



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

## **TESE DE DOUTORADO**

**Desenvolvimento de um protótipo para  
monitorar a concentração do biodiesel no diesel  
por capacitância**



**Antonio Carlos Sales Vasconcelos**

**João Pessoa-PB-Brasil**

**Mairo/2010**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

## **Desenvolvimento de um protótipo para monitorar a concentração do biodiesel no diesel por capacitância**

**Antonio Carlos Sales Vasconcelos**

Tese apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Doutor em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

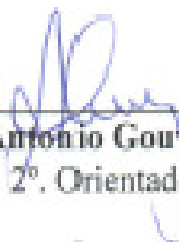
**Co-orientador:** Prof. Dr. Antônio Gouveia de Sousa

# Desenvolvimento de um Protótipo para Monitorar a Concentração do Biodiesel no Diesel por Capacitância.

Aprovada pela banca examinadora:



**Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva**  
Orientador/Presidente



**Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza**  
2º. Orientador



**Prof. Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti**  
Examinador



**Prof. Dr. José Almir de Almeida Sales**  
Examinador



**Prof. Dr. Raul Rosenhajn**  
Examinador



**Prof. Dr. Ary da Silva Maia**  
Examinador

V331d Vasconcelos, Antonio Carlos Sales.

Desenvolvimento de um protótipo para monitorar a concentração do biodiesel no diesel por capacitância/Antonio Carlos Sales Vasconcelos – João Pessoa [s.n.]. 2010.

88 f. : il.

Orientador: Fernando Carvalho Silva.  
Co-orientador: Antônio Gouveia de Sousa.  
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN.

1.Química 2.Diesel 3.Biodiesel 4.Dielétrico 5.Sensor Capacitivo.

UFPB/BC

CDU:54(043)

**Dedico este trabalho a Joval da Costa  
Vasconcelos e Carlos Leonardo  
Almeida Vasconcelos pela força de  
viver e aceitar os desígnios de DEUS  
com fé.**

**(in memoriam)**

## **Agradecimentos**

- ✓ A DEUS por permitir que o sirva nos seus propósitos.
- ✓ Aos meus familiares os mais profundos agradecimentos por me motivar e infundirem a confiança necessária para realizar os meus sonhos.
- ✓ Aos Professores Dr. Adeilton Pereira Maciel e Jomar Sales Vasconcelos, meus agradecimentos pela disposição para discutir o projeto, bem como por seus questionamentos e contribuições.
- ✓ À Kiany, na qualidade de amiga, os tantos diálogos sobre as dúvidas de química e novos conhecimentos que descobrimos no dia a dia.
- ✓ Aos companheiros do Núcleo de Biodiesel da UFMA pelo entusiasmo do cotidiano e contribuição como participante da equipe.
- ✓ Ao Professor Dr. Fernando Carvalho Silva, meu orientador, que acreditou em mim e me apoiou incessantemente.
- ✓ Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza pela capacidade de transpor novas fronteiras.
- ✓ Aos professores do Programa de pós-graduação em Química da UFMA e UFPB meu reconhecimento pela disponibilidade aliado a valiosa contribuição de suas sugestões.
- ✓ Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão e o Núcleo de Biodiesel pela disponibilização da infraestrutura.
- ✓ Ao Instituto Federal do Maranhão que acreditou na minha competência.
- ✓ Ao Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba pela estrutura acadêmica em permitir o doutorado.
- ✓ Agradecer a CAPES, FAPEMA, CNPq e FINEP (Convênio 01.06.1021.00 - Armazenamento) pelo apoio financeiro em bolsas e estrutura de laboratórios.

“Se existe amor, há também esperança de existirem verdadeiras famílias, verdadeira fraternidade, verdadeira igualdade e verdadeira paz. Se não há mais amor dentro de você, se você continua a ver os outros como inimigos, não importa o conhecimento ou o nível de instrução que você tenha, não importa o progresso material que alcance, só haverá sofrimento e confusão no cômputo final. O homem vai continuar enganando e subjugando outros homens, mas insultar ou maltratar os outros é algo sem propósito. O fundamento de toda prática espiritual é o amor. Que você o pratique bem é meu único pedido”.

Dalai Lama

**Título:** Desenvolvimento de um protótipo para monitorar a concentração do biodiesel no diesel por capacitância.

**Autor:** Antonio Carlos Sales Vasconcelos

**Orientadores:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Sousa

## **Resumo**

---

A mistura de combustíveis é uma necessidade econômica e ambiental, porém não é um procedimento fácil como se parece, pois vários fatores estão presentes produzindo características que podem levar a não conformidade do produto. O problema se apresenta no final, porém, pode ser originado no armazenamento, transporte ou adulteração. A acuracidade da mistura e qualidade do biodiesel/diesel é consequência da conformidade de cada composto que deve estar dentro dos padrões, apesar da variação intrínseca dos mesmos. Vários métodos têm sido empregados com a finalidade de avaliar a qualidade e misturas de produtos. O dispositivo desenvolvido permite avaliar o biodiesel, diesel e suas misturas em termos de concentração e presença de substâncias contaminantes com características de baixo custo, portabilidade e uso em tempo real. O método de espectroscopia de infravermelho foi empregado para validação garantindo a precisão e exatidão. O biodiesel/diesel de distribuidoras e postos de combustíveis foram analisados quanto ao teor das misturas e presenças de substâncias que alteraram a conformidade.

**Palavras chaves:** Diesel, biodiesel, dielétrico, Sensor capacitivo.



**Title:** Development of a prototype to monitor the concentration of biodiesel in diesel by capacitance.

**Author:** Antonio Carlos Sales Vasconcelos

**Advisers:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva  
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Sousa

### **Abstract**

---

The mix of fuels is an economic necessity and environmental, but is not an easy procedure as it seems, because several factors are present producing characteristics that may lead to non-compliance of the product. The problem presents itself in the end, however, can originate in the storage, transport or tampering. The accuracy of the mix and quality of biodiesel / diesel is a consequence of compliance of each compound must be within the standards, despite the intrinsic variation of the same. Several methods have been employed with the aim of assessing the quality and mix of products. The device developed allows the evaluation of biodiesel blends and diesel in terms of concentration and presence of contaminants with characteristics of low cost, portability and use in real time. The method of infrared spectroscopy was employed to ensure the accuracy and validation accuracy. Biodiesel / diesel distributors and gas stations were analyzed for content and the presence of mixtures of substances that have changed compliance.

**Keyword:** Diesel, biodiesel, dielectric, capacitive sensor.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS.....</b>	<b>XVI</b>

### CAPÍTULO 1

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Diesel e biodiesel.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Qualidade de combustíveis.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Mistura do biodiesel ao diesel.....</b>	<b>2</b>
<b>1.4. Medidas do teor de biodiesel no diesel.....</b>	<b>3</b>
<b>1.5. Espectroscopia dielétrica.....</b>	<b>5</b>

### CAPÍTULO 2

<b>2. Objetivos.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Objetivo geral.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Objetivos específicos.....</b>	<b>8</b>

### CAPÍTULO 3

<b>3. Fundamentação teórica.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1. O dipolo.....</b>	<b>9</b>
<b>3.2. Potencial devido ao dipolo.....</b>	<b>9</b>
<b>3.3. O campo elétrico.....</b>	<b>10</b>
<b>3.4. O campo elétrico interno.....</b>	<b>11</b>
<b>3.5. Momento de dipolo.....</b>	<b>13</b>
<b>3.6. Polarização.....</b>	<b>14</b>
<b>3.6.1. Polarização eletrônica.....</b>	<b>14</b>
<b>3.6.2. Polarização atômica.....</b>	<b>14</b>
<b>3.6.3. Polarização interfacial.....</b>	<b>15</b>

3.6.4. Polarização dipolar.....	15
3.7. Equação de Debye.....	16
3.8. Teoria de Onsager's.....	20
3.9. Constante dielétrica.....	21
3.9.1. Mistura de líquidos.....	23
3.10. Tempo de relaxação.....	24
3.11. Espectroscopia vibracional.....	27
3.11.1. O espectro infravermelho.....	28
3.11.2. Modos de vibrações.....	30
3.12. Espectrômetro de infravermelho.....	33
3.13. Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.....	33

## CAPITULO 4

4. Materiais e métodos.....	37
4.1. Amostras.....	37
4.2. Equipamentos.....	37
4.2.1. Dispositivo proposto para medida do teor de biodiesel/diesel por capacitância (CAP).....	37
4.2.2. Procedimento para uso do CAP.....	41
4.2.3. Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.3. Metodologia.....	48
4.3.1. Limite de detecção e limite de quantificação .....	48
4.3.2. Fundo de escala.....	48
4.3.3. Linearidade.....	48
4.3.4. Precisão.....	49
4.3.5. Exatidão.....	49

## CAPÍTULO 5

<b>5. Resultados e discussão.....</b>	<b>50</b>
<b>5.1. Medidas de capacitância relacionada a constante dielétrica e momento de dipolo.....</b>	<b>50</b>
<b>5.2. O equipamento CAP.....</b>	<b>52</b>
<b>5.3. Curva de calibração do CAP.....</b>	<b>58</b>
<b>5.4. Curva de calibração do FTIR.....</b>	<b>60</b>
<b>5.5. Medidas de B4 com CAP e FTIR.....</b>	<b>62</b>
<b>5.6. Medidas de B4 comercial.....</b>	<b>66</b>
<b>5.6.1. Distribuidoras.....</b>	<b>66</b>
<b>5.6.2. Postos de combustíveis.....</b>	<b>69</b>
<b>5.7. Simulação de não conformidade do B4 por adição de substância.....</b>	<b>72</b>
<b>5.7.1. Adição de álcool hidratado (Etoh).....</b>	<b>72</b>
<b>5.7.2. Adição de aguarrás.....</b>	<b>74</b>
<b>5.7.3. Adição de thiner.....</b>	<b>76</b>

## CAPÍTULO 6

<b>6. Conclusões.....</b>	<b>78</b>
---------------------------	-----------

## CAPÍTULO 7

<b>7. Referências bibliográficas.....</b>	<b>80</b>
---	-----------

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 3.1: Potencial elétrico de duas cargas.....	9
Figura 3.2: O ângulo solido.....	17
Figura 3.3: Polarização eletrônica e atômica (C2).....	26
Figura 3.4: Modos de vibrações de estiramentos.....	30
Figura 3.5: Modos de vibrações de torções.....	30
Figura 3.6: Espectrograma de infravermelho.....	32
Figura 3.7: Interferômetro de Michelson no sistema FTIR.....	34
Figura 3.8: Mecanismo de polarização.....	35
Figura 4.1: Diagrama em bloco do CAP.....	38
Figura 4.2: Sensor Capacitivo com polos paralelos.....	38
Figura 4.3: Sensor de capacitância do CAP.....	39
Figura 4.4: Sistema de processamento de sinais do CAP.....	39
Figura 4.5: Equipamento CAP na bancada.....	41
Figura 4.6: Adicionando diesel para ajuste do zero.....	42
Figura 4.7: Ajuste do zero do CAP.....	43
Figura 4.8: Valor da capacitância em pF para zero.....	43
Figura 4.9: Ajuste de FS do CAP.....	44
Figura 4.10: Valor da capacitância em pF para FS.....	45
Figura 4.11: Adicionar amostra ao CAP.....	45
Figura 4.12: Capacitância da mistura B4 em percentagem.....	46

Figura 4.13: Espectrofotômetro de infravermelho.....	47
Figura 4.14: Cella de KBr.....	47
Figura 5.1: Histograma da capacitância para o branco.....	55
Figura 5.2: Teste de normalidade.....	55
Figura 5.3: Curva de calibração do CAP.....	59
Figura 5.4: Gráfico Diagrama de caixas.....	60
Figura 5.5: Curva de calibração do FTIR em triplicata.....	61
Figura 5.6: Área de correlação para calibração do FTIR.....	61
Figura 5.7: Biodiesel/diesel 4% de distribuidoras.....	67
Figura 5.8: B4 de postos da grande São Luis.....	70
Figura 5.9: B4 de seis postos de combustíveis.....	71
Figura 5.10: Álcool hidratado adicionado ao B4.....	72
Figura 5.11: Espectro de B4 com álcool hidratado.....	73
Figura 5.12: Substâncias adicionadas ao B4.....	74
Figura 5.13: Aguarrás adicionada ao B4.....	75
Figura 5.14: Thiner adicionado ao B4.....	76

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 3.1: Espectro eletromagnético.....	28
Tabela 3.2: Regiões da espectroscopia para infravermelho.....	28
Tabela 5.1: Substâncias líquidas polares e apolares.....	51
Tabela 5.2: Substâncias complexas.....	52
Tabela 5.3: Amostras do diesel em capacitância.....	53
Tabela 5.4: Teste Kolmogorov-Smirnov para uma amostra.....	54
Tabela 5.5: Amostras do biodiesel em capacitância.....	57
Tabela 5.6: Medidas de capacitância com CAP.....	58
Tabela 5.7: Análise de variância para o CAP.....	58
Tabela 5.8: Medidas de áreas no FTIR.....	62
Tabela 5.9: Análise de variância para o FTIR.....	62
Tabela 5.10: Medidas de dez amostras B4 com o CAP.....	63
Tabela 5.11: Medidas de B4 ( laboratório) com CAP e FTIR.....	64
Tabela 5.12: Medidas de B4 comerciais.....	66
Tabela 5.13: Medidas de capacitância do B4 com o CAP.....	69
Tabela 5.14: Medidas de B4 com FTIR para 6 postos.....	70
Tabela 5.15: Álcool hidratado adicionado ao B4.....	72
Tabela 5.16: Aguarrás adicionada ao B4.....	75
Tabela 5.17: Thiner adicionado ao B4.....	77

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

**ANN:** Artificial Neural Network

**ANOVA:** Análise de variância

**ANP:** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis.

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**B100:** Biodiesel puro

**B4:** Mistura de 4% biodiesel no diesel

**BX:** teor de biodiesel/diesel especificado por x.

**CAP:** Dispositivo para medida de biodiesel/diesel (%)

**CAP\_CORR:** Medida do CAP corrigida por fator padrão B4

**CNPE:** Conselho Nacional de Políticas Energéticas

**ELSD:** Evaporative Light Scattering Detector

**EN:** Europe Norm

**FIR:** Far InfraRed (infravermelho distante)

**FS:** Full Scale (Fundo de escala)

**FTIR:** Fourier Transform InfraRed

**GC:** Gas Chromatography

**HF:** Hartree-Fock

**HPLC:** High Performance liquid Chromatography

**IR:** InfraRed

**IS:** Impedance Spectroscopy

**KBr:** Material em que é fabricada a cela para líquido no FTIR

**LOD:** Limit of Detection

**LOQ:** Limit of Quantification

**MIR:** Middle InfraRed (infravermelho médio)

**NIR:** Near InfraRed (infravermelho próximo)

**RMN:** Ressonância Magnética Nuclear

**PCR:** Partial Correlation Regression

**PLS:** Partial Least Squares

**TRR:** Transportador-Revendedor-Retalhista.

**UV:** UltraViolet



**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

## **1 INTRODUÇÃO**

### **1.1 Diesel e biodiesel**

O diesel é obtido do refino do petróleo por destilação em outras frações denominada de diesel leve e pesado. Ao diesel são agregados produtos como nafta, querosene ou gasóleo leve de vácuo. É basicamente composto por átomos de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio. O diesel apresenta uma característica que depende da presença de aromáticos que varia de 20 a 35% do seu peso específico. O Brasil comercializa três tipos de diesel: metropolitano, interior e marítimo. O metropolitano produzido com menor teor de enxofre e particulados é consumido em regiões que necessitam de uma menor emissão de poluentes, enquanto o diesel interior é consumido nas demais regiões do país. O diesel marítimo com ponto de fulgor de 60 °C e teor de enxofre por volta de 10000 ppm é usado em embarcações. O diesel metropolitano e interior possui ainda uma subdivisão: Diesel aditivado e Diesel Inverno. O diesel aditivado possui composto que melhoram o sistema de alimentação de combustível e injetores, enquanto o diesel de inverno apresenta o grau de desempenho necessário nas regiões do país com temperaturas ambientes de até -5 °C<sup>1</sup>.

O biodiesel é um combustível alternativo produzido de óleos vegetais e gorduras animais por meio de três processos: Craqueamento, esterificação e transesterificação. O processo de craqueamento ou pirólise provoca uma quebra das moléculas do óleo ou gordura por aquecimento em altas temperaturas na ausência de ar ou oxigênio, formando hidrocarbonetos. A esterificação é uma reação reversível em que um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água, enquanto a transesterificação é a reação química entre um éster e um álcool formando um novo éster e um álcool na presença de um catalisador que pode ser um ácido forte, base ou enzima para os homogêneos ou por meio dos catalisadores heterogêneos<sup>2-7</sup>.

## **1.2 Qualidade de combustíveis**

Para garantir a qualidade dos combustíveis é necessário estabelecer uma base normativa robusta, que fixe parâmetros e especificações bem definidas. Combustíveis dentro dos parâmetros exigidos permitem o desempenho e integridade dos motores, possibilitando maior segurança no manuseio e menor emissão de poluentes. O sucesso da introdução e comercialização do biodiesel em muitos países tem sido acompanhado pelo desenvolvimento de uma base normativa que asseguram a alta qualidade do produto. Algumas dessas bases normativas disponível nos EUA para biodiesel é a norma ASTM D6751 (American Society for Testing and Materials) e norma Européia EN 14214 (European Committee for Standardization)<sup>8</sup>.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) implantada pelo Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998 é o órgão regulador das atividades que integram a indústria do petróleo e gás natural e dos biocombustíveis no Brasil. Os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro são regulamentados pela resolução Nº 07 de 2008 que foi constituída com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214<sup>9</sup>.

## **1.3 Mistura do biodiesel ao diesel**

A partir de janeiro de 2008 instituiu-se a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2), por força da Lei 11097/2005. Antecipando as previsões, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), através da Resolução tornou obrigatória a adição 3% (B3) a partir julho de 2008. No ano seguinte foi para 4% (B4) a partir julho de 2009 e em janeiro de 2010 foi autorizado 5% (B5)<sup>9</sup>. A mistura de biodiesel no diesel tinha sua especificação estabelecida pela Resolução ANP 015/2006, a qual foi revogada pela Resolução ANP 042/2009<sup>10</sup>. Porém não contempla um método para aferir a proporção do biodiesel ao diesel, reportando-se apenas a qualidade conforme o seguinte artigo da resolução:

“**Art. 7º** O Distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura de óleo diesel/biodiesel e outros combustíveis automotivos autorizados pela ANP deverá certificar a qualidade do óleo diesel ou da mistura óleo diesel/biodiesel-BX, a ser entregue ao Revendedor Varejista, TRR ou consumidor final, por meio da realização de análises laboratoriais em amostra representativa do produto, abrangendo as seguintes características: aspecto, cor visual, massa específica e ponto de fulgor, e emitir o respectivo Boletim de Conformidade”<sup>10</sup>.

Oliveira et al<sup>11</sup> mostraram que os métodos ASTM adotados pela ANP para determinar a qualidade da mistura de biodiesel em diesel não são capazes de prevenir a adulteração por óleos vegetais. Pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de avaliar a concentração de biodiesel no diesel além da determinação da presença de contaminantes.

#### **1.4 Medidas do teor de biodiesel no diesel**

Os métodos empregados podem ser agrupados pela técnica em dois blocos: Cromatográficos e espectroscópicos.

A cromatografia pode ser por gases (GC) ou líquida de alta eficiência (HPLC), enquanto na espectroscopia a determinação das concentrações pode ser por infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e espectroscopia de Raman. Outro método usado para medida do teor de biodiesel em diesel é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

Vários trabalhos empregam estes métodos para avaliar o teor de biodiesel no diesel. Faria et al<sup>12</sup> desenvolveram uma metodologia de análise de misturas biodiesel/diesel empregando cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas com monitoramento seletivo de íons. A faixa de concentração estudada foi de 0,5 a 5 % de biodiesel. Os limites de detecção e quantificação fornecidos pela análise foram de

0,004 % e 0,01 % de biodiesel, respectivamente. É um método relativamente caro para medida de misturas, por outro lado apresenta um limite de quantificação e detecção excelentes.

