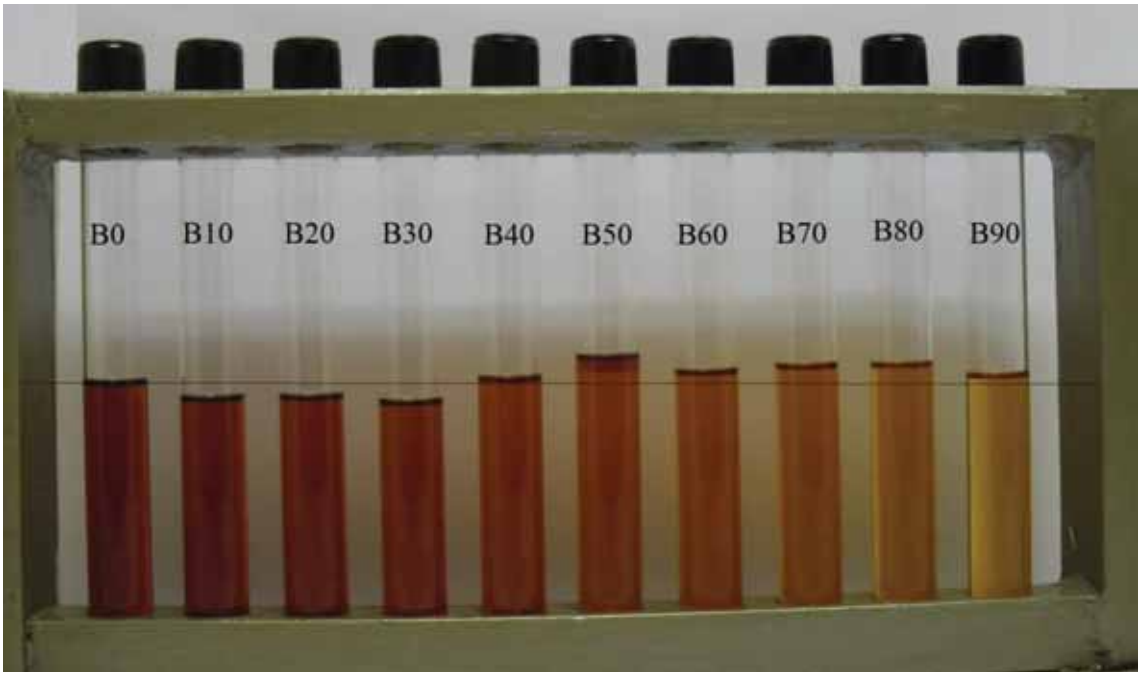


Figura 5.1. Ensaio fotográfico para identificar-se as propriedades de volume em excesso para as blendas de biodiesel/diesel: B0, B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70, B80 e B90, a linha preta marca V^E igual a 0,0.

Os valores de volume em excesso experimentais, V^E, para as blendas de biodiesel/diesel são apresentados na Figura 5.2.

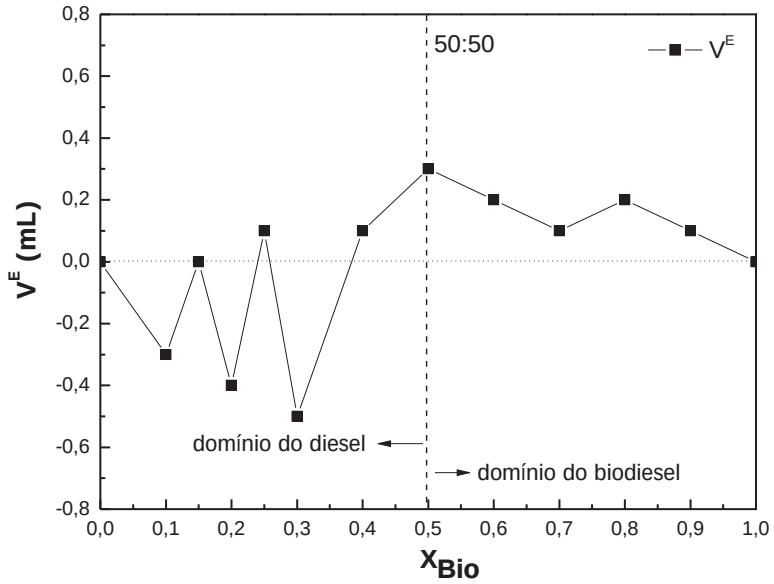


Figura 5.2. Gráfico do volume em excesso experimental, V^E, em função da fração volumétrica de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Figura 5.2, para as blendas de biodiesel/diesel, o V^E são positivos para a maioria das blendas analisadas, com um valor máximo de aproximadamente 0,3 mL. Esta blenda apresenta uma tendência expansiva em termos de interações moleculares',[78]. Os valores positivos de V^E podem ser atribuídos a interações fracas entre moléculas de biodiesel/diesel. As curvas de V^E para as blendas de biodiesel/diesel com valores negativos podem envolver interações específicas entre as moléculas na blenda, o valor mínimo encontrado para V^E foi de aproximadamente -0,5 mL.

Os valores de volume em excesso, V^E, calculados de acordo com a equação 5.1 para as blendas de biodiesel/diesel são mostrados na Figura 5.3.

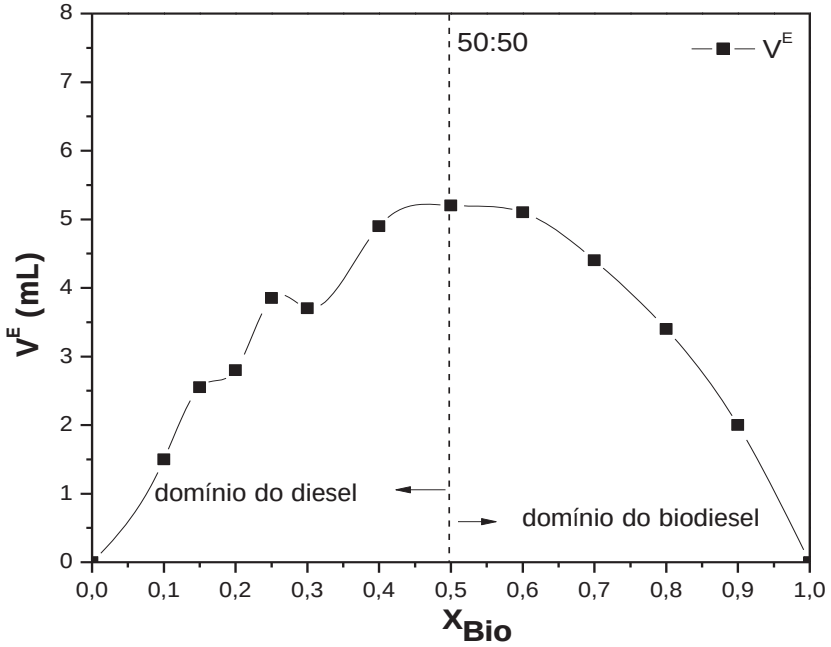


Figura 5.3. Gráfico do volume em excesso, V^E, em função da fração volumétrica de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Fig. 5.3, é esperado que o Volume em excesso, V^E, seja positivo para todas as frações estudadas, indicando que as blendas exibem uma tendência em expandir em função das interações moleculares [78]. Porém, de acordo com os dados experimentais apresentados na Fig. 5.2, o V^E apresenta uma região onde ocorre retração no volume associada ao aumento do grau de organização do fluido na mistura. O valor mínimo para V^E foi de -0,5 mL (B30). Assim, tal mistura não é recomendável, uma vez que em um volume projetado de 10^6 litros, cerca de 500 litros "desaparecem".

5.2 Caracterização Estrutural Molecular

5.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

5.2.1.1 Espectroscopia no Infravermelho do Óleo de Soja

A caracterização das ligações químicas do óleo de soja foi realizada através da técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. O óleo de soja pode ser utilizado como um precursor para a produção do biodiesel possuindo bandas características de absorção como do grupo metileno e da carbonila posicionada em número de onda similares ao padrão. A Figura 5.4 mostra o espectro no infravermelho padrão do óleo de soja obtido no ***Spectral Database for Organic Compounds SDBS*** [79]. A composição média do óleo de soja comercial está listada no Anexo A.

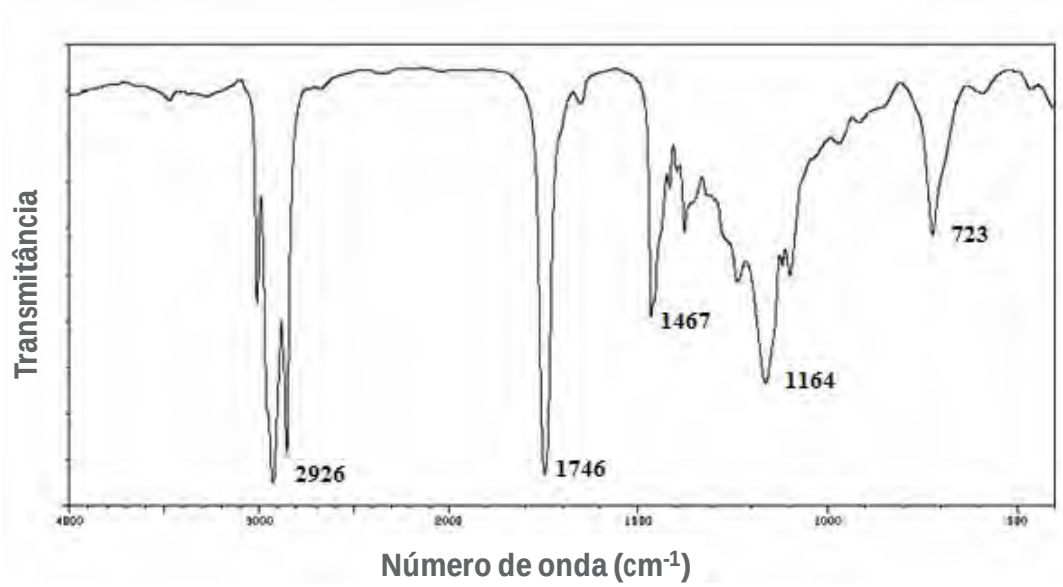


Figura 5.4. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do óleo de soja, método de transmitância, armazenado no *Spectral Database for Organic Compounds SDBS* [79].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os óleos de soja comerciais: Liza, Soya, Carrefour e Leve encontrados no comércio são mostrados na Figura 5.5.

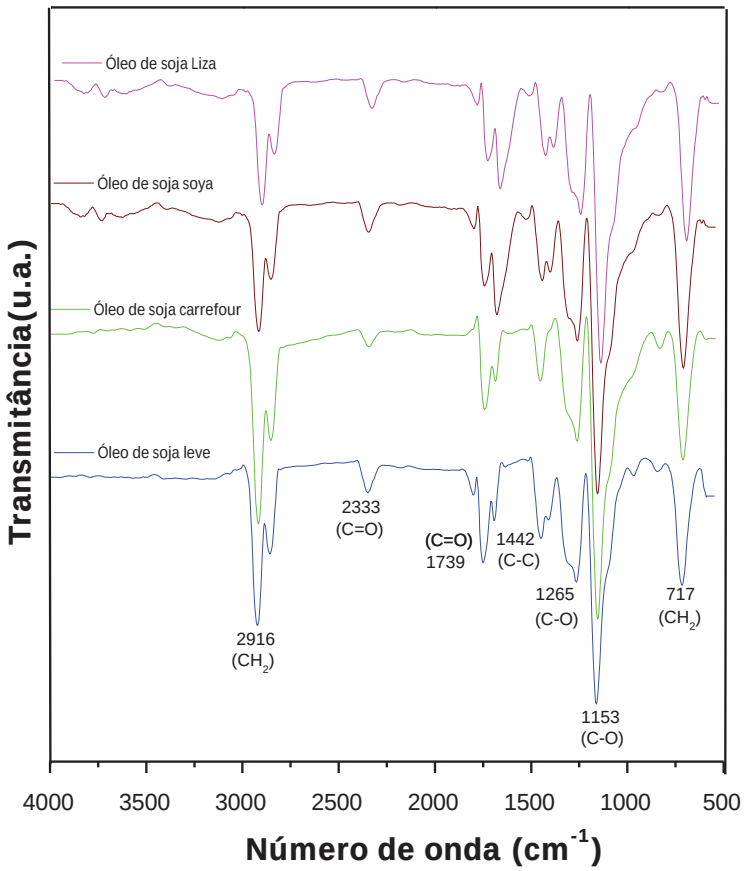


Figura 5.5. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para os óleos de soja das marcas: Liza, Soya, Carrefour e Leve.

De acordo com a Figura 5.5, os espectros no infravermelho dos óleos de soja exibem diferenças entre si e com o padrão mostrado na Figura 5.4. Os componentes majoritários de um óleo de soja incluem os ácidos linoléico, oléico e palmítico, os quais possuem seus espectros padrões mostrados no Anexo B.

A Tabela 5.1 lista as principais bandas encontradas nos óleos de soja comerciais caracterizados e suas respectivas atribuições tentativas.

Tabela 5. 1. Bandas vibracionais para o óleo de soja e suas atribuições tentativas**.**

Banda de Absorção (cm^{-1})					Atribuição
Óleo de soja					
Liza	**Soya**	**Carrefour**	**Leve**	**Padrão**	
709	717	709	713	723	$\delta(-(CH_2)_n-)$
1153	1153	1157	1157	1164	υ(C-O)
1442	1442	1438	1442	1467	υ(C-C)
1732	1732	1735	1735	1746	υ(C=O)
2931	2916	2927	2916	2926	$\upsilon(-CH_2-)$

De acordo com a Tabela 5.1, os valores encontrados para os diversos estiramentos diferem do padrão, mostrado na Fig. 5.4. As posições dos estiramentos típicos exibem duas características: os grupamentos radicais carregados tipo υ(C-O) e υ(C=O) pouco variam, porém os componentes de cadeia $\delta(-(CH_2)_n-)$ e $\upsilon(-CH_2-)$ sofrem grande alteração. As posições de banda dos grupos é função da composição sugerindo interação entre os componentes do óleo. Assim, os grupos radicais υ(C-O) e υ(C=O) exibem bandas com grande constante de força [53], enquanto os outros não. Logo, as interações moleculares podem distorcer determinadas regiões das moléculas alongando ou comprimindo as moléculas dos componentes, ver Tabela 2.3 e Anexo B. A distorção da molécula deve modificar a constante de força de ligações específicas. Em essência, se a constante de força aumenta a posição da banda desloca-se para regiões mais energéticas do espectro e vice-versa.

5.2.1.2 Espectro no Infravermelho do Biodiesel

A caracterização das ligações químicas do biodiesel (B100), foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. O espectro vibracional na região do infravermelho é mostrado na Figura 5.6. A caracterização das bandas do biodiesel inicia-se a partir da banda posicionada em 1743 cm^{-1} atribuída à ligação C=O (carbonila) característica do grupo éster.

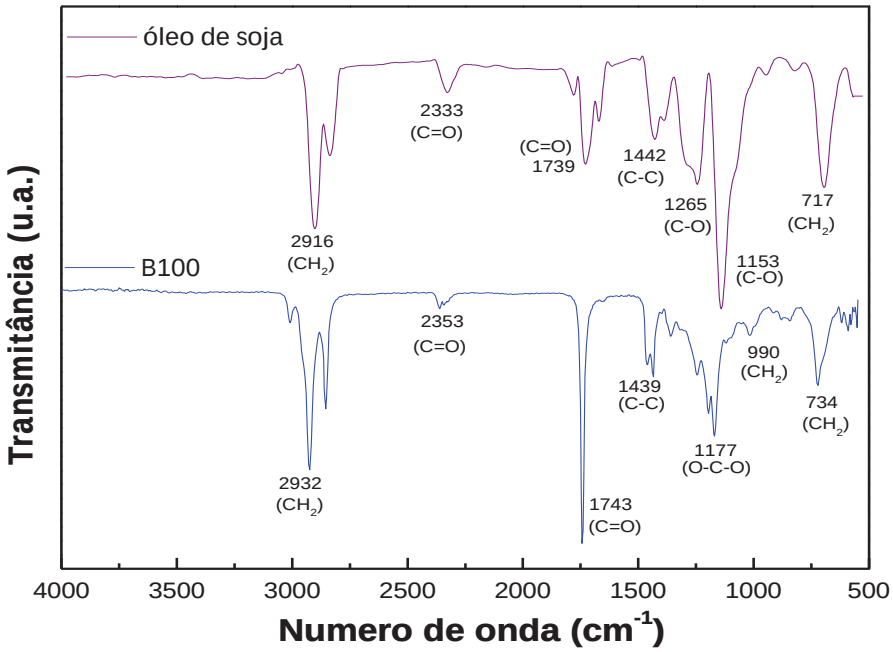


Figura 5.6. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para o biodiesel, B100 e para o óleo de soja, modo de transmitância.

As atribuições tentativas das bandas vibracionais referentes à região entre 4000 e 500 cm^{-1} para o biodiesel B100 estão listadas na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2. Bandas vibracionais do biodiesel B100 e suas atribuições tentativas**.**

Biodiesel	
Banda de Absorção (cm^{-1})	**Atribuição**
734	$\delta(-(CH_2)_n-)$
1177	υ(C-O)
1439	υ(C-C)
1743	υ(C=O)
2932	$\upsilon(-CH_2-)$

De acordo com a Figura 5.6, o espectro no infravermelho do biodiesel é similar aos espectros apresentados na Fig. 5.5 e também estão de acordo com os espectros dos óleos de soja. As bandas de transmissão ao redor de 2932 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento axial assimétrica do grupo metileno (CH_2). Na região de 1743 cm^{-1} observa-se uma banda mais intensa, a qual é atribuída á vibração de estiramento da carbonila (C=O) característica dos ésteres, a qual é livre de interferências em sua posição [56,80]. A banda em 1439 cm^{-1} é atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno (CH_2).

Na região de 1177 cm^{-1} é detectada a banda característica de (C-O) referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres. A banda com fraca intensidade na região 734 cm^{-1} é atribuída à deformação angular assimétrica no plano (CH_2) característico de cadeias longas dos hidrocarbonetos $(CH_2)_n$ [56].

De acordo com a Tabela 5.1 e Tabela 5.2, o estiramento da ligação C=O ocorre ao redor de 1740 cm^{-1} em óleos deslocando-se para 1743 cm^{-1} em biodiesel, o mesmo ocorre para o estiramento da ligação C-O, o qual ocorre ao redor de 1160 cm^{-1} para óleos deslocando-se para 1177 cm^{-1} no biodiesel.

5.2.1.3 Espectro no Infravermelho do Diesel

O diesel é um combustível fóssil constituído de compostos parafínicos, cicloparafínicos, aromáticos e outros em pequena quantidade, contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia, sendo o biodiesel adicionado ao diesel de forma a diminuir a emissão de poluentes. Os espectros vibracionais na região do infravermelho do diesel, diesel comercial B5 (já aditivado com 5% de biodiesel) e do biodiesel são mostrados na Figura 5.7.

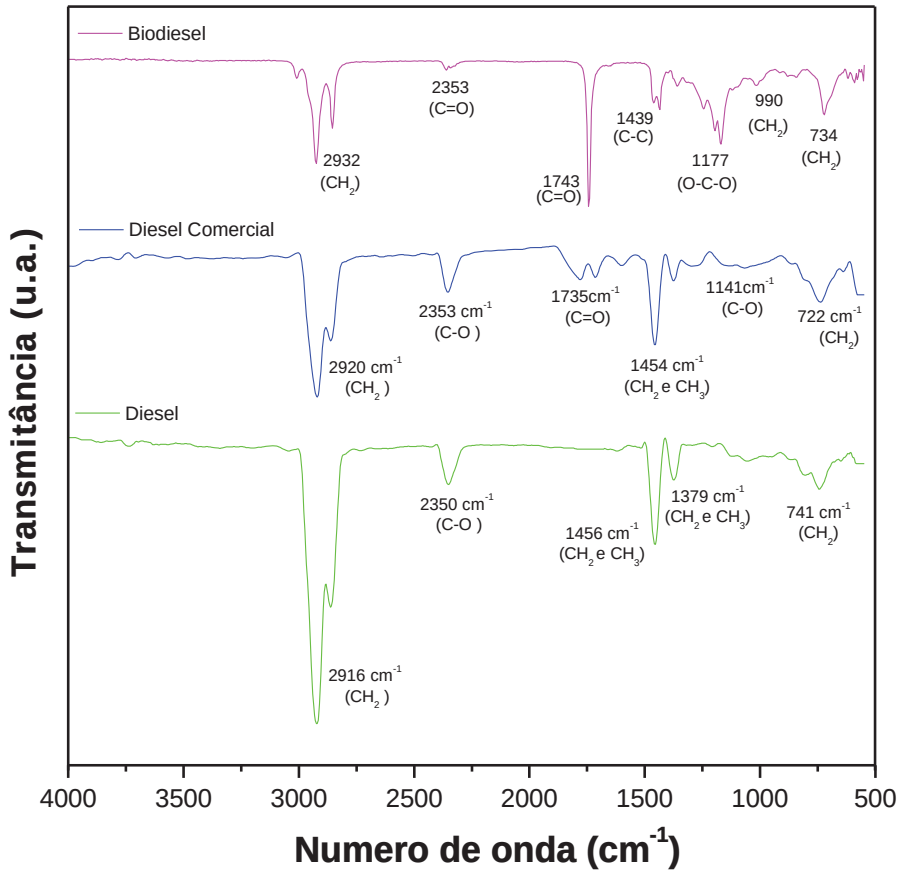


Figura 5.7. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para o diesel, diesel comercial (aditivado com 5% de biodiesel) e biodiesel, modo de transmitância.

Identifica-se as bandas características do diesel em 741 cm^{-1} υ(C-H), 1456 cm^{-1} υ(C-H), e 2916 cm^{-1} υ(C-H), ver Tabela 2.6 e Anexo C.

As atribuições tentativas das bandas vibracionais referentes à região entre 4000 e 500 cm^{-1} para o diesel puro e comercial são listados na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3. Bandas vibracionais do diesel e diesel comercial e suas atribuições tentativas.

Diesel **Banda de Absorção (cm^{-1})**	**Diesel Comercial** **Banda de Absorção (cm^{-1})**	**Atribuição**
741	722	δ(C-H)
----	1141	υ(C-O)
1379	1350	δ (CH_2 e CH_3)
1456	1470	δ (CH_2 e CH_3)
----	1735	υ(C=O)
2350	2353	υ(C-O)
2916	2920	υ(H-C-H)

A Figura 5.8 mostra o espectro no infravermelho padrão do nonano, um hidrocarboneto alifático, de fórmula molecular C_9H_{20}, presente na composição do óleo diesel [81]. Espectro obtido no ***Spectral Database for Organic Compounds SDBS*** [79]79**.**

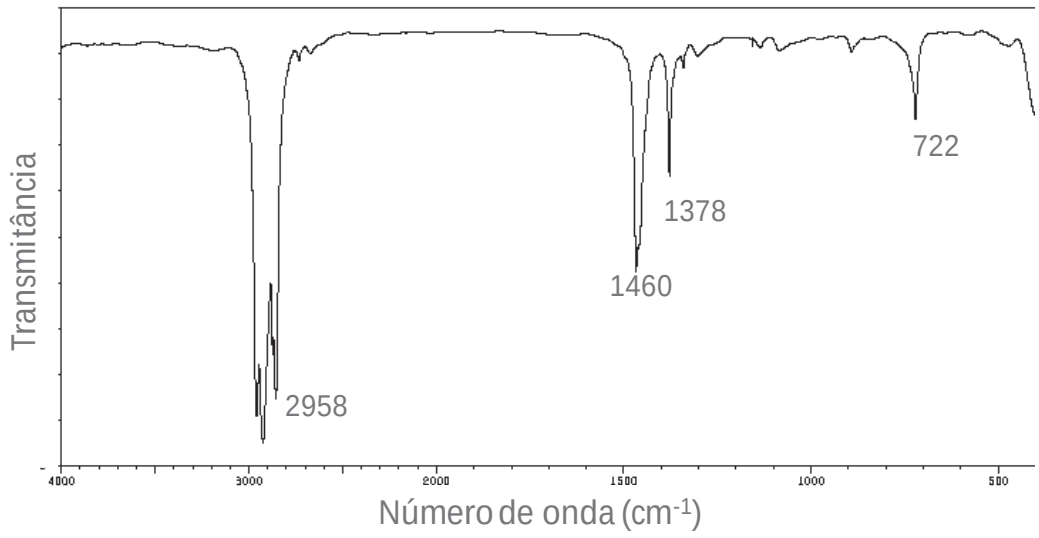


Figura 5.8. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do nonano, de fórmula molecular C_9H_{20}, obtido no ***Spectral Database for Organic Compounds SDBS***[79], modo transmitância

De acordo com os espectros mostrados na Figuras 5.7, pode-se verificar que as bandas vibracionais características do diesel estão de acordo com o padrão mostrado na Figura 5.8. As bandas vibracionais são menos intensas e difusas no diesel comercial.

Ao redor de 741 cm^{-1} estão presentes as bandas referentes à deformação angular assimétrica no plano, características de cadeias longas de hidrocarbonetos $(CH_2)_n$, em 1379 cm^{-1} são as deformações angulares simétricas e assimétricas fora do plano do grupo metileno (CH_2), em 1456 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular simétrica no plano dos alcanos (CH_2 e CH_3), ao redor de 2350 cm^{-1} a deformação axial da ligação C-C, e ao redor de 2916 cm^{-1} a deformação axial assimétrica da ligação C-H dos alcanos [56].

O diesel comercial tem um pico em 1141 cm^{-1} e outro em 1735 cm^{-1} referente à presença do grupo éster, devido ao diesel comercial utilizado já ser aditivado com 5% biodiesel. Os demais espectros padrões de componentes característicos do diesel estão no Anexo C.

5.2.2 Espectro no Infravermelho das Blendas Biodiesel/Diesel

O estudo da influência do teor [86] de biodiesel nos espectros FTIR para algumas blendas de biodiesel/diesel são mostrados na Figura 5.9. As interações moleculares justificam a dificuldade de implantação de métodos quantitativos na análise das blendas.

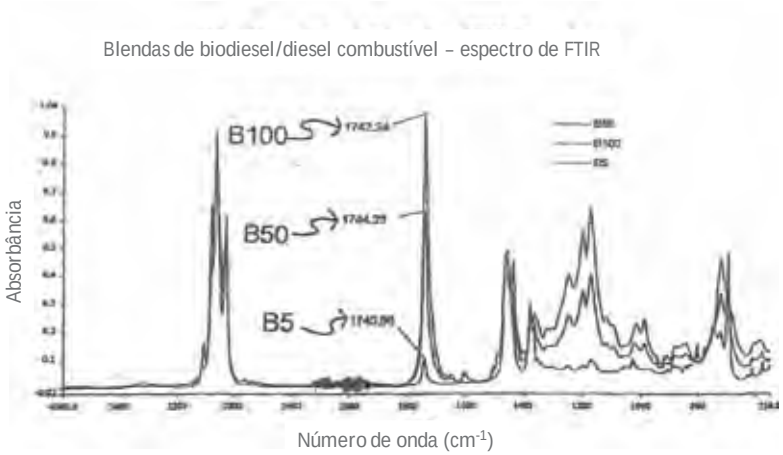


Figura 5.9. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de absorbância, para diferentes teores de biodiesel, adaptado de [86].

Para as mesmas blendas, os espectros obtidos neste trabalho são mostrados na Figura 5.10.

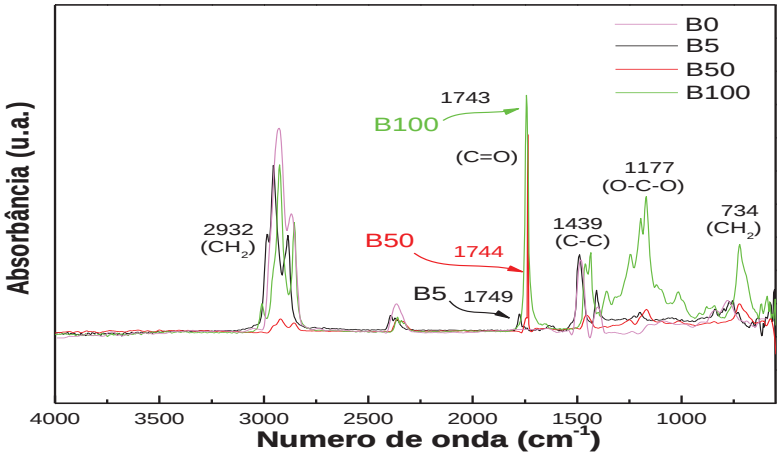


Figura 5.10. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para as blendas de biodiesel/diesel B5, B50 e para o biodiesel B100, materiais deste trabalho, modo de absorbância.

Os espectros mostrados na Fig. 5.10 estão de acordo com aqueles discutidos anteriormente. A evolução da banda em 1742 cm^{-1}, características da ligação C=O, mostra que a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho é sensível a uma variação do teor de biodiesel nas amostras [86]. Esse deslocamento em geral é desprezado.

Os espectros vibracionais das blendas de biodiesel/diesel são mostrados nas Figuras 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16. Observa-se um aumento na intensidade do pico referente à presença de grupos ésteres, ligação C=O centrada ao redor de 1735 cm^{-1} com o aumento do teor de biodiesel.

As atribuições tentativas das bandas de absorção referentes à região entre 4000 e 500 cm^{-1} para as blendas B6 a B95 estão listadas na Tabela 5.4.

Tabela 5. 4. Bandas vibracionais características das blendas e suas atribuições tentativas**.**

Blendas	
Banda de transmissão (cm^{-1})	**Atribuição**
734-709	$\upsilon(-(CH_2)_n-)$
1183-1156	$\upsilon(O-C-C)$
1465-1439	$\upsilon(C-H)$
1758-1730	$\upsilon(C=O)$
2932-2915	$\upsilon(CH_3)$
3389	$\upsilon(O-H)$
3434-3421	$\upsilon(O-H)$

De acordo com as Figuras 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16, algumas bandas vibracionais podem sofrer mudanças em sua posição em função da mistura, como visto na Tabela 5.4.

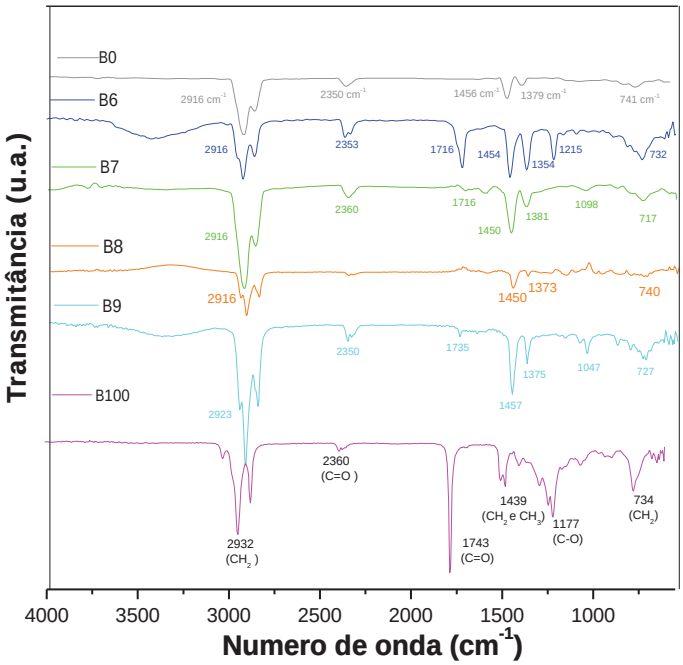


Figura 5.11. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B6, B7, B8, B9 e B100.

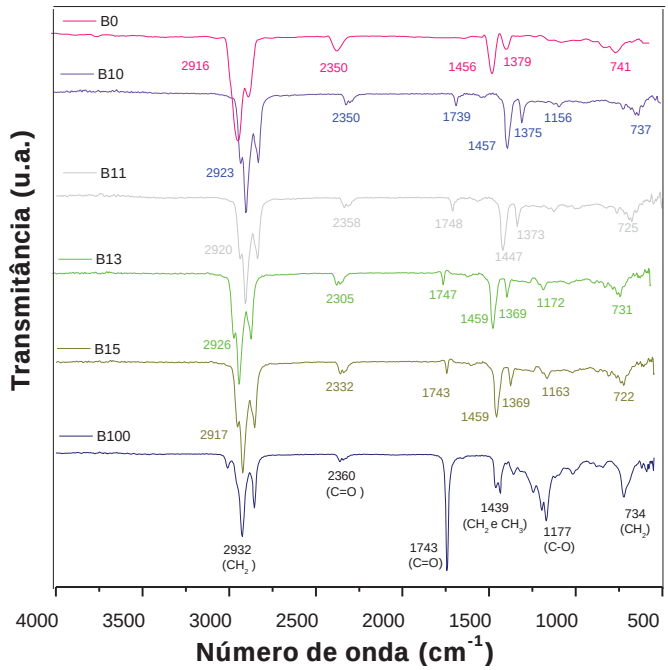


Figura 5.12. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B10, B11, B13, B15 e B100.

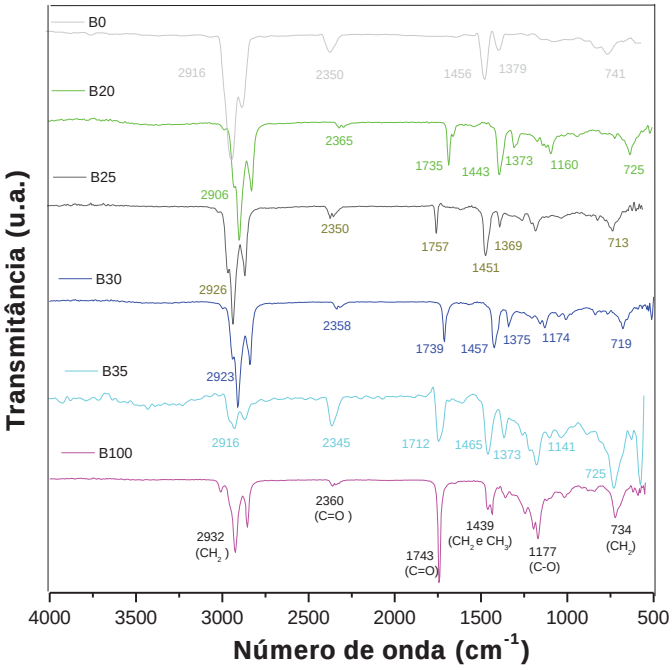


Figura 5.13. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B20, B25, B30, B35 e B100.

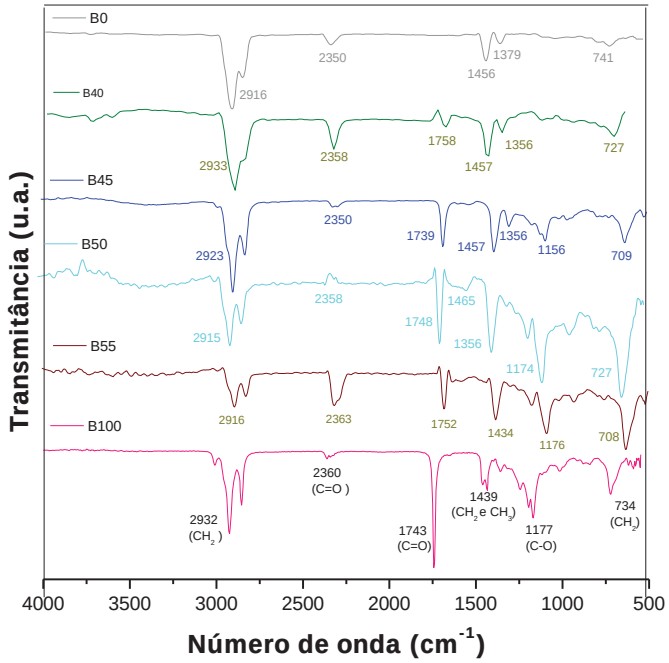


Figura 5.14. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B40, B45, B50, B55 e B100**.**

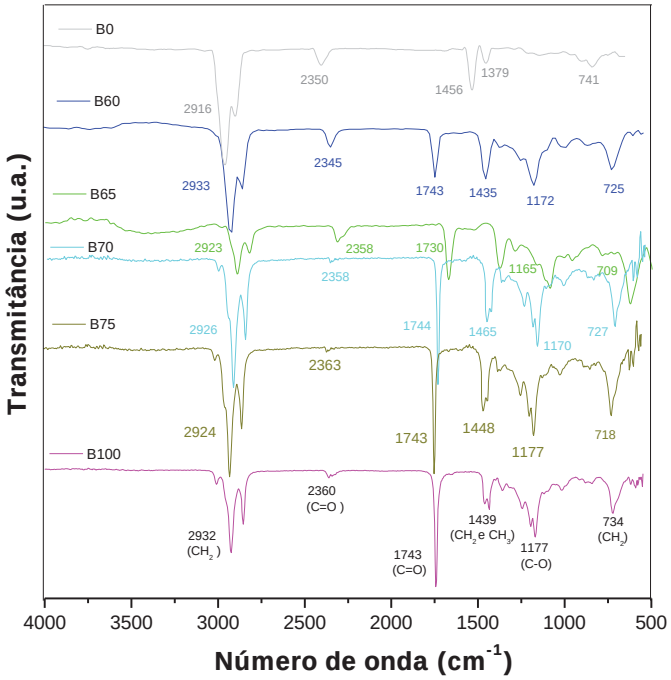


Figura 5.15. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B60, B65, B70, B75 e B100.

