

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Aplicação de espectroscopia de impedância no  
estudo de blendas de biodiesel/diesel**

Luiz Gustavo Davanse da Silveira

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, Fevereiro de 2010

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Aplicação de espectroscopia de impedância no  
estudo de blendas de biodiesel/diesel**

Luiz Gustavo Davanse da Silveira

Dissertação de Mestrado  
submetida ao Departamento de Física  
da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, Março de 2010

# Agradecimentos

À minha família, pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Ivair A. dos Santos, pela orientação ao longo desses dois anos.

Aos amigos que fiz durante a graduação e o mestrado.

Aos funcionários do DFI/UEM: Márcio H. Babata, Jurandir A. Pereira, Marcos A. Moleiro, Sergio C. Silva e Akiko Nisida.

Às funcionárias técnicas do DQI:UEM Ivânia T. A. Schuquel e Ana Maria Ap. Barelli pelas medidas de RMN e FTIR, respectivamente.

À CAPES pelo apoio financeiro.

# Resumo

No presente trabalho, blendas de diesel e biodiesel, com concentrações de éster metílico de soja entre 0 e 100%, foram preparadas e submetidas a medidas de espectroscopia de impedância. Além disso, medidas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$ -RMN) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas com o objetivo de identificar a composição das amostras e determinar a concentração de éster metílico em cada uma delas. Os resultados de RMN e FTIR mostraram que a amostra de biodiesel continha uma concentração alta, entre 25% e 30%, de matéria-prima não transesterificada. Analisando os resultados de espectroscopia de impedância, realizada no intervalo de frequências de 20 Hz a 2 MHz, observa-se que a impedância do sistema diminui com o aumento da concentração de biodiesel. Os resultados foram analisados empregando-se um circuito equivalente composto por dois circuitos RC em paralelo associados em série. Este modelo sugere a existência de dois processos de relaxação dipolar ocorrendo nas amostras. Acredita-se que esses processos estejam relacionados à orientação de moléculas de éster metílico e de gliceróis em relação ao campo aplicado. Também observou-se que os espectros de amostras com diferentes concentrações de biodiesel apresentam diferenças significativas em baixas frequências (de 20 Hz a 1 kHz). Nesta faixa de frequências, a impedância complexa das amostras contendo maiores concentrações de diesel mineral apresentam desvios consideráveis em relação ao circuito equivalente utilizado. Este comportamento sugere que fenômenos relacionados aos componentes do diesel ocorrem nesta faixa de frequências. Entretanto, a realização de outros estudos é necessária para elucidar as origens do comportamento observado. Por fim, foi possível desenvolver um modelo empírico que correlaciona o módulo da impedância com a concentração de biodiesel presente na amostra. Porém, estudos adicionais devem ser realizados para avaliar a veracidade e a aplicabilidade deste modelo empírico.

# Abstract

In this work, biodiesel/diesel blends, with concentrations of methyl soyate between 0 and 100% have been prepared and studied by impedance spectroscopy. Nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ) and infrared spectroscopy (FTIR) were also used to identify samples' compositions and quantify methyl esters in the samples. The NMR and FTIR results have showed that a high concentration of non transesterified feedstock (from 25% to 30%) was present in the biodiesel sample. Impedance spectroscopy results showed that  $|Z|$  assumes lower values for samples with higher biodiesel concentration. A equivalent circuit composed by two parallel RC circuits in series has been used in data analysis. This model implies the existence of two dipolar relaxation processes happening in the samples. It is believed that the orientation of methyl ester molecules and acylglycerols are responsible for this behavior. It has also been observed that the differences between samples' spectra are more prominent at low frequencies (20 Hz to 1kHz). In this frequency range the complex impedance of samples containing high concentrations o petrodiesel tend to deviate from the behavior of the equivalent circuit. This comportment suggests that a phenomenon related to diesel constituents may takes places at low frequencies. However, more research is needed in order to clarify the origin of the observed behavior. Finally, it has been possible to develop an empirical model that correlates impedance and biodiesel concentration in the samples. However, other studies should be conducted in order to attest the veracity and applicability of this empirical model.

# Lista de Figuras

2.1	Representação da molécula triacilglicerol. . . . .	22
2.2	Equação geral da reação de transesterificação. . . . .	23
2.3	Transesterificação de triacilgliceróis em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel). . . . .	24
2.4	Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação. . . . .	25
2.5	Transesterificação por catálise básica. . . . .	26
2.6	Reação de saponificação. . . . .	26
2.7	Transesterificação por catálise ácida. . . . .	27
2.8	Produção de ésteres metílicos por transesterificação de triacilgliceróis em função da concentração de água. . . . .	29
2.9	Produção de ésteres metílicos por transesterificação de triacilgliceróis em função da concentração de ácidos graxos livres. . . . .	29
2.10	Resultado da transesterificação de óleo de girassol com diferentes razões molares. . . . .	31
2.11	Efeitos da matéria-prima na formação de peróxidos. . . . .	40
2.12	Cromatografia a gás do biodiesel. . . . .	47
2.13	Espectro de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ de óleo de soja e éster metílico de óleo de soja. . . . .	49
2.14	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de transesterificação em de éster metílico de óleo de soja em progresso. . . . .	50
2.15	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de diesel mineral, óleo de soja e éster metílico de óleo de soja. . . . .	51
2.16	Espectros de absorção no infravermelho médio do óleo diesel, biodiesel de soja e óleo de soja. . . . .	52
2.17	Espectro no infravermelho próximo de óleo de soja, éster metílico de soja (biodiesel), biodiesel contaminado com metanol, biodiesel contaminado com glicerol, biodiesel contaminado com ácidos graxos livres. . . . .	53
2.18	A variação de $P_\infty$ , $P_1$ e $P_2$ em função da frequência. . . . .	61
2.19	$\varepsilon'$ ( $\varepsilon_r$ ), $\varepsilon''$ ( $\varepsilon_r'$ ) e $\tan \delta$ em função de $\omega$ . . . . .	63

2.20	Constante dielétrica e fator de perda em função da frequência do sinal aplicado. . . . .	64
2.21	Comparação dos modelos de Debye e Cole-Cole. . . . .	66
2.22	Comparação dos modelos de Debye e Davidson-Cole. . . . .	67
2.23	Diagrama de Argand dos modelos de Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole e Havriliak-Negami. . . . .	67
2.24	Constante dielétrica e fator de perda por $\log(\omega\tau)$ . . . . .	69
2.25	Diagrama de Argand dos modelos de Williams-Watts e Davidson-Cole. . . . .	69
2.26	Quatro circuitos que apresentam a mesma impedância em todas as frequências. . . . .	71
2.27	Diagrama de Argand contendo a impedância e o módulo elétrico de quatro circuitos comparados com o modelo de Debye. . . . .	72
2.28	Circuito equivalente de Debye. . . . .	74
2.29	Circuito equivalente de Cole-Cole. . . . .	74
3.1	Diagrama de Argand para $0,824 \times 10^{-3}$ kg/L asfaltenos e $3,617 \times 10^{-3}$ kg/L maltenos em tolueno. . . . .	78
3.2	Diagrama de Bode para $0,824 \times 10^{-3}$ kg/L asfaltenos e $3,617 \times 10^{-3}$ kg/L maltenos em tolueno. . . . .	80
3.3	Espectro de impedância de lubrificantes frescos e oxidados a $120^{\circ}\text{C}$ . . . . .	81
3.4	Circuito equivalente desenvolvido para análise de espectro de impedância de lubrificantes. . . . .	81
3.5	Espectro de impedância de blendas de biodiesel e diesel mineral à temperatura ambiente. . . . .	82
3.6	Correlação entre as concentrações de biodiesel em diesel mineral determinadas por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância. . . . .	82
3.7	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de blenda de biodiesel e diesel mineral. . . . .	84
4.1	Célula de medida de espectroscopia de impedância. . . . .	87
5.1	Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do biodiesel metílico de soja. . . . .	89
5.2	Molécula de triacilglicerol. . . . .	89
5.3	Espectro de transmissão no infravermelho de biodiesel metílico de soja. . . . .	91
5.4	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de diesel mineral. . . . .	92
5.5	Espectro de transmissão no infravermelho de diesel mineral. . . . .	92
5.6	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de mistura composta por 50% de biodiesel e 50% de diesel mineral. . . . .	93
5.7	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de mistura composta por 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral. . . . .	93

5.8	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de mistura composta por 40% de biodiesel e 60% de diesel mineral. . . . .	94
5.9	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de mistura composta por 60% de biodiesel e 40% de diesel mineral. . . . .	94
5.10	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de mistura composta por 80% de biodiesel e 20% de diesel mineral. . . . .	95
5.11	Espectro FTIR da mistura composta por 50% de biodiesel e 50% de diesel mineral. . . . .	96
5.12	Espectro FTIR da mistura composta por 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral. . . . .	96
5.13	Espectro FTIR da mistura composta por 40% de biodiesel e 60% de diesel mineral. . . . .	97
5.14	Espectro FTIR da mistura composta por 60% de biodiesel e 40% de diesel mineral. . . . .	97
5.15	Espectro FTIR da mistura composta por 80% de biodiesel e 20% de diesel mineral. . . . .	98
5.16	Diagrama de Argand das amostras B0, B10 e B20. . . . .	100
5.17	Diagrama de Argand das amostras B30, B40, B50 e B60. . . . .	100
5.18	Diagrama de Argand das amostras B70, B80, B90 e B100. . . . .	101
5.19	Módulo da impedância em função da frequência. Amostras B0, B10 e B20. . . . .	101
5.20	Módulo da impedância em função da frequência. Amostras B30, B40, B50 e B60. . . . .	102
5.21	Módulo da impedância em função da frequência. Amostras B70, B80, B90 e B100. . . . .	102
5.22	Ângulo de fase em função da frequência. Amostras B0, B10 e B20. . . . .	103
5.23	Ângulo de fase em função da frequência. Amostras B30, B40, B50 e B60. . . . .	103
5.24	Ângulo de fase em função da frequência. Amostras B70, B80, B90 e B100. . . . .	104
5.25	Diagrama de Argand das amostras B20, B40, B60, B80 e B100. . . . .	105
5.26	Módulo da impedância em função frequência. Amostras B0, B20, B40, B60, B80 e B100. . . . .	105
5.27	Ângulo de fase em função da frequência. Amostras B0, B20, B40, B80, B100. . . . .	106
5.28	Circuito equivalente utilizado na análise dos resultados de espectroscopia de impedância de blendas biodiesel/diesel. . . . .	106
5.29	Diagrama de Argand da amostra B0 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1mHz. . . . .	107



5.30	Diagrama de Argand da amostra B20 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1mHz. . . . .	107
5.31	Diagrama de Argand da amostra B40 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1mHz. . . . .	108
5.32	Diagrama de Argand da amostra B60 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1mHz. . . . .	108
5.33	Diagrama de Argand da amostra B80 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1mHz. . . . .	109
5.34	Diagrama de Argand da amostra B100 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1mHz. . . . .	109
5.35	Dependência de R1 em função da concentração de biodiesel. . . . .	112
5.36	Dependência de R2 em função da concentração de biodiesel. . . . .	112
5.37	Dependência de C1 em função da concentração de biodiesel. . . . .	113
5.38	Dependência de C2 em função da concentração de biodiesel. . . . .	113
5.39	Dependência de $\tau_1$ em função da concentração de biodiesel. . . . .	114
5.40	Dependência de $\tau_2$ em função da concentração de biodiesel. . . . .	114
5.41	Módulo da impedância normalizado em função da concentração de biodiesel. . . . .	115
5.42	Módulo da impedância normalizado em função da concentração de biodiesel. . . . .	116

# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades combustíveis de óleos vegetais e óleo diesel. . . . .	20
2.2	Problemas conhecidos, causas prováveis e soluções possíveis relacionados ao uso de óleo vegetal como combustível em motores diesel. . . . .	21
2.3	Estrutura química de ácidos graxos comuns. . . . .	22
2.4	Composição química de óleos vegetais. . . . .	23
2.5	Resultados e condições de produção de biodiesel através de transesterificação utilizando catalisadores ácidos e alcalinos. . . . .	27
2.6	Transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores heterogêneos.	28
2.7	O efeito do tipo de álcool na conversão e gravidade específica dos ésteres.	30
2.8	Fontes de óleo utilizadas na produção de biodiesel. . . . .	33
2.9	Comparação entre algumas matérias-primas de biodiesel e quantidade de óleo em microalgas. . . . .	34
2.10	Especificações do diesel e biodiesel. . . . .	35
2.11	Propriedades do biodiesel de diferentes óleos. . . . .	36
2.12	Viscosidade cinemática de óleos vegetais e gorduras e seus ésteres metílicos.	36
2.13	Viscosidade cinemática de alguns ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados. . . . .	37
2.14	Número de cetano para ésteres metílicos de ácidos graxos puros. . . . .	38
2.15	Propriedades a baixas temperaturas do biodiesel. . . . .	39
2.16	Ponto de fusão, calor de combustão, viscosidade cinética, índice de estabilidade oxidativa, número de cetano, e lubrificidade de ésteres alquílicos de ácidos graxos encontrados em biodiesel. . . . .	41
2.17	Emissões do biodiesel comparadas com as do diesel. . . . .	42
2.18	Padrões de qualidade do biodiesel. . . . .	45
2.19	Relações entre as quatro principais imitâncias. . . . .	56
2.20	Modelos para interpretação e ajuste de dados de respostas dielétricas, e comportamento assintótico das perdas dielétricas correspondentes. . . . .	70
2.21	Impedância de elementos eletrônicos nos espaços de Laplace e Fourier. . . . .	71

3.1	Relações para determinação da concentração de biodiesel em diesel mineral a partir do espectro de RMN de $^1\text{H}$ . . . . .	85
5.1	Atribuição aos picos do espectro de RMN de $^1\text{H}$ de biodiesel metílico de soja. . . . .	90
5.2	Atribuição aos picos do espectro de transmissão no infravermelho de biodiesel metílico de soja. . . . .	90
5.3	Integrais de determinadas regiões dos espectros de RMN de $^1\text{H}$ . . . . .	98
5.4	Concentração de biodiesel nas amostras. . . . .	99
5.5	Valores obtidos para os parâmetros do circuito equivalente. . . . .	110
5.6	Tempos de relaxação calculados a partir dos parâmetros do circuito equivalente. . . . .	111

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Prefácio</b>	<b>12</b>
<b>Objetivos</b>	<b>13</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>14</b>
<b>2 Fundamentação teórica</b>	<b>19</b>
2.1 Biodiesel . . . . .	19
2.1.1 Transesterificação . . . . .	22
2.1.2 Propriedades combustíveis do biodiesel . . . . .	32
2.1.3 Blendas de biodiesel e diesel . . . . .	40
2.1.4 Outros usos para o biodiesel . . . . .	42
2.2 Métodos analíticos . . . . .	44
2.2.1 Métodos cromatográficos . . . . .	46
2.2.2 Ressonância magnética nuclear . . . . .	46
2.2.3 Espectroscopia no infravermelho . . . . .	50
2.3 Espectroscopia de impedância . . . . .	54
2.3.1 Polarização e relaxação elétrica . . . . .	57
2.3.2 Circuitos equivalentes . . . . .	70
<b>3 Revisão bibliográfica</b>	<b>76</b>
3.1 Aplicação de espectroscopia de impedância na caracterização de óleos .	76
3.2 Aplicações de RMN e espectroscopia no infravermelho no estudo de blendas de biodiesel e diesel mineral . . . . .	79
<b>4 Procedimentos experimentais</b>	<b>86</b>
4.1 Amostras . . . . .	86
4.2 Espectroscopia de impedância . . . . .	86
4.3 Espectroscopia no infravermelho . . . . .	86

4.4 Ressonância magnética nuclear . . . . .	87
<b>5 Resultados e discussões</b>	<b>88</b>
<b>6 Conclusões</b>	<b>117</b>

# Prefácio

**Capítulo 1:** Neste capítulo serão apresentadas questões sociais, políticas, econômicas, e ambientais relacionadas à geração e ao consumo de energia, em particular àquela proveniente de combustíveis fósseis. Além disso, uma breve revisão histórica sobre o desenvolvimento e utilização de biocombustíveis será feita.

**Capítulo 2:** Tópicos relevantes para este trabalho serão abordados neste capítulo, que está dividido em três seções:

**Biodiesel** As características físicas e químicas do biodiesel, os métodos para sua produção e seu desempenho como combustível serão discutidos nessa seção.

**Métodos analíticos** Um discussão breve sobre os principais métodos analíticos utilizados na caracterização de biodiesel será feita nesta seção.

**Espectroscopia de impedância** Nesta seção, a teoria da técnica de espectroscopia de impedância será discutida.

**Capítulo 3:** Neste capítulo, trabalhos científicos relevantes para este trabalho serão apresentados.

**Capítulo 4:** Os procedimentos experimentais realizados serão abordados neste capítulo.

**Capítulo 5:** Neste capítulo, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos.

**Capítulo 6:** O último capítulo deste trabalho é dedicado a apresentação de conclusões.

# Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar misturas de biodiesel e diesel convencional aplicando-se a técnica de espectroscopia de impedância, e, por meio dos resultados obtidos, obter uma relação capaz de quantificar quantidades de biodiesel diluídas em diesel.

# Capítulo 1

## Introdução

Durante uma série de conferências ocorridas na última década do século XX, as nações pertencentes a ONU definiram objetivos a serem alcançados. Sumarizados na Declaração do Milênio, publicada em 2000, esses objetivos se tornaram conhecidos como Metas de Desenvolvimento do Milênio e incluem o combate à pobreza e à fome, universalização do ensino, promoção da igualdade sexual, erradicação de doenças e a busca pela sustentabilidade[1]. A geração e acesso à energia exerce grande impacto social, político, econômico e ambiental, e, portanto, são de extrema importância no cumprimento das Metas do Milênio.

Segundo relatório publicado pelo UNDP (*United Nation Development Programme*), UN-DESA (*United Nations Department of Economics and Social Affairs*) e WEC (*World Energy Council*), em 2001, combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão) respondiam por 80% da energia gerada no mundo. A energia nuclear contribuía com 7% enquanto hidrelétricas eram responsáveis por cerca de 2% da energia gerada, assim como as fontes renováveis (que incluem usos modernos de biomassa, energia geotérmica, eólica, solar e marinha)[2]. É importante salientar que a avaliabilidade e o uso da energia é extremamente heterogêneo.

As formas atuais de produção, distribuição e consumo de energia são consideradas insustentáveis. Do ponto de vista social, mais de dois bilhões de pessoas não tem acesso a serviços modernos de energia, acarretando em problemas econômicos, sociais e de saúde[2]. Além disso, a dependência extrema de combustíveis fósseis gera sérios problemas ambientais. A combustão de combustíveis fósseis gera mais dióxido de carbono ( $CO_2$ ) do que qualquer outra atividade humana. As emissões relacionadas a geração de energia a partir de combustíveis fósseis, incluindo o setor de transporte, são grandes responsáveis pela poluição do ar nas cidades, que acredita-se ser responsável por 800 mil mortes anuais no mundo. Essas emissões contém precursores que formam ácidos na atmosfera, a precipitação desses ácidos causa danos aos sistemas naturais, podendo alterar ecossistemas inteiros. Além disso, a concentração de fontes de combustíveis



fósseis[3] é um risco para a segurança energética de diversos países. O aumento de preço desses combustíveis pode, ainda, desestabilizar a economia mundial.

O uso de fontes de energia renováveis pode ter um impacto social, econômico e ambiental positivo. Dentre as vantagens apresentadas por estas fontes estão a redução da poluição gerada por fontes de energia convencionais, uma maior flexibilidade do sistema energético, redução no uso de combustíveis fósseis, redução da dependência de fontes de energia importadas, geração de empregos e facilitação do acesso a energia em comunidades afastadas. De toda a energia gerada por fontes renováveis em 2001, 68% foi obtida a partir do uso da biomassa[2]. Em particular, o uso de biocombustíveis pode reduzir consideravelmente o uso de derivados do petróleo.

Durante a década de 1970, instabilidades políticas no oriente médio elevaram o preço do barril de petróleo levando EUA e Europa a uma recessão econômica. Este fato motivou países de todo o mundo a procurarem alternativas renováveis aos derivados de petróleo. Embora os biocombustíveis tenham ganho importância nesta época, sua utilização data do século XIX e está profundamente ligada ao desenvolvimento dos motores de combustão interna[4, 5, 6]. Em 1860 o engenheiro alemão Nicolaus Otto inventou o motor de combustão interna, no qual os motores atuais são baseados, que utilizava etanol como combustível[4, 5]. Etanol fora amplamente utilizado no século XIX como combustível para lâmpadas antes da descoberta do petróleo nos Estados Unidos, em 1859. Porém, entre 1862 e 1864 o governo americano implementou uma taxa sobre o álcool para cobrir os custos da guerra civil. Originalmente, essa taxa deveria ser aplicada apenas às bebidas alcoólicas, mas sem nenhuma restrição expressa outros usos do etanol também foram taxados. Devido ao elevado preço, o etanol foi substituído pelo querosene como combustível em lâmpadas, e os motores Otto fabricados a partir de 1870 utilizavam gasolina. A taxa sobre o etanol foi removida em 1906 para encorajar seu uso como combustível e fortalecer a agricultura naquele país. Mas sem maiores incentivos e a descoberta de poços de petróleo no Texas tornaram impossível a competição com a já estabelecida indústria petrolífera. No entanto, em países tropicais e europeus com pouca ou nenhuma reserva de petróleo, o etanol continuou a ser utilizado como combustível. A comercialização de misturas de gasolina e etanol foi comum nas primeiras décadas do século XX, e se tornou obrigatória em alguns países, entre eles o Brasil[4].

Após a Primeira Guerra Mundial, várias pesquisas sobre a utilização de etanol como combustível foram feitas. Em particular, descobriu-se que a adição de etanol à gasolina melhorava sua resistência à detonação (octanagem). A gasolina, quando comprimida tende a sofrer uma pré-ignição, que é prejudicial ao motor. A adição de etanol ou chumbo tetraetila previne esse efeito. Quando desenvolvido no início da década de 1920, o aditivo chumbo tetraetila foi anunciado como única solução na prevenção da

pré-ignição da gasolina, a despeito de seus efeitos tóxicos e de resultados anteriores comprovarem que um efeito similar pode ser obtido com a adição de etanol. Na década de 1930, um movimento político apoiado por Henry Ford tentou estabelecer o etanol como combustível nos Estados Unidos, dessa forma fortalecendo a agricultura e combatendo a crise econômica, mas novamente não conseguiram enfrentar a oposição da indústria petrolífera. Com o advento da Segunda Guerra Mundial, o foco da indústria européia passou a ser a produção de munição. Sem excedentes agrícolas para a produção de etanol, seu uso como combustível entrou em declínio, embora tenha sido utilizado como combustível de emergência nos Estados Unidos durante a guerra[4, 5].

Ainda no século XIX, Rudolf Diesel, buscando máquinas mais eficientes que as à vapor, desenvolveu o motor que veio a levar seu nome. Na Exposição de Paris de 1900, foi apresentado um pequeno motor diesel que, por solicitação do governo Francês, foi operado com óleo de amendoim. O motor, que foi construído para consumir óleo mineral, foi alimentado e operou com óleo vegetal, sem que tivesse sofrido qualquer modificação técnica. O governo Francês imaginou a possibilidade de utilizar amendoim para a produção de energia, já que esta planta era produzida em grandes quantidades nas colônias africanas, de modo que suas indústrias poderiam ser supridas de energia empregando seus próprios recursos, sem exigência de qualquer importação de carvão ou combustíveis líquidos[6]. O uso de diversos óleos vegetais como alternativa ao óleo diesel foram investigados até a década de 1940. Em 1937 foi concedida ao pesquisador belga Charles Chavanne uma patente na qual ele descreve o uso de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos como combustíveis em motores de ignição. Nesta patente, e em artigo posterior, Chavanne descreve o processo de transesterificação do óleo de palma africana (dendê) com metanol ou etanol e ácido sulfúrico como catalisador. Em 1938 o combustível proposto por Chavanne foi utilizado com sucesso em um ônibus comercial de passageiros na linha entre Louvain e Bruxelas, na Bélgica[6, 7]. Durante a Segunda Guerra Mundial, diversos países criaram projetos para a utilização de óleos vegetais como substitutos do diesel. O Brasil, por exemplo, proibiu a exportação de óleo de algodão para utilizá-lo como substituto ao diesel. Durante o pós-guerra, a diminuição do preço do petróleo pôs fim à maioria desses projetos[5, 6].

Apenas na década de 1970 os biocombustíveis voltaram a atrair a atenção de pesquisadores e governantes. Com o aumento do preço do barril de petróleo, diversos países buscaram alternativas para substituir seus derivados[5, 8]. No Brasil, dois programas foram criados para a utilização de energia de biomassa: o Pro-álcool (Programa Nacional do Álcool) e o Pro-óleo (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos). O Pro-álcool visava abastecer com etanol, veículos movidos à gasolina e, o Pro-óleo tinha como objetivo, encontrar um sucedâneo para o óleo diesel de petróleo, que fosse produzido a partir de óleos vegetais. O Pro-óleo previa adicionar até 30% de

óleo vegetal no óleo diesel, com a perspectiva de, a longo prazo, haver a substituição total do óleo diesel pelo óleo vegetal[9]. Em 1980, a primeira patente brasileira requerida de um processo de transesterificação foi descrita através do documento “Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas” (PI8007957), de autoria do engenheiro químico Expedito Parente. O uso de hidróxido de sódio (ou potássio) como catalisador alcalino e de ácidos, como o sulfúrico ou o clorídrico, foi descrito com o objetivo de produzir um combustível, de maneira semelhante à proposta feita por Chavanne . Esse trabalho descreve a possibilidade de separação dos ésteres em frações leves e frações pesadas, através da destilação sob vácuo, do biodiesel obtido a partir das amêndoas de babaçu. A fração de peso molecular mais baixo (fração leve) serviria como substituto do querosene de petróleo (bioquerosene) e a fração mais pesada como sucedâneo do óleo diesel de petróleo (biodiesel). Na mesma patente ainda é descrito o uso de micro-ondas ou de ultrassom para tornar mais eficiente a extração do óleo vegetal[7]. Este trabalho atraiu a atenção do governo, que iniciou um projeto para a produção de bioquerosene, com o objetivo de ser utilizado como combustível em aviões. Apesar de testes bem sucedidos terem sido realizados, o projeto foi abandonado devido à falta de incentivo[10].

Por outro lado, o Pro-Álcool é considerado um sucesso. Inicialmente, o etanol foi comercializado misturado a gasolina. Em 1978 o primeiro carro movido exclusivamente a álcool foi produzido, e em 1986 esses veículos respondiam por cerca de 76% do total produzido no país. A partir do final da década de 1980, houve diminuição no preço do petróleo, o que desestimulou a produção de etanol no país. A incapacidade de suprir a demanda por etanol fez diminuir o interesse dos consumidores por carros à álcool, fato que foi contornado com a introdução de automóveis com motor *flex fuel* no mercado brasileiro, em 2003[11].

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira em 2005 com a publicação da lei no 11.097. Esta lei torna obrigatória a adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país (mistura conhecida como B5), estabelecendo o prazo máximo de oito anos para sua aplicação, passando por uma fase intermediária na qual 2% de biodiesel deveria ser misturado ao diesel[12]. O B2 começou a ser comercializado em janeiro de 2007, e a partir de 1o de janeiro de 2010 o B5 se tornou obrigatório. A cadeia produtiva foi estruturada com o lançamento, em 2004, do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Atualmente, existem no Brasil 63 usinas autorizadas a produzir biodiesel, 19 novas plantas estão em processo de autorização e 13 em processo de ampliação, dando uma produção estimada de 12.848,30  $m^3/dia$ . Em 2009, a produção de biodiesel chegou a 1.291.800 bilhão de litros[13]. Todo biodiesel vendido no Brasil deve seguir as especificações descritas na resolução ANP no 7 de 2008[12].

Na última década, o interesse pelo biodiesel cresceu também no meio acadêmico. Diversas pesquisas vem sendo feitas em todo o mundo, incluindo tópicos como: estudos sobre matérias-primas, métodos de produção, catalisadores homogêneos e heterogêneos, métodos de análise, performance e emissões. Várias técnicas são utilizadas nesses estudos, sendo as principais as técnicas cromatográficas, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear[6, 14, 15, 16]. Virtualmente, todos os métodos utilizados para análise de biodiesel são adequados (se necessário, com as devidas modificações) para todos os tipos de matérias-primas empregadas no processo. Por outro lado, um método analítico ideal deve quantificar de maneira confiável e pouco dispendiosa todos os contaminantes, mesmo que em nível de traços, sem apresentar dificuldades experimentais e em questão de segundos, ou ainda mais rapidamente quando empregados para monitoramento remoto da reação. Nenhum método analítico atual atinge a rigidez destes objetivos. Portanto é necessário a utilização de vários métodos para analisar o biodiesel ou monitorar a reação de transesterificação[6].

Devido à ampliação do uso de misturas de biodiesel com diesel convencional derivado do petróleo (blendas), a caracterização de misturas em diferentes níveis está rapidamente se convertendo em um importante aspecto da análise de biodiesel. Diferentes métodos para várias situações têm sido recentemente desenvolvidos, empregando, por exemplo, cromatografia gasosa e espectroscopia no infravermelho[6]. Embora tais técnicas tenham sido utilizadas com sucesso, são de difícil aplicação na indústria (no monitoramento da reação de transesterificação, identificação de contaminantes, avaliação de conformidade com os padrões estabelecidos) ou em pontos de comercialização (avaliação de adulteração). O presente trabalho foi realizado com o objetivo de aplicar a técnica de espectroscopia de impedância ao estudo das misturas de óleo diesel/biodiesel e avaliar sua aplicabilidade na determinação das porcentagens de diesel e biodiesel presentes nestas misturas.

# Capítulo 2

## Fundamentação teórica

### 2.1 Biodiesel

Biodiesel é definido como combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos, desde que atenda a certos padrões estabelecidos (como por exemplo, ASTM D6751 nos EUA; EN 14214 na UE; ANP 07/2008 no Brasil). O biodiesel foi desenvolvido como forma de solucionar problemas operacionais relativos ao uso de óleos vegetais em motores diesel, obtendo-se um combustível com propriedades físicas mais próximas das do diesel mineral. O uso de óleos vegetais como combustível apresenta várias vantagens: são renováveis, as emissões de sua combustão são balanceadas pela absorção de gás carbônico pelas plantações, sua produção pode trazer benefícios sociais e econômicos[17]. Um comparativo das propriedades combustíveis de óleos vegetais e diesel mineral é apresentado na tabela 2.1. As propriedades apresentadas na tabela 2.1 serão discutidas na seção 2.1.2.

Analisando os dados presentes na 2.1, observa-se que o número de cetano dos óleos vegetais é similar ao do diesel, e seu calor de combustão é cerca de 90% o valor do diesel, o que favorece o uso de óleos como combustível. No entanto, a alta viscosidade, cerca de 10 vezes maior que a do diesel mineral, gera problemas no funcionamento do motor, a bomba injetora não é capaz de fornecer combustível suficiente para a câmara de bombeamento, resultando na perda de potência da máquina. Além disso, ocorre a degradação da pulverização no cilindro, reduzindo a eficiência da atomização e promovendo a contaminação do lubrificante e a produção de fumaça preta. O alto ponto de fulgor está relacionado com a baixa volatilidade dos óleos. Isto resulta em formação de depósitos de carbono e entupimento de filtros e do sistema de injeção. A combinação de alta viscosidade e baixa volatilidade dos óleos vegetais compromete a performance do motor em baixas temperaturas[6, 17, 18]. Alguns problemas relacionados ao uso de óleos vegetais em motores diesel, assim como possíveis soluções, estão listados na tabela 2.2.

Tabela 2.1: Propriedades combustíveis de óleos vegetais e óleo diesel[18]. $\nu$ : viscosidade cinemática a 38°C( $mm^2/s$ ); CN: número de cetano;  $\Delta_C H^\circ$ : calor de combustão (MJ/kg); CP: ponto de névoa (°C); PP: ponto de fluidez (°C); FP: ponto de fulgor (°C).

Óleo vegetal	$\nu$	CN	$\Delta_C H^\circ$	CP	PP	FP	Densidade (kg/l)
Milho	34,9	37,6	39,5	-1,1	-40,0	277	0,9095
Algodão	33,5	41,8	39,5	1,7	-15,0	234	0,9148
Crambe	53,6	44,6	40,5	10,0	-12,2	274	0,9048
Linhaça	27,2	34,6	39,3	1,7	-15,0	241	0,9236
Amendoim	39,6	41,8	39,8	12,8	-6,7	271	0,9026
Colza	37,0	37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115
Açafrão	31,3	41,3	39,5	18,3	-6,7	260	0,9144
Gergelim	35,5	40,2	39,3	-3,9	-9,4	260	0,9133
Soja	32,6	37,9	39,6	-3,9	-12,2	254	0,9138
Girassol	33,9	37,1	39,6	7,2	-15,0	274	0,9161
Palma	39,6	42,0	-	31,0	-	267	0,9180
Babaçu	30,3	38,0	-	20,0	-	150	0,9460
Diesel	3,06	50	43,8	-	-16	76	0,855

A diferença de propriedades entre o diesel mineral e os óleos vegetais está relacionada, principalmente, à estrutura química dessas substâncias. As moléculas constituintes do diesel derivado do petróleo são compostas por 12 a 18 átomos de carbono, saturadas e sem ramificações, enquanto os óleos vegetais são misturas compostas majoritariamente por triacilgliceróis, além de pequenas frações de di- e monoacilgliceróis e outras substâncias orgânicas como vitaminas e proteínas[17, 19]. Triacilgliceróis são ésteres formados por três ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol. A estrutura dos triacilgliceróis está representada na figura 2.1. As moléculas de ácidos graxos variam em número de carbonos e quantidade de insaturações (duplas ligações). Alguns ácidos graxos comumente encontrados em óleos vegetais são listados na tabela 2.3, e a composição de ácidos graxos de alguns óleos é apresentada na tabela 2.4. A grande massa molecular dos triacilgliceróis, entre 600-900, é responsável pela alta viscosidade dos óleos, enquanto a quantidade de oxigênio presente na molécula influencia a energia liberada na combustão. A saturação dos ácidos graxos influencia o número de cetano, moléculas mais insaturadas aumentam o valor desse parâmetro[6, 17, 19].

Embora óleos vegetais possam ser usados como combustível, modificações no motor são necessárias para que seu uso se torne eficiente. Vários processos foram desenvolvidos com o objetivo de se obter um combustível vegetal com propriedades semelhantes as do diesel mineral, em particular reduzindo sua viscosidade. A viscosidade dos óleos vegetais pode ser reduzida de pelo menos quatro maneiras: diluição em diesel mineral, emulsificação, pirólise (craqueamento térmico) e transesterificação (alcoólise)[6, 8, 20]. Da reação de transesterificação resultam os ésteres alquílicos de ácidos graxos denominados biodiesel.

Tabela 2.2: Problemas conhecidos, causas prováveis e soluções possíveis relacionados ao uso de óleo vegetal como combustível em motores diesel[17, 19, 20].

Problema	Causas prováveis	Soluções possíveis
Curto prazo		
Partidas em baixas temperaturas	Alta viscosidade, baixo cetano, alto ponto de fulgor	Preaquecimento do combustível antes da injeção. Modificação química do combustível para um éster
Entupimento de filtros, linhas de combustível e sistema de injeção	Gomas naturais (fosfatíceos) presentes no óleo. Cinzas sulfatadas	Refinamento parcial do óleo para remoção de gomas. Filtragem a 4 microns
Combustão anômala	Baixo número de cetano em alguns óleos. Tempo de injeção impróprio	Ajuste do tempo de injeção. Preaquecimento do combustível antes da injeção. Modificação química do combustível para um éster
Longo prazo		
Entupimento dos bicos injetores e depósitos de carbono nos pistões e cilindros	Alta viscosidade dos óleos vegetais, combustão incompleta. Combustão ruim com cargas parciais	Preaquecimento do combustível antes da injeção. Mudança do motor para diesel quando em cargas parciais. Modificação química do combustível para um éster
Desgaste excessivo do motor	Alta viscosidade, combustão incompleta. Combustão ruim com cargas parciais. Possivelmente ácidos graxos livres no óleo. Diluição do lubrificante devido a vazamentos de combustível no pistão	Preaquecimento do combustível antes da injeção. Mudança do motor para diesel quando em cargas parciais. Modificação química do combustível para um éster. Troca mais frequente de lubrificante. Utilização de aditivos que previnem a oxidação
Lubrificação comprometida devido a polimerização	Presença de óleo vegetal polinsaturado no bloco do motor devido a vazamentos de combustível no pistão	Preaquecimento do combustível antes da injeção. Mudança do motor para diesel quando em cargas parciais. Modificação química do combustível para um éster. Troca mais frequente de lubrificante. Utilização de aditivos que previnem a oxidação.

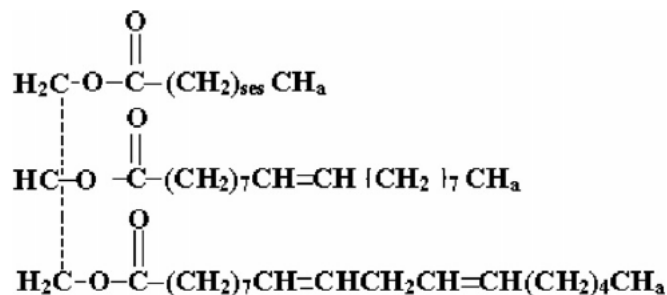


Figura 2.1: Representação da molécula triacilglicerol.

Tabela 2.3: Estrutura química de ácidos graxos comuns[17, 19].

Ácido graxo	Nome trivial (sistemático)	Estrutura (xx:y)†	Fórmula química
Láurico	Dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Araquídico	Eicosanóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Beênico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleico	9-Octadecenóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	9,12-Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	9,12,15-Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erúico	13-Docosenóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

†xx:y : indica  $xx$  carbonos na cadeia carbônica com  $y$  duplas ligações

### 2.1.1 Transesterificação

Transesterificação é o termo geral utilizado para descrever uma classe de importantes reações orgânicas nas quais um éster é transformado em outro através da troca do grupo alcóxi[21]. Quando o éster original reage com um álcool, a reação é denominada alcoólise (figura 2.2). A transesterificação é uma reação de reversível e ocorre, essencialmente, ao se misturar os reagentes. No entanto, a presença de um catalisador (tipicamente um ácido ou base fortes), acelera consideravelmente a reação. Para se obter uma alta taxa de conversão, deve-se usar álcool em excesso. A aplicação da transesterificação não está restrita aos laboratórios, vários processos industriais importantes utilizam esta reação na produção de diferentes compostos, entre eles o PET (politereftalato de etileno)[21].

Na transesterificação de óleos vegetais, os triacilgliceróis reagem com um álcool, na presença de um ácido ou base, formando uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. O processo é uma sequência de reações reversíveis consecutivas nas



Tabela 2.4: Composição química de óleos vegetais[17].

Óleo	Ácidos graxos (% massa)									
	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Milho	0	12	2	Tr	0	0	25	0	6	Tr
Algodão	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
Crambe	0	2	1	2	1	1	19	59	9	7
Linhaça	0	5	2	0	0	0	20	2	18	55
Amendoim	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1
Colza	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
Açafrão	0	9	2	0	0	0	12	0	78	0
Açafrão H.O.†	Tr	5	2	Tr	0	0	79	0	13	0
Gergelim	0	13	4	0	0	0	53	0	30	0
Soja	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6
Girassol	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0

Tr – traços

†– Açafrão rico em ácido oleico

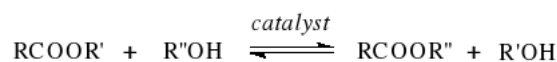


Figura 2.2: Equação geral da reação de transesterificação.

quais cada molécula de ácido graxo é separada do glicerol, formando di- e monoacilgliceróis como produtos intermediários[21, 22]. A transesterificação de triacilgliceróis é representada na figura 2.3, e a figura 2.4 ilustra qualitativamente a relação entre conversão e tempo de reação. A estequiometria da reação requer 1 mol de triacilglicerol e 3 mols de álcool. Entretanto, álcool em excesso é geralmente utilizado para aumentar a quantidade de ésters produzidos e favorecer a separação do glicerol. Apesar de reversível, a reação inversa pode ser desconsiderada, pois glicerol e ésteres são imiscíveis, formando, portanto, um sistema bifásico. Vários aspectos, tais como o tipo de catalisador, razão molar entre álcool e óleo, temperatura, pureza dos reagentes (presença de água) e quantidade de ácidos graxos livres, têm influência sobre a reação de transesterificação e serão descritos a seguir.