O método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi usado para quantificar misturas de biodiesel/diesel empregando coluna de sílica com fase móvel isocrática consistindo de éter t-butil metílico e hexano. Os componentes foram separados em quantidades usando detector de espalhamento de luz evaporativo (ELSD) ou detector UV para faixa de misturas entre 1 e 30 %(v/v). O método HPLC oferece a vantagem de ser rápido com o tempo de análise menor que 10 minutos e pode medir mistura de biodiesel/diesel de várias fontes. Apesar da resposta não linear do detector ELSD que mede diretamente a massa do soluto injetado, este é preferido mesmo sendo o detector UV linear. O detector UV responde a quantidade de ligações  $\pi$  carbono-carbono no biodiesel. A medida do UV está relacionada à quantidade de iodo que é função direta do biodiesel produzido e este pode variar de acordo com origem da oleaginosa<sup>13</sup>.

O método de espectroscopia infravermelho médio foi empregado para medir a mistura de 0 a 100% de biodiesel no diesel em duas faixas: A primeira foram 10 amostras de 1 a 10%, enquanto a segunda foi de 10 a 100%. Foi encontrado nesta última faixa que a intensidade e áreas dos picos apresentam ligeira não linearidade em função da mistura em percentagem<sup>14</sup>.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) tem empregado o modelo regressão em mínimos quadráticos parciais (PLS) para prever os parâmetros de qualidade da mistura biodiesel/diesel. A região em  $6005\text{ cm}^{-1}$  e na banda  $4800\text{ a }4600\text{ cm}^{-1}$  foram usadas para medida do teor de biodiesel/diesel. É um método fácil e rápido permitindo distinguir óleos vegetais de seus respectivos ésteres o que não é possível na espectroscopia por infravermelho médio para bandas comumente usadas<sup>15</sup>.

Oliveira et al<sup>11</sup> empregaram espectroscopia vibracional de Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman) para 120 amostras com finalidade de determinar a qualidade e o teor de biodiesel/diesel. Com este método é possível identificar a presença de óleos vegetais em amostras de B2 e B5. Os sinais das amostras foram registrados, por meio de uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 0,5 cm fechada com teflon com um espelho de superfície para direcionamento da luz. A luz dispersada foi coletada numa geometria de retro-espalhamento com detector Ge refrigerado a N<sub>2</sub> líquido. A espectroscopia de FT-Raman combinada a métodos quimiométricos como PCR (principal component regression), PLS (partial least squares) ou ANN (artificial neural network) pode ser usada para determinar teores de biodiesel/diesel e adulterações com óleos vegetais com exatidão melhores que 0,05% v/v.

Outro método usado para medidas de mistura do biodiesel no diesel é o RMN o qual produz picos devido a prótons e clusters com áreas nas regiões de 3,6-3,7 ppm e 0,8-3 ppm respectivamente. O valor obtido depende da composição dos ácidos graxos do biodiesel empregado em consideração aos picos dos prótons das oleaginosas necessitando do conhecimento antecipado<sup>16</sup>.

Dos métodos citados como espectrométrico para análise de misturas o método empregando dielétrico vem surgindo em várias áreas na de substâncias.

### **1.5 Espectroscopia dielétrica**

A espectroscopia dielétrica tem sido empregada em diversos tipos de medidas<sup>17-43</sup> entre as quais se encontra a determinação do teor de biodiesel no diesel. Na química obter informações sobre a conformação molecular, interações e a dinâmica das substâncias, é de interesse de muitos pesquisadores, porque todos os materiais são formados da combinação de cargas elétricas, prótons e elétrons. Não é surpresa que certas propriedades moleculares e movimentos dão origem as

propriedades macroscópicas o qual determinam a reação de um material particular à imposição do campo eletromagnético<sup>44</sup>. Existe uma tendência crescente com relação ao interesse nos aspectos fundamentais e aplicação da espectroscopia dielétrica em polímeros assim com em outros materiais. Isto gera uma riqueza de informação sobre diferentes movimentos moleculares e processos de relaxação<sup>45</sup>. O uso da espectroscopia dielétrica não é recente. Em 1921 King mediu a constante dielétrica do tetracloreto de carbono, éter,  $C_6H_5 + C_6H_5NO_2$ , álcool e suas misturas. King usou um oscilador a válvula eletrônica como fonte de excitação dos capacitores montado em ponte que foi monitorada por um amplificador de áudio para ajuste de calibração e medidas<sup>46</sup>. A espectroscopia dielétrica é um caso particular da espectroscopia de impedância – IS (Impedance Spectroscopy) que é uma ferramenta eletroquímica muito versátil para caracterizar propriedades elétricas intrínsecas de vários materiais e interfaces<sup>47</sup>. A base da IS é a análise de impedância do sistema observado sob um sinal de excitação com varredura de frequência. A análise prover informações sobre a condutância, coeficiente dielétrico, propriedade estática do sistema observado e a mudança dinâmica devido à adsorção ou fenômeno de transferência de carga. Relacionado à impedância tem-se outras grandezas tais como momento de dipolo e capacitância que permite medidas em várias aplicações<sup>48-53</sup>. A constante dielétrica que está relacionada à capacitância e a estrutura geométrica é um fator bem mais conhecido em aplicações que envolvem o isolamento elétrico de materiais por meio de várias normas. O fator de perda convencional e a medida de capacitância são usados para determinar condições de isolamento em líquido no qual a capacitância e condutância são medidas em baixa voltagem e baixa frequência com onda quadrada no novo padrão IEC 61620. As normas referentes à constante dielétrica são a NBR-12133, ASTM D924, ASTM D150 e IEC 60250. São métodos de testes padrões para a permissividade relativa e fator de dissipação aplicada a materiais

isolantes elétricos. A constante dielétrica é frequentemente usada para determinar a habilidade de um isolador de armazenar a energia elétrica<sup>17</sup>. No entanto esse parâmetro tem sido recentemente aplicado na caracterização e avaliação da qualidade de várias substâncias no aspecto estrutural e dinâmico das reações moleculares<sup>54-58</sup>.

A teoria dielétrica do ponto de vista da mecânica quântica e o modelo mecânico molecular têm sido empregados na avaliação da diferença entre o campo elétrico aplicado e o campo elétrico real na molécula do soluto<sup>59</sup>.

Com base no exposto, este trabalho se propõe a aplicar a teoria dielétrica no desenvolvimento de um dispositivo de baixo custo para monitorar a concentração e possibilidade de adulteração nas misturas do biodiesel no diesel por meio da capacitância promovendo o conhecimento da constante dielétrica, momento de dipolo, polarização e seus relacionamentos.



## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um dispositivo para medida do teor de biodiesel no diesel e presença de contaminantes, que apresente baixo custo em relação aos métodos adotados pelas normas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Compreender o mecanismo de polarização empregado pelo dispositivo desenvolvido para medida da concentração de biodiesel no diesel por capacitância e a relação com a constante dielétrica e momento de dipolo.
- ✓ Quantificar o teor de biodiesel no diesel levantando a curva de calibração do CAP e espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.
- ✓ Validar estatisticamente os resultados obtidos com o CAP e comparar com o método de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier.
- ✓ Avaliar o funcionamento do CAP medindo a qualidade do biodiesel/diesel comercial do distribuidor e revendedor.
- ✓ Simular a presença de contaminantes no biodiesel/diesel para avaliar as possíveis formas de não conformidades que possam acontecer desde o transporte, armazenamento ou adulteração.

**CAPÍTULO 3**  
**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### 3 Fundamentação teórica

#### 3.1 O dipolo<sup>60-62</sup>

Um par de cargas iguais com sinais opostos situados perto o suficiente em comparação com a distância de um observador é chamada de dipolo elétrico ou simplesmente dipolo. O tamanho do momento de dipolo é o produto de cada carga pelas distâncias entre elas:

$$\mu = Qd \quad (1)$$

Em que **d** é a distância entre as cargas **Q** e  **$\mu$**  é uma grandeza vetorial no sentido de que é tomada a partir da carga negativa para a carga positiva e tem a unidade de Cm que em Debye é igual a:

$$1D = 3,33 \times 10^{-30} \text{C.m}$$

#### 3.2 Potencial devido ao dipolo<sup>60-62</sup>

Para determinar um potencial elétrico devido ao dipolo em um ponto P que está situada no eixo médio entre o dipolo a uma distancia R, fazem-se necessárias duas cargas de igual magnitude e polaridade oposta conforme a Figura 3.1.

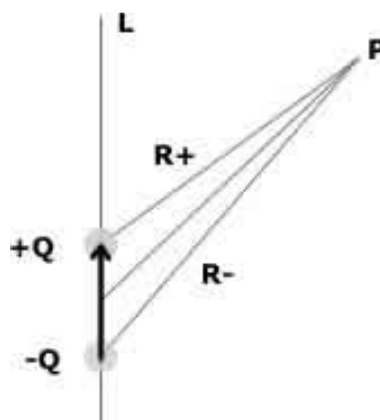


Figura 3.1: Potencial elétrico de duas cargas.

O potencial elétrico visto no ponto P pode ser determinado por meio da seguinte equação:

$$V_{AB} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R_+} - \frac{1}{R_-} \right) \quad (2)$$

Partindo da Equação (2) o potencial devido ao dipolo é aproximadamente:

$$V_{AB} \approx \frac{Qd\cos\theta}{4\pi\epsilon_0 R^2} \quad (3)$$

Outra forma da equação (3) pode ser empregada como segue:

$$V_{AB} = \frac{\mu R}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (4)$$

O potencial devido ao dipolo diminui rapidamente, mas do que o devido para uma única carga com o aumento da distância R.

### 3.3 O campo elétrico<sup>60-62</sup>

O campo elétrico devido ao dipolo em coordenadas esféricas com duas variáveis ( $r, \theta$ ) é dado por:

$$\mathbf{E} = \frac{-\partial V_{AB}}{\partial r} \mathbf{a}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial V_{AB}}{\partial \theta} \mathbf{a}_\theta \quad (5)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_r \mathbf{a}_r + \mathbf{E}_\theta \mathbf{a}_\theta \quad (6)$$

Por meio da equação diferencial parcial da Equação (3) deriva-se determinando os campos  $\mathbf{E}_r$  e  $\mathbf{E}_\theta$  conforme as Equações (7) e (8).

$$\mathbf{E}_r = \frac{Qd\cos\theta}{2\pi\epsilon_0 R^3} \quad (7)$$

$$\mathbf{E}_\theta = \frac{Qd\sin\theta}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (8)$$

### 3.4 O campo elétrico interno<sup>61,62</sup>

Para o cálculo do campo elétrico interno imagine uma pequena cavidade esférica no ponto onde o campo é requerido. O resultado é obtido de acordo com a forma da cavidade que para formato esférico é a de menor dificuldade para análises. O raio da cavidade é maior que as dimensões atômicas e menores que as dimensões do campo. Assumindo que as cargas na parede da cavidade esférica é zero e não exista uma interação entre as moléculas, o campo interno no centro da cavidade é a soma das contribuições devido às seguintes considerações: O campo elétrico devido às cargas nos eletrodos ( $E_1$ ), o campo elétrico devido às cargas de contorno ( $E_2$ ), o campo devido às cargas nas paredes internas da cavidade esférica ( $E_3$ ) e o campo devido aos átomos dentro da cavidade ( $E_4$ ). Assim o campo interno é a soma destes componentes:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 + \mathbf{E}_4 \quad (9)$$

A soma de intensidades do campo  $\mathbf{E}_1$  com  $\mathbf{E}_2$  é igual ao campo externo  $\mathbf{E}$ , enquanto  $\mathbf{E}_3$  pode ser calculado considerando o elemento de área  $dA$  na superfície da cavidade em que o ângulo  $\theta$  entre a direção do  $\mathbf{E}$  e a densidade de carga  $\mathbf{P}_n$  normal à superfície é dado por:

$$d\mathbf{E}_3 = \frac{\mathbf{P} \cos^2 \theta dA}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (10)$$

Devido à simetria, o momento de dipolo dentro da cavidade é zero logo  $\mathbf{E}_4 = 0$ . Portanto a equação do campo interno é:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \quad (11)$$

$\mathbf{E}_i$  é conhecido como campo de Lorentz que substituindo a Equação (52) na Equação (11) obtém:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E} \left( \frac{2 + \epsilon}{3} \right) \quad (12)$$

O campo elétrico atuando na carga exerce nela uma força, que se desloca na direção do campo até que a força de restauração seja igual. A força devido ao campo externo no centro de carga positiva é dada pela Equação (13):

$$F = ZeE \quad (13)$$

Na qual  $Ze$  é a carga no núcleo. A força de Coulomb de atração entre os centros de cargas positivos e negativos é:

$$F' = \frac{Ze \cdot Q}{4\pi\epsilon_0 x^2} \quad (14)$$

Em que  $Q$  é a carga na esfera de raio  $x$  com os centros de cargas deslocados por uma distância  $x$ . Considerando uma distribuição de densidade de carga eletrônica uniforme em uma esfera de raio atômico  $R$ , a carga  $Q$  pode ser expressa como:

$$Q = \frac{Ze \cdot x^3}{R^3} \quad (15)$$

Substituindo a Equação (15) em (14) se tem:

$$F' = \frac{(Ze)^2 \cdot x}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (16)$$

Se o campo aplicado não é grande o suficiente para superar a força de atração de Coulomb, como é na maioria dos casos de experimentos normais, um equilíbrio será estabelecido quando  $F=F'$ :

$$Ze \cdot E = \frac{(Ze)^2 \cdot x}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (17)$$

O deslocamento entre os centros de cargas será expresso como:

$$x = \frac{4\pi\epsilon_0 \cdot R^3}{Ze} E \quad (18)$$

### 3.5 Momento de dipolo<sup>61,62</sup>

Considerando um volume esférico no qual a carga negativa é uniformemente distribuída envolta de um centro de carga positivo, a resultante das cargas do sistema será zero. A matéria contém cargas positivas e negativas que se deslocam de acordo com suas estruturas, ligações e efeitos externos, resultando na polarização ou não das moléculas.

O comportamento dos materiais dielétricos submetidos ao campo elétrico externo pode ser determinado pelas propriedades de seus dipolos elétricos. Estes dipolos podem ser permanentes ou induzidos pelo campo elétrico externo. A polarização permanente (substâncias polares) é proveniente da estrutura da molécula que apresenta o centro de carga negativo deslocado do centro de carga positivo, gerando um dipolo, enquanto na polarização induzida as cargas são levemente deslocadas devido à influência do campo elétrico externo, produzindo o dipolo na substância, que sem o efeito do campo tem a resultante dos momentos de dipolos igual a zero<sup>63,64</sup>.

O momento de dipolo induzido na esfera é dado pela seguinte equação.

$$\mu_{ind} = Ze \cdot x = 4\pi\epsilon_0 \cdot R^3 \cdot E \quad (19)$$

De acordo com a Equação (19), o momento de dipolo do sistema de carga esférica é proporcional ao raio da esfera e intensidade do campo elétrico constante. A polarizabilidade  $\alpha$  é definida como momento de dipolo induzido por unidade da intensidade do campo elétrico conforme a Equação (20):

$$\alpha = \frac{\mu_{ind}}{E} = 4\pi\epsilon_0 \cdot R^3 \quad \text{ou} \quad \mu_{ind} = \alpha \cdot E \quad (20)$$

A polarizabilidade é uma grandeza que determina a facilidade com que uma densidade de carga eletrônica de um átomo pode ser distorcida, em função do efeito do dipolo de um campo elétrico externo que promove uma maior deslocalização. Esta medida pode ser obtida



através da diferença de energia  $\Delta E_{HOMO-LUMO}$  (HOMO-orbital molecular ocupado de maior energia, LUMO-orbital molecular não ocupado de menor energia), no qual a polarizabilidade se tornará cada vez menor quanto maior for essa diferença<sup>65</sup>. A densidade de polarização ou simplesmente polarização é o vetor de campo que expressa a densidade do momento de dipolo permanente ou induzida no material dielétrico.

### **3.6 Polarização**

A polarização total de um dielétrico pode ocorrer em função de quatro fontes de deslocamento de cargas: Polarização eletrônica (Pe), Polarização atômica (Pa), Polarização interfacial (Ps) e Polarização dipolar (Pd)<sup>45</sup>.

#### **3.6.1 Polarização eletrônica**

A polarização eletrônica também conhecida por deslocamento elétrico é comum para todos os materiais, pois envolve distorções nos centros de cargas dos átomos. O campo elétrico aplicado ao núcleo de um átomo e ao centro de carga dos elétrons gera pequenos dipolos. A polarização é pequena mesmo com a grande quantidade de átomos que dispõe o material sendo independente da temperatura. A polarização eletrônica é considerada uma polarização rápida, pois a frequência de ressonância está na faixa da luz visível e ultravioleta<sup>45</sup>.

#### **3.6.2 Polarização atômica**

A polarização atômica ou de deslocamento iônico é mais comum em materiais que possuem uma rede cristalina ocupada por cátions e ânions submetidos ao campo elétrico externo. O momento de dipolo é gerado pelo deslocamento dos íons para as respectivas polaridades opostas em relação ao campo, sendo também uma polarização rápida e apresenta resposta na região do infravermelho<sup>45</sup>.

### **3.6.3 Polarização interfacial**

Surgem nas descontinuidades de fase, materiais diferentes, vazios e impurezas. Deslocamento de cargas espaciais como também é conhecida, ocorre devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões que surge com a formação de cargas espaciais nas interfaces. Esta é uma polarização lenta onde o tempo de relaxação é significativo<sup>45</sup>.

### **3.6.4 Polarização dipolar**

A polarização dipolar também conhecida por orientação de dipolos permanentes é um fenômeno que envolve a rotação da molécula pelo campo elétrico aplicado. Este fenômeno provoca uma dissipação de energia que dependerá do tempo de relaxação dos dipolos. Trata-se de um processo lento e dependente fortemente da temperatura.

Quando uma voltagem de corrente contínua é aplicada ao dielétrico por um longo tempo e repentinamente é removido, o decaimento da polarização para o valor zero não ocorre instantaneamente e sim em um tempo finito. Este tempo é requerido para que o dipolo se reverta a uma distribuição randômica, em equilíbrio com a temperatura do meio<sup>69</sup>. Da mesma forma quando o dielétrico é submetido repentinamente a uma voltagem contínua, um tempo finito será necessário para atingir o valor máximo, ou seja, o alinhamento dos dipolos ao campo elétrico aplicado. Este fenômeno é descrito em termos gerais como relaxação dielétrica<sup>68,69</sup>. Existem dois importantes mecanismos para essa polarização. O primeiro é que o campo elétrico aplicado à molécula pode causar uma mudança na distribuição de carga e isso induz um dipolo elétrico que é o responsável pela polarizabilidade de distorção. O segundo é que a molécula de alguns materiais tem momento de dipolo permanente mesmo na ausência de um campo elétrico. Se um campo elétrico é

aplicado a esse material a molécula tende a girar alinhando o dipolo a direção do campo o que corresponde a polarização de orientação. A agitação térmica se opõe ao alinhamento da molécula ao campo elétrico externo e o resultado da polarização dependerá da força do campo e da temperatura do material. O giro da molécula ocorrerá com um atraso de tempo  $T$  que depende do torque e da viscosidade do local ao redor da molécula. A polarização dipolar ocorre em baixas frequências e este atraso que determina o tempo de relaxação pode provocar uma fricção e aquecimento. A teoria de Debye para o comportamento de uma molécula em um campo alternado tem servido como base na interpretação do comportamento de líquidos<sup>67</sup>. O processo de relaxação dielétrica, o qual é o mecanismo básico neste comportamento, é caracterizado pelo tempo de relaxação. O tempo de relaxação macroscópico  $T$ , o qual é obtido diretamente da medida da constante dielétrica e perda, difere do tempo de relaxação microscópico  $\tau$  por um fator  $F$ , o qual é dado na teoria de Debye:

$$F = \frac{T}{\tau} = \frac{(\varepsilon_0 + 2)}{(\varepsilon_\infty + 2)} \quad (21)$$

Em que  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica estática e  $\varepsilon_\infty$  é a constante dielétrica óptica.