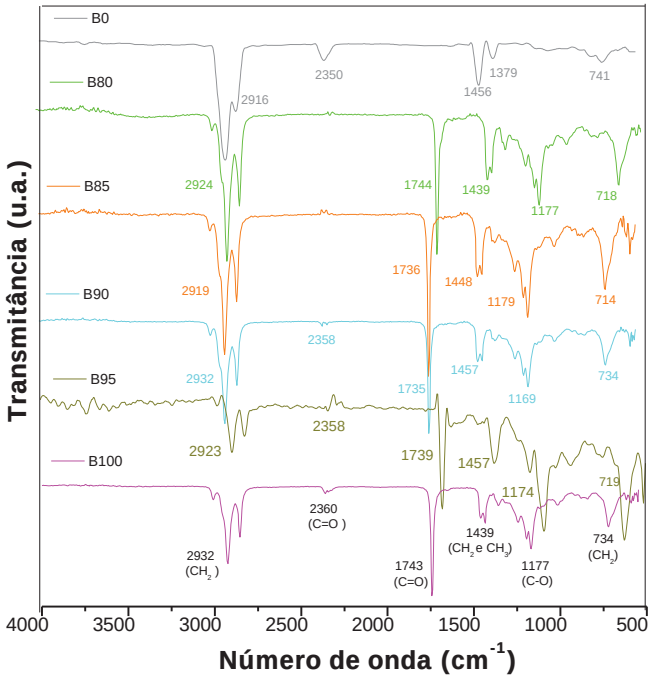


Figura 5.16. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho, modo de transmitância, entre 4000 a 500 cm^{-1}, para as blendas de biodiesel/diesel nas frações B0, B80, B85, B90, B95 e B100**.**

A Tabela 5.5 lista a área de pico associada à banda posicionada ao redor de 1745 cm^{-1} atribuída à ligação υ(C=O) características dos grupos ésteres, presentes no biodiesel. A área do pico “transporta” informações sobre eventuais interações

Tabela 5.5. Área associada ao pico com intensidade em 1745 cm^{-1} atribuída à ligação C=O característico do grupo éster, presente no biodiesel**.**

Blendas %	X_{Bio}*	Área do pico da ligação C=O (cm^{-2})
B0	0	0
B5	5	1,7 x10^3
B6	6	1,1x10^3
B7	7	9,3 x10^3
B8	8	8,9 x10^3
B9	9	3,8 x10^3
B10	10	7,6 x10^3
B11	11	6,8 x10^3
B13	13	5,3 x10^3
B15	15	5,3 x10^3
B20	20	4,5 x10^3
B25	25	9,8 x10^3
B30	30	9,8 x10^3
B35	35	8,7 x10^3
B40	40	1,0 x10^4
B45	45	8,3 x10^3
B50	50	1,0 x10^4
B55	55	6,8 x10^3
B60	60	6,1 x10^3
B65	65	9,1 x10^3
B70	70	1,0 x10^4
B75	75	1,1 x10^4
B80	80	8,5 x10^3
B85	85	9,3 x10^3
B90	90	8,5 x10^3
B95	95	8,0 x10^3
B100	100	1,1 x10^4

*X_{Bio}: fração de biodiesel

A evolução da área associada ao pico com intensidade em 1745 cm^{-1} atribuída à ligação C=O, listados na Tabela 5.5, pode ser analisada de acordo com a equação 5.2:

$$DA = \frac{A_1^{\,i} - A_1^{\,i-1}}{A_1^{\,i}} \qquad (5.\ 2)$$

onde A_1 é a área dos picos de transmissão escolhidos para análise do deslocamento e i a fração de biodiesel. Assim se i=6, $n_1^{6-1} = n_1^{5}$, logo está associada à blenda B5.

O parâmetro DA permite a análise da magnitude de distorção relativa da banda centrada em 1745 cm^{-1} atribuída ao estiramento ν(C=O).

A Figura 5.17 mostra a evolução do parâmetro deslocamento relativo da área de pico de transmissão associada à banda centrada em 1745 cm^{-1} atribuída ao estiramento υ(C=O) característico dos grupos ésteres, presentes no biodiesel.

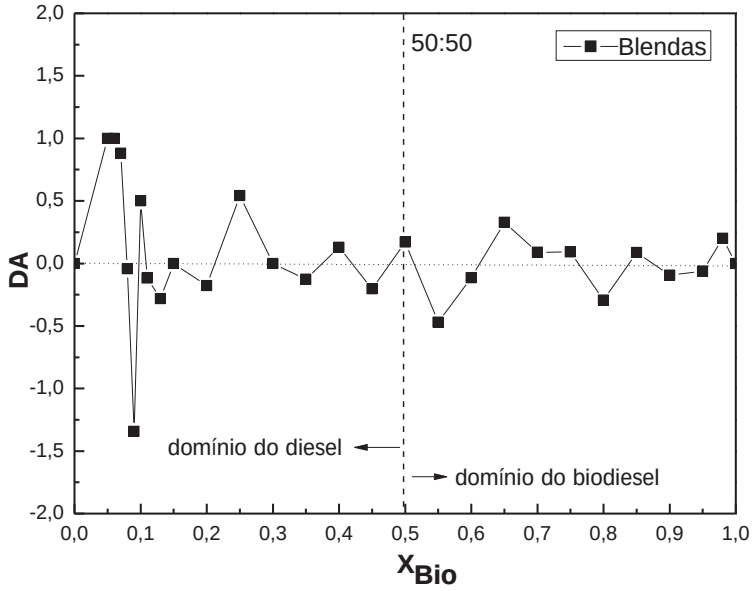


Figura 5.17. Deslocamento relativo da área do pico de transmissão vibracional associada ao estiramento υ(C=O) posicionado em 1745 cm^{-1} em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Tabela 5.5 e com a Fig. 5.17, a variação do deslocamento relativo da área de pico de transmissão centrado em 1745 cm^{-1} indica a existência de uma variação na concentração interna dos grupos funcionais no sistema [55]. As características da evolução de DA indicam propriedades de excesso, de acordo com o item 5.1.

No intervalo analisado o deslocamento máximo absoluto encontrado foi 1, e o mínimo absoluto -1,3, a variação máxima (diferença entre o máximo e o mínimo absoluto) encontrada foi de 2,3. O máximos relativos encontrados foram para as frações de X_{Bio} 0,25 e 0,65 e os mínimos relativos para as frações de X_{Bio} 0,55 e 0,8. As interações moleculares alteram a distribuição de cargas na molécula alterando as vibrações junto ao grupo radical.

5.2.3 Análise das Interações Moleculares por FTIR

O deslocamento relativo dos modos vibracionais observados na região do infravermelho para as diferentes blendas pode ser utilizado para monitorar interações moleculares. Algumas bandas denominadas de invariantes têm sido utilizadas para análise quantitativa em misturas de biodiesel/diesel [86], isto significa que algumas bandas mudam de posição no espectro em função da composição da blenda. Esta condição tem sido pouco estudada a despeito de sua relevância técnico/científica uma vez que tais mudanças significam que interações moleculares estão em andamento.

5.2.3.1 Análise das Interações Moleculares por FTIR: Biodiesel

As ligações características de cada material podem ser investigadas em função da fração de biodiesel nas amostras. As bandas posicionadas em 1177 cm^{-1} (C-O) e 1743 cm^{-1} (C=O) são características da composição do biodiesel. O monitoramento do deslocamento destas bandas pode fornecer informações relevantes para o entendimento da dinâmica de interação entre as moléculas.

O deslocamento dos picos de transmissão pode ser analisado de acordo com a equação 5.3:

$$DP = \frac{\bar{\nu}_1^{\,i} - \bar{\nu}_1^{\,i-1}}{\bar{\nu}_1^{\,i}} \qquad (5.\ 3)$$

onde $\bar{\nu}_1$ é o número de onda das ligações escolhidas para análise do deslocamento e *i* a fração de biodiesel. Assim se *i*=6, $n_1^{6-1} = n_1^{5}$, logo está associada à blenda B5. A equação 5.3 foi aplicada para as bandas posicionadas em 1177 (C-O) e 1743 (C=O) cm^{-1}.

Das relações acima, os valores esperados são: nulo, DP >0 e DP <0. Para DP=0 tem-se que não há deslocamento dos picos de transmissão, para DP>0 o deslocamento dos picos de transmissão ocorre para o lado mais energético do espectro e para DP<0 o pico de transmissão se desloca para o lado menos energético do espectro, como mostra a Figura 5.18.

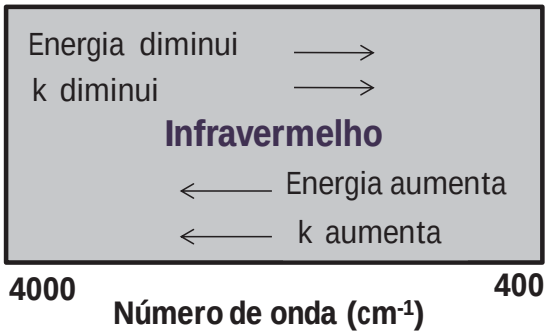


Figura 5.18. Representação da variação de energia e da constante de força, k, em função da variação do número de onda nas análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho**.**

A Figura 5.19 mostra a evolução do parâmetro deslocamento do pico de transmissão, DP, nas posições de 1177 (C-O) e 1743 (C=O) cm^{-1}, para as blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. Tais bandas pertencem ao biodiesel de acordo com a Fig. 5.5 e Tab. 5.2.

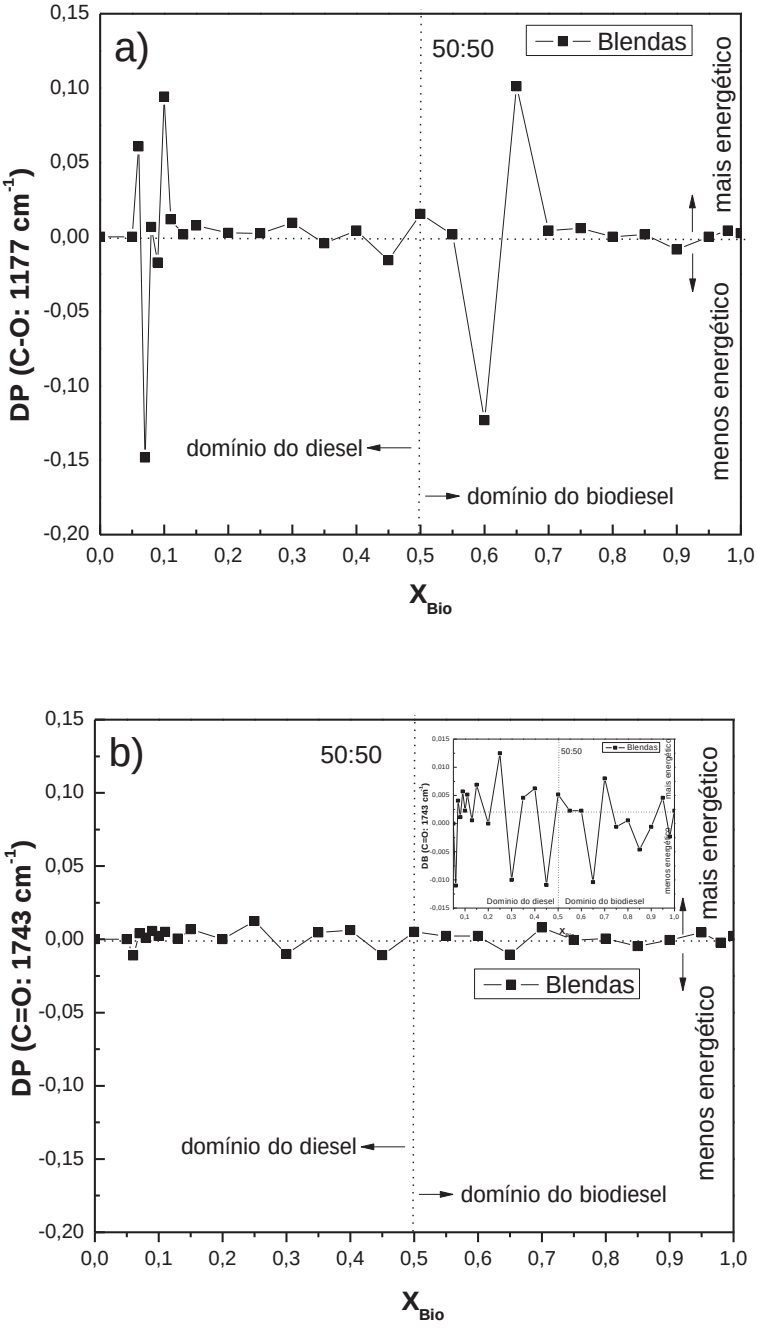


Figura 5.19. Deslocamento dos picos de transmissão característicos do biodiesel no número de onda a) 1177 cm^{-1} (C-O) e b) 1743 cm^{-1} (C=O) em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com as Figuras 5.19a e 5.19b, há uma variação do deslocamento dos picos de transmissão para as bandas características do biodiesel com o aumento da fração de biodiesel nas amostras. Desvios do parâmetro DP>0 foram encontrados para 63% das blendas analisadas, mostrando que a posição da banda desloca-se para o lado mais energético do espectro, 26% das blendas analisadas deslocam-se para o lado menos energético do espectro, DP<0 (negativo), e para os demais 11% DP=0 (não há deslocamento). As duas bandas analisadas compõem as bandas características do grupo éster.

Os picos de transmissão também podem ser monitorados através da constante de força da ligação. A constante de força de cada ligação pode ser calculada de acordo com a equação: $\bar{\nu} = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ mostrada na seção 4.2.1.1, onde, ($\bar{\nu}$) é o número de onda (cm^{-1}), c a velocidade da luz (cm/s), *k* a constante de força da ligação (dyn/cm) e M_1 e M_2 são as massas (g) dos átomos 1 e 2, respectivamente. A Figura 5.20 mostra a variação da constante de força para as ligações posicionadas em 1177 cm^{-1} (ligação C-O) e 1743 cm^{-1} (ligação C=O) mostradas na Fig. 5.19. Devido à grande variação de valores para X_{Bio} igual a 0 e 100%, as variações de k são pouco definidas. Nos gráficos internos, com as escalas modificadas, para os valores de k identificam-se variações dos valores de k_{C-O} e $k_{C=O}$ em função de $X_{Bio.}$

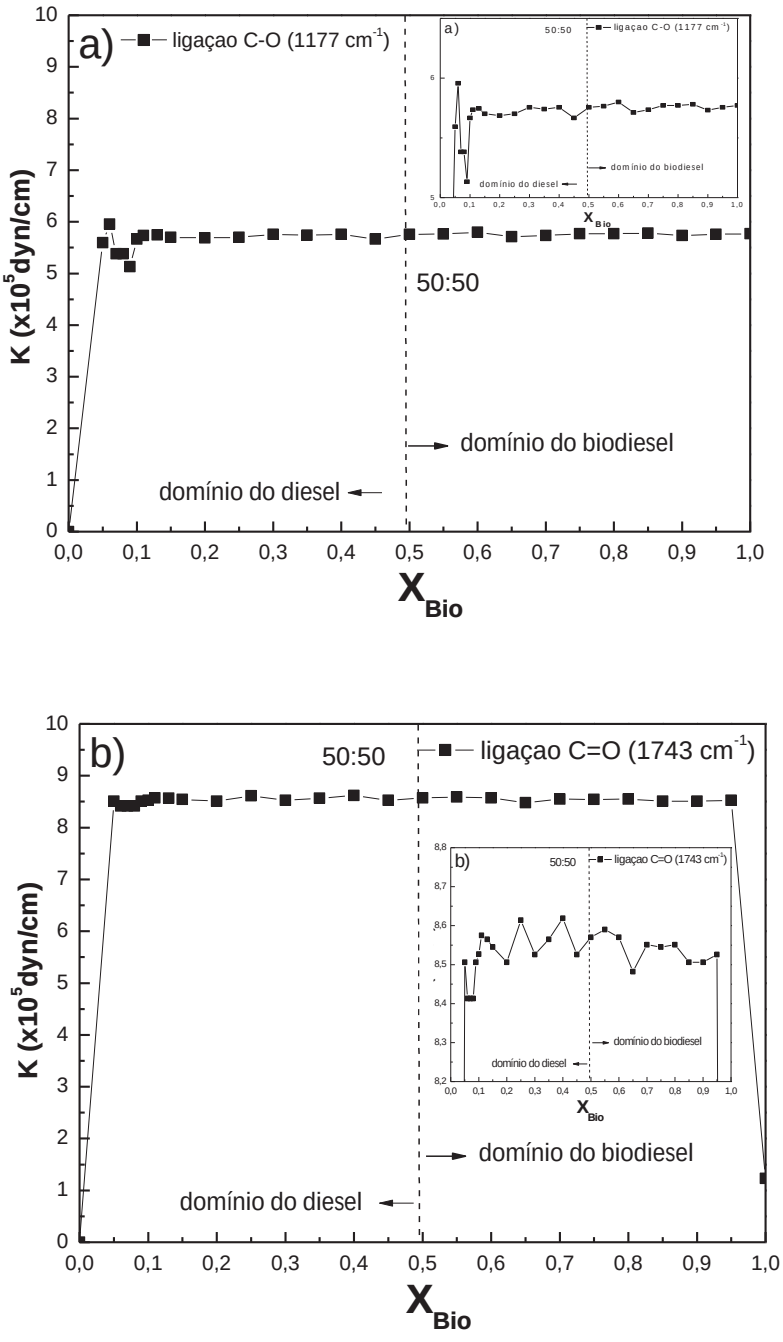


Figura 5.20. Constante de força, k (dyn/cm), para as ligações a) C-O em 1177 (cm^{-1}) e b) C=O em 1743 (cm^{-1}) em função da fração de biodiesel, $X_{Bio.}$

De acordo com a Figura 5.20a, no intervalo analisado o deslocamento máximo absoluto da constante de força encontrado foi $6x10^5$ dyn/cm, e o mínimo absoluto $5x10^5$ dyn/cm, a variação máxima (diferença entre o máximo e o mínimo absoluto) encontrada foi de $1x10^5$ dyn/cm. O máximos relativos encontrados foram para as frações de X_{Bio} 0,05 e os mínimos relativos para as frações de X_{Bio} 0,08 e 0,65.

As medidas no infravermelho permitem a avaliação de constantes de força para vários tipos de ligações químicas. Em geral, observa-se que k é aproximadamente igual a $5x10^5$ dyn/cm para a maioria das ligações simples e aproximadamente duas a três vezes esse valor para as ligações duplas e triplas [56,82]

De acordo com as Figuras 5.20a, a constante de força para a ligação C-O centrada próximo ao número de onda 1177 cm^{-1}, varia com a fração de biodiesel nas amostras, pois pode estar ocorrendo alongamento ou encurtamento das moléculas de diesel na presença das moléculas de biodiesel, o que reflete na constante de força. As Figuras 5.21 e 5.22 mostram a representação das possíveis variações que podem estar ocorrendo com a constante de força para o biodiesel na presença das moléculas de diesel.

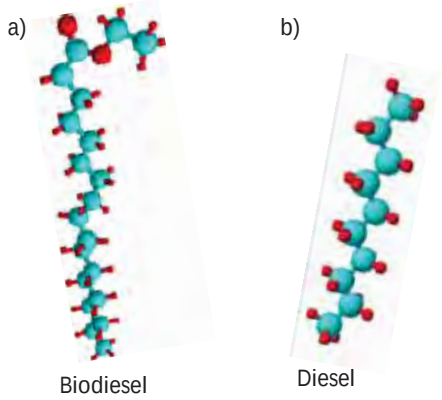


Figura 5.21. Representação das moléculas presentes nas blendas, em a) molécula de biodiesel e b) molécula de diesel.

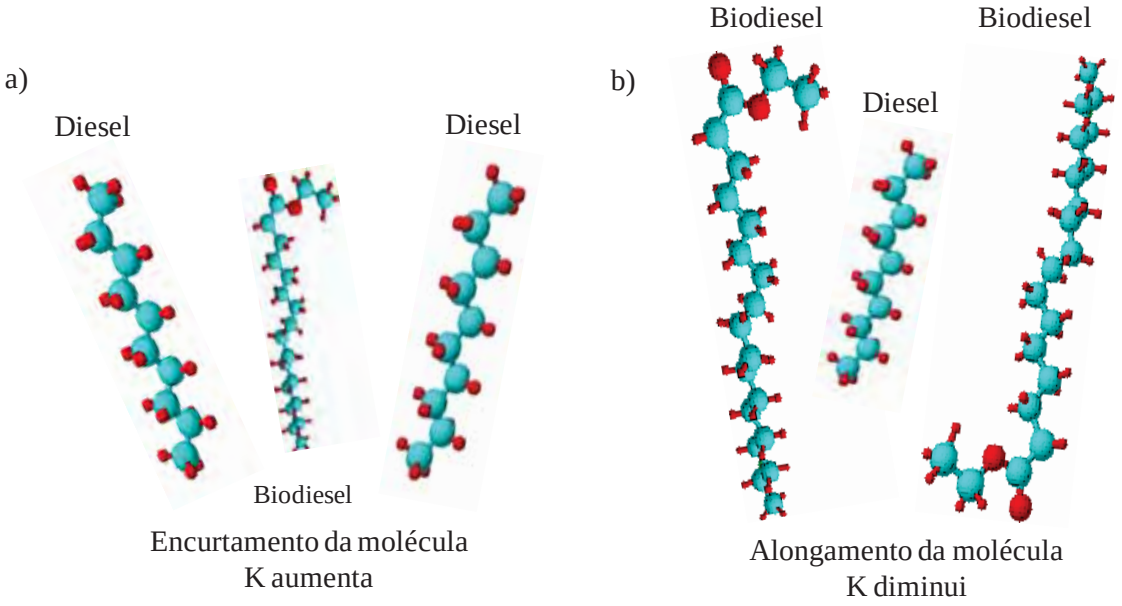


Figura 5.22. Representação da variação da constante de força, k, para as blendas de biodiesel/diesel, em a) região onde predomina um maior teor de diesel, as moléculas de biodiesel estarão "cercadas" pelas moléculas de diesel, o que causa um encurtamento da molécula, em b) região onde predomina um maior teor de biodiesel, as moléculas de biodiesel podem sofrer um alongamento na presença de pequenas frações de diesel.

De acordo com a Figura 5.22a, a região onde predomina uma maior fração de diesel, as moléculas de biodiesel estarão cercadas pelas moléculas de diesel, o que causa um encurtamento da molécula, o que reflete em um aumento na constante de força. Entretanto deve-se considerar a existência e moléculas de diesel em torno do "cluster". Na região onde predomina um maior teor de biodiesel, Fig. 5.22b, as moléculas de biodiesel podem sofrer um alongamento na presença de pequenas frações de diesel, o que causa uma diminuição na constante de força. Similar à Fig. 5.22b, moléculas de biodiesel cercam o "cluster" podendo modular o nível de distorção da molécula de diesel.

5.2.3.2 Análise das Interações Moleculares por FTIR: Diesel

As interações moleculares do diesel podem ser analisadas através do deslocamento ou deslocamento relativo dos picos de transmissão. As bandas posicionadas em 730 cm^{-1} (C-H), 1467 cm^{-1} (C-C) e em 2932 cm^{-1} (C-H) são características da composição do diesel. O monitoramento do deslocamento destas bandas pode fornecer informações relevantes para o entendimento da dinâmica de interação entre as moléculas.

As Figuras 5.23 e 5.24 mostram a evolução do parâmetro deslocamento do pico de transmissão para as ligações C-H (em 722 cm^{-1}), C-C (em 1467 cm^{-1}) e C-H (em 2932 cm^{-1}) em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. Tais bandas pertencem ao diesel de acordo com a Fig. 5.6 e Tab. 5.3. O deslocamento desses picos de transmissão foi calculado de acordo com a eq. 5.3.

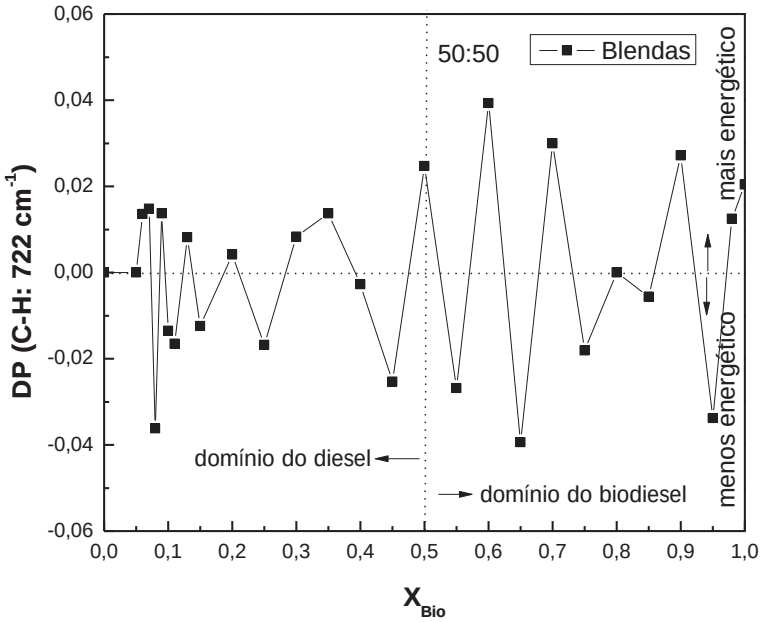


Figura 5.23. Deslocamento dos picos de transmissão característicos do diesel no número de onda de 722 cm^{-1}, ligação C-H, em função da fração de biodiesel, X_{Bio}

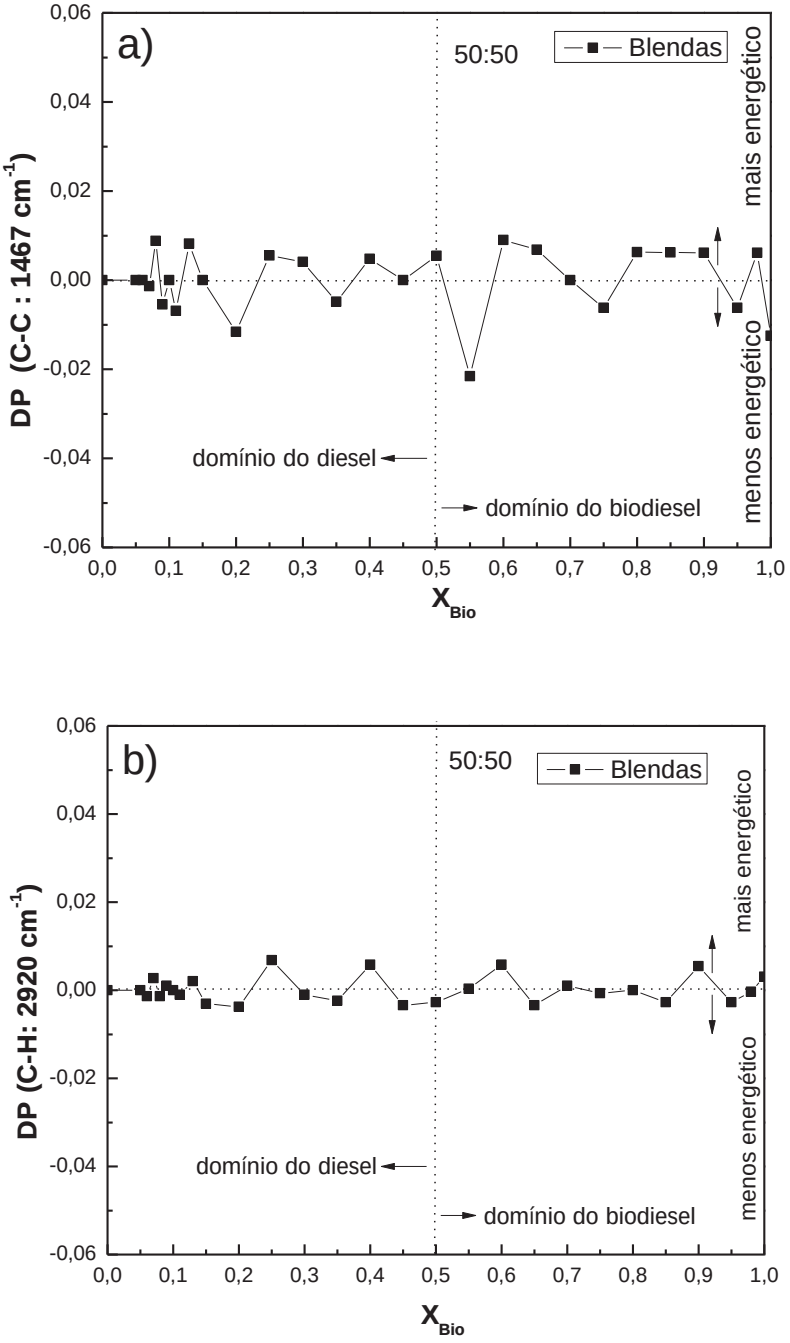


Figura 5.24. Deslocamento dos picos de transmissão característicos do diesel no número de onda a) 1467 cm^{-1} (C-C) e b) 2920 cm^{-1} (C-H) em função da fração de biodiesel, X_{Bio}

De acordo com as Figuras 5.23 e 5.24, no intervalo analisado o deslocamento máximo absoluto das posições dos picos de transmissão foi de 0,04, e o mínimo absoluto –0,04, sendo que a variação máxima (diferença entre o máximo e o mínimo absoluto) encontrada foi de 0,08. Os máximos relativos encontrados foram para as frações de X_{Bio} 0,50, 0,70 e 0,90 e os mínimos relativos para as frações de X_{Bio} 0,09 e 0,65. Há uma variação do deslocamento dos picos de transmissão para as bandas características do diesel com o aumento da fração de biodiesel nas amostras. Desvios do parâmetro DP>0 foram encontrados para 48% das blendas analisadas, mostrando que a posição da banda desloca-se para o lado mais energético do espectro, 44% das blendas analisadas deslocam-se para o lado menos energético do espectro, DP<0 (negativo), e para os demais, 8%, DP=0 (não há deslocamento). As bandas analisadas são relativas às bandas características dos hidrocarbonetos presentes no diesel.

Os deslocamentos que ocorrem nos picos de transmissão característicos do diesel têm comportamento aleatório em toda a faixa analisada, embora as posições das frequências de deformação axial e angular de C-H dos grupos metila e metileno permaneçam aproximadamente constantes nos hidrocarbonetos, a ligação de CH_3 ou CH_2 com heteroátomos ou com um grupo carbonila podem levar a um deslocamento apreciável das bandas de C-H [56].

A constante de força para as ligações características do diesel foram calculadas e as Figuras 5.25 e 5.26 mostram a variação da constante de força para as ligações C-H (em 722 cm^{-1}), C-C (em 1467 cm^{-1}) e H-C-H (em 2932 cm^{-1}).

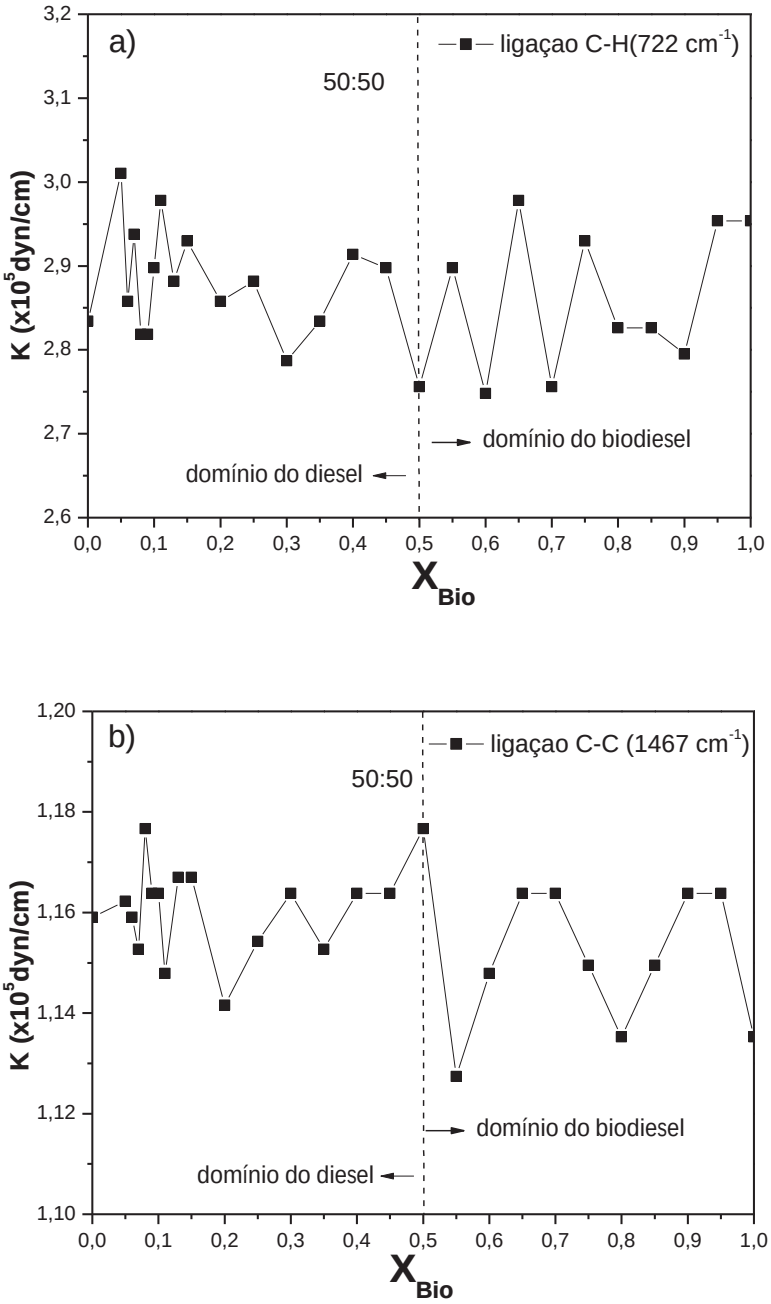


Figura 5.25. Constante de força, k (dyn/cm), para as ligações a) C-H em 722 (cm^{-1}) e b) C-C em 1467 (cm^{-1}) em função da fração de biodiesel, $X_{Bio.}$

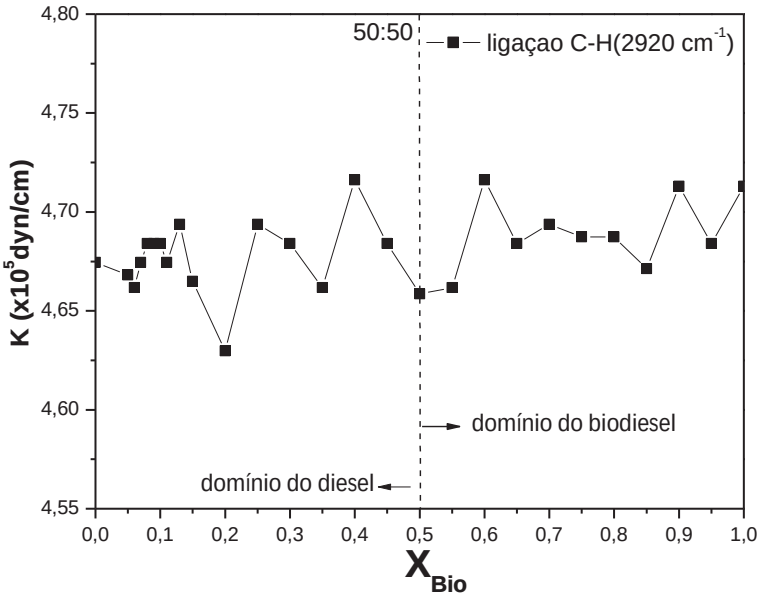


Figura 5.26. Constante de força, k (dyn/cm), para a ligação C-H em 2920 (cm^{-1}) em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com as Figuras 5.25 e 5.26, no intervalo analisado o deslocamento máximo absoluto da constante de força encontrado foi $4{,}73x10^5$ dyn/cm (Fig. 5.26), e o mínimo absoluto $1{,}13x10^5$ dyn/cm (Fig. 5.25b). O máximos relativos encontrados foram para as frações de X_{Bio} 0,05, 0,40, 0,59 e 0,60 e os mínimos relativos para as frações de X_{Bio} 0,20, 0,55 e 0,80.

5.2.3.3 Análise do Deslocamento Relativo dos Picos (DR)

Outra consideração que pode ser realizada é a análise de deslocamento relativo dos picos de transmissão na região do infravermelho para as diferentes frações de biodiesel. Neste estudo, para o cálculo do deslocamento relativo, DR, considera-se duas bandas características $\bar{\nu}_1$ e $\bar{\nu}_2$ de acordo com a equação 5.4:

$$DR = \frac{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2}{\bar{\nu}_1} \qquad (5.4)$$

onde $\bar{\nu}_1$ e $\bar{\nu}_2$ são os números de onda de duas vibrações representativas.

A Figura 5.27 mostra a análise do deslocamento relativo (DR) picos na região do infravermelho para as diferentes frações de biodiesel no número de onda de 1175 e 700 cm^{-1} referentes às ligações υ(C-O) e υ(C-H). A banda localizada no número de onda próximo a 1175 cm^{-1} refere-se a uma banda característica do biodiesel, de acordo com a Fig. 5.5 e Tab. 5.2, e a banda localizada em 700 cm^{-1} é característica do diesel, de acordo com a Fig. 5.6 e Tab. 5.3.