## Catalisadores

Os catalisadores utilizados na transesterificação de triacilgliceróis são classificados como alcalinos, ácidos, enzimáticos ou heterogêneos, entre os quais os alcalinos, como hidróxido de sódio, metóxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de potássio, são os mais eficientes. Ácido sulfúrico, hidrocloreto e sulfônico são usualmente preferidos entre os

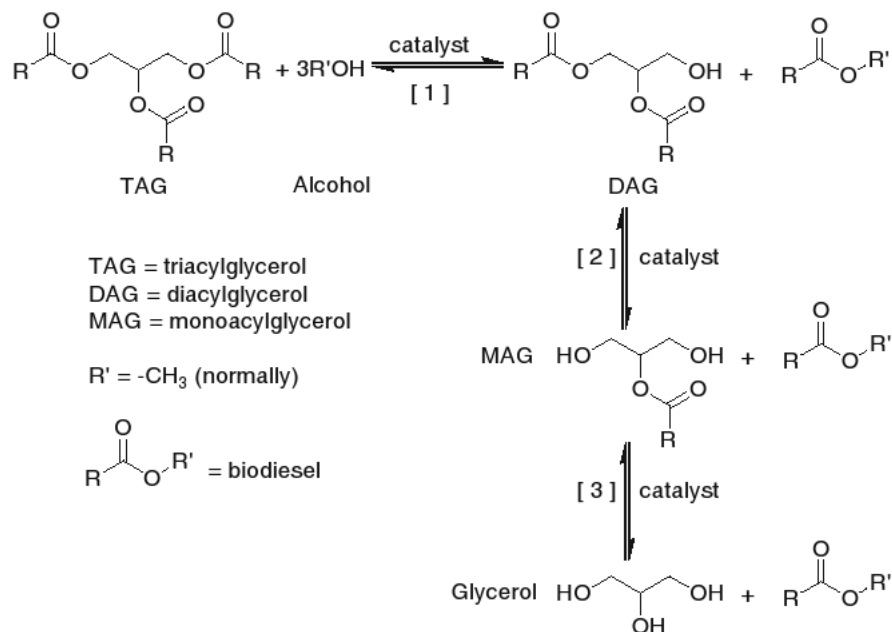


Figura 2.3: Transesterificação de triacilgliceróis em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel).

catalisadores ácidos. Os catalisadores heterogêneos incluem enzimas, titânio-silicatos, compostos de metais alcalinos terrosos, resinas de troca iônica e guanidinas heterogeneizadas em polímeros orgânicos[19, 20, 21]. Os catalisadores têm influência direta, principalmente, no tempo de reação, taxa de formação de ésteres e na qualidade do produto final. As condições ótimas na qual a reação deve ser realizada são diferentes para cada catalisador.

Os catalisadores alcalinos são os mais utilizados devido ao seu alto desempenho, obtendo altas taxas de conversão em pouco tempo. O mecanismo químico da catálise alcalina é descrito na figura 2.5. Embora efetivos, a reação de transesterificação é severamente comprometida se o óleo utilizado contém quantidades expressivas de água e ácidos graxos livres, devido a formação de sabão resultante da reação entre esses compostos e os catalisadores alcalinos. Essa reação, denominada saponificação, é representada na figura 2.6. A catálise alcalina não é recomendada se o óleo a ser transesterificado contém uma fração maior que 3% de ácidos graxos livres[23]. Mas mesmo quando óleos refinados, com baixos teores de ácidos graxos livres e água são utilizados, ocorre a formação de pequenas quantidades de sabão se soda caustica é utilizada como catalisador[7]. A formação de sabão diminui a taxa de conversão de óleo de éster e promove a contaminação do glicerol devido a formação de emulsões[21].

A transesterificação por catálise ácida requer uma alta concentração molar de álcool para obter taxas de conversão elevadas. No entanto, o tempo necessário para a conversão de óleo em biodiesel é elevado, o que desestimula seu uso em processos

industriais[8, 21, 23]. Por outro lado, a reação não é afetada pela presença de ácidos graxos livres quando catalisadores ácidos são utilizados, podendo, assim, serem utilizados na produção de biodiesel a partir de matérias-primas mais baratas, como o óleo de frituras[23]. Catalisadores ácidos podem levar a formação de ácidos carboxílicos caso a matéria-prima utilizada contenha água, o que reduz a quantidade de éster obtida[21]]. O mecanismo da catálise ácido é apresentado na figura 2.7.

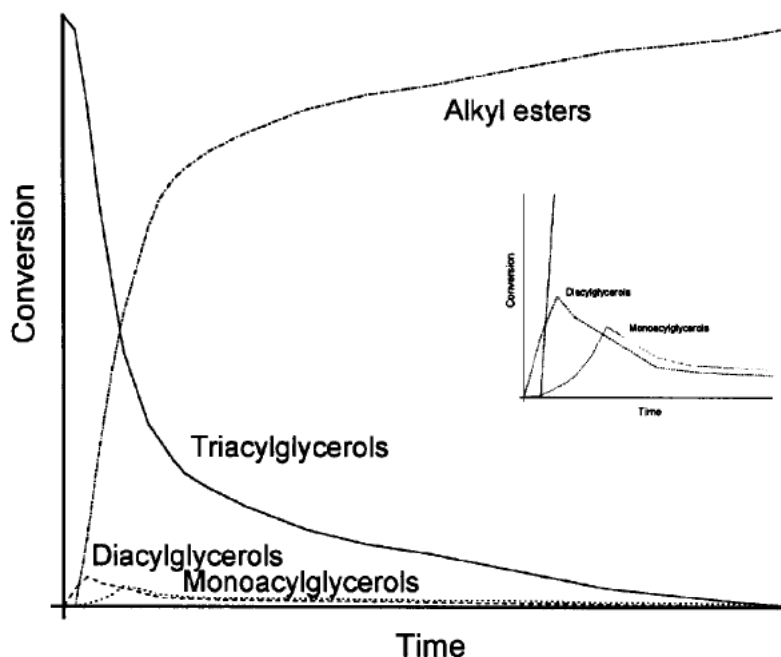


Figura 2.4: Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação, indicando as concentrações relativas do óleo vegetal (triacylgliceróis), di- e monoacylgliceróis intermediários, bem como os ésteres alquílicos produzidos[6].

Catalisadores homogêneos apresentam excelente performance na obtenção de biodiesel. Seus maiores problemas estão relacionados com a formação de sabão, devido a sua interação com ácidos graxos livres, sua difícil separação da mistura final, e a quantidade de água utilizada na lavagem dos catalisadores e do produto final. O uso de catalisadores heterogêneos pode ser uma solução viável. Catalisadores heterogêneos podem ser facilmente separados do biodiesel, e a reação de saponificação pode ser evitada utilizando-se catalisadores heterogêneos ácidos, além de possibilitar a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres. A produção de biodiesel através da utilização de catalisadores sólidos pode baratear o processo devido a reutilização dos catalisadores além da possibilidade de realização de reações de esterificação em conjunto com a transesterificação[23]. As tabelas 2.5 e 2.6 mostram o resultado e as condições da produção de biodiesel por transesterificação utilizando, respectivamente, catalisadores homogêneos e heterogêneos.

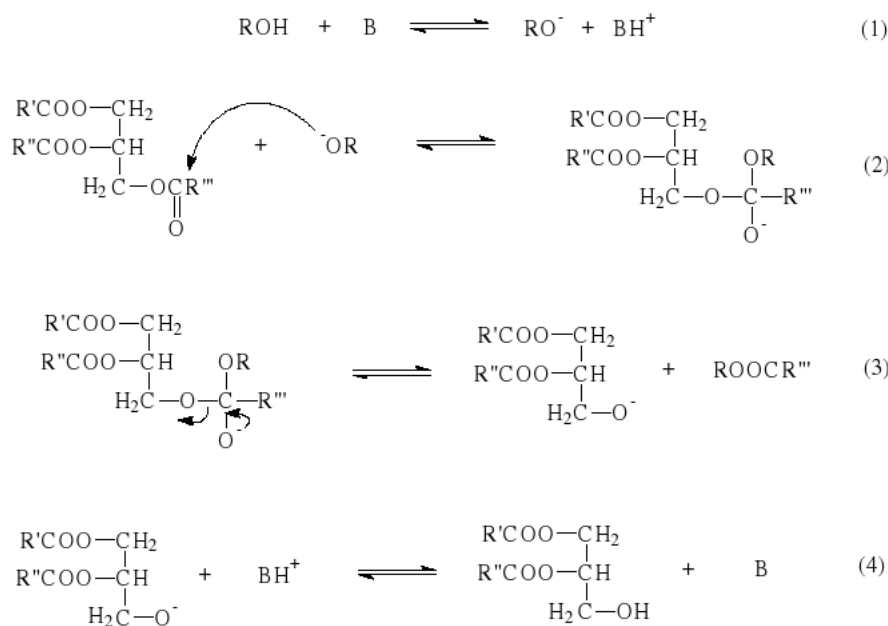


Figura 2.5: Transesterificação por catálise básica[21].

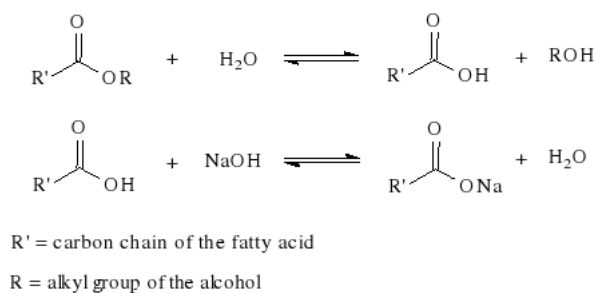


Figura 2.6: Reação de saponificação[21]

Catálise enzimática utilizando lipases é uma alternativa atrativa por razões como a fácil separação dos produtos finais, necessidade de lavagem mínima, fácil separação do glicerol, e ausência de reações paralelas. O uso prático de lipases em reações pseudo-homogêneas encontra algumas dificuldades técnicas como a contaminação do produto e o alto custo. Para evitar esses problemas, as lipases são geralmente imobilizadas, possibilitando sua reutilização e aumentando a qualidade do produto. Ao contrário dos catalisadores químicos, as lipases são capazes de produzir ésteres a partir de ácidos graxos livres, e a reação não é severamente afetada pela presença de água. O uso de enzimas apresenta várias vantagens em relação aos catalisadores químicos, entretanto seu custo é proibitivo[19, 23].

A reação de transesterificação pode ocorrer sem a necessidade de catalisadores

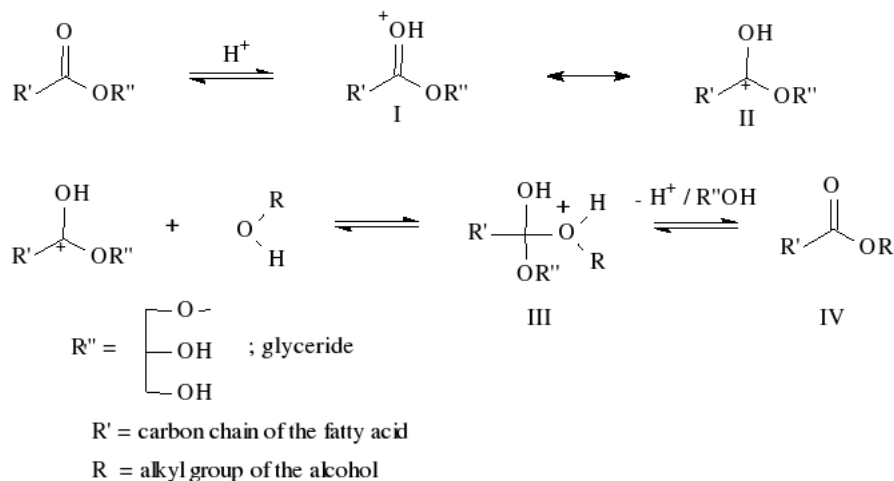


Figura 2.7: Transesterificação por catálise ácida[21].

Tabela 2.5: Resultados e condições de produção de biodiesel através de transesterificação utilizando catalisadores ácidos e alcalinos[23].

Óleo	Catalisador	Quantidade de catalisador (%)	de	Álcool	Razão óleo/álcool	Condições	Rendimento (%)	Taxa de conversão (%)
Descarte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4		Metanol	1:20	95°C, 10h	-	≥ 90
Karanja	KOH	1		Metanol	1:6	65°C, 2h, 360rpm	98	-
<i>Pongamia pinnata</i>	KOH	1		Metanol	1:10	60°C, 1,5h	-	92
Colza	KOH	1		Metanol	1:6	65°C, 2h, 600rpm	96	-
Girassol	NaOH	1		Metanol	1:6	60°C, 2h, 600rpm	97,1	-
Fritura	NaOH	1,1		Metanol	1:7,5	70°C, 30min	85,3	-
	KOH	1,5					86,0	-
	CH <sub>3</sub> ONa	1,3					89,0	-
Soja	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3		n-Butanol	1:6	120°C, 60min	-	>95
Soja	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1		Metanol	1:30	65°C, 50h	-	>99
				Etanol		78°C, 18h	-	>99
				Butanol		117°C, 3h	-	>99
Soja	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5		Metanol	1:9	100°C, 3,5bar, 8h	-	99

se condições supercríticas forem utilizadas (temperatura e pressão em condições supercríticas). Óleo de colza foi convertido em biodiesel usando uma razão óleo:metanol de 1:42 a 350°Ce sob pressão de 30MPa por Saka e Kusdiana[7, 23]. As vantagens reivindicadas por esses autores incluem o fato de que a reação não é sensível à presença de ácidos graxos livres, não ocorre formação de sabões ou emulsões, o tempo reacional é relativamente curto (ao redor de 4 min) e a purificação do biodiesel é simplificada, pois não há necessidade de neutralização ou lavagem.

As condições experimentais utilizadas para a síntese do biodiesel com metanol supercrítico são responsáveis pela grande desvantagem desse processo, pois é requerido um elevado teor de metanol, os equipamentos necessários são de elevadíssimo custo devido à alta pressão e temperatura empregadas, além do elevado consumo energético

Tabela 2.6: Transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores heterogêneos[23].

Catalisador	Quantidade de catalisador (%)	Óleo	Álcool	Razão molar	Condições ótimas	Taxa de conversão (%)	Rendimento (%)
Mg/La	5	Girassol	Metanol	53:1	65°C, 30min	-	100
Mg/La	5	Girassol	Metanol	53:1	Temperatura ambiente, 2,2h	-	100
S-ZrO <sub>2</sub>	5	Soja	Metanol	20:1	120°C, 1h	-	98,6
Ca(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	Soja	Metanol	12:1	65°C, 1,5h	-	95,0
Ca(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Soja	Etanol	12:1	75°C, 3h	-	91,8
Li/CaO	2	Karanja	Metanol	12:1	65°C, 8h	-	94,8
KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Palma	Metanol	12:1	65°C, 3h	-	90,0
KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5	Soja	Metanol	15:1	65°C, 7h	87	-
KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	Jatropha	Metanol	12:1	70°C, 6h	84	-
KF/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	Colza	Metanol	12:1	65°C, 1h	92,5	-
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Soja	Metanol	6:1	70°C, 8h	63,0	-
KI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	Soja	Metanol	15:1	65°C, 9h	96,0	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	3	Descarte	Metanol	9:1	200°C, 10h	92,0	-
hidrotalcita Mg-Al	7,5	Soja	Metanol	15:1	65°C, 9h	67,0	-
ZS/Si	3	Descarte	Metanol	18:1	200°C, 10h	-	98,0
zeolita KOH/NaX	3	Soja	Metanol	10:1	65°C, 8h	85,6	-
CaO	8	Soja	Metanol	12:1	65°C, 3h	-	95

pelo qual não é viável para aplicação industrial. Em função disso, um dos grandes desafios é conseguir suavizar as condições reacionais deste processo não-catalítico.

### Efeitos dos parâmetros da reação sobre a produção de biodiesel

**Ácidos graxos livres e água** A quantidade de ácidos graxos livres no óleo é um parâmetro essencial para a determinação da viabilidade do processo de transesterificação. Durante a reação, a presença de ácidos graxos livres produz efeitos negativos, como a formação de sabão, o consumo do catalisador e redução de sua efetividade, o que resulta em baixa conversão de óleo em éster. Catalisadores ácidos, na presença de água, formam ácidos graxos livres, enquanto os alcalinos reagem com esses ácidos formando sabão, que dificulta a separação do biodiesel da glicerina e aumenta sua viscosidade. Para que a catálise alcalina seja efetiva, a matéria-prima utilizada não deve conter mais do que 3% de ácidos graxos livres[19, 20, 24]. As figuras 2.8 e 2.9 ilustram a taxa de conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos em função da concentração de água e ácidos graxos livres.

**Efeitos da concentração molar e tipo de álcool** Um dos fatores mais importantes que afeta a conversão de triacilgliceróis em ésteres alquílicos é a razão molar entre óleo e álcool. Embora a estequiometria da reação requeira três mols de álcool para um mol de triacilglicerol, formando três mols de éster alquílico e um mol de glicerol, o uso de álcool em excesso acelera a conversão, pois aumenta a solubilidade e aumenta o contato entre as moléculas de triacilglicerol e álcool. Na transesterificação por catálise ácida, altas razões molares devem ser utilizadas para que a reação se complete em menor

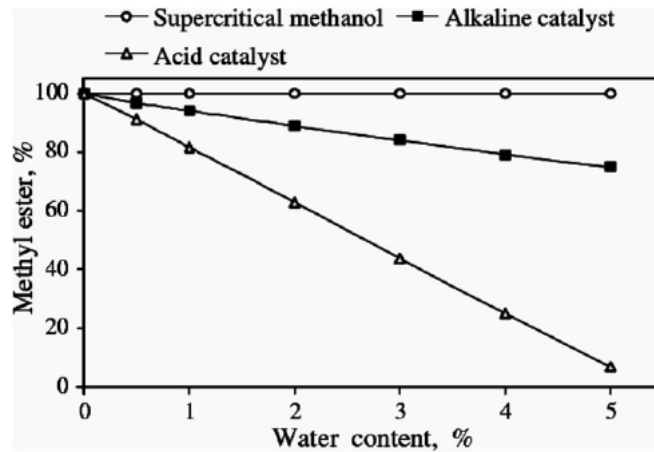


Figura 2.8: Produção de ésteres metílicos por transesterificação de triacilgliceróis em função da concentração de água[19].

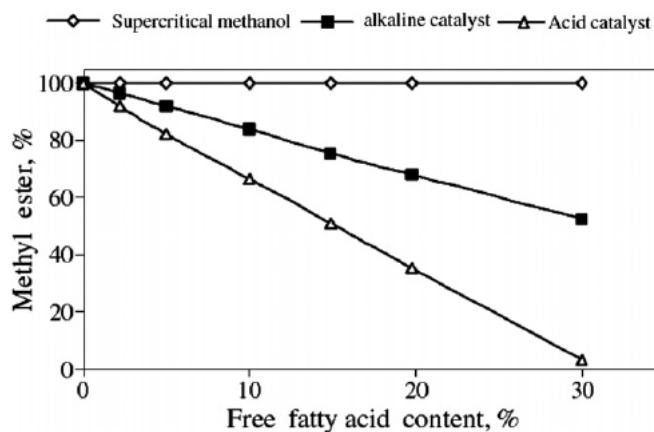


Figura 2.9: Produção de ésteres metílicos por transesterificação de triacilgliceróis em função da concentração de ácidos graxos livres[19].

tempo[8, 20, 22, 24]. Resultados obtidos para a metanólise de óleo de girassol utilizando razões molares entre 1:1 e 6:1 são apresentados na figura 2.10. Outra variável importante que afeta a produção de éster é o tipo de álcool utilizado. Em geral, alcoóis de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol e butanol, são utilizados e resultam em alta conversão[19]. O metanol é o álcool mais utilizado devido ao seu baixo valor de mercado. No entanto, em alguns lugares do mundo, como no Brasil, o etanol é mais barato, favorecendo seu uso na produção de biodiesel. Além disso, etanol e butanol podem ser produzidos a partir de fontes biológicas, resultando em um combustível totalmente biológico, enquanto metanol e propanol são produtos petroquímicos. A escolha do álcool influencia em outros parâmetros, como a temperatura da reação[22]. A tabela 2.7 mostra o efeito da utilização de alcoóis diferentes na transesterificação por catálise ácida de óleo de soja.

Tabela 2.7: O efeito do tipo de álcool na conversão e gravidade específica dos ésteres[19].

Álcool	Ponto de ebulição (°C)	Temperatura de reação (°C)	Conversão de éster (%)	Gravidade específica do biodiesel
Metanol	65	60	87,8	0,8876
2-Propanol	82,4	75	92,9	0,8786
1-Butanol	117	110	92,1	0,8782
Etanol	78,5	75	95,8	0,8814

**Efeito da temperatura e tempo de reação** A transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas, dependendo do óleo utilizado, e afeta a taxa de conversão. Geralmente a reação é realizada em temperaturas próximas a temperatura de ebulição do álcool utilizado. O tempo necessário para a conversão total (98%) depende do catalisador utilizado, da temperatura, e da razão molar álcool:óleo. O uso de catalisadores básicos e razão molar de 6:1 leva a conversão total após uma hora, já mais de 80% do óleo é convertido em éster no mesmo período quando a razão molar de 3:1 é utilizada, independentemente do óleo ou álcool empregados. Para intervalos de tempo menores, no entanto, a taxa de conversão é influenciada pelo álcool utilizado. Por exemplo, a butanólise apresenta taxas de conversão iniciais maiores que a metanólise e etanólise devido a miscibilidade dos triacilgliceróis e butanol[19, 20, 22, 24].

**Matérias-primas** O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer material que contenha ácidos graxos, sendo eles livres ou ligados a outras moléculas. Assim, vários óleos vegetais e gorduras animais podem ser utilizados. A tabela 2.8 apresenta várias fontes de óleo utilizadas na produção de biodiesel. Atualmente, a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados. O óleo escolhido geralmente é aquele mais abundante em cada região. As razões para isto não estão apenas relacionadas ao desejo de se ter uma ampla oferta de combustível, mas também devido à relação inversa que existe entre oferta e custo. Óleos refinados podem ser relativamente dispendiosos mesmo sob as melhores condições, quando comparados com os produtos derivados do petróleo. Assim, a opção pelo óleo para a produção de biodiesel depende da disponibilidade local e da viabilidade econômica correspondente. Decisões governamentais podem afetar esta opção pela matéria-prima, já que subsídios estabelecidos em programas nacionais favorecem uma matéria-prima em relação à outras.

Mesmo empregando o mais barato dos óleos vegetais como matéria-prima, é muito difícil ou praticamente impossível demonstrar competitividade econômica do biodiesel em relação ao diesel de petróleo. A principal razão para este fato é o custo relativamente alto da matéria-prima lipídica, que constitui 70 a 85% do custo total de produção[6, 25].



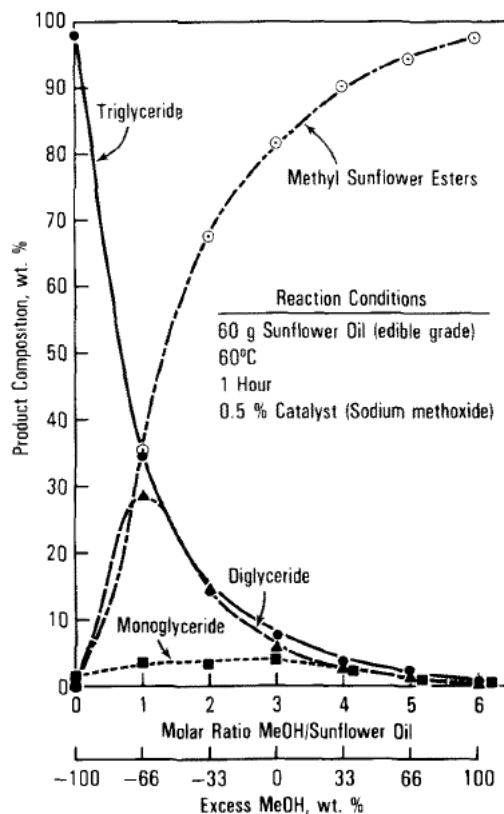


Figura 2.10: Resultado da transesterificação de óleo de girassol com diferentes razões molares[24].

Isto resulta em um custo de produção que excede o preço dos combustíveis derivados do petróleo.

A investigação de matérias-primas mais baratas representa uma estratégia associada à produção que tem sido utilizada para melhorar a viabilidade econômica do biodiesel. No entanto, a composição destas matérias-primas alternativas pode exigir modificações das tecnologias existentes para a produção de um biodiesel de qualidade aceitável. Óleos vegetais refinados e gorduras animais de alta qualidade (baixo teor de ácidos graxos livres) podem ser transesterificados diretamente com alta eficiência química e bons rendimentos em produto. Destas duas opções, gorduras animais são geralmente mais baratas porque ao invés de um produto primário, representam um subproduto da agroindústria animal e a sua demanda é menor. Óleos vegetais não refinados, de onde os fosfolipídeos (lecitina, gomas) tenham sido removidos, também são adequados para a reação, e podem ser de 10 a 15% mais baratos que os óleos altamente refinados[6]. Óleos não degomados podem apresentar baixo teor de ácidos graxos livres e, portanto, é esperado que eles reajam relativamente bem. No entanto, as gomas podem consumir o catalisador, impedindo a conversão completa, além de promover a formação de emulsões comprometendo a separação de fases ésteres/glicerina e principalmente ésteres/água. Embora o uso de maiores quantidades de catalisador (se

alcalino) permita a transesterificação completa, se as gomas estiverem presentes no biodiesel, as fases sofrerão emulsificação durante a lavagem, o que forçaria a realização de degomagem do biodiesel. Assim, a aplicação da degomagem é essencial para o emprego de óleos vegetais na produção de biodiesel, embora outras etapas comuns na produção de óleos comestíveis, como o branqueamento e a desodorização, não sejam necessárias.

Fontes lipídicas de qualidade inferior, e, portanto, mais baratas, como sebos, graxas, óleos de fritura, borra de refino (resíduo do refinamento de óleos vegetais), podem ser utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel. Esses materiais, no entanto, contêm alto teor de água e ácidos graxos livres, além de, possivelmente, substâncias sólidas, que devem ser removidos antes da transesterificação. Para matérias-primas com mais de 5% de ácidos graxos livres, a reação de esterificação utilizando um ácido pode ser empregada na conversão destes em biodiesel. Etapas adicionais devem ser utilizadas no processo de produção quando essas substâncias são utilizadas, tanto no tratamento das matérias-primas, quanto na purificação do biodiesel e tratamento dos resíduos[6].

Algas são outra fonte de triacilgliceróis, as quais apresentam algumas vantagens em relação às fontes tradicionais. Microalgas produzem de 15 a 300 vezes mais óleos por área do que plantações tradicionais. Além disso, seu cultivo não causa impacto sobre a produção de alimentos e sua colheita pode ser feita a cada 10 dias, enquanto culturas tradicionais são colhidas duas vezes por ano. Os processos de colheita e produção de biodiesel a partir de microalgas, entretanto, ainda não são viáveis para produção em escala industrial[23]. A tabela 2.9 apresenta a quantidade de óleo produzido por microalgas em comparação com outras fontes comumente utilizadas na produção de biodiesel.

### 2.1.2 Propriedades combustíveis do biodiesel

As características físicas do biodiesel são similares às do diesel mineral, e, portanto, o biodiesel pode ser usado como substituto do óleo diesel. A conversão de triacilgliceróis e ésteres alquílicos, reduz o peso molecular a um terço, assim diminuindo a viscosidade por um fator próximo a oito. O biodiesel apresenta várias vantagens sobre outros combustíveis alternativos e, até mesmo, sobre o diesel convencional. O seu uso prolonga a vida útil do motor e reduz a necessidade de manutenção (o biodiesel apresenta maior lubrificidade que o diesel mineral), é atóxico, biodegradável, seu alto ponto de fulgor diminui as chances de incêndios, reduz a emissão de fumaça e particulados, reduz a produção de monóxido de carbono, não contém enxofre, as emissões de  $CO_2$  são balanceadas, nenhuma modificação nos motores é necessária para sua utilização, é uma fonte de energia doméstica renovável. O uso de biodiesel também apresenta algumas desvantagens, tais como: o biodiesel é menos energético que o diesel, o que leva ao aumento

Tabela 2.8: Fontes de óleo utilizadas na produção de biodiesel[26].

Óleos vegetais	Óleos não comestíveis	Gordura animal	Outras fontes
Soja	Amêndoa	Banha	Bactérias
Colza	<i>Abutilon muticum</i>	Sebo	Algas
Canola	Andiroba	Gordura de aves	Fungos
Açafrão	Babaçu	Óleo de peixe	Microalgas
Cevada	<i>Brassica carinata</i>		Terpeno
Coco	<i>B. napus</i>		Látex
Copra	Camelina		Óleos de cozinha
Algodão	Cumarú		
Amendoim	<i>Cynara cardunculus</i>		
Aveia	<i>Jatropha curcas</i>		
Arroz	<i>Jatropha nana</i>		
Sorgo	Jojoba		
Trigo	<i>Pongamia glabra</i>		
	<i>Lesquerella fendleri</i>		
	Mahua		
	Pequi		
	Palma		
	Karang		
	Tabaco		
	Seringueira		
	Farelo de arroz		
	Gergelim		
	Salmão		
	Lauraceae		

do consumo de combustível; congelamento em baixas temperaturas, a emissão de  $NO_x$  é maior devido à presença de oxigênio na estrutura, degradação quando armazenado por longos períodos, o custo de produção é maior[18, 19].

O biodiesel é caracterizado determinando-se sua viscosidade, densidade, calor de combustão, número de cetano, ponto de fluidez, ponto de névoa, ponto de fulgor, gravidade específica, além da presença de contaminantes. Uma comparação entre as propriedades combustíveis do biodiesel e do óleo diesel é apresentada na tabela 2.10, e a tabela 2.11 apresenta a comparação entre ésteres de diferentes óleos.

**Viscosidade** A viscosidade, que é uma medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre outra, afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e, em última análise, a formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade,

Tabela 2.9: Comparação entre algumas matérias-primas de biodiesel e quantidade de óleo em microalgas[23].

Cultura	Quantidade de óleo (l/ha)	Quantidade de óleo (seco % massa)
Milho	172	
Soja	446	
Colza	1190	
Jatropha	1892	
Coco	2689	
Palma	5950	
Microalgas†	136900	
Microalgas‡	58700	
- <i>Botryococcus braunii</i>		25-75
- <i>Chlorella sp.</i>		28-32
- <i>Cryptocodinium cohnii</i>		20
- <i>Cylindrotheca sp.</i>		16-37
- <i>Dunaliella primolecta</i>		23
- <i>Isochrysis sp.</i>		25-33
- <i>Monallanthus salina</i>		20
- <i>Nannochloris sp.</i>		20-35
- <i>Nannochloropsis sp.</i>		31-68
- <i>Neochloris oleoabundans</i>		35-54
- <i>Nitzschia sp.</i>		45-47
- <i>Phaeodactylum tricornutum</i>		20-30
- <i>Schizochytrium sp.</i>		50-77
- <i>Tetraselmis sueica</i>		15-23

†70% de óleo (da massa) em biomassa

‡30% de óleo (da massa) em biomassa

maior a tendência do combustível em causar tais problemas. A alta viscosidade é a principal razão do abandono relativamente generalizado do emprego de óleos vegetais puros como combustíveis diesel alternativos. A viscosidade cinemática do biodiesel é cerca de uma ordem de grandeza menor do que a do óleo vegetal utilizado em sua produção, como pode se observar na tabela 2.12, e pode ser utilizada no monitoramento da transesterificação[6, 22, 25, 27].

A viscosidade de qualquer combustível está relacionada à sua estrutura química. A viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e diminui com o número de duplas ligações (grau de insaturação). Esta regra também é verdadeira para o álcool empregado na reação, porque a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente superior àquela dos ésteres metílicos. Fatores, como a configuração de duplas ligações, influenciam a viscosidade, duplas ligações em configuração cis apresentam viscosidade inferior à da configuração trans, como observado na tabela 2.13. Isto é

Tabela 2.10: Especificações do diesel e biodiesel[19].

Propriedade	Diesel	Biodiesel
Normatização	ASTM D975	ASTM PS 121
Composição	C10-C12 HC	C12-C22 FAME
Calor de combustão mínimo ( $MJ/m^3$ )	$36,6 \times 10^3$	$32,6 \times 10^3$
Viscosidade cinemática a 40°C( $mm^2/s$ )	1,3-4,1	1,9-6,0
Gravidade específica a 15,5°C	0,85	0,88
Densidade a 15°C( $kg/m^3$ )	848	878
Água (ppm/massa )	161	0,05% max
Carbono (massa%)	87	77
Hidrogênio (massa%)	13	12
Oxigênio (por dif.)(massa%)	0	11
Enxofre (massa%)	0,05 max	0,0-0,0024
Ponto de ebulição (°C)	188-343	182-382
Ponto de fulgor (°C)	60-80	100-170
Ponto de névoa (°C)	-15 to 5	-3 to 12
Ponto de fluidez (°C)	-35 to -15	-15 to 10
Número de cetano	40-55	48-65
Razão ar/combustível (massa/massa)	15	13,8

significativo no uso de, por exemplo, óleos de fritura como matéria-prima na produção de biodiesel, já que esses óleos são parcialmente hidrogenados e contêm quantidades maiores de ácidos graxos com ligação trans. A posição da dupla ligação tem um efeito menor sobre a viscosidade, sendo que duplas ligações terminais reduzem a viscosidade. Além disso, a viscosidade e o calor de combustão do biodiesel tendem a aumentar juntos[6, 22, 25, 27].

**Densidade** A densidade é um parâmetro chave que afeta o desempenho do motor. Parâmetros como o número de cetano e o calor de combustão estão relacionados à densidade. Assim como a viscosidade, a densidade afeta o funcionamento do sistema de injeção de combustível. A quantidade de combustível, o tempo de injeção e o padrão de pulverização do combustível são afetados pela densidade. A utilização de combustíveis com menor viscosidade e densidade favorece a atomização e afeta a potência entregue pelo motor. A densidade também afeta as emissões do motor. Combustíveis com maior densidade geralmente apresentam um aumento nos níveis de matéria particulada e óxido nitroso emitidos. A densidade do biodiesel aumenta com o tamanho da cadeia e número de duplas ligação, mas pode ser reduzida pela presença de contaminantes menos densos, como o metanol[25, 27].

Tabela 2.11: Propriedades do biodiesel de diferentes óleos[17].

Propriedade	Biodiesel (éster metílico de óleo vegetal)					
	Amendoim	Soja	Palma	Girassol	Linhaça	Sebo
Viscosidade cinemática a 37,8°C	4,9	4,5	5,7	4,6	3,59†	-
Número de cetano	54	45	62	49	52	-
Calor de combustão mínimo (MJ/l)	33,6	33,5	33,5	33,5	35,3	-
Ponto de névoa	5	1	13	1	-	12
Ponto de fluidez	-	-7	-	-	-15	9
Ponto de fulgor	176	178	164	183	172	96
Densidade (g/ml)	0,883	0,885	0,88	0,86	0,874	-
Resíduos de carbono (massa%)	-	1,74	-	-	1,83	-

†A 40°C

Tabela 2.12: Viscosidade cinemática (40°C;  $mm^2/s$ ) de óleos vegetais e gorduras e seus ésteres metílicos[27].

	Óleo/gordura	Éster metílico
Milho	34,9	4,52
Algodão	33,5	3,75
Linhaça	27,2	2,83
Amendoim	39,6	3,94
Açafrão	31,3	4,03
Gergelim	35,5	3,04
Soja	32,6	4,08
Girassol	37,1	4,16
Sebo	51,2	5,16

**Lubricidade** A lubricidade do combustível está relacionada ao desgaste do motor, pois algumas partes móveis são lubrificadas pelo próprio combustível. Diesel com baixo teor de enxofre apresenta baixa lubricidade, fato que é corrigido com o uso de aditivos para aumentar sua lubricidade. O fato deste tipo de óleo diesel apresentar baixa lubricidade não está relacionado à remoção de compostos de enxofre, mas com a remoção de substâncias polares que contém outros heteroátomos, como oxigênio e nitrogênio, durante a dessulfurização. O biodiesel apresenta maior lubricidade do que o diesel mineral, e suas misturas podem ser utilizadas como forma de obter-se um combustível com maior lubricidade. Vários fatores estruturais estão relacionados à alta lubricidade do biodiesel, tais como o comprimento das cadeias carbônicas e a presença de insaturações. Acredita-se que a presença de átomos de oxigênio também está relacionada a esta propriedade. Além disso, a presença de alguns contaminantes resulta no aumento da lubricidade. A presença de monoacilgliceróis, em particular, tem grande

Tabela 2.13: Viscosidade cinemática ( $40^{\circ}\text{C}; \text{mm}^2/\text{s}$ ) de alguns ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados, incluindo isômeros de metil octadecenoato[27].

Comprimento da cadeia e posição de duplas ligações	Configuração da dupla ligação	
	cis	trans
14:1; $\Delta 9$	2,73	-
16:1; $\Delta 9$	3,67	-
18:1; $\Delta 6$	4,64	5,51
18:1; $\Delta 9$	4,51	5,86
18:1; $\Delta 11$	4,29	5,41
18:1; $\Delta 9, 12\text{-OH}$	15,44	-
18:2; $\Delta 9, 12$	3,65	5,33
20:1; $\Delta 11$	5,77	-
22:1; $\Delta 13$	7,33	-

influência sobre a lubricidade do biodiesel, assim como os diacilgliceróis e ácidos graxos livres, embora seu efeito seja menor. Já os triacilgliceróis parecem não afetar esta propriedade[22, 27].

**Número de cetano** O número de cetano é um indicativo adimensional da qualidade de ignição de um combustível diesel, e equivale à escala de octanagem usada para gasolina. O número de cetano é determinado pelo tempo de retardamento da ignição, isto é, pelo tempo que passa entre a injeção do combustível nos cilindros e a ocorrência da ignição. Quanto menor o tempo de retardamento da ignição, maior o número de cetano e vice-versa. Hexadecano ( $C_{16}H_{34}$ ; designado por cetano e que dá à escala o seu nome) é a referência de alta qualidade padrão, com um tempo de retardamento pequeno e um número de cetano arbitrário de 100. O composto 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (também  $C_{16}H_{34}$ ) é a referência de baixa qualidade, com um alto tempo de retardamento da ignição e um número de cetano arbitrário de 15. Valores de cetano muito altos ou muito baixos podem causar problemas operacionais no motor. Se o número de cetano for muito alto, a combustão pode ocorrer antes do combustível e do ar estarem apropriadamente misturados, resultando em combustão incompleta e na emissão de fumaça. Se o número de cetano for muito baixo, podem ocorrer falhas no motor, trepidação, aumento excessivo da temperatura do ar, aquecimento lento do motor ao ser acionado e, também, fenômenos de combustão incompleta. Recomenda-se que o combustível tenha um número de cetano na faixa de 40 a 65[6, 22, 25, 27].

A escala de cetano esclarece o porquê de triacilgliceróis serem alternativas adequadas como combustível diesel. O segredo está na cadeia longa, linear e não ramificada dos ácidos graxos, que é quimicamente similar às existentes no diesel convencional. O

número de cetano tem a tendência de aumentar com a viscosidade e o calor de combustão. Insaturações e ramificações são os principais fatores que levam a um baixo número de cetano[6, 22, 25, 27]. A tabela 2.14 contém o número de cetano de diversos ésteres metílicos de diferentes ácidos graxos.

Tabela 2.14: Número de cetano para ésteres metílicos de ácidos graxos puros[27].

Ácido láurico	61,1
Ácido mirístico	69,9
Ácido palmítico	74,4
Ácido esteárico	76,3
Ácido oleico	57,2
Ácido linoleico	36,8
Ácido linolênico	21,6

**Calor de combustão** O calor de combustão é uma medida da energia térmica que é liberada durante a combustão. O calor de combustão, contido em óleos vegetais e seus respectivos ésteres alquílicos, corresponde a aproximadamente 90% daquele observado em diesel mineral. Os calores de combustão de ésteres graxos e triacilgliceróis estão na faixa de 1300-3500 kcal/mol para ácidos graxos e ésteres de  $C_8$  a  $C_{22}$ . O calor de combustão aumenta com o comprimento da cadeia e diminuí com o número de átomos de oxigênio e insaturações. Ésteres insaturados possuem menor energia por peso, mas devido à sua densidade maior, possuem mais energia por volume. As diferenças são pequenas o suficiente para que o efeito de diferentes ésteres não seja notado durante a operação do motor[6, 22, 27].

**Propriedades a baixas temperaturas** A operabilidade do biodiesel em baixas temperaturas é, normalmente, determinada por três parâmetros: ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio. O ponto de névoa é definido como a temperatura na qual cristais crescem o suficiente para se tornarem visíveis (diâmetro maior que  $0,5 \mu m$ ). Em temperaturas inferiores ao ponto de névoa, os cristais formam aglomerados e eventualmente interrompem o fluxo do combustível. A temperatura mais baixa na qual o fluido é capaz de fluir é definida como ponto de fluidez. O ponto de entupimento a frio é a menor temperatura na qual um certo volume de biodiesel atravessará um filtro em sessenta segundos. Este parâmetro é considerado o melhor indicador na avaliação da operabilidade do combustível em baixas temperaturas[6, 22, 25, 27].