### 3.7 Equação de Debye<sup>61,62</sup>

A polarização do dielétrico é zero quando da ausência do campo elétrico, mesmo para materiais polares, porque a orientação das moléculas é randômica em todas as direções no espaço tendo igual probabilidade. Quando um campo elétrico é aplicado, o número de dipolos confinados para um ângulo sólido  $d\Omega$  que é formado entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  será dado pela lei de distribuição de Boltzmann:

$$n(\theta) = A \exp\left(-\frac{v}{KT}\right) d\Omega \quad (22)$$

Em que  $v$  é a energia potencial do dipolo e  $d\Omega$  é o ângulo sólido subtendido no centro correspondente ao ângulo  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  na esfera de raio  $r$ , Figura 3.2.

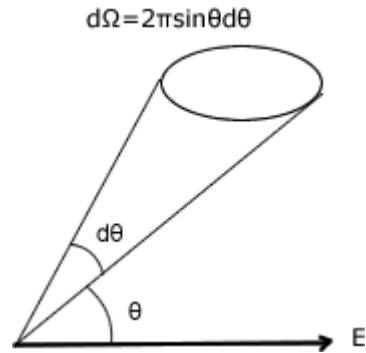


Figura 3.2: O ângulo sólido.

Considerando a superfície entre as áreas dos ângulos  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  na esfera de raio  $r$ , se tem:

$$ds = 2\pi r^2 \text{sen}\theta \cdot d\theta \quad (23)$$

Em que  $d\Omega = ds/r^2$  é:

$$d\Omega = 2\pi \text{sen}\theta \cdot d\theta \quad (24)$$

A energia potencial do dipolo em um campo elétrico para um determinado ângulo sólido  $\theta$  é:

$$v = -\mu E \quad (25)$$

$$v = -\mu E \cos\theta \quad (26)$$

Substituindo a Equação (23) e (26) na Equação (22):

$$n(\theta) = A \exp\left(\frac{\mu E \cos\theta}{KT}\right) 2\pi r^2 \text{sen}\theta \cdot d\theta \quad (27)$$

Se um dipolo permanente  $\mu$  faz um ângulo  $\theta$  com a direção do campo elétrico este contribuirá para momento  $\mu E \cos\theta$ . A contribuição de todos os dipolos será igual a:

$$\mu(\theta) = n(\theta)\cos\theta \quad (28)$$

Assim o momento de dipolo médio na direção do campo elétrico é dado pela razão do momento de dipolo devido a todas as moléculas dividido pelo número de dipolos.

$$\mu_0 = \frac{\int_0^\pi n(\theta)\mu\cos\theta d\theta}{\int_0^\pi n(\theta)d\theta} \quad (29)$$

Considerando os valores de  $\theta$  de 0 a  $\pi$  e substituindo os valores das Equações (27) e (28) em (29) se tem:

$$\mu_0 = \frac{\int_0^\pi A \exp\left(\frac{\mu E \cos\theta}{KT}\right) 2\pi \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi A \exp\left(\frac{\mu E \cos\theta}{KT}\right) 2\pi \sin\theta. d\theta} \quad (30)$$

Simplificando a Equação (30) com  $x = \frac{\mu E}{KT}$  e  $\cos\theta = y$ :

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{\int_1^{-1} y \exp(xy) dy}{\int_1^{-1} \exp(xy) dy} \quad (31)$$

Reduzindo a equação por meio das equações:

$$\int \exp(xy) dy = \frac{\exp(xy)}{x} \text{ e}$$

$$\int y \exp(xy) dy = \frac{e^{xy}}{x^2} (xy - 1).$$

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \quad (32)$$

Em que o primeiro termo do lado direito da equação é  $\text{cotgh}$ :

$$\frac{\mu_0}{\mu} = \text{cotgh}x - \frac{1}{x} = L(x) \quad (33)$$

$L(x)$  é chamada de função de Langevin que expandindo em series se tem:

$$L(x) = \frac{1}{3}x \cong \frac{\mu E}{3KT} \quad (34)$$

Assim substituindo a Equação (34) na Equação (33) se tem:

$$\mu_0 = \frac{\mu^2 E}{3KT} \quad (35)$$

Portanto a polarizabilidade devido à polarização orientacional é:

$$\alpha_0 = \frac{\mu_0}{E} = \frac{\mu^2}{3KT} \quad (36)$$

A polarização do dielétrico é dada por:

$$\mathbf{P} = N\alpha_0\mathbf{E} = \frac{N\mu^2\mathbf{E}}{3KT} \quad (37)$$

Se o dielétrico é uma mistura de vários componentes a polarização será:

$$\mathbf{P} = \frac{E}{3KT} \sum_{j=1}^{j=n} N_j \mu_j^2 \quad (38)$$

No qual  $N_j$  e  $\mu_j$  são o número e momento de dipolo dos materiais constituintes respectivamente. Na equação anterior não foi considerado a polarização eletrônica  $P_e$ . A polarização do dielétrico polar será:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{E} \left( \alpha_e + \frac{\mu^2}{3KT} \right) \quad (39)$$

Logo a equação da polarizabilidade molar  $R$  é:

$$R = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left( \alpha_e + \frac{\mu^2}{3KT} \right) \quad (40)$$

A teoria de Debye é satisfatória quando aplicada a gases, vapores de líquidos polares e substâncias polares diluídas em solventes apolares. Para valores de líquidos polares puros a teoria não concorda com o momento de dipolo de medidas na fase gasosa. Como alternativa se tem a teoria de Onsager's.

### 3.8 Teoria de Onsager's<sup>61,62</sup>

Onsager atribui essa dificuldade na falta de acuracidade causada pelo campo de reação que foi desprezado. O campo que atua na molécula em um dielétrico polarizado pode ser decomposto em campo de cavidade e um campo de reação, o qual é proporcional ao momento elétrico total e depende da orientação instantânea da molécula. O meio orientacional da molécula é determinado pela força de orientação de acoplamento exercido no campo de cavidade sobre o momento elétrico da molécula. Debye assume que o campo de orientação efetivo é igual à média do campo de cavidade mais o campo de reação. Isto não tem acuracidade porque o campo de reação não exerce um torque na molécula. O campo de Onsager é, portanto menor que o considerado por Debye por uma quantidade do campo de reação. Onsager considera a cavidade esférica nas dimensões de uma molécula com o momento de dipolo permanente no centro, assumindo que a molécula ocupa a esfera de raio  $r$ , isto é,  $\frac{3}{4}\pi r^2 N = 1$  sendo uma polarizabilidade isotrópica. O campo que atua na molécula é produzido por três componentes:

- a) Um campo externo aplicado  $E$  na direção  $z$ .
- b) Um campo devido à polarização dielétrica.
- c) Um campo de reação  $R$  devido ao momento de dipolo  $\mu$  da própria molécula.

As três componentes combinadas eleva o campo de Lorentz  $E_i$  conforme a equação 41:

$$E_i = E \left( \frac{2 + \epsilon}{3} \right) \quad (41)$$

Enquanto o campo de reação do dipolo no centro de uma esfera dielétrica é dado por:

$$R = \frac{2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_2 r^3 (2\epsilon_1 + \epsilon_2)} \mu \quad (42)$$

No qual  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são constante dielétrica fora e dentro da esfera respectivamente. Considerando uma cavidade com  $\varepsilon_2 = 1$  e omitindo o sufixo da outra constante dielétrica a equação anterior será:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)r^3} \mu \quad (43)$$

$$\mathbf{R} = f \cdot \mu \quad (44)$$

em que,

$$f = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)r^3} \quad (45)$$

Esta é uma aproximação porque o campo de reação aumenta o momento de dipolo por  $\alpha\mathbf{R}$  e isto torna a aumentar o campo de reação em:

$$\mathbf{R}_m = f(\mu + \alpha\mathbf{R}_m) \quad (46)$$

$$\mathbf{R}_m = \frac{f}{1 - f\alpha} \mu \quad (47)$$

### 3.9 Constante dielétrica<sup>54-58</sup>

A polarização é função da constante dielétrica e do campo elétrico. Um capacitor no vácuo constituído de placas paralelas tem uma área de seção transversal  $A$  ( $m^2$ ) e espaço entre placas de  $d$ (m). Quando uma diferença de potencial  $V$  é aplicada entre os dois eletrodos, a intensidade do campo elétrico em algum ponto entre os eletrodos, perpendicular às placas, negligenciando os efeitos de bordas, é igual a  $E = V/d$ . A capacitância no vácuo é dada por  $C_0 = \varepsilon_0 A/d$ , enquanto as cargas armazenadas no capacitor são expressas por:

$$Q_0 = A\varepsilon_0 E \quad (48)$$

na qual  $\varepsilon_0$  é a permissividade no espaço livre.



Se um dielétrico homogêneo é introduzido entre as placas mantendo um potencial constante, as cargas armazenadas serão dadas por:

$$Q_1 = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 A \cdot E \quad (49)$$

em que  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do material. Como  $\varepsilon$  é sempre maior que a unidade e, portanto  $Q_1 > Q_0$  o que indicará um aumento no armazenamento de carga dado por:

$$Q_1 - Q_0 = AE\varepsilon_0(\varepsilon - 1) \quad (50)$$

Este aumento pode ser atribuído às cargas aparentes na superfície dielétrica. Cargas negativas aparecem na superfície oposta da placa positiva e vice-versa. Este sistema de cargas é aparentemente neutro e possui um momento de dipolo:

$$\mu = AE\varepsilon_0(\varepsilon - 1) \cdot d \quad (51)$$

Para um volume do dielétrico  $v = A \cdot d$  o momento de dipolo por unidade de volume é a polarização do dielétrico expressa em C/m<sup>2</sup>:

$$P = \frac{\mu}{Ad} = E\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = \chi\varepsilon_0 E \quad (52)$$

A constante  $\chi = (\varepsilon - 1)$  é chamada susceptibilidade do meio no qual expressa quanto um material dielétrico pode facilmente se polarizar em resposta a um campo elétrico.

A constante dielétrica é essencialmente uma propriedade do material dielétrico e sua determinação é muito importante. Existem muitos métodos que tem sido desenvolvido para este fim. O método mais empregado consiste do coeficiente de reflexão ou frequência de ressonância<sup>19</sup>. Porém a medida direta da capacitância e o cálculo da constante dielétrica têm sido recentemente empregados em varias aplicações e em várias áreas<sup>61-66</sup>.

No dielétrico ideal a corrente é defasada de 90° da voltagem e não existe componente em fase com a voltagem. Se um material de constante dielétrica é agora colocado entre as placas do capacitor este aumentará o  $C_0$  e a corrente é dada por:

$$i_2 = I_m \cos \left[ \omega t + \left( \frac{\pi}{2} - \delta \right) \right] \quad (53)$$

no qual:

$$I_m = \omega C_0 \varepsilon V_m \quad (54)$$

O fasor de corrente agora não estará em fase com a voltagem, porém por um ângulo  $(90^\circ - \delta)$  onde  $\delta$  é chamado ângulo de perda. A constante dielétrica agora será representada por uma quantidade complexa.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (55)$$

A componente em fase com a voltagem aplicada à perda dielétrica e  $\delta$  é o ângulo de perda e é dado por:

$$\delta = \tan^{-1} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (56)$$

Em que  $\varepsilon''$  é usualmente referido ao fator de perda e  $\tan \delta$  o fator de dissipação.

### 3.9.1 Mistura de líquidos<sup>61</sup>

O estudo da constante dielétrica da mistura de líquidos é importante do ponto de vista da teoria dielétrica e aplicações práticas. Várias fórmulas são empregadas para o cálculo da constante dielétrica de misturas binárias de líquidos e duas são dadas nas Equações (57) e (58). É denotado que a constante dielétrica de um componente individual é  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  e para uma mistura será  $\varepsilon_m$ , enquanto o volume são  $V_1$  e  $V_2$ . Nas Equações (57) e (58) o volume  $V_2$  corresponde à

substância a ser diluída no volume  $V_1$ . Para o biodiesel/diesel o  $V_1$  está relacionado ao diesel enquanto  $V_2$  ao biodiesel:

Formula de Raleigh's:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_1 \frac{\frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} + 2V_2 - \frac{1,575(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{4\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2} V_2^{3,33}}{\frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} - V_2 - \frac{1,575(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{4\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2} V_2^{3,33}} \quad (57)$$

Formula de Looyenga's:

$$\varepsilon_m = [\varepsilon_1^{1/3} + V_2(\varepsilon_2^{1/3} - \varepsilon_1^{1/3})]^3 \quad (58)$$

As formulas listadas acima são independentes da temperatura implicando que elas são aplicadas na mesma temperatura.

A teoria de Debye é somente válida se a polarização do campo elétrico for lenta, tal que a polarização e orientação da molécula estejam sempre em equilíbrio com o campo. Os mecanismos de polarização apresentam tempo de resposta que variam com a frequência do campo elétrico, sendo que a contribuição da rede de polarização para a constante dielétrica é também dependente da frequência. De uma forma geral o valor da capacitância diminui com o aumento da frequência para todos os materiais com a contribuição de cada um dos mecanismos de polarização. O tempo de resposta é uma informação importante e está relacionado ao tempo de relaxação.

### 3.10 Tempo de relaxação<sup>63-72</sup>

Quando as cargas na molécula deslocam devido ao campo elétrico externo causando o momento de dipolo induzido, este efeito, bem como a orientação dos momentos dipolos permanentes, é conseguido num tempo finito. O mesmo é valido para caso reverso, onde a polarização do campo é retirada e as moléculas retornam ao seu

estado inicial de desordem na polarização. Este efeito é chamado de tempo de relaxação ( $\tau$ ) indicado como tempo necessário até que o efeito da polarização seja reduzido a  $1/e$  após o tempo em que o campo elétrico foi retirado. Obviamente a polarização depende da frequência e viscosidade do meio.

As medidas dielétricas são realizadas aplicando uma voltagem elétrica à interface dos eletrodos e medindo a amplitude e fase resultante da corrente elétrica. A razão do sinal de saída com a entrada é chamada de função transferência. Se a relação entre o sinal de saída e entrada for respectivamente voltagem e corrente elétrica a função transferência é chamada de impedância  $Z$  que é expressa através de um número complexo<sup>45</sup>. A voltagem aplicada à amostra entre dois eletrodos condutivos é comumente usada numa ponte elétrica projetada para medir a impedância. O sinal pode ser processado e a constante dielétrica obtida por cálculo dos valores de impedância medidos. Como parte da medida de impedância a resistência é tomada para representar a componente dissipativa da resposta dielétrica, enquanto a capacitância descreve a componente de armazenamento de cargas do dielétrico. A resistência e capacitância podem ser combinadas em várias formas de modelos que pode descrever combinações de mecanismo de polarização no material dielétrico. Os circuitos equivalentes são obtidos pela combinação da resistência e capacitância em paralelo ou série. Um circuito paralelo RC é frequentemente adequado ao modelo de polarização por migração de carga em uma dada faixa de frequência. A impedância total do circuito paralelo é dada pela soma da contribuição da resistência e capacitância:

$$\bar{Z} = \frac{1}{\bar{Y}} = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + i\omega C_1} \quad (59)$$

em que  $i$  é  $\sqrt{-1}$ ,  $Y$  admitância,  $Z$  impedância e  $\omega$  é frequência angular,  $\omega = 2\pi f$ . A componente real e imaginária da impedância é dada por:

$$\bar{Z}' = \frac{1}{(1 + \omega C_1 R_1)^2} \quad (60)$$

$$\bar{Z}'' = -i \frac{\omega C_1 R_1^2}{(1 + \omega C_1 R_1)^2} \quad (61)$$

No qual  $C_1 R_1$  é igual  $\tau$ , o tempo característico do circuito. Para polarização dipolar,  $\tau$  é chamado de tempo de relaxação. Quando a resistência e capacitância são colocadas em série o resultado da combinação deriva a equação clássica de Debye para um único dipolo ou muitos dipolos com um único tempo de relaxação. Apesar da pequena contribuição das polarizações eletrônica e atômica na resposta dielétrica, uma capacitância adicional  $C_2$  é introduzida podendo ser representada pelo circuito da Figura 3.3.

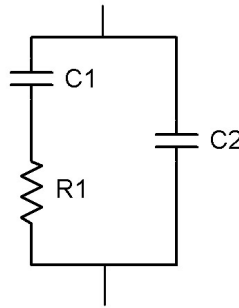


Figura 3.3: Polarização eletrônica e atômica ( $C_2$ ).

A admitância total desse circuito é dada pela Equação (62), onde  $\tau = R_1 C_1$ :

$$\bar{Y} = i\omega C_2 + \frac{i\omega C_1(1 - i\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (62)$$

Esta equação é frequentemente registrada em termos da constante dielétrica complexa em que  $\varepsilon^* = Y/i\omega\varepsilon_0$ .

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (63)$$

Separando a Equação (63) na componente real e imaginária ( $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ ) obtém-se o  $\varepsilon'(\omega)$  e  $\varepsilon''(\omega)$  que são respectivamente a constante dielétrica e fator de perda.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{(\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (64)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -i \cdot \frac{(\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (65)$$

As Equações (64) e (65) são frequentemente chamadas de equações de Debye em que desenhadas num plano complexo para  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$ , gera um semi ciclo de raio  $(\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)/2$ , conhecido como gráfico de Cole-Cole<sup>73</sup>. O gráfico de Cole-Cole apesar de sua importância não é objeto deste trabalho. O dispositivo desenvolvido emprega a teoria dielétrica com proposta de baixo custo e uso em tempo real. Para sua validação é empregado o espectrofotômetro de infravermelho e sua fundamentação será descrita a seguir.

### 3.11 Espectroscopia vibracional<sup>74,75</sup>

O conhecimento sobre a matéria vem da sua interação com a radiação eletromagnética, que na sua forma direta é conhecida como espectroscopia. Em 1860 o químico Wilhelm Bunsen e o físico Gustav Robert Kirchhoff inventaram o espectroscópio. O equipamento consistia de um prisma para decompor a luz branca em componentes de cores o qual atravessava uma amostra. A amostra absorvia alguns comprimentos de onda da luz e outros não, resultando em linhas escuras sobrepostas em um espectro contínuo de cores. Busen e kirchhoff observaram que cada elemento absorvia ou emitia apenas comprimentos de luz característicos, e propuseram a espectroscopia como técnica para a identificação de elementos químicos. A espectroscopia explora os níveis de energia de átomos e moléculas que são devidos a vários tipos de movimento. A luz pode ser representada por uma onda que tem uma frequência característica  $\nu$  e comprimento

de onda  $\lambda$  e ambas relacionadas com a velocidade da luz  $c$  que no vácuo é igual  $2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ .

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (66)$$

O espectro eletromagnético é tipicamente dividido em regiões conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Espectro eletromagnético.

Região	Frequência $\nu$ $\text{s}^{-1}$		Comprimento de onda $\lambda$	
Raios gamas	$> 3 \times 10^{17}$		$< 1 \text{ nm}$	
Raios gamas	$3 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{16}$	1nm	10nm
Ultravioleta	$7,5 \times 10^{16}$	$7,5 \times 10^{14}$	4 nm	400nm
Luz visível	$7,5 \times 10^{14}$	$3,9 \times 10^{14}$	400nm	770nm
Infravermelho	$3,9 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{11}$	770nm	1000 $\mu\text{m}$
Micro-ondas	$3 \times 10^{11}$	$3 \times 10^8$	1mm	1000mm
Ondas de rádio	$< 3 \times 10^8$		$> 1000 \text{ mm}$	

### 3.11.1 O espectro infravermelho

O espectro infravermelho é convencionalmente dividido em três regiões: infravermelho próximo (do inglês: *Near Infrared - NIR*), médio (*Middle Infrared - MIR*) e distante (*Far Infrared - FAR*) nesta região usa-se o micrômetro, ou micrón para indicar o comprimento de onda do fóton que é absorvido ou emitido no decorrer da transição. Comumente usa-se a unidade número de onda que corresponde ao número de onda da luz por centímetro ( $\text{cm}^{-1}$ ) conforme a Tabela 3.2.

$$\text{Número de onda} = \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (67)$$

Tabela 3.2: Regiões da espectroscopia para infravermelho.