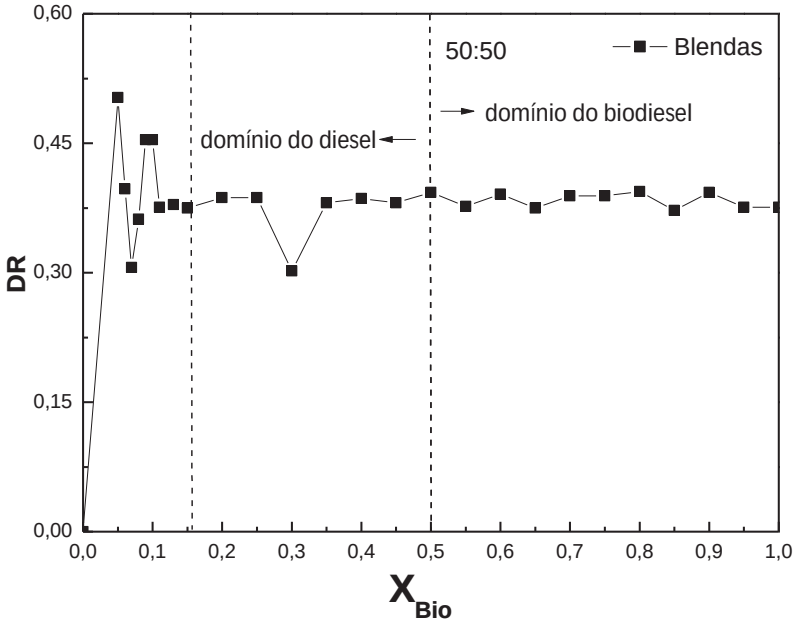


Figura 5.27. Gráfico do deslocamento relativo dos picos de transmissão referente às ligações υ(C-O) e υ(C-H) para as blendas biodiesel/diesel no número de onda de 1175 ($\bar{\nu}_1$) e 700 cm^{-1}($\bar{\nu}_2$), respectivamente, em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Fig. 5.27 os maiores deslocamentos relativos ocorrem em baixas frações de biodiesel. Pode-se observar dois pontos mínimos em X_{Bio}=0,07 e X_{Bio}= 0,35 e um ponto de máximo em X_{Bio}= 0,11. Nestes casos, as moléculas de biodiesel são a minoria sendo cercadas por moléculas de diesel. Isto resulta em rotação das moléculas do biodiesel.

A Figura 5.28 mostra análise de deslocamento relativo dos picos de transmissão para as diferentes frações de biodiesel, X_{Bio}, no número de onda de 1743 e 700 cm^{-1} referente às ligações υ(C=O) e υ(C-H) respectivamente.

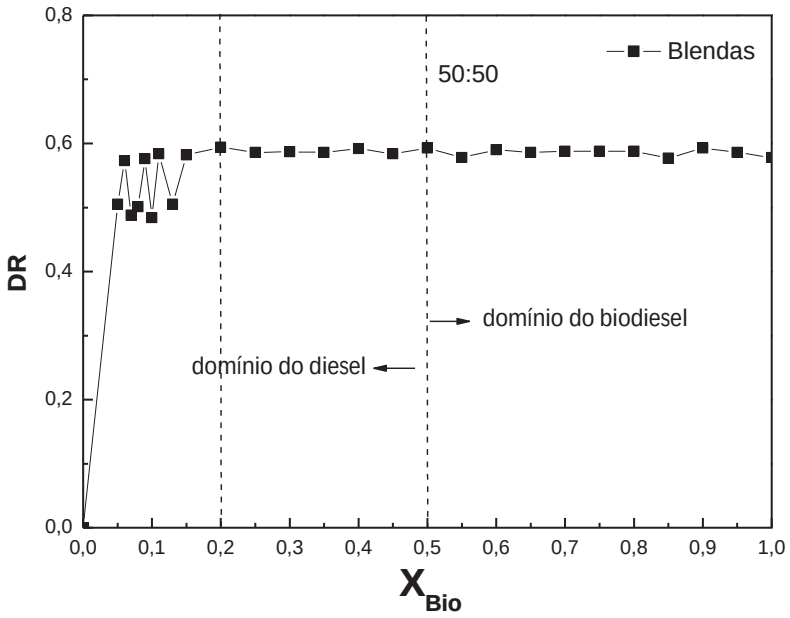


Figura 5.28. Gráfico do deslocamento relativo dos picos de transmissão para as blendas biodiesel/diesel no número de onda de 1743($\bar{\nu}_1$) e 700 cm^{-1}($\bar{\nu}_2$), referente às ligações υ(C=O) e υ(C-H) respectivamente, em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Fig. 5.28, os maiores deslocamentos relativos ocorrem em baixas frações de biodiesel, com pontos mínimos e máximos em $X_{Bio} \leq 0.20$ apresentando comportamento similar aquele discutido na Fig. 5.27. Pode-se observar dois pontos mínimos em X_{Bio}=0,08 e X_{Bio}= 0,11 e um ponto de máximo em X_{Bio}= 0,20.

5.3 Caracterização Elétrica e Dielétrica por Espectroscopia de Impedância

5.3.1 Caracterização Elétrica do Biodiesel, Diesel e Blendas

A determinação da impedância de materiais e sua variação com a frequência fornecem informações valiosas, as quais permitem a compreensão dos mecanismos que ocorrem nos materiais como a dinâmica molecular, os processos de relaxação e suas aplicações [83].

A Figura 5.29 mostra os diagramas de impedância, normalizados pelo fator geométrico, obtidos a 24°C. Os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia o ajuste teórico utilizando o programa de ajuste EQUIVCRT. O semicírculo foi modelado utilizando um circuito com resistência e capacitância associados em paralelo cujos valores são iguais a R_{Bio} = 17,5x10^9 Ω e C_{Bio} = 8,72pF e R_{Die} = 81,0x10^9 Ω e C_{Die} = 7,35pF. Observa-se um excelente ajuste entre os resultados experimentais e o ajuste teórico. A capacitância teórica encontrada para o diesel varia de 6,9 a 31 pF [84, 85], mostrando que os resultados obtidos estão de acordo com a literatura.

A Figura 5.30 mostra o diagrama de impedância das blendas contendo várias porcentagens da mistura biodiesel/diesel obtido a 24°C, com a respectiva curva de ajuste teórico. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais e a linha contínua o ajuste teórico.

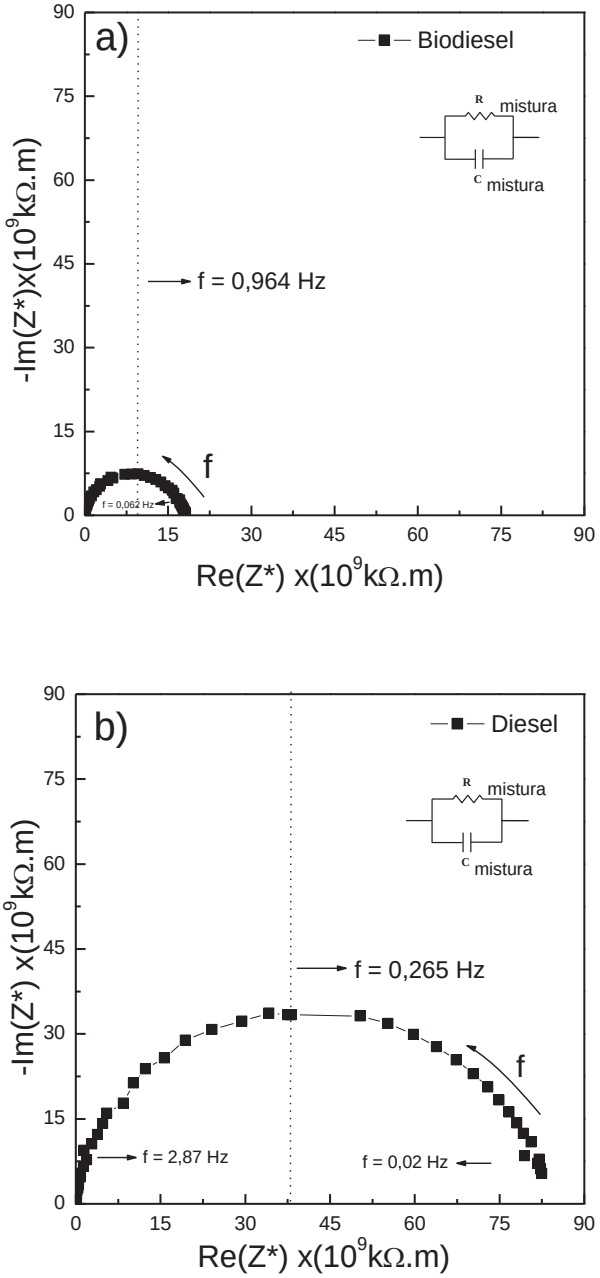


Figura 5.29. Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico (linha contínua) para (a) biodiesel e (b) diesel**.**

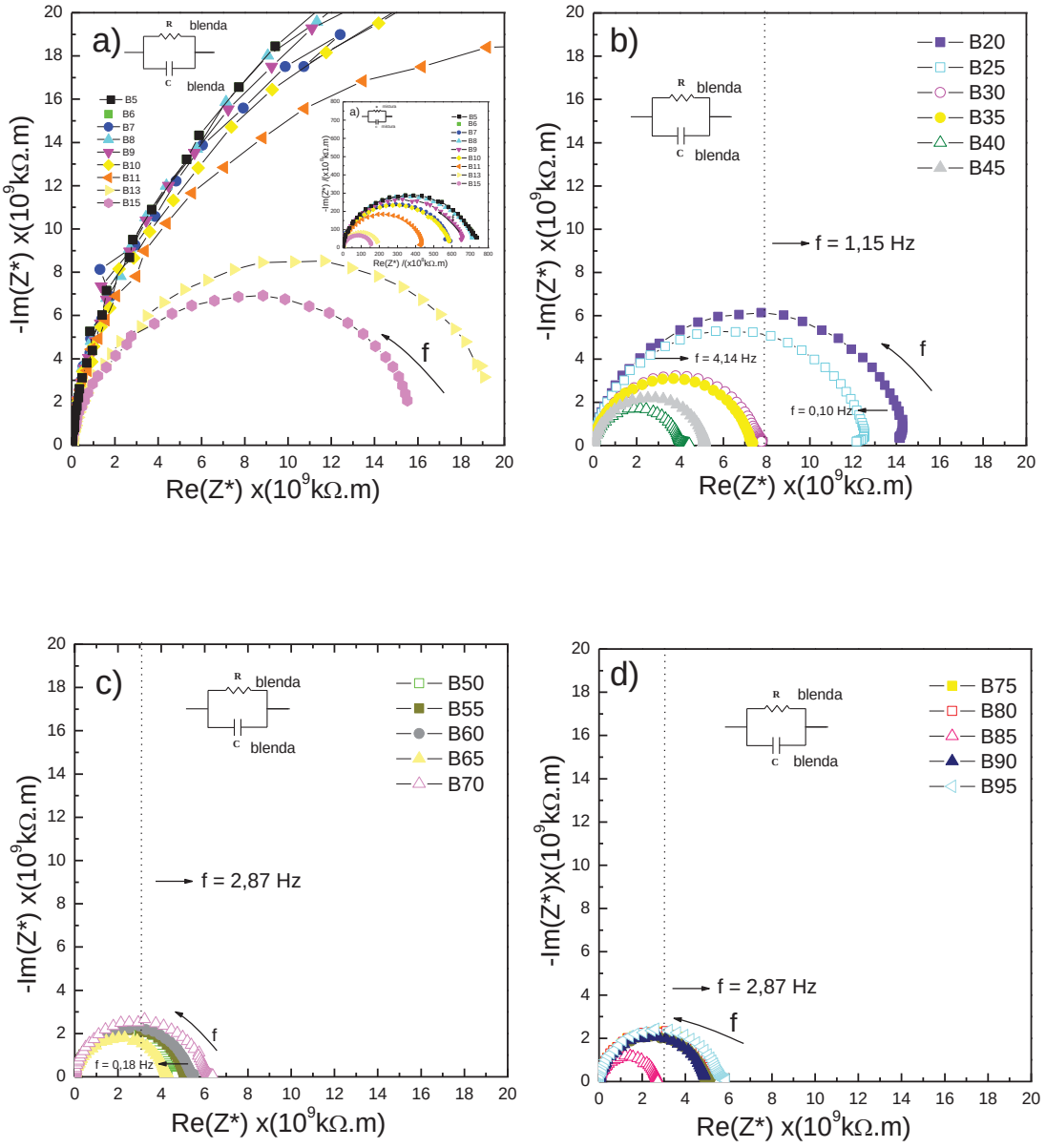


Figura 5.30. Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico (linha contínua) para as blendas biodiesel/diesel em várias porcentagens em volume em a) B5 a B15 e b) de B20 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B95**.**

De acordo com a Figura 5.30, na região de frequência analisada, os espectros de impedância mostram claramente a distinção entre as diferentes blendas pelos respectivos semicírculos obtidos. Com o aumento do teor de biodiesel adicionado verifica-se uma melhor definição dos semicírculos de impedância. Isso ocorre, pois, com o aumento da porcentagem de biodiesel nas blendas, aumenta-se a polarizabilidade devido à presença de grupos funcionais, tais como ésteres na cadeia carbônica do biodiesel, como também podem estar ocorrendo processos relacionados aos constituintes do diesel [86]. A resposta elétrica foi modelada através de um circuito elétrico equivalente tipo (RC) em paralelo. Todos os diagramas investigados exibem um comportamento tipo Debye. Os dados de impedância obtidos indicam que a polarizabilidade das blendas é modificada com o aumento ou decréscimo do teor de biodiesel [87].

A Tabela 5.6, Tabela 5.7 e Tabela 5.8 listam os valores das componentes reais e imaginárias da impedância para as blendas em diferentes frequências.

Tabela 5.6. Valores das componentes real e imaginária da impedância para a blendas em função da frequência de 10 mHz, 100 mHz e 1 Hz.

Blenda	**10 mHz**		**100 mHz**		**1 Hz**	
%	Z’	Z’’	Z’	Z’’	Z’	Z’’
B0	$3{,}19\text{x}10^{10}$	$1{,}89\ \text{x}10^{9}$	$2{,}63\ \text{x}10^{10}$	$7{,}87\ \text{x}10^{10}$	$7{,}73\ \text{x}10^{9}$	$9{,}84\ \text{x}10^{9}$
B5	$8{,}23\ \text{x}10^{10}$	$5{,}35\ \text{x}10^{9}$	$6{,}38\ \text{x}10^{10}$	$2{,}77\ \text{x}10^{10}$	$8{,}43\ \text{x}10^{9}$	$1{,}76\ \text{x}10^{10}$
B6	$7{,}37\ \text{x}10^{10}$	$5{,}59\ \text{x}10^{9}$	$5{,}44\ \text{x}10^{10}$	$2{,}51\ \text{x}10^{10}$	$7{,}73\ \text{x}10^{9}$	$1{,}65\ \text{x}10^{10}$
B7	$5{,}92\ \text{x}10^{10}$	$3{,}77\ \text{x}10^{9}$	$4{,}79\ \text{x}10^{10}$	$1{,}81\ \text{x}10^{10}$	$7{,}93\ \text{x}10^{9}$	$1{,}55\ \text{x}10^{10}$
B8	$7{,}12\ \text{x}10^{10}$	$5{,}79\ \text{x}10^{9}$	$5{,}33\ \text{x}10^{10}$	$2{,}37\ \text{x}10^{10}$	$7{,}12\ \text{x}10^{9}$	$1{,}58\ \text{x}10^{10}$
B9	$6{,}49\ \text{x}10^{10}$	$4{,}57\ \text{x}10^{9}$	$5{,}11\ \text{x}10^{10}$	$2{,}15\ \text{x}10^{10}$	$7{,}22\ \text{x}10^{9}$	$1{,}54\ \text{x}10^{10}$
B10	$5{,}82\ \text{x}10^{10}$	$3{,}79\ \text{x}10^{9}$	$4{,}69\ \text{x}10^{10}$	$1{,}69\ \text{x}10^{10}$	$7{,}37\ \text{x}10^{9}$	$1{,}47\ \text{x}10^{10}$
B11	$4{,}21\ \text{x}10^{10}$	$1{,}68\ \text{x}10^{9}$	$3{,}93\ \text{x}10^{10}$	$1{,}07\ \text{x}10^{10}$	$8{,}82\ \text{x}10^{9}$	$1{,}41\ \text{x}10^{10}$
B13	$1{,}33\ \text{x}10^{10}$	$3{,}65\ \text{x}10^{9}$	$1{,}90\ \text{x}10^{10}$	$3{,}14\ \text{x}10^{9}$	$7{,}48\ \text{x}10^{9}$	$8{,}12\ \text{x}10^{9}$
B15	$1{,}36\ \text{x}10^{10}$	$4{,}53\ \text{x}10^{9}$	$1{,}54\ \text{x}10^{10}$	$2{,}06\ \text{x}10^{9}$	$7{,}71\ \text{x}10^{9}$	$6{,}86\ \text{x}10^{9}$
B20	$1{,}41\ \text{x}10^{10}$	$3{,}41\ \text{x}10^{9}$	$1{,}40\ \text{x}10^{10}$	$1{,}57\ \text{x}10^{9}$	$7{,}74\ \text{x}10^{9}$	$6{,}13\ \text{x}10^{9}$
B25	$1{,}21\ \text{x}10^{10}$	$1{,}79\ \text{x}10^{9}$	$1{,}23\ \text{x}10^{10}$	$1{,}21\ \text{x}10^{9}$	$7{,}35\ \text{x}10^{9}$	$5{,}23\ \text{x}10^{9}$
B30	$7{,}75\ \text{x}10^{9}$	$1{,}83\ \text{x}10^{8}$	$7{,}58\ \text{x}10^{9}$	$5{,}37\ \text{x}10^{8}$	$5{,}72\ \text{x}10^{9}$	$2{,}70\ \text{x}10^{9}$
B35	$7{,}34\ \text{x}10^{9}$	$1{,}08\ \text{x}10^{8}$	$7{,}19\ \text{x}10^{9}$	$4{,}59\ \text{x}10^{8}$	$5{,}53\ \text{x}10^{9}$	$2{,}55\ \text{x}10^{9}$
B40	$4{,}41\ \text{x}10^{9}$	$6{,}66\ \text{x}10^{8}$	$4{,}10\ \text{x}10^{9}$	$1{,}60\ \text{x}10^{8}$	$3{,}58\ \text{x}10^{9}$	$9{,}74\ \text{x}10^{8}$
B45	$5{,}05\ \text{x}10^{9}$	$7{,}13\ \text{x}10^{8}$	$5{,}11\ \text{x}10^{9}$	$2{,}53\ \text{x}10^{8}$	$4{,}31\ \text{x}10^{9}$	$1{,}56\ \text{x}10^{9}$
B50	$4{,}69\ \text{x}10^{9}$	$5{,}09\ \text{x}10^{7}$	$4{,}44\ \text{x}10^{9}$	$1{,}93\ \text{x}10^{8}$	$3{,}85\ \text{x}10^{9}$	$1{,}22\ \text{x}10^{9}$
B55	$5{,}04\ \text{x}10^{9}$	$8{,}33\ \text{x}10^{7}$	$5{,}00\ \text{x}10^{9}$	$2{,}35\ \text{x}10^{8}$	$4{,}25\ \text{x}10^{9}$	$1{,}46\ \text{x}10^{9}$
B60	$5{,}48\ \text{x}10^{9}$	$1{,}09\ \text{x}10^{8}$	$5{,}31\ \text{x}10^{9}$	$2{,}67\ \text{x}10^{8}$	$4{,}41\ \text{x}10^{9}$	$1{,}60\ \text{x}10^{9}$
B65	$4{,}31\ \text{x}10^{9}$	$3{,}94\ \text{x}10^{7}$	$4{,}20\ \text{x}10^{9}$	$1{,}71\ \text{x}10^{8}$	$3{,}65\ \text{x}10^{9}$	$1{,}12\ \text{x}10^{9}$
B70	$6{,}37\ \text{x}10^{9}$	$5{,}23\ \text{x}10^{7}$	$6{,}05\ \text{x}10^{9}$	$2{,}96\ \text{x}10^{8}$	$4{,}98\ \text{x}10^{9}$	$1{,}83\ \text{x}10^{9}$
B75	$5{,}57\ \text{x}10^{9}$	$4{,}18\ \text{x}10^{7}$	$5{,}38\ \text{x}10^{9}$	$2{,}42\ \text{x}10^{8}$	$4{,}50\ \text{x}10^{9}$	$1{,}58\ \text{x}10^{9}$
B80	$5{,}42\ \text{x}10^{9}$	$3{,}68\ \text{x}10^{7}$	$5{,}29\ \text{x}10^{9}$	$2{,}28\ \text{x}10^{8}$	$4{,}42\ \text{x}10^{9}$	$1{,}50\ \text{x}10^{9}$
B85	$5{,}15\ \text{x}10^{9}$	$9{,}84\ \text{x}10^{7}$	$4{,}93\ \text{x}10^{9}$	$2{,}56\ \text{x}10^{8}$	$4{,}13\ \text{x}10^{9}$	$1{,}45\ \text{x}10^{9}$
B90	$2{,}71\ \text{x}10^{9}$	$1{,}28\ \text{x}10^{7}$	$2{,}68\ \text{x}10^{9}$	$6{,}70\ \text{x}10^{8}$	$2{,}49\ \text{x}10^{9}$	$4{,}94\ \text{x}10^{9}$
B95	$5{,}85\ \text{x}10^{9}$	$5{,}02\ \text{x}10^{7}$	$5{,}58\ \text{x}10^{9}$	$2{,}72\ \text{x}10^{8}$	$4{,}49\ \text{x}10^{9}$	$1{,}78\ \text{x}10^{9}$
B100	$1{,}80\ \text{x}10^{9}$	$3{,}71\ \text{x}10^{8}$	$1{,}71\ \text{x}10^{9}$	$2{,}28\ \text{x}10^{8}$	$8{,}44\ \text{x}10^{9}$	$7{,}37\ \text{x}10^{9}$

Tabela 5.7. Valores das componentes real e imaginária da impedância para a blendas em função da frequência de 10 Hz, 100 Hz e 1 kHz**.**

Blenda	10 Hz		100 Hz		1 kHz	
%	Z’	Z’’	Z’	Z’’	Z’	Z’’
B0	8,42 x10^8	2,05 x10^9	1,42 x10^7	2,26 x10^8	2,46 x10^6	2,47 x10^7
B5	4,08 x10^8	2,82 x10^9	2,61 x10^7	3,02 x10^8	2,51 x10^6	3,18 x10^7
B6	3,65 x10^8	2,59 x10^9	2,79 x10^7	2,85 x10^8	2,72 x10^6	3,03 x10^7
B7	4,04 x10^8	2,51 x10^9	2,75 x10^7	2,75 x10^8	2,72 x10^6	2,97 x10^7
B8	3,69 x10^8	2,46 x10^9	2,80 x10^7	2,72 x10^8	2,91 x10^6	2,96 x10^7
B9	3,81 x10^8	2,42 x10^9	2,86 x10^7	2,71 x10^8	2,97 x10^6	2,96 x10^7
B10	4,35 x10^8	2,39 x10^9	2,76 x10^7	2,65 x10^8	2,97 x10^6	2,88 x10^7
B11	4,28 x10^8	2,52 x10^9	2,54 x10^7	2,75 x10^8	2,50 x10^6	2,91 x10^7
B13	5,68 x10^8	2,05 x10^9	3,05 x10^7	2,44 x10^8	2,77 x10^6	2,70 x10^7
B15	5,99 x10^8	2,06 x10^9	3,29 x10^7	2,49 x10^8	2,79 x10^6	2,74 x10^7
B20	6,51 x10^8	2,05 x10^9	3,41 x10^7	2,51 x10^8	2,93 x10^6	2,78 x10^7
B25	6,46 x10^8	1,99 x10^9	3,19 x10^7	2,42 x10^8	2,90 x10^6	2,68 x10^7
B30	7,87 x10^8	1,73 x10^9	3,84 x10^7	2,39 x10^8	2,92 x10^6	2,67 x10^7
B35	7,48 x10^8	1,70 x10^9	3,37 x10^7	2,27 x10^8	2,71 x10^6	2,52 x10^7
B40	8,82 x10^8	1,36 x10^9	4,33 x10^7	2,21 x10^8	3,00 x10^6	2,53 x10^7
B45	7,87 x10^8	1,46 x10^9	4,23 x10^7	2,21 x10^8	3,00 x10^6	2,54 x10^7
B50	8,11 x10^8	1,36 x10^9	4,05 x10^7	2,16 x10^8	2,82 x10^6	2,4462E7
B55	8,05 x10^8	1,49 x10^9	3,61 x10^7	2,16 x10^8	2,69 x10^6	2,41 x10^7
B60	7,96 x10^8	1,50 x10^9	3,48 x10^7	2,19 x10^8	2,77 x10^6	2,44 x10^7
B65	7,97 x10^8	1,30 x10^9	4,09 x10^7	2,09 x10^8	2,79 x10^6	2,38 x10^7
B70	8,96 x10^8	1,73 x10^9	3,24 x10^7	2,35 x10^8	2,35 x10^6	2,54 x10^7
B75	8,22 x10^8	1,58 x10^9	3,42 x10^7	2,21 x10^8	2,54 x10^6	2,44 x10^7
B80	8,48 x10^8	1,59 x10^9	3,40 x10^7	2,24 x10^8	2,36 x10^6	2,47 x10^7
B85	7,84 x10^8	1,41 x10^9	3,64 x10^7	2,13 x10^8	2,226 x10^6	2,36 x10^7
B90	8,58 x10^8	1,03 x10^9	4,44 x10^7	1,97 x10^8	2,56 x10^6	2,29 x10^7
B95	7,25 x10^8	1,46 x10^9	3,27 x10^7	2,01 x10^8	2,39 x10^6	2,26 x10^7
B100	5,19 x10^8	2,19 x10^9	2,20 x10^7	2,42 x10^8	2,05 x10^6	2,56 x10^7

Tabela 5.8. Valores das componentes real e imaginária da impedância para a blendas em função da frequência de 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

Blenda	**10 kHz**		**100 kHz**		**1 MHz**	
%	Z’	Z’’	Z’	Z’’	Z’	Z’’
B0	$3{,}88 \times 10^{5}$	$3{,}23 \times 10^{6}$	$3{,}88 \times 10^{4}$	$3{,}65 \times 10^{5}$	$2{,}61 \times 10^{3}$	$4{,}58 \times 10^{4}$
B5	$2{,}69 \times 10^{5}$	$3{,}98 \times 10^{6}$	$1{,}80 \times 10^{4}$	$4{,}06 \times 10^{5}$	$1{,}63 \times 10^{3}$	$4{,}71 \times 10^{4}$
B6	$3{,}01 \times 10^{5}$	$3{,}86 \times 10^{6}$	$2{,}07 \times 10^{4}$	$3{,}99 \times 10^{5}$	$1{,}38 \times 10^{3}$	$4{,}72 \times 10^{4}$
B7	$2{,}90 \times 10^{5}$	$3{,}72 \times 10^{6}$	$1{,}97 \times 10^{4}$	$3{,}88 \times 10^{5}$	$1{,}31 \times 10^{3}$	$4{,}58 \times 10^{4}$
B8	$3{,}22 \times 10^{5}$	$3{,}79 \times 10^{6}$	$2{,}23 \times 10^{4}$	$3{,}95 \times 10^{5}$	$1{,}48 \times 10^{3}$	$4{,}70 \times 10^{4}$
B9	$3{,}12 \times 10^{5}$	$3{,}80 \times 10^{6}$	$2{,}11 \times 10^{4}$	$3{,}94 \times 10^{5}$	$1{,}43 \times 10^{3}$	$4{,}66 \times 10^{4}$
B10	$3{,}29 \times 10^{5}$	$3{,}74 \times 10^{6}$	$2{,}25 \times 10^{4}$	$3{,}91 \times 10^{5}$	$1{,}50 \times 10^{3}$	$4{,}65 \times 10^{4}$
B11	$2{,}91 \times 10^{5}$	$3{,}68 \times 10^{6}$	$2{,}06 \times 10^{4}$	$3{,}83 \times 10^{5}$	$1{,}38 \times 10^{3}$	$4{,}53 \times 10^{4}$
B13	$2{,}97 \times 10^{5}$	$3{,}47 \times 10^{6}$	$2{,}07 \times 10^{4}$	$3{,}60 \times 10^{5}$	$1{,}55 \times 10^{3}$	$4{,}28 \times 10^{4}$
B15	$2{,}91 \times 10^{5}$	$3{,}51 \times 10^{6}$	$2{,}03 \times 10^{4}$	$3{,}65 \times 10^{5}$	$1{,}43 \times 10^{3}$	$4{,}34 \times 10^{4}$
B20	$3{,}09 \times 10^{5}$	$3{,}58 \times 10^{6}$	$2{,}14 \times 10^{4}$	$3{,}73 \times 10^{5}$	$1{,}52 \times 10^{3}$	$4{,}45 \times 10^{4}$
B25	$2{,}99 \times 10^{5}$	$3{,}46 \times 10^{6}$	$2{,}06 \times 10^{4}$	$3{,}61 \times 10^{5}$	$1{,}48 \times 10^{3}$	$4{,}30 \times 10^{4}$
B30	$3{,}04 \times 10^{5}$	$3{,}45 \times 10^{6}$	$2{,}13 \times 10^{4}$	$3{,}62 \times 10^{5}$	$1{,}50 \times 10^{3}$	$4{,}30 \times 10^{4}$
B35	$2{,}96 \times 10^{5}$	$3{,}25 \times 10^{6}$	$2{,}14 \times 10^{4}$	$3{,}43 \times 10^{5}$	$1{,}52 \times 10^{3}$	$4{,}10 \times 10^{4}$
B40	$3{,}02 \times 10^{5}$	$3{,}28 \times 10^{6}$	$2{,}15 \times 10^{4}$	$3{,}45 \times 10^{5}$	$1{,}52 \times 10^{3}$	$4{,}13 \times 10^{4}$
B45	$3{,}07 \times 10^{5}$	$3{,}29 \times 10^{6}$	$2{,}22 \times 10^{4}$	$3{,}47 \times 10^{5}$	$1{,}60 \times 10^{3}$	$4{,}15 \times 10^{4}$
B50	$2{,}93 \times 10^{5}$	$3{,}17 \times 10^{6}$	$2{,}14 \times 10^{4}$	$3{,}34 \times 10^{5}$	$1{,}50 \times 10^{3}$	$4{,}0 \times 10^{4}$
B55	$3{,}00 \times 10^{5}$	$3{,}14 \times 10^{6}$	$2{,}14 \times 10^{4}$	$3{,}32 \times 10^{5}$	$1{,}19 \times 10^{3}$	$4{,}11 \times 10^{4}$
B60	$3{,}00 \times 10^{5}$	$3{,}18 \times 10^{6}$	$2{,}16 \times 10^{4}$	$3{,}35 \times 10^{5}$	$1{,}22 \times 10^{3}$	$4{,}03 \times 10^{4}$
B65	$3{,}09 \times 10^{5}$	$2{,}26 \times 10^{6}$	$2{,}16 \times 10^{4}$	$3{,}27 \times 10^{5}$	$1{,}32 \times 10^{3}$	$4{,}25 \times 10^{4}$
B70	$2{,}43 \times 10^{5}$	$3{,}22 \times 10^{6}$	$1{,}58 \times 10^{4}$	$3{,}31 \times 10^{5}$	$1{,}07 \times 10^{3}$	$4{,}22 \times 10^{4}$
B75	$2{,}62 \times 10^{5}$	$3{,}13 \times 10^{6}$	$1{,}7 \times 10^{4}$	$3{,}26 \times 10^{5}$	$1{,}23 \times 10^{3}$	$4{,}07 \times 10^{4}$
B80	$2{,}39 \times 10^{5}$	$3{,}13 \times 10^{6}$	$1{,}59 \times 10^{4}$	$3{,}22 \times 10^{5}$	$1{,}17 \times 10^{3}$	$4{,}10 \times 10^{4}$
B85	$2{,}38 \times 10^{5}$	$3{,}00 \times 10^{6}$	$1{,}73 \times 10^{4}$	$3{,}15 \times 10^{5}$	$1{,}15 \times 10^{3}$	$4{,}08 \times 10^{4}$
B90	$2{,}35 \times 10^{5}$	$2{,}92 \times 10^{6}$	$1{,}51 \times 10^{4}$	$3{,}01 \times 10^{5}$	$9{,}65 \times 10^{2}$	$4{,}03 \times 10^{4}$
B95	$2{,}40 \times 10^{5}$	$2{,}90 \times 10^{6}$	$1{,}55 \times 10^{4}$	$3{,}00 \times 10^{5}$	$1{,}07 \times 10^{3}$	$3{,}55 \times 10^{4}$
B100	$3{,}20 \times 10^{5}$	$6{,}31 \times 10^{6}$	$1{,}52 \times 10^{4}$	$3{,}27 \times 10^{5}$	$1{,}00 \times 10^{3}$	$3{,}68 \times 10^{4}$

A Figura 5.31 mostra o gráfico da impedância real (Z') em função da frequência de medida a temperatura ambiente, para as diversas blendas estudadas. Curvas típicas da componente real da impedância são observadas em ambas as Figuras. A variação do teor de biodiesel nas blendas afeta a magnitude da resistência. Essa variação na resistência é observada entre B5 e B15 (Fig. 5.31a), B20 a B40 (Fig. 5.31b), B60 a B65 (Fig. 5.31c) e B75 a B90 (Fig. 5.31d).

As curvas da componente real da impedância, Z'(ω), mostram uma evolução similar para todas as amostras investigadas, sendo que tais curvas são idênticas para frequências acima de 4,8 Hz. Para a região de baixas frequências, menores que 4,8 Hz, as curvas mostram uma forma similar, porém com valores diferentes indicando que o mecanismo é o mesmo, mas com quantidade de portadores ou mobilidade de portadores diferentes.

A Figura 5.32 mostra o gráfico da impedância imaginária (Z'') em função da frequência de medida a temperatura ambiente, para as diversas blendas estudadas.

A componente imaginária da impedância exibe um ponto de máximo para a frequência associada à relaxação elétrica em torno de 0,9 Hz (Fig. 5.32d) para a blenda B100. O deslocamento dos demais picos de relaxação pode ser causado devido a diferentes efeitos na polarizabilidade das blendas com o aumento do teor de biodiesel. Na Fig. 5.32c, observa-se apenas um pico de relaxação [90] para as blendas de B50 a B70, visto que essas blendas estão próximas da região onde foi adicionada uma mesma quantidade de biodiesel e diesel. Nessa região, há uma dificuldade de movimento dos dipolos. A parte imaginária da impedância esta relacionada as perdas elétricas que ocorrem no material.

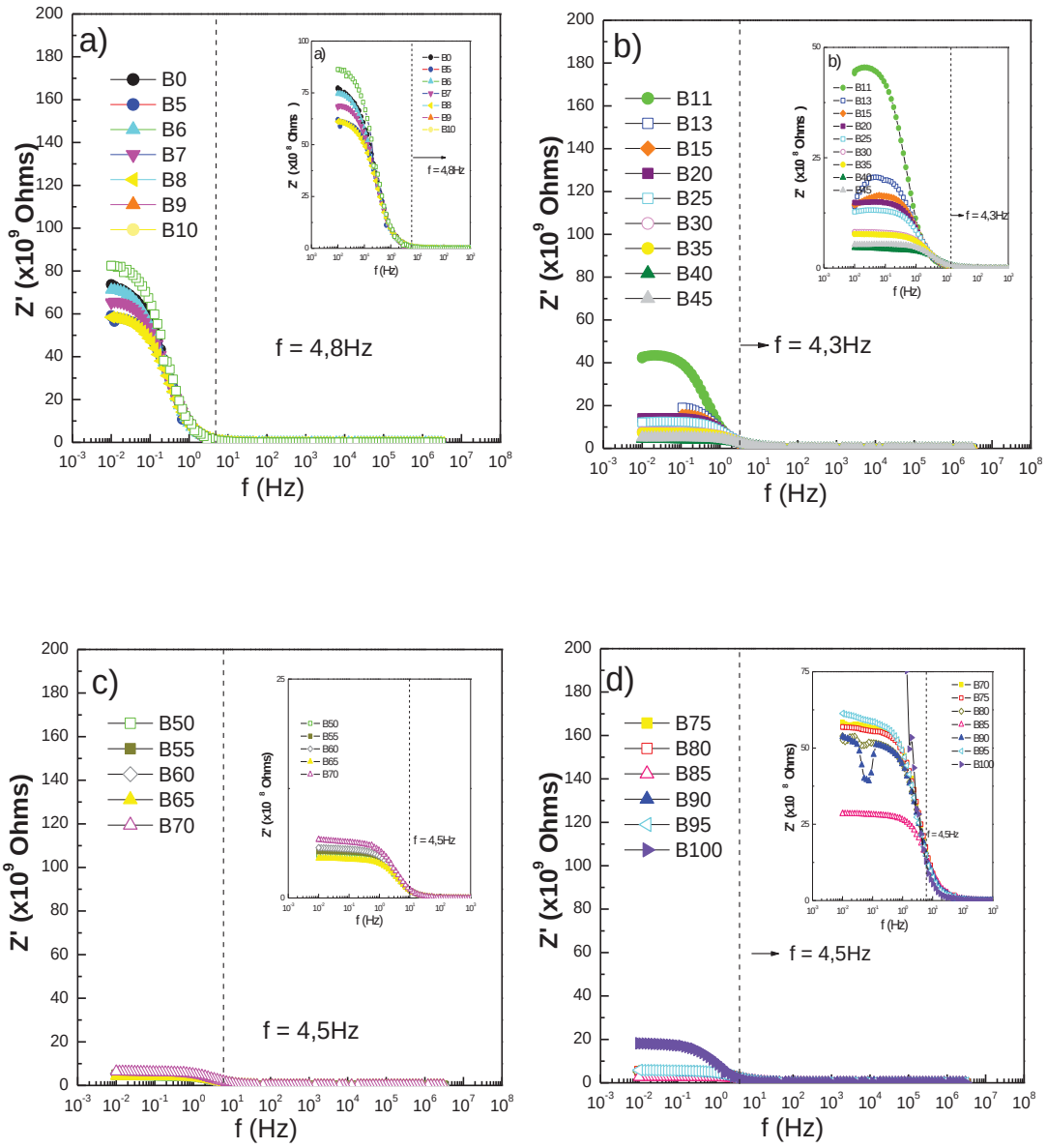


Figura 5.31. Componente real da Impedância em função do logaritmo da frequência para diversas frações de blendas em a) B0 a B10 e b) de B11 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B100.