Todo biodiesel, independentemente da matéria-prima utilizada, possui pontos de



névoa e fluidez mais altos que o diesel mineral. Isto é um obstáculo na adoção do biodiesel em países de clima frio. Esses parâmetros são fortemente influenciados pelos ácidos graxos presentes no biodiesel. O ponto de congelamento do biodiesel aumenta com o número de átomos de carbono e diminui com o número de duplas ligações. A orientação das duplas ligações também tem influência sobre estas propriedades. Em geral, isômeros trans- tem ponto de fusão mais elevado do que isômeros cis-. A operabilidade a baixas temperaturas pode ser melhorada com o uso de alcoóis de cadeia ramificada, como o iso-propanol, na transesterificação. Porém, a baixa reatividade de tais alcoóis resulta na presença de quantidades altas de impurezas, como monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis, ao final da reação. Além disso, alcoóis ramificados são mais higroscópicos, ou seja, tem a tendência de absorver água, do que o metanol, por exemplo[22, 25, 27]. A tabela 2.15 apresenta as propriedades a baixas temperaturas de biodiesel derivados de óleos e gorduras.

Tabela 2.15: Propriedades a baixas temperaturas de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos) derivados de óleos vegetais e gorduras. CP – ponto de névoa; PP – ponto de fluidez; CFPP – ponto de entupimento de filtro a frio[27].

Óleo ou gordura	CP (°C)		PP (°C)		CFPP (°C)	
	Éster metílico	Éster etílico	Éster metílico	Éster etílico	Éster metílico	Éster etílico
Canola	1	-1	-9	-6	-	-
Coco	-	5	-	-3	-	-
Algodão	-	-	-4	-	-	-
Linhaça	0	-2	-9	-6	-	-
Oliva	-2	-	-3	-	-6	-
Palma	13	8	16	6	-	-
Amendoim	5	-	-	-	-	-
Colza	-2	-2	-9	-15	-8	-
Açafrão	-	-6	-6	-6	-	-
Soja	0	1	-2	-4	-2	-
Girassol	2	-1	-3	-5	-2	-
Sebo	17	15	15	12	9	8

**Estabilidade oxidativa** Esta propriedade representa a resistência do combustível à oxidação durante longos períodos de tempo. Quando a oxidação ocorre, os produtos iniciais são hidroperóxidos. Com a continuação da oxidação, os peróxidos reagem com moléculas não oxidadas levando a formação de aldeídos, cetonas e ácidos graxos de cadeia curta. Eventualmente, a oxidação levará a formação de gomas, que comprometem

o combustível. Essas gomas impedem a combustão completa, resultando na formação de depósitos no sistema de injeção e na câmara de combustão. A oxidação também é responsável pelo aumento da viscosidade e do número de cetano do biodiesel. Assim, biodiesel oxidado começa a queimar antes, e aumenta a emissão de  $NO_x$ [22, 25, 27]. A figura 2.11 ilustra a formação de peróxidos em função do tempo para biodiesel de diferentes matérias-primas.

Características estruturais como grau de insaturação, comprimento da cadeia carbônica, orientação das duplas ligações e tipo de éster estão relacionados à estabilidade oxidativa. Ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis à oxidação. A presença de duplas ligações do tipo *cis*- favorece a oxidação, já que ligações *trans*- são termodinamicamente mais estáveis. Além disso, fatores externos como a temperatura, exposição à luz e ar e o material do recipiente no qual o biodiesel é armazenado, e a presença de compostos como antioxidantes, alteram a taxa com a qual a oxidação progride. Em geral, a estabilidade oxidativa e as propriedades a baixa temperatura estão inversamente relacionadas: características estruturais que melhoram a estabilidade oxidativa comprometem a operabilidade em baixas temperaturas e vice-versa[22, 25, 27]. A tabela 2.16 contém os valores de índice de estabilidade oxidativa de diversos ésteres alquílicos comumente presentes no biodiesel.

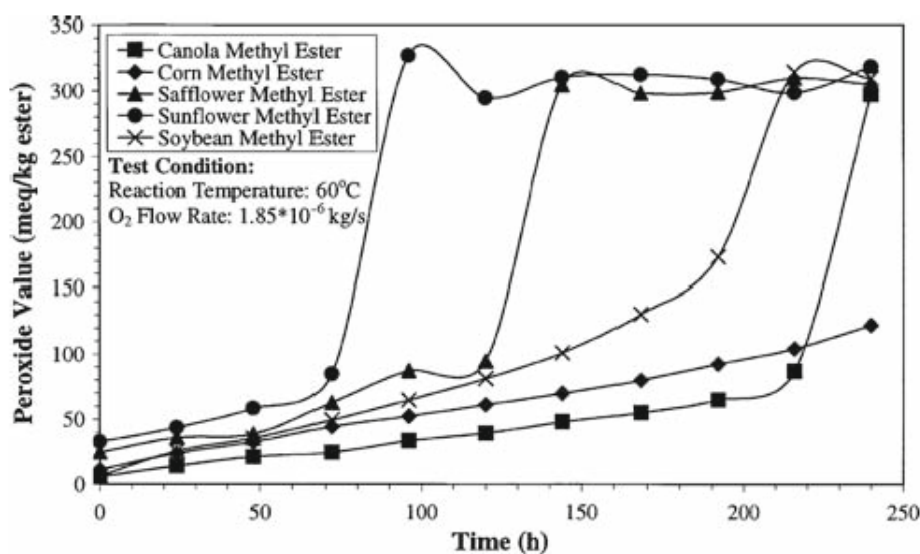


Figura 2.11: Efeitos da matéria-prima na formação de peróxidos[25].

### 2.1.3 Blendas de biodiesel e diesel

Biodiesel pode ser misturado ao diesel em qualquer proporção, pois são completamente miscíveis. No entanto, as normas regulatórias geralmente impõem um limite. Biodiesel

Tabela 2.16: Ponto de fusão (mp), calor de combustão ( $\Delta_C H^O$ ), viscosidade cinética ( $\nu$ , 40°C), índice de estabilidade oxidativa (OSI, 110°C), número de cetano (CN), e lubrificidade (Lub, 60°C) de ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAAE) encontrados em biodiesel[22].

FAAE†	mp (°C)	$\Delta_C H^O$ (MJ/mol; MJ/kg)	$\nu$ ( $mm^2/s$ )	OSI (h)	CN	Lub ( $\mu m$ )
C12:0 ME	5	8,14/37,97	2,43	>40	67	416
C12:0 EE	-2	-	2,63	>40	-	-
C14:0 ME	19	10,67/39,45	3,30	>40	-	353
C14:0 EE	12	-	3,52	>40	-	-
C16:0 ME	31	10,67/39,45	4,38	>40	86	357
C16:0 EE	19	-	4,57	-	93	-
C16:1 ME	-34	10,55/39,30	3,67	2,1	51	246
C16:1 EE	-37	-	-	-	-	-
C18:0 ME	39	11,96/40,07	5,85	>40	101	322
C18:0 EE	32	-	5,92	>40	97	-
C18:0 BE	28	-	7,59	-	92	-
C18:1 ME	-20	11,89/40,09	4,51	2,5	59	290
C18:1 EE	-20	-	4,78	3,5	68	-
C18:1 BE	-26	-	5,69	-	62	303
C18:2 ME	-35	11,69/39,70	3,65	1,0	38	236
C18:2 EE	-	-	4,25	1,1	40	-
C18:3 ME	-52	11,51/39,34	3,14	0,2	23	183
C18:3 EE	-	-	3,42	0,2	27	-

†: ME éster metílico, EE éster etílico, BE éster butílico.

e diesel mineral não são quimicamente similares: o biodiesel é composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, enquanto o óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos que contém de 10 a 15 átomos de carbono. Devido às diferenças químicas entre o biodiesel e o diesel, esses combustíveis apresentam propriedades diferentes. Quando misturados, a blenda irá apresentar propriedades combustíveis diferentes daquelas do biodiesel e do diesel mineral. Todas as propriedades discutidas anteriormente são afetadas pela adição de biodiesel ao óleo diesel. A lubrificidade do diesel mineral é positivamente afetada pela adição de biodiesel. O número de cetano, o ponto de fulgor, e a viscosidade aumentam com a quantidade de biodiesel. Em particular, uma variação significativa do ponto de fulgor só é observada para proporções de biodiesel superiores à 20%. As emissões da combustão também são positivamente alteradas. As emissões são constituídas de óxidos de nitrogênio ( $NO_X$ ), matéria particulada, hidrocarbonetos e monóxido de carbono (CO). Com exceção dos óxidos de nitrogênio, cuja quantidade emitida aumenta, as quantidades emitidas são reduzidas com a adição de biodiesel. A tabela 2.17 apresenta resultados de testes de

emissão. A estabilidade oxidativa do diesel, assim como as propriedades a baixas temperaturas são negativamente afetadas pela adição de biodiesel. A energia de combustão das blendas é menor do que a do óleo diesel[22].

Tabela 2.17: Emissões do biodiesel comparadas com as do diesel[17].

Emissão	B100 (%)	B20(%)
Reguladas		
Hidrocarbonetos	-93	-30
Monóxido de carbono	-50	-20
Matéria particulada	-30	-22
$NO_x$	+13	+2
Não reguladas		
Sulfatos	-100	-20
PAH (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)	-80	-13
Ozônio	-50	-10

### 2.1.4 Outros usos para o biodiesel

Ésteres alquílicos de ácidos graxos têm atraído atenção como combustíveis alternativos para motores diesel. No entanto, outras aplicações estão sendo desenvolvidas. Por exemplo, o biodiesel pode ser utilizado como óleo de aquecedor, substituindo outro derivado do petróleo. Na União Européia já existe a legislação que regulamenta este uso do biodiesel. O biodiesel ainda pode ser utilizado como combustível náutico, e de aviação, embora suas propriedades em baixas temperaturas sejam um obstáculo nesse propósito. Devido à menor toxicidade de suas emissões, o biodiesel também é um combustível ideal para alimentar máquinas operadas em minas e outros ambientes subterrâneos. O biodiesel ainda pode servir como combustível de geradores ou turbinas utilizados na geração de eletricidade e como substituto do hidrogênio em células combustíveis[22].

Uma aplicação importante do biodiesel é como solvente. Devido à sua biodegradabilidade, alto ponto de fulgor, e baixa volatilidade, o biodiesel pode substituir solventes comumente utilizados na indústria que apresentam efeitos nocivos aos usuários e ao meio ambiente. O caráter do biodiesel como solvente é particularmente notável no seu uso em motores que operaram por muito tempo com diesel mineral. O uso do óleo diesel resulta na formação de depósitos no motor, quando o motor é abastecido com biodiesel, especialmente B100, esses depósitos são removidos e resultam no entupimento de filtros[22].

Os ésteres alquílicos de ácidos graxos ainda podem ser utilizados como precursores

ou intermediários na produção de alcoóis graxos, lubrificantes e aditivos. Por fim, em conjunto com certos surfactantes, ainda podem ser usados como herbicidas[22].

## 2.2 Métodos analíticos

Como descrito anteriormente, durante o processo de transesterificação, gliceróis intermediários como mono- e diacilgliceróis são formados, sendo que uma pequena quantidade destes pode permanecer retida no produto final. Além destes gliceróis parcialmente reagidos, triacilgliceróis não reagidos bem como glicerol, ácidos graxos livres, álcool e catalisador residuais podem contaminar o produto final. Os contaminantes podem levar a problemas operacionais severos quando o biodiesel é utilizado em motores, incluindo a formação de depósitos, entupimento de filtro e deterioração do combustível. Além da presença de contaminantes, as propriedades estruturais dos ácidos graxos presentes no biodiesel têm influência sobre suas propriedades físico-químicas[6].

Para garantir a qualidade do biodiesel, padrões de qualidade foram estabelecidos, objetivando fixar teores limites de contaminantes que não venham a prejudicar a qualidade das emissões, bem como o desempenho, a integridade do motor, e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações durante a estocagem do combustível. Atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation - CEN*) figuram como os mais conhecidos e são geralmente utilizados como referência ou base para outros padrões. No Brasil, as especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução No. 07 de 2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução No. 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. A tabela 2.18 exibe um comparativo entre as especificações brasileira, européia e americana. Entre os parâmetros instituídos nas normas, encontram-se os que são provenientes da normatização do diesel mineral e os que foram originados de análises de óleos vegetais, comumente utilizados na indústria óleoquímica. Sob estas especificações, restrições são alocadas para contaminantes individuais através da inclusão de itens, como glicerina livre e glicerol total para limitar o teor de glicerol e acilgliceróis, ponto de fulgor para limitar o álcool residual, acidez para limitar o teor de ácidos graxos livres, e o teor de cinzas para limitar o nível de catalisador residual[6, 16, 28].

O desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização de biodiesel constitui uma linha de pesquisa importante. A partir da aplicação desses métodos na avaliação da qualidade do biodiesel podem-se obter informações importantes a respeito da seleção de matérias-primas, do processo de fabricação e de armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade de suas emissões. Os principais métodos reportados na literatura serão descritos a seguir.

Tabela 2.18: Padrões de qualidade do biodiesel[16].

Parâmetro	Unidade	RANP 07/08	EN 14214	ASTM D6751
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa específica†	$kg/m^3$	850-900 a 20°C	860-900 a 15°C	-
Viscosidade cinemática a 40°C†	$mm^2/s$	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx.†	% volume	-	-	0,05
Ponto de fulgor, min.†	°C	100	120	130
Destilação, 90% vol. recuperados, máx.†	°C	-	-	360
Resíduos de carbono, máx.†	% massa	Em 100% da amostra, 0,0050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.†	% massa	0,020	0,02	-
Enxofre total, máx.†	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.†	-	1	1	3
Número de cetano†	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento a frio, máx.†	°C	19	Por região	-
Ponto de fluidez†	°C	-	Por região	-
Ponto de névoa†	°C	-	-	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	-
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	-
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx.)	-
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	-
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	-
Álcool, máx.	% massa	0,20	0,20	-
Índice de iodo	$gI_2/100g$	Anotar	120 (máx.)	-
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	6	-
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	-	12 (máx.)	-
Metil éster com mais de 4 insaturações	% massa	-	1 (máx.)	-

†: Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral.

### 2.2.1 Métodos cromatográficos

Análises por cromatografia de fase gasosa (CG) e líquida de alta eficiência (CLAE), e combinação entre estes métodos, foram propostas para caracterização de biodiesel. A cromatografia de permeação em gel também foi relatada como ferramenta analítica. O trabalho em que este método foi originalmente desenvolvido tratou da investigação de ésteres metílicos e butílicos do óleo de soja[29]. Aparentemente, nem todos os componentes individuais puderam ser resolvidos quando da análise dos ésteres butílicos, mas a análise das diferentes classes de compostos orgânicos pode ser realizada.

As técnicas cromatográficas são os métodos oficiais, definidos nas padronizações de biodiesel, para a determinação de contaminantes glicéricos, isto é, glicerina livre, mono-, di- e triacilgliceróis, assim como a quantidade de metanol e de éster presente no biodiesel[16]. Materiais não-glicéricos, tais como esteróis e ésteres de esteróis, também foram analisados por cromatografia[6, 28]. A figura 2.12 apresenta um cromatograma de ésteres metílicos do óleo de colza.

O primeiro relatório sobre a análise cromatográfica da reação de transesterificação utilizou cromatografia de camada delgada com detecção por ionização de chama (CCD/DIC)[30]. Embora este método seja simples e de fácil realização, a CCD/DIC foi abandonada, principalmente devido à sua baixa precisão e inconsistências atreladas aos materiais empregados, bem como à sua relativa sensibilidade à água e ao custo relativamente alto do instrumento de medição[6, 28]. Até o momento, a CG tem sido o método mais utilizado para a análise de biodiesel porque apresenta precisão geralmente alta para a quantificação de componentes minoritários. Porém, a precisão de análises por CG pode ser influenciada por fatores como a deriva da linha de base e a superposição de sinais. A maioria dos trabalhos sobre o uso de CG para a análise de biodiesel emprega DIC, embora existam trabalhos nos quais detectores baseados em espectrometria de massa foram utilizados. Uma vantagem atribuída à CLAE, em comparação aos métodos de CG, está relacionada ao fato de que procedimentos de derivatização demorados e dispendiosos não são geralmente necessários, o que pode reduzir o tempo de análise. No entanto, a aplicação de CLAE à análise de biodiesel não é tão comum como o emprego de métodos de CG[6].

### 2.2.2 Ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é capaz de identificar compostos glicéricos, e, portanto, constitui uma ferramenta importante no monitoramento da reação de transesterificação e na quantificação de ésteres e contaminantes presentes no biodiesel. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja e do éster metílico de óleo



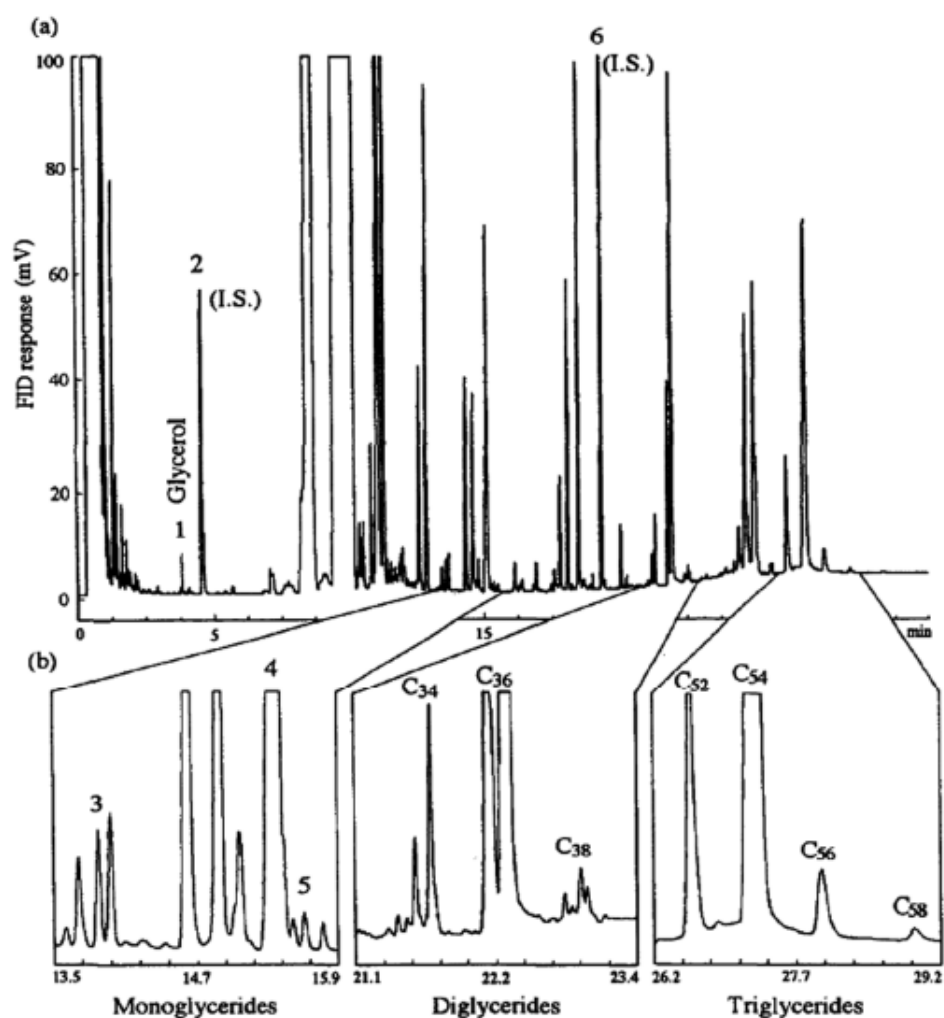


Figura 2.12: Cromatografia a gás do biodiesel (ésteres metílicos do óleo de colza) para determinação quantitativa de glicerol e acilgliceróis contaminantes. Os números indicados se referem aos picos assinalados: 1=glicerol; 2=1,2,4-butanotriol (padrão interno); 3=monopalmitina; 4=monooleína, monolinoleína, monolinolenina; 5=monoestearina; 6=tricaprina (padrão interno). Nas porções ampliadas em (b), di- e triacilgliceróis contendo um número específico de carbonos, também assinalados[31].

de soja são comparados na figura 2.13.

A técnica se baseia na transição entre os estados fundamental e excitados dos spins nucleares. Quando um núcleo é imerso em um campo magnético estático, seu momento de spin tende a alinhar-se com o campo, minimizando a energia de interação. Aplicando-se um segundo campo magnético oscilante, com uma frequência específica (frequência de ressonância), o núcleo pode absorver um fóton, transitando para o estado excitado, no qual seu spin é antiparalelo em relação ao campo magnético estático. O sinal medido em um experimento de RMN é a diferença entre a energia absorvida por spins que transitam no estado fundamental para o estado excitado, e a energia emitida pelos spins que transitam do estado excitado para o estado fundamental. A frequência de ressonância de um tipo em particular de núcleo será diferente quando este estiver em um ambiente químico diferente. O campo magnético efetivo na região do núcleo não é igual ao campo externo aplicado, mas sim um somatório do campo externo e do campo magnético gerado pelos elétrons que se movem ao redor do núcleo. A densidade de elétrons, e, conseqüentemente, o campo efetivo na região do núcleo, depende do núcleo e do ambiente químico no qual se encontra. Mudando a frequência da radiofrequência que excita e medindo a intensidade de absorção em cada frequência, é possível detectar um núcleo e em cada caso o seu ambiente químico. A diferença entre as frequências de ressonância de núcleos em ambientes químicos diferentes é expressa por um parâmetro denominado desvio químico, representado pelo símbolo  $\delta$ [32].

O primeiro artigo sobre determinações espectroscópicas do rendimento da reação de transesterificação utilizou RMN de  $^1\text{H}$ . Para monitorar o rendimento da reação, estes autores utilizaram os prótons do grupo metilênico adjacente à porção éster de triacilglicerídeos (em torno de 2,3 ppm) e os prótons da porção álcool do éster metílico produzido (3,6 ppm)[34]. A equação simplificada fornecida pelos autores foi a seguinte:

$$C = 100 \times (2A_{EM}/3A_{\alpha-CH_2}) \quad (2.1)$$

em que C é a conversão dos triacilgliceróis nos ésteres metílicos correspondentes,  $A_{EM}$  é o valor de integração dos prótons dos ésteres metílicos, e  $A_{\alpha-CH_2}$  é o valor de integração dos prótons metilênicos. Os fatores 2 e 3 derivam do fato de que carbonos metilênicos estão ligados a dois átomos de hidrogênio, enquanto o carbono do álcool (derivado do metanol) tem três átomos de hidrogênio ligados a ele.

Posteriormente, Knothe[35] propôs outra equação para o cálculo do rendimento da reação. O autor utilizou os prótons da porção álcool do éster metílico (3,6 ppm) e os prótons da molécula de glicerol presente nos triacilgliceróis (4,0-4,4 ppm). A equação fornecida pelo autor foi:

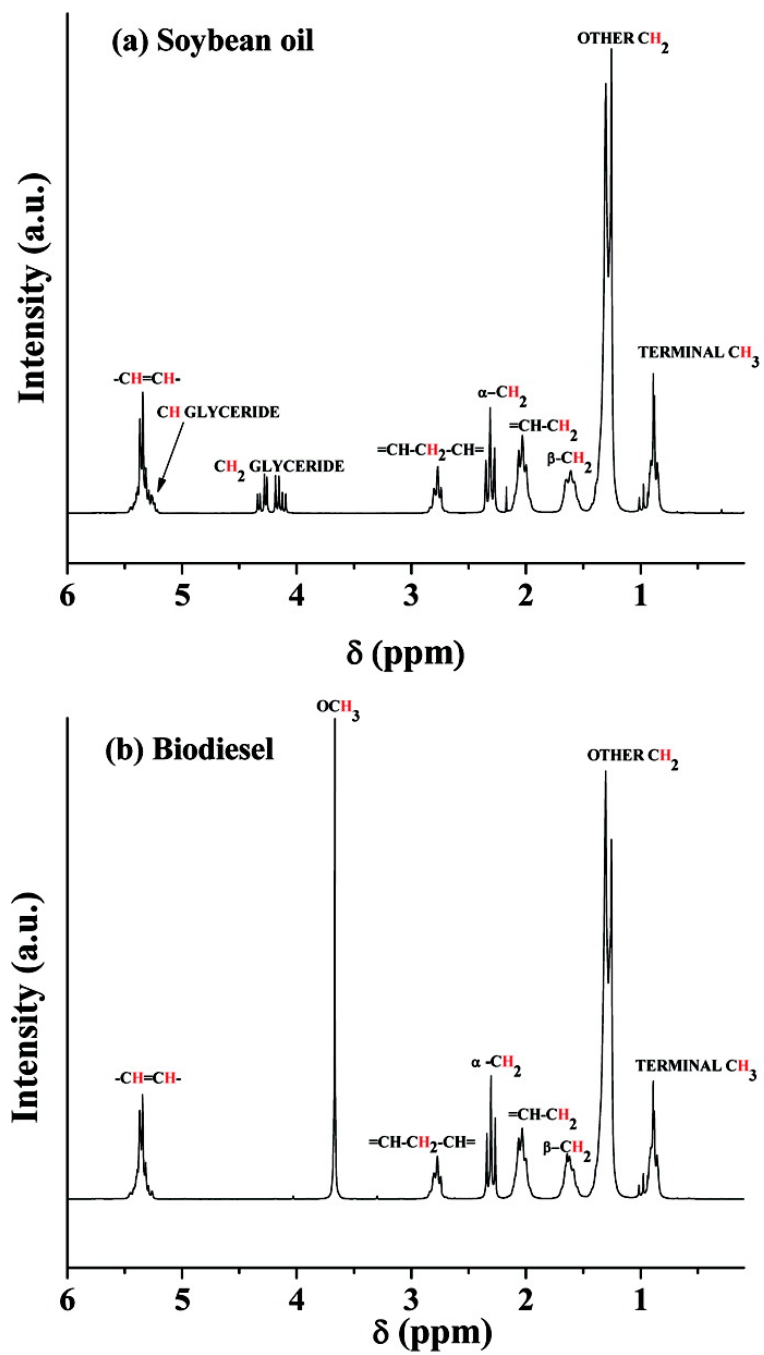


Figura 2.13: Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de (a): óleo de soja; (b) éster metílico de óleo de soja[33].

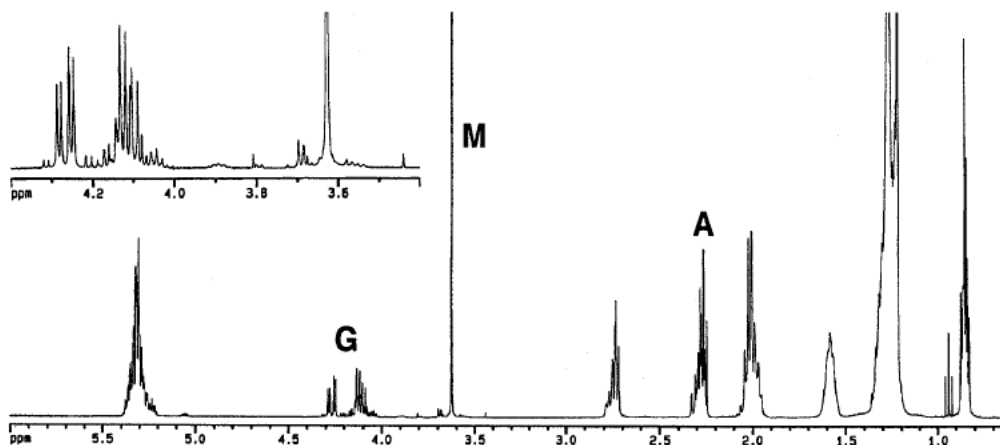


Figura 2.14: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de transesterificação em de éster metílico de óleo de soja em progresso. As letras A, G e M denotam os prótons  $\alpha - \text{CH}_2$ , glicerídicos e metilênicos, respectivamente[35].

$$C = 100 \times \frac{5 \times A_{EM}}{5 \times A_{EM} + 9 \times A_{TAG}} \quad (2.2)$$

em que C é a conversão dos triacilgliceróis nos ésteres metílicos correspondentes,  $A_{EM}$  é o valor de integração dos prótons dos ésteres metílicos, e  $A_{TAG}$  é o valor de integração dos prótons da molécula de glicerol. Os fatores 5 e 9 derivam do fato de que existem cinco átomos de hidrogênio na molécula de glicerol e as três moléculas de éster produzidas por cada molécula de triacilglicerol possuem ao todo nove átomos de hidrogênio ligados aos carbonos do álcool. Os resultados obtidos por ambos os métodos são muito próximos[35]. A figura 2.14 apresenta o espectro de uma amostra obtida durante uma reação de transesterificação.

A técnica ainda é capaz de diferenciar amostras de óleo diesel e biodiesel, e, portanto, é uma ferramenta importante no estudo de blendas. A figura 2.15 apresenta os espectros do diesel mineral, óleo de soja, e biodiesel metílico de óleo de soja.

### 2.2.3 Espectroscopia no infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de 12800 a  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Por ser uma faixa muito extensa é convenientemente dividida em infravermelho próximo ( $12800$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ), infravermelho médio ( $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) e infravermelho distante ( $200$  a  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). A região do infravermelho médio está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais, que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado. O infravermelho próximo corresponde à região onde são observadas as bandas correspondentes às harmônicas ou modos de combinação de frequências fundamentais. As ligações en-

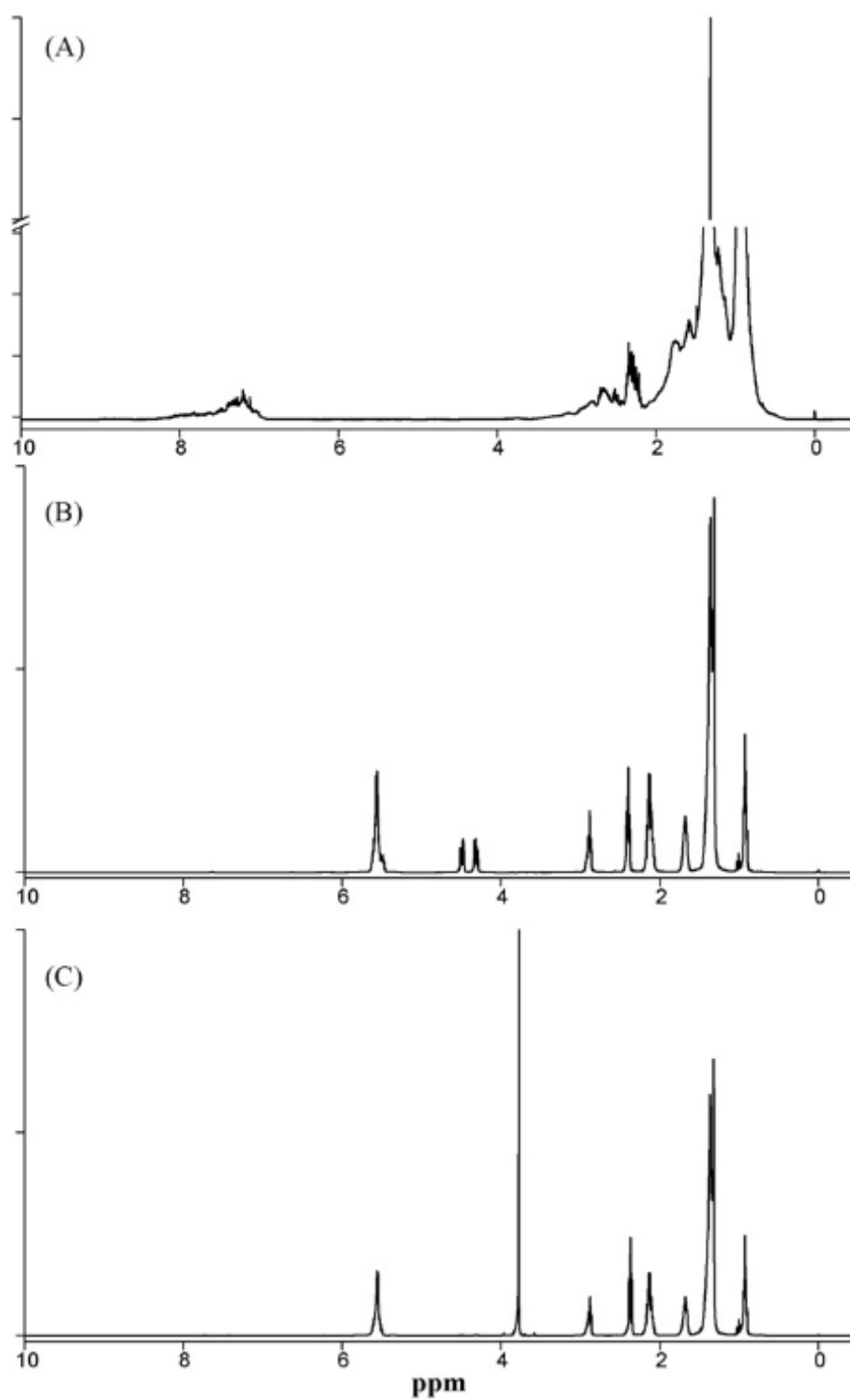


Figura 2.15: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de (A) diesel mineral; (B) óleo de soja; (C) éster metílico de óleo de soja[28].

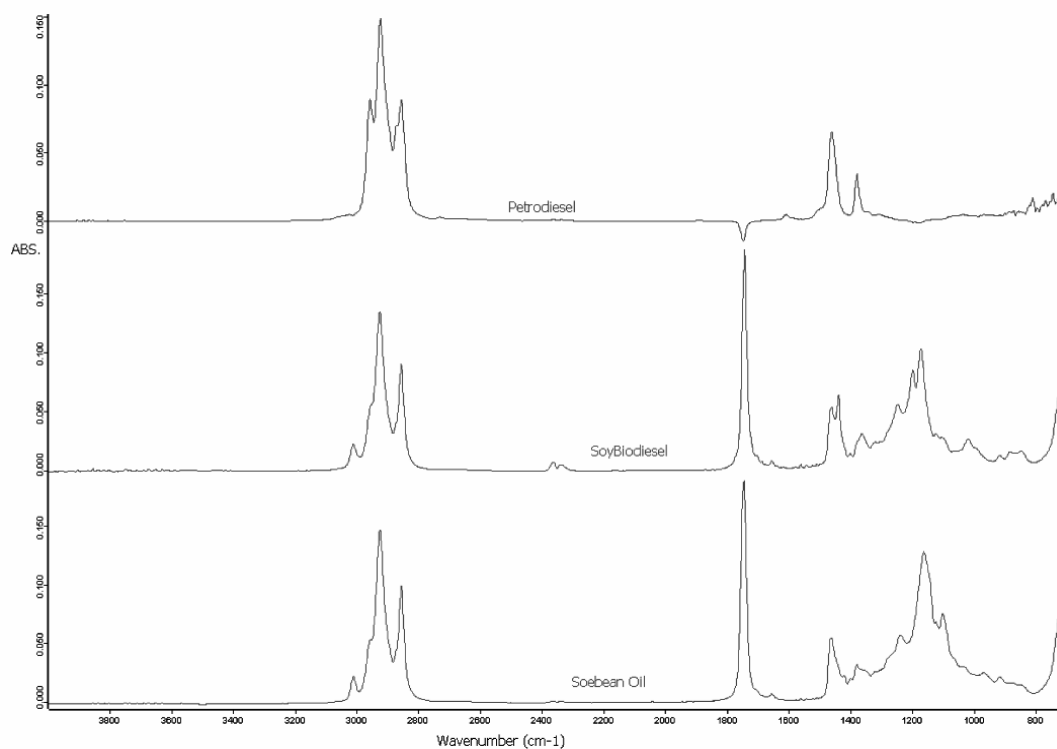


Figura 2.16: Espectros de absorção no infravermelho médio do óleo diesel, biodiesel de soja e óleo de soja[36].

volvidas nesses modos de vibração são normalmente C-H, N-H e O-H. O infravermelho distante está relacionado aos movimentos de rotação da moléculas. A absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Para que um modo vibracional seja ativo no infravermelho, o momento de dipolo da molécula deve variar durante a vibração.

A espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada no monitoramento da reação de transesterificação e na quantificação de contaminantes e éster no biodiesel e em blendas através do uso de métodos quimiométricos. A figura 2.16 mostra um comparativo entre os espectros de absorção no infravermelho médio do óleo diesel, biodiesel de soja e óleo de soja.

O primeiro trabalho publicado sobre a investigação da utilização da espectroscopia no infravermelho para monitorar a transesterificação usou PLS (*partial least square*) na quantificação de éster[37]. A base para a quantificação foi a diferença nos espectros de óleo e biodiesel nas regiões de 6005 e 4425-4430  $cm^{-1}$ , nas quais os ésteres apresentam picos, enquanto os triacilgliceróis exibem apenas ombros.

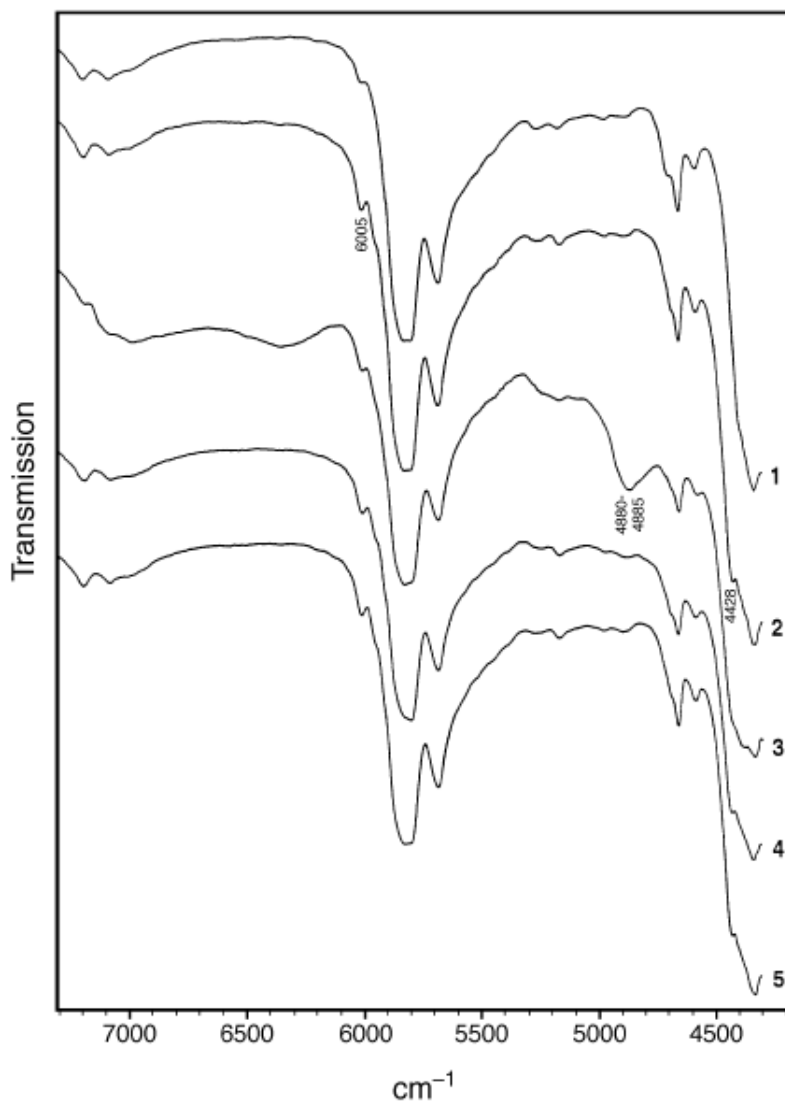


Figura 2.17: Espectro no infravermelho próximo de (1) óleo de soja; (2) éster metílico de soja (biodiesel); (3) biodiesel contaminado com metanol; (4) biodiesel contaminado com glicerol; (5) biodiesel contaminado com ácidos graxos livres[37].

## 2.3 Espectroscopia de impedância

Segundo a teoria de sistemas lineares, o comportamento dinâmico de um sistema sujeito a uma perturbação é completamente descrito pela equação

$$y(t) = \int_{t_0}^t G(t, \tau)u(\tau)d\tau \quad (2.3)$$

Esta equação descreve a relação entre a perturbação  $u$  e a resposta  $y$ . Aplicando a transformada de Laplace à equação 2.3 obtém-se

$$y(s) = G(s)u(s) \quad (2.4)$$

A função  $G(s)$  é chamada função de transferência. A partir da equação 2.4 observa-se que

$$G(s) = \frac{y(s)}{u(s)} \quad (2.5)$$

Para um sistema elétrico sujeito à uma diferença de potencial variável  $V(t)$ , que gera uma corrente alternada  $I(t)$ , a equação 2.5 torna-se

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)} \quad (2.6)$$

sendo  $V(s)$  e  $I(s)$  as transformadas de Laplace de  $V(t)$  e  $I(t)$ , respectivamente. A grandeza  $Z$  definida pela equação 2.6 é denominada impedância[38, 39]. A impedância pode ser entendida como a resistência enfrentada por um sinal elétrico alternado ao atravessar o sistema. Além de representar a dissipação de energia relacionada à resistividade do meio, a impedância também considera a defasagem entre os sinais de entrada e saída. Comumente representa-se a impedância como um número complexo de forma

$$Z^*(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (2.7)$$

com

$$j = \sqrt{-1} \quad (2.8)$$

e  $Z'$  e  $Z''$  são números reais dependentes da frequência, que estão relacionados com a magnitude da impedância e com a fase através das equações

$$|Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.9)$$

$$\tan \theta = -\frac{Z''}{Z'} \quad (2.10)$$



O parâmetro  $\theta$  é o ângulo de fase, e  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular, sendo  $f$  a frequência em Hz.