Região	Comprimento de onda $\lambda$ $\mu\text{m}$		Número de onda $\tilde{\nu}$ $\text{cm}^{-1}$	
NIR	0,78	2,5	12800	4000
MIR	2,5	50	4000	200
FAR	50	1000	200	10

Intensidades de bandas podem ser expressas como transmitância (T) e absorvância (A). A transmitância é a relação entre a luz emergente ou transmitida (I) e a luz incidente ( $I_0$ ).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (68)$$

Se determinada solução não absorve energia, a luz emergente será igual à luz incidente e conseqüentemente  $T=1$ . Portanto para uma solução que absorva energia a transmitância será menor do que 1 sendo representado por percentagem para evitar operações com decimais. Assim, quando  $I=I_0$ ,  $T=100\%$ . A absorvância é o logaritmo, para base 10, do recíproco de transmitância.

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (69)$$

Se um feixe de fótons com intensidade  $I_0$  incidir sobre uma amostra com moléculas que apresentam energia de vibração incompatível com a energia dos fótons, o feixe não será absorvido. Em caso da energia dos fótons serem compatível com a energia vibracional, cada molécula absorverá um fóton, aumentando seu momento vibracional. Conseqüentemente a intensidade dos fótons emergentes será menor do que intensidade incidente.

Na prática a rotação em átomos não é levada em consideração, apesar de girar, são necessários pelo menos dois elementos ligados entre si formando uma molécula para considerar a rotação em uma escala da mecânica quântica. Existem dois modos de vibração molecular: estiramento e distorção angular. A vibração por estiramento é um movimento rítmico ao longo do eixo tal que a distância interatômica é aumentada ou diminuída. Uma vibração de flexão pode consistir de uma mudança no ângulo de ligação entre os átomos



comuns ou o movimento de um grupo de átomos em relação a outro grupo sem movimento no restante da molécula.

### 3.11.2 Modos de vibrações<sup>74,75</sup>

Vários modos de vibrações por estiramentos para grupo  $AX_2$  ou por torção para o grupo  $AX_3$  são mostrados na Figura 3.4 e 3.5.

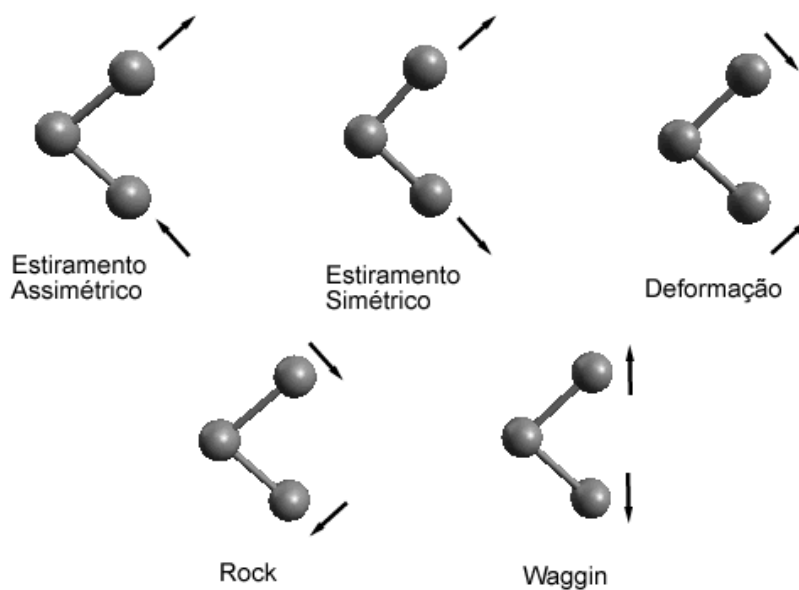


Figura 3.4: Modos de vibrações de estiramentos.

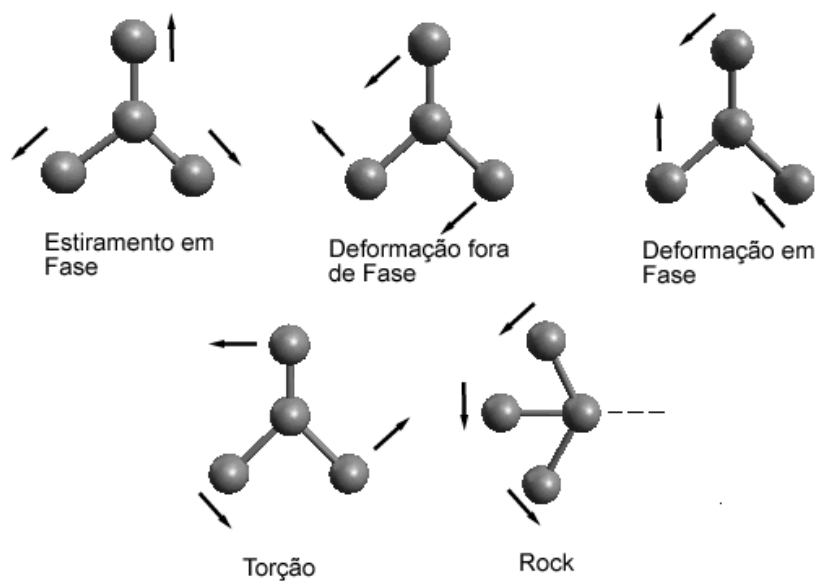


Figura 3.5: Modos de vibrações de torções.

Como se observa nas Figuras 3.4 e 3.5 um grupo dá origem a várias vibrações e, portanto um espectro completo é aparentemente complexo. No espectrograma o grupo pode apresentar vários picos, porém na sua identificação somente os mais intensos são utilizados, ou seja, aqueles com intensidade de absorção maior que 20%<sup>74</sup>. A Figura 3.6 corresponde a uma amostra biodiesel/diesel B4 que foi adicionado 1% de álcool hidratado. Observam-se bandas intensas devidas a estiramentos dos grupos funcionais de ésteres e alcoóis.

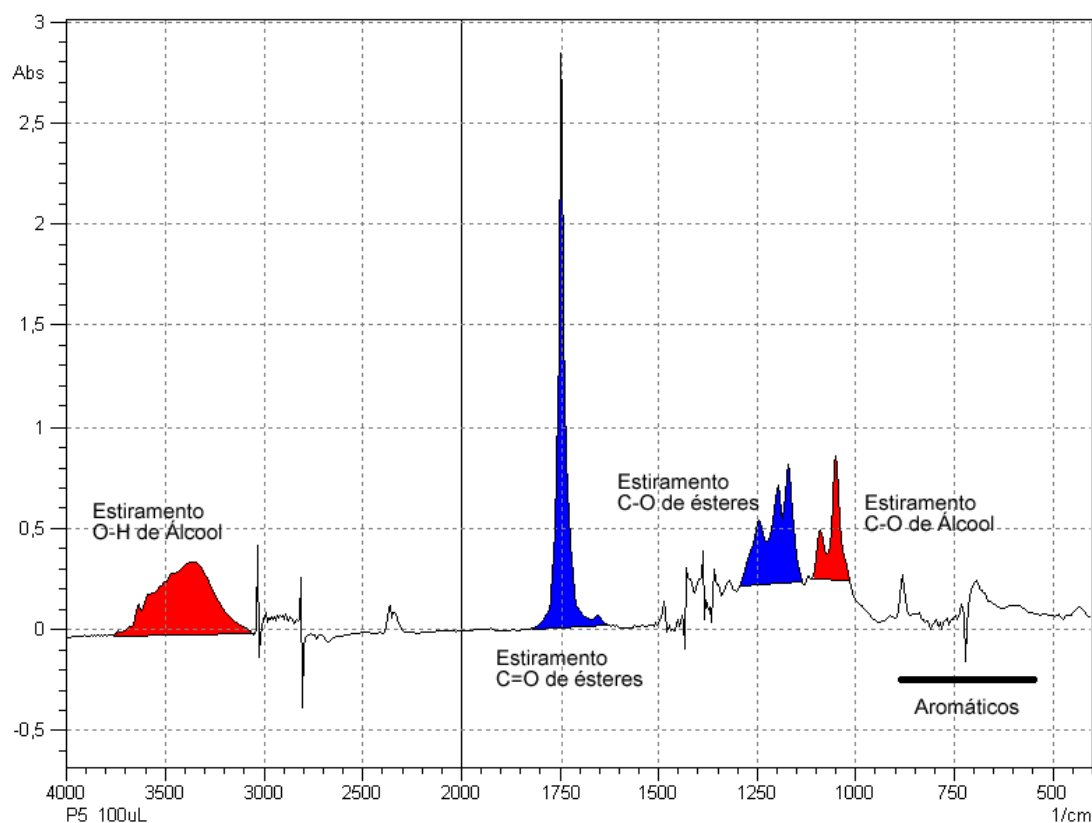


Figura 3.6: Espectrograma de infravermelho.

As atribuições para frequência de estiramento podem ser aproximadas pela aplicação da lei de Hook. Os dois átomos e suas ligações são tratados como um simples oscilador harmônico composto de duas massas unidas por uma mola. A seguinte equação determina a frequência de estiramento da ligação entre átomos.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (70)$$

onde  $\bar{\nu}$  é a frequência de estiramento em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c$  velocidade da luz em  $\text{cm/s}$ ,  $f$  constante de força da ligação e  $M_x$  e  $M_y$  massas em gramas dos átomos  $x$  e  $y$  respectivamente. Para a ligação O-H do álcool o valor da frequência de estiramento calculado pela Equação (70) é  $3002,76 \text{ cm}^{-1}$ . A região no espectrograma para o álcool hidratado adicionado ao biodiesel/diesel vai de  $3800$  a  $3100 \text{ cm}^{-1}$ . A diferença é devido aos efeitos que aumentam a interação entre os átomos O-H dentro de uma

molécula que foram ignorados. Outra região aparece devido ao estiramento C-O em  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Para obter o espectrograma é empregado o instrumento que pode ser um espectrômetro de infravermelho por dispersão (IR) ou o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

### **3.12 Espectrômetro de infravermelho<sup>74</sup>**

No IR o espectro é obtido pela passagem de um feixe de infravermelho através da amostra no qual uma varredura é realizada pelo dispositivo de dispersão conhecido por grade de difração. A característica do IR consiste da passagem alternada do feixe pela amostra e cela de referência no qual é executada por um espelho giratório. Assim o solvente na cela de referência e a substância na cela de amostra são balanceados resultando em um sinal na saída do detector que contém somente picos da amostra. Os instrumentos dispersivos trabalham razoavelmente bem, mas em aplicações que exigem maior velocidade, sensibilidade e precisão apresentam os seguintes problemas: Grande número de partes móveis, baixa velocidade de varredura, decréscimo da sensibilidade do sistema com os efeitos de fendas, não existe referência interna, permite luz espúria, aquecimento da amostra e emissão da amostra.

### **3.13 Espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier**

O FTIR apresenta a característica de converter as frequências de infravermelho em frequências de áudio, onde os detectores e a eletrônica são capazes de localizar tanto a frequência quanto a intensidade, o que torna mais confiável com aumento da sensibilidade e precisão. Um espectrofotômetro FTIR possui três componentes básicos: o interferômetro de Michelson, a fonte e o detector. O interferômetro de Michelson é constituído de um divisor de feixe,

espelho fixo e espelho móvel conforme sua representação na Figura 3.7.

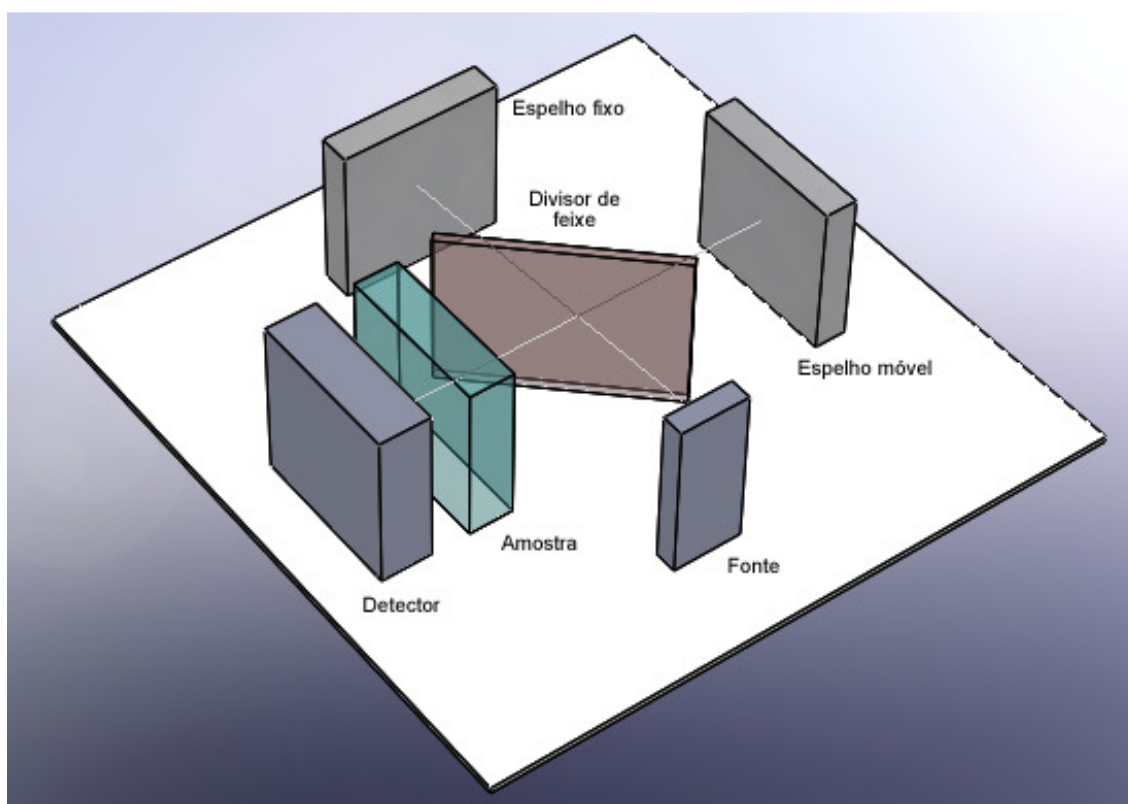


Figura 3.7: Interferômetro de Michelson no sistema FTIR.

O componente primordial do interferômetro é o divisor que separa o feixe em duas partes e em seguida recombinam após causar uma diferença de caminhos. A combinação de feixes com 50% de intensidade para cada caminho passa através da amostra dirigindo-se ao detector. Quando os dois feixes estão em fase para uma única frequência ocorrerá o máximo da onda senoidal, enquanto no mínimo os feixes estarão defasados em  $180^\circ$ . A varredura na espectroscopia FTIR, corresponde ao deslocamento mecânico do espelho móvel e não a varredura de frequências individuais como no sistema com monocromador. A resultante dos dois feixes será uma sequência de interferências construtivas e destrutivas, que depende da posição do espelho móvel relativo ao espelho fixo. Em comparação ao infravermelho dispersivo o FTIR tem a vantagem de ter somente um

espelho móvel, todas as frequências são detectadas simultaneamente no tempo menor que 1 segundo (vantagem de Felgett), rápida velocidade de varredura, feixe largo sem fendas (vantagem de Jacquinot), uso de laser de He-Ne para calibração interna, sem luz espúria devida a frequência modulada e menor problema térmico.

O dispositivo desenvolvido para monitorar a concentração do biodiesel/diesel emprega a capacitância e conseqüentemente a constante dielétrica, momento de dipolo e polarização da molécula. Na polarização os quatro mecanismos estão presentes conforme a Figura 3.8, porém o de maior relevância para o propósito deste trabalho é a polarização dipolar<sup>45</sup>.

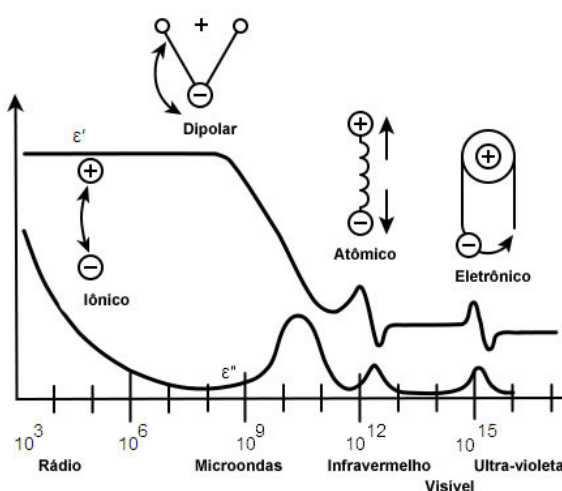


Figura 3.8: Mecanismo de polarização.

Observam-se neste gráfico que em baixa frequência todos os mecanismos estão presentes. Com o aumento da frequência verifica-se que na região do infravermelho as moléculas não têm tempo suficiente para orientar-se ao campo elétrico e o efeito do mecanismo de polarização dipolar não contribui de maneira significativa para o total da polarização, assim como na região de ultravioleta em que a polarização tem somente a contribuição da polarização eletrônica. O dispositivo proposto trabalha na frequência de 32 kHz e, portanto ocorre a polarização dipolar, enquanto o espectroscópio de infravermelho funciona com o mecanismo de polarização atômica.

Nesta polarização a distribuição de elétrons na molécula não é simétrica resultando na presença de íons com carga oposta. A aplicação de um campo elétrico causará deflexão destes íons da posição de equilíbrio criando um momento de dipolo induzido. A polarização é chamada de atômica e sua frequência de ressonância esta na faixa de infravermelho do espectro eletromagnético. A polarização atômica tem alta frequência de ressonância que cai dentro da espectroscopia vibracional<sup>45</sup>.

**CAPÍTULO 4**  
**MATERIAIS E MÉTODOS**



## **4 Materiais e métodos**

### **4.1 Amostras**

Os padrões diesel e biodiesel puros, empregados na aferição do dispositivo proposto para medida de capacitância (CAP) e Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram adquiridos na Granel Química LTDA, situado no porto de Itaqui em São Luis - MA. Misturas proporcionais de B<sub>x</sub> foram preparadas no Laboratório de Biodiesel da UFMA para levantamento da curva de calibração. Amostras de álcool hidratado, aguarrás e thinner foram adquiridas no comércio local com finalidade de avaliar o efeito de contaminantes. Amostras de biodiesel/diesel com valor nominal de concentração 4% (B4) foram obtidos de distribuidoras de Teresina/PI e postos de combustíveis de São Luis/MA. As amostras das distribuidoras foram rotuladas por D1, D2, D3 e D4, enquanto as amostras dos postos de combustíveis foram identificadas por P1, P2, P3, P4, P5, e P6. As amostras dos postos combustíveis foram adquiridas por escolha aleatória.

### **4.2 Equipamentos**

#### **4.2.1 Dispositivo proposto para medida do teor de biodiesel/diesel por capacitância (CAP)**

O dispositivo proposto desenvolvido no Laboratório de Biodiesel da UFMA tem como princípio básico medir a capacitância da concentração da mistura biodiesel/diesel. Vários sensores capacitivos e placas de circuitos de processamentos de sinais foram desenvolvidos para obter uma melhor relação sinal ruídos. Por fim um sensor bastante reduzido e circuito altamente integrado com montagem SMD (Dispositivo de montagem superficial) foram obtidos com saída de sinal digital e comunicação I<sup>2</sup>C (do inglês "Inter-Integrated Circuit"). O diagrama em blocos é representado na Figura 4.1.

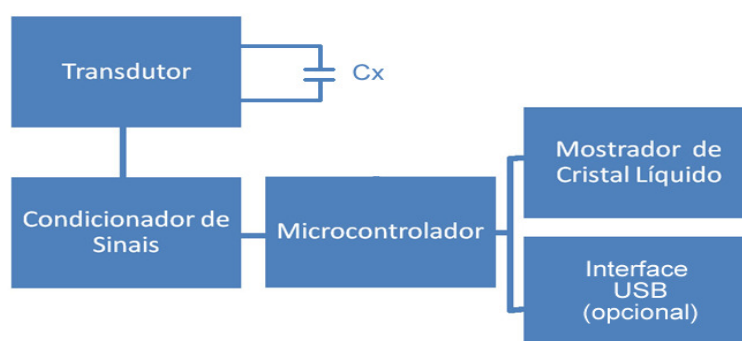


Figura 4.1: Diagrama em blocos do CAP.