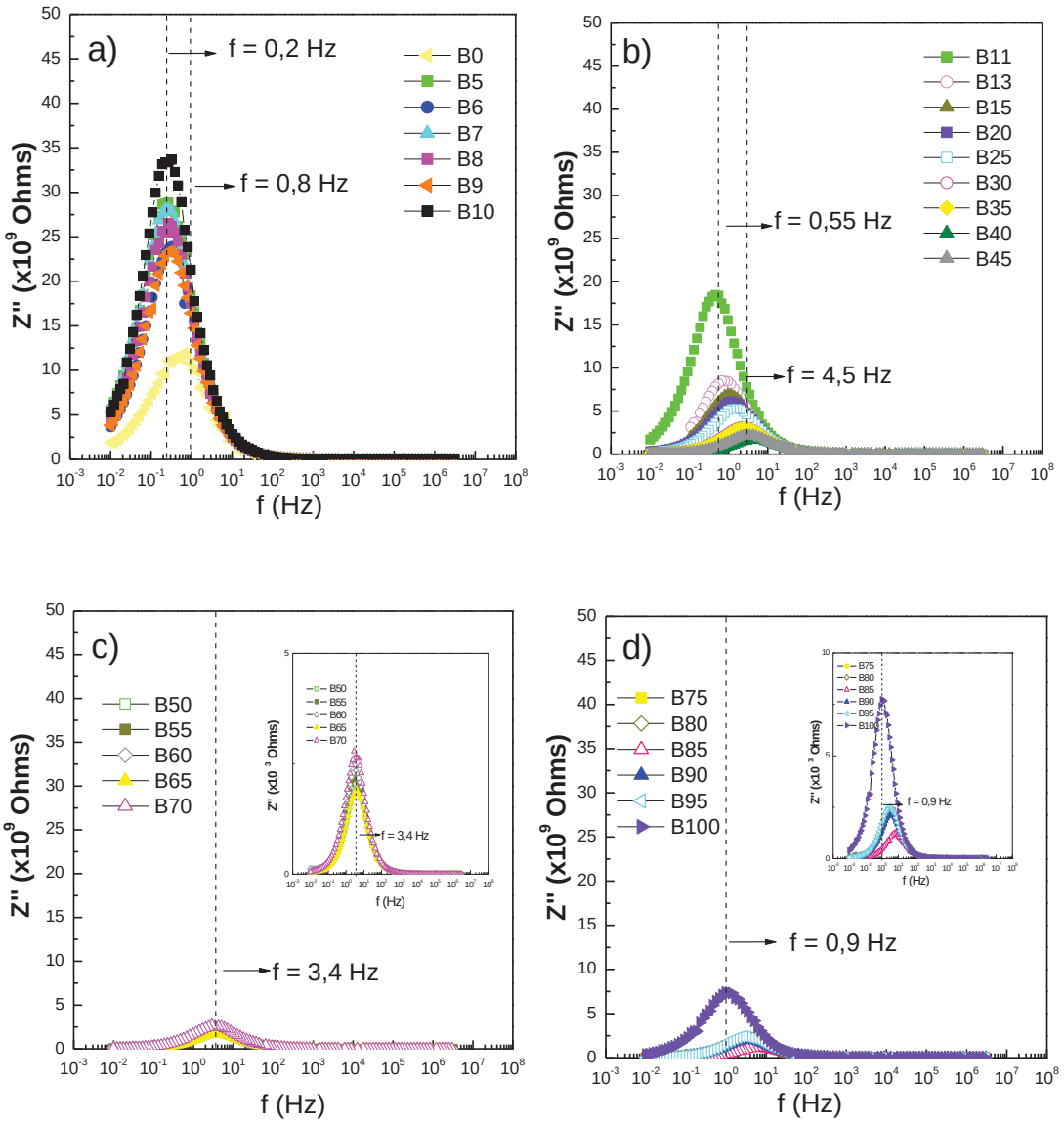


Figura 5.32. Componente imaginária da Impedância em função do logaritmo da frequência para diversas frações de blendas em a) B0 a B10 e b) de B11 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B100.

A Figura 5.33 mostra o gráfico do logaritmo da impedância imaginária (Z'') em função da frequência de medida á temperatura ambiente, para as diversas blendas estudadas.

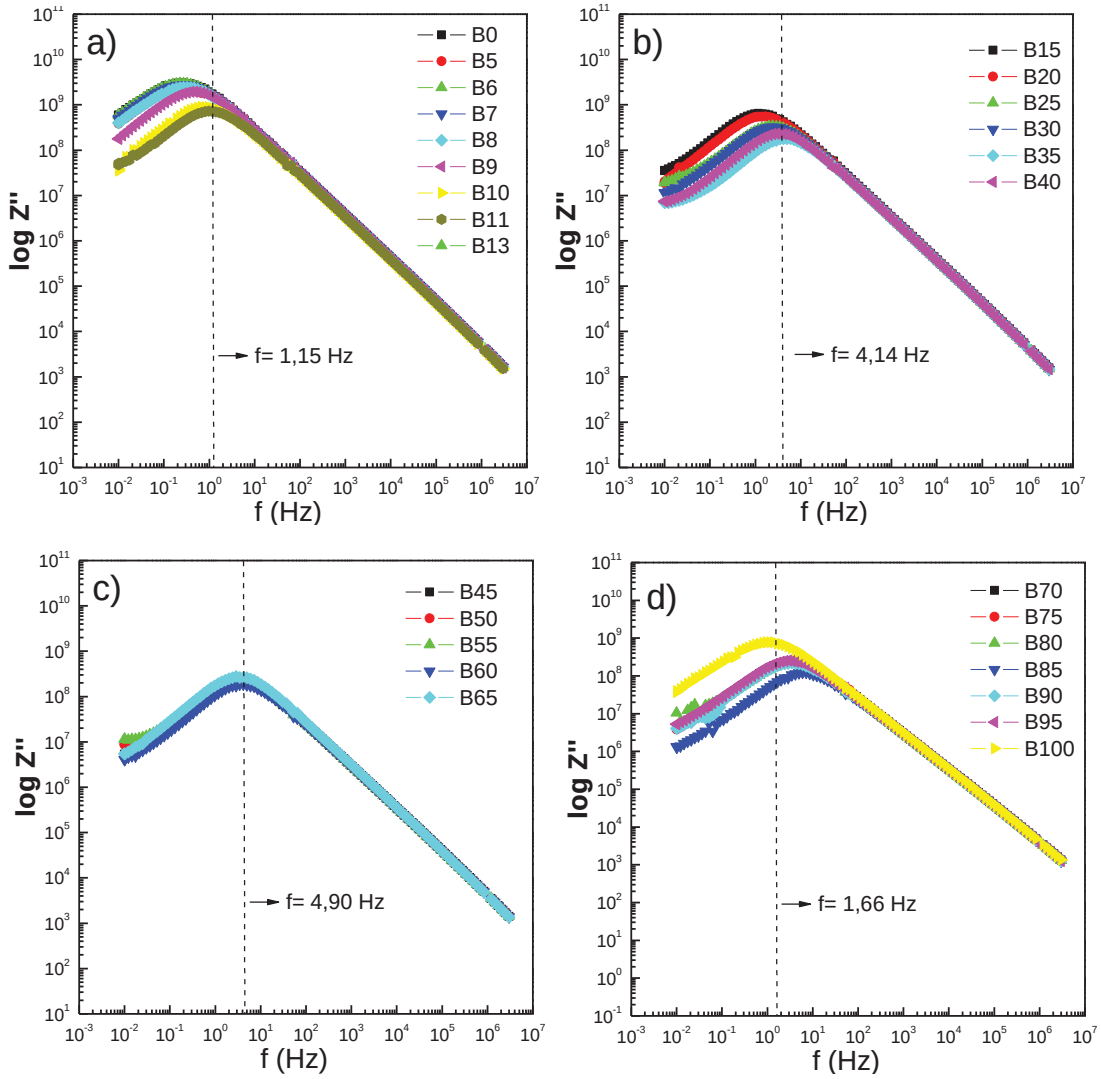


Figura 5.33. Logaritmo da componente imaginária da Impedância em função do logaritmo da frequência para diversas frações de blendas em a) B0 a B13 e b) de B15 a B40 c) de B45 a B65 e d) de B70 a B100.

Observa-se no diagrama da Figura 5.33 que as curvas obtidas são similares, indicando que o mecanismo ocorre para todas as blendas.

A Figura 5.34 mostra o gráfico do módulo da impedância ($|Z|$) em função da frequência de medida á temperatura ambiente, para as diversas blendas estudadas.

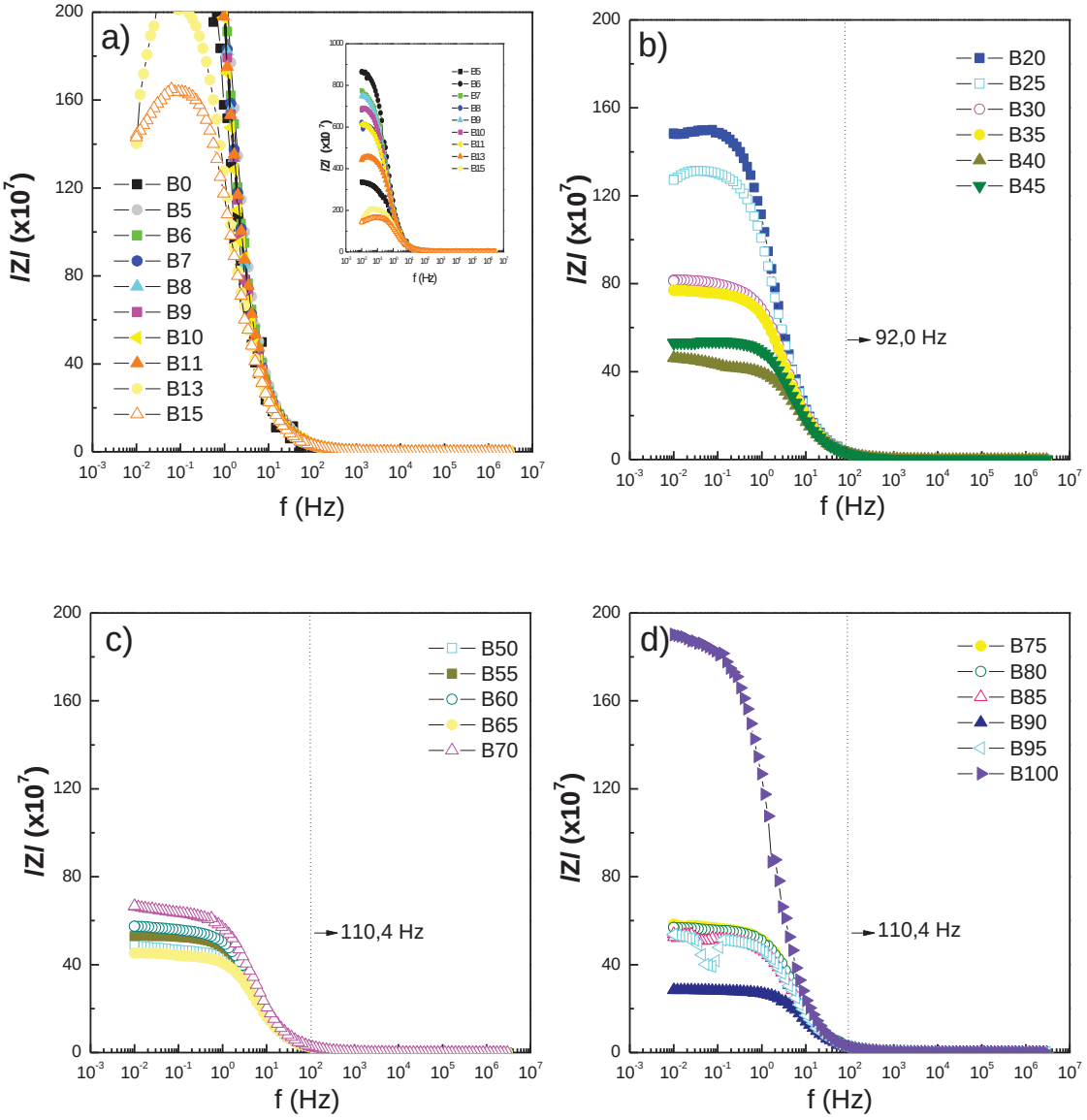


Figura 5.34. Módulo da Impedância ($|Z|$) em função do logaritmo da frequência para diversas frações de blendas em a) B0 a B15 e b) de B20 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B100.

De acordo com a Figura 5.34, no intervalo analisado o módulo da impedância decresce até aproximadamente a frequencia de 100 Hz e depois é constante nas demais frequencias analisadas. Pode-se notar também qua a magnitude do módulo da impedância diminui com o aumento do teor de biodiesel nas amostras, exceto para a blenda B100.

De acordo com o ajuste do diagrama de impedância, os valores modelados para as blendas de resistência (*R*) e capacitância (*C*) estão listados na Tabela 5.8, os valores da frequência de relaxação (f_o) foram calculados de acordo com a equação (4.21), descrita nos materiais e métodos.

Tabela 5.9. Parâmetros resistência, capacitância e frequência de relaxação do biodiesel (B100), diesel (B0) e blendas diesel/biodiesel**.**

Código	Biodiesel (%)	Diesel (%)	R x10^9(Ω)	C (pF)	f_0 (Hz)
B0	0	100	81,0	7,35	0,25
B5	5	95	82,6	7,70	0,24
B6	6	94	72,9	9,08	0,24
B7	7	93	58,9	3,37	0,28
B8	8	92	71,9	9,61	0,23
B9	9	961	66,4	9,58	0,25
B10	10	90	57,0	8,92	0,29
B11	11	89	44,1	8,78	0,41
B13	13	87	20,3	11,4	0,69
B15	15	85	16,3	10,9	0,89
B20	20	80	14,2	9,54	1,10
B25	25	75	12,4	10,7	1,19
B30	30	70	7,57	10,4	1,91
B35	35	65	7,26	11,5	1,90
B40	40	60	3,98	10,8	3,49
B45	45	55	5,22	12,8	2,37
B50	50	50	4,45	11,5	2,97
B55	55	45	5,07	12,3	2,55
B60	60	40	5,32	11,0	2,59
B65	65	35	4,23	13,5	2,78
B70	70	30	5,37	10,0	2,83
B75	75	25	5,34	10,8	2,74
B80	80	20	4,88	11,5	2,69
B85	85	15	4,97	12,9	2,48
B90	90	10	4,82	11,3	2,77
B95	95	5	5,56	12,7	2,24
B100	100	0	17,5	8,72	0,99

A Figura 5.35 mostra a evolução da resistência e a capacitância das blendas (valores listados na Tabela 5.9) em função da fração de biodiesel.

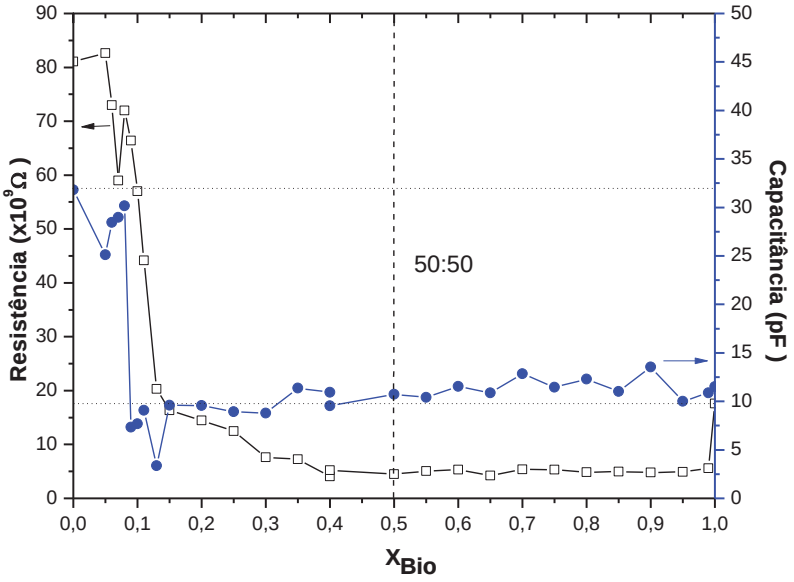


Figura 5.35. Resistência e capacitância das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Tabela 5.9, e Fig. 5.35, a resistência das blendas diminui com o aumento do teor de biodiesel. Para X_{Bio}= 0,1 o parâmetro resistência elétrica é pouco sensível à variação da fração de biodiesel. A partir desse valor identifica-se o fenômeno de excesso para a resistência. O parâmetro capacitância exibe significante dependência com a fração de biodiesel, o que pode ser resultado da interação molecular, pois moléculas possuem diferentes movimentos que variam em função da fração de cada componente da mistura. Como esperado, o comportamento das blendas com baixos teores de biodiesel é bastante homogêneo devido ao caráter apolar dos hidrocarbonetos. Os valores de capacitância estão de acordo com aqueles reportados para combustíveis [84,85,88].

A Figura 5.36 mostra a evolução da frequência de relaxação (f_0) calculada pelo ajuste teórico da curva experimental, equação (4.22), e frequência de pico f_p tomada no ponto de máximo da curva Z''(ω) x f, ambos os parâmetros analisados em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. A frequência de relaxação calculada pela equação (4.22) é a mesma frequência calculada via ponto máximo ($\omega RC = 1$) do diagrama de impedância, pontos estes marcados com os respectivos valores na Fig. 5.30 e na Fig.5.31.

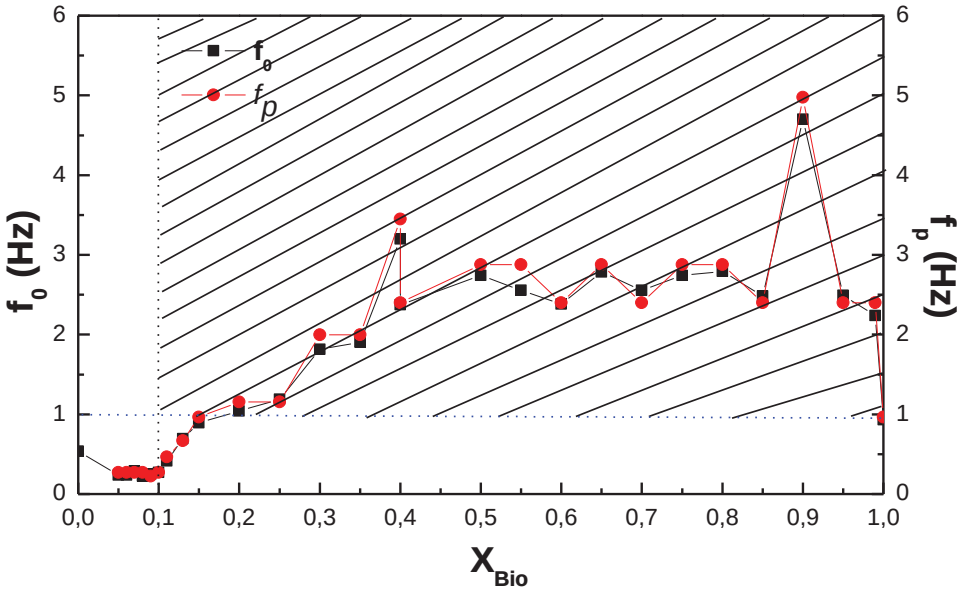


Figura 5.36. Frequência de pico, fp, (valor tomado no ponto máximo de Z''(ω) x f) e frequência de relaxação, f_0, das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}. A região hachurada indica a região que exibe propriedades de excesso.

De acordo com a Fig. 5.36, os valores de frequência de relaxação, f_0, e frequência de pico, f_p,exibem um comportamento similar, variando apenas em magnitude para alguns valores. Ambos os parâmetros, f_0 e f_p exibem valores maiores que os valores de frequência de relaxação do diesel e biodiesel em todo o intervalo de análise. A região hachurada na Fig. 5.36 exibe a região de propriedades de excesso. A frequência de pico, f_p, pode ser tomada no ponto de máximo da curva Z''(ω) x *f*, (Fig. 5.30 e Fig. 5.31), a qual é a frequência de relaxação elétrica de um particular mecanismo de polarização, onde são válidas as relações dadas pelas equações 4.19, 4.20 e 4.21.

A Figura 5.37 mostra o gráfico da frequência de pico, f_p, e do tempo de relaxação de pico, τ^p, para as blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

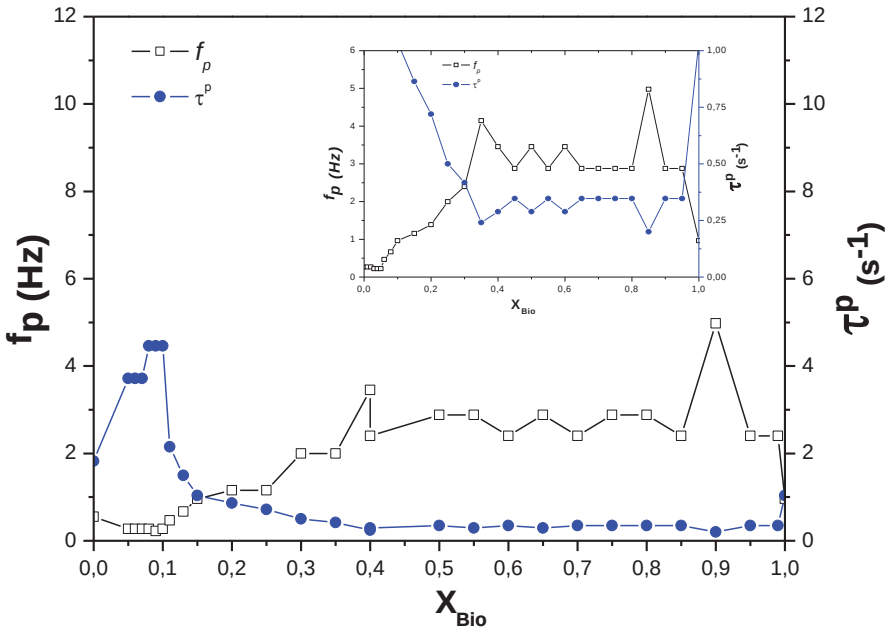


Figura 5.37. Frequência de pico, f_p, e tempo de relaxação de pico, τ_p, para as blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, a região que compreende τ_p de 0 a 1 (s^{-1}) foram ampliados no gráfico.

De acordo com o gráfico da Fig. 5.37, pode-se notar que o comportamento das curvas de frequência de relaxação de pico e de tempo de relaxação de pico inversamente proporcionais, mostrando que são válidas as relações apresentadas nas equações 4.20 e 4.21. Nota-se que o tempo de relaxação de pico, τ_p, aumenta com o aumento da adição de biodiesel até a fração de X_{Bio}= 0,1; após esse valor tende a ser constante, exceto para os picos nas regiões de frações de X_{Bio}: 0,40; 0,60; 0,65 e 0,90, picos esses que podem ser indicativo de mudanças nas propriedades físico-químicas nas blendas.

5.3.2 Caracterização Dielétrica do Biodiesel, Diesel e Blendas

A Figura 5.38 mostra os gráficos da permissividade real em função da frequência de medida a temperatura ambiente, para diversas blendas de biodiesel/diesel.

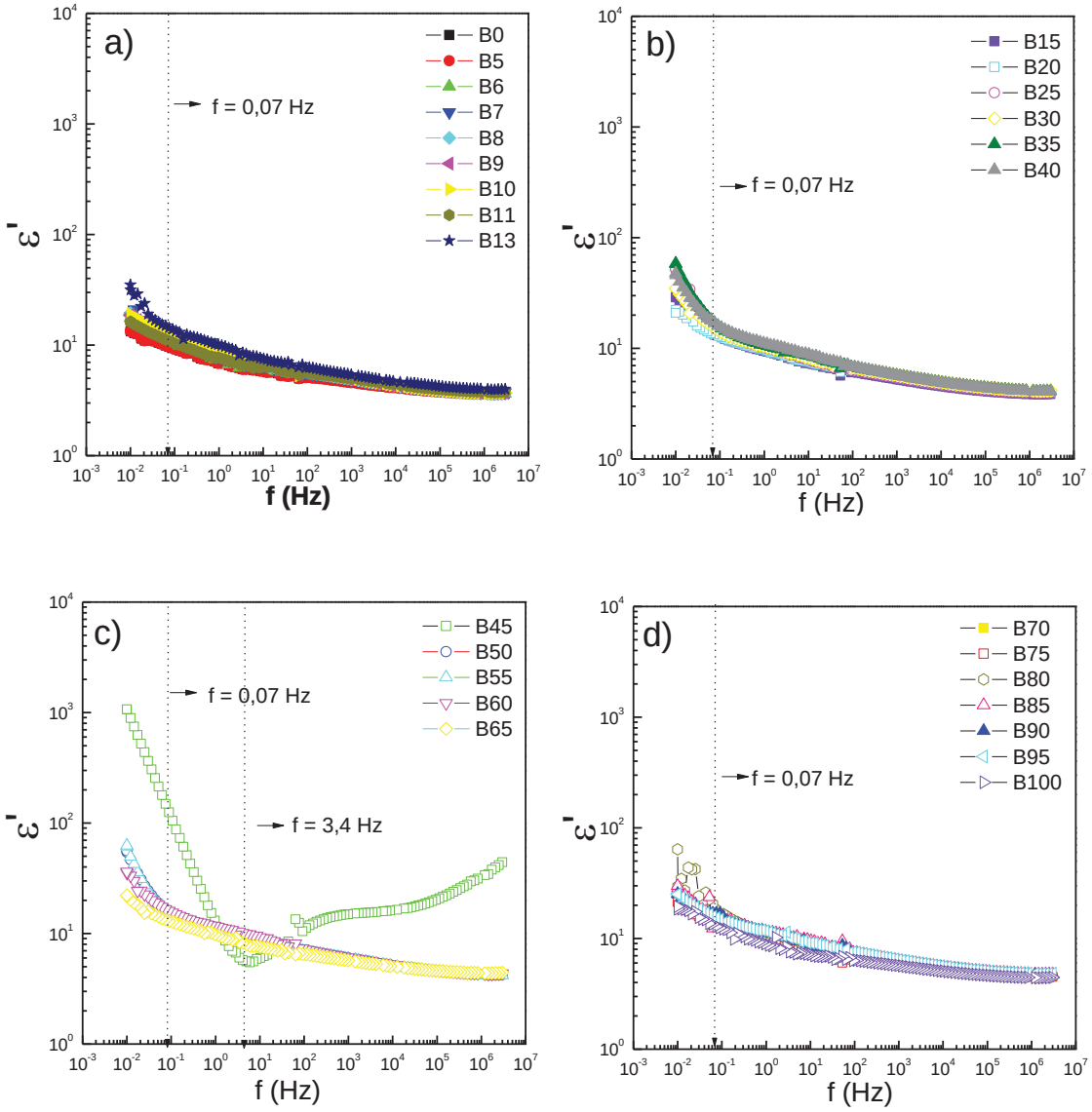


Figura 5.38. Evolução da componente real da permissividade dielétrica em função do logaritmo da frequência para diversas blendas em a) B0 a B13 e b) de B15 a B40 c) de B45 a B65 e d) de B70 a B100.

A Tabela 5.10 lista os valores da componente real da permissividade dielétrica para as diferentes blendas estudadas em função da frequência de medida.

Tabela 5.10. Valores da componente real da permissividade dielétrica para as blendas B0, B5, B20, B50, B80 e B100 em função de algumas frequências de medida.

Biodiesel %	**B0**	**B5**	**B20**	**B50**	**B80**	**B100**
Frequência	**ε'**	**ε'**	**ε'**	**ε'**	**ε'**	**ε'**
10 Hz	6,92	5,75	7,33	6,00	8,10	7,16
18 Hz	7,17	5,73	7,04	7,05	7,86	6,87
50 Hz	13,9	5,23	5,63	5,74	5,65	5,55
60 Hz	4,66	5,97	6,31	13,4	5,58	8,96
100 Hz	6,82	5,08	6,05	11,2	6,76	6,35
1 kHz	5,81	4,53	5,16	15,0	5,81	5,64
10 kHz	4,96	4,07	4,51	16,3	5,16	5,06
100 kHz	4,12	3,74	4,06	20,8	4,70	4,63
1 MHz	3,80	3,58	3,83	33,1	4,53	4,30

De acordo com a Tab. 5.10 e Fig. 5.38, a componente real da permissividade dielétrica diminui com o aumento da frequência de medida. Para frequências menores que 0,07 Hz, pode-se verificar a ocorrência de dispersão. Os efeitos dissipativos podem estar relacionados aos efeitos de transporte de cargas devido à presença de contaminantes [89]. Acima de 0,07 Hz, a parte real da permissividade passa a exibir pouca dependência da frequência. Exceto para a blenda B45 (Fig. 5.38c), onde há uma anomalia em torno de 3,4 Hz e a não linearidade da curva com o aumento da frequência de medida, efeitos de polarização podem estar resultando em um aumento da permissividade dielétrica nessa blenda [90].

A Figura 5.39 mostra o gráfico da permissividade dielétrica para as blendas, obtidas através da curva da componente real da permissividade a 1 MHz, em função da fração de biodiesel.

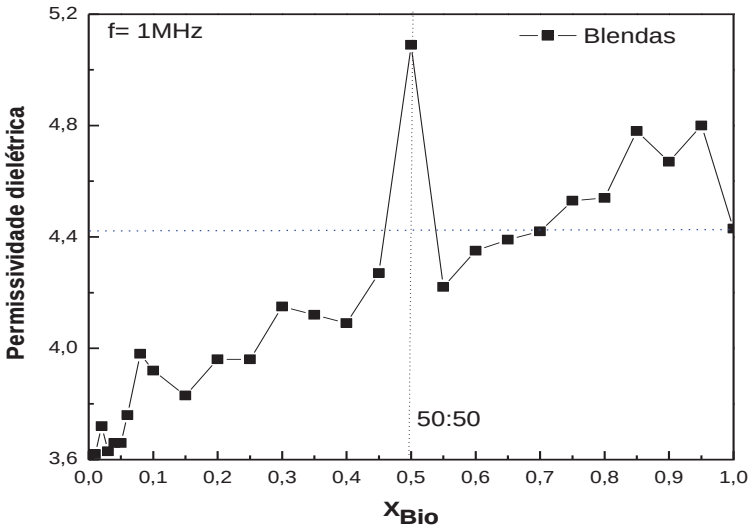


Figura 5.39. Permissividade dielétrica, ε', das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, valor determinado a 1 MHz.

De acordo com a Fig. 5.39 e com a Tab. 5.10, a permissividade dielétrica das blendas aumenta com o aumento do teor de biodiesel nas misturas. Os valores são tais que pressupõe algum grau de interação entre os líquidos. Todas as composições exibem valores de permissividade dielétrica maiores que o diesel. Apenas para X_{Bio}= 0,50 e X_{Bio}≥ 0,75 exibem valores maiores que do biodiesel, o que pode ser melhor notado observando a linha tracejada traçada na figura. O valor teórico encontrado para a constante dielétrica do diesel é de 4,0 [85], estando de acordo com os reportados neste trabalho para o diesel a 1 MHz, de 3,8.

Para óleo de soja a constante dielétrica teórica encontrada na literatura varia de 2,9 a 3,5 [73], o que também está de acordo com os reportados neste trabalho para o biodiesel de soja B100, a 1 MHz de 4,3.

A Figura 5.40 e Figura 5.41 mostram a evolução da componente imaginária do módulo elétrico para as blendas em função da frequência.

De acordo com a Fig. 5.40 e Fig. 5.41, no intervalo de frequência investigado, observa-se um ponto de máximo na curva da componente imaginária do módulo elétrico e outro ponto em menor intensidade, indicando a presença de dois processos de relaxação ocorrendo nas amostras. O processo de relaxação que ocorre na ordem de frequência de 10^3 – 10^4 Hz são característicos de moléculas pequenas. Este processo pode estar relacionado à orientação das moléculas de biodiesel e diesel, onde pode estar ocorrendo processos de carga/descarga dos dipolos. O segundo pico de relaxação é característico de todos os óleos, ver anexo F, podendo estar relacionados às moléculas de ésteres.

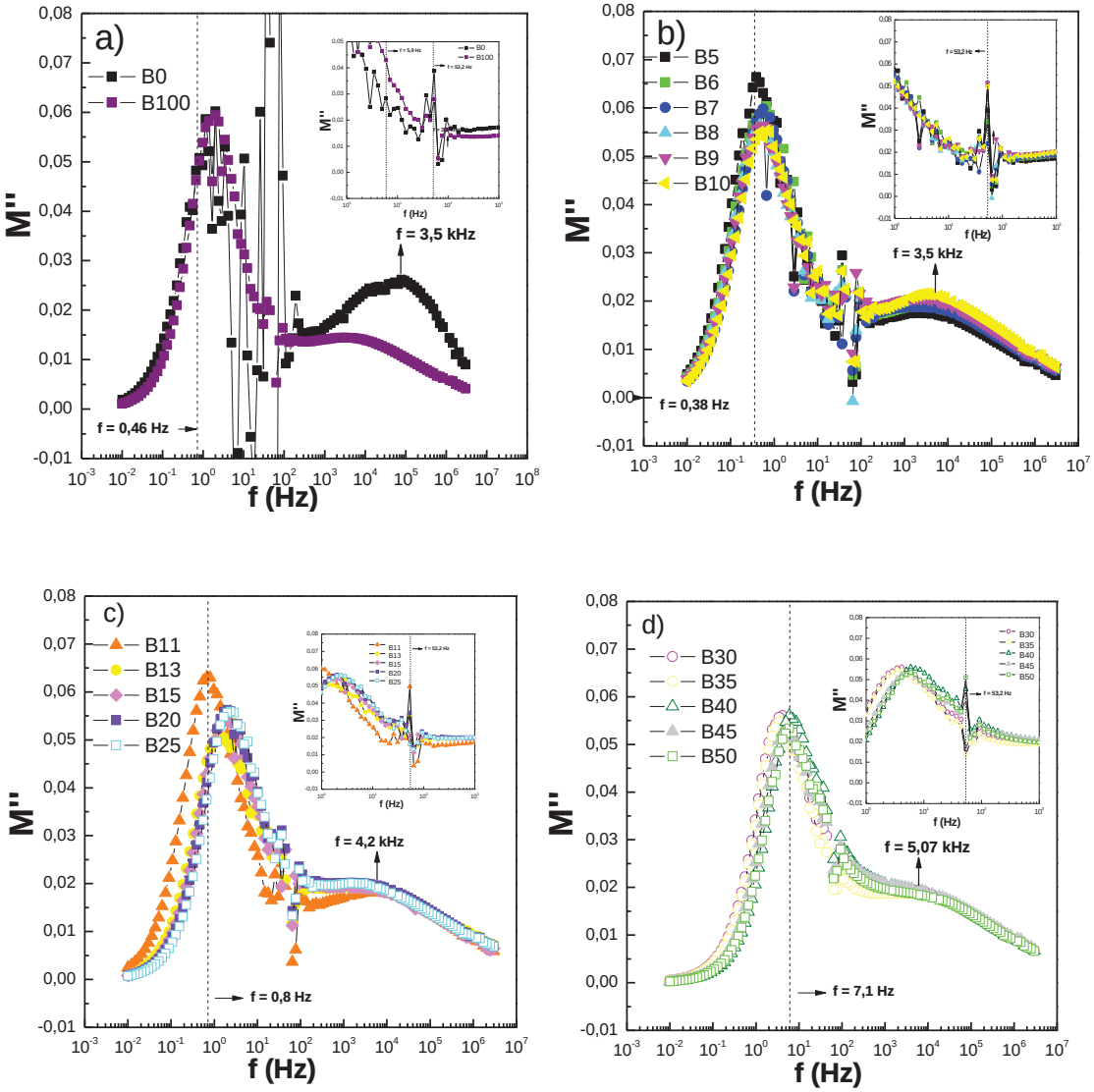


Figura 5.40. Componente imaginária do módulo elétrico em função da frequência para as blendas a) B0 e B100, b) de B5 a B10, c) de B11 a B25 e d) de B30 a B50**.**

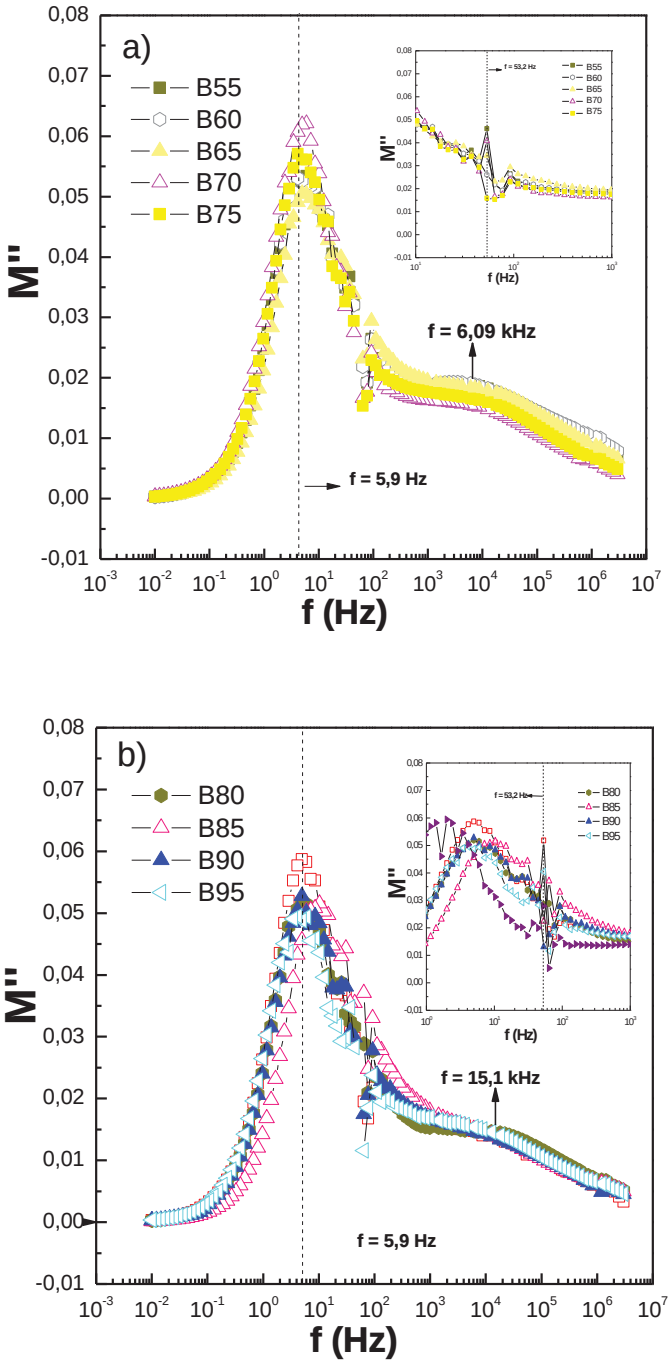


Figura 5.41. Componente imaginária do módulo elétrico em função da frequência para as blendas a) de B55 a B75 e b) de B80 a B95.