Alternativamente, a impedância complexa pode ser expressa como

$$Z^*(j\omega) = |Z^*| \exp^{j\theta} \quad (2.11)$$

A impedância está relacionada à outras grandezas, genericamente denominadas imitâncias[40]. A primeira delas é a admitância, dada por

$$Y^* \equiv Z^{*-1} \equiv Y' + jY'' \quad (2.12)$$

É comum expressar a impedância e a admitância em função de componentes resistivas e capacitivas, como

$$Z^* = R(\omega) - jX(\omega) \quad (2.13)$$

$$Y^* = G(\omega) - jB(\omega) \quad (2.14)$$

com  $X(\omega)$  e  $B(\omega)$  representam reatância e susceptância, respectivamente, definidas por

$$B \equiv X^{-1} \equiv \omega C(\omega) \quad (2.15)$$

e  $G(\omega)$  e  $C(\omega)$  são a condutância e a capacitância. Outras duas quantidades comumente definidas são a função módulo

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (2.16)$$

e a constante dielétrica complexa ou permissividade dielétrica

$$\varepsilon^* = M^{*-1} \equiv \frac{Y^*}{j\omega C_0} \equiv \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (2.17)$$

Nestas equações,

$$C_0 \equiv \frac{\varepsilon_0 A}{l} \quad (2.18)$$

é a capacitância geométrica da célula de medida com eletrodos de área  $A$  separados de uma distância  $l$ . Estas funções e suas inter-relações são apresentadas na tabela 2.19.

A espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a ser analisada a um campo elétrico alternado  $V = V_0 \exp(j\omega t)$  com frequência variável,  $\omega = 2\pi f$ , e pequena amplitude. A amostra, por sua vez, responde com uma corrente alternada  $I = I_0 \exp[j(\omega t + \theta)]$ . Registra-se, então, um espectro de impedância em função da frequência  $f$  ou da frequência angular  $\omega$ . Vários fatores intrínsecos, como a composição química, estrutura molecular ou cristalina, homogeneidade, presença e tipo de

Tabela 2.19: Relações entre as quatro principais imitâncias.

	$M^*$	$Z^*$	$Y^*$	$\varepsilon^*$
$M^*$	$M^*$	$\mu Z^*$	$\mu Y^{*-1}$	$\varepsilon^{-1}$
$Z^*$	$\mu^{-1} M^*$	$Z^*$	$Y^{*-1}$	$(\mu\varepsilon)^{-1}$
$Y^*$	$\mu M^{*-1}$	$Z^{*-1}$	$Y^*$	$\mu\varepsilon^*$
$\varepsilon^*$	$M^{*-1}$	$(\mu Z^*)^{-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	$\varepsilon^*$

$\mu \equiv j\omega C_0$

portadores de cargas, afetam o espectro obtido. Outras variáveis extrínsecas, como temperatura e pressão, podem ser controladas e seus efeitos sobre a amostra são estudados através desta técnica.

É conveniente separar a espectroscopia de impedância em duas categorias, separadas por áreas de estudo[41]. A primeira é a espectroscopia de impedância eletroquímica, que envolve a análise de materiais nos quais a condução iônica é predominante. A espectroscopia de impedância eletroquímica concentra-se, basicamente, no estudo de interfaces eletrodo/eletrólito e dos processos que ocorrem nestas interfaces, tais como reações eletroquímicas, transferência de cargas e difusão[42, 43] Seu uso é amplamente difundido na caracterização de baterias, células combustíveis, além do estudo de corrosão de materiais, etc. A segunda categoria envolve o estudo de materiais dielétricos: sólidos e líquidos não-condutores cujas características elétricas envolvem a orientação de dipolos, e materiais nos quais a condução eletrônica é predominante[41]. Dentro desta categoria, pode-se, ainda, definir uma subclasse denominada espectroscopia dielétrica. Experimentalmente não há diferenças entre a espectroscopia de impedância e a espectroscopia dielétrica, porém, os resultados são interpretados utilizando-se formalismos diferentes, com a segunda utilizando a constante dielétrica ao invés da impedância. Segundo García-Sánchez et al.[44], o formalismo da espectroscopia dielétrica favorece a identificação de processos de relaxação microscópicos de origem atômica. No entanto, outros processos físico-químicos e sistemas heterogêneos são melhor caracterizados pelo uso da espectroscopia de impedância. A espectroscopia de impedância foi utilizada com sucesso na caracterização de diversos materiais, como, eletrocerâmicas, semicondutores, polímeros, ferroelétricos, cristais líquidos[40, 44], diversos sistemas eletroquímicos[42, 43] e sensores[45], além de sistemas heterogêneos como colóides, compósitos e materiais biológicos[46, 47]. A principal vantagem da espectroscopia de impedância é a capacidade de separar as contribuições de processos distintos se seus tempos de relaxação, isto é, o tempo que o sistema leva para voltar ao equilíbrio, forem diferentes. Entretanto, os resultados obtidos raramente são conclusivos, e a realização de outras análises se faz necessária[40, 42].

### 2.3.1 Polarização e relaxação elétrica

Considerando um material dielétrico sob a ação de um campo elétrico externo, constante e uniforme. As equações de Maxwell neste meio (no SI) tem a forma:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.19)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.20)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.21)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.22)$$

nas quais  $\vec{E}$  é o campo elétrico,  $\vec{B}$  a indução magnética (densidade de fluxo magnético), e  $\rho$  é a densidade volumétrica de carga.  $\vec{H}$  é o campo magnético efetivo dentro do dielétrico, dado por

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (2.23)$$

sendo  $\vec{M}$  a magnetização do meio e  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo. Na equação 2.22,  $\vec{J}$  é a densidade de corrente e  $\vec{D}$  é o campo efetivo no interior do meio, chamado de deslocamento elétrico, definido como

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.24)$$

$\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo e  $\vec{P}$  a polarização do meio dielétrico. A polarização é definida como o momento dipolar por unidade de volume, de forma geral,

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (2.25)$$

sendo  $\vec{p}_i$  o  $i$ -ésimo momento de dipolo e  $V$  o volume. O momento de dipolo está relacionado com o campo externo através de uma constante de proporcionalidade chamada polarizabilidade, assim,

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E}_i \quad (2.26)$$

com  $\vec{E}_i$  representando o campo elétrico local na posição do átomo ou molécula. A polarização também pode ser relacionada ao campo elétrico através da equação

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.27)$$

na qual  $\chi$ , chamada susceptibilidade elétrica, é uma propriedade do material que está associada à permissividade

$$\chi = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad (2.28)$$

A polarizabilidade, e, conseqüentemente, a polarização, dependem dos mecanismos responsáveis pelo aparecimento de momentos de dipolo no material. Para campos elétricos externos de baixa intensidade (i. e., muito menores que os campos interatômicos) e materiais com baixa condutividade, três mecanismos principais predominam[48]:

- Polarização eletrônica: Devido ao deslocamento das nuvens eletrônicas em relação ao núcleo.
- Polarização atômica ou iônica: Devido ao deslocamento de átomos constituintes de moléculas poliatômicas.
- Polarização orientacional: Devido à orientação de dipolos permanentes na direção e sentido do campo elétrico. É o principal mecanismo de polarização em líquidos e gases.

Para campos intensos o suficiente para romper a rigidez dielétrica do material, ou materiais com alta concentração de portadores de carga, o deslocamento de portadores, formando distribuições espaciais de carga nas superfícies ou contornos de grão também é importante. Esse mecanismo pode ser denominado polarização interfacial. Deve-se atentar ao fato de que as polarizações atômica e eletrônica são fenômenos intramoleculares ligados ao deslocamento elástico de cargas. As interações envolvidas são coulombianas e, portanto, são fenômenos pouco dependentes da temperatura do material. A polarização orientacional, por outro lado, é um fenômeno intermolecular ligado à rotação das moléculas. Este mecanismo é afetado pela agitação térmica e, também, pela inércia das moléculas vizinhas, ou seja, pelo atrito. Além disso, esses fenômenos levam intervalos de tempo diferentes para ocorrerem e voltarem ao equilíbrio após a remoção do campo. O retorno dos momentos de dipolo permanentes ao estado inicial é um processo gradual e relativamente longo. Este processo é chamado de relaxação. Um fenômeno de relaxação ocorre quando forças restauradoras tendem a trazer o sistema de volta ao seu estado inicial.

Para meios dielétricos submetidos a campos elétricos variáveis no tempo, os mecanismos de polarização discutidos permanecem válidos. Neste caso, a constante dielétrica se torna uma grandeza complexa dada por

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.29)$$

sendo  $\varepsilon'$  a permissividade dielétrica relativa e  $\varepsilon''$  o fator de perda, relacionado com a dissipação de energia que ocorre durante a orientação dos dipolos. Geralmente, a perda dielétrica é determinada através de um parâmetro conhecido como tangente de perda, dado por

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.30)$$

sendo  $\delta$  conhecido com ângulo de perda.

Em geral, o tempo necessário para ocorrerem polarização e despolarização eletrônica e atômica é muito curto ( $< 10^{-12}s$ ). Esses processos são conhecidos também como processos de ressonância, pois envolvem modos de vibração. A ressonância de um sistema vibratório ocorre quando o campo externo oscila com uma frequência próxima à frequência natural do sistema. A polarização e despolarização orientacional e interfacial podem ocorrer em vários intervalos de tempo, dependendo do meio dielétrico. Esses processos são chamados de processos de relaxação, pois envolvem tempos de relaxação.

Ignorando, por simplicidade, a polarização interfacial, a polarização total de um dielétrico arbitrário é a somatória das polarizações eletrônica, iônica e orientacional, ou seja,

$$\vec{P} = \vec{P}_E + \vec{P}_I + \vec{P}_O \quad (2.31)$$

Como o tempo de resposta das polarizações eletrônica e iônica é muito curto, pode-se assumir que são constantes no intervalo de frequências de 0 a  $10^{12}$  Hz. Essas contribuições podem ser agrupadas na forma

$$\vec{P}_\infty = \vec{P}_E + \vec{P}_I \quad (2.32)$$

sendo que o índice  $\infty$  denota  $\omega \rightarrow \infty$ . Utilizando as expressões 2.27 e 2.28,

$$\vec{P}_\infty = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0\vec{E} \quad (2.33)$$

Pode-se considerar que esses dois tipos de polarização seguem instantaneamente o campo externo  $\vec{E}$ , em outras palavras,  $\vec{P}_\infty$  e  $\vec{E}$  estão em fase, enquanto,  $\vec{P}_O$  e  $\vec{E}$  estão defasados, já que os dipolos não se orientam instantaneamente com o campo. A polarização total fica

$$\vec{P} = \vec{P}_\infty + \vec{P}_O = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0\vec{E} + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E} \quad (2.34)$$

com o índice  $S$  significando  $\omega \rightarrow 0$ .

Supondo que a polarização orientacional leva tempo para responder ao campo aplicado, e que ao remover-se o campo, tornando  $\vec{E} = 0$  em  $t = 0$ , a polarização irá decair com uma determinada taxa, dada por

$$\frac{d\vec{P}_O(t)}{dt} = -\frac{\vec{P}_O(t)}{\tau} \quad (2.35)$$

sendo  $\tau$  o tempo de relaxação macroscópico. Definindo  $\vec{P}_O$  como

$$\vec{P}_O = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E} \quad (2.36)$$

e utilizando a condição de contorno  $t = 0$ , a solução da equação 2.35 é dada por:

$$\vec{P}_O(t) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E}\exp(-t/\tau) \quad (2.37)$$

Portanto, a equação 2.35 dá a taxa de despolarização para um campo externo definido por uma função degrau. Analogamente, pode-se determinar a taxa de polarização considerando as condições de contorno  $\vec{P}_O = 0$  e  $\vec{E} \neq 0$  em  $t = 0$ . Neste caso, a solução da equação 2.35 é

$$\vec{P}_O(t) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0\vec{E}[1 - \exp(t/\tau)] \quad (2.38)$$

Considerando um campo externo variável  $\vec{E}(u)$  aplicado a um meio dielétrico durante um intervalo de tempo  $t$ , de modo que  $u < t < u + du$  e  $\vec{E}(u) = 0$  para  $t < u$  e  $t > u + du$ . A polarização  $\vec{P}_O(t)$  leva algum tempo para responder ao campo e irá variar para  $t > u$ . Durante o período de polarização  $u < t < u + du$  a variação em  $\vec{P}_O(t)$  pode ser expressa por

$$d\vec{P}_O(t - u) = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t - u}{\tau}\right) \right] d\vec{E}(u) \quad (2.39)$$

A polarização total é dada pela soma de  $\vec{P}_\infty$ , que responde instantaneamente ao campo, e  $\vec{P}_O(t)$ , que é governada pela equação 2.39. Assim,

$$d\vec{P}(t - u) = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 d\vec{E}(u) + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t - u}{\tau}\right) \right] d\vec{E}(u) \quad (2.40)$$

De acordo com o princípio de superposição, a polarização total em um instante de tempo  $t$  é a superposição de todos os incrementos  $d\vec{P}$ . Portanto, integrando a equação 2.40,

$$\vec{P}(t) = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0\vec{E}(t) + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \int_0^t \frac{\vec{E}(u)}{\tau} \exp\left(-\frac{t - u}{\tau}\right) du \quad (2.41)$$

Se o campo aplicado é um sinal senoidal de forma

$$E = E_0 \cos(\omega t) = \text{Re}[E_0 \exp(j\omega t)] \quad (2.42)$$

$\vec{P}_\infty$  pode seguir o campo instantaneamente, enquanto  $\vec{P}_O$  apresenta um atraso, ou seja, uma defasagem. Para analisar esse caso, deve-se considerar que  $\vec{P}$  atinge seu estado estacionário em  $t = 0$ , assim o limite inferior da integral na equação 2.42 se torna  $-\infty$ . A solução da equação 2.42 é dada por

$$\vec{P} = (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E_0 \cos(\omega t)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega \tau \varepsilon_0 E_0 \sin(\omega t)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.43)$$

A partir da equação 2.43, fica claro que para  $\omega \gg 1/\tau$ , os dipolos são incapazes de se orientar ao campo e a polarização vai gradualmente a zero. A componente defasada de  $\pi/2$  com relação ao campo representa a perda dielétrica, que representa a perda de energia em forma de absorção. Este termo é máximo para  $\omega = 1/\tau$  e diminui para frequências maiores e menores. Usando  $\vec{P}_\infty$ ,  $\vec{P}_1$  e  $\vec{P}_2$ , a equação 2.43 pode ser reescrita como

$$\vec{P} = (\vec{P}_\infty + \vec{P}_1) \cos(\omega t) + \vec{P}_2 \sin(\omega t) \quad (2.44)$$

A variação dessas componentes com a frequência está ilustrada na figura 2.18.

A variação de parâmetros dielétricos, como  $P$  e  $\varepsilon^*$ , com a frequência é conhecida como dispersão dielétrica.

Nenhum material está livre de perdas dielétricas, e, portanto, nenhum material é livre de absorção e dispersão. Isto significa que nenhum material possui constante dielétrica independente da frequência. De fato, esta é uma propriedade intrínseca de todos os dielétricos. Todos os tipos de polarização podem ser divididos em dois regimes: o regime de ressonância e o regime de relaxação. Polarização associada à vibração de elétrons (polarização eletrônica) e átomos (polarização iônica) pertencem ao regime de

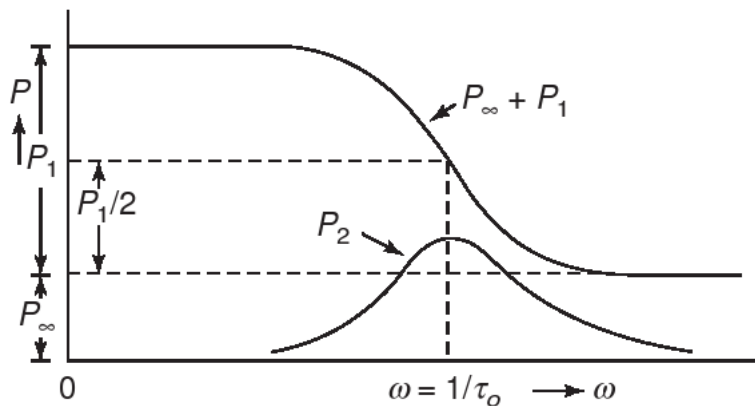


Figura 2.18: A variação de  $P_\infty$ ,  $P_1$  e  $P_2$  em função da frequência[48].

ressonância, pois uma ressonância ocorrerá quando a frequência do campo aplicado se aproximar da frequência natural de oscilação desses sistemas. Já a polarização causada pelo movimento de cargas, seja pela orientação de dipolos ou pela translação de portadores de carga, pertence ao regime de relaxação, pois durante o processo de polarização e despolarização, um fenômeno de relaxação ocorre devido ao tempo necessário para esses processos superarem a inércia do meio. A variação de  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  em um amplo intervalo de frequências, envolvendo diversos processos de polarização, é apresentada na figura 2.20.

O primeiro modelo para o fenômeno da dispersão dielétrica foi proposto por Debye[49], no qual considera-se um meio composto de dipolos não interagentes submetido a um campo elétrico oscilatório de forma

$$E = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.45)$$

a expressão 2.43 pode ser reescrita como

$$P = \left[ \varepsilon_\infty - 1 + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \varepsilon_0 E_0 \exp(j\omega t) - j \left[ \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \varepsilon_0 E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.46)$$

de acordo com a equação 2.33, a polarização também pode ser escrita como

$$P = [(\varepsilon' - 1) - j\varepsilon''] \varepsilon_0 E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.47)$$

Comparando as equações 2.46 e 2.47, obtém-se

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (2.48)$$

com

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.49)$$

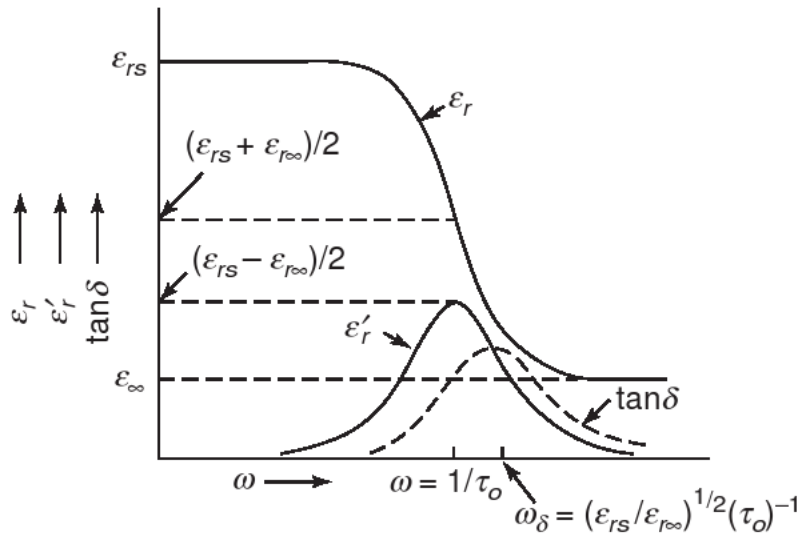
$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.50)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \quad (2.51)$$

As equações, 2.48, 2.49 e 2.50 compõem o modelo de Debye. Este modelo considera a existência de apenas um tempo de relaxação,  $\tau$ . A constante dielétrica complexa é dependente da temperatura através das dependências de  $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)$  e  $\tau$ . Os valores de  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  e  $\tan \delta$  em relação à frequência são apresentados na figura 2.19.

As equações 2.49 e 2.50 podem ser reescritas como




 Figura 2.19:  $\varepsilon'$  ( $\varepsilon_r$ ),  $\varepsilon''$  ( $\varepsilon_r'$ ) e  $\tan \delta$  em função de  $\omega$ [48].

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.52)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.53)$$

Estas duas equações são as equações paramétricas de um círculo no plano  $\varepsilon' - \varepsilon''$ , conhecido como diagrama de Argand, Cole-Cole ou Nyquist. Eliminando  $\omega \tau$  das equações 2.52 e 2.53, encontra-se

$$\left( \varepsilon' - \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left( \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (2.54)$$

Obviamente, apenas o semicírculo sobre o qual  $\varepsilon'$  é positivo, como mostra a figura 2.23(a), tem significado físico. A figura 2.19 ilustra um típico processo de dispersão para polarizações no regime de relaxação.

Embora a teoria de Debye seja amplamente aceita na interpretação da dispersão e absorção dielétrica, resultados experimentais raramente concordam com seu modelo. O principal fator de divergências é a consideração de apenas um tempo de relaxação. Além disso, o modelo de Debye considera que o campo local na posição dos dipolos é equivalente ao campo aplicado, e a condutividade DC do material é desprezível. Para situações nas quais essas suposições não são verdadeiras, desvios nos resultados obtidos em relação ao modelo de Debye são observados[48]. Uma concordância melhor entre os resultados experimentais e o modelo teórico pode ser obtida ao se considerar uma distribuição de tempos de relaxação ao invés de apenas um. Dipolos (permanentes ou induzidos) estão geralmente presentes em materiais inorgânicos, orgânicos e biológicos, e, assim, a polarização orientacional desempenha um papel importante nos materiais.

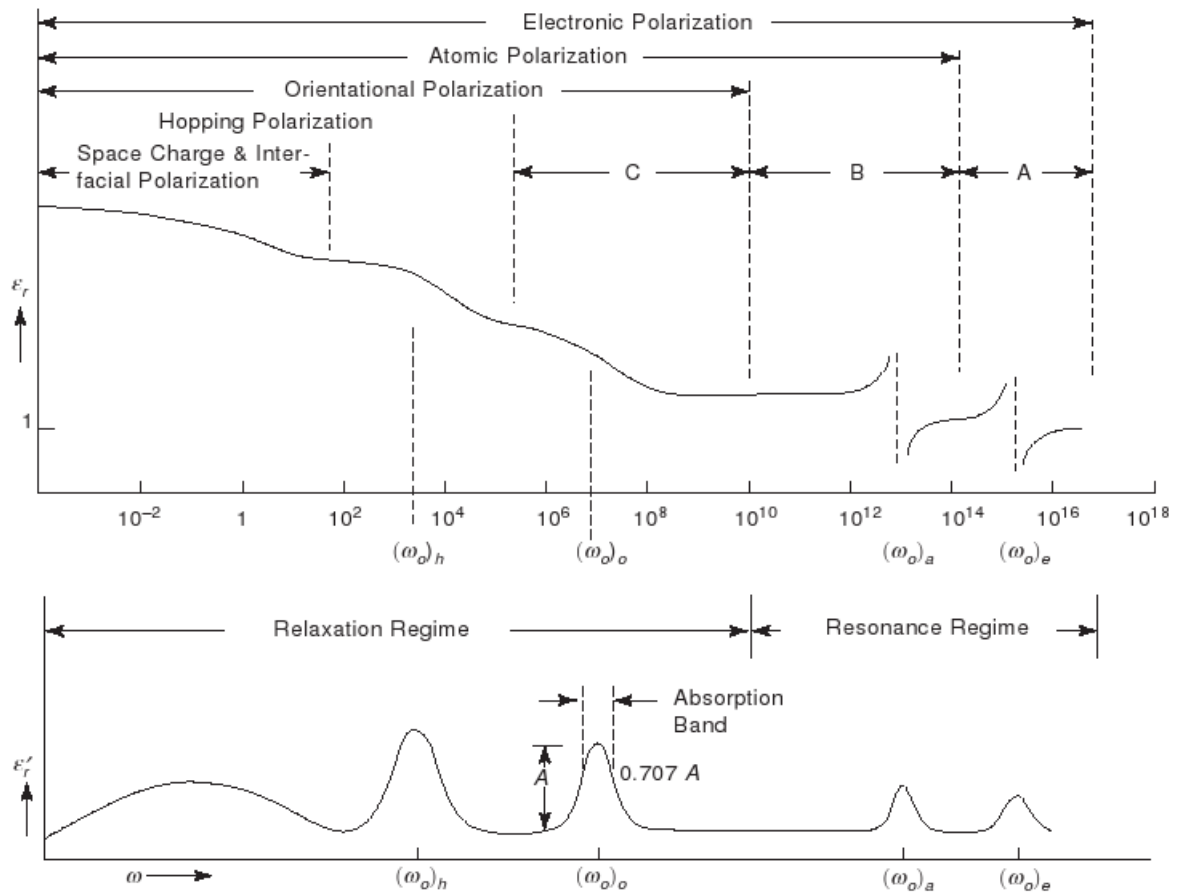


Figura 2.20: Constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e fator de perda ( $\epsilon_r'$ ) em função da frequência do sinal aplicado[48].

O comportamento de um dipolo em um material é similar ao de um corpo elipsoidal em um meio viscoso. Se esses elipsóides não são todos do mesmo tamanho, sua orientação envolverá mais do que um tempo de relaxação. Como as moléculas geralmente possuem formato elipsoidal, o coeficiente de atrito é diferente em cada um dos três eixos cartesianos,  $e$ , portanto, três tempos de relaxação podem existir. Muitas razões justificam a observação de uma distribuição de tempos de relaxação em sólidos, a mais óbvia sendo a existência de inhomogeneidades. É provável que nem todos os dipolos de um sólido estejam em ambientes equivalentes, assim, alguns têm maior liberdade para se mover do que outros. Mesmo em um monocristal, certas orientações e transições podem ser mais favoráveis do que outras. A variação nas probabilidades de transição reflete a variação da energia de ativação da orientação dos dipolos, levando à uma distribuição de tempos de relaxação.

Para considerar o efeito da distribuição de tempos de relaxação, Cole e Cole[50, 51], propuseram a modificação do modelo de Debye, resultando na fórmula empírica

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \tag{2.55}$$

sendo  $\alpha$  um parâmetro entre 0 e 1, e  $\tau$  o tempo de relaxação generalizado. Graficamente, as curvas de dispersão do modelo de Cole-Cole são mais alongadas e seus máximos são menores dos que aqueles obtidos pelo modelo de Debye, conforme mostra a figura 2.21. Em seu trabalho, Cole e Cole exibiram diversas evidências experimentais, através de medidas de dispersão em líquidos polares e sólidos orgânicos, que corroboram seu modelo[50].

Considerando o modelo de Cole-Cole, as equações 2.52 e 2.53 tornam-se

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.56)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.57)$$

e a equação 2.54 fica

$$\left[ \varepsilon' - \frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{2} \right]^2 + \left[ \varepsilon'' + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \tan\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2 = \left[ \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \sec\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]^2 \quad (2.58)$$

A equação 2.58 representa um círculo com centro em

$$\left[ \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2}, -\frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \tan\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right] \quad (2.59)$$

e raio

$$r = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2} \sec\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (2.60)$$

o diagrama de Argand do modelo de Cole-Cole está ilustrado na figura 2.23(b)

Outros autores também propuseram mudanças no modelo de Debye. Davidson e Cole modificaram o modelo de Cole-Cole baseados em dados obtidos para glicerol em estado superresfriado[52]. O modelo empírico proposto por eles é descrito através da equação

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + \omega\tau)^\beta} \quad (2.61)$$

com  $\beta$  entre 0 e 1. Claramente o modelo de Davidson-Cole se reduz ao modelo de Debye para  $\beta = 1$ . As dispersões do modelo de Debye e Davidson-Cole são comparadas na figura 2.22. Havriliak e Negami[53] introduziram uma função empírica de dispersão ainda mais geral, definida por

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2.62)$$

Os diagramas de Argand dos modelos de Davidson-Cole e Havriliak-Negami são exibidos na figura 2.23(c) e (d). Embora o modelo de Havriliak-Negami produza bons

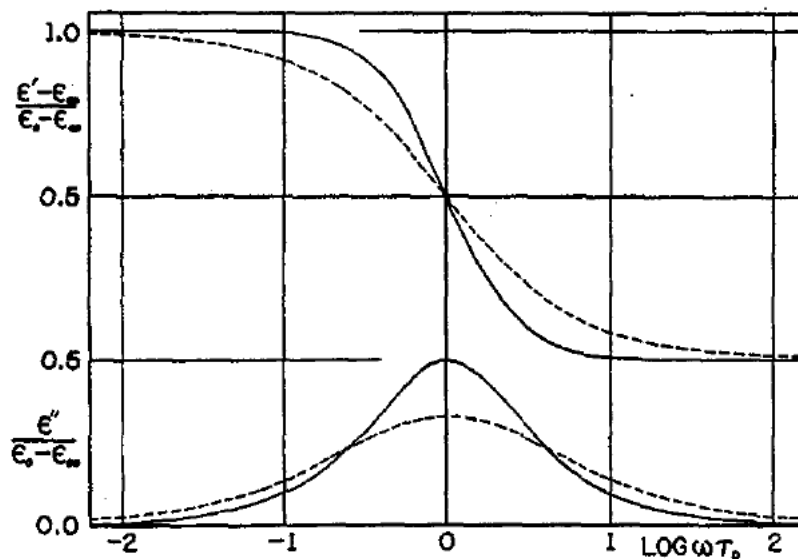


Figura 2.21: Parte real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência. Linhas sólidas: Debye; linhas tracejadas: Cole-Cole.[50].

ajustes a dados experimentais, seus parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  não têm significado físico, portanto, o modelo não contribui efetivamente para o entendimento dos processos físicos relacionados à dispersão dielétrica.

Fuoss e Kirkwood[54] também propuseram uma função empírica que relaciona apenas  $\varepsilon''$  com a frequência. A função de Fuoss-Kirkwood é definida como

$$\varepsilon'' = \frac{2\varepsilon''_{max}}{(\omega\tau)^\lambda + (\omega\tau)^{-\lambda}} \quad (2.63)$$

sendo  $\lambda$  um parâmetro de valor entre 0 e 1, e  $\varepsilon''_{max}$  é o valor máximo do fator de perda para  $\omega\tau = 1$ .

Williams e Watts, em seu estudo com polímeros amorfos, propuseram um modelo empírico para a análise de dados de absorção dielétrica que é essencialmente diferente do modelo de Debye[55, 56]. Os autores consideraram que a função de decaimento dielétrico, ou seja, a função que descreve a despolarização do material, tem a forma

$$\gamma(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (2.64)$$

com  $0 < \beta \leq 1$ . A constante dielétrica complexa está relacionada à função de decaimento através da equação

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = L \left[ -\frac{d\gamma}{dt} \right] \quad (2.65)$$

$L$  indica a transformada de Laplace, e a derivada é a corrente transiente de decaimento que percorre o material quando o campo externo é removido. Considerando  $\beta = 1$  na

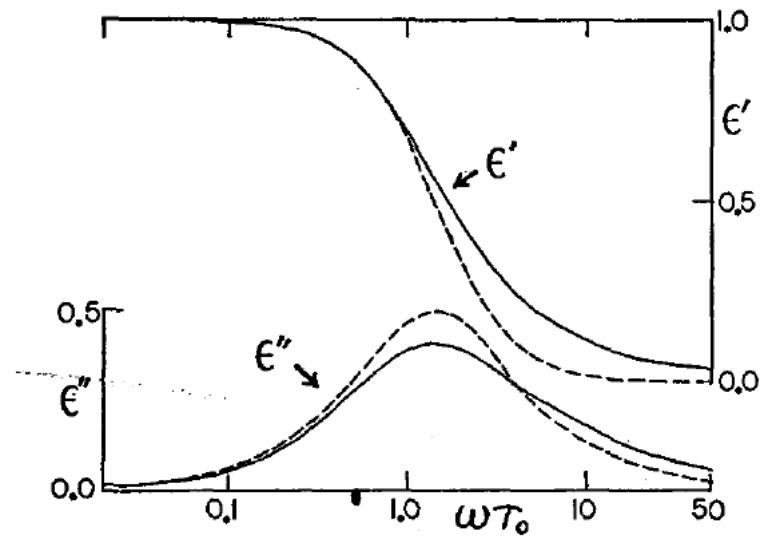


Figura 2.22: Partes real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência. Linhas sólidas: Davidson-Cole ( $\beta = 0,67$ ); linhas tracejadas: Debye ( $\beta = 1$ )[52].

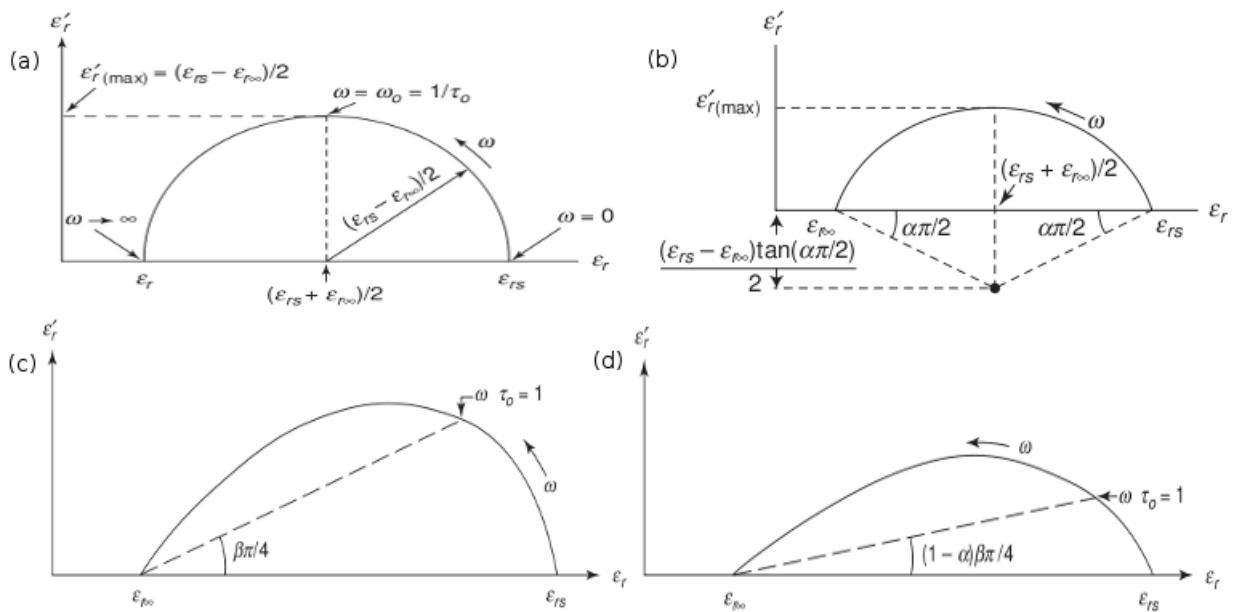


Figura 2.23: Diagrama de Argand. (a) Debye; (b) Cole-Cole; (c) Davidson-Cole ( $\beta = 1/2$ ); (d) Havriliak-Negami ( $\alpha = 1/3, \beta = 1,2$ )[48].

equação 2.64, a equação 2.65 resulta no modelo de Debye. Combinando as equações 2.64 e 2.65, obtém-se

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = L \left[ \frac{\beta}{\tau} \left( \frac{t}{\tau} \right)^{-(1-\beta)} \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \right] \quad (2.66)$$

A equação 2.66 pode ser resolvida considerando  $\beta = 0,5$ , resultando em

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \sqrt{\pi} \frac{1-j}{\rho} w(z) \quad (2.67)$$

com

$$\rho = \sqrt{8\omega\tau} \quad (2.68)$$

$$z = \frac{(1+j)}{\rho} \quad (2.69)$$

e  $w(z)$  é a função erro complexa, definida como

$$w(z) = \exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-jz) \quad (2.70)$$

sendo  $\operatorname{erfc}(-jz)$  a função erro complementar, dada por

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \quad (2.71)$$

As diferenças na constante dielétrica e nos fatores de perda definidos pelo modelo de Davidson-Cole e William-Watts são apresentadas na figura 2.24. As diferenças entre os dois modelos podem ser apreciadas melhor no diagrama de Argand, ilustrado na 2.25.

Jonscher[57, 58] e outros autores, reconheceram que a perda dielétrica pode ser descrita por uma lei de potência, independentemente da classe do material, sua constituição química e dos processos envolvidos na relaxação. Essa 'lei universal' pode ser descrita como

$$\chi^*(\omega) \propto (j\omega)^{n-1} \quad (2.72)$$

$\chi^*$  é a susceptibilidade elétrica complexa e  $n$  um parâmetro entre 0 e 1. A relação 2.72 implica em

$$\chi''(\omega) = \cotg \left( \frac{n\pi}{2} \right) \chi'(\omega) \propto (j\omega)^{n-1} \quad (2.73)$$

O significado físico da equação 2.73 é que a razão entre a energia armazenada e a energia dissipada por radiano é independente da frequência. Em termos da constante dielétrica complexa, a lei universal da relaxação fica[44]

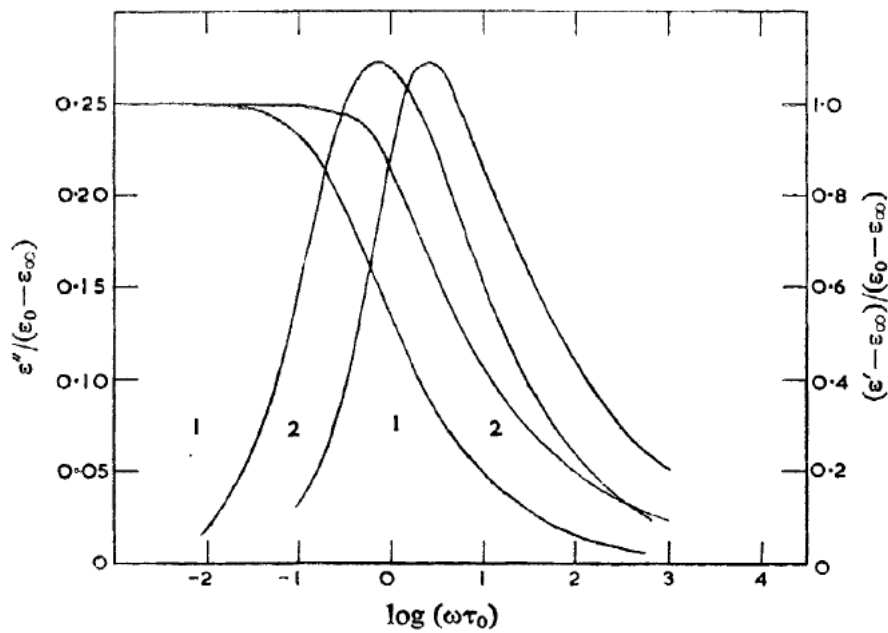


Figura 2.24: Constante dielétrica e fator de perda por  $\log(\omega\tau)$ . 1: Davidson-Cole ( $\beta = 0,322$ ); 2: Williams-Watts ( $\beta = 0,5$ , equação 2.67)[55].

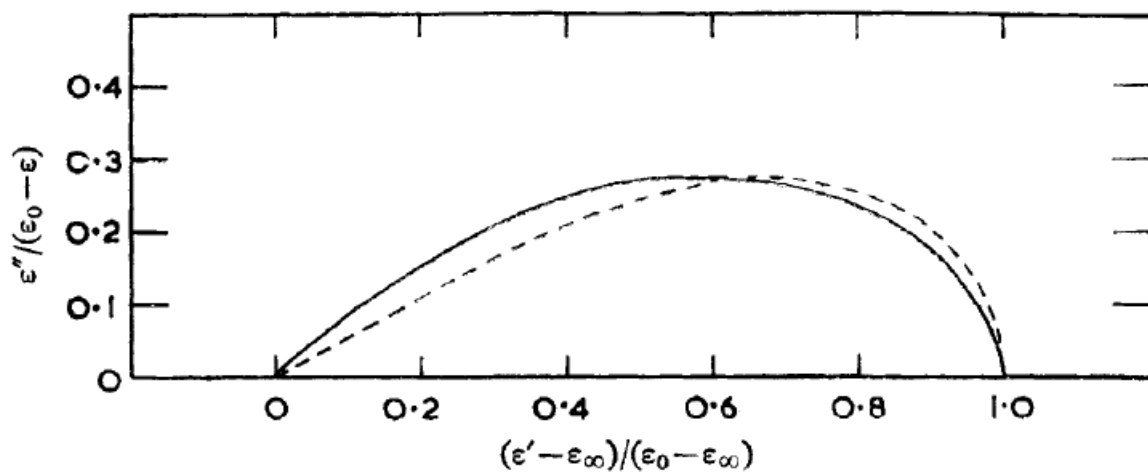


Figura 2.25: Diagrama de Arand. Linhas sólidas: Williams-Watts ( $\beta = 0,5$ ); linhas tracejadas: Davidson-Cole ( $\beta = 0,322$ )[55].

Tabela 2.20: Modelos para interpretação e ajuste de dados de respostas dielétricas, e comportamento assintótico das perdas dielétricas correspondentes[44].