O bloco transdutor corresponde ao sensor desenvolvido, o qual é formado por duas séries de polos separados paralelamente, que preenchido com o diesel, biodiesel ou misturas biodiesel/diesel mudará a sua capacitância de acordo com as características físico-químicas e estrutura molecular da mistura. A Figura 4.2 corresponde ao sensor capacitivo formado por dois fios cilíndrico de aço 316L em paralelo com comprimento que atendem a faixa de capacitância do circuito desenvolvido.

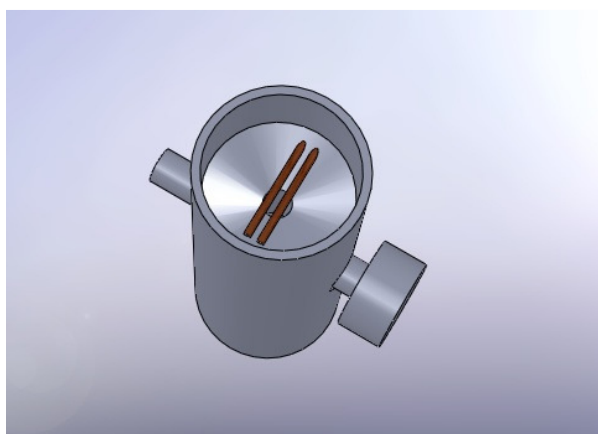


Figura 4.2: Sensor Capacitivo com polos paralelos.

Uma válvula aberto/fechado no corpo do sensor permite o controle de descarte da mistura para cada medida. A Figura 4.3 mostra o transdutor dentro de uma blindagem metálica para evitar interferências eletromagnéticas já que o valor da capacitância é da ordem de fF ( $10^{-15}\text{F}$ ). A blindagem possui uma entrada acima para adicionar a amostra e uma saída abaixo para descartar. O

condicionador de sinal tem a função de amplificar o sinal, converter para digital e adequar à entrada do microcontrolador.

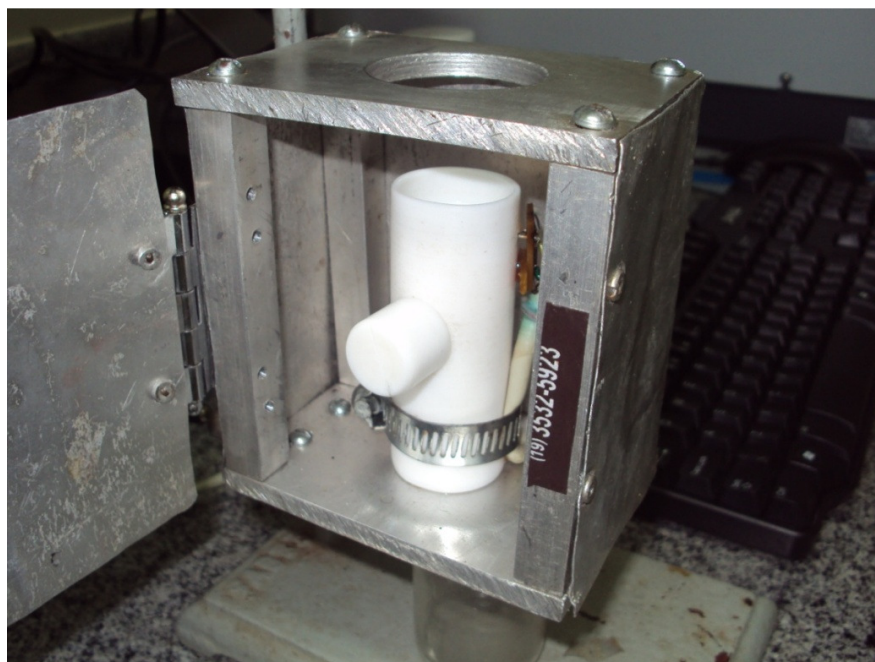


Figura 4.3: Sensor de capacitância do CAP.

A Figura 4.4 mostra o bloco que inclui o processamento de sinais com o mostrador digital. O sinal digital é processado pelo microcontrolador e o valor da capacitância é exibido no mostrador de cristal líquido (LCD). Um circuito USB opcional pode ser desenvolvido para comunicação em tempo real com um computador.



Figura 4.4: Sistema de processamento de sinais do CAP.

O mostrador consiste de um LCD com 16 colunas e 2 linhas. O LCD se comunica com o microcontrolador por meio de códigos ASCII (do inglês "American Standard Code for Information Interchange") para controle e apresentação da informação. Uma tecla permite a interação do operador com o dispositivo que confirma o questionamento indicado no mostrador. Como se observa na Figura 4.4 o mostrador indica que o operador deve adicionar 2 mL e em seguida pressionar a tecla de avanço. O processamento ocorrerá e ao final desta fase o dispositivo mostrará como resultado a concentração biodiesel/diesel da mistura desconhecida. O dispositivo pode ser alimentado por uma bateria de 9 volts ou por rede elétrica convencional AC de 90 a 240 volts – 60 Hz. Testes foram realizados e os valores indicaram que durante a avaliação a capacitância permaneceu constante por um longo período no mostrador garantindo a ausência de ruídos causados pela fonte.

A Figura 4.5 mostra o CAP preso ao suporte com a unidade de processamento de sinais e o sensor capacitivo.



Figura 4.5: Equipamento CAP na bancada.

#### **4.2.2 Procedimento para uso do CAP**

O CAP dispõe de uma rotina interativa com o operador para os procedimentos de medida.

Após ligar o CAP, o mostrador indicará que o operador deve adicionar 2 mL de diesel (branco) como indica a Figura 4.6.

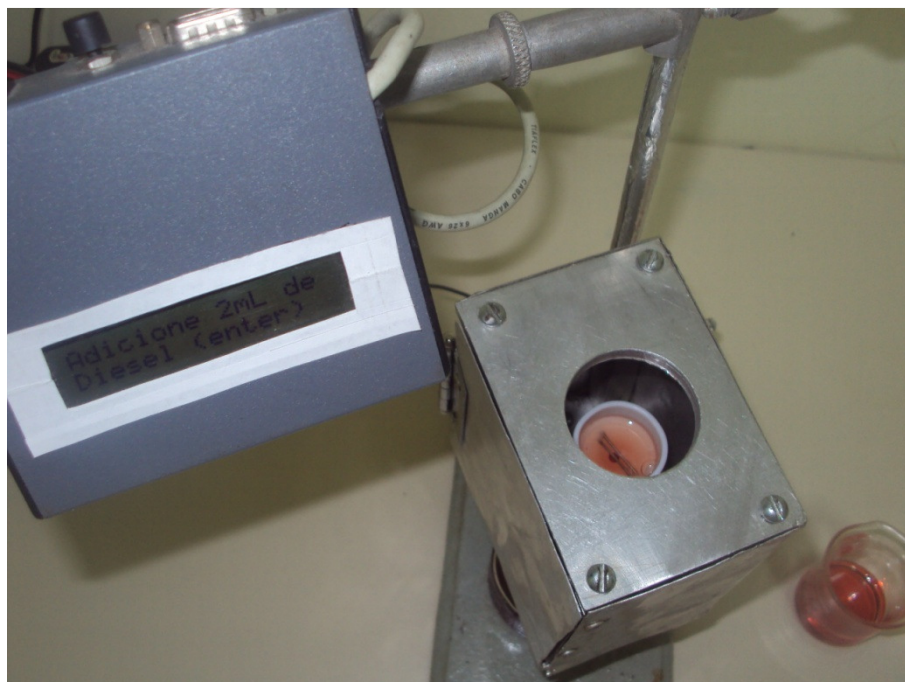


Figura 4.6: Adicionando diesel para ajuste do zero.

O diesel na cor vermelho foi adicionado com uma micropipeta calibrada em 1 mL. A quantidade de 2 mL é importante, pois volumes diferentes influenciam na medida. O volume que envolve os eletrodos deve ser o mesmo. Isso mantém a geometria e o efeito de borda que será o mesmo para todas as análises. Testes foram realizados de 0,5 a 5 mL para verificar o efeito de borda na medida e a quantidade de 2 mL se mostrou mais adequada devido a estabilidade e o menor volume para medidas. Colocado a amostra o operador deve pressionar a tecla de confirmação. Uma nova mensagem aparece "aguarde ajuste do zero" como indicado na Figura 4.7 e no final o valor do branco estará disposto no mostrador conforme as Figuras 4.8



Figura 4.7: Ajuste do zero do CAP.



Figura 4.8: Valor da capacitância em pF para zero.

O valor indicado na Figura 4.8 é em pF. A faixa de trabalho do circuito é de 0 a 8 pF com resolução de 4 aF pois emprega um

conversor de 24 bits. Como o microcontrolador usado é de 16 bits parte da conversão não é empregada. Isto não afeta o resultado final, pois o que foi desprezado está em aF ( $10^{-18}$ F) e portanto não será significativo.

Em seguida o CAP indica que o operador deve adicionar 2mL do biodiesel puro (B100) e o ajuste de fundo de escala será executado conforme aparecem nas figuras 4.9 e 4.10. O biodiesel empregado tem a cor amarela sendo constituída de várias matrizes de oleaginosas uma vez que a distribuidora adquire de várias regiões. De acordo com a matriz de biodiesel brasileira para a amostra usada 70% são devido à soja, seguido de 20% de sebo e o restante de outras oleaginosas. Portanto o valor encontrado durante a medida com o CAP corresponde a um biodiesel típico encontrado no comércio. O valor obtido para o branco e fundo de escala são armazenados internamente na memória do microcontrolador para realizar o cálculo da percentagem na fase seguinte.

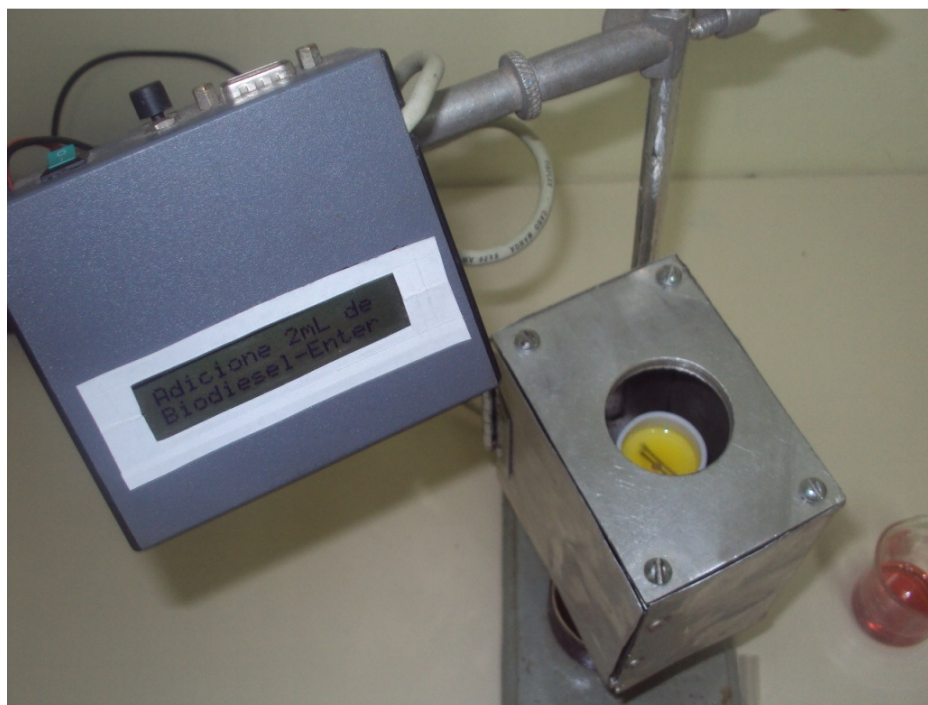


Figura 4.9: Ajuste de FS do CAP.





Figura 4.10: Valor da capacitância em pF para FS.

Finalizada a calibração o passo seguinte corresponde à medida de 2 mL da amostra que se deseja avaliar conforme apresentado na Figura 4.11 e 4.12.

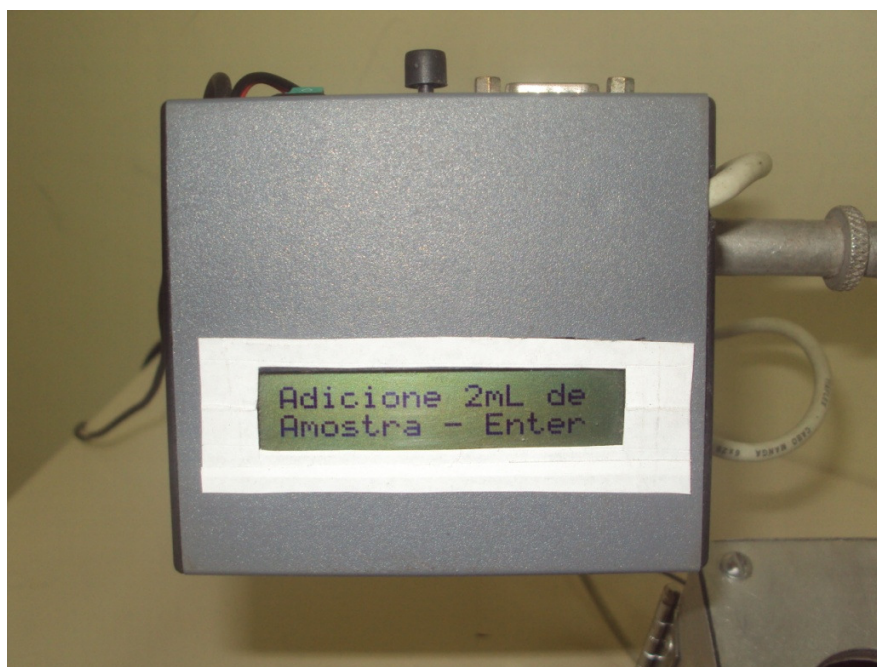


Figura 4.11: Adicionar amostra ao CAP.

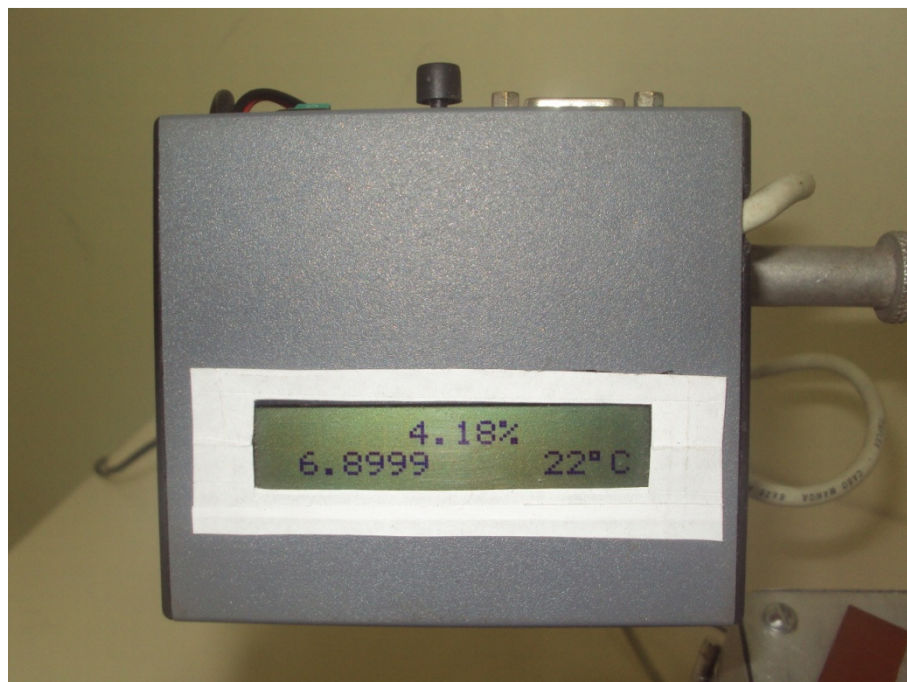


Figura 4.12: Capacitância da mistura B4 em porcentagem.

O resultado no mostrador indicará o valor da capacitância e porcentagem calculada da mistura com referência ao zero (diesel) e FS (B100). O valor da temperatura indicado é do ambiente em que se encontra o sensor capacitivo. O efeito da temperatura pode ser atenuado realizando a cada medida a calibração seguida da medida da amostra.

#### **4.2.3 Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Para a realização das medidas foi empregado o FTIR da Shimadzu modelo IRPrestige-21 com interferômetro de Michelson com ângulo de incidência de 30° e sistema de alinhamento dinâmico. Um sistema de auto diagnóstico inicia checando as condições ótimas da eletrônica, sistema óptico e sinais garantindo a operação do interferômetro. Um sistema de informação checa consistentemente as condições da fonte de luz e laser de He-Ne. A medida é realizado por 40 varreduras na

faixa escolhida empregando uma cela de KBr conforme Figura 4.13 e 4.14.



Figura 4.13: Espectrofotômetro de infravermelho.



Figura 4.14: Cela de KBr.

A cela é constituída de duas lâminas de KBr montada entre duas lâminas metálicas composta de janelas. Em um dos lados da lâmina metálica encontram-se dois tubos que permite a entrada da amostra para a região entre os materiais de KBr. A mistura fica armazenada entre as laminas de KBr separadas por uma distância de 0,1 mm. Como mostra a Figura 2.14 às duas entradas para a amostra aparecem fechadas com tampas de teflon.

O procedimento inicial no FTIR foi levantar uma curva de calibração com amostras de biodiesel/diesel nas concentrações de 1 a 10%. Em seguida foram realizadas as medidas para B4 produzidos no laboratório e as medidas das amostras obtidas das distribuidoras e postos de combustíveis.

### **4.3 Metodologia**

#### **4.3.1 Limite de detecção e limite de quantificação**

O sinal de branco foi medido para o instrumento CAP com o diesel automotivo interior ou tipo B, com teor de enxofre um pouco elevado em relação ao tipo A, também conhecido como metropolitano. As especificações de qualidade do diesel interior com referência a portaria da ANP 310/2001 tabela I, são teor de enxofre (0,35%), massa específica a 20 °C (820 a 880 Kg/m<sup>3</sup>), viscosidade a 40 °C (2,5 a 5,5 cSt) e ponto de fulgor a 38 °C mínimo. Com o diesel interior puro foram realizados 60 medidas para calcular os limites de detecção (LOD, do inglês "Limit Of Detection") e quantificação (LOQ, do inglês "Limit Of Quantification").

#### **4.3.2 Fundo de escala**

O fundo de escala representado por FS no instrumento CAP corresponde ao valor máximo que pode ser medido. O biodiesel puro de diversas oleaginosas foi empregado e 60 medidas foram realizadas. A média foi empregada para o cálculo da percentagem da mistura biodiesel/diesel.

#### **4.3.3 Linearidade**

A linearidade do CAP ocorre em toda a faixa e isto é previsto pela Equação 4.59 e 4.60. A constante dielétrica pode ser obtida pela equação de capacitância  $C=kA/d$ , em que a relação de dimensões do

capacitor ( $A/d$ ) é constante devido à estrutura geométrica fixa. Para uma mesma temperatura pode-se observar que a variação da constante dielétrica está relacionada diretamente com a variação da capacitância.

#### **4.3.4 Precisão**

Foram realizadas medidas com 3 repetições por sorteio das amostras na faixa 1 a 10% de biodiesel/diesel para o CAP e FTIR.

#### **4.3.5 Exatidão**

Foram realizadas medidas com o CAP na seguinte sequência: ajuste do zero, medida do fundo de escala e medidas da amostra. Com os três valores mantidos em registros no microcontrolador foram realizados cálculos para determinar a percentagem da mistura biodiesel/diesel por meio da equação da reta.

A linearidade, precisão e exatidão foram analisadas por métodos estatísticos t e análise de variância (ANOVA) com um intervalo de confiança de 95%.

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 5 Resultados e discussões

### 5.1 Medidas de capacitância relacionadas à constante dielétrica e momento de dipolo.

A relação da constante dielétrica, momento de dipolo e capacitância das substâncias líquidas hexano, tolueno e clorofórmio foram analisados.

A capacitância foi medida com o CAP. Valores teóricos do momento de dipolo foram obtidos através do programa "ChemBio3D" versão 11.0 para teste grátis que empregou o Gaussian 03W para o cálculo, enquanto a constante dielétrica foi obtida na literatura<sup>76</sup>. Para cálculo do momento de dipolo foi empregado o método Hartree-Fock (HF), que é uma forma aproximada da equação de Schrödinger para sistemas atômicos moleculares, com o conjunto base 6-31G.