No intervalo analisado o deslocamento máximo absoluto encontrado foi 0,07, e o mínimo absoluto 0,02. De uma maneira geral, a função parte imaginária do módulo elétrico não mostra o fenômeno de polarização de eletrodo.

5.3.3 Condutividade Elétrica para Biodiesel, Diesel e Blendas

A condutividade elétrica (σ) é usada para especificar o caráter elétrico dos materiais sendo a indicativa da facilidade na qual um material é capaz de conduzir corrente elétrica. A condutividade para combustíveis é a medida da habilidade do combustível em dissipar carga elétrica estática [89,90]. A unidade no SI para a condutividade é o Siemens/metro (S/m) ou mho/m (1 S/m = 1 mho/m). A unidade mho é o inverso da resistividade elétrica, onde sua unidade é o ohm.m ou Ω.m.

Os materiais podem ser subdivididos de acordo com os valores que exibem de condutividade, para materiais condutores, $\sigma > 10^{5}$ S/m, para semicondutores, $10^{5} > \sigma > 10^{-8}$ S/m e para materiais isolantes, a condutividade é inferior a 10^{-8} S/m [91].

A Figura 5.42 e a Figura 5.43 mostram o gráfico da condutividade elétrica para as blendas em função da frequência.

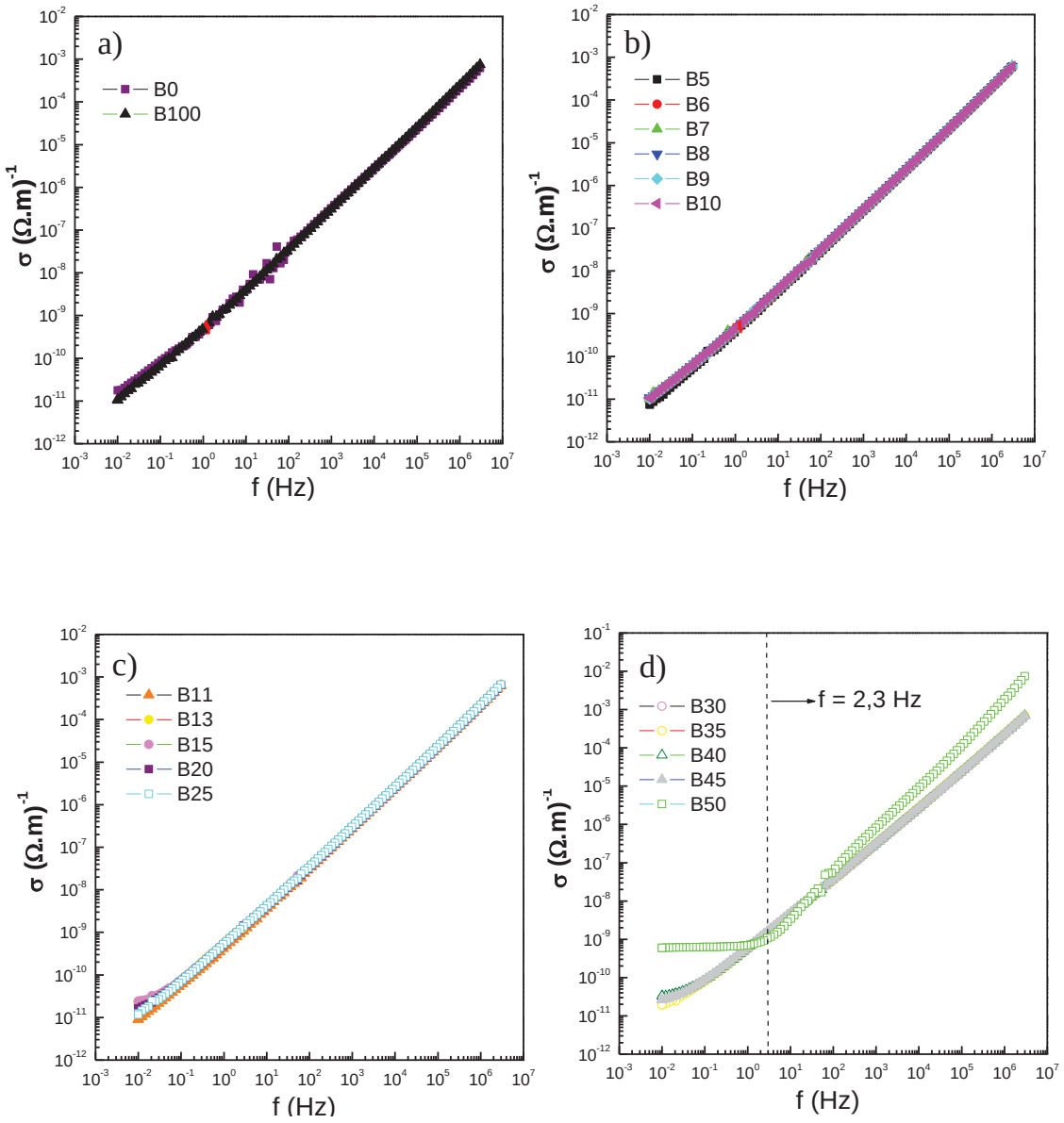


Figura 5.42. Condutividade elétrica (σ) de diferentes blendas em função da frequência a temperatura ambiente em a) B0 e B100, b) de B5 a B10, c) de B11 a B25 e d) de B30 a B50.

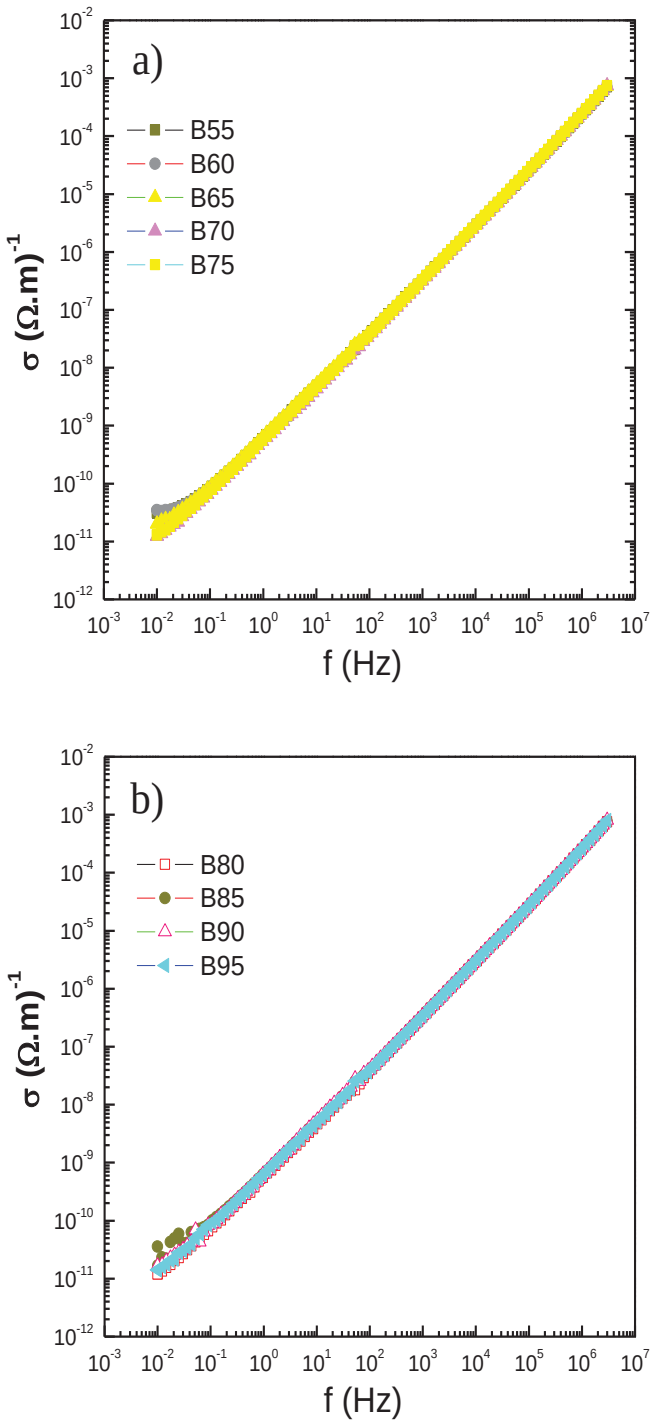


Figura 5.43. Condutividade elétrica (σ) de diferentes blendas em função da frequência a temperatura ambiente em a) de B55 a B75 e b) de B80 a B95**.**

De acordo com a Fig. 5.42 e Fig. 5.43, os resultados mostram que o mecanismo de condutividade é constante em todo o intervalo de frequência caracterizado e as blendas possuem caráter de material isolante [90,92].

A Figura 5.44 mostra o gráfico da condutividade elétrica em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, para as frequências de 1, 10, 20, 50 e 60 Hz. A condutividade elétrica foi obtida tomando-se as frequências de 1, 10, 20, 50 e 60 Hz para cada blenda.

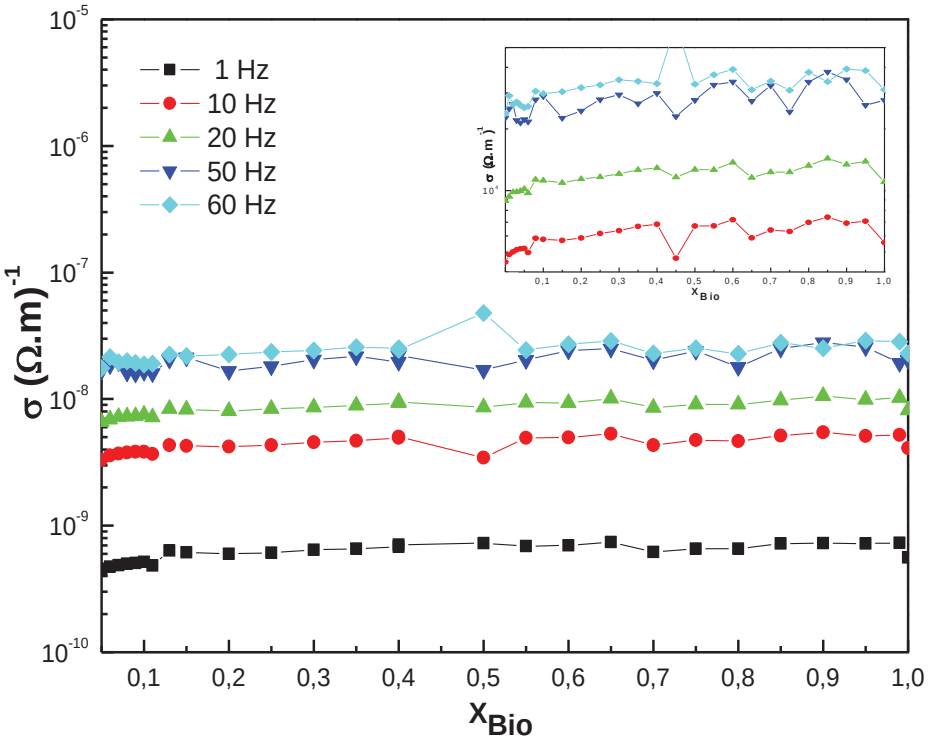


Figura 5.44. Condutividade elétrica (σ) das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, para as frequências de 1, 10, 20, 50 e 60 Hz. A região que compreende a as condutividades inferiores a 10^{-7} $(\Omega.m)^{-1}$ foram ampliados no gráfico.

De acordo com a Figura 5.44, a magnitude da condutividade é função constante em quase todo o intervalo analisado, exceto para as frações de X_{Bio} de 0,50 e alguns picos nas regiões de $X_{Bio} \geq 0,6$.

As Tabelas 5.11 e 5.12 listam os valores de condutividade elétrica (σ) para as blendas nas frequências de 1 e 60 Hz e sua respectiva conversão em outras unidades de medida.

Tabela 5. 11. Condutividade elétrica (σ_{dc}) das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, para a frequência de 1 Hz.

Blenda	$(ohm.m)^{-1}$	$(ohm.cm)^{-1}$	(S/m)	Literatura (S/m)
B0	$4{,}57x10^{-10}$	$4{,}57x10^{-8}$	$4{,}57x10^{-10}$	$4{,}46\ x10^{-10}$ [89,90,93]
B5	$4{,}38x10^{-10}$	$4{,}38x10^{-8}$	$4{,}38\ x10^{-10}$	---
B6	$4{,}73x10^{-10}$	$4{,}73x10^{-8}$	$4{,}73x10^{-10}$	---
B7	$4{,}86x10^{-10}$	$4{,}86x10^{-8}$	$4{,}86x10^{-10}$	---
B8	$5{,}01x10^{-10}$	$5{,}01x10^{-8}$	$5{,}01x10^{-10}$	---
B9	$5{,}05x10^{-10}$	$5{,}05x10^{-8}$	$5{,}05x10^{-10}$	---
B10	$5{,}18x10^{-10}$	$5{,}18x10^{-8}$	$5{,}18x10^{-10}$	---
B11	$4{,}85x10^{-10}$	$4{,}85x10^{-8}$	$4{,}85x10^{-10}$	---
B13	$6{,}34x10^{-10}$	$6{,}34x10^{-8}$	$6{,}34x10^{-10}$	---
B15	$6{,}15x10^{-10}$	$6{,}15x10^{-8}$	$6{,}15x10^{-10}$	---
B20	$6{,}01x10^{-10}$	$6{,}01x10^{-8}$	$6{,}01x10^{-10}$	$4{,}40\ x10^{-10}$ [89,90,93]
B25	$6{,}13x10^{-10}$	$6{,}13x10^{-8}$	$6{,}13x10^{-10}$	---
B30	$6{,}45x10^{-10}$	$6{,}45x10^{-8}$	$6{,}45x10^{-10}$	---
B35	$6{,}56x10^{-10}$	$6{,}56x10^{-8}$	$6{,}56x10^{-10}$	---
B40	$6{,}79x10^{-10}$	$6{,}79x10^{-8}$	$6{,}79x10^{-10}$	$5{,}79\ x10^{-10}$ [89,90,93]
B45	$7{,}08x10^{-10}$	$7{,}08x10^{-8}$	$7{,}08x10^{-10}$	---
B50	$7{,}25x10^{-10}$	$7{,}25x10^{-8}$	$7{,}25x10^{-10}$	---
B55	$6{,}89x10^{-10}$	$6{,}89x10^{-8}$	$6{,}89x10^{-10}$	---
B60	$6{,}97x10^{-10}$	$6{,}97x10^{-8}$	$6{,}97x10^{-10}$	$6{,}40\ x10^{-10}$ [89,90,93]
B65	$7{,}41x10^{-10}$	$7{,}41x10^{-8}$	$7{,}41x10^{-10}$	---
B70	$6{,}20x10^{-10}$	$6{,}20x10^{-8}$	$6{,}20x10^{-10}$	---
B75	$6{,}58x10^{-10}$	$6{,}58x10^{-8}$	$6{,}58x10^{-10}$	---
B80	$6{,}59x10^{-10}$	$6{,}59x10^{-8}$	$6{,}59x10^{-10}$	---
B85	$7{,}23x10^{-10}$	$7{,}23x10^{-8}$	$7{,}23x10^{-10}$	---
B90	$7{,}28x10^{-10}$	$7{,}28x10^{-8}$	$7{,}28x10^{-10}$	---
B95	$7{,}32x10^{-10}$	$7{,}32x10^{-8}$	$7{,}32x10^{-10}$	---
B100	$5{,}60x10^{-10}$	$5{,}60x10^{-8}$	$5{,}60x10^{-10}$	$6{,}46\ x10^{-10}$ [89,90,93]

Tabela 5. 12. Condutividade elétrica (σ) das blendas em função da fração de biodiesel, X_{Bio}, para a frequência de 60 Hz.

Blenda	$(ohm.m)^{-1}$	$(ohm.cm)^{-1}$	(S/m)
B0	$1{,}65 \times 10^{-8}$	$1{,}65 \times 10^{-6}$	$1{,}65 \times 10^{-8}$
B5	1.75×10^{-8}	1.75×10^{-6}	1.75×10^{-8}
B6	2.14×10^{-8}	2.14×10^{-6}	2.14×10^{-8}
B7	1.95×10^{-8}	1.95×10^{-6}	1.95×10^{-8}
B8	2.00×10^{-8}	2.00×10^{-6}	2.00×10^{-8}
B9	1.92×10^{-8}	1.92×10^{-6}	1.92×10^{-8}
B10	1.87×10^{-8}	1.87×10^{-6}	1.87×10^{-8}
B11	1.90×10^{-8}	1.90×10^{-6}	1.90×10^{-8}
B13	2.25×10^{-8}	2.25×10^{-6}	2.25×10^{-8}
B15	2.19×10^{-8}	2.19×10^{-6}	2.19×10^{-8}
B20	2.24×10^{-8}	2.24×10^{-6}	2.24×10^{-8}
B25	2.35×10^{-8}	2.35×10^{-6}	2.35×10^{-8}
B30	2.42×10^{-8}	2.42×10^{-6}	2.42×10^{-8}
B35	2.56×10^{-8}	2.56×10^{-6}	2.56×10^{-8}
B40	2.52×10^{-8}	2.52×10^{-6}	2.52×10^{-8}
B45	2.45×10^{-8}	2.45×10^{-6}	2.45×10^{-8}
B50	4.76×10^{-8}	4.76×10^{-6}	4.76×10^{-8}
B55	2.44×10^{-8}	2.44×10^{-6}	2.44×10^{-8}
B60	2.71×10^{-8}	2.71×10^{-6}	2.71×10^{-8}
B65	2.88×10^{-8}	2.88×10^{-6}	2.88×10^{-8}
B70	2.29×10^{-8}	2.29×10^{-6}	2.29×10^{-8}
B75	2.52×10^{-8}	2.52×10^{-6}	2.52×10^{-8}
B80	2.28×10^{-8}	2.28×10^{-6}	2.28×10^{-8}
B85	2.79×10^{-8}	2.79×10^{-6}	2.79×10^{-8}
B90	2.51×10^{-8}	2.51×10^{-6}	2.51×10^{-8}
B95	2.89×10^{-8}	2.89×10^{-6}	2.89×10^{-8}
B100	2.29×10^{-8}	2.29×10^{-6}	2.29×10^{-8}

O valor estimado para a condutividade do diesel a 1 Hz é de 457 pS/m, sendo o valor encontrado na literatura de 446 pS/m[93]. Isto mostra que os resultados experimentais estão de acordo com os encontrados na literatura, com um erro percentual inferior a 3%.
Para o biodiesel, B100, o valor estimado neste trabalho a 1 Hz é 560 pS/m [93].sendo que o valor encontrado na literatura foi de 646 pS/m, resultando em um erro percentual de 13%.

Para sistemas combustíveis, a condutividade mínima estabelecida pela ASTM é de 50 pS/m; para alguns combustíveis a condutividade típica é mantida entre 150 e 250 pS/m [93].

5.3.4 Cálculo da Tangente das Perdas para Biodiesel, Diesel e Blendas

A perda dielétrica ε'', também conhecida como fator de perda, é proporcional à quantidade de energia elétrica dissipada pelas moléculas para alinhar os dipolos e mover os íons. A perda dielétrica vem de duas fontes, a perda de energia associada à polarização dependente do tempo e a perda de energia associada à condução dos íons e moléculas. A tg δ é um parâmetro adimensional sendo uma medida da razão entre a perda dielétrica (ε'') e a constante dielétrica (ε').

A Figura 5.45 e a Figura 5.46 mostram o gráfico da tangente das perdas, tg δ (ε''/ ε'), em função da frequência para as blendas de biodiesel/diesel.

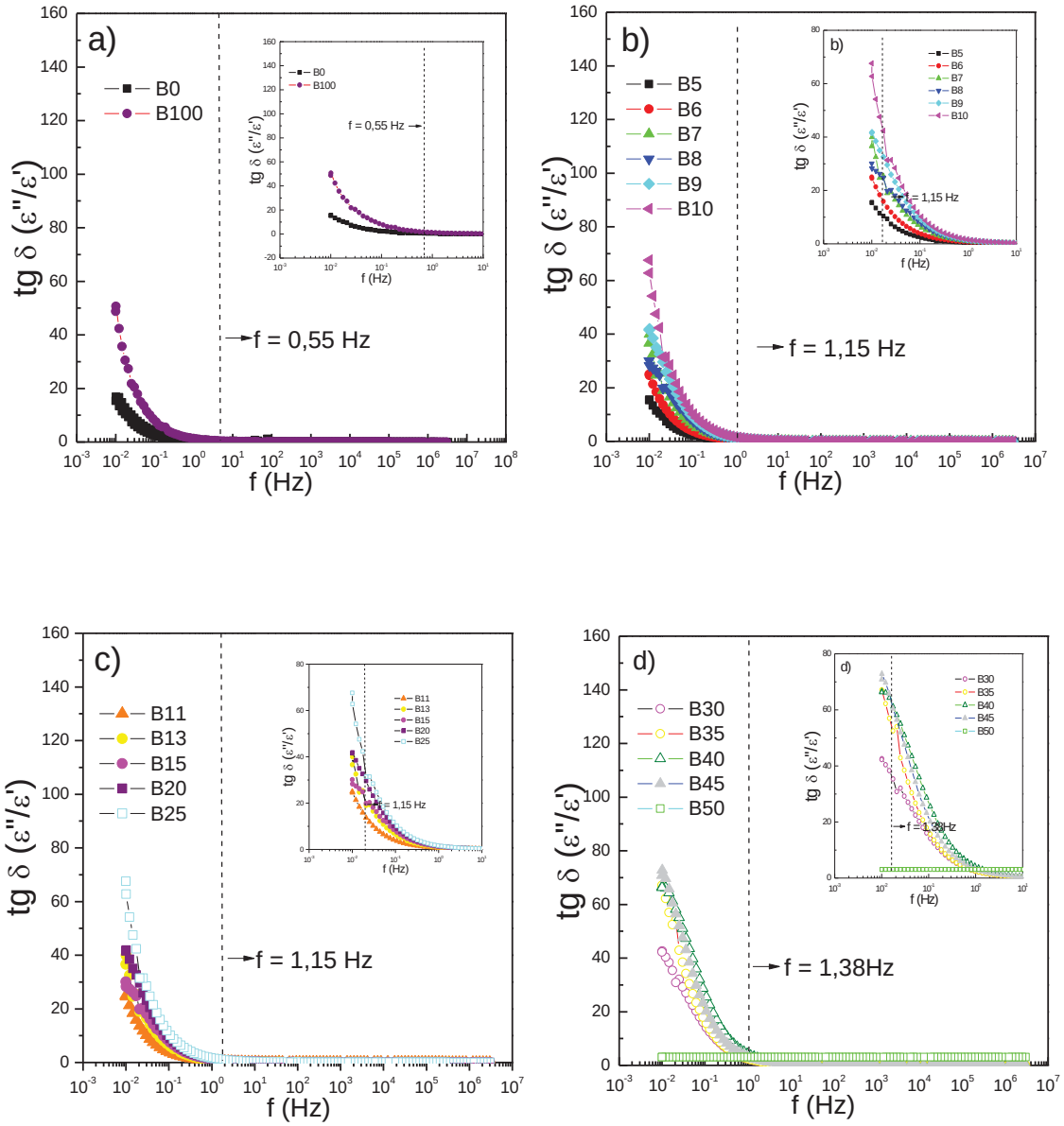


Figura 5.45. Tangente das perdas em função da frequência para as blendas a) B0 e B100, b) de B5 a B10, c) de B11 a B25 e d) de B30 a B50. A região onde ocorrem as perdas foi ampliada nos gráficos.

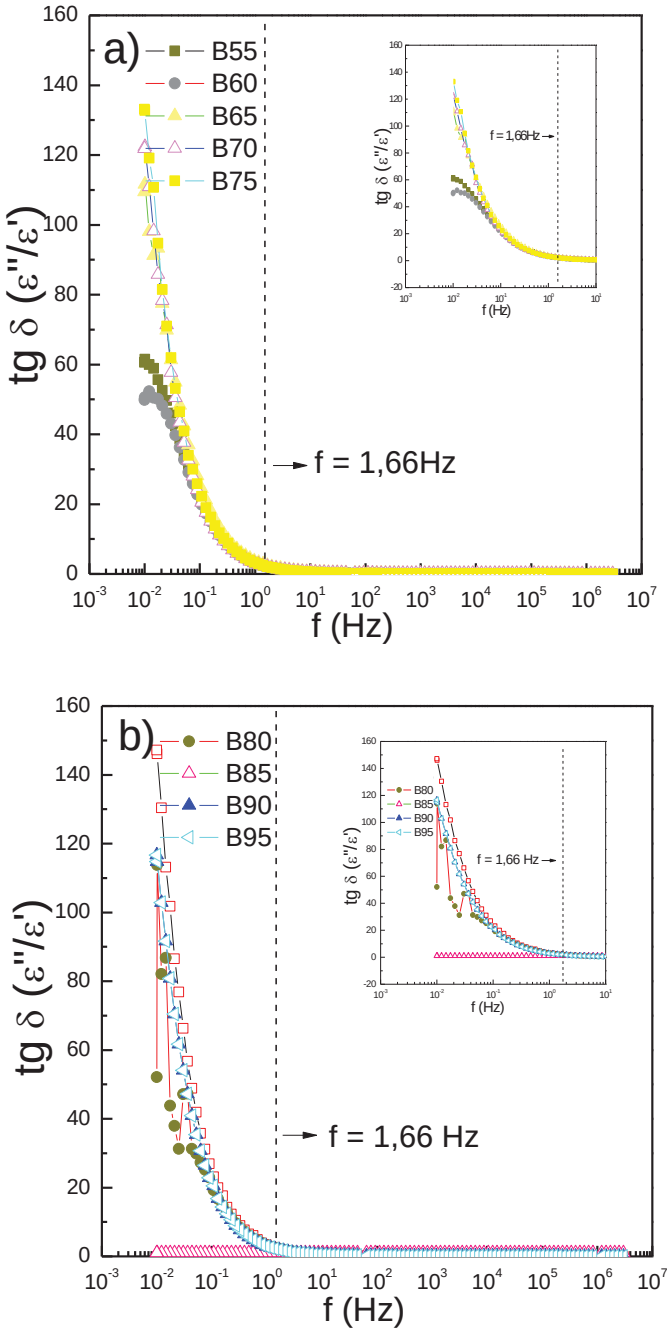


Figura 5.46. Tangente das perdas em função da frequência para as blendas a) de B55 a B75 e b) de B80 a B95. A região onde ocorrem as perdas foram ampliadas nos gráficos.

De acordo com a Fig. 5.45 e Fig. 5.46, ocorrem perdas em frequências inferiores a 1,66 Hz em todas as blendas analisadas; após esse valor, as curvas se tornam constantes para todo o intervalo analisado.

A Tabela 5.13 lista os valores da tangente das perdas em diferentes frequências para o biodiesel.

Tabela 5.13. Tangente das perdas, tg δ (ε''/ ε'), em diferentes frequências para o biodiesel (B100) e valores obtidos na literatura.

Frequência (Hz)*	tg δ (ε''/ ε'),	Literatura [90]
1000	$8{,}02 \times 10^{-2}$	$1{,}5 \times 10^{-1}$
5000	$7{,}56 \times 10^{-2}$	$9{,}5 \times 10^{-2}$
10000	$7{,}06 \times 10^{-2}$	$5{,}7 \times 10^{-2}$
15700	$6{,}75 \times 10^{-2}$	$3{,}9 \times 10^{-2}$

*Frequências associadas aos valores reportados na literatura [87,89].

De acordo com a Tabela 5.13, os valores obtidos da tangente das perdas para o biodiesel, B100, estão de acordo com os encontrados na literatura. As diferenças encontradas entre o valor experimental, obtidos neste trabalho, e os da literatura podem estar relacionadas a uma redução das perdas dielétricas relacionadas aos efeitos de polarização.

5.3.5 Cálculo da Permissividade Estática (ε_s), Infinita (ε_∞) e *Dieletric Strength* ($\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$) para as Blendas

A mistura de diesel e biodiesel a temperatura ambiente de 24ºC pode ser considerada ideal. Nesta condição a mistura ideal deveria exibir propriedades definidas por regra simples de uma mistura. Assim o parâmetro *dielectric strength* (Δε) da mistura ou blenda pode ser descrito como mostra a equação 5.5.

$$\Delta\varepsilon_{Blenda}^{calculado} = \Delta\varepsilon_{Bio}.X_{Bio} + \Delta\varepsilon_{Die}.X_{Die} \qquad (5.5)$$

onde $\Delta\varepsilon_{Bio}$ e $\Delta\varepsilon_{Die}$ é o parâmetro *dielectric strength* (Δε) para o biodiesel e diesel respectivamente, e X é a fração de cada componente na amostra.

O parâmetro *dielectric strength* foi calculado de acordo com a equação $½(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)=\varepsilon''(\omega_{máx})$, onde $\varepsilon_s-\varepsilon_\infty= \Delta\varepsilon$ (equação 4.28). A Figura 5.47 mostra o gráfico do parâmetro *dielectric strength* ($\Delta\varepsilon$) calculado através da equação 5.5 em função da fração de biodiesel.

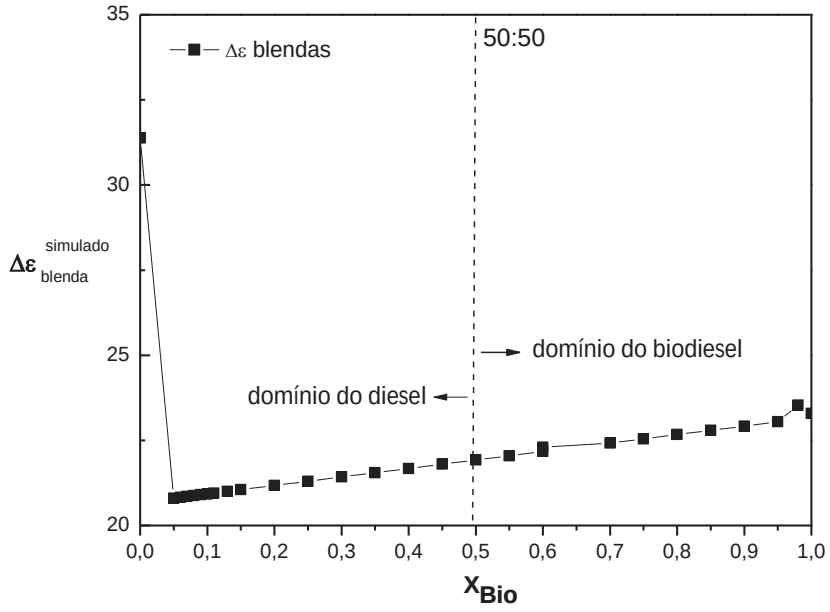


Figura 5.47. Parâmetros *dielectric strength* em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Figura 5.47, o parâmetro *dielectric strength* (calculados pela eq. 5.5) das blendas aumenta com o aumento do teor de biodiesel, sendo função linear no intervalo analisado.

A Tabela 5.14 lista os valores dos parâmetros permissividade estática (ε_∞), infinita(ε_s) e d*ielectric strength* (ε_s - ε_∞) para as blendas biodiesel/diesel calculadas de acordo com a equação 4.28.

Tabela 5. 14. Parâmetros permissividade estática (εs), infinita (ε∞) e *dielectric strength* (ε_s - ε_∞) para o biodiesel (B100) e blendas biodiesel/diesel.

Blendas	ε_∞	ε_S	$(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)$
B0	3,70	35,1	31,4
B5	3,58	24,4	20,8
B7	3,72	29,4	25,6
B8	3,63	29,8	26,2
B9	3,65	27,2	23,5
B10	3,66	29,9	26,3
B15	3,92	33,4	29,5
B20	3,83	31,4	27,6
B25	3,96	30,7	26,7
B30	3,96	30,9	26,7
B35	4,15	31,8	27,7
B40	4,12	34,8	30,7
B45	4,26	35,7	31,5
B50	4,09	74,5	41,5
B55	4,31	34,4	30,3
B60	4,35	36,4	31,9
B65	4,38	31,1	26,6
B70	4,41	29,6	25,2
B75	4,53	29,1	24,5
B85	4,54	25,6	20,8
B90	4,67	37,5	32,8
B95	4,80	33,6	28,8
B100	4,43	27,7	23,3

A Figura 5.48 mostra o gráfico de a) permissividade infinita (ε_∞) e estática (ε_s) e b) *dielectric strength* em função da fração de biodiesel. Os parâmetros ε_s, ε_∞ e (ε_S -ε_∞) foram calculados de acordo com o procedimento descrito no item 4.2.7.1.

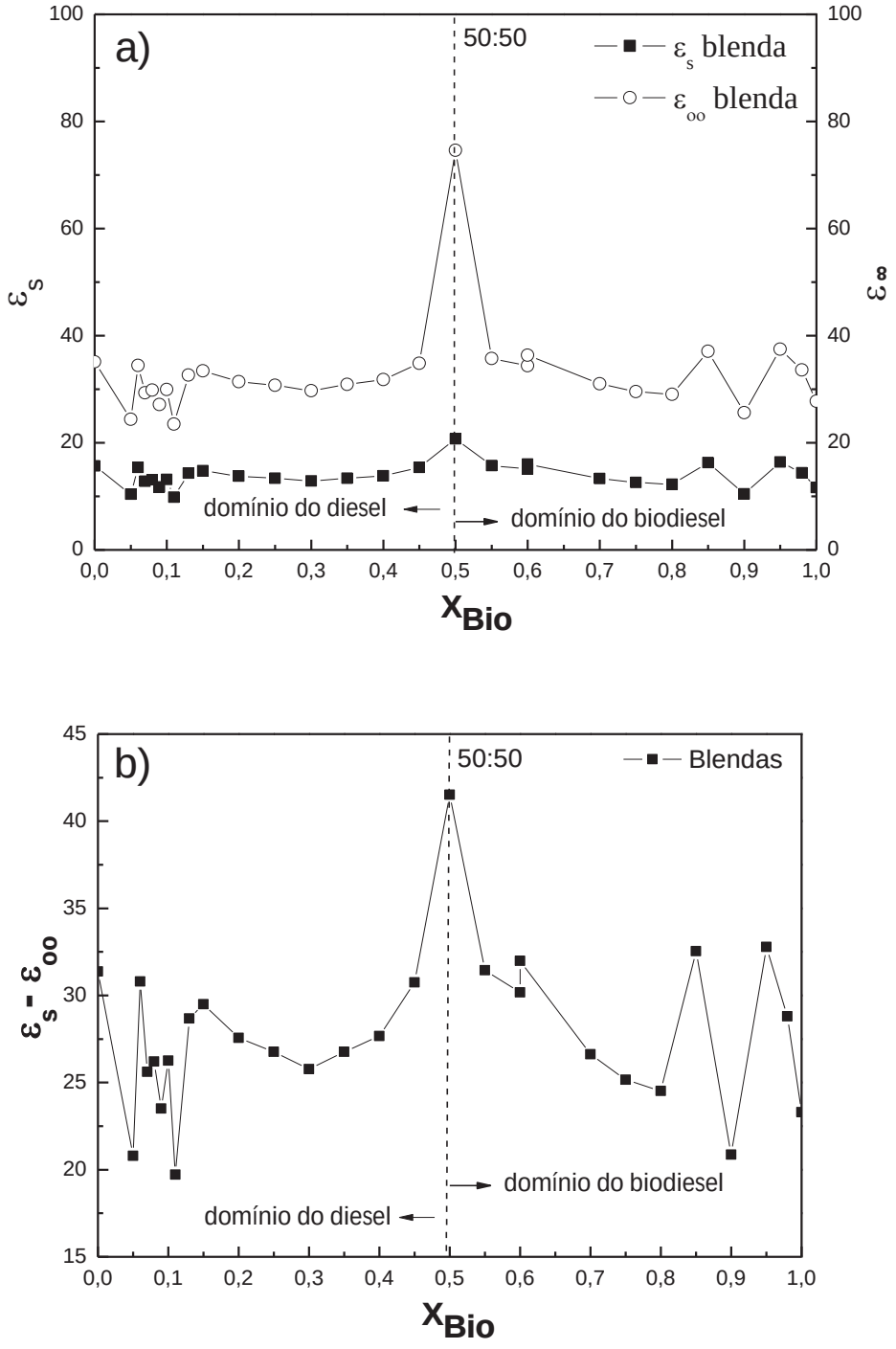


Figura 5. 48. Parâmetros a) permissividade estática e infinita e b) *dielectric strength* em função da fração do biodiesel, X_{Bio}.