Modelos	$\varepsilon^*(\omega)$	$\varepsilon''(\omega) \propto$
Debye	$= \varepsilon_S/[1 + j\omega\tau]$	$\omega^{+1}; \omega \ll \omega_0$ $\omega^{-1}; \omega \gg \omega_0$
Cole-Cole	$\varepsilon_S/[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}];$ $0 < \alpha < 1$	$\omega^{1-\alpha}; \omega \ll \omega_0$ $\omega^{-(1-\alpha)}; \omega \gg \omega_0$
Davidson-Cole	$= \varepsilon_S/[1 + j\omega\tau]^\beta;$ $0 < \beta < 1$	$\omega^{+1}; \omega \ll \omega_0$ $\omega^{-\beta}; \omega \gg \omega_0$
Havriliak-Negami	$= \varepsilon_S/[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta;$ $0 < (\alpha; \beta) < 1$	$\omega^{1-\alpha}; \omega \ll \omega_0$ $\omega^{-\beta(1-\alpha)}; \omega \gg \omega_0$
Jonscher-Dissado-Hill	$\propto (j\omega\tau)^S; \omega \neq \omega_0$ $S \equiv m$ ou $-(1-n)$ na qual $0 < (m; n) < 1$ $\propto [1 + j\omega\tau]^{-1};$ próximo a $\omega_0$	$\omega^m; \omega \ll \omega_0$ $\omega^{+1};$ próximo a $\omega_0$ , para $\omega < \omega_0$ $\omega^{-1}$ próximo a $\omega_0$ , para $\omega > \omega_0$ $\omega^{-(1-n)}; \omega \gg \omega_0$

$$\varepsilon^*(\omega) \propto (j\omega\tau)^S \quad (2.74)$$

A lei universal é explicada e justificada pela teoria de muitos corpos[59], ou seja, o comportamento de  $\varepsilon^*$  é consequência da interação cooperativa de todas as espécies elétricas (cargas e dipolos) constituintes do material durante o processo de relaxação, o que espera-se que ocorra em todos os dielétricos reais. O expoente  $S$  é uma medida do grau de correlação entre as espécies interagentes no sistema. É conveniente dividir o gráfico de perda dielétrica em três regiões, as regiões de altas e baixas frequências são descritas pela lei expressa na equação 2.74, enquanto para frequências próximas do pico ( $\omega\tau \approx 1$ ), o comportamento é dominado por respostas do tipo Debye.

Os principais modelos para dispersão e absorção dielétrica são sumarizados na tabela 2.20.

### 2.3.2 Circuitos equivalentes

Uma das principais vantagens da espectroscopia de impedância é a possibilidade de se analisar os resultados obtidos através de circuitos equivalentes. Pode-se criar circuitos eletrônicos compostos de resistores, capacitores e indutores, que apresentam o mesmo comportamento do sistema em estudo. Assim, os resultados podem ser analisados sem a necessidade de se conhecer exatamente as leis que governam os processos envolvidos (polarização, reações químicas, etc). A tabela 3.1 lista a impedância dos elementos eletrônicos. Aos elementos constituintes do circuito são, então, atribuídos significados



Tabela 2.21: Impedância de elementos eletrônicos nos espaços de Laplace (impedância operacional) e Fourier.

Elemento	Impedância operacional	Impedância de Fourier
Resistor	$R$	$R$
Capacitor	$1/sC$	$1/j\omega C$
Indutor	$sL$	$j\omega L$

físicos. Geralmente o método dos mínimos quadrados não-linear e complexo (CNLS - *complex nonlinear least squares*) é utilizado no ajuste da impedância do circuito aos dados experimentais. No entanto, vários circuitos diferentes podem apresentar a mesma impedância, resultando em análises errôneas dos processos envolvidos, além de, muitas vezes, ser difícil atribuir significado aos elementos eletrônicos. A figura 2.26 exibe quatro circuitos diferentes, formados por dois resistores e dois capacitores, que apresentam a mesma impedância. A figura 2.27 ilustra o digrama de Argand destes circuitos.

Vale a pena lembrar que a impedância de dois elementos se combinam da forma

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (2.75)$$

para elementos associados em série, e

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (2.76)$$

para elementos associados em paralelo.

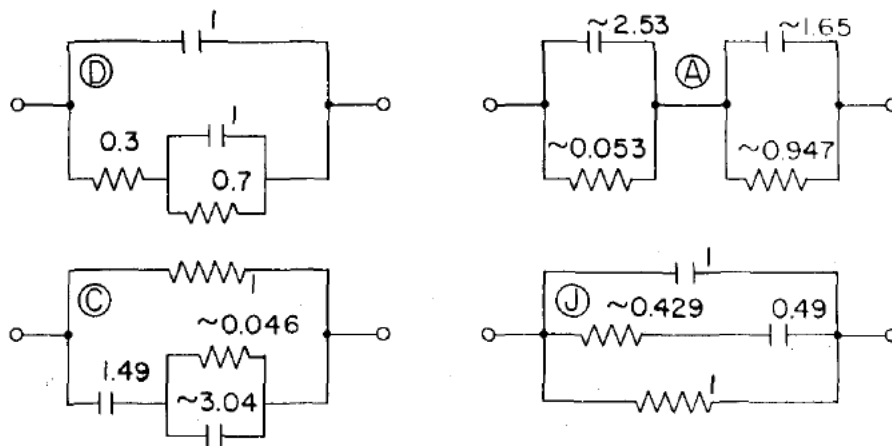


Figura 2.26: Quatro circuitos que apresentam a mesma impedância em todas as frequências. Valores em  $M\Omega$  e  $\mu F$  [41].

Embora, por analogia, usualmente resistores estejam relacionados a processos de condução e dissipação de energia, e capacitores a processos de polarização e armazena-

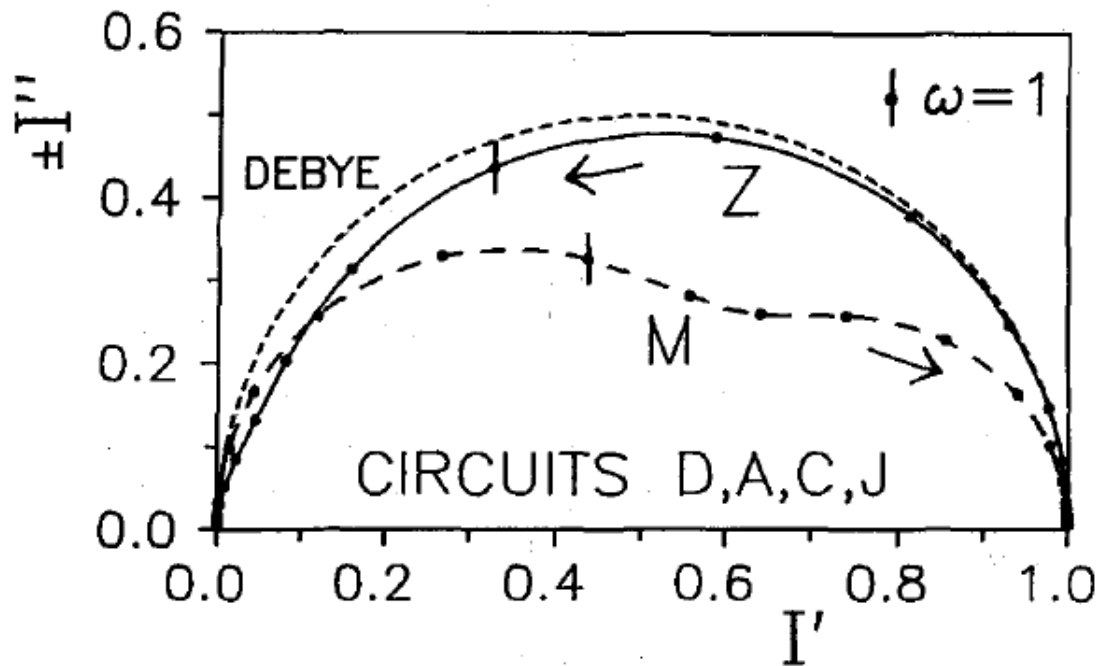


Figura 2.27: Diagrama de Argand contendo a impedância e o módulo elétrico dos circuitos ilustrados na figura 2.26 comparados com o modelo de Debye (linhas tracejadas)[41].

mento de energia, a grande variedade de fenômenos que podem ser simulados utilizando esses elementos, além da ambiguidade dos circuitos equivalentes, torna difícil a atribuição de um significado absoluto a esses elementos e suas combinações.

O circuito RC em paralelo, representado no circuito A da figura 2.26, é, talvez, o mais utilizado na interpretação de espectros de impedância. Esta associação é geralmente chamada de circuito, ou em alguns casos, elemento, Voigt. Além da sua utilização na interpretação dos resultados, Agarwal et al.[60, 61, 62] propuseram a utilização deste circuito na análise da consistência e estrutura de erros em medidas de impedância eletroquímica, pois qualquer espectro pode ser ajustado pela utilização de um número suficiente de elementos Voigt em série. A impedância do circuito Voigt é dada por

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (2.77)$$

$Z_R$  é a impedância do resistor e  $Z_C$  a impedância do capacitor. De acordo com a tabela 3.1, a equação 2.77 fica

$$Z^* = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.78)$$

sendo  $\tau = RC$  a constante de tempo do circuito. Separando as partes real e imaginária da equação 2.78 tem-se

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.79)$$

com

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.80)$$

$$Z'' = \frac{\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.81)$$

eliminando  $\omega\tau$  nas equações 2.80 e 2.81 obtém-se

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.82)$$

que é a equação de um círculo de raio  $R/2$  e centro  $(R/2, 0)$  no plano complexo. Todos os circuitos na figura 2.26 possuem duas constantes de tempo, e, portanto apresentam dois semicírculos no diagrama de Argand.

O modelo de Debye também pode ser expresso por um circuito equivalente. A equação 2.48

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (2.83)$$

pode ser reescrita em função da impedância utilizando a relação

$$\varepsilon^* = \frac{1}{j\omega\varepsilon_0 Z^*} \quad (2.84)$$

assim

$$\frac{1}{Z^*} = j\omega\varepsilon_0\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)j\omega\varepsilon_0}{1 + j\omega\tau} \quad (2.85)$$

utilizando as identidades

$$C_1 = \varepsilon_\infty\varepsilon_0 \quad (2.86)$$

$$C_2 = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 \quad (2.87)$$

$$\tau = RC_2 \quad (2.88)$$

a equação 2.85 torna-se

$$\frac{1}{Z^*} = j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{1 + j\omega RC_2} \quad (2.89)$$

A equação 2.89 é a impedância do circuito ilustrado na figura 2.28

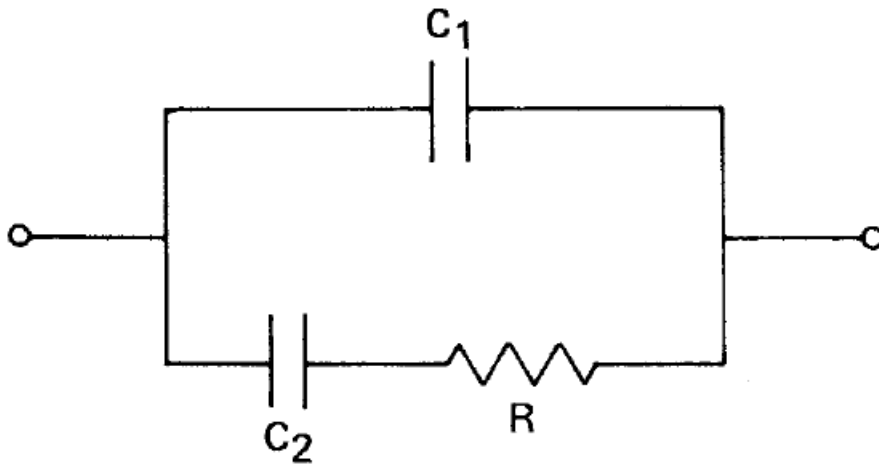


Figura 2.28: Circuito equivalente de Debye[40].

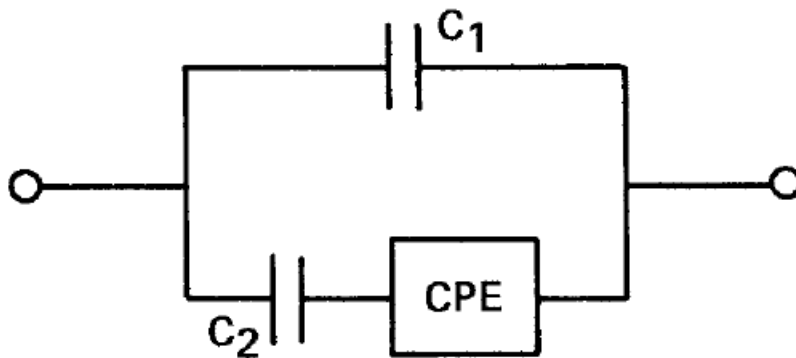


Figura 2.29: Circuito equivalente de Cole-Cole[40].

De forma análoga, o modelo de Cole-Cole pode ser representado pelo circuito equivalente da figura 2.29.

Na figura 2.29, o CPE, ou elemento de fase constante (*constant phase element*), é uma impedância empírica de forma

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (2.90)$$

que representa a distribuição de tempos de relaxação. A impedância do circuito é dada por

$$Z^* = j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{1 + C_2 A(j\omega)^{1-\alpha}} \quad (2.91)$$

comparando as equações 2.91 e 2.55 observa-se que

$$A = \frac{\tau^{-\alpha}}{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0} \quad (2.92)$$

CPEs são amplamente utilizados na análise de espectros de impedância que não se comportam como um semicírculo ideal. Note que, para  $\alpha = 0$  o CPE se comporta

como um resistor ideal, e como um capacitor ideal para  $\alpha = 1$ . Existem várias razões para o aparecimento de um comportamento do tipo CPE em dados experimentais. Inhomogeneidades presentes no sistema eletrodo-amostra, difusão não-uniforme de espécies elétricas, além da distribuição de tempos de relaxação, já mencionada[40]. No entanto, o CPE não possui significado físico bem definido[63].

# Capítulo 3

## Revisão bibliográfica

### 3.1 Aplicação de espectroscopia de impedância na caracterização de óleos

Goual[64] estudou, por espectroscopia de impedância, a relaxação dielétrica de asfaltenos (um dos constituintes do petróleo cru, juntamente com resinas, hidrocarbonetos aromáticos e alcanos) e maltenos (fração do asfalto solúvel em hexano ou heptano) extraídos de reservas de petróleo em Boscán, Venezuela. A impedância desses compostos foi medida no intervalo de frequências de 40 – 10<sup>6</sup> Hz. A comparação entre a impedância, o módulo elétrico e constante dielétrica sugeriram que apenas um processo é responsável pela relaxação observada. Também concluiu-se que o sistema é condutivo para frequências da ordem de 10 Hz (comportando-se como um resistor ideal) e isolante para frequências superiores a 10<sup>5</sup> Hz (comportando-se como um capacitor ideal). Os resultados foram analisados empregando-se o circuito de Randles, constituído de um resistor,  $R_s$ , em série com uma associação em paralelo entre um resistor,  $R_p$ , e um capacitor,  $C_p$  (3.1.  $R_s$  e  $R_p$  representam as dissipações relacionadas ao solvente (tolueno) e ao asfalteno condutivo, respectivamente.  $C_p$  representa o isolamento devido a asfalteno não condutivo (como dipolos). A partir desses parâmetros, a condutividade AC pôde ser calculada, e, por extrapolação, a condutividade DC foi determinada. Com esses resultados, o tamanho das partículas de asfaltenos foi calculado utilizando-se a equação de Stoke-Einstein. Alguns resultados obtidos neste trabalho são apresentados nas figuras 3.1 e 3.2.

Tjomsland et al.[65] estudaram as frações resultantes da destilação do petróleo utilizando espectroscopia de impedância e espectroscopia no infravermelho. O intervalo de frequências utilizado foi de 10<sup>3</sup> – 10<sup>10</sup> Hz e os resultados, na notação da constante dielétrica, foi analisado com a utilização do modelo de Cole-Cole. Os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo aos resultados experimentais foram posteriormente correlacionados com os resultados obtidos pela espectroscopia no infravermelho e medidas

de densidade utilizando análise multivariada. A constante dielétrica estática ( $\epsilon_S$ ) e a constante dielétrica em altas frequências ( $\epsilon_\infty$ ) apresentaram boa correlação com os espectros de absorção no infravermelho e as medidas de densidade. Por outro lado, a correlação entre os tempos de relaxação e os espectros foi ruim. Segundo os autores, isto ocorre devido à dependência do espectros de absorção em relação à concentração dos grupos funcionais, e não ao tamanho da molécula. Os autores defendem a utilização conjunta de espectroscopia de impedância e espectroscopia no infravermelho na avaliação de qualidade de óleo cru e suas frações.

Lvovich et al.[66] estudaram lubrificantes utilizando espectroscopia de impedância no intervalo de frequências entre 1mHz-10MHz. Foram estudadas amostras de lubrificantes 'frescos' e usados. A influência de outros parâmetros experimentais, tais como temperatura, área e distanciamento dos eletrodos, e a presença de um potencial DC, também foi investigada. A figura 3.3 apresenta o espectro de impedância de lubrificantes novos e usados a 120°C. Os autores dividiram o espectro em três regiões: altas frequências (10Hz-10MHz), frequências médias (100mHz-10Hz) e baixas frequências (1mHz-100mHz). Segundo os autores, a região de altas frequências está relacionada a processos de relaxação que ocorrem no *bulk* da amostra. Esta região é composta por dois semicírculos relacionados a dois processos de relaxação distintos ocorrendo em frequências de ordem de MHz e kHz. A relaxação em MHz é devida à polarização orientacional de dipolos livres oriundos de aditivos encontrados nos lubrificantes. Já a relaxação em kHz está relacionada a presença de micelas inversas, formadas por uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica. A adsorção de aditivos às superfícies dos eletrodos é o processo responsável pela região de frequências médias. O regime em baixas frequências está relacionado a difusão de espécies e transferência de cargas na interface eletrodo-amostra. A figura 3.4 apresenta o circuito equivalente utilizado no trabalho. O circuito está dividido em duas regiões: 10Hz-10MHz (*bulk*) e 1mHz-10Hz (interface). Os dois circuitos RC em paralelo representam os processos de relaxação que ocorrem no bulk da amostra. No regime interfacial, a associação entre  $R_{ADS}$  e  $CPE_{ADS}$  representa a impedância do processo de adsorção,  $R_{CT}$  representa a transferência de cargas,  $CPE_{DL}$  a dupla camada elétrica (acumulação de espécies carregadas na interface), e  $Z_{DIFF}$  é uma impedância empírica representando processos de difusão

González Prieto et al.[67] mediram a constante dielétrica e a condutividade de biodiesel metílico de soja e diesel mineral em temperaturas entre 300-350K e frequências entre 20Hz-20MHz. Observou-se que tanto a constante dielétrica quanto a condutividade das duas substâncias decrescem linearmente com a temperatura. A presença de metanol no biodiesel afeta as medidas em temperaturas próximas da ambiente, mas sua influência se torna menor com o aumento da temperatura. Nenhum processo de relaxação foi observado.

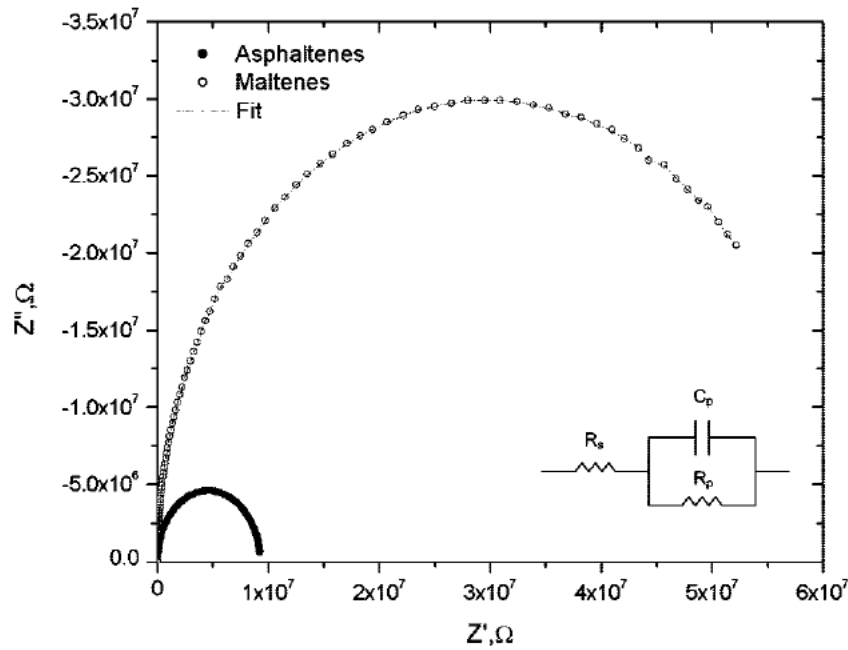


Figura 3.1: Diagrama de Argand para  $0,824 \times 10^{-3}$  kg/L asfaltenos e  $3,617 \times 10^{-3}$  kg/L maltenos em tolueno[64].

Koehler et al.[68] patentearam um dispositivo baseado em espectroscopia de impedância para a análise de combustíveis, em especial biodiesel e blendas de biodiesel e diesel mineral. Utilizando medidas de impedância e módulo elétrico os autores afirmam que seu método é capaz de quantificar a concentração de biodiesel presente na amostra, além de quantificar contaminantes como água, álcool, glicerol, catalisadores e matéria-prima não reagida. A figura 3.5 apresenta o espectro de impedância de algumas blendas utilizadas para a calibração do instrumento. Os autores ainda compararam seu método com a espectroscopia no infravermelho, um método estabelecido na análise de blendas de biodiesel/diesel, obtendo resultados satisfatórios, como ilustra a figura 3.6. A equação utilizada para a determinação da concentração de biodiesel na amostra de combustível foi

$$M' = -3,371 \times 10^7 x + 8,158 \times 10^9 \quad (3.1)$$

com  $M'$  sendo a componente real do módulo elétrico e  $x$  a porcentagem de biodiesel.



## 3.2 Aplicações de RMN e espectroscopia no infravermelho no estudo de blendas de biodiesel e diesel mineral

Knothe[69] utilizou RMN de  $^1\text{H}$  e espectroscopia no infravermelho próximo para determinar a concentração de biodiesel metílico de soja em blendas de biodiesel e diesel mineral. A quantificação foi feita a partir dos espectros de transmissão utilizando o método de análise das componentes principais e considerando os picos nas regiões  $6050 - 5850\text{cm}^{-1}$ . Os picos na região  $4600 - 4800\text{cm}^{-1}$  também podem ser utilizados. Para a determinação por RMN de  $^1\text{H}$  são considerados as áreas dos picos nas regiões 3,6-3,7ppm, pico característico dos ésteres metílicos, 0,8-3,0ppm, picos relacionados aos metilenos e ao grupo metil terminal presentes no biodiesel e no diesel mineral, e a região de 5,3-5,4ppm, relacionados aos íons de hidrogênio ligado a carbonos olefínicos no biodiesel. Primeiramente, um fator de normalização  $N$  deve ser calculado,

$$N = \frac{3}{I_{ME}} \quad (3.2)$$

sendo  $I_{ME}$  a área do pico entre 3,6-3,7ppm obtido do espectro da blenda. A concentração de biodiesel pode, então, ser calculada pela equação

$$C = 100 \times \frac{I_{CH,biodiesel}}{N \times I_{CH,blenda}} \quad (3.3)$$

sendo  $I_{CH,biodiesel}$  e  $I_{CH,blenda}$  a área dos picos referentes aos grupos  $CH$ ,  $CH_2$  e  $CH_3$  (0,8-3,0 e 5,3-5,4ppm) do biodiesel puro e da blenda, respectivamente. Os resultados obtidos foram excelentes, assim como a correlação entre as duas técnicas.

Pimentel et al.[70] utilizaram o método dos mínimos quadrados parcial e análise das componentes principais para determinar a concentração de biodiesel em diesel a partir de espectros de infravermelho. Os autores prepararam amostras contendo entre 0 e 5% de biodiesel. Também foram preparadas amostras contendo óleos precursores no intuito de determinar a contaminação do combustível por estas substâncias. Vinte e seis amostras foram utilizadas para construir uma curva de calibração, e outras treze foram usadas para teste. Foram utilizados óleos de soja, mamona e de fritura e seus respectivos ésteres, e óleo diesel adquirido em postos de combustível. O modelo desenvolvido através do método dos mínimos quadrados parcial se mostrou eficaz para identificar blendas contendo entre 0 e 5% de biodiesel. Além disso, o modelo também foi capaz de identificar a presença de óleo nas amostras e de separar amostras contendo biodiesel de matérias-primas diferentes. Já a análise das componentes principais foi capaz de distinguir entre blendas e óleo diesel puro e amostras contendo óleo.

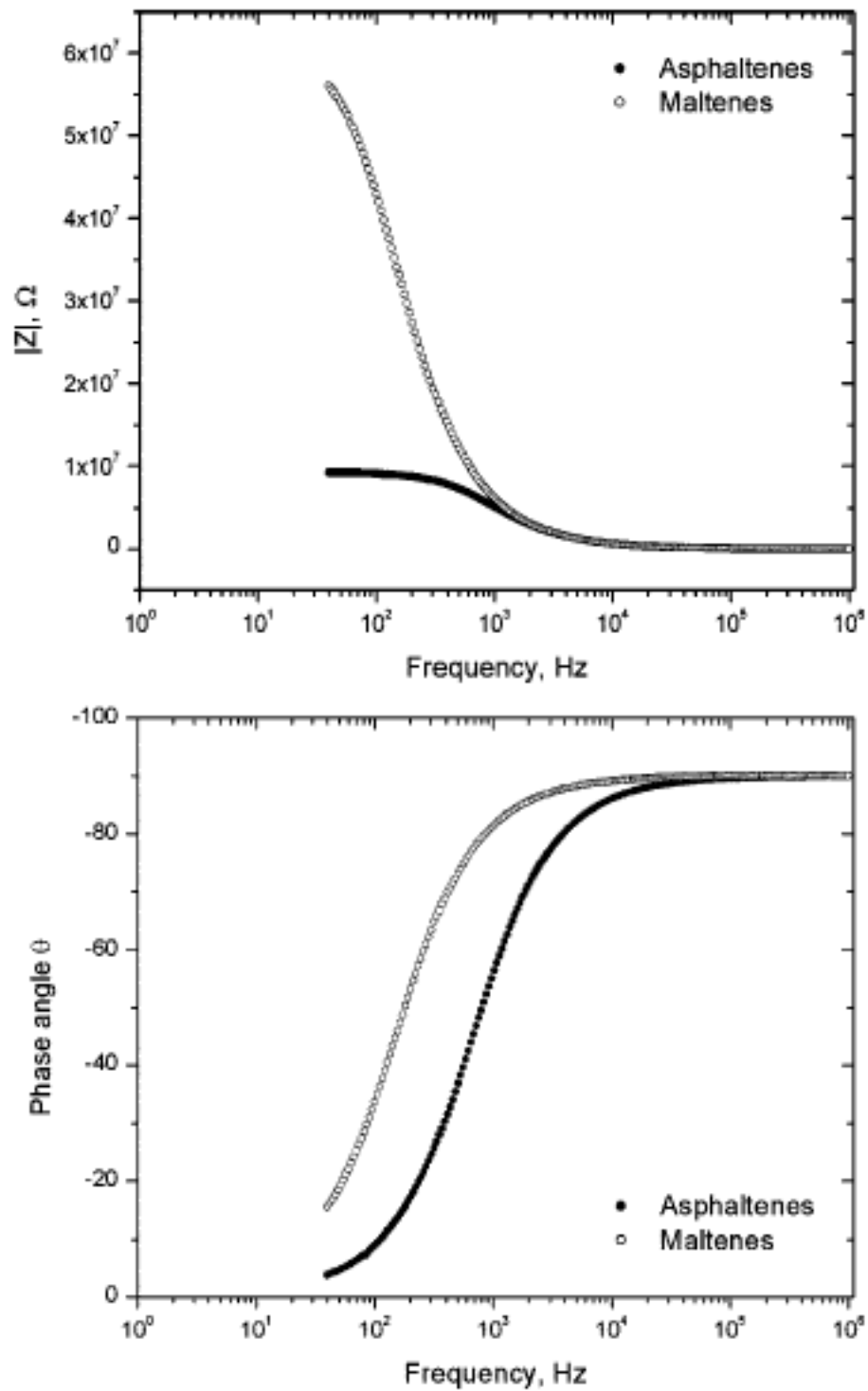


Figura 3.2: Diagrama de Bode para  $0,824 \times 10^{-3}$  kg/L asfaltenos e  $3,617 \times 10^{-3}$  kg/L maltenos em tolueno[64].

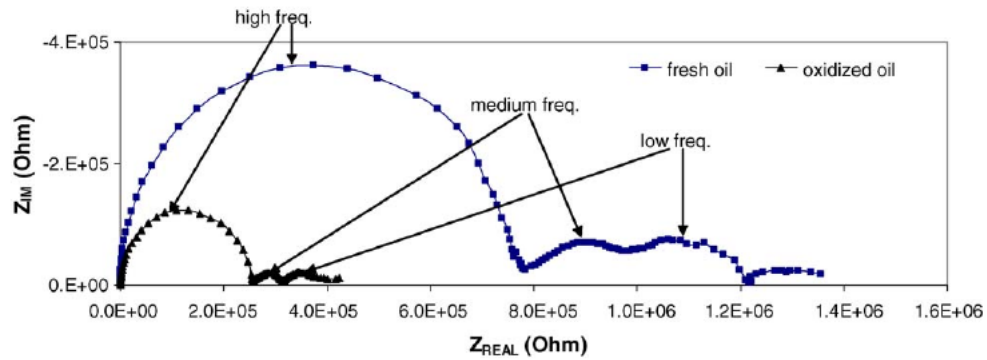


Figura 3.3: Espectro de impedância de lubrificantes frescos e oxidados a 120°C[66].

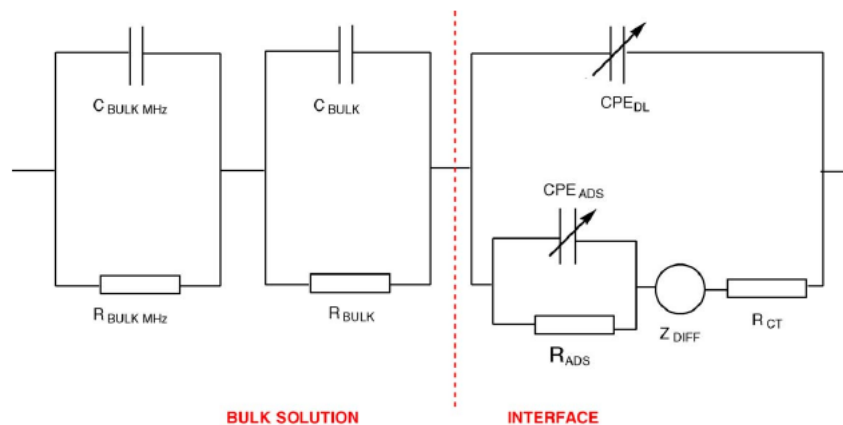


Figura 3.4: Circuito equivalente desenvolvido para análise de espectro de impedância de lubrificantes. O circuito está dividido em duas regiões: 10Hz-10MHz (bulk solution) e 1mHz-10Hz (interface). Os dois circuitos RC em paralelo representam os processos de relaxação que ocorrem no bulk da amostra. No regime interfacial, a associação entre  $R_{ADS}$  e  $CPE_{ADS}$  representa a impedância do processo de adsorção,  $R_{CT}$  representa a transferência de cargas,  $CPE_{DL}$  a dupla camada elétrica (acumulação de espécies carregadas na interface), e  $Z_{DIFF}$  é uma impedância empírica representando processos de difusão[66].

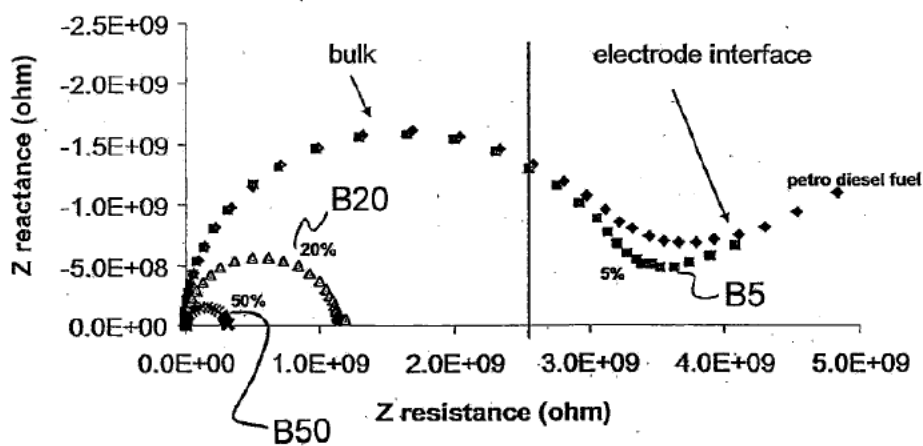


Figura 3.5: Espectro de impedância de blends de biodiesel e diesel mineral à temperatura ambiente[68].

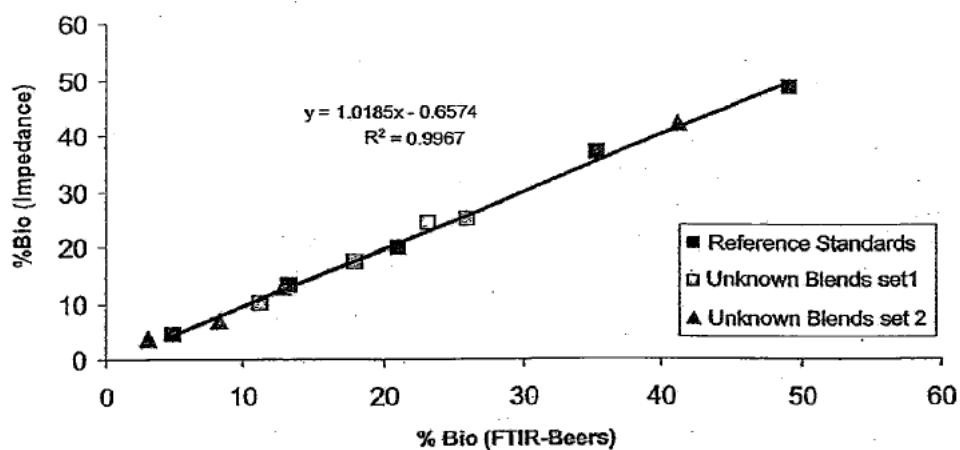


Figura 3.6: Correlação entre as concentrações de biodiesel em diesel mineral determinadas por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância[68].

Oliveira et al.[71] utilizaram medidas de absorção no infravermelho próximo (FT-NIR) e de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), em conjunto com o método dos mínimos quadrados parcial (PLS) e rede neural artificial (ANN - *artificial neural network*) para determinar a quantidade de biodiesel em blendas. Os autores utilizaram biodiesel de soja, dendê, babaçu e de óleos de fritura. Dois grupos de amostras foram preparados. O primeiro constituiu-se de blendas com porcentagens de biodiesel entre 0,5 e 90%, além de amostras de biodiesel puro. No segundo grupo, biodiesel de três fontes diferentes foram misturados ao óleo diesel em cada amostra. Os resultados mostraram que o modelo baseado em PLS e FTNIR apresentou a maior precisão para amostras do primeiro grupo. Para o grupo dois, os modelos de PLS apresentaram a mesma precisão, enquanto o modelo ANN/FTNIR se mostrou mais preciso do que o modelo ANN/FTIR-ATR.

Monteiro et al.[28] usaram RMN de  $^1\text{H}$  e o método dos mínimos quadrados parcial (PLS) e análise das componentes principais (PCA) para determinar o teor de biodiesel em blendas. Biodiesel de soja e mamona foram misturados ao diesel em proporções entre 0,5 e 30%. Seis modelos foram desenvolvidos e foram analisados através de parâmetros estatísticos e medidas de quatro amostras preparadas em laboratório. As regiões do espectro utilizadas na construção dos modelos são apresentadas na figura 3.7. Para cada modelo foram consideradas duas ou três regiões. O modelo PLS construído sobre as três regiões apresentou os melhores resultados, embora sua precisão tenha diminuído para amostras com teores de biodiesel menores que 2%.

Em outro trabalho, Monteiro et al.[72] estabeleceram relações entre as áreas dos picos presentes nas regiões 3,30-0,42 ( $I_1$ ) e 3,65-3,55ppm ( $I_2$ ) e 3,65-3,55 ( $I_2$ ) e 8,80-6,50ppm ( $I_3$ ) no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para determinar a concentração de biodiesel em blendas. As relações estabelecidas neste estudo são apresentadas na tabela 3.1. Amostras contendo entre 0.5-30% de biodiesel foram preparadas com ésteres metílicos de óleo de soja e mamona e óleo diesel de três fornecedores diferentes. Os resultados indicam que a determinação de concentração de biodiesel não é afetada pelo tipo de biodiesel ou diesel presente na amostra. Além disso, ambas as relações ( $I_1/I_2$  e  $I_2/I_3$ ) são apropriadas para estas determinações, embora as relações envolvendo as regiões  $I_1$  e  $I_2$  aparentemente sejam mais indicadas na análise de amostras com teores maiores de biodiesel.

Monteiro et al.[73] utilizaram RMN de  $^1\text{H}$  em conjunto com PLS e PCR (*principal components regression*) para determinar concentrações de biodiesel e óleo vegetal em diesel mineral. Amostras contendo diesel-biodiesel, diesel-óleo e diesel-óleo-biodiesel foram preparadas. Os métodos foram capazes de identificar satisfatoriamente as concentrações de biodiesel e óleo vegetal nas amostras, principalmente para amostras contendo teores maiores que 2% de biodiesel.

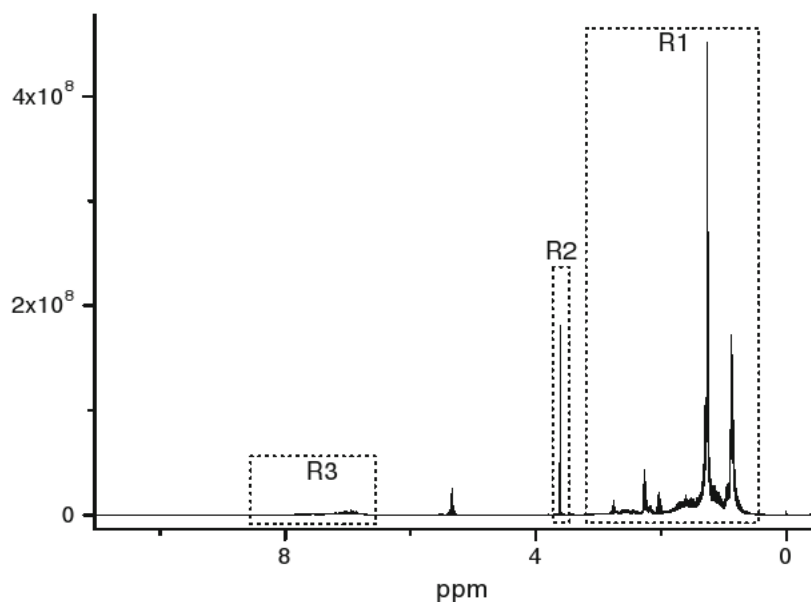


Figura 3.7: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de blenda de biodiesel e diesel mineral. R1: hidrogênios alifáticos; R2: grupo metóxi; R3: hidrogênios aromáticos[28].

Aliske et al.[74] foram capazes de determinar a concentração de biodiesel em óleo diesel utilizando espectroscopia no infravermelho. Os autores misturaram éter etílico de soja em diesel mineral em proporções entre 0 e 100%. Para a determinação, foi considerado o pico de absorção da carbonila, na região, de  $1700$  a  $1800\text{cm}^{-1}$ , presente apenas no espectro do biodiesel. Os autores encontraram duas relações para o cálculo da concentração

$$A = 0,373 \times (\%Vol)^{0,889} \quad (3.4)$$

na qual  $A$  é a área do pico. E

$$H = 0,0199 \times (\%Vol)^{0,841} \quad (3.5)$$

sendo  $H$  a altura do pico.

Tabela 3.1: Relações para determinação da concentração de biodiesel em diesel mineral a partir do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ [72].  $I_1$ : área do espectro na região 3,30-0,42ppm;  $I_2$ : área do espectro na região 3,65-3,55ppm;  $I_3$ : área do espectro na região 8,80-6,50ppm.