As moléculas foram desenhadas no software "ChemBio3D" e suas coordenadas foram escritas para serem utilizadas no programa Gaussian 03W. Em seguida realizou-se uma otimização de geometria e minimização de energia para obtenção do estado fundamental dessas moléculas. Nessa geometria foram calculados os seus momentos dipolares.

Para o hexano o momento de dipolo encontrado foi aproximadamente zero. Isto ocorre devido à simetria da estrutura molecular que sobrepõe os centros de cargas positivo e negativo, enquanto para tolueno e clorofórmio foram obtidos os valores de 0,3331 D e 1,7062 D respectivamente.

A Tabela 5.1 sintetiza os valores para as três substâncias relacionando o valor medido pelo instrumento desenvolvido CAP em capacitância na ordem de pF na temperatura média de 20°C, com a constante dielétrica  $k$  e momento de dipolo  $\mu_T$  teóricos, obtidos na literatura e o valor calculado  $\mu_c$  por Gaussian 03W no ambiente do programa "ChemBio3D".

Tabela 5.1: Substâncias líquidas polares e apolares.

<b>Substância</b>	<b>CAP (pF)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>k</b>	<b><math>\mu_T</math></b>	<b><math>\mu_c</math></b>
Hexano	6,8537	20	2,00	0,08	0,00
Tolueno	6,9234	20	2,20	0,36	0,33
Clorofórmio	7,3286	20	4,10	1,15	1,71

$\mu_T$  e  $\mu_s$  em D(Debye)

Observa-se no valor obtido para o hexano que apesar do momento de dipolo ser aproximadamente zero, uma constante dielétrica de 2,00 é encontrada na literatura e o valor medido pelo CAP é de 6,8937 pF. Isto confirma que uma substância apolar com momento de dipolo zero, quando submetida a um campo elétrico apresenta um momento de dipolo induzido devido ao campo de cavidade. Este campo de cavidade se opõe ao campo elétrico externo produzindo um torque que gira a molécula do hexano que agora tem o centro de carga positivo deslocada do centro de carga negativo, ou seja, ocorre o mecanismo de polarização por distorção. O tolueno e clorofórmio apresentam um pequeno momento de dipolo que produz um campo elétrico de oposição maior. Isto leva a um aumento da constante dielétrica e consequentemente um aumento da capacitância.

A benzina também conhecida como éter de petróleo é um grupo de vários voláteis, altamente inflamáveis de uma mistura de líquidos hidrocarbonetos usados principalmente como solventes apolares. A benzina pode ser uma mistura de alcano tais com pentano, hexano e heptano. Semelhante a benzina o diesel e biodiesel também correspondem a uma mistura de várias substâncias com valores da constante dielétrica próximos. Estimativas da constante dielétrica e momento de dipolo podem ser obtidos para o diesel e biodiesel conforme a Tabela 5.2. Os valores de capacitância mostram que apesar da complexidade que envolve interações entre dipolo-dipolo e outras forças que atuam de forma a produzir um momento dipolo dessas misturas, o valor médio obtido está próximo dos valores de cada um que a compõem.



Tabela 5.2: Substâncias complexas.

<b>Substância</b>	<b>CAP (pF)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>K</b>	<b><math>\mu_T</math></b>	<b><math>\mu_s</math></b>
Éter de petróleo	6,8507	20	2,2	-	-
Diesel	6,9021	20	2,0	-	-
Biodiesel	7,0529	20	2,0-3,0	-	-

$\mu_T$  e  $\mu_s$  em D(Debye)

## 5.2 O equipamento CAP

O diesel foi empregado como branco e 60 medidas foram realizadas com finalidade de determinar o limite de detecção e quantificação. As amostras de diesel foram medidas na temperatura ambiente média de 31,6 °C e desvio padrão de 0,10 °C conforme os dados da Tabela 5.3. Para determinar o limite de detecção e limite de quantificação é empregado o procedimento de 3 e 10 vezes o desvio padrão respectivamente. Porém se faz necessário determinar que estatística deva ser usada, paramétrica ou não paramétrica.

Os testes de hipóteses paramétricos são aqueles que empregam parâmetros tais como média e variância de uma distribuição conhecida, por exemplo, a distribuição normal. Os testes não paramétricos são mais simples e livres da distribuição de probabilidade. Para aplicar os testes paramétricos se faz necessário verificar se os valores populacionais de capacitância seguem uma curva de distribuição normal. Para validar os procedimentos seguintes é empregado o teste kolmogorov-smirnov para os dados da Tabela 5.3. Esse teste é de execução simples, quando comparado ao qui-quadrado sendo baseado na maior diferença absoluta entre a frequência acumuladas observada e a estimada pela distribuição normal. A tabela 5.4 contém o resultado para análises das 60 amostras da Tabela 5.3 empregando o teste de kolmogorov-smirnov.

Tabela 5.3: Amostras do diesel em capacitância

Amostra	Temperatura	Capacitância.	Amostra	Temperatura.	Capacitância	Amostra	Temperatura	Capacitância.
1	31,4	6,9045	21	31,8	6,9039	41	31,6	6,9040
2	31,5	6,9044	22	31,8	6,9039	42	31,7	6,9039
3	31,5	6,9041	23	31,6	6,9040	43	31,9	6,9039
4	31,5	6,9043	24	31,6	6,9040	44	31,9	6,9040
5	31,5	6,9043	25	31,6	6,9038	45	31,7	6,9041
6	31,5	6,9039	26	31,7	6,9035	46	31,7	6,9041
7	31,6	6,9041	27	31,8	6,9039	47	31,6	6,9041
8	31,6	6,9041	28	31,8	6,9039	48	31,5	6,9041
9	31,8	6,9045	29	31,8	6,9036	49	31,6	6,9041
10	31,8	6,9043	30	31,7	6,9038	50	31,6	6,9043
11	31,4	6,9043	31	31,8	6,9038	51	31,6	6,9038
12	31,3	6,9039	32	31,8	6,9039	52	31,6	6,9038
13	31,4	6,9039	33	31,7	6,9038	53	31,6	6,9038
14	31,5	6,9043	34	31,5	6,9038	54	31,7	6,9038
15	31,8	6,9040	35	31,4	6,9033	55	31,7	6,9039
16	31,8	6,9043	36	31,4	6,9036	56	31,7	6,9036
17	31,8	6,9039	37	31,6	6,9035	57	31,8	6,9038
18	31,6	6,9041	38	31,7	6,9035	58	31,9	6,9035
19	31,9	6,9040	39	31,9	6,9038	59	31,8	6,9035
20	32,1	6,9036	40	31,9	6,9033	60	31,8	6,9033

Temperatura (°C) e Capacitância (pF).

Tabela 5.4: Teste Kolmogorov-Smirnov para uma amostra.

		Capacitância (pF)
N		60
Parâmetro Normal	Média	6,904
	Desv. Padrão	0,0003
Mais extremo	Absoluto	0,146
	Positivo	0,102
Diferenças	Negativo	-0,146
Z Kolmogorov-Smirnov		1,133
Valor-p		0,153

O resultado mostra que o número de amostras foram 60 e que a média é de 6,9040 pF, com a diferença de capacitância mínima de -0,146 e máxima de 0,102. o valor-p também representado pelo termo "Asymp. Sig. (2-tailed)" de 0,153 indica que a probabilidade de se obter o zero é realmente verdade, ou seja, caracteriza a probabilidade de errar rejeitando a hipótese nula. As hipóteses para o teste de normalidade são:

$H_0$ : A distribuição dos valores de capacitâncias é normal e

$H_1$ : A distribuição dos valores de capacitâncias não é normal.

Se o valor de p é menor que 0,05 a hipótese de normalidade deve ser rejeitada caso contrário existe insuficiência evidente para sugerir que a distribuição não é normal. Neste caso o valor-p é 0,153, portanto não há razão para duvidar que os valores de capacitância para as amostras de diesel sejam de uma distribuição normal. Confirmado que os dados pertencem a uma distribuição normal, segue-se a análise empregando os testes paramétricos que são considerados mais fortes na estatística quando comparado aos não paramétricos.

Com os dados da Tabela 5.3 foi construído o histograma da Figura 5.1

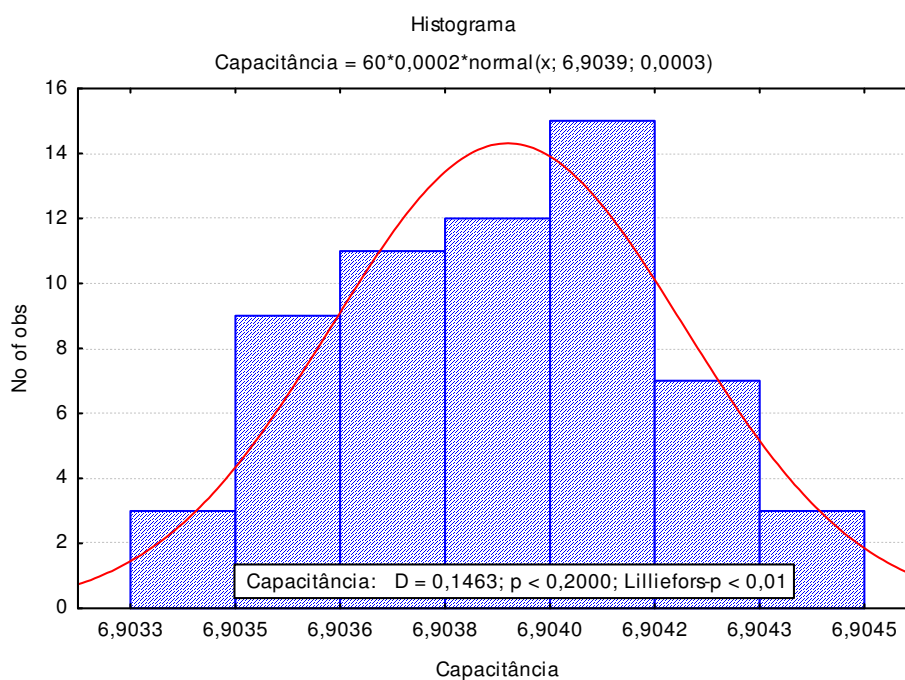


Figura 5.1: Histograma da capacitância para o diesel.

Observa-se no histograma que ocorre uma frequência maior no centro e que esta decresce gradualmente para as caudas. Isto ocorre usualmente em processos padronizados e estáveis.

Outra técnica para teste de normalidade consiste em plotar um gráfico no qual se observa que os pontos estão próximos a uma reta. A Figura 5.2 representa um gráfico de probabilidade normal para as 60 medidas do diesel.

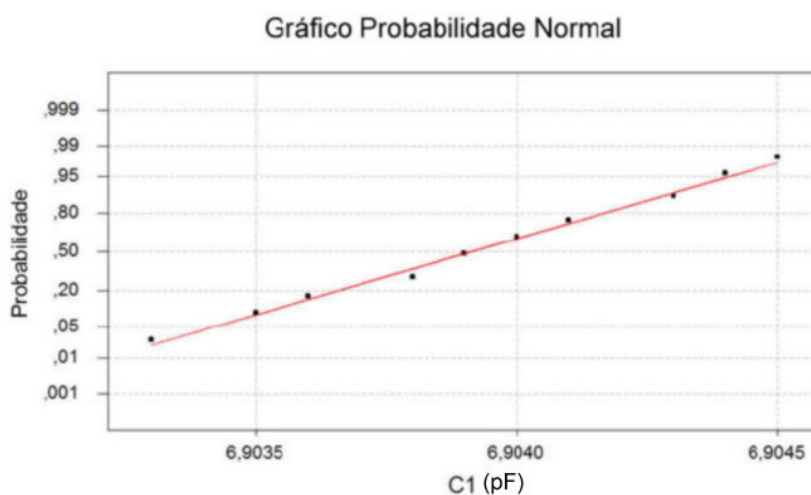


Figura 5.2: Teste de normalidade.

O gráfico de probabilidade normal é formado pelo eixo vertical que representa os valores ordenados, enquanto o eixo horizontal representa a média normal distribuída.

A média e desvio padrão para as 60 medidas foram respectivamente  $\bar{X} = 6,904$  pF e  $s = 0,0003$  pF. O limite de detecção foi obtido por  $LD = 3s$ .

$$LD = 3 \times 0,0003$$

$$LD = 0,0009$$

enquanto para o limite de quantificação  $LQ = 10s$ .

$$LQ = 10 \times 0,0003$$

$$LQ = 0,0030$$

Portanto o limite de detecção do CAP é de 0,09% que seria a menor quantidade do componente de interesse presente na amostra enquanto o limite de quantificação é de 0,30%, ou seja, teoricamente esse seria a menor concentração do componente de interesse que pode ser medida com o CAP.

Para determinar o fundo de escala que é o valor máximo que pode ser mostrado pelo dispositivo foram realizadas 60 medidas na temperatura média de 32,3 °C e desvio padrão de 0,13 °C conforme mostra a Tabela 5.4.

A média e desvio padrão para as 60 medidas foram respectivamente  $\bar{X} = 7,0508$  pF e  $s = 0,0034$ . Assim o fundo de escala é de 7,0508 pF que junto com o valor do zero obtido do diesel de 6,9040 serão usados para cálculo em percentagem da amostra desconhecido.

Tabela 5.5: Amostras do biodiesel em capacitância.

Amostra	Temperatura	Capacitância	Amostra	Temperatura	Capacitância	Amostras	Temperatura	Capacitância
1	32,0	7,0498	21	31,9	7,0505	41	32,1	7,0498
2	32,3	7,0500	22	32,1	7,0501	42	32,0	7,0503
3	32,3	7,0504	23	32,3	7,0503	43	32,0	7,0500
4	32,3	7,0507	24	32,4	7,0500	44	32,0	7,0501
5	32,1	7,0504	25	32,3	7,0501	45	32,0	7,0498
6	32,3	7,0505	26	32,2	7,0504	46	31,9	7,0500
7	32,4	7,0505	27	32,5	7,0498	47	32,2	7,0500
8	32,4	7,0503	28	32,7	7,0501	48	32,3	7,0499
9	32,3	7,0505	29	32,8	7,0500	49	32,3	7,0499
10	32,3	7,0500	30	32,7	7,0499	50	32,3	7,0495
11	32,3	7,0505	31	32,7	7,0498	51	32,3	7,0495
12	32,2	7,0503	32	32,5	7,0499	52	32,3	7,0495
13	32,0	7,0503	33	32,3	7,0498	53	32,4	7,0499
14	31,9	7,0505	34	32,4	7,0498	54	32,5	7,0495
15	31,8	7,0506	35	32,5	7,0493	55	32,6	7,0498
16	31,8	7,0505	36	32,5	7,0496	56	32,7	7,0960
17	32,0	7,0505	37	32,5	7,0495	57	32,8	7,0495
18	32,0	7,0505	38	32,5	7,0496	58	32,7	7,0495
19	32,1	7,0504	39	32,5	7,0495	59	32,6	7,0495
20	32,1	7,0505	40	32,5	7,0495	60	32,6	7,0495

Temperatura (°C) e Capacitância (pF).

### 5.3 Curva de calibração do CAP

Para levantar a curva de calibração foram realizadas medidas de 1 a 10% (v/v) da mistura do biodiesel no diesel em triplicatas, obtendo os valores indicados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Medidas de capacitância com CAP.

<b>%</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>Média</b>	<b>D. P.</b>	<b>C. V.(%)</b>
1	6,8929	6,8929	6,8929	6,8929	0,0000	0,0000
2	6,8945	6,8949	6,8947	6,8947	0,0002	0,0029
3	6,8961	6,8963	6,8961	6,8962	0,0001	0,0017
4	6,8974	6,8975	6,8966	6,8972	0,0005	0,0072
5	6,8985	6,8979	6,8986	6,8983	0,0004	0,0055
6	6,8996	6,9006	6,9006	6,9003	0,0006	0,0084
7	6,9010	6,9012	6,9013	6,9012	0,0001	0,0022
8	6,9034	6,9027	6,9033	6,9031	0,0004	0,0055
9	6,9045	6,9038	6,9047	6,9043	0,0005	0,0068
10	6,9072	6,9058	6,9057	6,9062	0,0008	0,0121

Medida em pF D.P. - Desvio Padrão e C.V. - Coeficiente de Variação

A análise de variância foi empregada com a finalidade de avaliar as medidas do CAP e na Tabela 5.7 foram calculados os fatores de regressão, resíduo, falta de ajuste e erro puro.

Tabela 5.7: Análise de variância para o CAP.

	<b>Soma Quad.</b>	<b>Gl</b>	<b>Média Quad.</b>	<b>Cálculo</b>
<b>Regressão</b>	$5,1659 \times 10^{-4}$	1	$5,1659 \times 10^{-4}$	2499,83
<b>Resíduo</b>	$5,7862 \times 10^{-6}$	28	$2,0665 \times 10^{-7}$	
<b>Falta de ajuste</b>	$2,0529 \times 10^{-6}$	8	$2,5661 \times 10^{-7}$	1,37
<b>Erro puro</b>	$3,7333 \times 10^{-6}$	20	$1,8667 \times 10^{-7}$	
<b>Total</b>	$5,2238 \times 10^{-4}$	29		

O coeficiente de correlação linear pode ser determinado por meio da seguinte equação:

$$R = \frac{5,2238 \times 10^{-4} - 3,7333 \times 10^{-6}}{5,2238 \times 10^{-4}}$$

$$R = 0,9928$$

Observou-se que o modelo estabelecido, mostrou boa concordância com os dados experimentais obtidos, pois o valor calculado de  $F_{(1,28)} = 2499,83$  é superior ao valor tabelado  $F_{(1,28)} = 4,20$ , e que o erro por falta de ajuste da curva calculado  $f_{(8,20)} = 1,37$  esta abaixo do valor tabelado  $f_{(8,20)} = 2,45$ , indicando assim que a regressão foi significativa, a 95% do limite de confiança. A curva de calibração do CAP é mostrada na Figura 5.3.

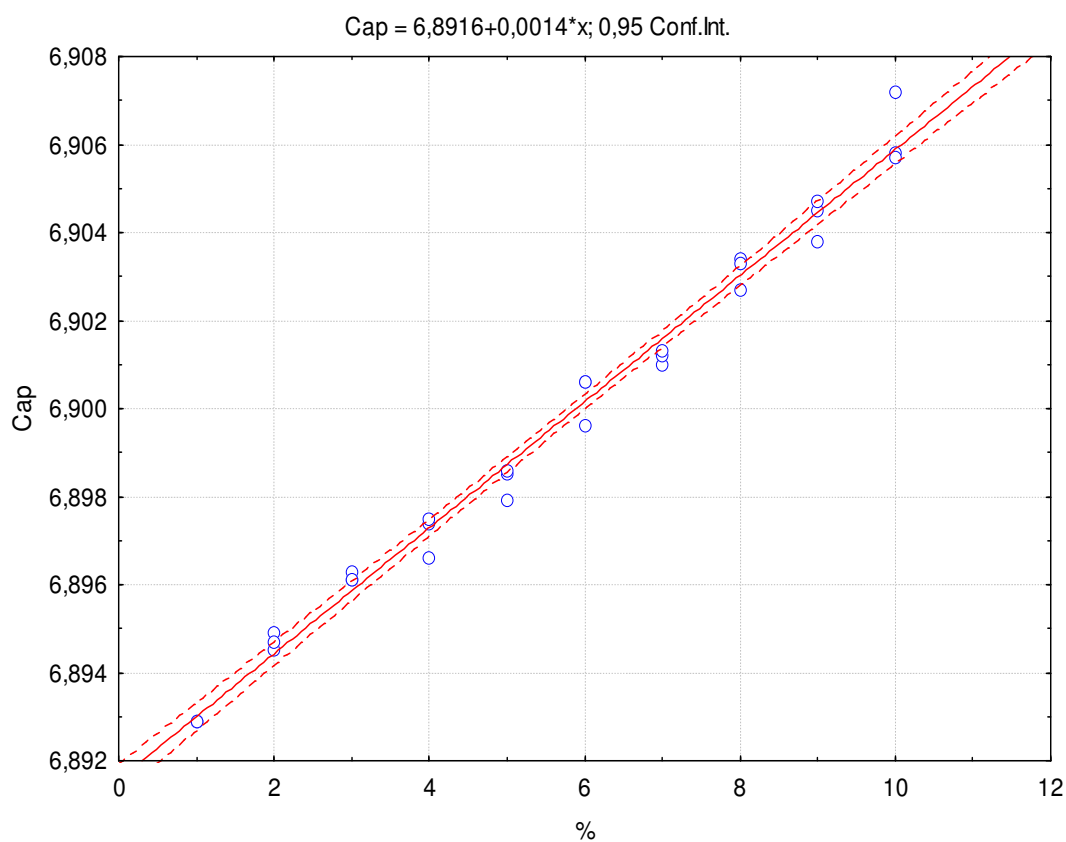


Figura 5.3: Curva de calibração do CAP.