Analisando-se a evolução do parâmetro *dielectric strength* foi possível investigar a existência e a intensidade das interações intermoleculares entre os solventes que pode influenciar na utilização da mistura como meio contínuo em combustíveis.

No intervalo analisado o deslocamento máximo absoluto encontrado foi para a fração de X_{Bio} 0,50 e o mínimo absoluto encontrado foi para a fração de X_{Bio} 0,10 . De forma geral, os parâmetros ε_s, ε_∞ e $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)$ exibem propriedades de excesso, assim nas Fig. 5.48a e Fig. 5.48b nos eixos das ordenadas pode-se escrever ε_s^E, ε_∞^E e $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)^E$.

5.4 Análise da Interação entre as Moléculas pela Permissividade em Excesso

A permissividade em excesso (ε^E) assim como o tempo de relaxação em excesso (τ^E) fornecem informações referentes às interações existentes entre a mistura de líquidos. Estas propriedades são também convenientes para detecção do domínio cooperativo na mistura e devem evidenciar a formação de multímeros e dímeros devido à interação intermolecular. O excesso de permissividade [94] é definido pela equação 5.6.

$$\varepsilon^E = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_{Blenda} - \left[(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_{Bio}.X_{Bio} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_{Diesel}.X_{Diesel}\right] \quad (5.6)$$

onde (ε_∞) é a permissividade infinita, (ε_0) a permissividade na frequência angular máxima e X representa a fração de biodiesel e diesel respectivamente. A permissividade infinita (ε_∞) é obtida através da curva da permissividade real à frequência de 1 MHz e a permissividade (ε_0) é obtida no $\omega_{máx}$ onde a curva da componente imaginária da impedância é máxima, de acordo com os formalismos apresentados na equação 4.28 e na Figura 4.5.

O parâmetro excesso de permissividade fornece a informação qualitativa sobre a interação entre os solventes na mistura, como se segue:

i) $\varepsilon^E = 0$ não há interação entre os solventes

ii) $\varepsilon^E < 0$ os solventes e sua interação atuam levando à redução total dos dipolos. O valor negativo do excesso da permissividade indica que existe interação entre os líquidos.

iii) $\varepsilon^E > 0$ os dois solventes interagem de modo que o momento de dipolo efetivo aumente e que haja a formação de multímeros e dímeros.

A relaxação dielétrica em misturas binárias foi estudada por [94,95,9696] no sistema contendo DMA, DMF e DMSO em várias concentrações e temperatura para avaliar o domínio cooperativo na mistura. A Figura 5.49 mostra o gráfico do excesso de permissividade pela fração molar dos três sistemas estudados.

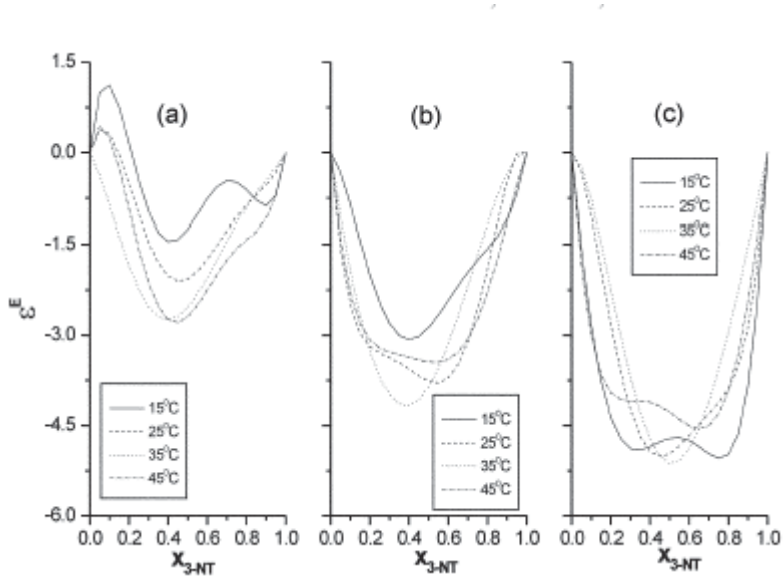


Figura 5. 49. Excesso de permissividade (ε^E) para os sistemas (a) 3-NT + DMA (b) 3-NT + DMF (c) 3-NT + DMSO, adaptado de [94].

Neste estudo, cujos resultados estão na Fig. 5.49, o valor do excesso de permissividade foi negativo para os três sistemas, exceto perto da região rica em DMA a 15ºC, 25ºC e 35ºC, indicando que o número total de dipolos decresce na mistura devido ao alinhamento dos dipolos e à interação entre as moléculas. Os valores positivos de ε^E para o sistema 3- NT+ DMA próximo da região rica em DMA a 15ºC, 25ºC e 35ºC indicam a formação de estruturas monoméricas ou poliméricas com um aumento do número total de dipolos no sistema.

A Figura 5.50 mostra as alterações que são evidenciadas pelo parâmetro permissividade em excesso (ε^E) [96] para as blendas estudadas no presente trabalho. Para as diferentes frações de biodiesel investigadas por espectroscopia de impedância, o parâmetro permissividade em excesso foi calculado de acordo com a equação 5.6.

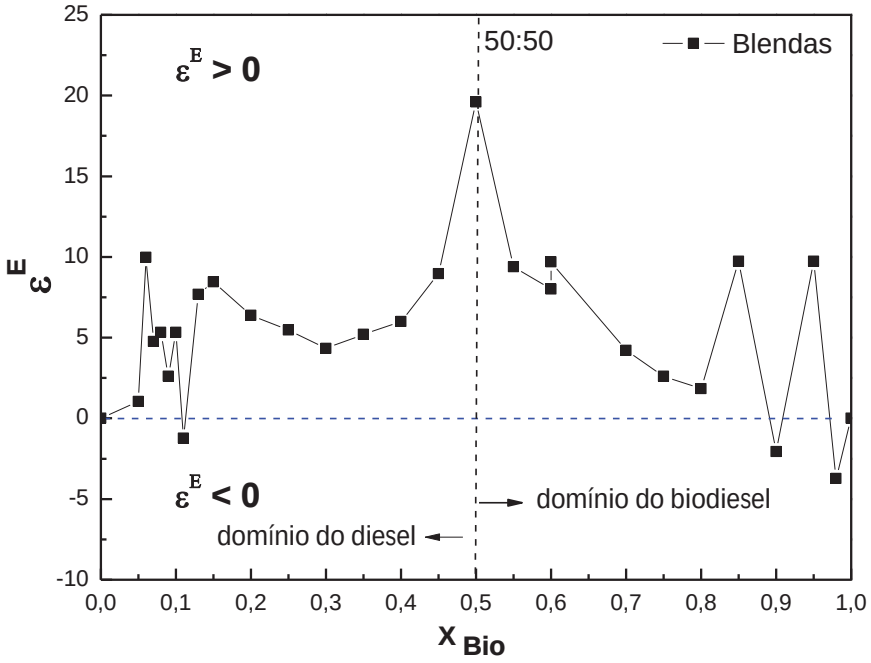


Figura 5.50. Gráfico da permissividade em excesso, ε^E, em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Fig. 5.50 o parâmetro permissividade em excesso é positivo para 70% das frações de biodiesel, X_{Bio}, analisadas, o que evidencia que a interação entre os dois fluidos atua de modo que o momento de dipolo efetivo aumente. Para as frações de X_{Bio}=0,06, X_{Bio}=0,15, X_{Bio}= 0,85 e X_{Bio}= 0,95, o parâmetro permissividade em excesso possui valores máximos relativos, sendo na fração de X_{Bio}=0,50 o ponto máximo absoluto. Para as frações de X_{Bio}=0,10, X_{Bio}=0,90 e X_{Bio}=0,98 o parâmetro permissividade em excesso possui valores mínimos relativos negativos indicando que a interação entre os fluidos atuam de modo que haja diminuição dos dipolos.

O valor de excesso da permissividade é positivo para a maioria dos valores indicando que os dois solventes interagem de modo que o momento de dipolo efetivo aumente e que haja a formação de multímeros e dímeros. Para valores de X_{bio} igual a 0,10; 0,90 e 0,98 tem-se $\varepsilon^E < 0$ demonstrando uma maior desorganização das moléculas no líquido [97].

A evolução do parâmetro *dielectric strength* possui grande similaridade com o gráfico do parâmetro permissividade em excesso, como mostra a Figura 5.51.

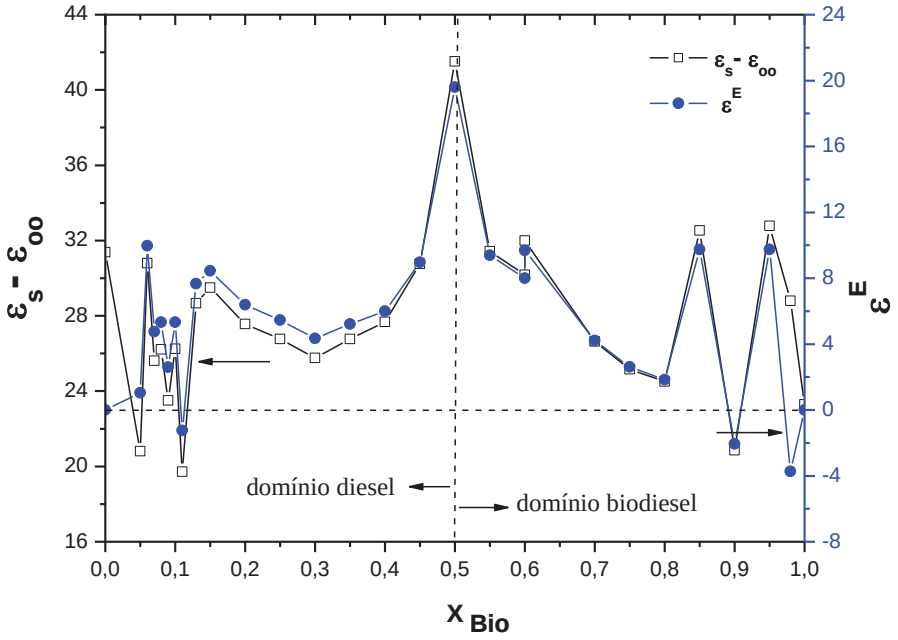


Figura 5.51. Parâmetros *dielectric strength* e permissividade em excesso em função da fração de biodiesel, X_{Bio}.

De acordo com a Figura 5.51, como esperado, os parâmetros *dielectric strength* e permissividade em excesso envolvem-se de forma semelhante, variando apenas a magnitude dos valores. As blendas apresentam propriedades em excesso em toda a extensão.

5.5 Temperatura de Cristalização de Blendas Biodiesel/Diesel

O biodiesel comercial é caracterizado, em parte, pela presença de cadeias grandes de hidrocarbonetos. Um resultado do número de carbonos grande é que os combustíveis são sensíveis a baixas temperaturas, onde alguns dos componentes podem começar a se cristalizar. A presença de cristais sólidos no combustível afeta a viscosidade, a volatilidade e a passagem do combustível através do filtro de combustível [98].

Existem várias medidas aplicadas para descrever a tendência de cristalização de um combustível. Os mais comuns são ponto de fluidez, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro, e o teste de fluxo a baixa temperatura [98]. Todos estes testes descrevem o ponto de cristalização de um combustível em baixas temperaturas.

A termodinâmica e a cinética de cristalização de misturas simples são altamente complexas. Alguns dados existem para sistemas binários, poucos para ternários, e essencialmente nenhum para sistemas de multicomponentes de qualquer tipo [98]. Assim, como tentativa de modificar o comportamento a baixa temperatura para qualquer combustível têm-se usado aditivos. Exemplos recentes do uso de aditivos para melhorar as propriedades em baixas temperaturas do biodiesel incluem os trabalhos [83, 99,101].

Compostos graxos saturados significativamente com maiores pontos de fusão do que compostos graxos insaturados em uma mistura podem cristalizar em temperaturas mais elevadas do que os insaturados. Assim o biodiesel derivado de gorduras e óleos com quantidades significativas de compostos graxos saturados irá exibir maiores pontos de cristalização [99].

5.5.1 Determinação da Temperatura de Gelificação de Blendas Biodiesel/Diesel

A temperatura de gelificação é a temperatura na qual um material graxo líquido torna-se turvo devido à formação de cristais e sólidos que crescem rapidamente formando aglomerados, que podem entupir as tubulações e filtros podendo causar problemas graves de operacionalidade nos carros [100].

Especificações relacionadas às propriedades a baixas temperaturas estão incluídos nos padrões do biodiesel. O uso de ésteres ramificados como iso-propila, iso-butílico e 2-butil em vez do ésteres metílicos é uma alternativa para melhorar as propriedades a baixas temperaturas de biodiesel [99].

O processo de gelificação para o biodiesel e suas blendas apresenta algumas etapas bem definidas. Em um primeiro momento, algumas moléculas podem se agregar formando cristais. O gel começa, então, a apresentar-se turvo e à medida que o gel continua sendo resfriado, esses cristais tornam-se ainda maiores, e por fim, solidifica. A Figura 5.52 mostra as fotos das blendas de biodiesel/diesel no ponto de gelificação. Uma variação na temperatura de gelificação é observada com o aumento do teor de biodiesel nas amostras, indicando que o tipo de interação varia para cada composição.

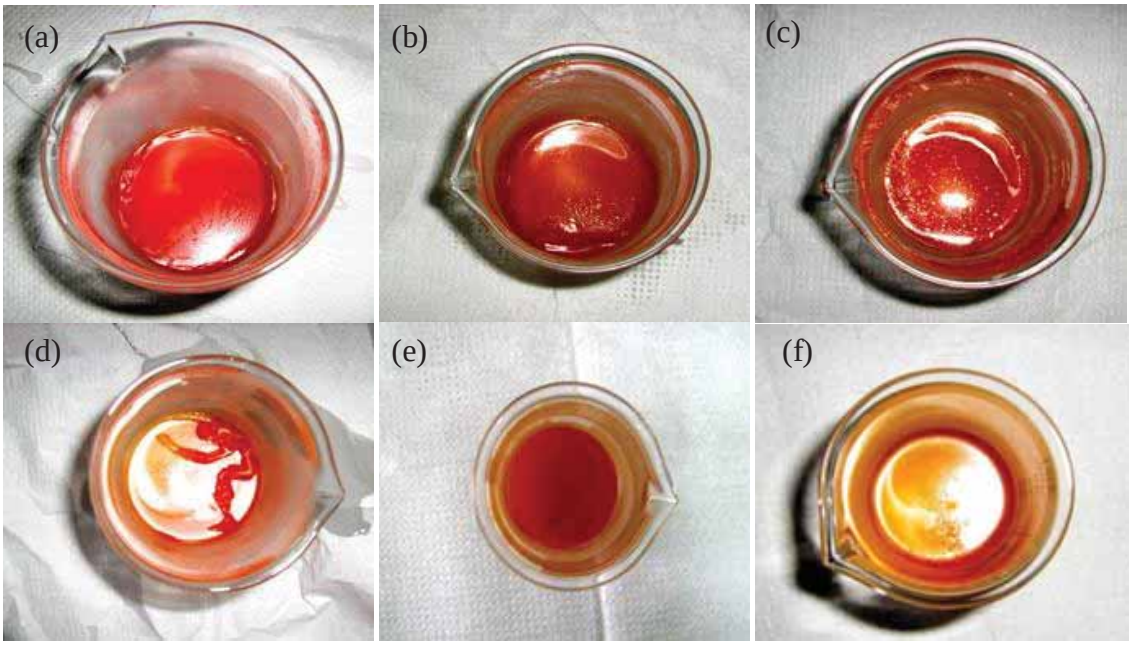


Figura 5.52. Blendas de biodiesel/diesel gelificadas em a) B5, b) B10, c) B20, d) B35 e) B70 e f) B85.

A temperatura na qual biodiesel puro (B100) começa a gelificar varia significativamente e depende da mistura de ésteres e, portanto, do óleo como matéria-prima usado para produzir o biodiesel [100].

O biodiesel produzido a partir da soja, que foi utilizado nesse trabalho, começa a gelificar em -4°C. O diesel comercial utilizado tem temperatura de gelificação em torno de -19°C.

A Figura 5.53 e Figura 5.54 mostram as temperaturas de gelificação das blendas de biodiesel/diesel.

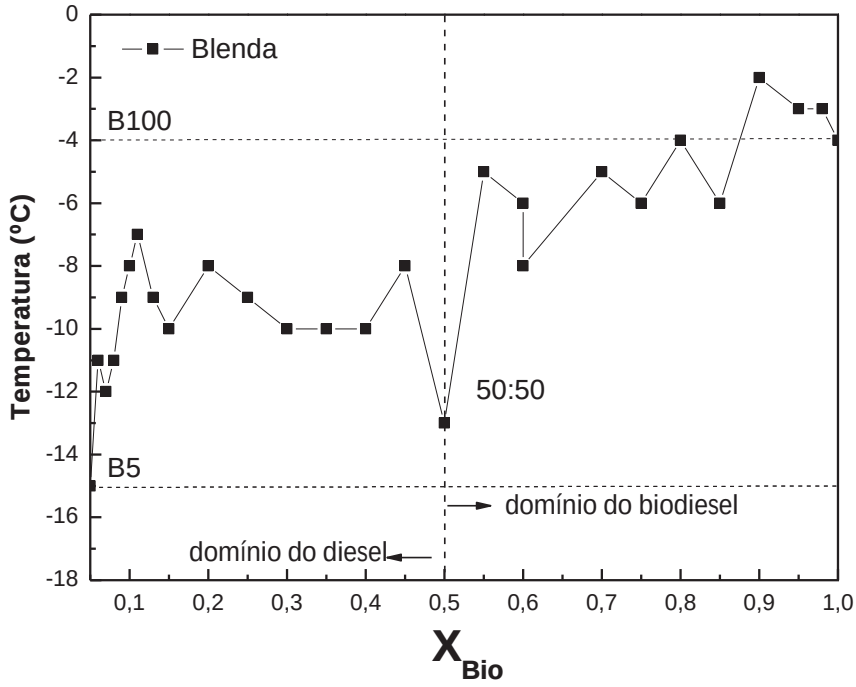


Figura 5.53. Temperatura de gelificação das blendas de biodiesel/diesel em função da fração de biodiesel.

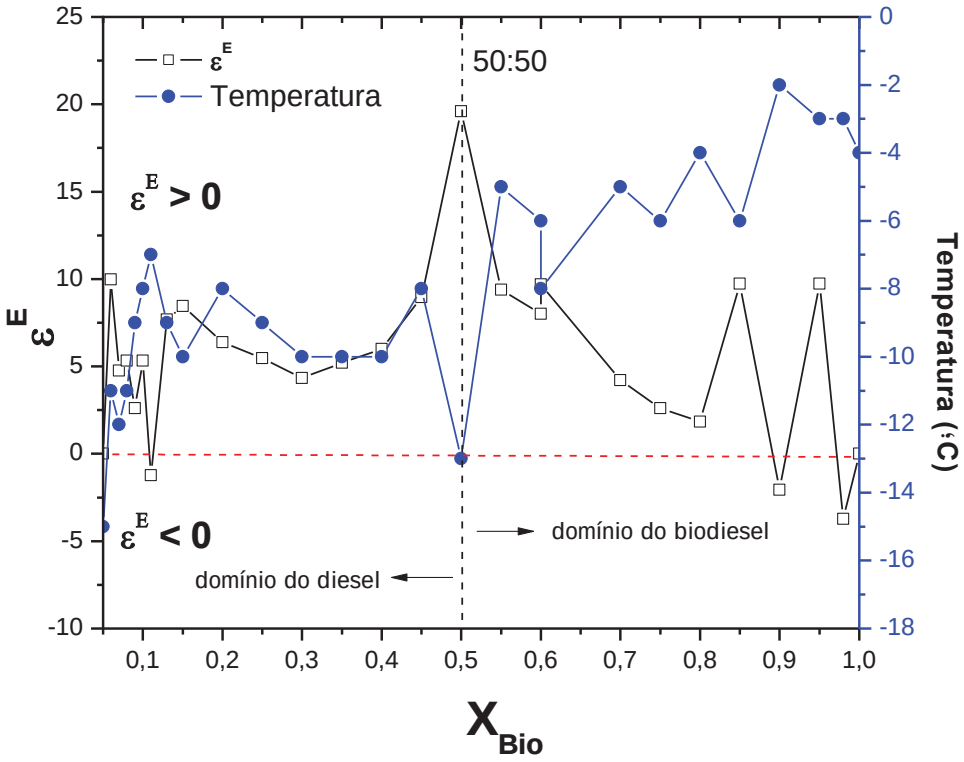


Figura 5.54. Representação simultânea da permissividade em excesso e temperatura de gelificação para as blendas de biodiesel/diesel em função da fração de biodiesel.

Analisando as Figuras 5.537 e 5.54, pode-se notar que na região onde há preponderância do domínio do diesel, as temperaturas de gelificação são mais baixas, tendendo a se aproximar da temperatura de gelificação do diesel comercial. A partir do momento em que a fração de biodiesel aumenta nas misturas, na região de domínio do biodiesel, as temperaturas tendem a se aproximar da temperatura de gelificação do B100. A evolução da temperatura de gelificação esta vinculada as interações moleculares entre biodiesel/diesel. Na região de domínio do diesel, a adição de biodiesel desorganiza as moléculas, o que desfavorece a gelificação. Já na região de domínio do biodiesel, a adição de mais biodiesel provoca uma organização das moléculas, facilitando a gelificação.

5.5.2 Caracterização do Estado de Gelificação a Partir da Utilização de Luz LASER

A Figura 5.55 mostra um diagrama do comportamento esperado para o feixe de luz laser ao incidir nas blendas de biodiesel/diesel a temperatura de 0 ºC[101, 102].

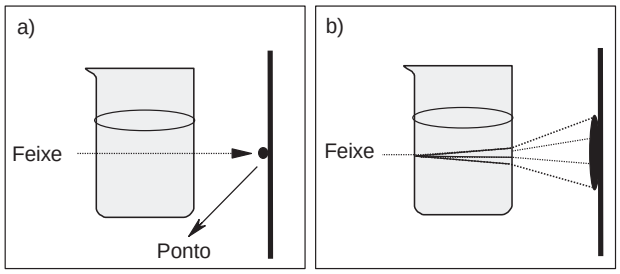


Figura 5.55. Diagramas a) Passagem do feixe nas amostras a temperatura ambiente. b) Passagem do feixe nas amostras na temperatura de 0ºC**.**

A Figura 5.56 mostra uma seqüência de fotografias do comportamento do feixe de luz laser ao incidir nas blendas biodiesel/diesel a temperatura ambiente.

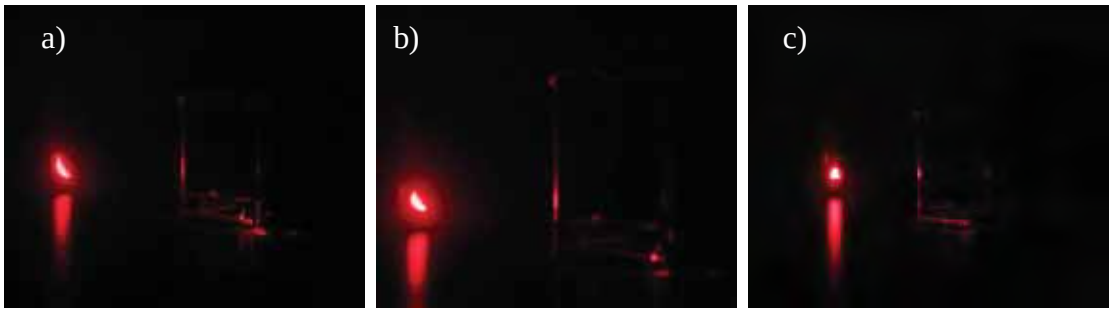


Figura 5. 56. Fotos da incidência da luz tipo laser vermelha em: (a) B10, (b) B30 e (c) B40. O grau de interação do Laser com o fluido é identificada apenas sobre o anteparo, na forma de um ponto vermelho.

As Figuras 5.57 e 5.58 mostram uma seqüência de fotografias do comportamento do feixe de luz laser ao incidir nas blendas B5 e B100 a temperatura ambiente e a -5 ºC. A utilização do feixe de luz LASER permitiu uma visualização do fenômeno de gelificação. A formação de pequenos núcleos cristalinos, que possuem dimensões compatíveis com as ondas monocromáticas do feixe, realizam o fenômeno de difração, interagindo e desviando a luz incidida. Isto é claramente observado no anteparo.

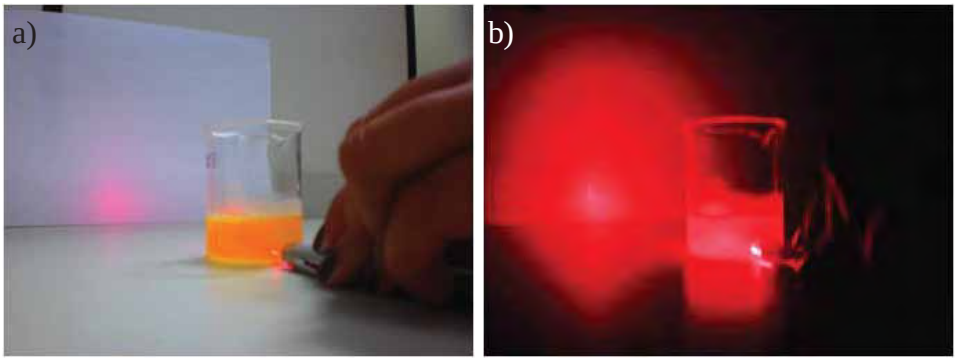


Figura 5.57. Fotografias da blenda B5 em a) blenda a temperatura de -5ºC e b) a mesma blenda com aplicação da luz LASER que atravessa completamente o sistema, sendo espalhado pela presença de núcleos cristalinos

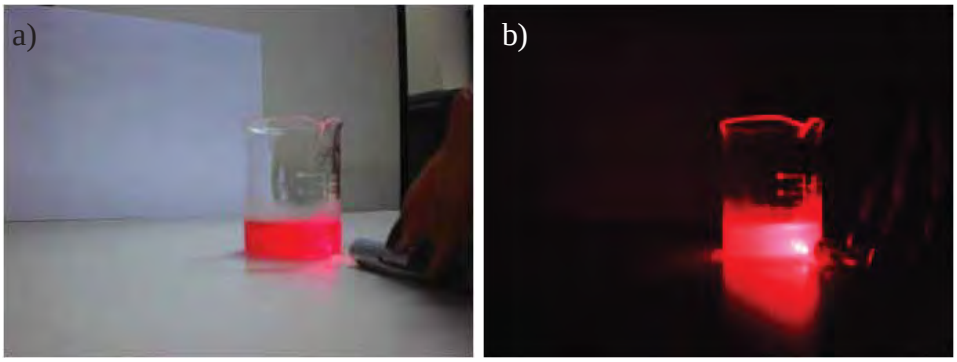


Figura 5.58. Fotografias da blenda B100 em a) blenda a temperatura de -5ºC e b) a mesma blenda com aplicação da luz LASER que atravessa completamente o sistema, não é possível a visualização de um ponto no anteparo.

Na Fig. 5.57 a e b, é possível a visualização do espalhamento da luz pela presença dos pequenos núcleos cristalinos. Esse fenômeno é atribuído ao espalhamento da luz pelos cristais formados, caracterizando um possível fenômeno de difração. Na Fig. 5.58 a e b, o feixe de luz LASER não atinge o anteparo, neste caso existem tantos núcleos cristalinos que a luz muda de caminho e não consegue sair do sistema.

Em temperaturas abaixo de 0 ºC, espera-se uma organização das moléculas em uma rede cristalina iniciando-se pela formação de núcleos de cristalização seguido do crescimento de microcristais [99]. Ao submeter a luz laser de cor vermelha nos béqueres contendo as blendas, observa-se o fenômeno de difração da luz, o que mostra a existência do fenômeno de gelificação, pois ao gelificar, há a formação de núcleos que impedem a passagem da luz monocromática.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

As blendas apresentam propriedades de excesso em toda a extensão. O parâmetro volume em excesso, V^E, foi calculado e foi positivo para todas as blendas, sendo atribuído a fracas interações entre moléculas biodiesel/diesel. O valor máximo encontrado para V^E foi de aproximadamente 0,3 mL. O valor mínimo para V^E foi de -0,5 mL (B30). Assim, tal mistura não é recomendável, uma vez que em um volume projetado de 10^6 litros, cerca de 500 litros "desaparecem".

O diesel interage com o biodiesel em toda a extensão das misturas analisadas, de acordo com os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho. Foi possível verificar que as bandas de absorção características do diesel e do biodiesel estão de acordo com os espectros encontrados na literatura.

Para as blendas de biodiesel/diesel pode-se verificar um aumento da intensidade do pico referente à presença de grupos ésteres, ligação C=O, centrada ao redor de 1735 cm^{-1} com o aumento do teor de biodiesel.

Pode-se observar uma significativa variação do deslocamento dos picos, DP, das bandas características do biodiesel e do diesel com o aumento da fração de biodiesel nas blendas.

A constante de força de cada ligação foi calculada e pode-se observar que para determinadas frações de biodiesel há significativas variações na constante de força o que pode causar encurtamento ou alongamento das moléculas de biodiesel e diesel. A constante de força da ligação influência no seu deslocamento relativo, DR, interferindo na mobilidade das moléculas.

Para cada blenda foram obtidos os parâmetros elétricos: resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação (f_0). O semicírculo foi modelado utilizando um circuito com resistência e capacitância associada em paralelo cujos valores são iguais a $R_{Bio} = 17{,}5x10^9\ \Omega$ e $C_{Bio} = 8{,}72pF$ e $R_{Die} = 81{,}0x10^9\ \Omega$ e $C_{Die} = 7{,}35pF$.

Foram determinados os parâmetros dielétricos: permissividade (ε' e ε''), módulo elétrico (M''), condutividade (σ), tangente das perdas (tg δ), além dos parâmetros permissividade infinita (ε_∞), permissividade estática (ε_S) e *dielectric strenght* ($\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$), sendo esses dados contribuição para a literatura.

Os resultados obtidos mostraram que o mecanismo de condutividade é constante em todo o intervalo de frequência estudado e as blendas possuem caráter de material isolante. O valor encontrado para a condutividade do diesel a 1 Hz é de 457 pS/m, sendo o valor encontrado na literatura de 446 pS/m.

Como esperado, o comportamento das blendas com baixos teores de biodiesel é bastante homogêneo devido ao caráter apolar dos hidrocarbonetos.

Analisando-se o parâmetro *Dielectric Strength* foi possível investigar a existência e a intensidade das interações intermoleculares entre os solventes. Tais interações podem influenciar sua utilização como meio contínuo em combustíveis.

O parâmetro permissividade excedente, ε^E, foi determinado para cada composição de blenda. Tal parâmetro mostrou-se adequado para a investigação da existência de domínio cooperativo na mistura. O valor de excesso da permissividade é positivo para a maioria das blendas indicando que os dois solventes interagem de modo que o momento de dipolo efetivo aumente e que haja a formação de multímeros e dímeros.

Foi determinada a temperatura de gelificação do biodiesel, diesel e das blendas biodiesel/diesel, para o biodiesel a temperatura de gelificação é -4°C e para diesel -19°C.

Através do ensaio de gelificação e processo de difração do feixe monocromático de luz LASER, foi possível observar a presença de núcleos em todas as blendas analisadas. A adição de aditivos específicos pode modificar a temperatura de gelificação e permitir o uso dessas blendas em países de climas frios, o estudo do seu comportamento torna-se papel fundamental e inovador na atualidade.

A composição mais indicada para uso de acordo com os parâmetros estimado é a blenda B50, uma vez que apresentou o maior volume em excesso e uma menor temperatura de gelificação, em torno de -13ºC, sendo adequada de acordo com os parâmetros estimados como potencial substituta da blenda B5 já utilizada como combustivel atualmete.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NÓBREGA, M. M.; CONSTANTINO, L. V. Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 02, p. 187-192, (2010).

[2] ALISKE, M. A.; et al. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. **Fuel**, vol. 86, p. 1461-1464 (2007).

[3] CHAUDHARI, A.; CHAUDHARI H. C.; MEHROTRA, S. C. Microwave dieletric characterization of aqueous solution of tryptophan. **Journal of the Korean Chemical Society,** vol. 52, No. 4, (2008).

[4] BRYAN, R. M. Biodiesel production, properties and feedstocks. **In Vitro Cell. Dev. Biol.- Plant,** vol. 45, p. 226-266, 2009.

[5] HAYASHI,Y.; PUZENKO, A.; BALIN, I.; RYABOV,Y. E.; FELDMAN, Y. Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p.9174-9177, (2005).

[6] PETROVSKY, V.; MANOHAR, A.; DOGAN F. Dielectric constant of particles determined by impedance spectroscopy. **J. Appl. Phys**. v.100, n.014102, (2006).

[7] WENTRUP-BYRNE, E., ARMSTRONG, C. A., ARMSTRONG, R. S., COLLINS, B. M. Fourier Transform Microscopic Mapping Raman of the Molecular Components in a Human Tooth. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.28, p.151-158, (1997).

[8] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Impedance Spectroscopy Analysis of High-Temperature Phase Transitions in Sodium Lithium Niobate Ceramic. **Journal of Physics. Condensed Matter**, v.12, n.15, p.7833-7841, (2000).

[9] ISRAELACHVILI, J. N. Itermolecular and surface forces. **Elsevier**, 3ª ed., (2011).

[10] CHANG, R. Físico-Química para ciências químicas e biológicas. **AMGH**, Vol. 02 (2010).

[11] Diponível em < http://www.ufsm.br/gef/FluRea03.htm>. Acesso em 16 de março de 2011.

[12] ATKINS, P. Físico Química. **LTC**, 7ªed., vol. 3 (2002).

[13] ATKINS, P.; LORETTA, J. Princípios de Química. **Bookman**, 3ª Ed. (2006).

[14] GOMES, D. M. Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na Borracha Natural. 2008. 118f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós -Graduação em Engenharia - PIPE, área de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2008).

[15] BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. 2ª ed., **John Wiley**, United States of America., 539p. (2002)

[16] BELLUCCI, F. S. Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$. 2009. 152f. Dissertação Mestrado (Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009.

[17] ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable Energy**, vol. 33, p. 2623-2630 (2008).

[18] ALBUQUERQUE, M.C.G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr., C. L.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE Jr., E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, Vol. 34, p. 857-859 (2009).

[19] TATE, R. E.; WATTS, K. C.; ALLEN, C. A. W.; WILKIE, K. I. The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. **Fuel**, vol. 85, p. 1004-1009 (2006).

[20] SKORONSKI, E.; BONETTI, T. M.; JOÃO, J. J.; JÚNIOR, A. F. Estudo cinético da obtenção de ésteres utilizando enzima *lipozyme* TL IM como catalisador. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, vol. 30, n. 02, p. 897-902 (2010).

[21] SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. F. Química orgânica. **LTC**, 9ª Ed., vol. 2 (2010).

[22] MCMURRY, J. Química Orgânica. **Cegange Learnig**, 6 ª ed. (2010).

[23] KULKARNI, B. M.; PULAR, B. G., SHANMUKHAPPA, S. Investigation of acid oil as a source of biodiesel. **Indian Journal of Chemical Tchnology**, vol. 15, p. 467-471, (2008).

[24] REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n. 27, p. 60-67, (2007).

[25]ACD/ChemSketch Freeware. Disponível em: http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/ Acesso em 20 de setembro de 2010.

[26] BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; LEE C.; BULIGAN, S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. **JAOCS**, Vol. 75, Nº. 9 (1998).

[27] OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e desafios. **Quim. Nova na escola**, n.28 (2008).

[28] NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. The Utilization of Used Frying Oil for the Prodution of Biodiesel. **Química Nova**, Vol.23, p. 531-537 (2000).

[29] CHANG, A.; LIU, Y. A. Integrated Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing. **Ind. Eng. Chem. Res**.vol., 49, 1197–1213, (2009).