Curva	Regressão linear	R
$\log I_1/I_2$ vs $\log C$		
1. Curva de calibração	$\log I_1/2 = 0,92116 - 1,21684 \log C$	-0,99572
2. Biodiesel de mamona em diesel 1	$\log I_1/2 = 0,91984 - 1,21597 \log C$	-0,98627
3. Biodiesel de mamona em diesel 2	$\log I_1/2 = 0,94265 - 1,17223 \log C$	-0,99771
4. Biodiesel de mamona em diesel 3	$\log I_1/2 = 0,90242 - 1,2517 \log C$	-0,99423
5. Biodiesel de mamona em diesel - valores médios	$\log I_1/2 = 0,92167 - 1,21326 \log C$	-0,99575
6. Biodiesel de soja em diesel 1	$\log I_1/2 = 0,91397 - 1,23452 \log C$	-0,99266
7. Biodiesel de soja em diesel 2	$\log I_1/2 = 0,94213 - 1,2001 \log C$	-0,99628
8. Biodiesel de soja em diesel 3	$\log I_1/2 = 0,90598 - 1,22656 \log C$	-0,99348
9. Biodiesel de soja em diesel - valores médios	$\log I_1/2 = 0,9207 - 1,22039 \log C$	-0,9946
$\log I_3/I_2$ vs. $\log C$		
1. Curva de calibração	$\log I_3/2 = -1,40567 - 1,548115 \log C$	-0,99806
2. Biodiesel de mamona em diesel 1	$\log I_3/2 = -1,50016 - 1,61056 \log C$	-0,98086
3. Biodiesel de mamona em diesel 2	$\log I_3/2 = -1,28032 - 1,48218 \log C$	-0,99606
4. Biodiesel de mamona em diesel 3	$\log I_3/2 = -1,57631 - 1,64705 \log C$	-0,99818
5. Biodiesel de mamona em diesel - valores médios	$\log I_3/2 = -1,4523 - 1,57995 \log C$	-0,99651
6. Biodiesel de soja em diesel 1	$\log I_3/2 = -1,4022 - 1,55024 \log C$	-0,99476
7. Biodiesel de soja em diesel 2	$\log I_3/2 = -1,21519 - 1,45291 \log C$	-0,99791
8. Biodiesel de soja em diesel 3	$\log I_3/2 = -1,45999 - 1,54637 \log C$	-0,9969
9. Biodiesel de soja em diesel - valores médios	$\log I_3/2 = -1,35911 - 1,51638 \log C$	-0,99753

# Capítulo 4

## Procedimentos experimentais

### 4.1 Amostras

O biodiesel utilizado no presente estudo foi preparado por transesterificação de óleo de soja refinado com metanol, na Unicentro (Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava-PR). Hidróxido de sódio foi usado como catalisador. A reação se deu a 60°Ce 30 minutos.

O diesel mineral foi adquirido em um posto certificado pelo Laboratório de Análises Químicas-UEM, na cidade de Maringá.

Blendas contendo entre 0 e 100% de biodiesel, com incrementos de 10%, foram preparadas em nosso laboratório no DFI-UEM. Foram preparados 20 ml de cada amostra misturando-se as quantidades apropriadas de diesel e biodiesel. As amostras foram agitadas por ultrassom por uma hora para assegurar a homogeneidade das mesmas.

### 4.2 Espectroscopia de impedância

Os espectros de impedância foram obtidos à temperatura ambiente no intervalo de frequências de 20Hz-2MHz utilizando uma ponte RLC modelo Agilent E4980a. Uma célula cilíndrica de aço inox foi utilizada na realização destas medidas. A figura 4.1 esquematiza esta célula. Separadores de vidro comum foram utilizados entre os eletrodos. A célula foi contruída no DFI-UEM. As medidas foram realizadas em nosso laboratório. O software ZView foi utilizado na análise dos resultados.

### 4.3 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos na região de 4000-400 $cm^{-1}$  em um espectrofotômetro FTIR Bomem MB 100 com resolução de 4  $cm^{-1}$ . Placas de NaCl foram usadas como porta amostras. As medidas foram realizadas no DQI-UEM.



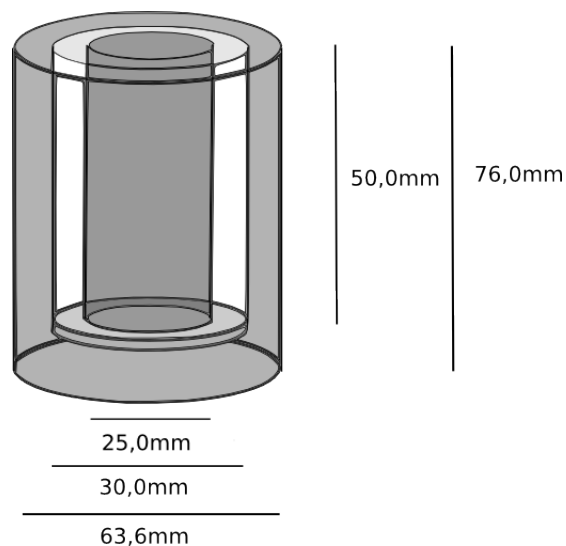


Figura 4.1: Célula de medida de espectroscopia de impedância.

#### 4.4 Ressonância magnética nuclear

As análises por RMN de  $^1H$  foram realizadas no espectrômetro Varian modelo Oxford 300 operando em 300 MHz e à temperatura ambiente. O solvente utilizado foi  $CDCl_3$ . As medidas foram feitas no DQI-UEM.

# Capítulo 5

## Resultados e discussões

A figura 5.1 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do biodiesel utilizado neste trabalho.

Os picos presentes na região 1 (0,8-1,0 ppm) estão relacionados ao grupo metil terminal das cadeias carbônicas. O dubleto na região 2 (1,2-1,4 ppm) está relacionado aos metilenos da cadeia carbônica. O tripleto na região 3 (1,5-1,7 ppm) está relacionado aos  $\beta$ -metilenos adjacentes à carbonila. Os picos na região 4 (1,9-2,2 ppm) estão relacionados aos  $\alpha$ -metilenos adjacentes a uma dupla ligação. O tripleto na região 5 (2,2-2,4 ppm) está relacionado aos  $\alpha$ -metilenos adjacentes ao grupo éster. O tripleto na região 6 (2,7-2,9 ppm) está relacionado aos  $\alpha$ -metilenos adjacentes a duas duplas ligações. O singlete 7 (3,6-3,7 ppm) é o pico característico dos ésteres metílicos, e está relacionado aos hidrogênios do grupo metil do éster. O conjunto de picos na região 8 (4,1-4,4 ppm) são característicos dos gliceróis e estão relacionados aos hidrogênios ligados aos carbonos nas extremidades da molécula de glicerol (H-1 e H3; ver figura 5.2). A presença destes picos é um indicativo de uma transesterificação incompleta. Na região 9 (5,3-5,4 ppm) estão os picos referentes aos prótons olefínicos, e adjacente a eles ( 5,25 ppm) os picos relacionados ao grupo metino do glicerol (H-2; ver figura 5.2). A atribuição dos picos presentes no espectro está sumarizada na tabela 5.1. O grau de transesterificação foi calculado empregando-se as metodologias propostas por Gelbard et al.[34], considerando os picos 5 e 7, e por Knothe[35], considerando os picos 7 e 8, descritas na seção 3.2. Segundo a primeira metodologia, 70% do óleo foi transesterificado, já pelo segundo método, 75% do óleo foi convertido em éster.

A figura 5.3 apresenta o espectro de transmissão no infravermelho do biodiesel utilizado neste trabalho. A atribuição dos picos presentes no espectro está sumarizada na tabela 5.2. Os picos presentes nas regiões 1 (1075-1111  $cm^{-1}$ ) e 3 (1370-1400  $cm^{-1}$ ) são característicos de óleos vegetais, enquanto os picos nas regiões 2 (1188-1200  $cm^{-1}$ ) e 4 (1425-1447  $cm^{-1}$ ) estão relacionados ao éster metílico. Já o pico 5 (1700-1800  $cm^{-1}$ ) e os picos na região 6 (2800-3000  $cm^{-1}$ ) aparecem em espectros de ambas as

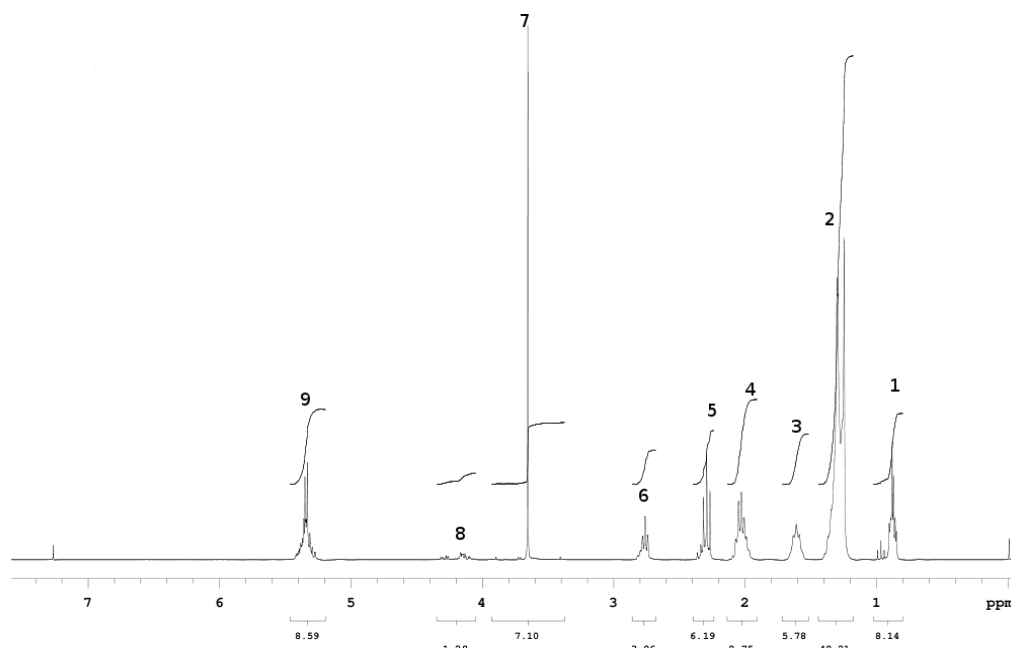


Figura 5.1: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do biodiesel metílico de soja.

substâncias.

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do óleo diesel utilizado neste trabalho é apresentado na figura 5.4. Os picos na região 1 (0,8-3,0 ppm) estão relacionados aos hidrogênios ligados a carbonos alifáticos, e a região 4 (7-8 ppm) aos carbonos aromáticos. A região 2 apresenta o pico característico de ésteres metílicos, e a região 3, a contribuição de prótons olefínicos do biodiesel, portanto, o diesel mineral, adquirido em um posto, já continha uma quantidade de biodiesel. Este combustível é uma blenda comercial, provavelmente, B2 ou B5.

O espectro de transmissão no infravermelho do óleo diesel é exibido na figura 5.5. Os picos 1 ( $1188-1200\text{ cm}^{-1}$ ) e 3 ( $1700-1800\text{ cm}^{-1}$ ) são característicos de ésteres alquílicos,

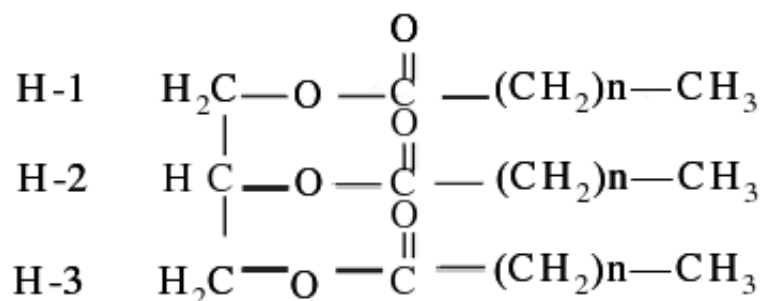


Figura 5.2: Molécula de triacilglicerol. H-1 e H-3 denotam os hidrogênios ligados aos carbonos nas extremidades da molécula de glicerol, e H-2, o átomo de hidrogênio ligado ao carbono central da molécula de glicerol.

Tabela 5.1: Atribuição aos picos do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de biodiesel metílico de soja. Em negrito, os átomos de hidrogênio responsáveis pelas ressonâncias.

Região	$\delta$ (ppm)	Prótons	Grupo funcional
1	0,8-1,0	<b>CH<sub>3</sub></b> -	Metil terminal
2	1,2-1,4	-( <b>CH<sub>2</sub></b> ) <sub>n</sub> -	Metilenos cadeia carbônica
3	1,5-1,7	- <b>CH<sub>2</sub></b> CH <sub>2</sub> COOH	$\beta$ -metilenos adjacentes à carbonila
4	1,9-2,2	=CH- <b>CH<sub>2</sub></b> -	$\alpha$ -metilenos adjacentes a uma dupla ligação
5	2,2-2,4	- <b>CH<sub>2</sub></b> COOR	$\alpha$ -metilenos adjacentes ao éster
6	2,7-2,9	=CH- <b>CH<sub>2</sub></b> -CH=	$\alpha$ -metilenos adjacentes a duas duplas ligações
7	3,6-3,7	-COO <b>CH<sub>3</sub></b>	Grupo metil do éster
8	4,1-4,4	- <b>CH<sub>2</sub></b> OCOR	Grupo metilênico (H-1 e H-3)†de gliceróis
9	5,255	- <b>CH</b> OCOR	Grupo metino (H-3)†de gliceróis
9	5,3-5,4	- <b>CH=CH</b>	Prótons olefínicos

†Ver figura 5.2.

Tabela 5.2: Atribuição aos picos do espectro de transmissão no infravermelho de biodiesel metílico de soja.

Região	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo de vibração
1	1075-1111	Estiramento axial assimétrico de grupos O-CH <sub>2</sub> -C
2	1188-1200	Estiramento de grupos O-CH <sub>3</sub>
3	1370-1400	Grupos O-CH <sub>2</sub> presentes em tri-, di- e monoacilgliceróis e glicerol
4	1425-1447	Dobramento assimétrico de grupos CH <sub>3</sub>
5	1700-1800	Estiramento de grupos C=O
6	2800-3000	Estiramento simétrico de grupos CH <sub>2</sub> e estiramento assimétrico de grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>

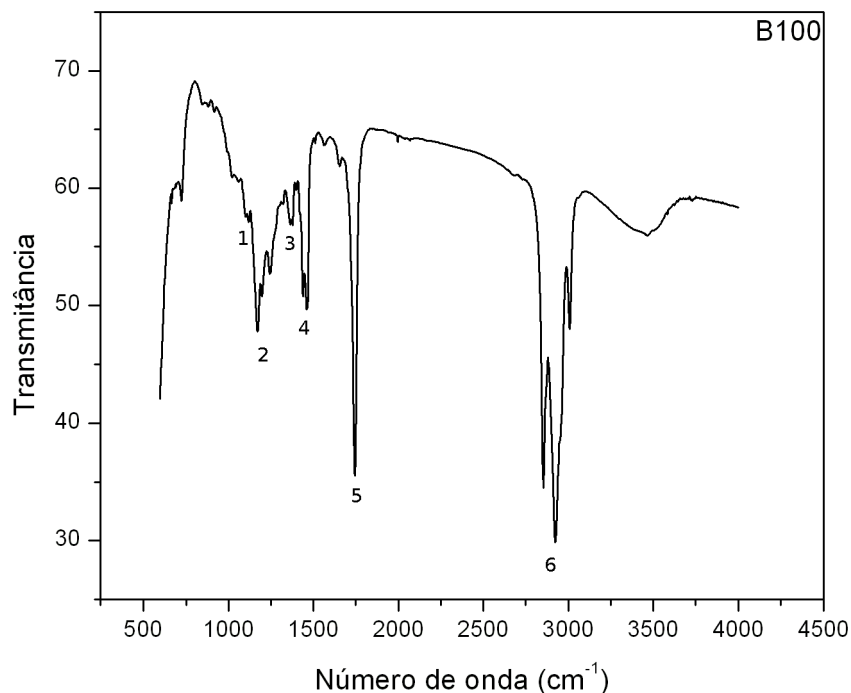


Figura 5.3: Espectro de transmissão no infravermelho de biodiesel metílico de soja.

e suas interpretações estão dadas na tabela 5.2. Os picos na região 2 ( $1340-1665\text{ cm}^{-1}$ ), estão relacionados com os compostos aromáticos presentes no diesel mineral. Já os picos da região 4 ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ) estão relacionados com os estiramento de grupos alifáticos presentes tanto no diesel mineral quanto no biodiesel.

A figura 5.6 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da blenda composta por 50% de diesel mineral e 50% de biodiesel (B50) preparada durante a realização deste estudo. Os picos nas regiões 1-6 (0,8-3,0 ppm) são resultado da sobreposição dos picos do biodiesel (veja a tabela 5.1 para atribuições) e os picos relacionados aos compostos alifáticos do diesel mineral. O singlete 7 é característico dos ésteres metílicos, e o conjunto de picos na região 8 é característico dos gliceróis. Na região 9 estão os picos referentes aos hidrogênios olefínicos do biodiesel, e na região 10, os picos relacionados aos compostos aromáticos do óleo diesel. Os espectros de outras blends diesel/biodiesel são apresentados nas figuras 5.7-5.10. A partir dos espectros de ressonância foi possível determinar a quantidade de biodiesel presente nas amostras. Para isso, o método proposto por Monteiro et al.[72], descrito na seção 3.2, foi utilizado, considerando as relações 1-9, entre  $I_1$  e  $I_2$ , presentes na tabela 3.1. Os valores das integrais  $I_1$  e  $I_2$  estão listados na tabela 5.3. A tabela 5.4 apresenta os valores obtidos para a concentração de biodiesel nas amostras.

A figura 5.11 apresenta o espectro de transmissão no infravermelho da mistura

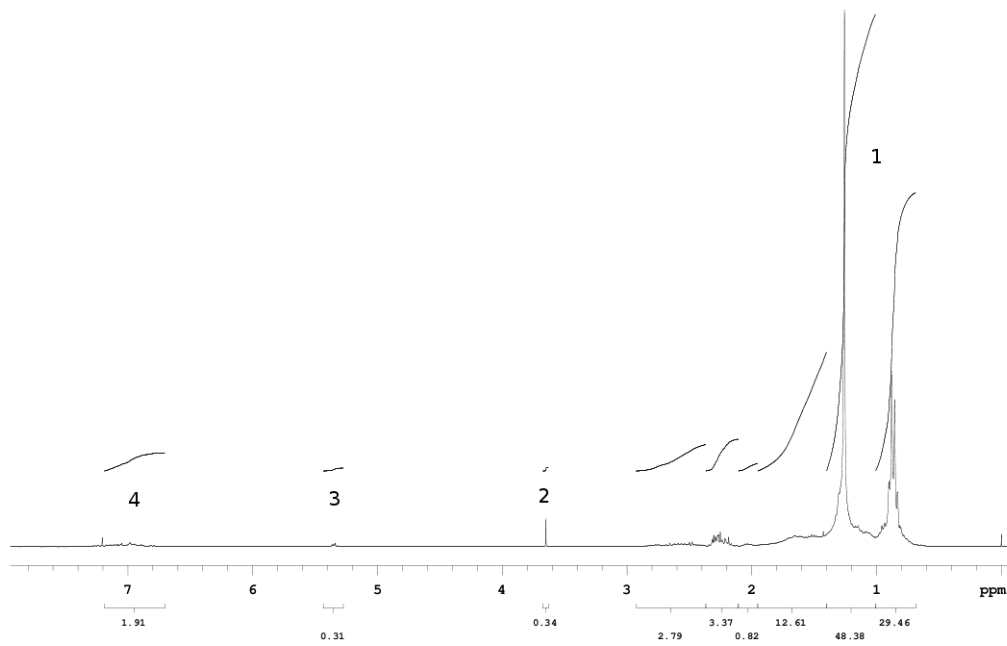
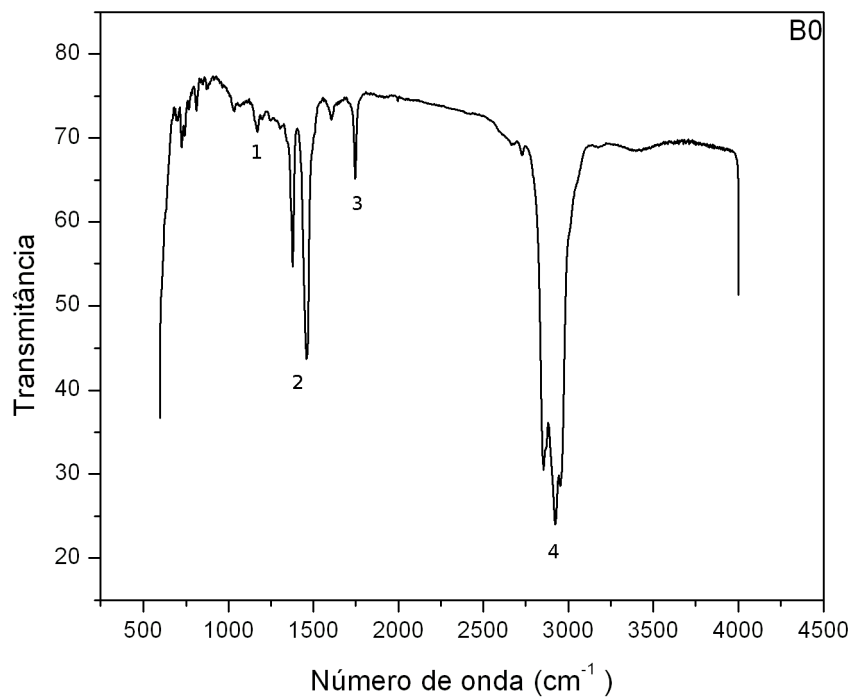
Figura 5.4: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de diesel mineral.

Figura 5.5: Espectro de transmissão no infravermelho de diesel mineral.

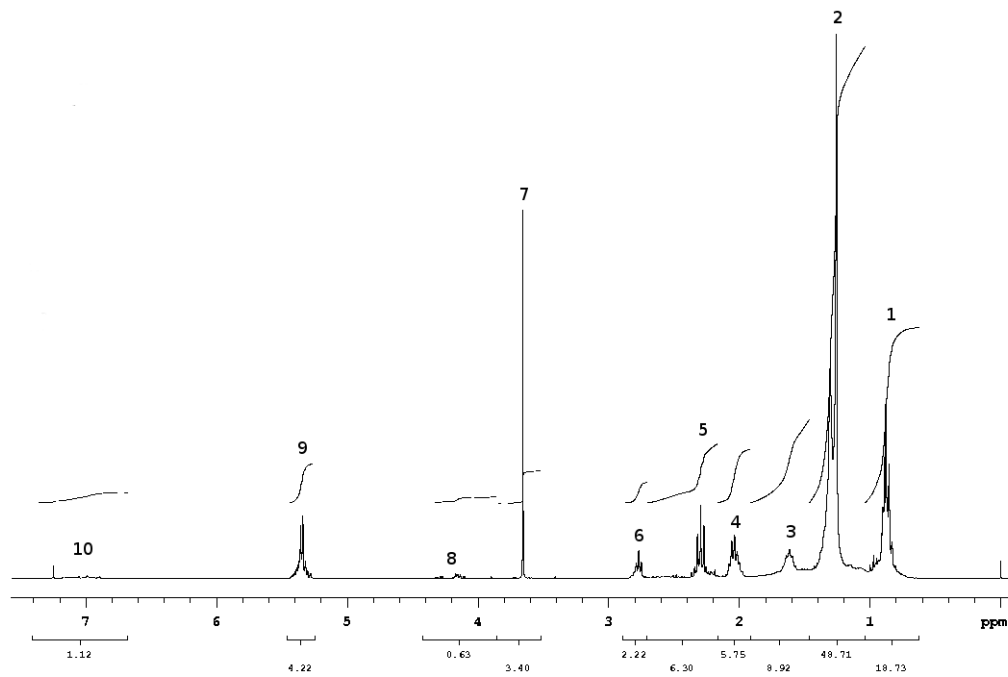


Figura 5.6: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de mistura composta por 50% de biodiesel e 50% de diesel mineral.

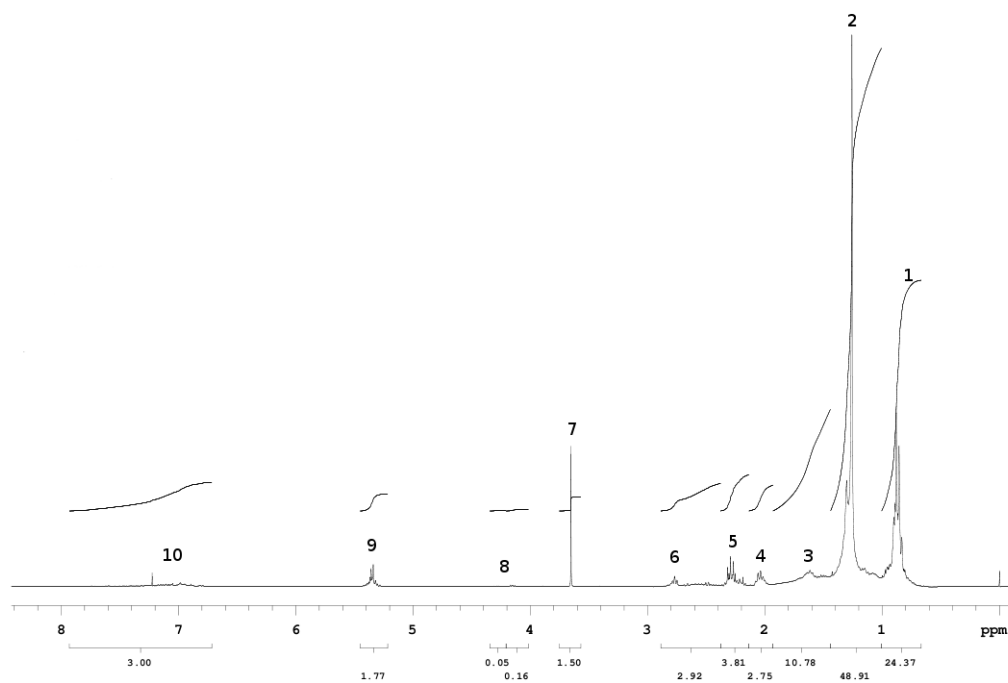


Figura 5.7: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de mistura composta por 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral.

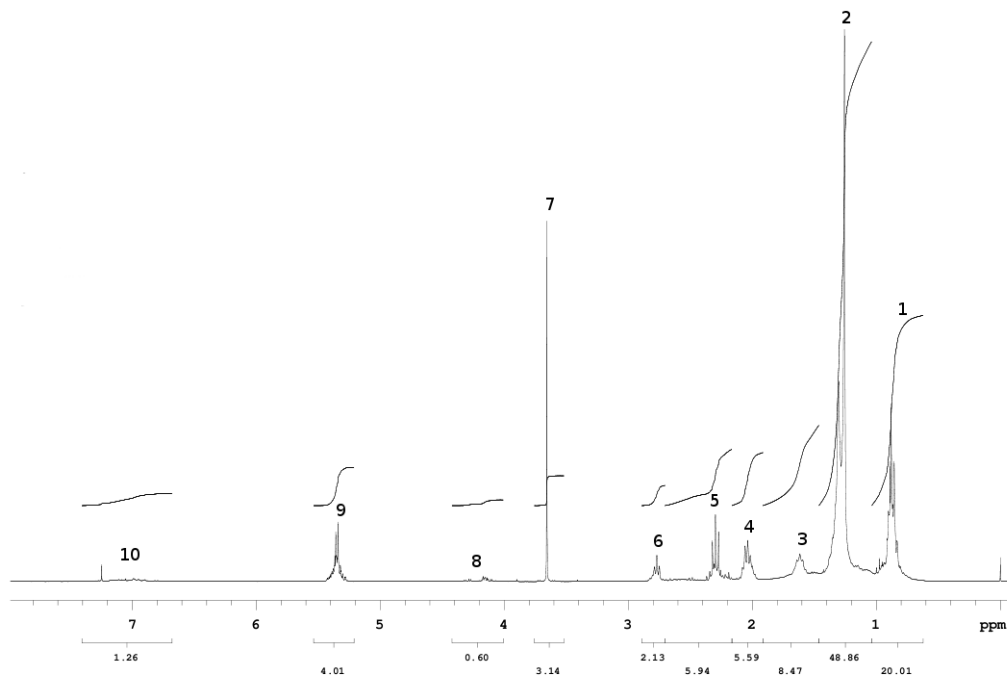


Figura 5.8: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de mistura composta por 40% de biodiesel e 60% de diesel mineral.

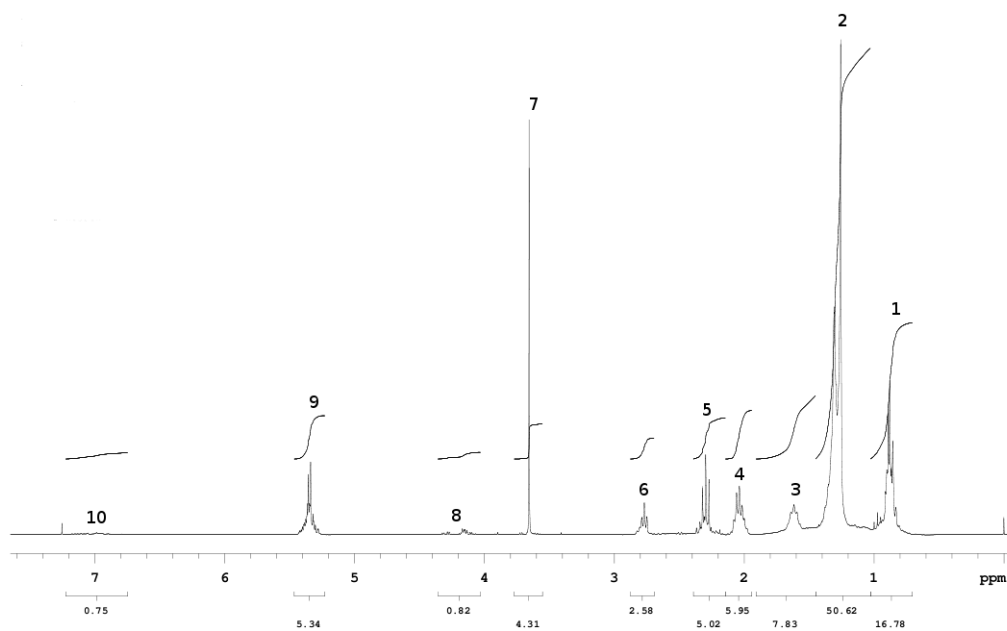


Figura 5.9: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de mistura composta por 60% de biodiesel e 40% de diesel mineral.



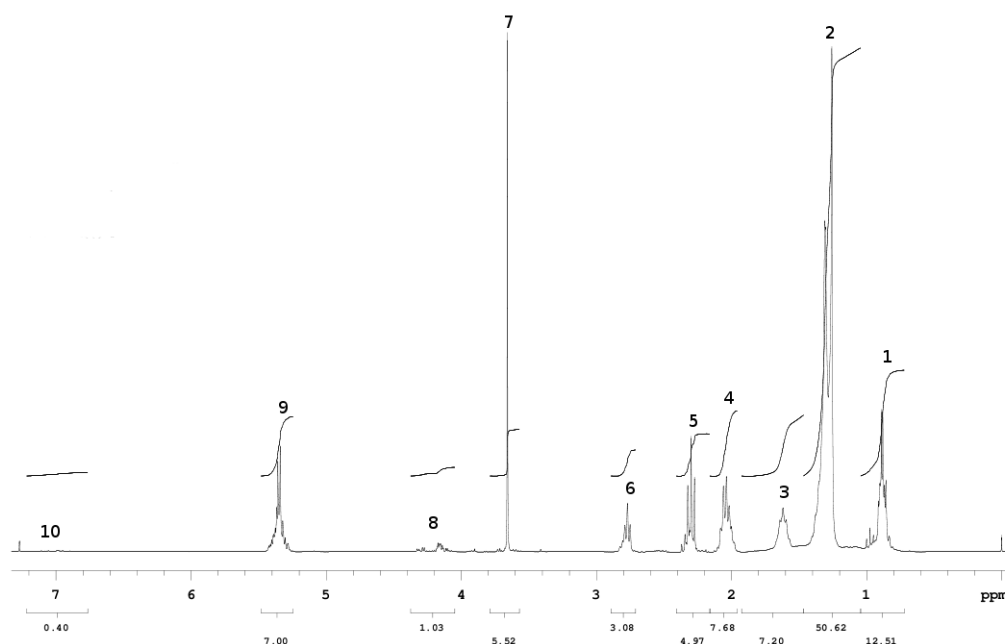


Figura 5.10: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de mistura composta por 80% de biodiesel e 20% de diesel mineral.

composta por 50% de diesel mineral e 50% de biodiesel (B50), preparada durante a realização deste trabalho. O pico na região 1 é devido ao óleo vegetal, e os picos na região 2 são característicos de ésteres alquílicos. Os picos na regiões 3, 4 e 5, são sobreposições dos picos do biodiesel e do diesel mineral. As figuras 5.12-5.15 apresentam os espectros de FTIR de outras blendas preparadas na realização deste estudo. O método proposto por Aliske et al.[74], descrito na seção 3.2, foi utilizado na determinação da concentração de biodiesel nas amostras a partir dos espectros de FTIR. No entanto, a deriva da linha de base dos espectros impossibilitou a aplicação precisa do método, resultando em valores muito diferentes daqueles esperados e dos obtidos por meio da utilização dos espectros de ressonância magnética nuclear. Em função destes desvios, esses resultados não foram utilizados neste trabalho.

Todas as relações utilizadas na determinação das concentrações de biodiesel apresentaram resultados bastante próximos. No entanto, os valores obtidos são, na maioria dos casos, diferentes daqueles esperados teoricamente. Este fato é explicado pela transesterificação incompleta do óleo de soja, ou seja, as amostras não contém apenas éster metílico e diesel mineral, mas também triacilgliceróis não reagidos. Também deve-se atentar ao fato de que o B0 é, de fato, B5. De modo geral, considerando os teores de éster metílico presentes no diesel e no biodiesel utilizado na preparação das amostras, os valores apresentados na tabela 5.4 estão dentro do esperado.

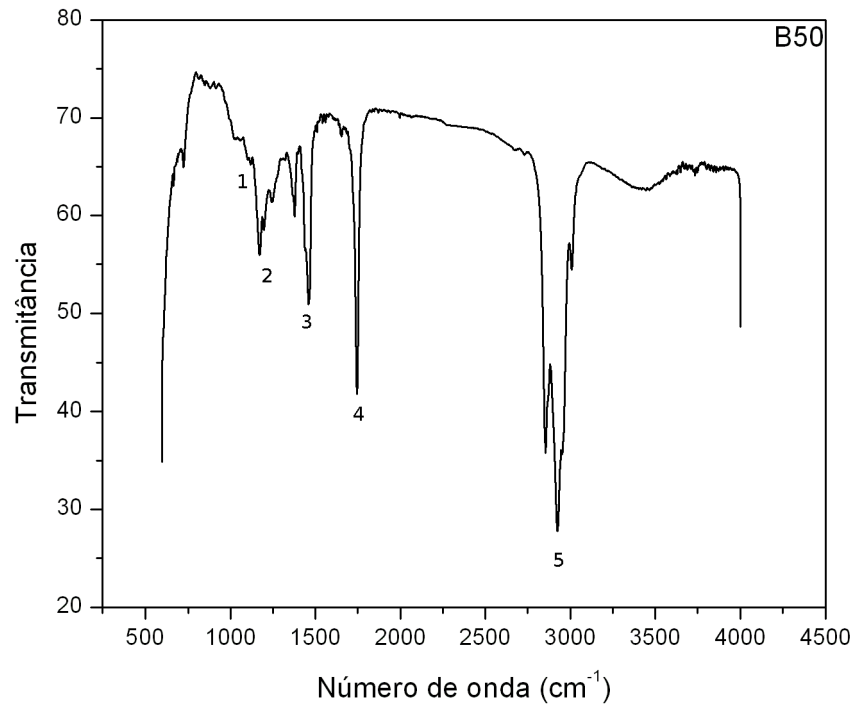


Figura 5.11: Espectro FTIR da mistura composta por 50% de biodiesel e 50% de diesel mineral.

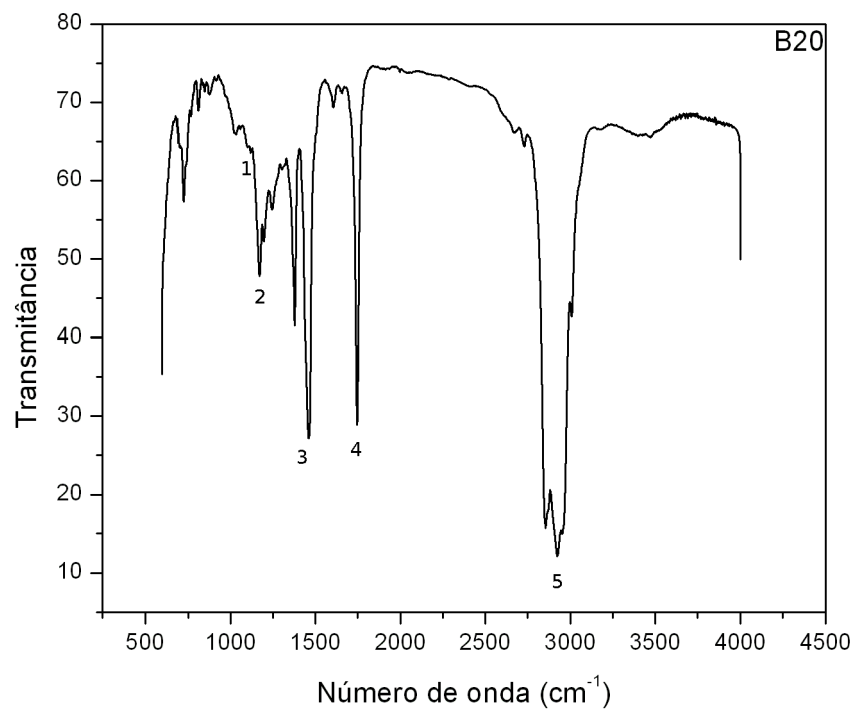


Figura 5.12: Espectro FTIR da mistura composta por 20% de biodiesel e 80% de diesel mineral.

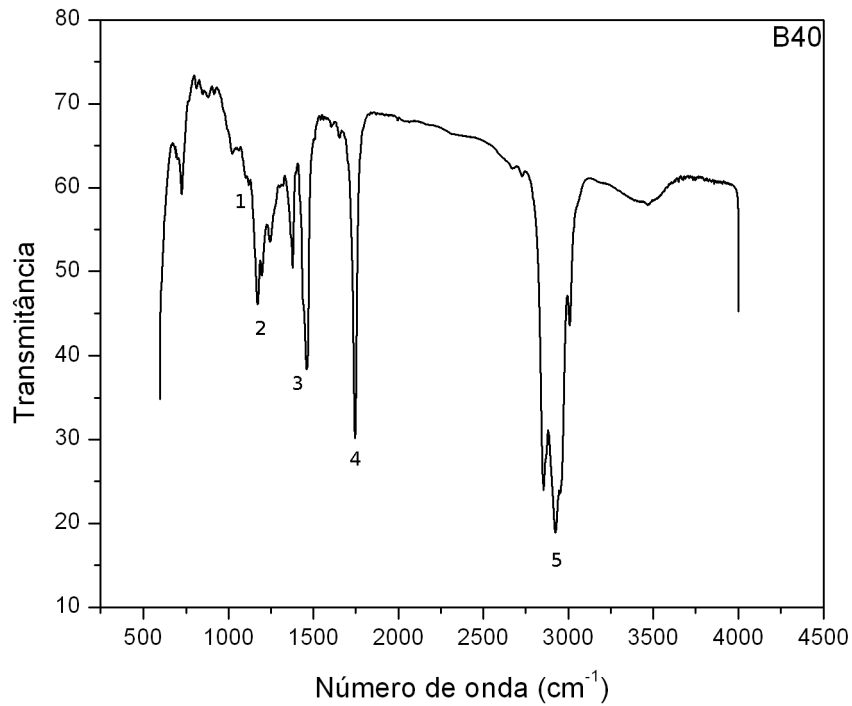


Figura 5.13: Espectro FTIR da mistura composta por 40% de biodiesel e 60% de diesel mineral.

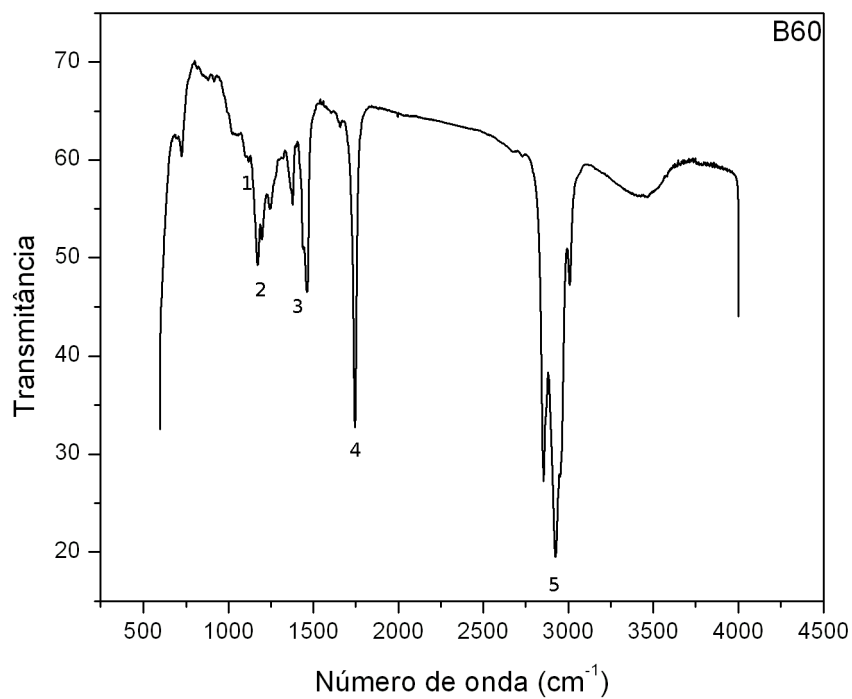


Figura 5.14: Espectro FTIR da mistura composta por 60% de biodiesel e 40% de diesel mineral.