A Figura 5.4 mostra um gráfico diagrama de caixa que possibilita representar a distribuição de um conjunto de dados com base em parâmetros descritivos, avaliando a simetria e sua dispersão que consiste da existência ou não de valores que se distanciam do restante do conjunto de dados (do inglês "outliers"). Observa-se na Figura 5.4 que as medidas de 4%, 6% e 10% apresentaram uma maior dispersão em relação aos demais, porém não foram considerados "outliers" por



meio dos testes realizados. A causa, mas provável da dispersão está relacionada ao efeito da temperatura no manuseio das amostras.

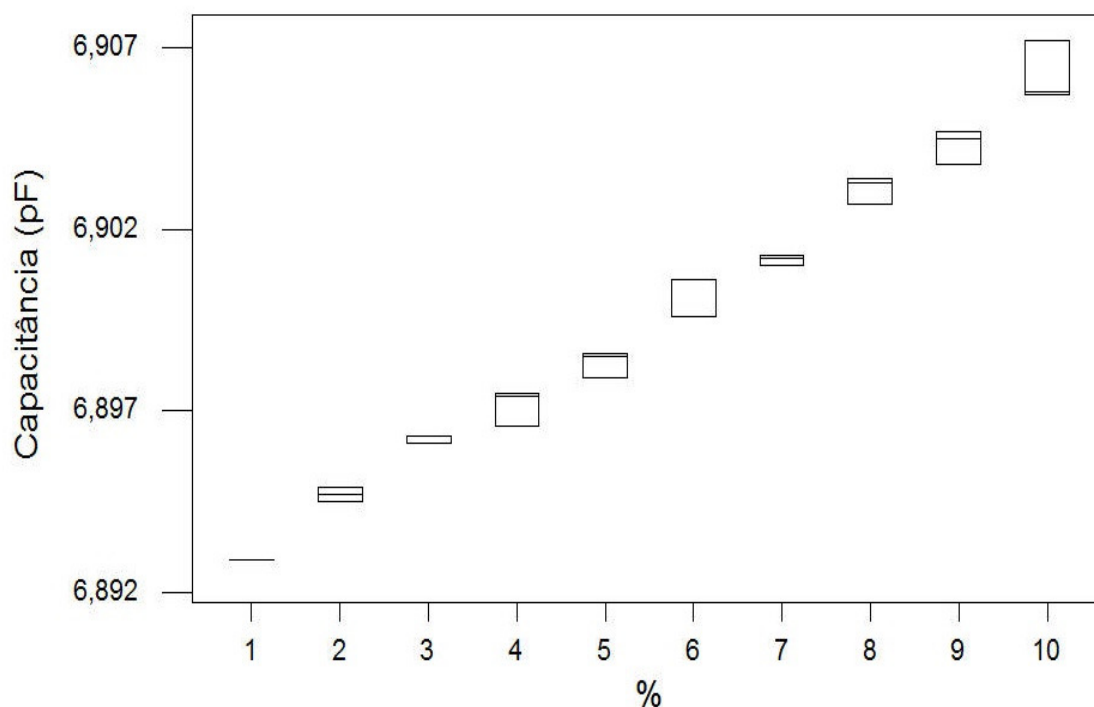


Figura 5.4: Gráfico diagrama de caixas.

#### 5.4 Curvas de calibração do FTIR

Para o espectrofotômetro de infravermelho as mesmas amostras de 1 a 10% em triplicatas foram analisadas para determinar a curva de calibração. A amostra foi medida no CAP e imediatamente no FTIR. A região de vibração escolhida foi a do estiramento da ligação C-O do éster com pico centrado próximo a  $1200\text{ cm}^{-1}$  conforme indicado na Figura 5.5. A região frequentemente usada para determinar ésteres conforme a literatura refere-se ao estiramento C=O com banda centrada em  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Esta região não foi empregada por apresentar saturação na concentração de 10% devido a espessura da cela de KBr. As curvas foram quantificadas e a que apresentou melhor correlação de área com coeficiente de regressão igual a 0,9971 foram devidas as curvas centradas em  $1200\text{ cm}^{-1}$ . A curva de área de correlação para o FTIR é representada na Figura 5.6.

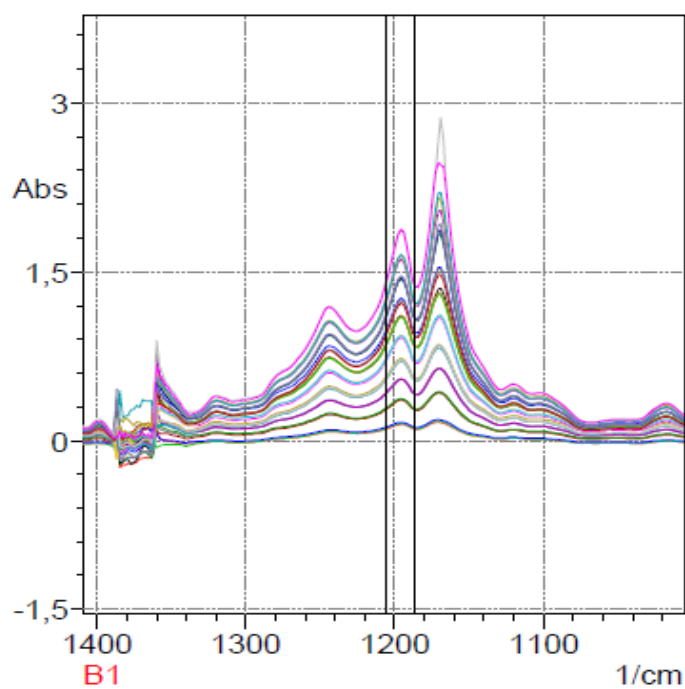


Figura 5.5: Curvas de calibração do FTIR em triplicata.

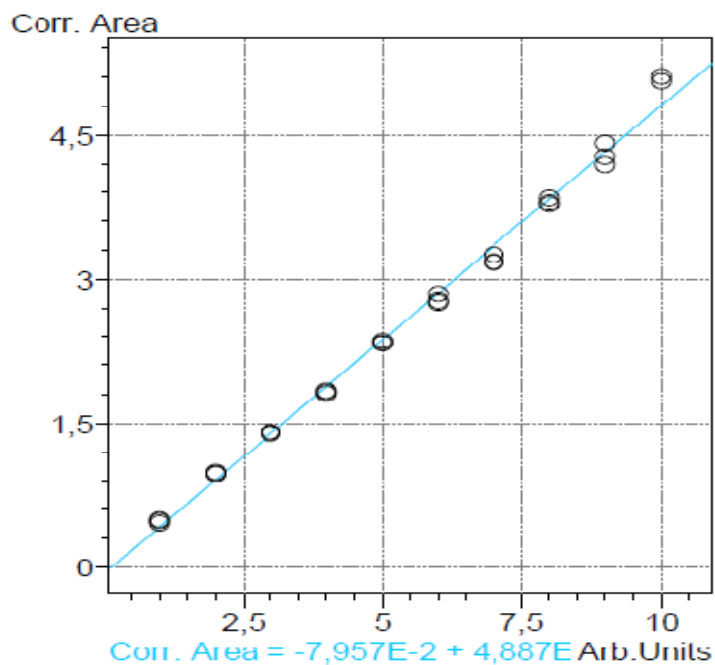


Figura 5.6: Área de correlação para calibração do FTIR.

Os valores da curva de calibração do FTIR foram obtidos em triplicata e as áreas empregadas na análise de variâncias estão representados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Medidas de áreas no FTIR.

<b>%</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>Média</b>	<b>D. P.</b>	<b>C. V.(%)</b>
1	0,452	0,473	0,483	0,4693	0,0158	3,3711
2	0,959	0,966	0,979	0,9680	0,0101	1,0484
3	1,403	1,407	1,389	1,3997	0,0095	0,6753
4	1,821	1,801	1,835	1,8190	0,0171	0,9394
5	2,329	2,357	2,340	2,3420	0,0141	0,6023
6	2,848	2,771	2,754	2,7910	0,0501	1,7947
7	3,177	3,251	3,168	3,1987	0,0455	1,4239
8	3,798	3,782	3,847	3,8090	0,0339	0,8891
9	4,190	4,271	4,415	4,2920	0,1140	2,6552
10	5,068	5,113	5,109	5,0967	0,0249	0,4887

A análise de variância também foi realizada com os valores obtidos no e os resultados encontram-se representados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Análise de variância para o FTIR.

	<b>Soma Quad.</b>	<b>gl</b>	<b>Média Quad.</b>	<b>Cálculo</b>
<b>Regressão</b>	60,4567	1	60,4567	4287,71
<b>Resíduo</b>	0,3938	28	0,0141	
<b>Falta de ajuste</b>	0,0405	8	$5,0625 \times 10^{-3}$	0,286
<b>Erro puro</b>	0,3533	20	0,017665	
<b>Total</b>	60,81	29		

Observou-se que o modelo estabelecido, mostrou boa concordância com os dados experimentais obtidos, pois o valor calculado de  $F_{(1,28)}=4287,71$  é superior ao valor tabelado  $F_{(1,28)}=4,20$ , e que o erro por falta de ajuste da curva calculado  $f_{(8,20)}=0,286$  esta abaixo do valor tabelado  $f_{(8,20)}=2,45$ , indicando assim que a regressão foi significativa.

## 5.5 Medidas de B4 com CAP e FTIR

Amostras de 4% de biodiesel no diesel foram analisadas empregando o CAP e FTIR. Os valores para o CAP estão representados nas Tabelas 5.10a e 5.10b.

Tabela 5.10: Medidas de dez amostras B4 com o CAP.

Medida	Amostra1	Amostra2	Amostra3	Amostra4	Amostra5	Amostra6	Amostra7	Amostra8	Amostra9	Amostra10
1	4,42	3,82	3,95	3,75	3,75	4,02	4,09	3,95	3,75	4,02
2	4,09	4,42	4,09	4,02	3,82	3,82	4,09	3,95	4,02	3,95
3	4,01	4,02	3,95	4,29	3,55	4,02	4,15	4,09	3,95	3,82
4	3,89	4,09	3,95	3,95	3,68	3,82	3,82	4,15	4,02	4,09
5	4,01	3,62	4,09	3,62	3,75	3,82	3,95	3,95	4,09	4,09
6	3,98	4,02	4,15	3,75	3,68	3,75	3,95	4,02	3,95	4,15
7	4,42	3,62	3,95	3,82	3,62	4,09	4,29	4,15	3,75	3,95
8	3,02	3,82	4,09	3,62	3,95	3,95	3,75	4,09	3,82	4,09
9	4,09	4,09	4,35	3,94	3,75	3,95	4,09	4,09	3,75	4,02
10	3,95	3,75	4,35	4,09	4,02	3,82	4,09	4,02	4,09	3,95
Média	3,98	3,93	4,09	3,89	3,76	3,91	4,03	4,05	3,92	4,01
D.P.	0,39	0,25	0,16	0,21	0,14	0,11	0,16	0,08	0,14	0,10
Erro	9,69	6,33	3,80	5,51	3,81	2,93	3,98	1,96	3,57	2,43

D.P. - Desvio Padrão

Os valores da curva de calibração do FTIR foram tomados uma única vez tendo em vista que o próprio equipamento executa 40 varreduras numa única medida, enquanto para o CAP é empregado à média das medidas da Tabela 5.10. Os valores do CAP estão representados em percentagem que é calculado internamente pelo microcontrolador para o branco (diesel) e o FS (biodiesel). Por meio do teste t as medidas obtidas com os métodos CAP e FTIR foram comparadas em relação ao teor de biodiesel/diesel. O objetivo é verificar se variações significativas existem indicando uma diferença sistemática entre os métodos. A Tabela 5.11 contém os resultados dos dois métodos para 10 medidas do B4.

Tabela 5.11: Medidas de B4 (laboratório) com CAP e FTIR.

B4	FTIR(%)	CAP(%)	FTIR-CAP
1	4,01	3,98	0,03
2	4,05	3,93	0,13
3	4,08	4,09	-0,02
4	4,01	3,89	0,12
5	3,96	4,02	-0,06
6	3,96	3,90	0,06
7	3,99	4,03	-0,04
8	3,93	4,05	-0,12
9	3,84	3,92	-0,08
10	3,94	4,01	-0,08
Média	3,98	3,98	-0,01
D.P.	0,07	0,07	0,09
Erro	1,72	1,74	

Para obter a estimativa conjunta do desvio padrão de uma observação calcula-se a média das variâncias das duas amostras ponderadas por seus respectivos graus de liberdade.

$$s^2 = \frac{(10 - 1)0,0683^2 + (10 - 1)0,0695^2}{(10 - 1) + (10 - 1)}$$

$$s^2 = 0,005$$

O número de graus de liberdade do teste t é calculado por meio de  $v=10+10-2=18$ , enquanto o desvio padrão  $s=0,0689\%$ . A estimativa do desvio padrão da diferença entre as médias ficará.

$$\text{estimativa} = 0,0689 \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{10}}$$

$$\text{estimativa} = 0,0308$$

No nível de significância de 95% o  $t_{18}$  é aproximadamente 2,1010 e assim a diferença das médias será.

$$\mu_{\text{FTIR}} - \mu_{\text{CAP}} = (3,9759 - 3,9813) \pm (2,1010 \times 0,0308)$$

$$\mu_{\text{FTIR}} - \mu_{\text{CAP}} = -5,45 \times 10^{-3} \pm 0,0647$$

$$\mu_A - \mu_B = [-0,0702 ; 0,0593]$$

Por este intervalo de confiança que inclui o valor zero não se pode dizer que as médias dos resultados obtidos para FTIR e CAP sejam diferentes. Isso implica que os métodos CAP e FTIR podem ser considerados iguais ao nível de significância de 95%. Para reforçar esta avaliação de que os métodos são iguais se faz necessário empregar o seguinte teste mais refinado.

O teste consiste em comparar as médias de duas amostras independentes combinando-se as duas variâncias amostrais numa única estimativa conjunta que passa a ser mais sensível devido ao número de graus de liberdade que é maior. Assim o teste fica mais sensível a diferenças sistemáticas.

$$F_{18,18} = \frac{(0,06946)^2}{(0,06834)^2}$$

$$F_{18,18} = 1,0330$$

Comparando a razão das duas variâncias amostrais com o valor tabelado de 95% de confiança  $F_{18,18}=2,22$  observa-se que a razão entre as variâncias de 1,0330 não superou o valor tabelado, a hipótese nula

não é rejeitada, ou seja, não se pode afirmar que as medidas sejam diferentes ao nível de significância de 95%.

## 5.6 Medidas de B4 comercial

### 5.6.1 Distribuidoras

Medidas de quatro biodiesel/diesel (B4) comerciais de diferentes distribuidoras foram avaliadas pelos dois métodos. Para o CAP foram realizadas 50 medidas e a média foi calculada indicando o valor em percentagem do produto comercial. A Tabela 5.12 contém os dados obtidos com o CAP e FTIR.

Tabela 5.12: Medidas de B4 comerciais.

Métodos	D1	D2	D3	D4	PAD
CAP	4,58	4,90	4,99	1,81	4,29
CAP_CORR.	4,28	4,57	4,66	1,69	4,00
FTIR	4,00	3,96	3,96	2,36	3,98

Observa-se na Tabela 5.12 que uma amostra chamada PAD de 4% produzida no laboratório foi medida com a finalidade de avaliar possível variação de calibração. Ocorrendo uma discrepância na medida é possível determinar um fator de correção. Com o fator de correção foram obtidos novos valores para medidas com CAP que estão representados por CAP\_CORR. Esta diferença tem a maior probabilidade ser efeito de flutuação da temperatura durante as medidas. As mesmas amostras comerciais das distribuidoras D1, D2, D3 e D4 foram avaliadas no FTIR e um gráfico de comparação é representado na Figura 5.7.

Observa-se que diferenças consideráveis estão presentes nas medidas dos biodieseis comerciais de algumas distribuidoras. A comparação dos métodos por meio do teste t das respectivas curvas de calibração e medidas das 10 amostras de B4 indica que não se pode afirmar uma diferença significativa ao nível de 95%.

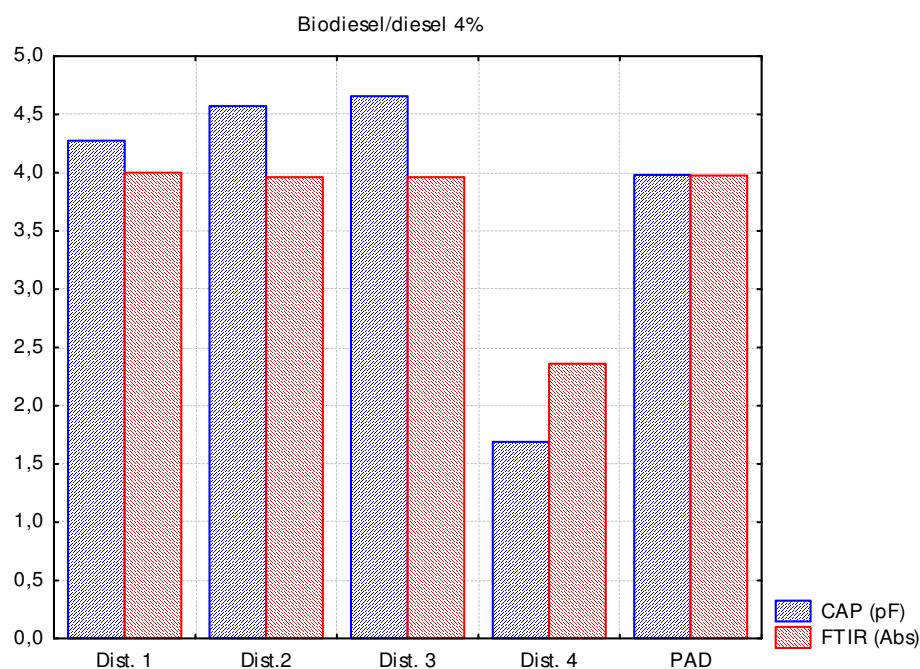


Figura 5.7: Biodiesel/diesel 4% de distribuidoras.

Porém o biodiesel e diesel empregado foi o mesmo para todas as medidas. No caso das amostras obtidas das distribuidoras, o diesel e biodiesel constituintes das misturas são de outras matrizes e conseqüentemente diferentes das usadas para curva de calibração e medidas dos dez B4. Fazendo uma análise da Figura 5.7 verifica-se que os valores D1, D2 e D3 para o CAP ficaram acima dos valores obtidos com FTIR. Se o D4 tivesse sido maior no CAP em relação ao FTIR chegaria à conclusão que um erro de calibração a mais aconteceu com o CAP, mas o valor ficou abaixo. Isto sugere que informação a mais esta embutida na medida do CAP e os testes seguintes investigarão estes fatos. As medidas foram realizadas muitas vezes e valores aleatórios não foram observados mostrando uma tendência no comportamento apresentado em que os valores D1, D2, D3 ficaram sempre acima do valor D4. Artigos relatam que o índice real do biodiesel misturado ao diesel vendido em postos revendedores de combustíveis pode ser significativamente diferente do nível nominal da mistura. Misturas de 2% de biodiesel no diesel foram encontradas contendo de 0% a 8%<sup>75</sup>. Existem várias razões para que um nível de



uma mistura possa diferir do nível especificado. Por exemplo, se o biodiesel é misturado em uma temperatura menor que 11 °C acima do ponto de névoa, não misturará bem com o diesel, causando uma mistura rica em uma parcela do tanque e uma mistura pobre em outra<sup>78</sup>.