[30]Legislação ANP. Disponível em http://www.anp.gov.br/?pg=26446&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1320930511245 . Acesso em 15 de junho de 2010.

[31] KNOTHE, G., STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, vol.84, p. 1059-1065, (2005).

[32] DAMBISKI, L. Síntese de Biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais). Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação do Campus de Curitiba, da Universidade tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba (2007).

[33] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R. M., WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catalise na oleoquímica. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 3, p.667-676 (2007).

[34] ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, Vol. 88, p. 786-791 (2009).

[35] Coletti, R. A. Biodiesel: Combustível renovável e ambientalmente correto**.** Disponível em <http://www.biodieselbr.com/destaques/2005/combustivel-renovavel.htm>. Acesso em 18 de novembro de 2010.

[36] COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. Produção de bicombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quím. Nova,** vol. 23, p.531- 537 (2000).

[37] GANESH, D.; NAGARAJAN, G.; IBRAHIM, M. M. Stydy of performance combustion and emission characteristics of diesel homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion with external mixture formation. **Fuel**, vol. 87, p. 3497-3503 (2008).

[38] SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and sustainable Energy Reviews**, Vol. 14, p. 200-216, (2010).

[39] PEREIRA , C. A.; MARQUES, M. R. C.; PÉREZ, D. V. Avaliação da potencialidade de processos pseudo-fenton para remediação de solos contaminados por diesel. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 8, p. 2200-2202 (2009).

[40] CHENAF, D.; AMARA, N.; TETREAULT, M. Laboratory investigation of the effect of diesel contamination on the frozen water content curve of a frozen soil. Proc. TDR 2006, Purdue University, West Lafayette, USA, 16p., (2006).

[41] TSOLAKIS, A.; MEGARITIS, A.; WYSZYNSKI, M. L. Low temperature exhaust gas fuel reforming of diesel fuel. **Fuel,** vol. 83, p. 1837-1845 (2004).

[42] FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R.; POLITO, W. L.; Módolo, D. L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentada com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 3, p. 539-545, (2008).

[43] LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; CONTRERAS, G. R. Effect of Ethanol on Blending Stability and Diesel Engine Emissions. **Energy Fuels**, vol. 23, p. 4343–4354, (2009).

[44] NAPOLEÃO, D. A. S. Determinação da Entropia de Mistura Amônia e Água para Aplicações em Processos de Refrigeração por Absorção**.** Guaratinguetá, 2003. 157f. Tese de doutorado (Engenharia mecânica) - Universidade Estadual Paulista- UNESP, 2003.

[45] OLIVEIRA, E. F. Divulgação da Ciência: Ciência é Evolução. Disponível em http://cienciaehumanidade.blogspot.com/2010/01/tipos-de-ondas-eletromagneticas.html. Acesso em 10 novembro 2010.

[46] BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. S. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 6, p.901-904, (2001).

[47] LVOVICH, V.; CAHOON, J.; RIGA, A. Characterization of organic surfactants and dispersants by frequency-dependent dielectric thermal analysis and electrochemistry. Materials Characterization by Dinamic and Modulated Thermal **Analytical Thecniques**, p. 157-173.

[48] SPERANZA, A.; GHADIRI, M. Effect of electrostatic field on dripping of highly conductive and viscous liquids. **Powder Technology**, p. 361-366, (2003).

[49] DUNYUSHKINA, L. A.; LU, Y. Adler, S. B. Microelectrode array for isolation of electrode polarization on planar solid electrolytes. Journal **of The Electrochemical Society**, Vol. 152, p.1668-1676, (2005).

[50] LIMA, H. B. R. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis**.** Disponível em http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=. Acesso em 25 de janeiro de 2011.

[51] TJOMSLAND, T.; HILLAND, J.; CHRISTY, A. A.; SJOBLOM, J. Comparison of infrared and impedance spectra of petroleum fractions. **Fuel**, vol. 75, No. 3, p. 322- 332, (1996).

[52] WENTRUP-BYRNE, E., ARMSTRONG, C. A., ARMSTRONG, R. S., COLLINS, B. M. Fourier Transform Microscopic Mapping Raman of the Molecular Components in a Human Tooth. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.28, p.151-158, (1997).

[53] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espctrométrica de compostos orgânicos. **LTC**, 7ed., (2007).

[54]Grupo de plasmas e materiais. Disponível em http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm. Acesso em 09 de dezembro de 2010.

[55] TJOMSLAND, T.; HILLAND, J.; CHRISTY A. A.; SJOBLOM, J.; RISS, M.; FRIIO, T.; FOLGERO, K. Comparison of infrared and impedance spectra of petroleum fractions. **Fuel**, Vol.75, No. 3, p. 322- 332, (1996).

[56] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. **LTC**, 7ª ed., (2007).

[57] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J**.** Fundamentos de Física 3- Eletromagnetismo. **LTC**, 8ª ed., (2009).

[58] HAYASHI,Y.; PUZENKO, A.; BALIN, I.; RYABOV,Y. E.; FELDMAN, Y. Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p.9174-9177, (2005).

[59] PETROVSKY, V;. MANOHAR, A.; DOGAN, F. Dielectric constant of particles determined by impedance spectroscopy. **J. Appl. Phys**. v.100, n.014102, (2006).

[60] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. New evidence of grain boundary phenomenon in $Zn_7Sb_2O_{12}$ ceramic: na analysis by impedance spectroscopy. **Mater. Lett**., vol. 50, p. 322- 327, (2001).

[61] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Dielectric Properties of $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$ Ceramics at High Temperature. **Mater. Lett**., v.47, p.362-366, (2001).

[62] NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Impedance spectroscopy analysis of high-temperature phase transitions in sodium lithium niobate ceramics. **J. Phys.: Condens. Matter**, vol. 12, p. 7833-7841, (2000).

[63] BOUKAMP, B. A.. Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual. *University of Twente – Holand*, v.3, p.97, (1989).

[64] COLE, K. S.; COLE R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics. **Journal of Chemical Physics,** v.4, p.341, (1941).

[65] DEBYE, P. Polar Molecules. **Chemical Cataloque Company**, New York, (1929).

[66] AOKI, M.; Chiang, Y. M.; KOSACKI, I.; LEE, L. J. R.; TULLER, H.; LIU, Y.. Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-purity stabilized Zirconia. **J. Am. Ceram. Soc**., v.79, n.5, p.1169 – 1180, (1996).

[67] AOKI, M.; CHIANG, Y. M.; Kosacki, I.; LEE, L. J. R.; TULLER, H.; LIU, Y. Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-purity stabilized Zirconia. **J. Am. Ceram. Soc**., v.79, n.5, p.1169 – 1180, (1996).

[68] FENG, G.; ZHANG, J. S.; QIAO, R. Microstructure and capacitance of the electrical double layers at the interface of ionic liquids and planar electrodes. **J. Phys. Chem**. Vol. 113, p. 4549-4559, (2009).

[69] Agilent Technologies Co. Ltd. Impedance Measurement Handbook. 126p, (2006).

[70] REIS,V.; GUILHERME, M. R.; CAVALCANTI, O. A.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide. **Polymer**, v.47, p.2023–2029, (2006).

[71] MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**, Vol. 20, p. 289-305, (1992).

[72] ROMANO, S. D., SORICHETTI, P. A. Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization. **Green Energy and Technology**, cap. 2, p.23, (2007).

[73] Haynes, W. M. Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press). National Institute of Standards and Technology, 92 ed. (2010).

[74] SOUZA, P. H. O. **Comportamento Elétrico da Blenda Polialcoolvinílico/Polianilina**. 2004. 83f. Dissertação Mestrado (Ciência em Materiais para Engenharia). Universidade Federal de Itajubá. Instituto de Ciências, Itajubá, (2004).

[75] KOYUNCU, M.; DEMIRTAS, A.; OGUL, R. Excess Properties of liquids mixtures from the perturbation theory of Barker-Henderson. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 193, p. 87-95, (2002).

[76] ATKINS, P. Físico Química. **LTC**, 7ªed., vol. 1 (2002).

[77] MESQUITA, F. M. R.; FEITOSA, F. X.; SANTIAGO, R. S.; SANT'ANA, H. B. 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. Data,** vol.56, p.153–157, (2011)

[78] KUMAR; S; YADAV, J.;S.; SHARMA, V. K., LIM, W.; CHO, J. H; KIM, J. Physicochemical Properties of Jatropha Curcas Biodiesel + Diesel Fuel No. 2 Binary Mixture at T = (288.15 to 308.15) K and Atmospheric Pressure. **J. Chem. Eng**., vol. 56, p. 497–501, (2011).

[79] Disponível em http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi. Acesso em 15 de outubro de 2010.

[80] ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. **Fuel,** Vol. 86, p. 1461-1464, (2007).

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

[82] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.Princípios de análise instrumental. Bookman, 5ª Ed., (2008).

[83] 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**, vol. 30, p. 951–962,(2010).

[84] VASCONCELOS, A. C. S. Desenvolvimento de m protótipo para monitorar a concentração do biodiesel no diesel por capacitância. João Pessoa, 2010. 88f. Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraíba, UFPB, 2010.

[85] JAWAD, S. K.; AL-RAHAMNAH, S.Z.; SAID, S. M.; MUWAFI, A. A.; AL-ISSAWI, G. H. Capacitor meter to measure the percentage of water in home diesel tank. **Scientific Research and Essays**, vol. 6, no. 1, p. 221-228, (2011).

[86] SCHILOWITZ, A. M.; VANN, W. D.; SONG, L.; SZOBOTA, J. S.; BOLKHOVSKY, A. Method for deconvolution of impedance spectra. **United States Patent**, (2005).

[87] KOEHLER, C.; SEITZ, M.; HIRTHE, R.; WOOTON, D. Impedance spectroscopy methods and systems for characterizing fuel. **Patent Aplication Publication**, (2008).

[88] CORREA, R. A., TAVARES, M. G. O., ANTONIOSE FILHO, N. R., Determinação do Teor de Biodiesel em Diesel, In: 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. Artigos técnico-científicos, 2006. v. 1. p. 196-200.

[89] GONZÁLES PRIETO, L. E.; SORICHETTI, P. A.; ROMANO, S. D. Electric properties of biodiesel in the range from 20 Hz to 20 MHz. Comparison with diesel fossil fuel. **International Journal of Hidrogen Energy**, vol. 33, p. 3531-3537, (2008).

[90] SORICHETTI, P.A; ROMANO, S.D. Phisico- chemical and electrical properties for the production and characterization of biodiesel. **Physics and Chemistry of Liquids**, Vol. 43, no. 1, p. 37-48, (2005).

[91] OLHOEFT, G. R. Eletrical proprierties of rocks. **Geophys. Res. Letters**, cap. 9, p.380-478, (1975).

[92] HAYASHI, Y.; PUZENKO, A.; BALIN, I.; RYABOV, Y. E.; FELDMAN, Y. Relaxation Dynamics in Glycerol-Water Mixtures. 2. Mesoscopic Feature in Water Rich Mixtures. **J. Phys. Chem**. **B**, vol. 109, p. 9174-9177, (2005).

[93] National biodiesel Board. Disponível em http://www.biodiesel.org/. Acesso em 15 de abril de 2011.

[94] CHAUDHARI, A.; CHAUDHARI H. C.; MEHROTRA, S. C. Microwave Dielectric Characterization of Binary Mixtures of 3-Nitrotoluene with Dimethylacetamide, Dimethylformamide and Dimethylsulphoxide. Bull. **Korean Chem. Soc.**, v. 25, n. 9, p. 1403-1407, (2004).

[95] AHIRE, S.; CHAUDHARI, A.; LOKHAN de, M.; MEHROTRA, S. C. Complex permittivity spectra of binary pyridin-amide mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, Vol. 27, No. 11, (1998).

[96] CHAUDHARI, A.; Das, A.; Raju, G.; CHAUDHARI H.; Khirade, P.; Narain, n.; MEHROTRA, S. Complex permittivity spectra of binary mixture of ethanol with nitrobenzene and nitrotoluene using the time domain technique. **Proc. Natl. Sci. Counc.**, vol. 25, No. 4, p. 205-210, (2001).

[97] CHAUDHARI, A.; CHAUDHARI H. C.; MEHROTRA, S. Temperature depedent dielectric relaxation in solvent mixtures at microwave frequencies. **Journal of the Chinese Chemical Society,** vol. 49, No. 4, p. 489-494,, (2002).

[98] CLEMENTS, L. D.; MAMMEL, W.C; HALVORSEN, J.D. Density Estimation for Free Fatty Acids and for Vegetable Oils Based on their Free Fatty Acid Composition. **JAOCS** 70(9):875-88.

[99] NASCIMENTO, R. S.V.; ALBINANTE, S. R., BARRETO L. R., SOARES, V. L. P. Effect of Ester-additives on the crystallization temperature of methyl hexadecanoate. **J.Therm. Anal. and Calorimetr.**, vol. 79, p. 249-254, (2005).

[100] KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology** vol. 86, p. 1059– 1070 (2005).

[101] RASTELLI, A. N. S.; JACOMASSI, D. P.; BAGNATO, V. S. Degree of Conversion and Temperature Increase of a Composite Resin Light Cured with an Argon Laser and Blue LED. **Laser Physics**,Vol. 18, No. 12, p. 1570–1575 (2008).

[102] Knudtson, J. T.; Eyring, E. M. E. Laser-induced chemical reactions. **Annu. Rev. Phys. Chem**. Vol. 25, p. 255-274 (1974).

ANEXO A- Composição média de óleos de soja

Composição média de óleos de soja

O óleo de soja comercial é composto por 100% de óleo de soja refinado, sendo cinco vezes extrafiltrado. A composição indicada no rótulo dos óleos de soja encontrados no comércio estão listados na Tabela A1.

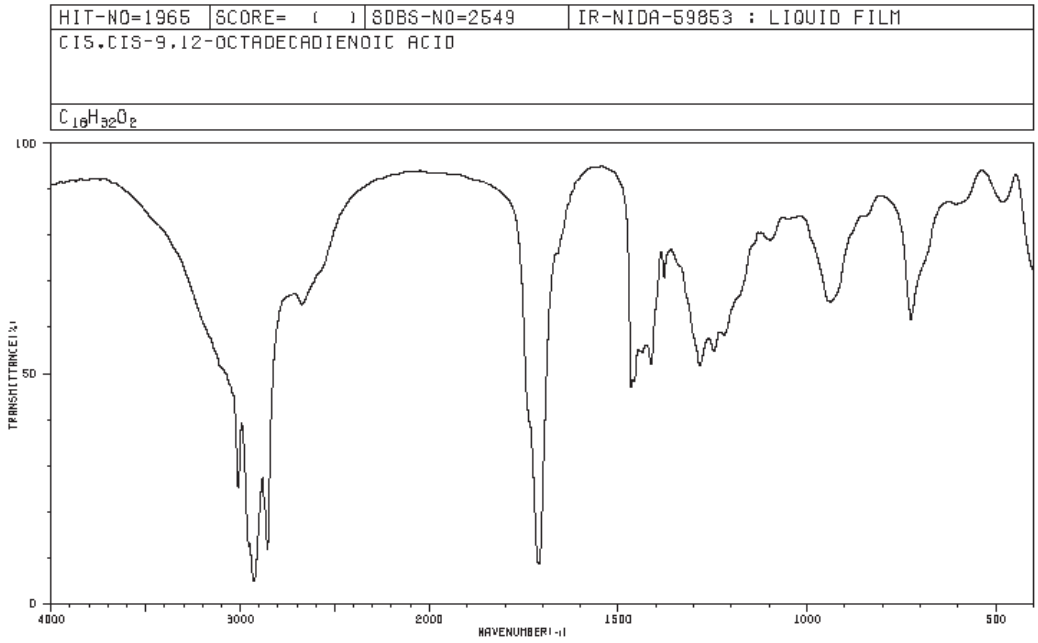
Tabela A1. Lista de parâmetros associados a composição média dos óleos de soja comerciais.

Composição	Massa (g)	%
Carboidratos	0	0
Proteínas	0	0
Gorduras Totais	12	22
Gorduras Saturadas	2	9
Gorduras Trans	Não contém	-
Gord. Monoinsaturada	3	-
Gord. Poliinsaturada	7	-
Colesterol	0 mg	-
Fibra Alimentar	0	0
Sódio	0 mg	0
Vitamina E	2,8 mg	28

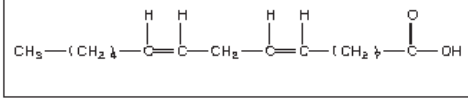
ANEXO B- Espectros característicos de alguns componentes de óleos de soja

Espectros característicos de alguns componentes de óleos de soja

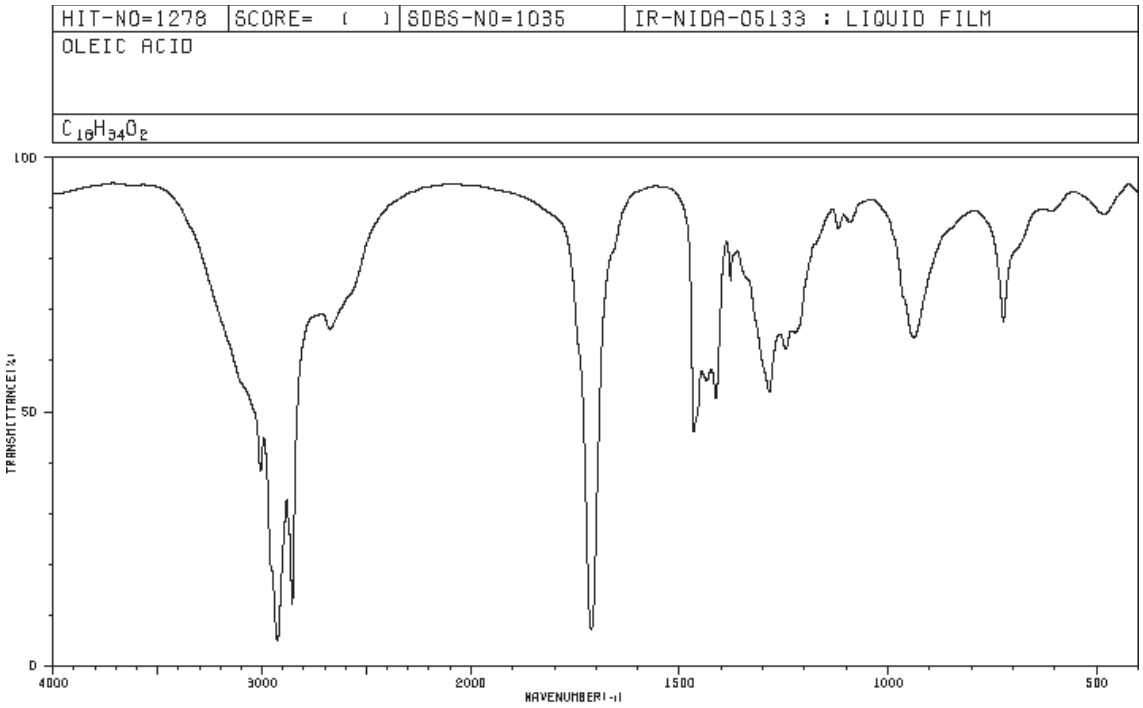
Espectro padrão do ácido Linoleíco



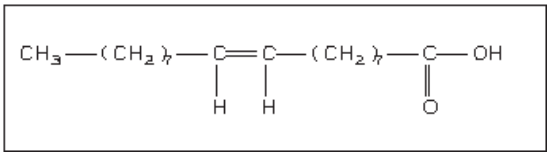
3010	24	1468	46	939	64
2954	12	1414	50	725	58
2928	4	1378	66	461	84
2857	11	1286	60		
2674	62	1246	53		
1710	8	1108	77		
1467	44	1098	77		



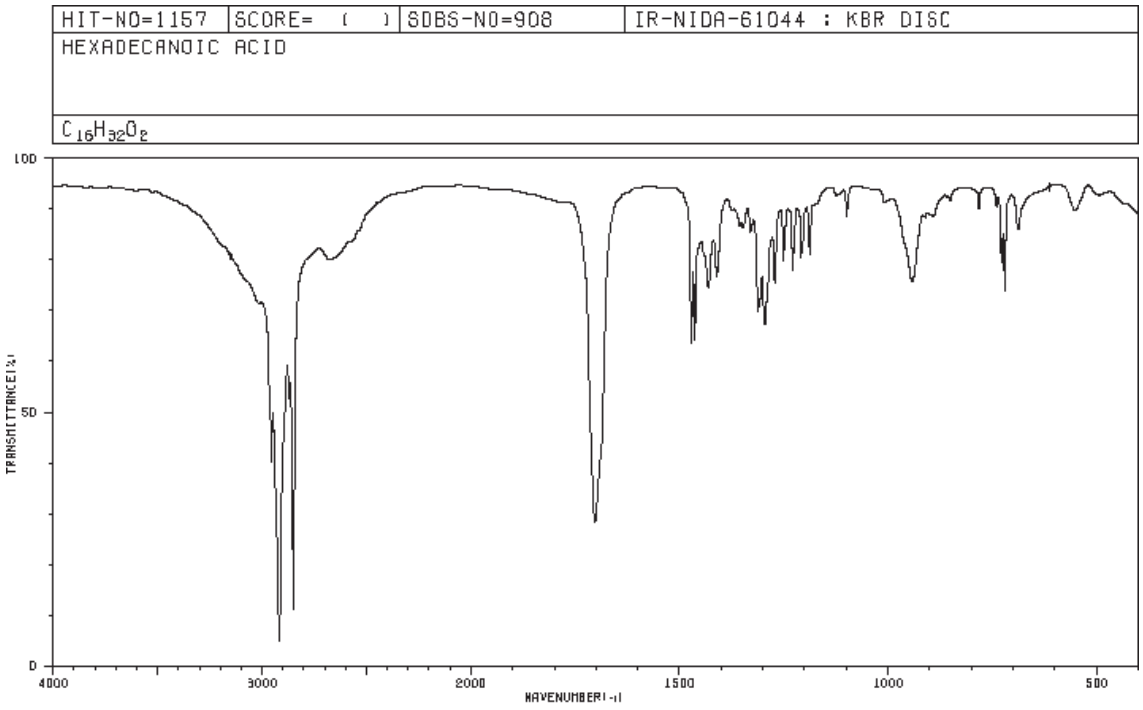
Espectro padrão do ácido oleíco



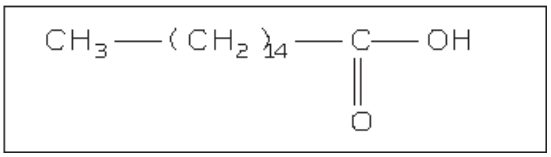
3007	36	1436	59	938	62
2952	18	1413	50	723	64
2927	4	1378	72	482	86
2855	11	1286	62		
2674	64	1246	60		
1711	6	1119	81		
1467	44	1092	84		



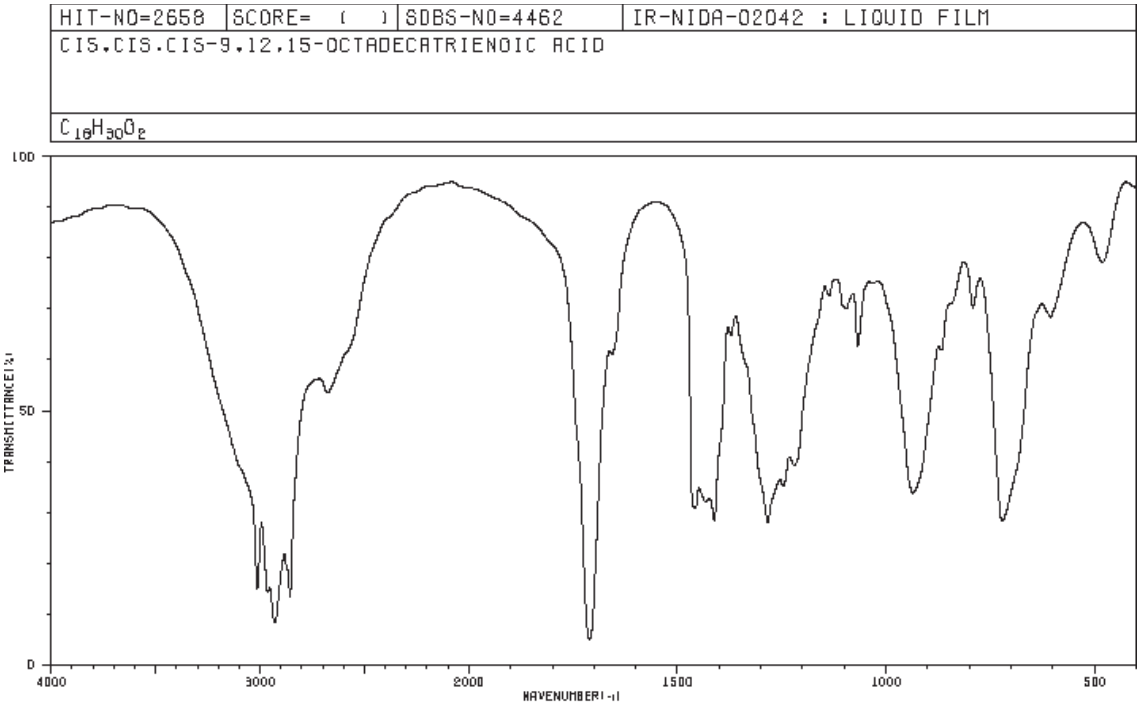
Espectro padrão do ácido palmítico



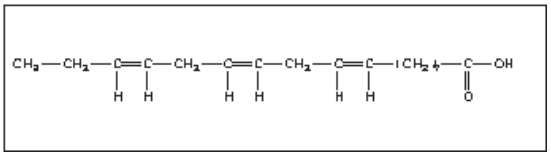
2954	36	1702	26	1330	81	1188	79
2917	4	1471	60	1312	68	1099	84
2871	50	1464	62	1296	84	942	72
2850	10	1431	72	1272	72	729	77
2679	77	1411	74	1251	77	720	70
2669	77	1357	84	1229	74	688	81
2659	77	1348	84	1209	77	662	86



Espectro padrão do ácido linolênico



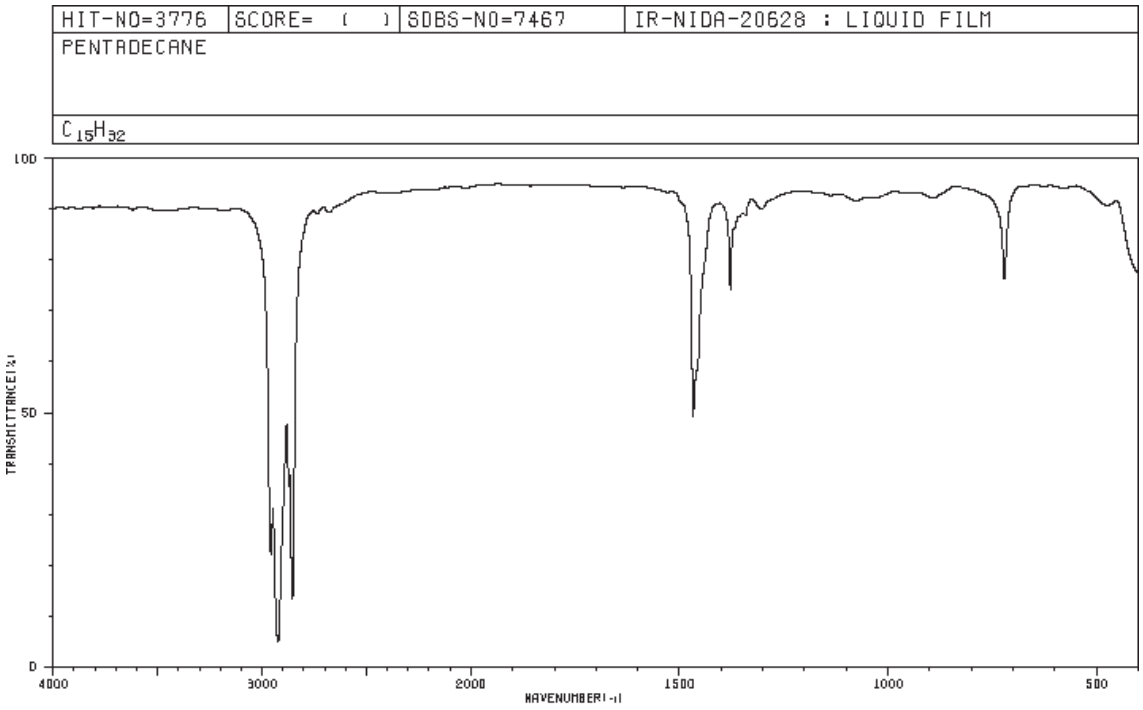
3012	14	1424	31	1109	68	482	77
2963	13	1412	26	1096	68		
2930	7	1372	62	1066	60		
2856	13	1284	26	936	32		
2676	52	1246	34	793	68		
1711	4	1220	37	721	26		
1457	29	1137	70	606	66		



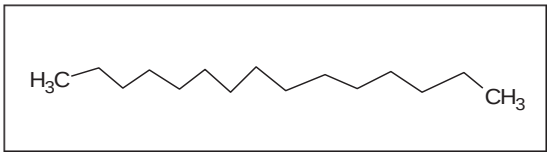
ANEXO C- Espectros característicos de alguns componentes do Diesel

Espectros característicos de alguns componentes do Diesel

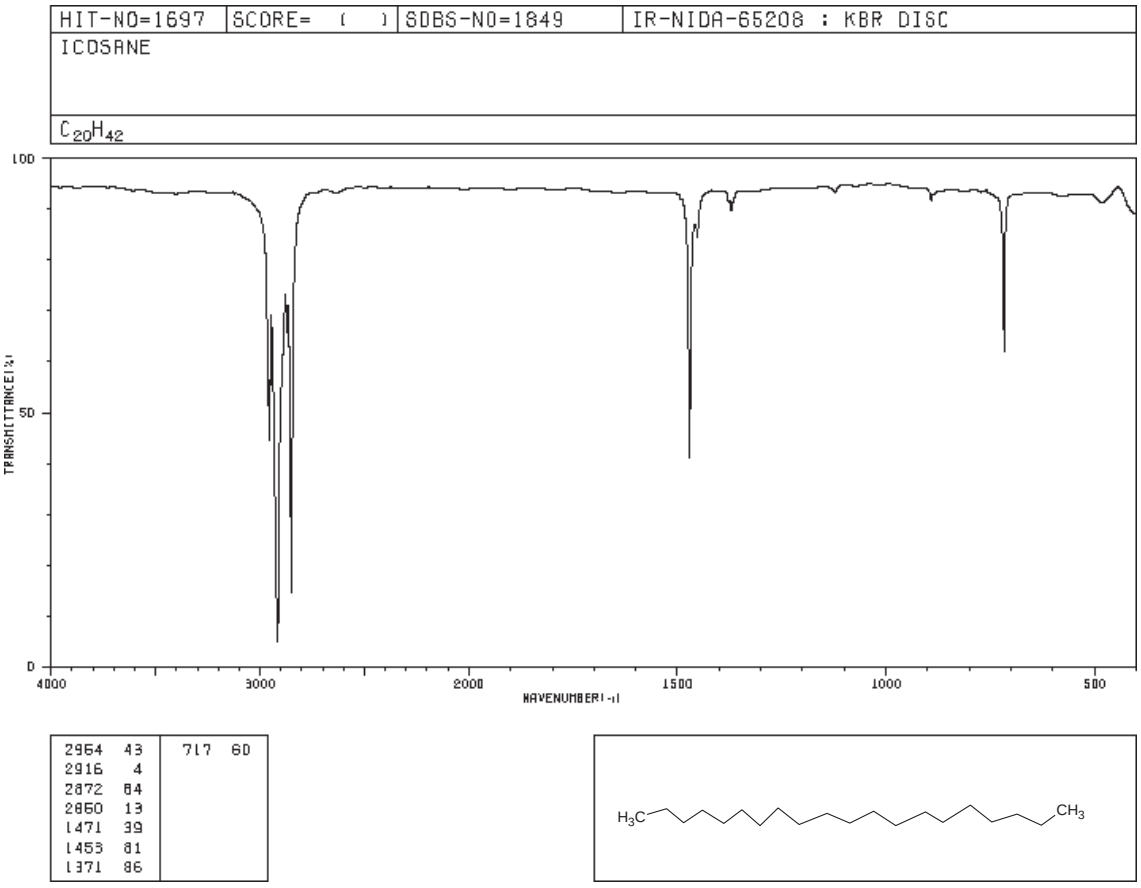
Espectro padrão do pentadecano



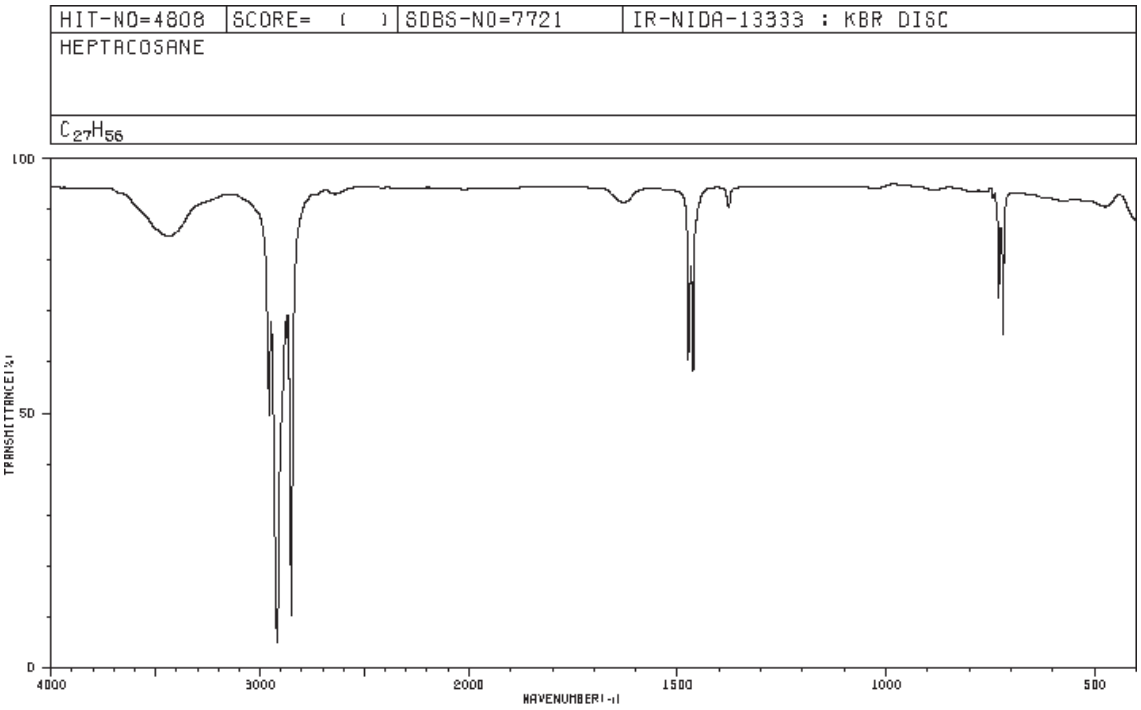
2957	21	1370	81
2924	4	721	74
2875	34		
2854	13		
2678	86		
1466	47		
1378	72		



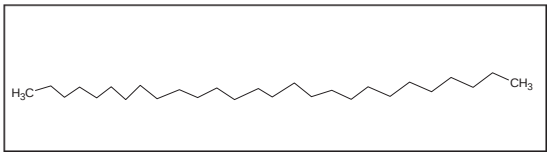
Espectro padrão do Icosano



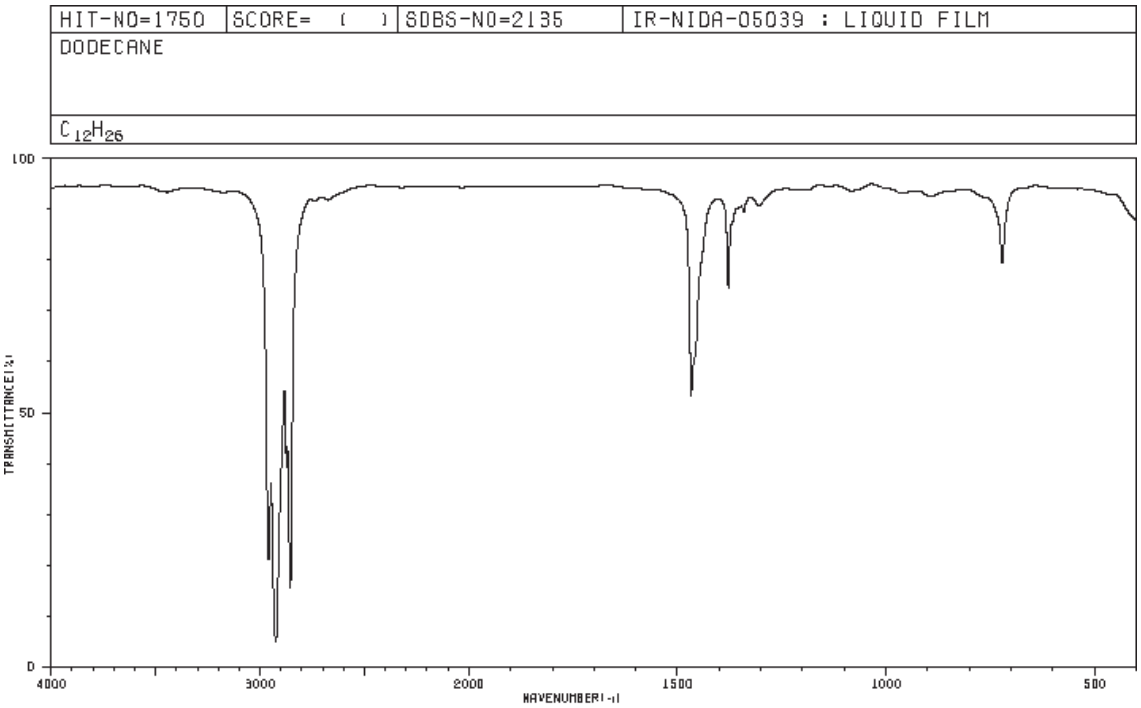
Espectro padrão do Heptacosano



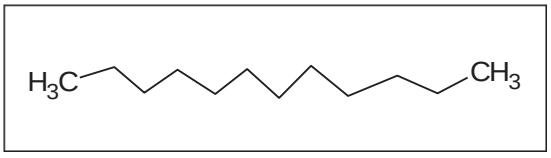
3437	81	730	70
2955	47	720	62
2918	4		
2872	62		
2850	9		
1474	58		
1463	55		



Espectro padrão do Dodecano



2958	20	721	77
2925	4		
2873	37		
2855	15		
1468	52		
1378	72		
1342	86		



ANEXO D- validação do periférico de caracterização elétrica e dielétrica

Validação do Periférico

A validação do periférico de caracterização elétrica e dielétrica foi realizado no intervalo de Frequências entre 5 Hz e 13 MHz utilizando cinco líquidos polares, comuns em aplicações industriais e laboratoriais. A Tabela D1 lista a permissividade dielétrica para os cinco líquidos utilizados na validação do periférico. O parâmetro utilizado para validar os dados, comparando-os com os valores padrão, foi a permissividade real ou constante dielétrica obtida a 1 MHz, Frequência no qual a componente real da permissividade apresenta valor independente da Frequência.