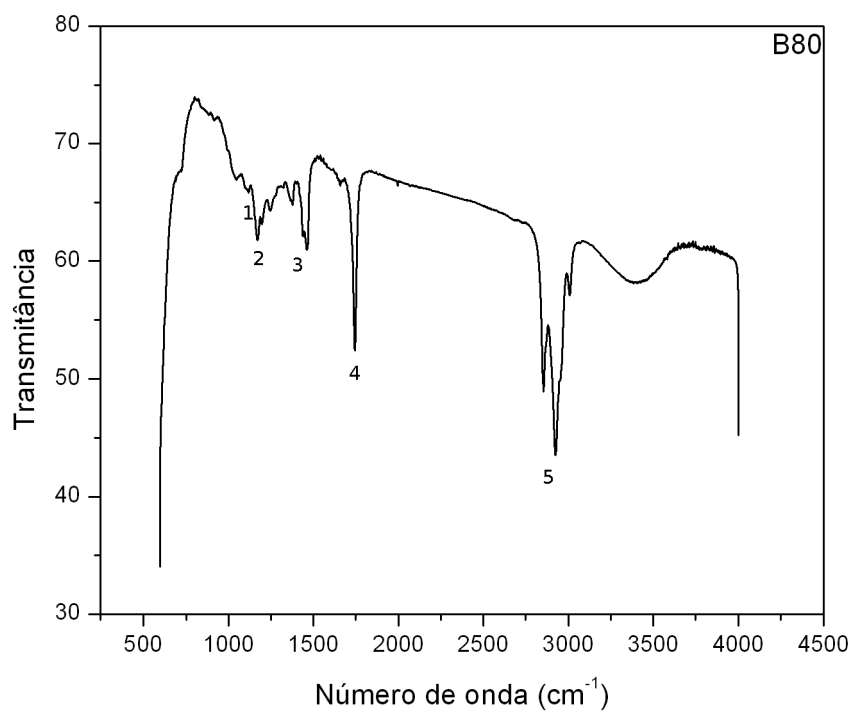


Figura 5.15: Espectro FTIR da mistura composta por 80% de biodiesel e 20% de diesel mineral.

Tabela 5.3: Integrais de determinadas regiões dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ .

Amostras	$I_1$ (0,42-3,30 ppm)	$I_2$ (3,55-3,65 ppm)
B0	99,65	0,35
B10	98,82	1,05
B20	98,38	1,41
B30	97,83	1,86
B40	96,12	3,31
B50	95,86	3,54
B60	95,24	3,99
B70	94,37	4,72
B80	93,38	5,65
B90	92,5	6,36
B100	83,03	7,1

Tabela 5.4: Concentração de biodiesel nas amostras.

Relação†	Concentração de biodiesel (% vol)									
	B0	B10	B20	B30	B40	B50	B60	B70	B80	B90
1	5	14	19	21	36	38	48	54	60	66
2	5	14	19	21	36	38	47	53	60	66
3	5	14	19	21	36	39	48	54	61	68
4	6	14	19	22	36	38	47	53	59	65
5	5	14	19	21	36	38	48	53	60	66
6	6	14	19	22	36	38	47	53	59	66
7	5	14	19	22	37	40	49	55	62	69
8	5	14	19	21	35	38	46	52	58	65
9	6	14	19	21	36	39	48	54	60	66

†Ver tabela 3.1

As figuras 5.16-5.18 apresentam os diagramas de Argand de todas as amostras na faixa de frequências de 20 Hz a 2 MHz e amplitude de sinal igual a 1 V. A variação da impedância com a frequência é apresentada nas figuras 5.19-5.21, e as figuras 5.22-5.24 exibem a variação do ângulo de fase com a frequência.

Os diagramas de Argand apresentam um comportamento similar para todas as amostras. Observa-se que o raio da curva aumenta com a diminuição da concentração de biodiesel na amostra, o que pode ser melhor observado na figura 5.25. O mesmo comportamento foi observado por Koehler et al.[68]. Claramente, a técnica foi capaz de distinguir amostras com concentrações diferentes de biodiesel.

O módulo da impedância e o ângulo de fase também apresentam comportamentos similares para todas as amostras. Observa-se que as amostras se comportam como um resistor ( $\theta = 0^\circ$ ) para frequências inferiores a  $10^2$  Hz e passam a se comportar como um capacitor ( $\theta = -90^\circ$ ) em frequências maiores que  $10^4$  Hz. Analisando os resultados apresentados na figura 5.26 é possível notar que o módulo da impedância tende a aumentar com a diminuição da concentração de biodiesel na amostra, e assume valores próximos para todas as amostras a partir de frequências da ordem de  $10^3$  Hz. Já o ângulo de fase apresenta variações apreciáveis em frequências menores que  $10^4$  Hz, conforme a figura 5.27.

Os resultados obtidos foram analisados empregando-se o circuito equivalente exibido na figura 5.28, composto por dois circuitos RC em paralelo associados em série. A impedância desse circuito é dada pela equação 5.1. Este modelo indica que existem dois processos de relaxação do tipo Debye, com tempos de relaxação  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , ocorrendo nas amostras. Cada um desses processos de relaxação, podem ser atribuídos a orientação das moléculas de éster metílico e a orientação das moléculas de gliceróis. Entretanto, outros estudos precisam ser realizados para comprovar esta hipótese. Os valores obtidos para R1, C1, R2, C2 estão listados na tabela 5.5, e os tempos de relaxação na tabela 5.6.

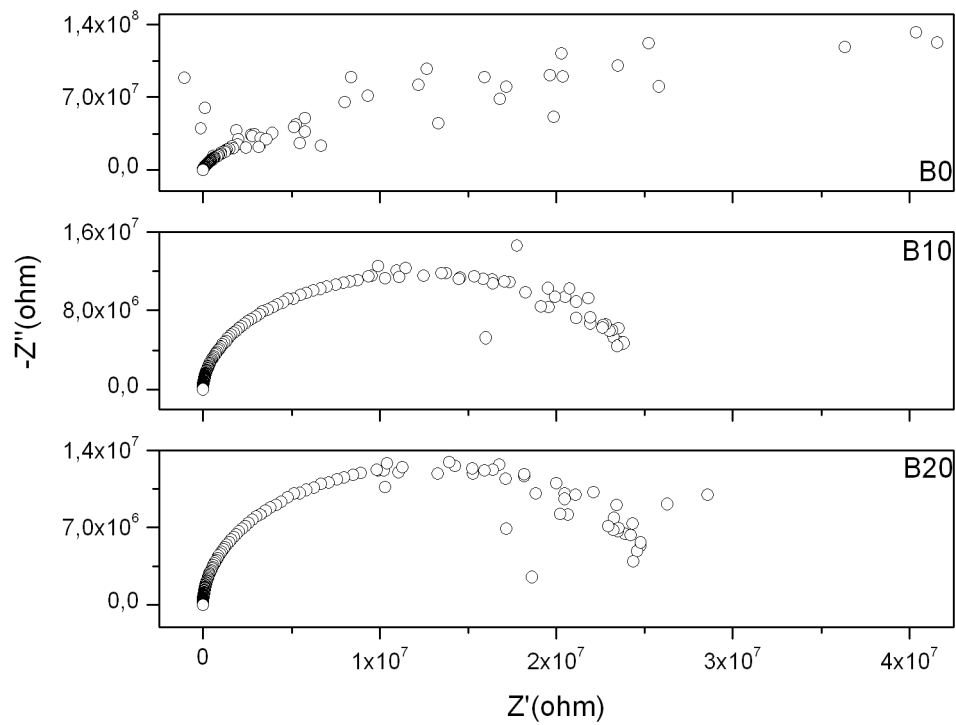


Figura 5.16: Diagrama de Argand das amostras B0, B10 e B20.

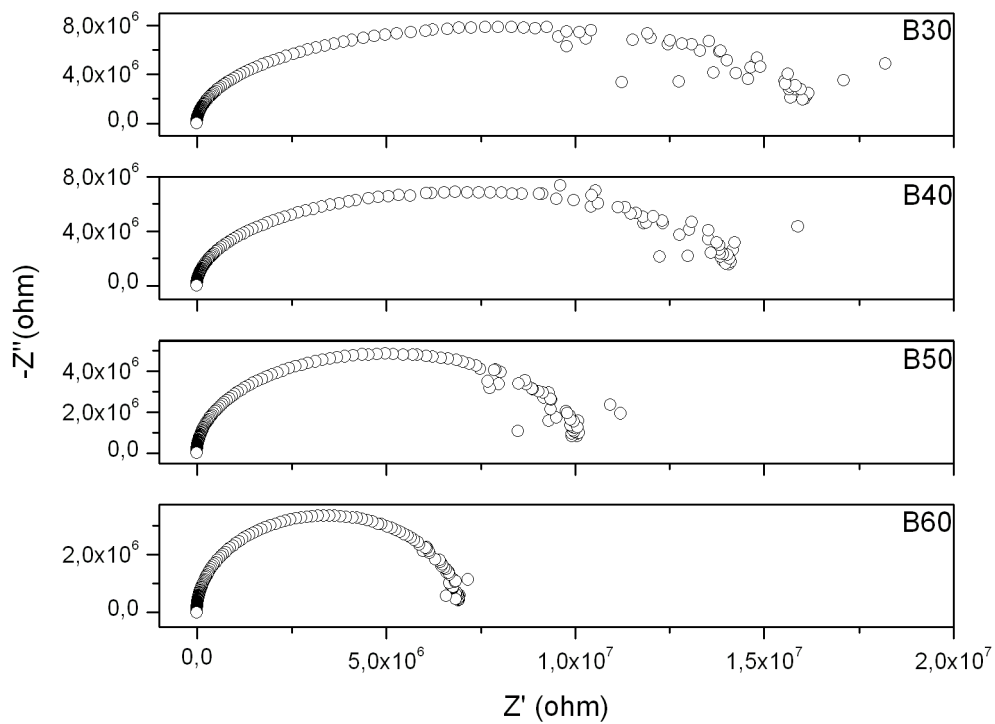


Figura 5.17: Diagrama de Argand das amostras B30, B40, B50 e B60.

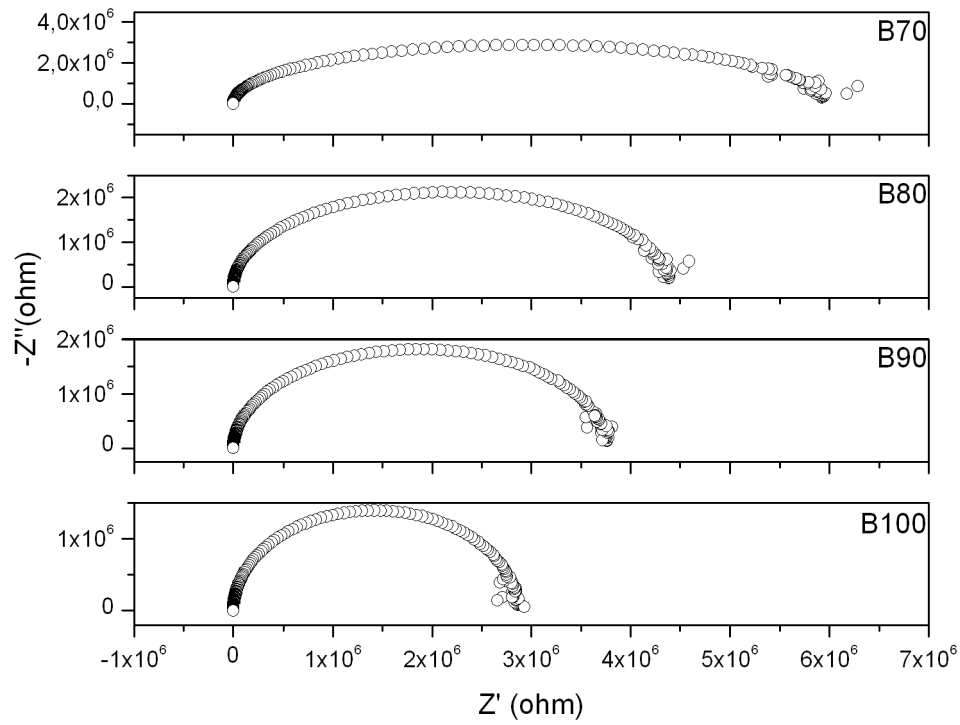


Figura 5.18: Diagrama de Argand das amostras B70, B80, B90 e B100.

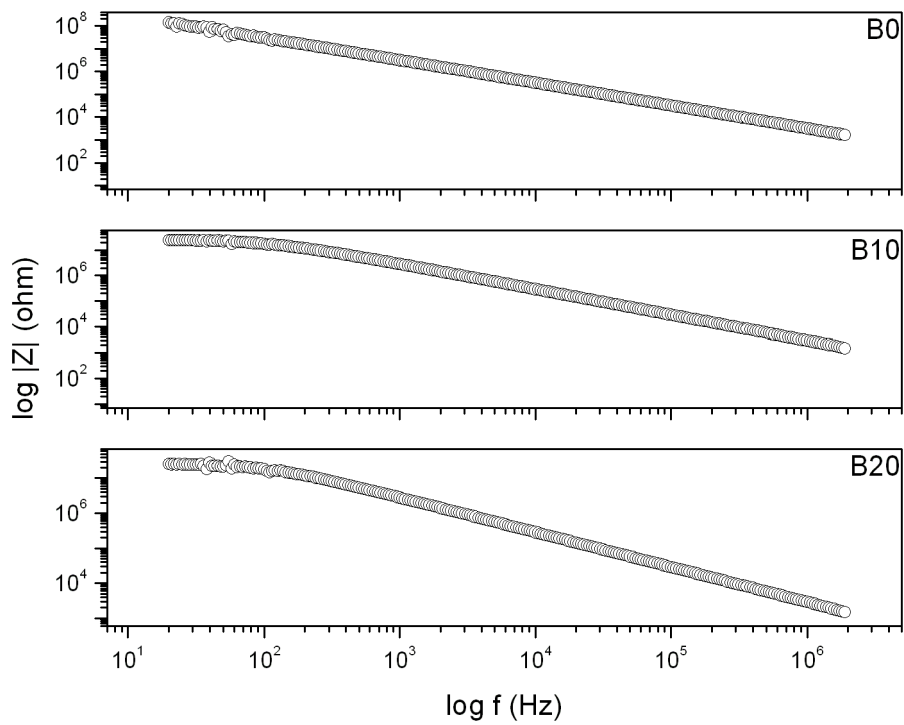


Figura 5.19: Módulo da impedância em função da frequência. Amostras B0, B10 e B20.

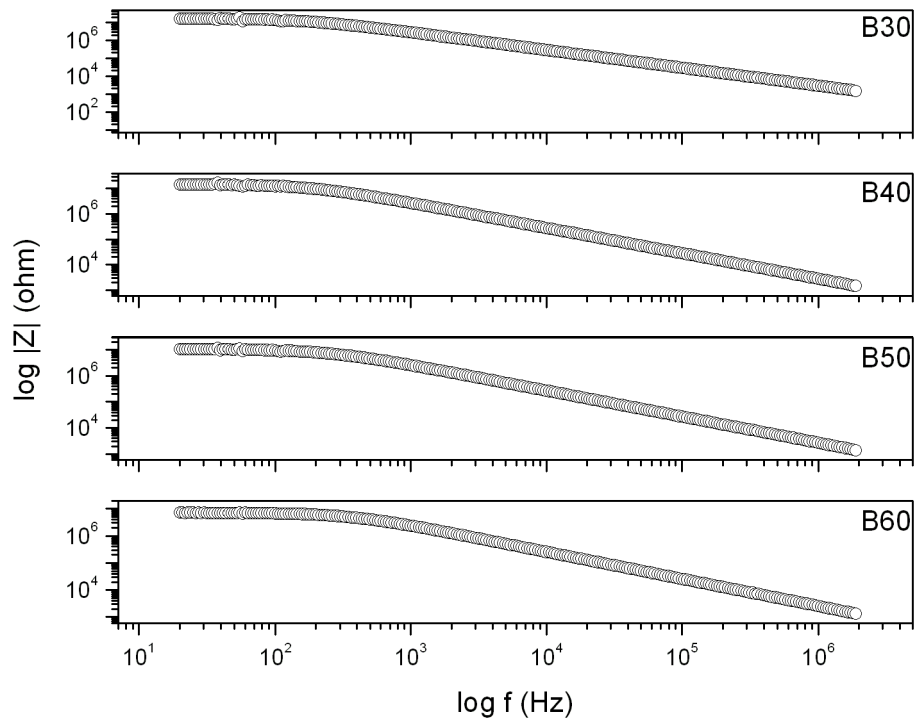


Figura 5.20: Módulo da impedância em função da frequência. Amostras B30, B40, B50 e B60.

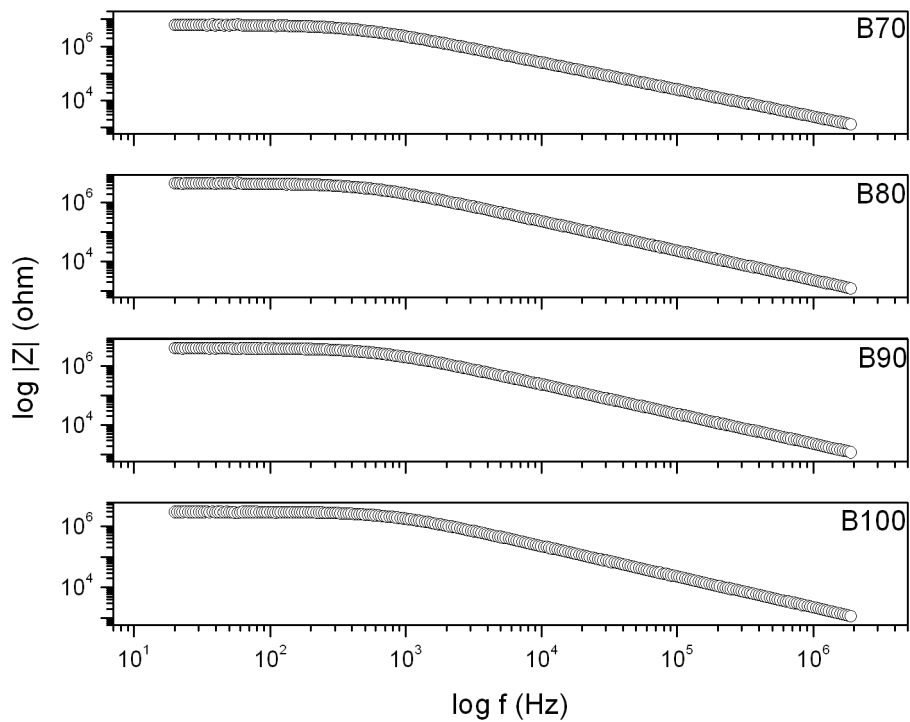


Figura 5.21: Módulo da impedância em função da frequência. Amostras B70, B80, B90 e B100.



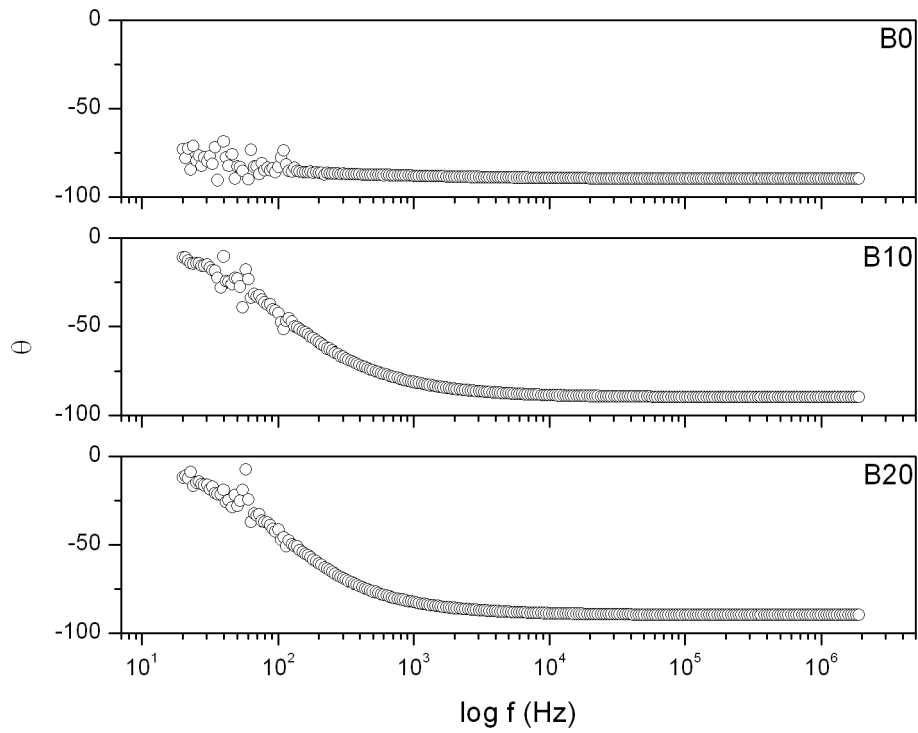


Figura 5.22: Ângulo de fase em função da frequência. Amostras B0, B10 e B20.

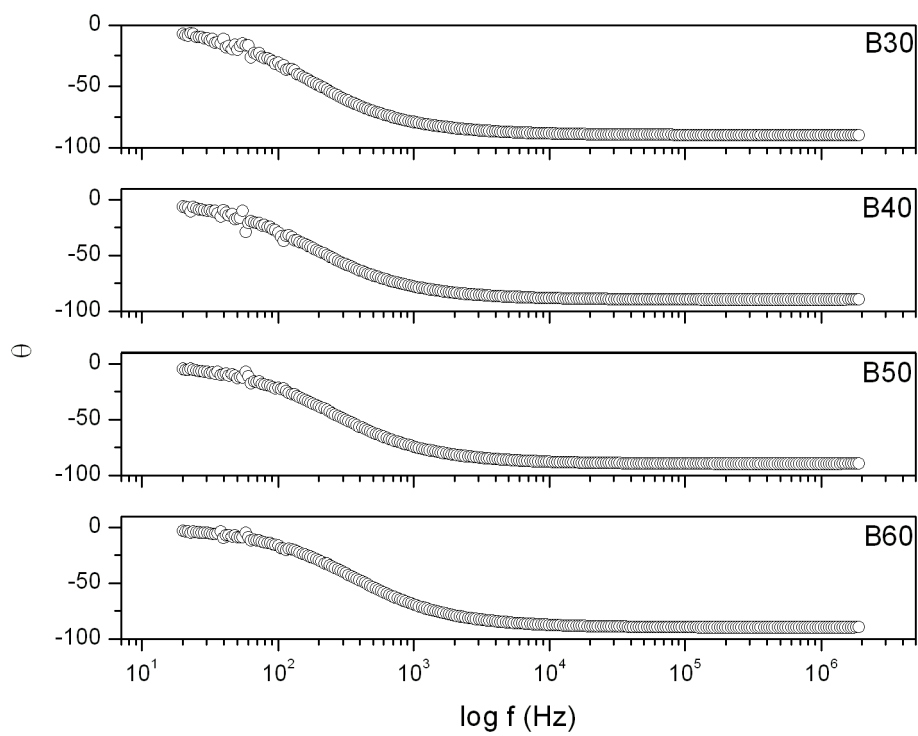


Figura 5.23: Ângulo de fase em função da frequência. Amostras B30, B40, B50 e B60.

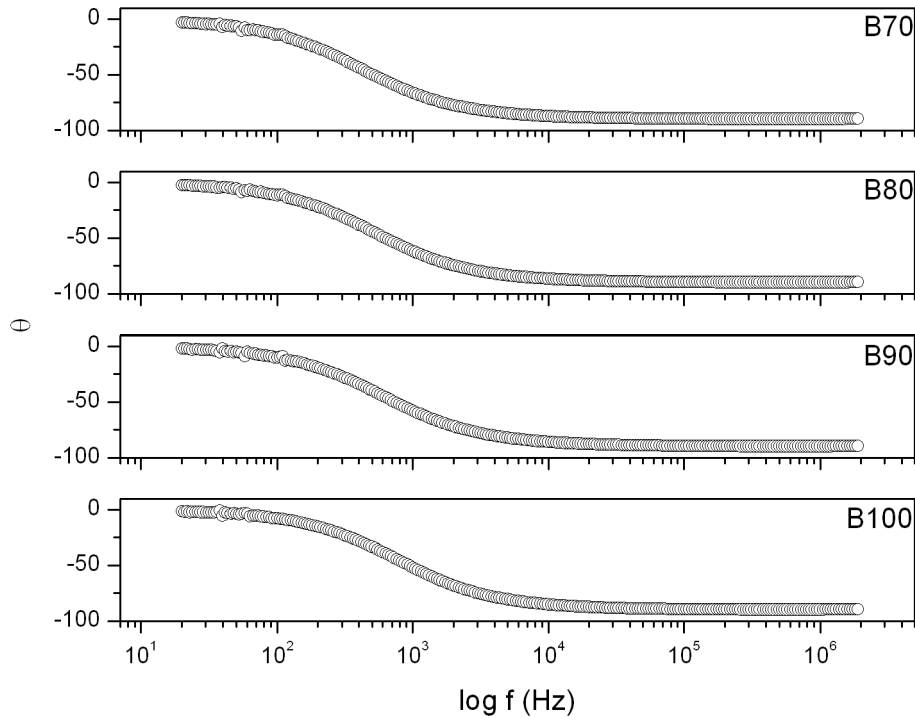


Figura 5.24: Ângulo de fase em função da frequência. Amostras B70, B80, B90 e B100.

As figuras 5.29-5.34 apresentam os ajustes dos dados obtidos para algumas amostras.

$$Z^* = \frac{R1 + R2 + j\omega(R1R2C2 + R2R1C1)}{1 + j\omega(C1R1 + C2R2) - \omega^2C1R1C2R2} \quad (5.1)$$

Algumas alterações no circuito representado na figura 5.28 foram consideradas. Primeiramente, devido à possível existência de moléculas com momentos de dipolo diferentes na amostra, considerou-se substituir os capacitores C1 e C1 por CPE, considerando, assim, uma distribuição de tempos de relaxação (modelo de Cole-Cole). No entanto, os parâmetros  $a$  dos CPEs assumiam sempre valores maiores que 0,95, ou seja, seu comportamento estava muito próximo de um capacitor. Além disso, a adição de CPEs não melhorou significativamente a qualidade dos ajustes, portanto, preferiu-se manter os capacitores.

Analisando as figuras 5.26 e 5.27 percebe-se que as diferenças mais expressivas entre os espectros ocorrem em frequências inferiores a  $10^3$  Hz. Também nota-se que o ruído nessa faixa de frequências aumenta com a concentração de óleo diesel na amostra, o que se reflete na redução da qualidade do ajuste, expresso nos valores do parâmetro  $\chi^2$  listados na tabela 5.5, embora os desvios percentuais nos parâmetros R1, C1, R2 e C2 diminuam com a concentração de diesel. Essa diferença nos espectros nesta faixa de frequências mais baixas pode indicar a ocorrência de algum processo relacionado aos constituintes do diesel, e outros elementos poderiam ser adicionados ao circuito para

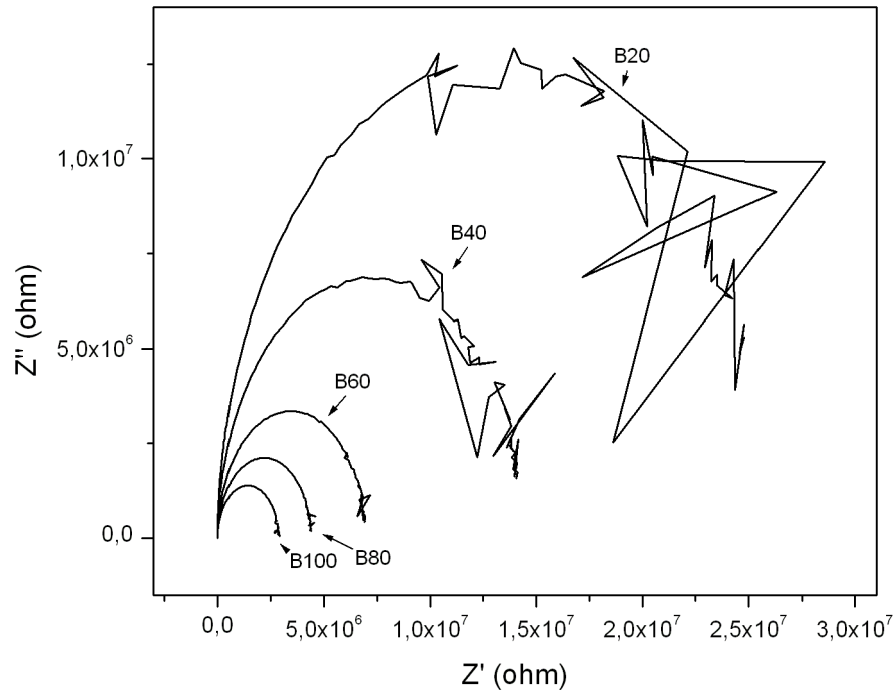


Figura 5.25: Diagrama de Argand das amostras B20, B40, B60, B80 e B100.

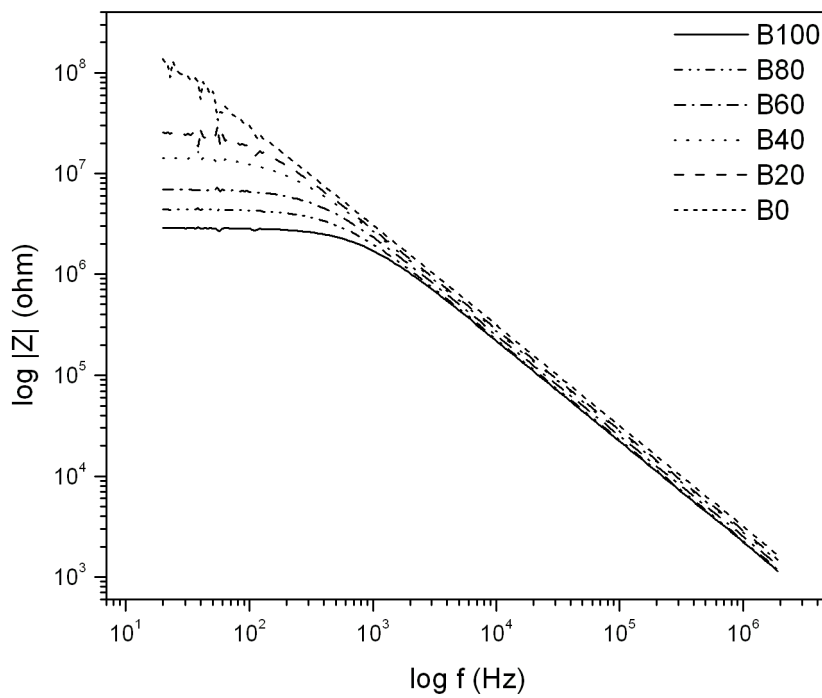


Figura 5.26: Módulo da impedância em função frequência. Amostras B0, B20, B40, B60, B80 e B100.

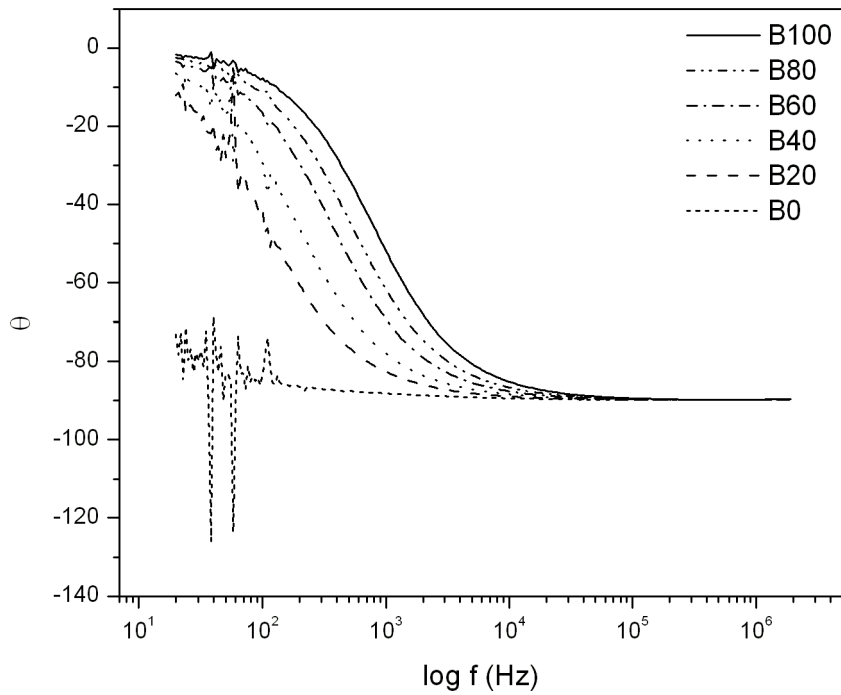


Figura 5.27: Ângulo de fase em função da frequência. Amostras B0, B20, B40, B80, B100.

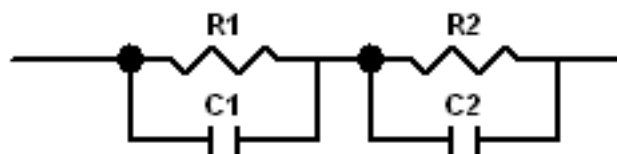


Figura 5.28: Circuito equivalente utilizado na análise dos resultados de espectroscopia de impedância de blendas biodiesel/diesel.

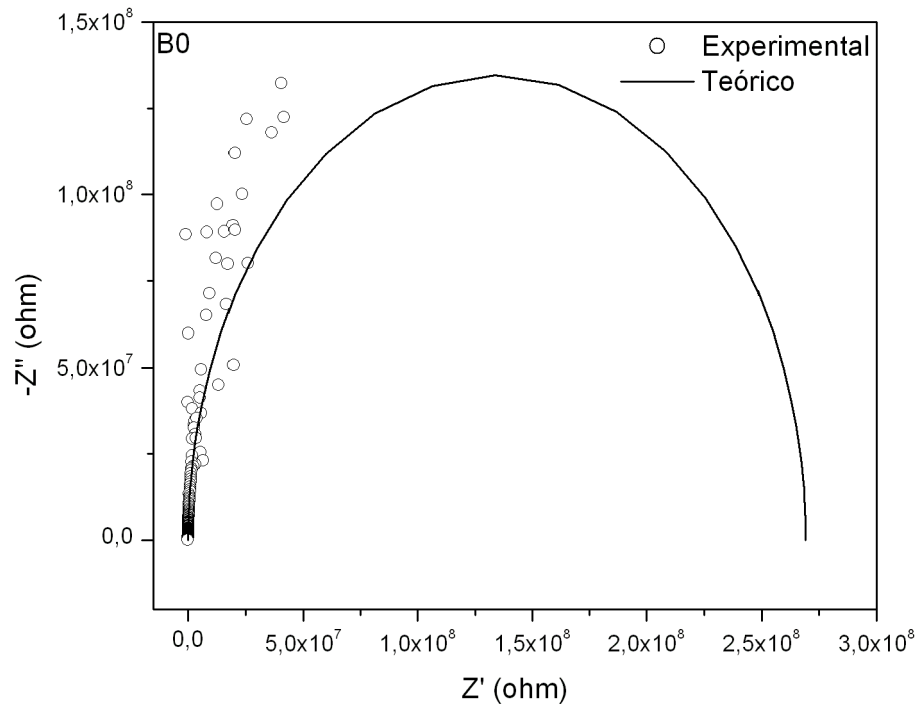


Figura 5.29: Diagrama de Argand da amostra B0 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1mHz.

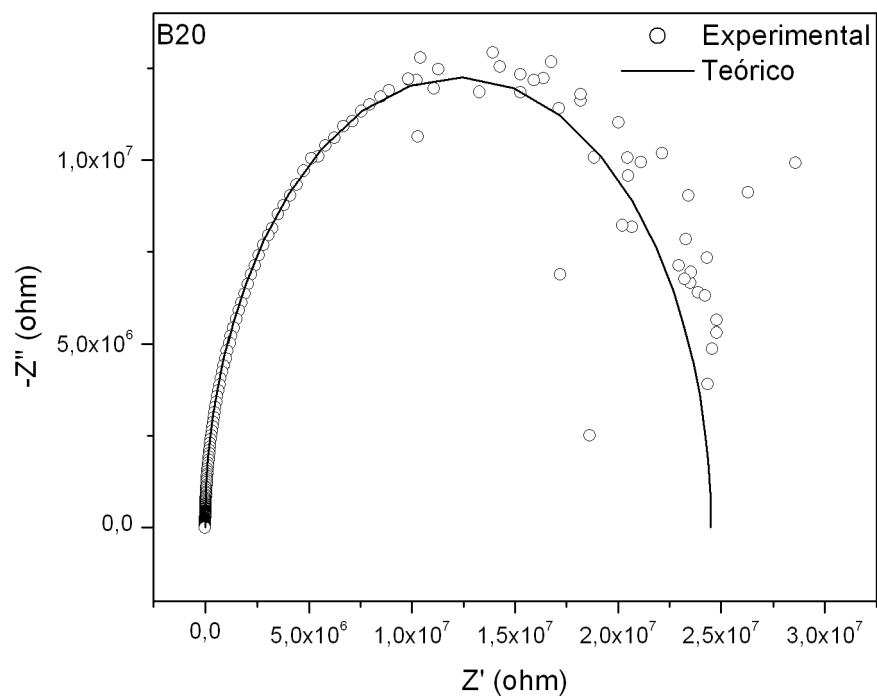


Figura 5.30: Diagrama de Argand da amostra B20 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1mHz.

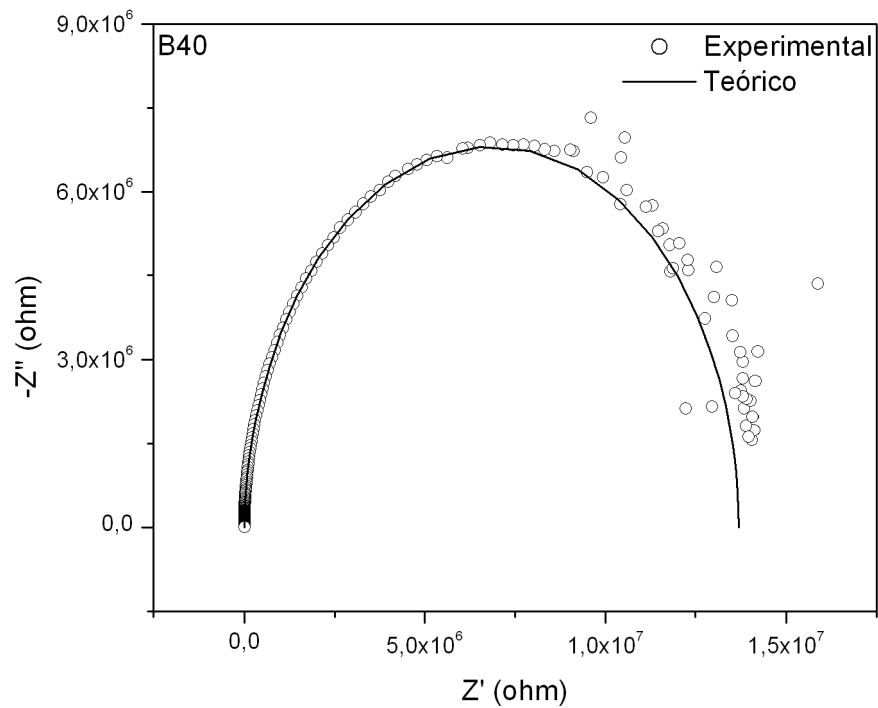


Figura 5.31: Diagrama de Argand da amostra B40 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1MHz.

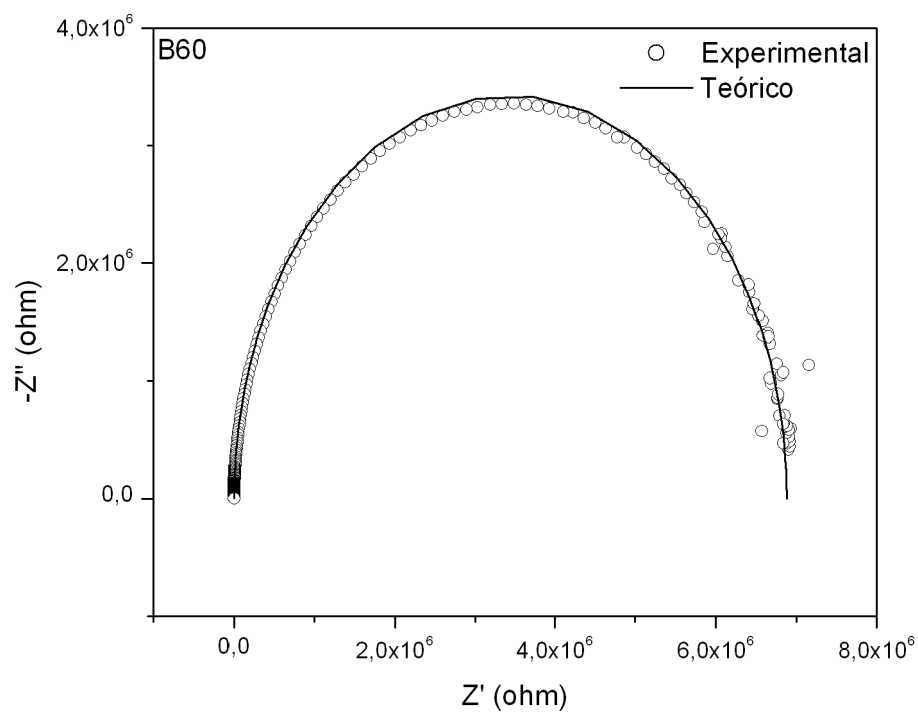


Figura 5.32: Diagrama de Argand da amostra B60 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1MHz.