Tabela D1. Constante dielétrica: comparação entre os valores da obtidos no periférico de medida e obtidos na literatura.

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

De acordo com a Tabela D1 é possível constatar que para os cinco líquidos caracterizados no periférico de medida o valor obtido é próximo do valor encontrado na literatura científica apresentando diferença percentual entre 0,1% e 7% dependendo do fluido. As diferenças percentuais apresentadas são atribuídas, em específico, a possíveis impurezas dos líquidos e a influência da temperatura, uma vez que na sala de caracterização a temperatura é de aproximadamente 24°C enquanto na literatura os valores são reportados para a temperatura de 22°C.

Caracterização elétrica e dielétrica da fase contínua: Butoxietanol

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

As Figuras D1 mostram as curvas de caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para o butoxietanol sendo Fig. D1 a) diagrama de impedância, Fig. D1 b) componente real e imaginária da impedância, Fig. D1 c) componente imaginária do módulo elétrico e Fig. D1 d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

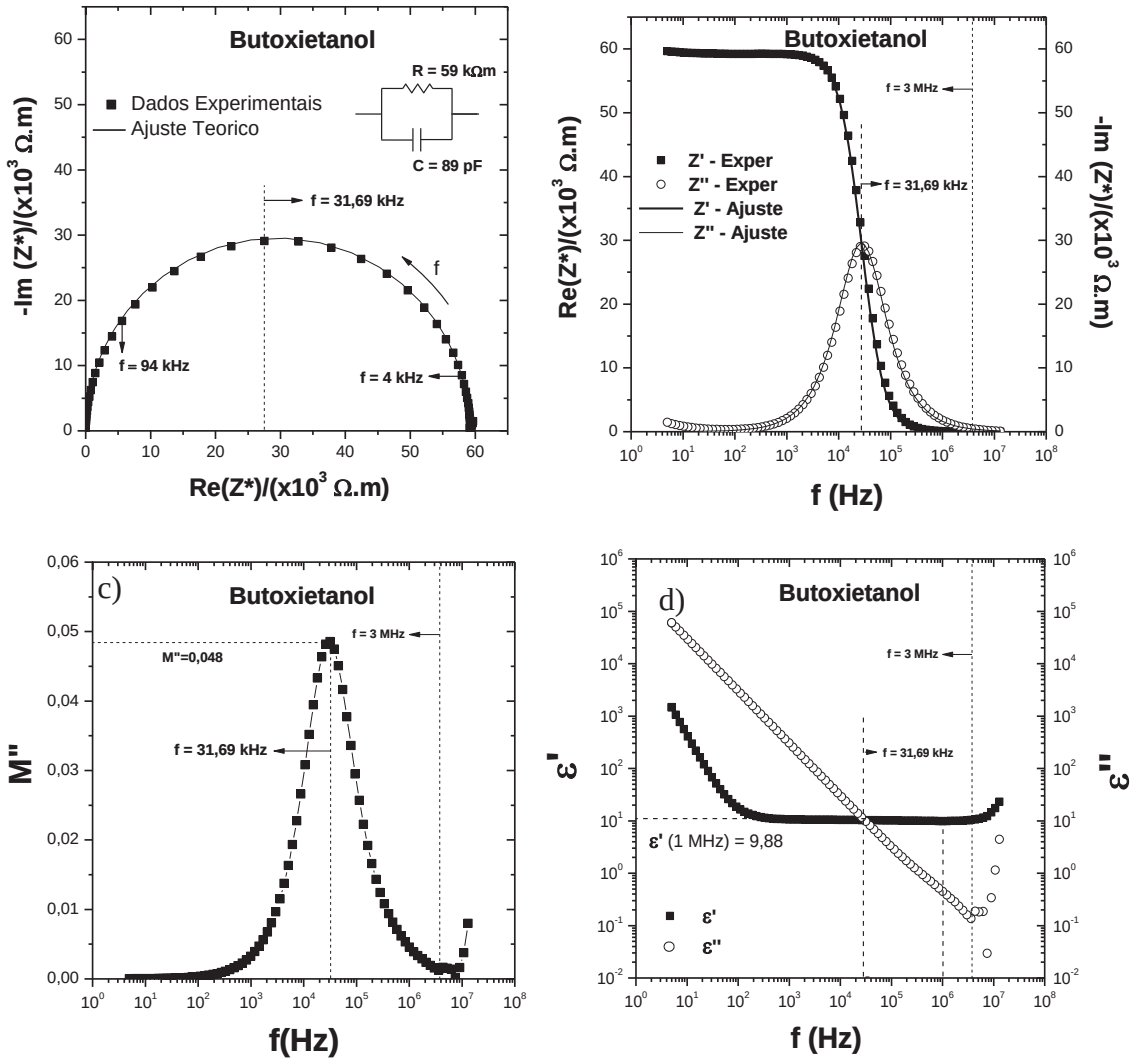


Figura D1. Caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para o butoxietanol a temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

ANEXO E - Caracterização elétrica e dielétrica óleo lubrificante VS Dual

Caracterização elétrica e dielétrica óleo lubrificante VS Dual

A Figura E1 mostra a curva de caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para óleo lubrificante VS Dual sendo Fig. E1 a) diagrama de impedância, Fig. E1 b) componente real e imaginária da impedância, Fig. E1 c) componente imaginária do módulo elétrico e Fig. E1 d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

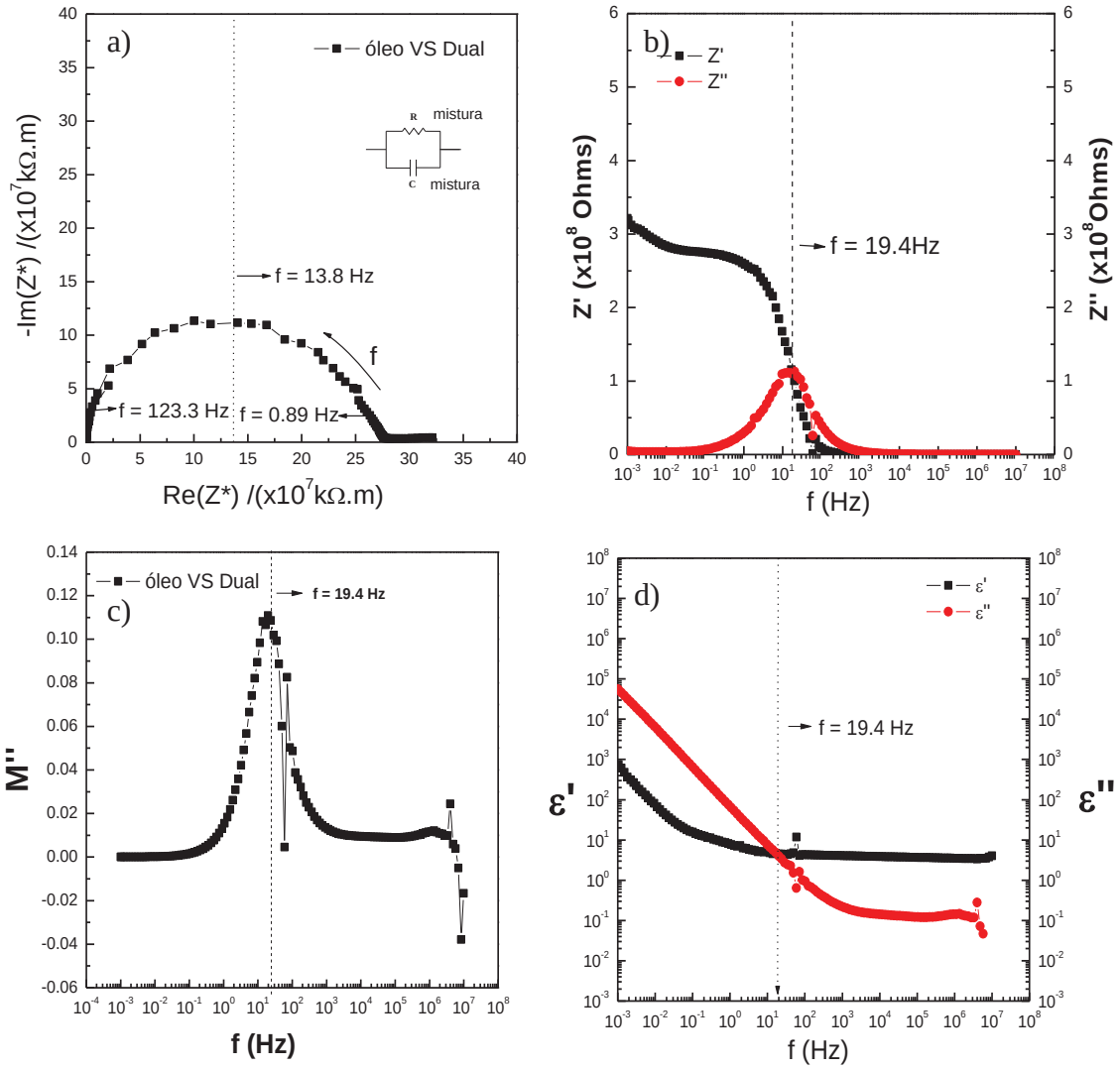


Figura E1. Caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para o óleo VS Dual temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

ANEXO F- Caracterização elétrica e dielétrica do óleo soja

Caracterização elétrica e dielétrica do óleo soja

As Figuras F1, F2, F3 e F4 mostram as curvas de caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para os óleos de soja comerciais.

Óleo Liza

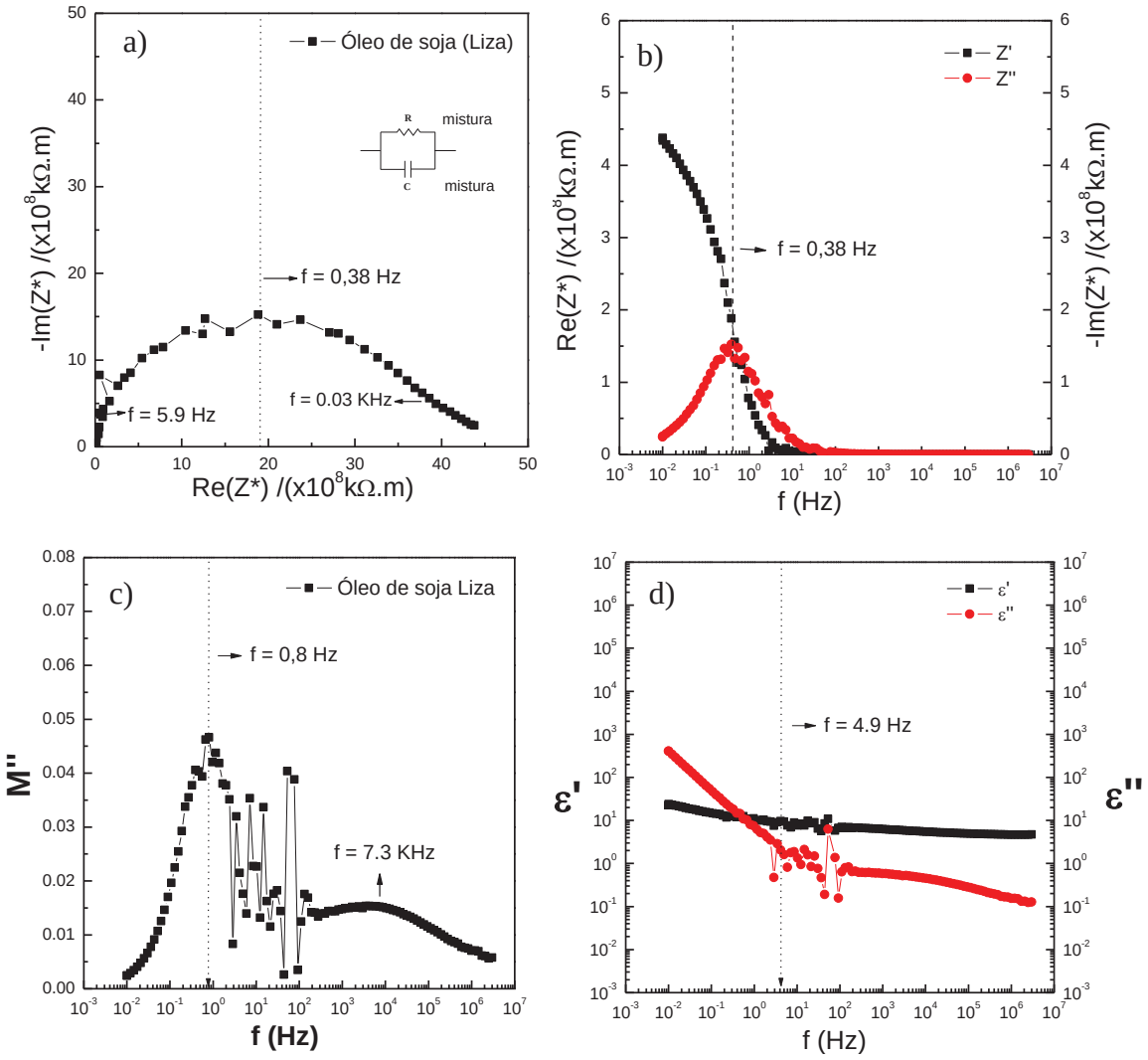


Figura F1. Caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para o óleo de soja Liza a temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

Tabela F1. Parâmetros elétricos para óleo Liza.

R (Ω)	$1{,}20 \times 10^{10}$
C(pF)	$3{,}75 \times 10^{-11}$
f_0(Hz)	0,354
ε_S	34,419
ε_∞	4,669
$\Delta\varepsilon$	29,750
τ(s)	2,825

Tabela F2. Parâmetros dielétricos para óleo Liza.

Parâmetro	**10 Hz**	**100 Hz**	**1 KHz**	**10 KHz**	**100 KHz**	**1 MHz**
ε'	7,58	7,10	6,19	5,46	4,92	4,66
$\sigma_{a.c}$ $(\Omega.m)^{-1}$	$4{,}35 \times 10^{-9}$	$4{,}36 \times 10^{-8}$	$4{,}07 \times 10^{-7}$	$3{,}20 \times 10^{-6}$	$3{,}08 \times 10^{-5}$	$2{,}61 \times 10^{-4}$
tanδ	0,177	0,089	0,093	0,082	0,055	0,032
M''	0,022	0,012	0,014	0,015	0,011	0,007

Óleo Carrefour

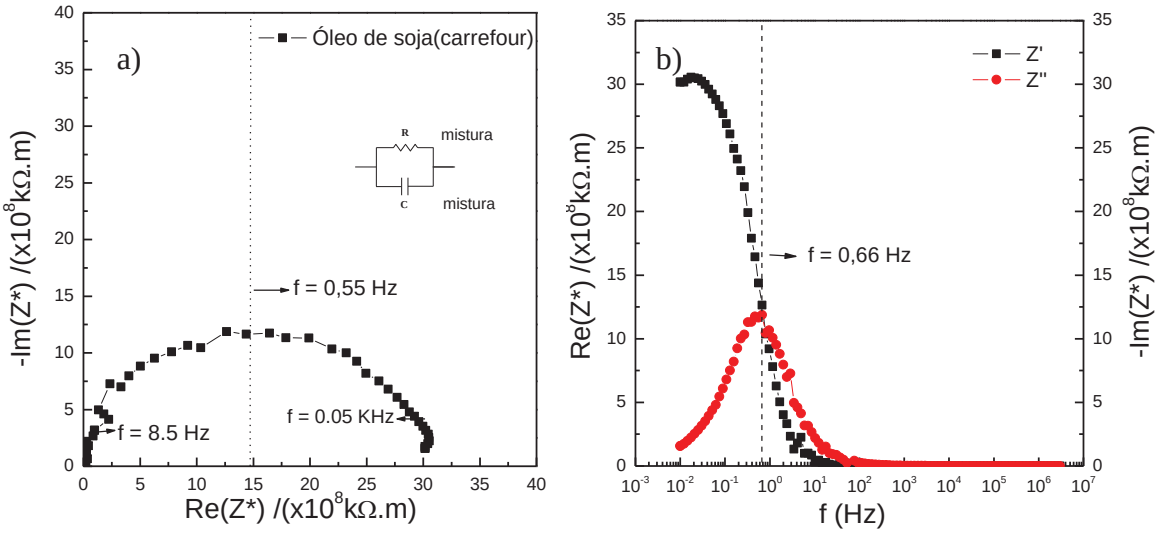


Figura F2. Caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para o óleo de soja carrefour temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância

Tabela F3. Parâmetros elétricos para óleo Carrefour.

R (Ω)	$9{,}04 \times 10^{9}$
C(pF)	$3{,}55 \times 10^{-11}$
f_0(Hz)	0,496
ε_S	31,671
ε_∞	4,639
$\Delta\varepsilon$	27,032
τ(s)	2,02

Tabela F4. Parâmetros dielétricos para óleo Carrefour.

Parâmetro	**10 Hz**	**100 Hz**	**1 KHz**	**10 KHz**	**100 KHz**	**1 MHz**
ε'	7,82	6,99	6,15	5,47	4,93	4,64
$\sigma_{a.c}(\Omega.m)^{-1}$	$4{,}50 \times 10^{-9}$	$4{,}30 \times 10^{-8}$	$4{,}05 \times 10^{-7}$	$3{,}21 \times 10^{-6}$	$3{,}08 \times 10^{-5}$	$2{,}60 \times 10^{-4}$
tanδ	0,13	0,07	0,08	0,07	0,06	0,03
M''	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Óleo soja leve

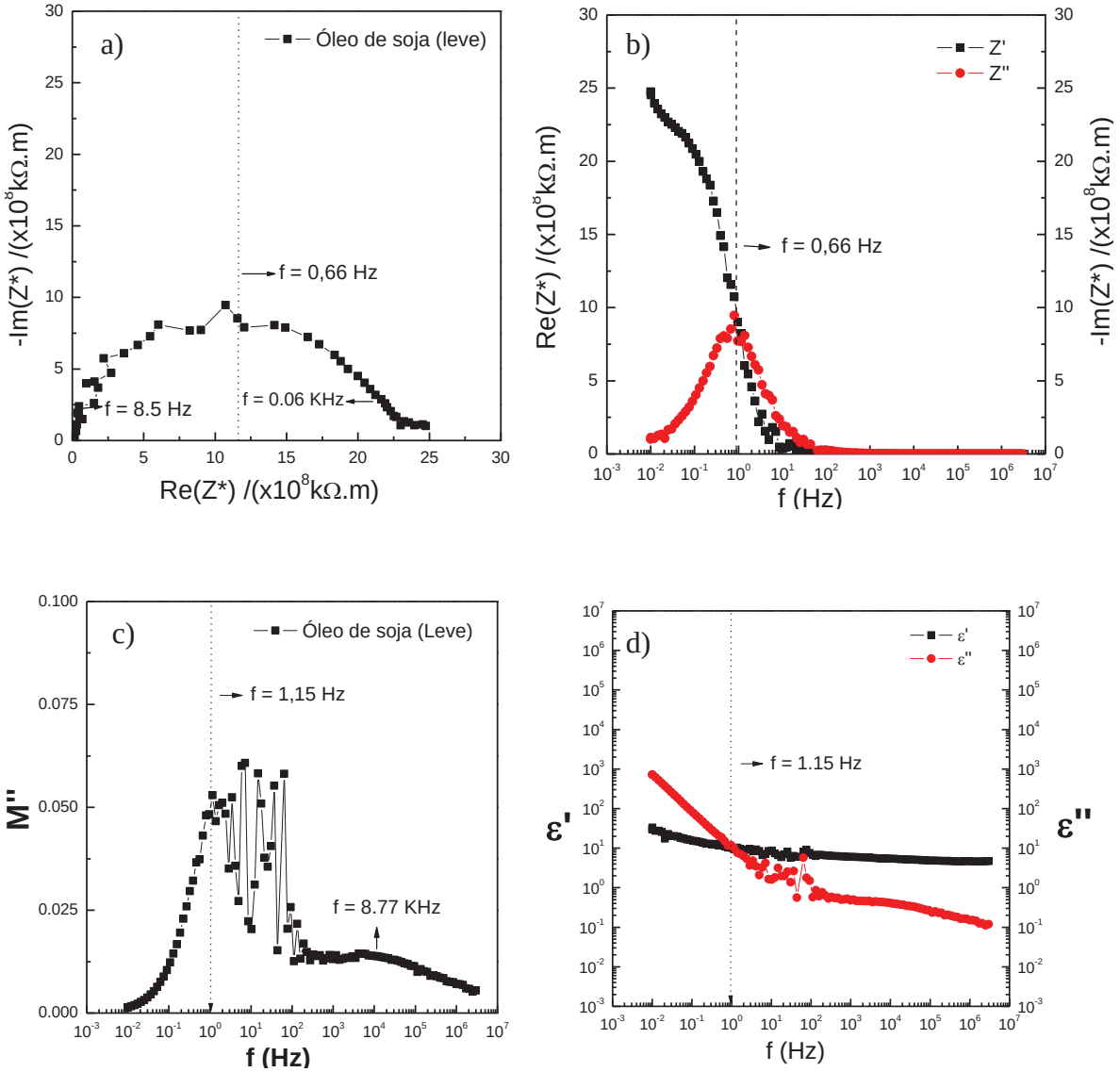


Figura F3. Caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para o óleo de soja leve temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

Tabela F5. Parâmetros elétricos para óleo Leve.

R (Ω)	$6{,}82\times10^{9}$
C(pF)	$3{,}80\times10^{-11}$
f_0(Hz)	0,614
ε_S	34,702
ε_∞	4,632
$\Delta\varepsilon$	30,07
τ(s)	1,63

Tabela F6. Parâmetros dielétricos para óleo Leve.

Parâmetro	**10 Hz**	**100 Hz**	**1 KHz**	**10 KHz**	**100 KHz**	**1 MHz**
ε'	8,74	6,75	5,95	5,40	4,85	4,63
$\sigma_{a.c}(\Omega.m)^{-1}$	$5{,}01\times10^{-9}$	$4{,}14\times10^{-8}$	$3{,}91\times10^{-7}$	$3{,}16\times10^{-6}$	$3{,}04\times10^{-5}$	$2{,}59\times10^{-4}$
tanδ	0,033	0,048	0,075	0,084	0,085	0,184
M''	0,020	0,012	0,014	0,013	0,009	0,007

Óleo soja Soya

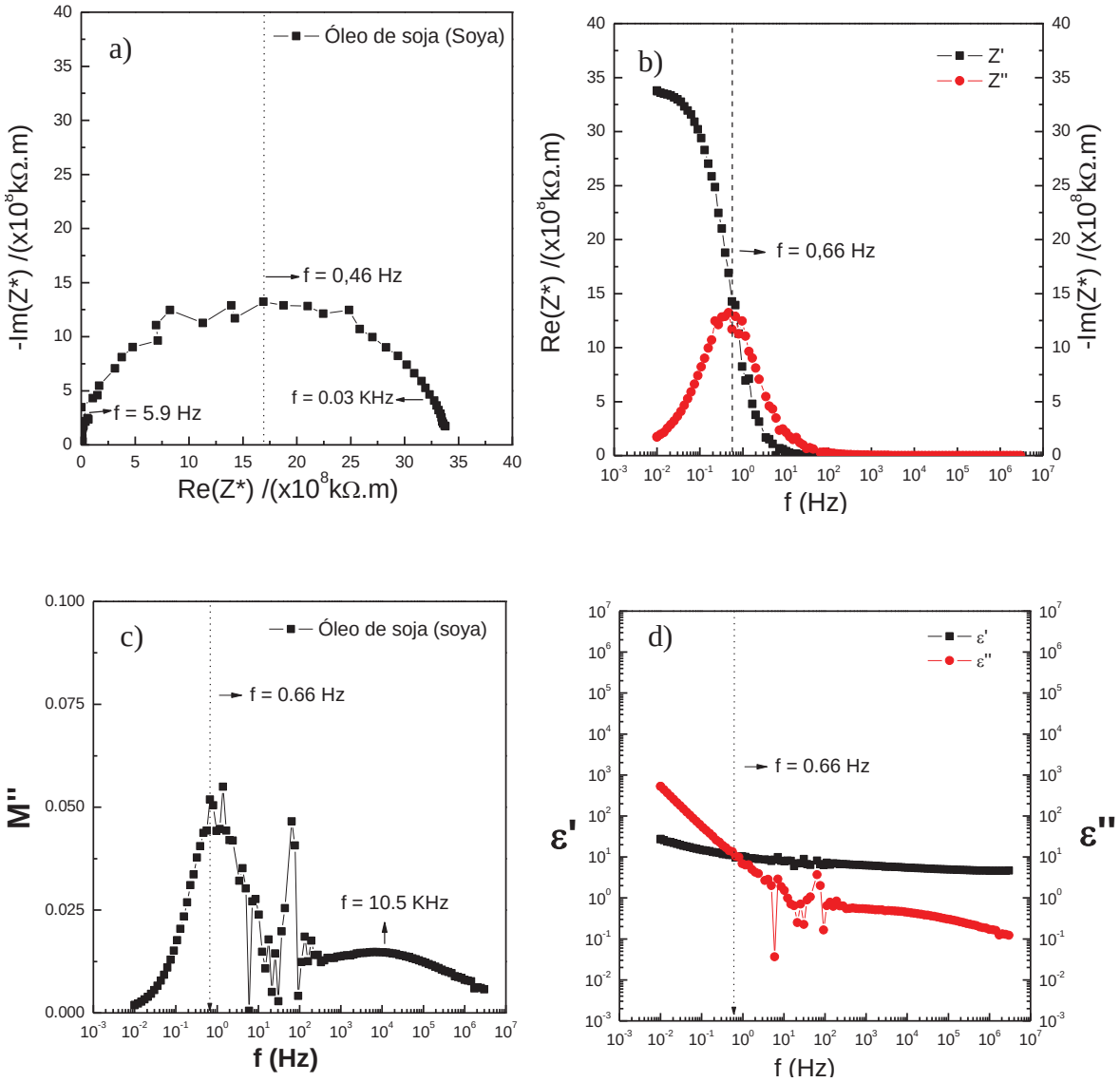


Figura F4. Caracterização elétrica e dielétrica em função da Frequência para o óleo de soja leve temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância, c) componente imaginária do módulo elétrico e d) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

Tabela F7. Parâmetros elétricos para óleo Soya.

R (Ω)	$1{,}00 \times 10^{10}$
C(pF)	$3{,}41 \times 10^{-11}$
f_0(Hz)	0,467
ε_S	32,967
ε_∞	4,609
$\Delta\varepsilon$	28,358
τ(s)	2,142

Tabela F8. Parâmetros dielétricos para óleo Soya.

Parâmetro	**10 Hz**	**100 Hz**	**1 KHz**	**10 KHz**	**100 KHz**	**1 MHz**
ε'	7,84	7,20	6,17	5,47	4,91	4,61
$\sigma_{a.c}(\Omega.m)^{-1}$	$4{,}50 \times 10^{-9}$	$4{,}42 \times 10^{-8}$	$4{,}06 \times 10^{-7}$	$3{,}21 \times 10^{-6}$	$3{,}07 \times 10^{-5}$	$2{,}57 \times 10^{-4}$
tanδ	0,036	0,060	0,081	0,086	0,089	0,194
M''	0,008	0,012	0,015	0,014	0,012	0,023

ANEXO G - Caracterização elétrica e dielétrica

Caracterização elétrica e dielétrica

Gráficos da Admitância: Diesel, Biodiesel e Blendas Biodiesel/Diesel

A Figura G1 mostra o diagrama de admitância normalizado pelo fator geométrico para o diesel, biodiesel, e blendas de biodiesel/diesel.

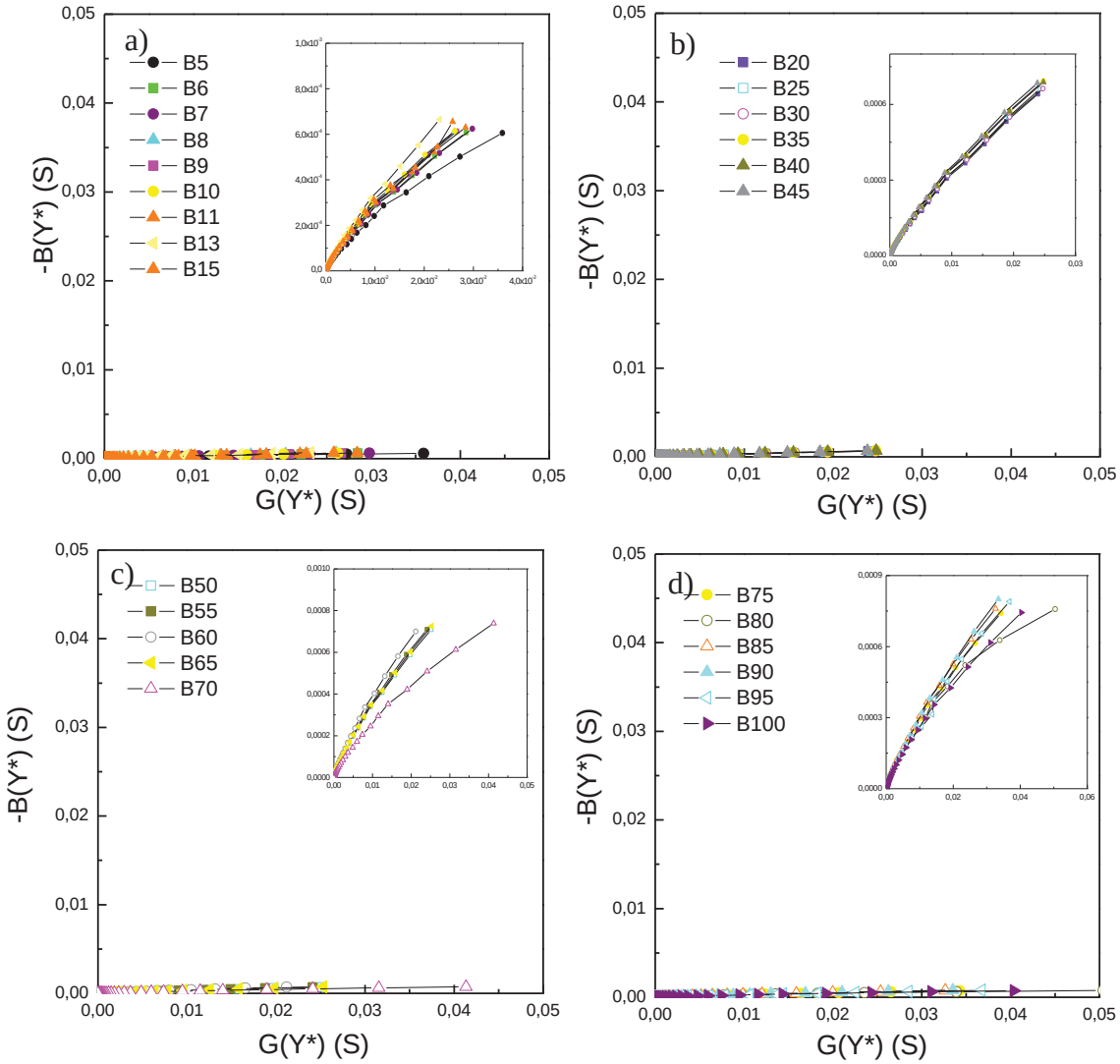


Figura G1. Diagrama de admitância experimental (pontos) e ajuste teórico (linha contínua) para as blendas biodiesel/diesel em várias porcentagens em volume em a) B5 a B15 e b) de B20 a B45 c) de B50 a B70 e d) de B75 a B100.

ANEXO H - Frequências lineares e angulares utilizadas para obtenção dos dados.

Frequências lineares e angulares utilizadas para obtenção dos dados.

Ponto	Frequência Linear (Hz) *	Frequência angular (rad/s) *	Ponto	Frequência Linear (Hz) *	Frequência angular (rad/s) *
1	1,3000E7	8,16814E7	**43**	6142,3	38593,20911
2	1,0833E7	6,80657E7	**44**	5118,6	32161,11231
3	9,0278E6	5,67233E7	**45**	4265,5	26800,92693
4	7,5231E6	4,7269E7	**46**	3554,6	22334,21049
5	6,2693E6	3,93912E7	**47**	2962,1	18611,4232
6	5,2244E6	3,28259E7	**48**	2468,4	15509,41461
7	4,3537E6	2,73551E7	**49**	2057	12924,51218
8	3,6281E6	2,2796E7	**50**	1714,2	10770,63625
9	3,0234E6	1,89966E7	**51**	1428,5	8975,53021
10	2,5195E6	1,58305E7	**52**	1190,4	7479,50379
11	2,0996E6	1,31922E7	**53**	992,01	6232,98266
12	1,7496E6	1,09931E7	**54**	826,68	5194,18363
13	1,458E6	9,16088E6	**55**	688,9	4328,48636
14	1,215E6	7,63407E6	**56**	574,08	3607,05102
15	1,0125E6	6,36173E6	**57**	478,4	3005,87585
16	843770	5,30156E6	**58**	398,67	2504,91749
17	703140	4,41796E6	**59**	332,22	2087,39982
18	585950	3,68163E6	**60**	276,85	1739,49985
19	488290	3,06802E6	**61**	230,71	1449,59368
20	406910	2,55669E6	**62**	192,26	1208,00521
21	339090	2,13057E6	**63**	160,22	1006,69195
22	282580	1,7755E6	**64**	133,51	838,86807
23	235480	1,47956E6	**65**	111,26	699,0672
24	196230	1,23295E6	**66**	92,717	582,55809
25	163530	1,02749E6	**67**	77,265	485,47031
26	136270	856209,66181	**68**	64,387	404,55545
27	113560	713518,52348	**69**	53,656	337,13059
28	94634	594602,95836	**70**	44,713	280,94006
29	78862	495504,55969	**71**	37,261	234,11777
30	65718	412918,37202	**72**	31,051	195,09919
31	54765	344098,64335	**73**	25,876	162,5837
32	45638	286752,01105	**74**	21,563	135,48432
33	38031	238955,82042	**75**	17,969	112,90256
34	31693	199132,99194	**76**	14,974	94,08442
35	26411	165945,20715	**77**	12,479	78,40787
36	22009	138286,62543	**78**	10,399	65,33884
37	18341	115239,90172	**79**	8,6657	54,4482
38	15284	96032,20423	**80**	7,2214	45,37339
39	12737	80028,93126	**81**	6,0179	37,81158
40	10614	66689,72885	**82**	5,9713	37,51768
41	8844,9	55574,14572	**83**	5,0149	31,50955
42	7370,7	46311,47394	**84**	5	31,41593

** Quantidade de algarismos significativos utilizados no equipamento de impedância*

** continuação da tabela anterior*

Ponto	Frequência Linear (Hz) *	Frequência angular (rad/s) *
85	4,9761	31,26484
86	4,1467	26,05372
87	3,4556	21,71153
88	2,8797	18,09316
89	2,3997	15,07732
90	1,9998	12,56474
91	1,6665	10,47062
92	1,3887	8,7252
93	1,1573	7,27132
94	0,9644	6,05933
95	0,80367	5,04946
96	0,66972	4,20785
97	0,5581	3,50654
98	0,46509	2,92216
99	0,38757	2,4351
100	0,32298	2,02928
101	0,26915	1,69107
102	0,22429	1,40921
103	0,18691	1,17436
104	0,15576	0,97864
105	0,1298	0,81553
106	0,10816	0,67957
107	0,09014	0,56635
108	0,07511	0,47192
109	0,06259	0,39325
110	0,05216	0,32772
111	0,04347	0,27312
112	0,03622	0,22757
113	0,03019	0,18968
114	0,02515	0,15802
115	0,02096	0,13169
116	0,01747	0,10976
117	0,01456	0,09148
118	0,01213	0,07621
119	0,01011	0,06352
120	0,01	0,06283