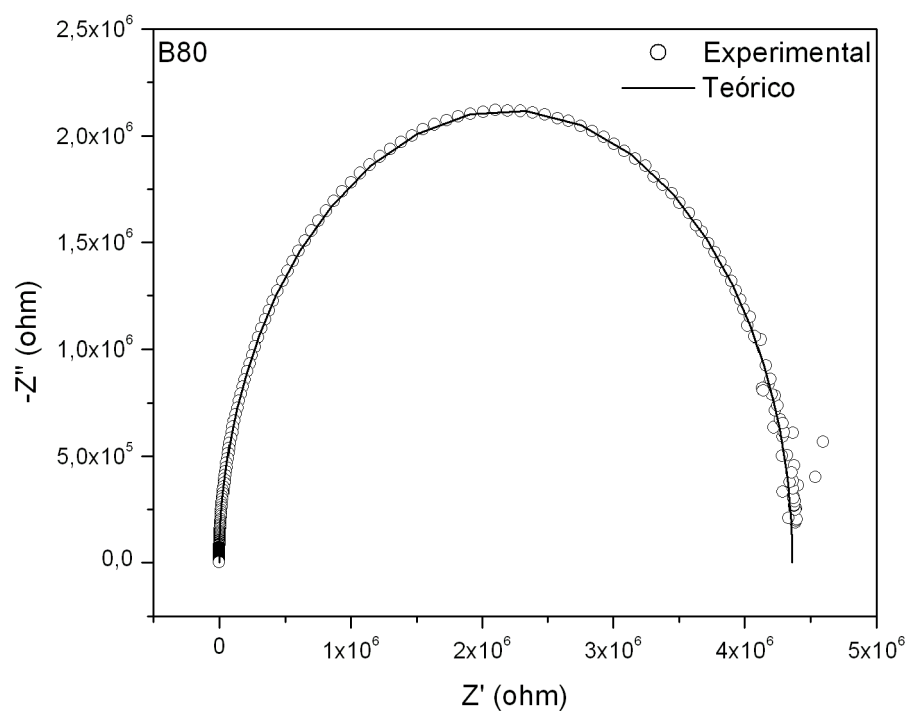


Figura 5.33: Diagrama de Argand da amostra B80 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1MHz.

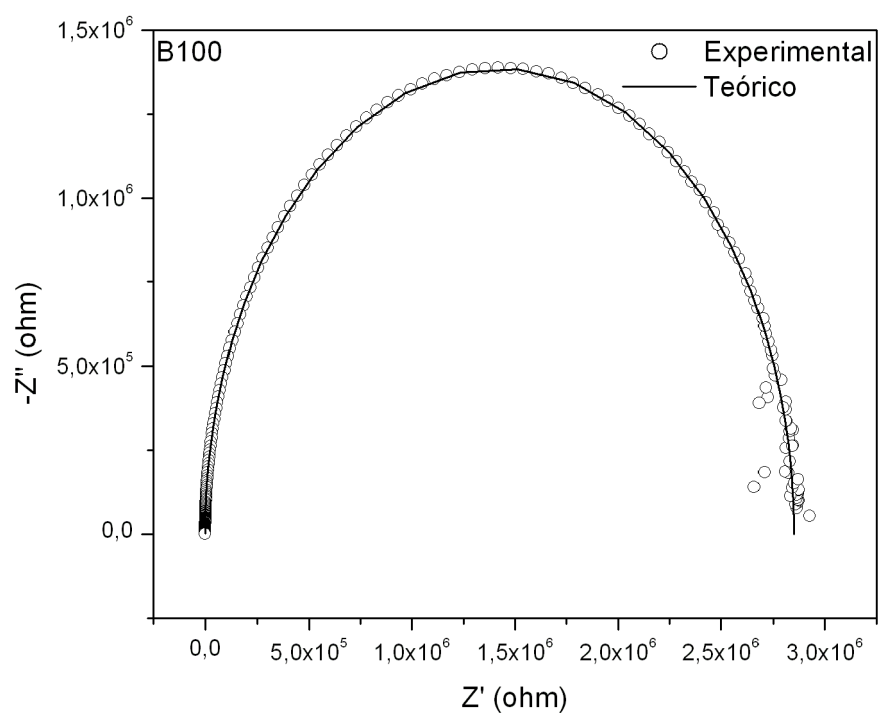


Figura 5.34: Diagrama de Argand da amostra B100 no intervalo de 20Hz-2MHz. A curva teórica foi extrapolada até 0,1MHz.

Tabela 5.5: Valores obtidos para os parâmetros do circuito equivalente.

Amostra	Elemento	Valor	Erro %	$\chi^2$
B0	R1	$(1,27 \pm 0,06)E5$	4,61	0,0056
	C1	$(9,9 \pm 0,2)E - 10$	1,75	
	R2	$(2,69 \pm 0,07)E8$	2,63	
	C2	$(5,300 \pm 0,005)E - 11$	0,09	
B10	R1	$(2,9 \pm 0,2)E5$	5,37	0,024
	C1	$(5,9 \pm 0,1)E - 10$	2,49	
	R2	$(2,240 \pm 0,007)E7$	0,31	
	C2	$(6,08 \pm 0,02)E - 11$	0,26	
B20	R1	$(9,7 \pm 0,6)E4$	6,05	0,0017
	C1	$(1,24 \pm 0,03)E - 9$	2,46	
	R2	$(2,452 \pm 0,005)E7$	0,2	
	C2	$(5,831 \pm 0,007)E - 11$	0,12	
B30	R1	$(9,2 \pm 0,6)E4$	6,6	0,0012
	C1	$(1,18 \pm 0,03)E - 9$	2,86	
	R2	$(1,552 \pm 0,002)E7$	0,16	
	C2	$(5,951 \pm 0,009)E - 11$	0,15	
B40	R1	$(9,5 \pm 0,7)E4$	7,44	0,0015
	C1	$(1,11 \pm 0,04)E - 9$	3,28	
	R2	$(1,363 \pm 0,002)E7$	0,17	
	C2	$(6,06 \pm 0,01)E - 11$	0,18	
B50	R1	$(2,4 \pm 0,2)E5$	8,02	0,0012
	C1	$(6,6 \pm 0,3)E - 10$	4,29	
	R2	$(9,64 \pm 0,02)E6$	0,17	
	C2	$(6,61 \pm 0,03)E - 11$	0,43	
B60	R1	$(1,0 \pm 0,1)E6$	13,37	0,0006
	C1	$(2,6 \pm 0,3)E - 10$	9,83	
	R2	$(5,9 \pm 0,1)E6$	2,21	
	C2	$(8,4 \pm 0,3)E - 11$	3,21	
B70	R1	$(9 \pm 1)E5$	11,54	0,0005
	C1	$(2,4 \pm 0,8)E - 10$	8,44	
	R2	$(5,0 \pm 0,1)E6$	2,05	
	C2	$(8,5 \pm 0,3)E - 11$	2,99	
B80	R1	$(10 \pm 1)E5$	11,92	0,0005
	C1	$(2,1 \pm 0,2)E - 10$	8,99	
	R2	$(3,4 \pm 0,1)E6$	3,29	
	C2	$(1,05 \pm 0,05)E - 10$	4,56	
B90	R1	$(4,1 \pm 0,4)E5$	8,78	0,0005
	C1	$(3,2 \pm 0,2)E - 10$	5,97	
	R2	$(3,33 \pm 0,03)E6$	1,04	
	C2	$(8,8 \pm 0,2)E - 11$	1,66	
B100	R1	$(1,0 \pm 0,1)E6$	11,09	0,0003
	C1	$(1,5 \pm 0,1)E - 10$	8,7	
	R2	$(1,8 \pm 0,1)E6$	6,21	
	C2	$(1,4 \pm 0,1)E - 10$	8,07	

---

†Valores de resistência em  $\Omega$ e capacitância em Farad.



Tabela 5.6: Tempos de relaxação calculados a partir dos parâmetros do circuito equivalente.

Amostra	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)
B0	$(1,26 \pm 0,08)E - 4$	$(1,43 \pm 0,04)E - 2$
B10	$(1,8 \pm 0,1)E - 4$	$(1,362 \pm 0,008)E - 3$
B20	$(1,2 \pm 0,1)E - 4$	$(1,433 \pm 0,005)E - 3$
B30	$(1,1 \pm 0,1)E - 4$	$(9,225 \pm 0,003)E - 4$
B40	$(1,1 \pm 0,1)E - 4$	$(8,24 \pm 0,03)E - 4$
B50	$(1,6 \pm 0,2)E - 4$	$(6,37 \pm 0,04)E - 4$
B60	$(2,6 \pm 0,6)E - 4$	$(4,9 \pm 0,3)E - 4$
B70	$(2,2 \pm 0,4)E - 4$	$(4,3 \pm 0,2)E - 4$
B80	$(2,0 \pm 0,4)E - 4$	$(3,6 \pm 0,3)E - 4$
B90	$(1,3 \pm 0,2)E - 4$	$(2,92 \pm 0,08)E - 4$
B100	$(1,5 \pm 0,3)E - 4$	$(2,5 \pm 0,4)E - 4$

levar estes fenômenos em consideração. Este fato fica evidente nas figuras 5.30 e 5.31, nas quais pode-se observar que os dados experimentais em baixas frequências desviam significativamente do modelo. O modelo se ajusta melhor às amostras que contém maior concentração de biodiesel, conforme observa-se nas figuras 5.32-5.34, reforçando a hipótese de que o comportamento em baixas frequências está relacionado ao óleo diesel. No entanto, o ruído presente nestas medidas impossibilita uma identificação satisfatória do comportamento do sistema em baixas frequências, e acaba por comprometer a estimativa dos parâmetros do circuito. Portanto, a faixa de frequências de 20 a 200 Hz foi desconsiderada ao se ajustar o modelo aos dados experimentais. Para elucidar a origem do comportamento observado em baixas frequências, medidas mais precisas em frequências inferiores a 1Hz devem ser realizadas.

As figuras 5.35-5.40 apresentam a dependência dos elementos R1, C1, R2 e C2 e dos tempos de relaxação em função da concentração de biodiesel nas amostras. Estes resultados foram ajustados por uma função linear. A função encontrada e o fator de correlação (R) também são apresentados nas figuras.

Observa-se que os valores de R1, C2 e  $\tau_1$  crescem com a concentração de biodiesel, enquanto R2, C1 e  $\tau_2$  apresentam a tendência inversa. Todos os parâmetros foram ajustados por meio de uma função linear. R2 e  $\tau_2$  apresentaram os melhores fatores de correlação, enquanto  $\tau_1$  possui um fator de correlação muito baixo, possivelmente devido a propagação de erros nos valores de R1 e C1.

Para construir um modelo capaz de determinar a concentração de biodiesel em blends de diesel/biodiesel, considerou-se a variação do módulo da impedância em função da concentração do biodiesel em três frequências fixas. Os resultados são apresentados na figura 5.41. Os resultados foram ajustados por uma função linear dada por

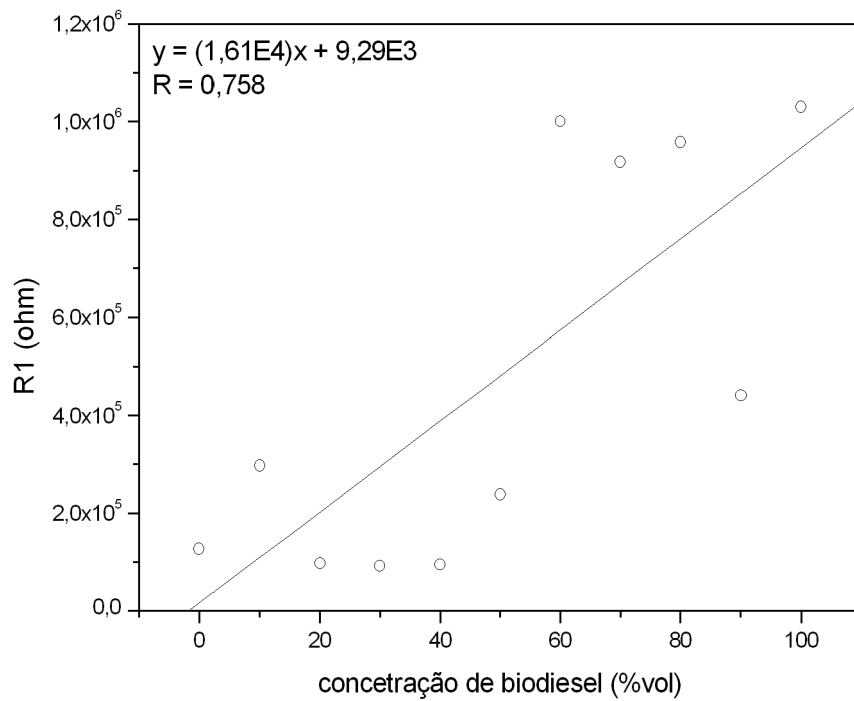


Figura 5.35: Dependência de R1 em função da concentração de biodiesel.

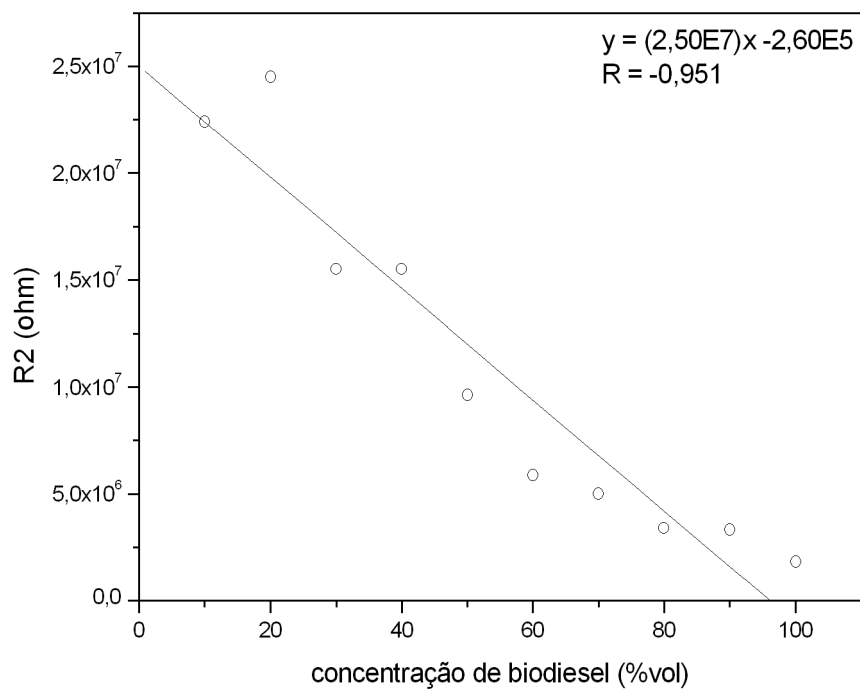


Figura 5.36: Dependência de R2 em função da concentração de biodiesel.

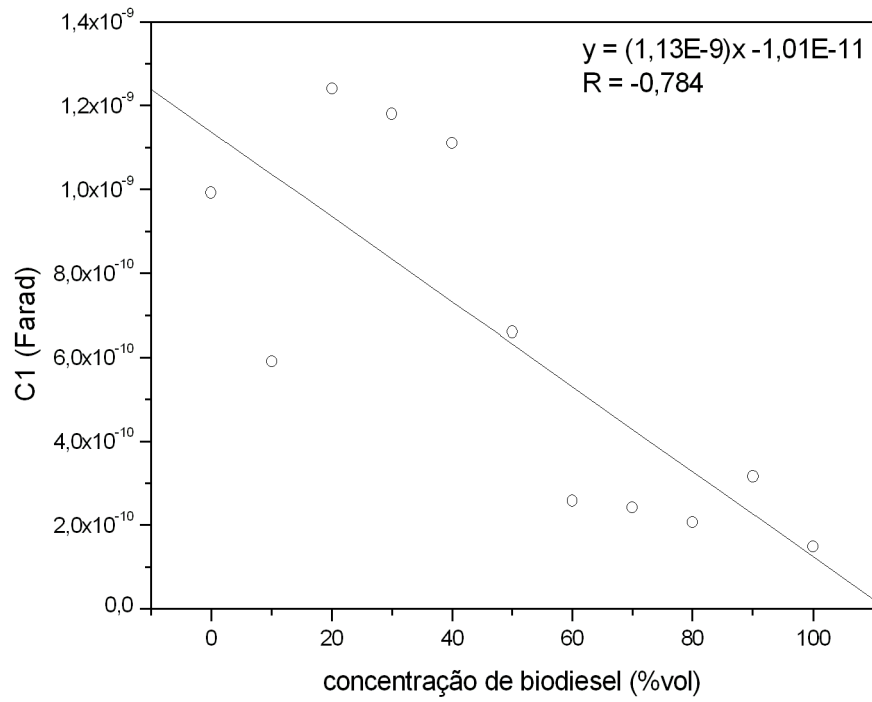


Figura 5.37: Dependência de C1 em função da concentração de biodiesel.

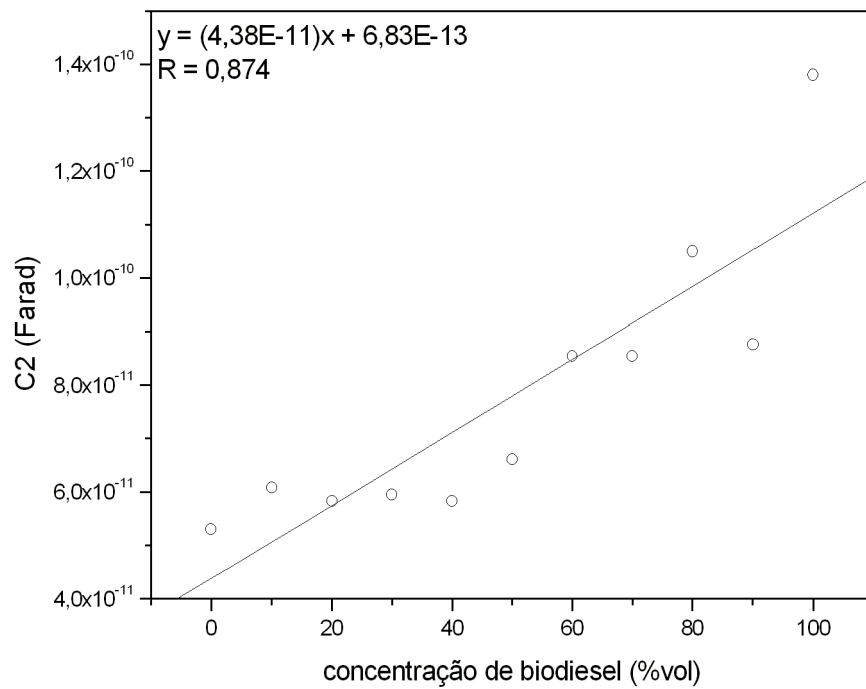
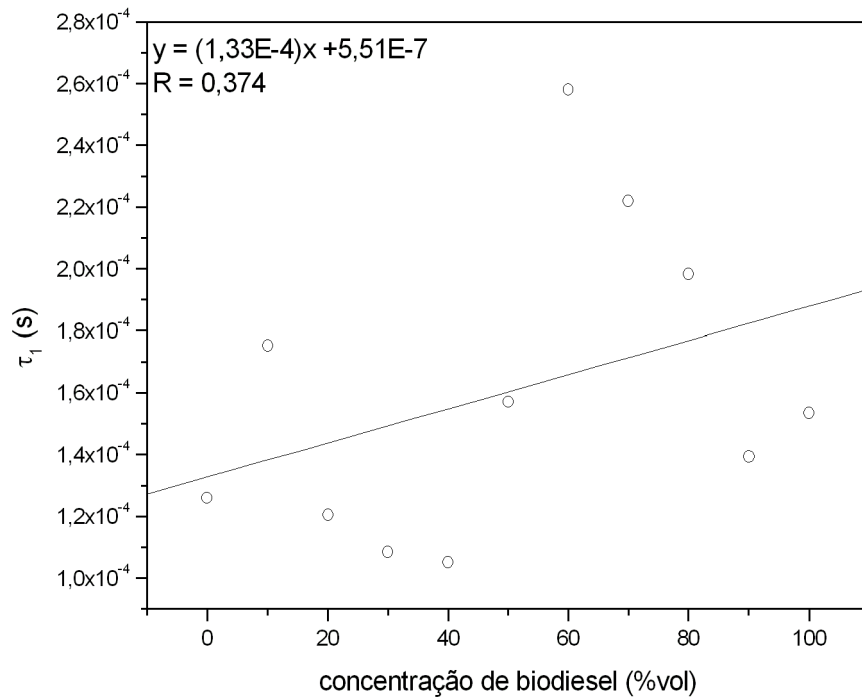
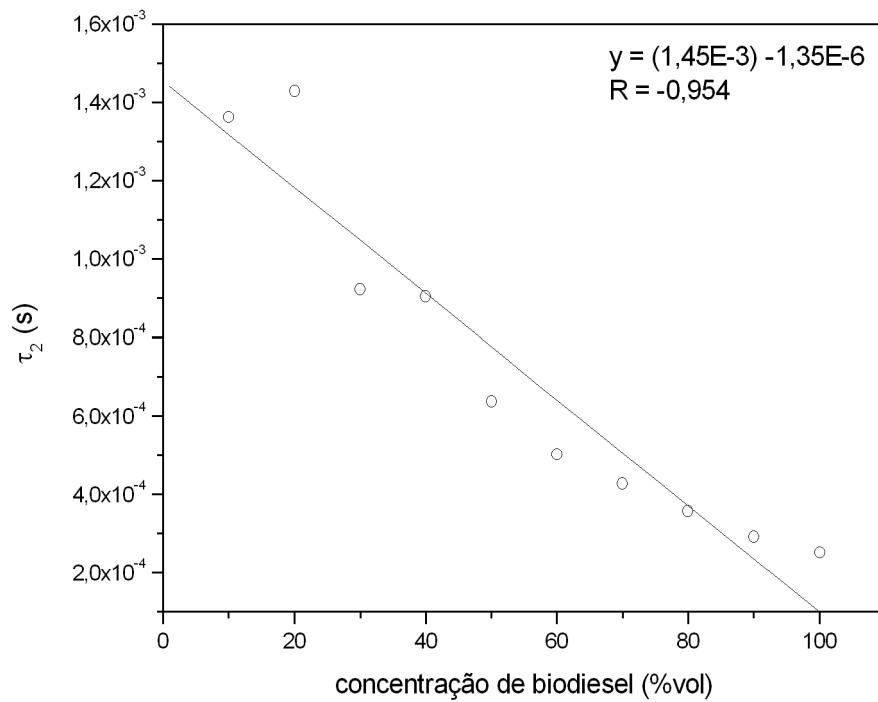


Figura 5.38: Dependência de C2 em função da concentração de biodiesel.

Figura 5.39: Dependência de  $\tau_1$  em função da concentração de biodiesel.Figura 5.40: Dependência de  $\tau_2$  em função da concentração de biodiesel.

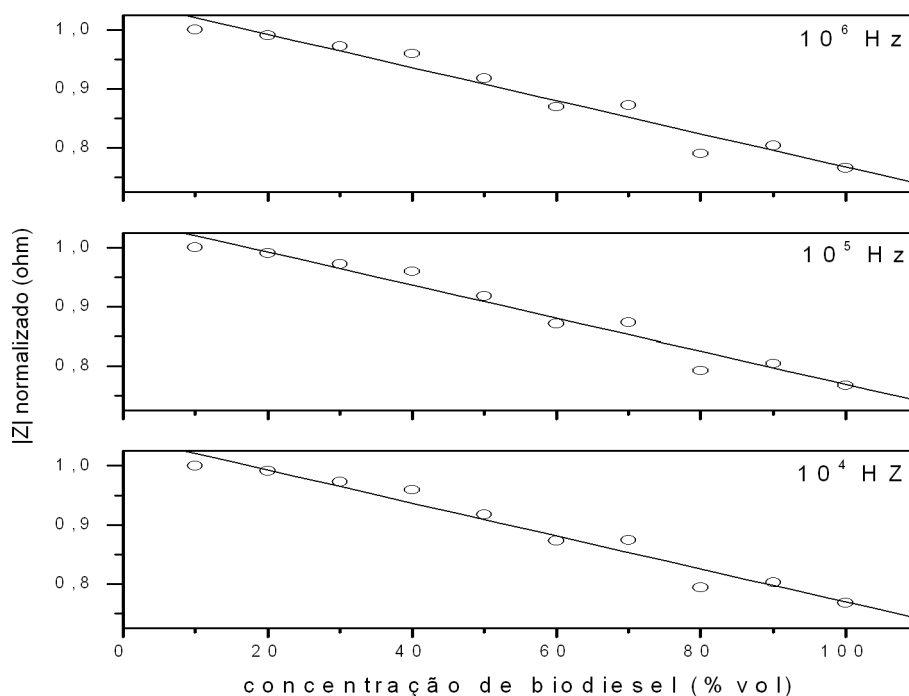


Figura 5.41: Módulo da impedância normalizado em função da concentração de biodiesel. Dados obtidos para três frequências fixas diferentes. Os resultados nas três frequências foram ajustados pela equação 5.2, com fator de correlação  $R = 0,98$ .

$$|Z| = (1,05 \pm 0,01)C - (0,00030 \pm 0,0002) \quad (5.2)$$

na qual  $C$  é a concentração de biodiesel e  $|Z|$  é o módulo da impedância normalizado pelo maior valor obtido na frequência em questão. Esta equação foi usada para o ajuste nas três frequências, e apresentou fator de correlação de 0,98. É preciso ressaltar que o biodiesel utilizado nas amostras possui um teor alto de matéria prima não transesterificada, e que essas substâncias podem influir no comportamento da impedância. Entretanto, considerando a variação do módulo da impedância em função da concentração de éster, cujos valores foram apresentados na tabela 5.4, uma equação muito próxima foi encontrada:

$$|Z| = (1,07 \pm 0,02)C - (0,0040 \pm 0,0003) \quad (5.3)$$

Esta função apresentou fator de correlação de 0,97. A figura 5.42 exhibe a variação do módulo da impedância em função da concentração de éster. Estes resultados demonstram que a espectroscopia de impedância pode ser utilizada na determinação da concentração de biodiesel em blendas de biodiesel/diesel. No entanto, estudos adicionais são necessários para verificar a validade destes modelos.

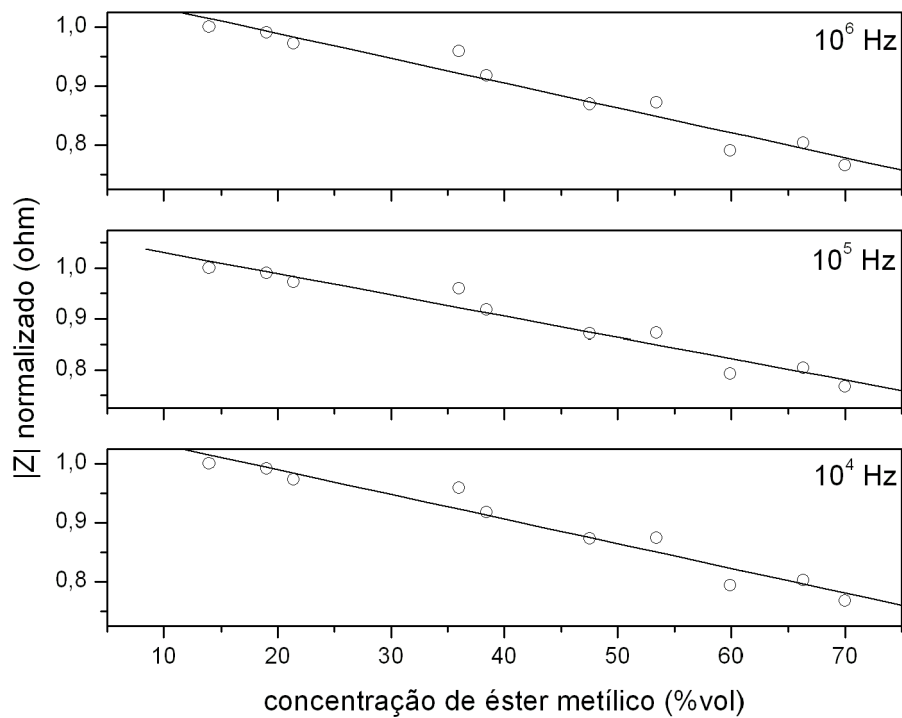


Figura 5.42: Módulo da impedância normalizado em função da concentração de biodiesel. Dados obtidos para três frequências fixas diferentes. Os resultados nas três frequências foram ajustados pela equação 5.3, com fator de correlação  $R = 0,97$ .

# Capítulo 6

## Conclusões

Aplicando-se a técnica de espectroscopia de impedância foi possível identificar amostras contendo diferentes concentrações de biodiesel em diesel. A impedância exibiu uma tendência clara de diminuir com o aumento da concentração de biodiesel nas amostras. Os dados experimentais foram analisados, na faixa de frequências de 200 Hz a 2 MHz, empregando-se um circuito equivalente composto por dois circuitos RC em paralelo associados em série. Este modelo implica na existência de dois processos de relaxação dipolar ocorrendo nas amostras. Acredita-se que estes processos estejam relacionados à orientação de moléculas de éster metílico e de gliceróis em relação ao campo aplicado. Estes processos apresentaram tempos de relaxação da ordem de  $10^{-4}$  segundos, embora tempos maiores tenham sido calculados para algumas amostras. Os parâmetros R1 e C2 crescem linearmente com a concentração de biodiesel, enquanto R2 e C1 apresentam a tendência inversa.

O comportamento da impedância em frequências entre 20 e 200 Hz sugere a existência de um processo relacionado aos constituintes do diesel. No entanto, devido ao ruído presente nas medidas nessa região, um circuito equivalente que simulasse o comportamento em baixas frequências não pôde ser satisfatoriamente desenvolvido.

A partir dos resultados obtidos, acredita-se que a espectroscopia de impedância possa ser uma ferramenta importante no estudo e avaliação do biodiesel (e, possivelmente, outros combustíveis). No entanto, um estudo mais extensivo deve ser realizado para determinar as origens do comportamento observado nos espectros de impedância. Foi possível obter-se um modelo empírico para a determinação da concentração de biodiesel em blendas de biodiesel/diesel, no entanto estudos adicionais são necessários para avaliar sua validade. Modificações no sistema experimental, tais como a célula de medida e a faixa de frequências, podem ser realizadas objetivando a obtenção de medidas mais precisas, particularmente em frequências menores que  $10^3$  Hz, já que nesta faixa os espectros apresentaram diferenças mais significativas.

Além do estudo de blendas, pode-se investigar a aplicação da espectroscopia de

impedância na identificação de contaminantes, monitoramento da transesterificação, e estudo de oxidação do biodiesel. A espectroscopia de impedância é uma técnica mais barata, simples e de mais fácil implementação em usinas, ou postos de combustível, do que os métodos analíticos usualmente empregados no estudo de biodiesel. Estudos futuros devem ser realizados para determinar se a técnica é versátil e suficientemente precisa para ser utilizada em aplicações industriais.



# Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.undp.org/mdg>.
- [2] Thomas B. Johansson and José Goldenberg. World energy assessment overview: 2004 update. Technical report, World Energy Council, 2004.
- [3] British Petroleum. BP statistical review of world energy 2009.
- [4] Bill Kovarik. Henry Ford, Charles F. Kettering and the fuel of the future. *Automotive History Review*, 32:7–27, 1998.
- [5] D. D. Songstad, P. Lakshmana, J. Chen, W. Gibbons, S. Hughes, and R. Nelson. Historical perspective of biofuels: learning from the past to rediscover the future. *In Vitro Cell. Dev. Biol. - Plant*, 45:189–192, 2009.
- [6] Gehard Knothe, Jon Van Gerpen, Jürgen Krahl, and Luiz Pereira Ramos. *Manual de biodiesel*. Edgard Blücher, 2006.
- [7] Miguel J. Dabdoub, João L. Bronzel, and Márcia A. Rampin. Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, 32(3):776–792, 2009.
- [8] Mustafa Balat and Havva Balat. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied Energy*, 89:2273–2282, 2009.
- [9] <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/biodiesel-e-a-alternativa-energetica-20-02-06.htm>.
- [10] <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/expedito-parente-eu-vi-molecula-05-03-07.htm>.
- [11] <http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool.htm>.
- [12] <http://www.biodiesel.gov.br>.
- [13] <http://www.anp.gov.br>.

- [14] Angelo C. Pinto, Lilian L. N. Guarieiro, Michelle J. C. Rezende, Núbia M. Ribeiro, Ednildo A. Torres, Wilson A. Lopes, Pedro A. de P. Pereira, and Jailson B. de Andrade. Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, 16(6B):1313–1330, 2005.
- [15] Cristina M. Quintella, Leonardo S. G. Teixeira, Maria Graças A. Korn, Pedro R. Costa Neto, Edinildo A. Torres, Marilu P. Castro, and Carlos A. C. Jesus. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova*, 32(3):793–808, 2009.
- [16] Ivon Pinheiro Lôbo, Sérgio Luis Costa Ferreira, and Rosenira Serpa da Cruz. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, 32(6):1596–1608, 2009.
- [17] Avinash Kumar Argawal. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33:233–271, 2007.
- [18] A. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian, and N. Nedunchezian. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13:653–662, 2009.
- [19] Mustafa Balat and Havva Balat. A critical review of bio-diesel as vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49:2727–2741, 2008.
- [20] Fangrui Ma and Milford A. Hanna. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70:1–15, 1998.
- [21] Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli, and Rogério Matheus Vargas. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(1):199–210, 1998.
- [22] Bryan R. Moser. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell. Dev. Biol. - Plant*, 45:226–266, 2009.
- [23] Amish P. Vyas, Jaswant L. Verma, and N. Subrahmanyam. A review on FAME production processes. *Fuel*, 89:1–9, 2010.
- [24] B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61(10):1638–1643, 1984.
- [25] M. Canacki and H. Sanli. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 35:431–441, 2008.

- [26] S. P. Singh and Dipti Singh. 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*, 14:200–216, 2010.
- [27] A. A. Refaat. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6(4):677–694, 2009.
- [28] Marcos Roberto Monteiro, Alessandra Regina Pepe Ambrozin, Luciano Morais Lião, and Antonio Gilberto Ferreira. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, 77:593–605, 2008.
- [29] B. Freedman, W. F. Kwolek, and E. H. Pryde. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63:1370–1375, 1986.
- [30] B. Freedman, E. H. Pryde, and W. F. Kwolek. Thin layer chromatography/flame ionization analysis of transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61:1215–1220, 1984.
- [31] C. Plank and E. Lorbeer. Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di-, and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 697:461–468, 1995.
- [32] <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr>.
- [33] Jitendra K. Satyarthi, D. Srinivas, and Paul Ratnasamy. Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *Energy and Fuels*, 23:2273–2277, 2009.
- [34] G. Gelbard, O. Brès, R. M. Vargas, F. Vielfaure, and U. F. Schuchardt.  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72:1239–1241, 1995.
- [35] Gerhard Knothe. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77(5):489–493, 2000.
- [36] Naresh N. Mahamuni and Yusuf G. Adewuyi. Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel-biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. *Energy and Fuels*, 23:3773–3782, 2009.
- [37] Gerhard Knothe. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76(7):795–800, 1999.

- [38] Chi-Tsong Chen. *Linear System Theory and Design*. Oxford University Press, 3rd edition, 1998.
- [39] Digby D. Macdonald, Elzbieta Sikora, and George Engelhardt. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. *Electrochimica Acta*, 43(1-2):87–107, 1998.
- [40] Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 2005.
- [41] J. Ross Macdonald. Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, 20:289–305, 1992.
- [42] Mark E. Orazem and Bernard Tribollet. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2008.
- [43] Digby D. Macdonald. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51:1376–1388, 2006.
- [44] Mario F. García-Sánchez, Jean-Claude M'Peko, A. Rabdel Ruiz-Salvador, Geonel Rodríguez-Gattorno, Yuri Echevarría, Floirán Fernández-Gutierrez, and Adolfo Delgado. An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis. *Journal of Chemical Education*, 80(9):1062–1073, 2003.
- [45] Bobby Pejic and Roland De Marco. Impedance spectroscopy: over 35 years of electrochemical sensor optimization. *Electrochimica Acta*, 51:6217–6229, 2006.
- [46] Koji Asami. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy. *Prog. Polym. Sci.*, 27:1617–1659, 2002.
- [47] F. Lisdat and D. Schäfer. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. *Anal. Bioanal. Chem.*, 391:1555–1567, 2008.
- [48] Kwan Chi Kao. *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier Academic Press, 2004.
- [49] P. Debye. *Polar Molecules*. Lancaster Press, 1929.
- [50] K. S. Cole and R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics I: alternating current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, 9:341–351, 1941.
- [51] K. S. Cole and R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics II: direct current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, 10:98–105, 1942.
- [52] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol. *Journal of Chemical Physics*, 19(12), 1951.

- [53] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8:161–210, 1967.
- [54] R. M. Fuoss and J. G. Kirkwood. Electrical properties of solids. VIII. dipole moments in polyvinyl chloride-diphenil systems. *J. Amer. Chem. Soc.*, 63:385–394, 1941.
- [55] G. Williams and D. C. Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc.*, 66:80–85, 1970.
- [56] G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, and A. M. North. Further considerations of non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc.*, 67:1323–1335, 1971.
- [57] A. K. Jonscher. The 'universal' dielectric response. *Nature*, 267:673–679, 1977.
- [58] A. K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *J. Phys. D*, 32:R57–R70, 1999.
- [59] K. L. Ngai, A. K. Jonscher, and C. T. White. On the origin of the universal dielectric response in condensed matter. *Nature*, 277:185–189, 1979.
- [60] P. Agarwal, M. E. Orazem, and L. H. Garcia-Rubio. Measurement model for electrochemical impedance spectroscopy I. demonstration of applicability. *J. Electrochem. Soc.*, 139(7):1917–1927, 1992.
- [61] P. Agarwal, O. D. Cristalle, M. E. Orazem, and L. H. Garcia-Rubio. Measurement model for electrochemical impedance spectroscopy II. determination of the stochastic contribution to the error structure. *J. Electrochem. Soc.*, 142(12):4149–4158, 1995.
- [62] P. Agarwal, M. E. Orazem, and L. H. Garcia-Rubio. Measurement model for electrochemical impedance spectroscopy III. evaluation of consistency with the Kramers-Kronig relations. *J. Electrochem. Soc.*, 142(12), 1995.
- [63] M. R. Shoar Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, and D. Wilmer. On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ionics*, 180:922–927, 2009.
- [64] L. Goual. Impedance spectroscopy of petroleum fluids at low frequency. *Energy & Fuels*, 23:2090–2094, 2009.
- [65] T. Tjomsland, J. Hilland, A. A. Christy, J. Sjöblom, M. Riis, T. Friskø, and K. Folgerø. Comparison of infrared and impedance spectra of petroleum fractions. *Fuel*, 75(3):322–332, 1996.

- [66] V. F. Lvovich and M. F. Smiechowski. Impedance characterization of industrial lubricants. *Electrochimica Acta*, 51:1487–1496, 2006.
- [67] L. E. Gonzalez Prieto, P. A. Sorichetti, and S. D. Romano. Electric properties of biodiesel in the range from 20Hz to 20MHz. Comparison with diesel fossil fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:3531–3537, 2008.
- [68] C. Koehler, M. Seitz, R. Hirthe, and D. Wooton. Impedance spectroscopy(IS) methods and systems for characterizing fuels. United States Patent Application.
- [69] G. Knothe. Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optics near-infrared spectroscopy and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78(10):1025–1028, 2001.
- [70] Maria Fernanda Pimentel, Grece M. G. S. Ribeiro, Rosenira S. da Cruz, Luiz Stragevitch, José Geraldo A. Pacheco Filho, and Leonardo S. G. Teixeira. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical Journal*, 82:201–206, 2006.
- [71] Jefferson S. Oliveira, Rafael Montalvão, Leila Daher, Paulo A. Z. Suarez, and Joel C. Rubim. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*, 69:1278–1284, 2006.
- [72] M. R. Monteiro, A. R. P. Ambrozin, L. M. Lião, and A. G. Ferreira. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by  $^1\text{H}$  NMR. *Fuel*, 88:691–696, 2009.
- [73] Marcos Roberto Monteiro, Alessandra Regina Pepe Ambrozin, Maiara da Sila Santos, Elisangela Fabiana Boffo, Edénir Rodrigues Pereira-Filho, Luciano Morais Lião, and Antonio Gilberto Ferreira. Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using  $^1\text{H}$  NMR and chemometrics. *Talanta*, 78:660–664, 2009.
- [74] Marcelo Adriano Aliske, Giuliano Fernandes Zagonel, Bill Jorge Costa, Wanderley Veiga, and Cyro Ketzer Saul. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. *Fuel*, 86:1461–1464, 2007.