Outras razões para a discrepância podem incluir o lucro que conduz a fraude. O biodiesel é vendido geralmente a preço mais elevado do que o combustível diesel, conseqüentemente, o preço do combustível é dependente do nível da mistura.

Knothe tem mostrado que as espectroscopias NIR e de ressonância magnética nuclear podem ser usadas para detectar misturas de níveis de biodiesel. Entretanto o método RMN depende do perfil dos ácidos graxos do biodiesel e do conhecimento prévio de sua origem antes que possa ser usado, sendo um método caro para simples medida do teor de biodiesel no diesel. Knothe sugeriu usar comprimento de onda na região de infravermelho próximo (NIR) por volta de 1665 nm ou 2083 a 2174 nm. Entretanto os resultados mostram que a absorbância da mistura pode não ser diretamente correlacionada a percentagem de biodiesel devido a variação quantitativa de aromáticos entre 20% e 35%<sup>16</sup>. Tat e Van Gerpen usaram um detector comercial dielétrico para determinar a composição do nível de mistura e concluíram que o sensor pareceu ser útil para desenvolvimento de veículo de combustível flexível apesar da variabilidade na resposta entre os combustíveis testados terem causados pequenos erros nas estimativas do nível da mistura<sup>79</sup>. Ritz e Croudace discutiram o uso de analisador de combustível diesel comercial, o qual é capaz de medir o número de cetanos, índice de cetano, aromático total, aromático poli-nucleares e o biodiesel simultaneamente. O instrumento usa absorbância na região do infravermelho em 5731 nm ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ) e 8621 nm ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ) devido ao estiramento da ligação C-O. Este dispositivo foi projetado para medidas simultâneas de parâmetros de combustíveis e se tornar

muito caro para uma simples medida de nível de misturas<sup>80</sup>. Continuando a investigação da diferença encontrada na medida de biodiesel/diesel comercial, amostras de postos de combustíveis foram adquiridas.

### 5.6.2 Postos de combustíveis

Medidas de B4 de postos de combustíveis foram avaliadas com o CAP e FTIR. Seis postos de combustíveis da grande São Luis foram escolhidos aleatoriamente e os resultados para o CAP se encontram na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Medidas de capacitância do B4 com o CAP.

Amostras	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1	6,9106	6,9079	6,9036	6,9072	6,9043	6,9025
2	6,9104	6,9082	6,9043	6,9072	6,9025	6,9019
3	6,9096	6,9083	6,9052	6,9072	6,9038	6,9027
4	6,9093	6,9084	6,9043	6,9078	6,9041	6,9029
5	6,9102	6,9089	6,9049	6,9077	6,9027	6,9028
6	6,9001	6,9085	6,9045	6,9068	6,9035	6,9029
7	6,9106	6,9088	6,9052	6,9074	6,9035	6,9030
8	6,9100	6,9089	6,9047	6,9079	6,9030	6,9034
9	6,9105	6,9091	6,9043	6,9080	6,9035	6,9032
10	6,9101	6,9090	6,9046	6,9068	6,9033	6,9034
11	6,9107	6,9088	6,9043	6,9074	6,9032	6,9034
12	6,9116	6,9091	6,9046	6,9078	6,9032	6,9035
13	6,9111	6,9091	6,9044	6,9073	6,9034	6,9036
14	6,9110	6,9088	6,9044	6,9073	6,9029	6,9033
15	6,9111	6,9091	6,9043	6,9078	6,9025	6,9041
16	6,9111	6,9102	6,9043	6,9074	6,9030	6,9044
17	6,9106	6,9096	6,9046	6,9078	6,9028	6,9035
18	6,9110	6,9089	6,9049	6,9074	6,9027	6,9035
19	6,9110	6,9090	6,9046	6,9073	6,9033	6,9041
20	6,9116	6,9090	6,9045	6,9078	6,9028	6,9039
Média (pF)	6,9101	6,9089	6,9045	6,9075	6,9032	6,9033
CAP (%)	8,59	7,78	4,90	6,85	4,03	4,09

As amostras dos 6 postos foram também analisadas por meio do FTIR e os resultados estão na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Medidas de B4 com FTIR para 6 postos.

Amostra	P1	P2	P3	P4	P5	P6
<b>%</b>	3,75	3,78	3,97	4,01	3,72	3,97

Os valores das medidas com o CAP e FTIR estão representados na Figura 5.8.

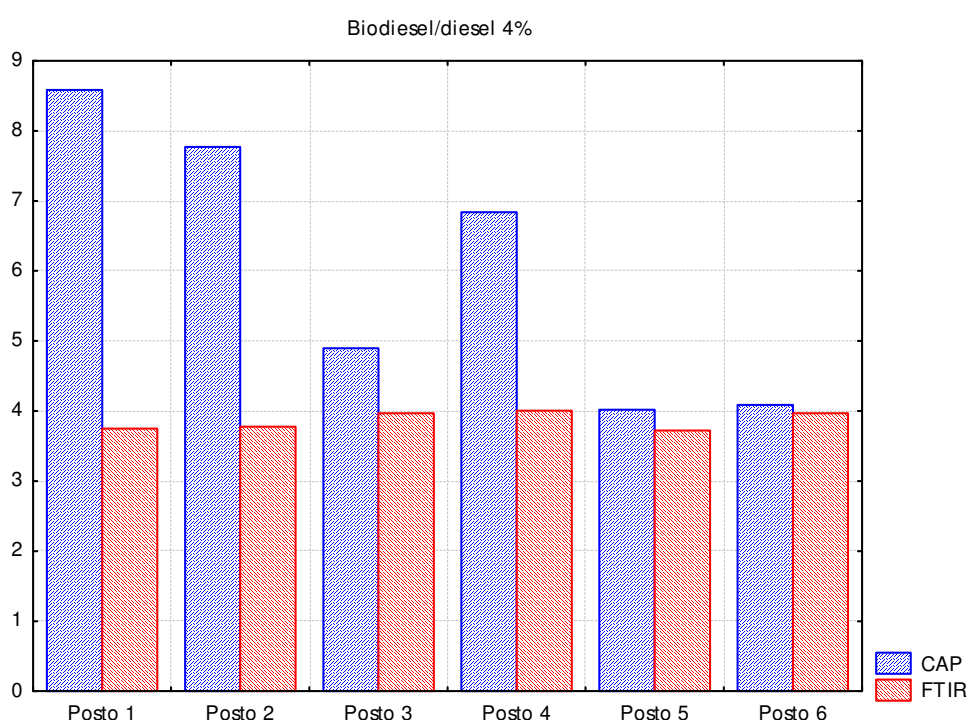


Figura 5.8: B4 de postos da grande São Luis.

Os valores obtidos por meio do CAP se apresentam acima dos valores do FTIR para três amostras. As medidas foram realizadas duas vezes por operadores diferentes e os valores mantiveram a mesma tendência. Os valores dos postos 1, 2 e 4 apresentam uma diferença muito grande, enquanto os valores dos postos 3, 5 e 6 ficaram próximos do limite de 4%. Estas diferenças sugeriram que as amostras desses postos contêm substâncias cujas moléculas aumentam a polarização e portanto um maior valor na capacitância, uma vez que o CAP mede tudo o que estiver presente na composição, enquanto no

FTIR a curva de calibração está limitada à banda do estiramento da ligação C-O que não sofre efeito da substância conforme indicado na Figura 5.9.

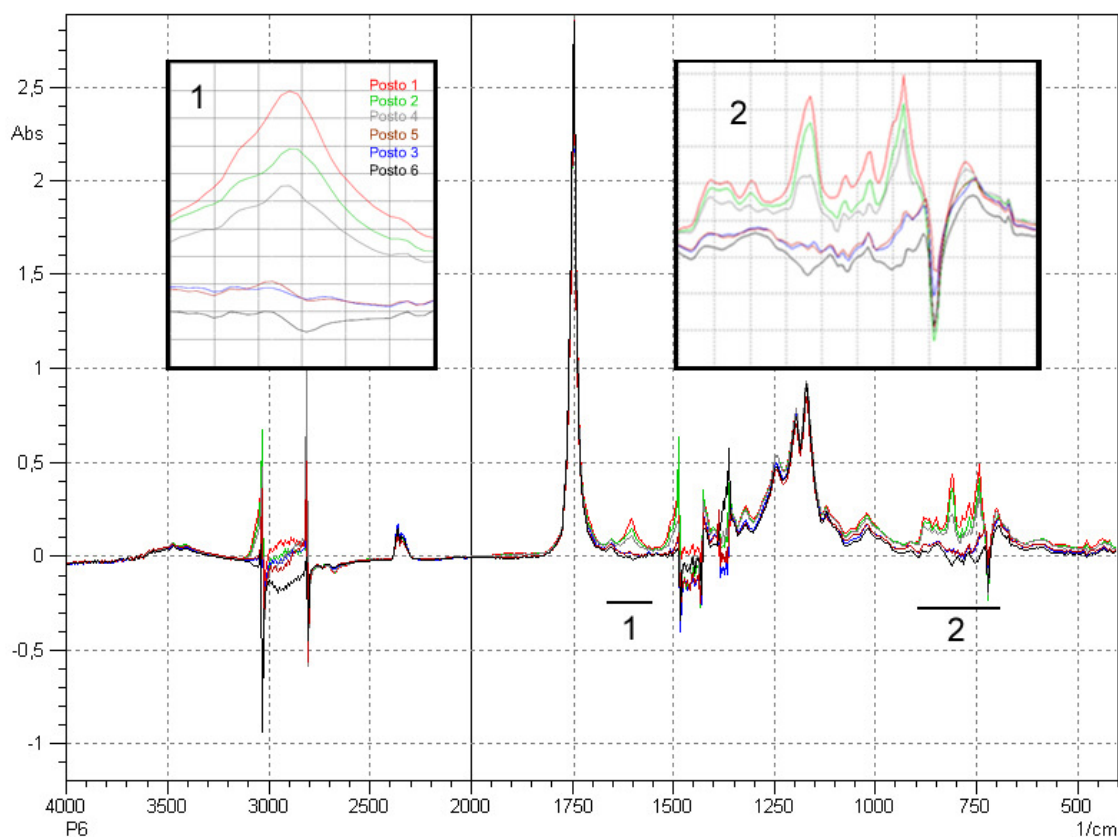


Figura 5.9: B4 de seis postos de combustíveis.

Observa-se nas regiões 1 e 2 ampliadas na Figura 5.9, que os níveis de absorvância tem uma semelhança com os valores de capacitância obtidos no CAP, em que o posto 1 é mais elevado seguido dos postos 2 e 4, enquanto os postos 3, 5 e 6 ficam próximo entre si. A banda de 890 a 730  $\text{cm}^{-1}$  que aparece na região 2 da Figura 5.9 é um local de muitos compostos, o qual contém o grupo de aromáticos presente em solventes. Estas regiões de aromáticos apareceram nas amostras dos postos 1, 2 e 4 caracterizando a presença de alguma substância.

## 5.7 Simulação de não conformidade do B4 por adição de substância

As substâncias empregadas para simulação de não conformidade do biodiesel/diesel B4 foi baseada nos custos, logística de armazenamento, transporte e disponibilidade de produtos. Assim amostras de álcool hidratado, aguarrás e thinner foram adicionadas ao biodiesel/diesel com finalidade de avaliar os efeitos.

### 5.7.1 Adição de álcool hidratado (Etoh)

Na amostra do posto 5 foi adicionado álcool etílico hidratado em concentrações de 0,1% a 1% (v/v) e foi observada a resposta no CAP e FTIR como indicado na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Álcool hidratado adicionado ao B4.

%	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
CAP	4,14	4,05	4,27	3,96	4,83	5,45	5,98	6,23	6,48	7,02	7,24
FTIR	3,49	3,75	3,53	3,79	3,79	3,80	3,63	3,68	3,61	3,55	3,54

Os valores obtidos em percentagem com a adição da amostra por álcool para o CAP e FTIR foram comparados por meio do gráfico da Figura 5.10.

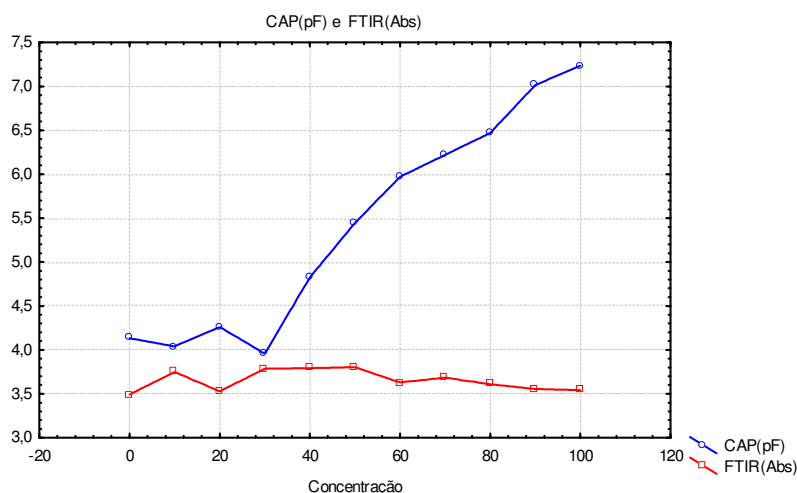


Figura 5.10: Álcool hidratado adicionado ao B4.

As medidas realizadas com o FTIR mostram valores próximos a 4%, enquanto no CAP a partir dos 0,3% ocorre um aumento progressivo até 1%. Fazendo uma análise do espectrograma de infravermelho para as onze amostras, verifica-se que a presença do álcool hidratado esta presente na banda de estiramento O-H de 3500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e 1100 a 900  $\text{cm}^{-1}$  conforme a Figura 5.11.

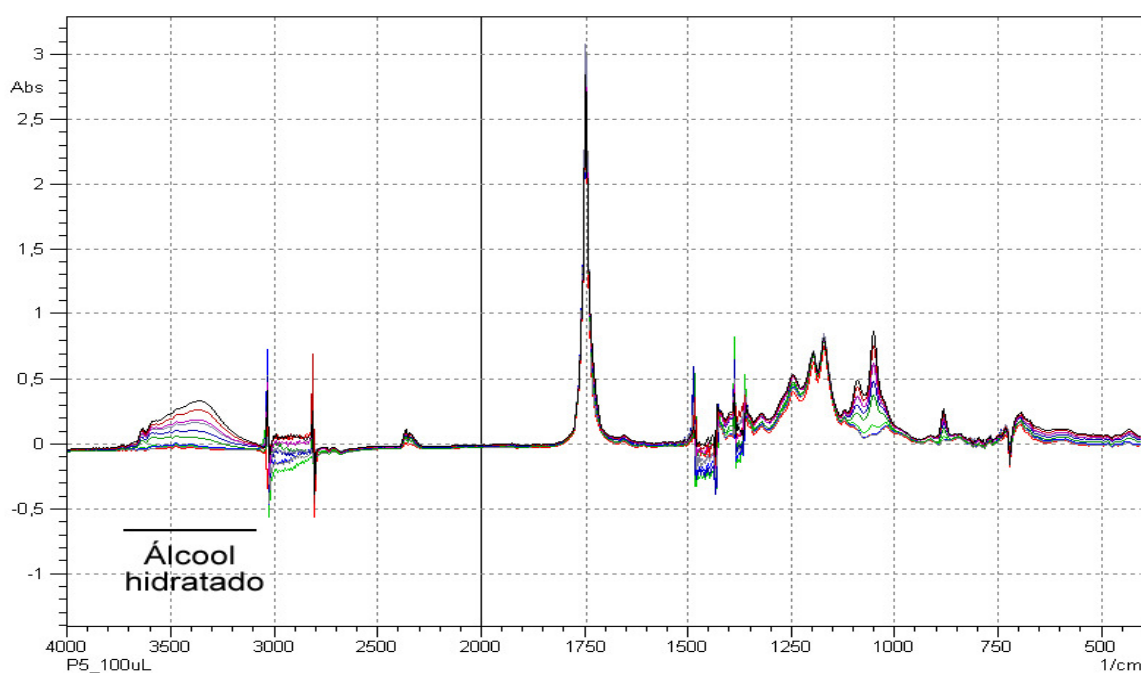


Figura 5.11: Espectro de B4 com álcool hidratado.

O resultado obtido da análise mostra que o dispositivo CAP consegue detectar a presença do álcool hidratado adicionado à amostra de biodiesel/diesel 4%.

No espectrograma de infravermelho da Figura 5.12 observam-se três curvas correspondentes às amostras de biodiesel/diesel do posto 5 sem adição de Etoh, amostra do posto 5 com 0,9% de Etoh e amostra do posto 1 sem adição de Etoh. Os picos de estiramento da ligação C-O de 1220 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos ésteres empregado na curva de calibração do FTIR para quantificar a mistura de biodiesel no diesel não sofre efeito da presença do álcool etílico hidratado e, portanto quantificará em 4%. A região entre 1100 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao

estiramento C-O do Etoh que é mais evidente para a amostra do posto 5 com álcool.

A banda de 890 a 730  $\text{cm}^{-1}$  é uma região de muitos compostos, o qual contém o grupo de aromáticos presentes em solventes.

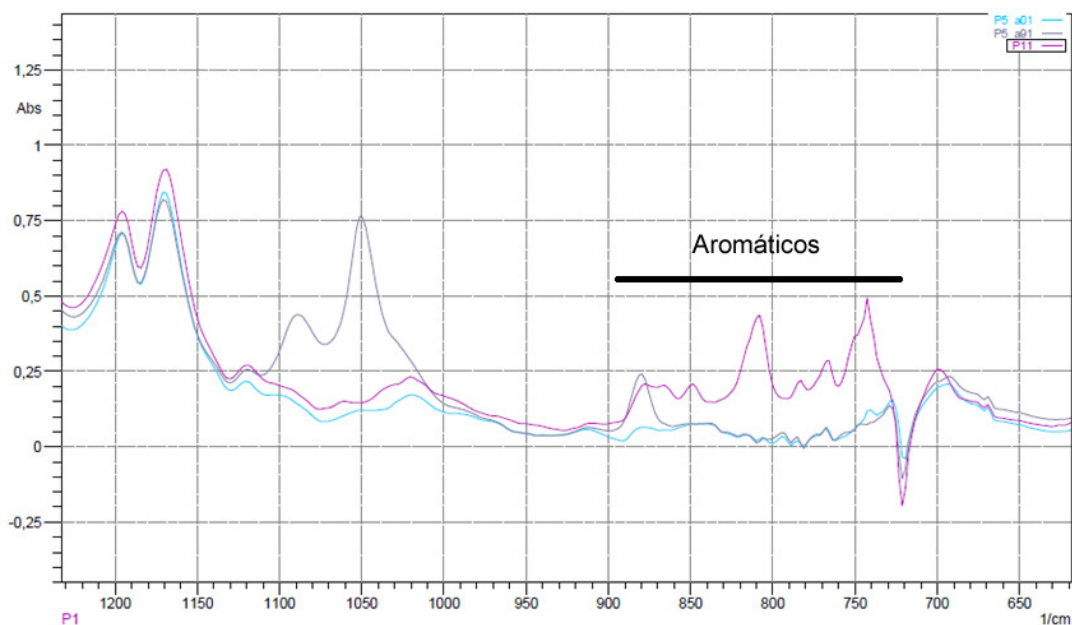


Figura 5.12: Substâncias adicionadas ao B4.

Nessa região a amostra do posto 1 contém vários picos que caracteriza a presença de substâncias que não se encontram nas amostras do posto 5 com e sem álcool hidratado. Isto sugere que o biodiesel/diesel do posto 1 não contém Etoh adicionado.

### 5.7.2 Adição de aguarrás.

Amostras de 1%, 2% e 3% (v/v) de aguarrás foram adicionadas ao biodiesel/diesel da distribuidora D3 que indicava 4% na quantificação por FTIR e CAP. A Figura 5.13 corresponde à adição por amostras de aguarrás. A adição de aguarrás ao biodiesel/diesel não apresenta diferença significativa no espectrograma de infravermelho para a região de calibração de 4% empregada na quantificação do FTIR.

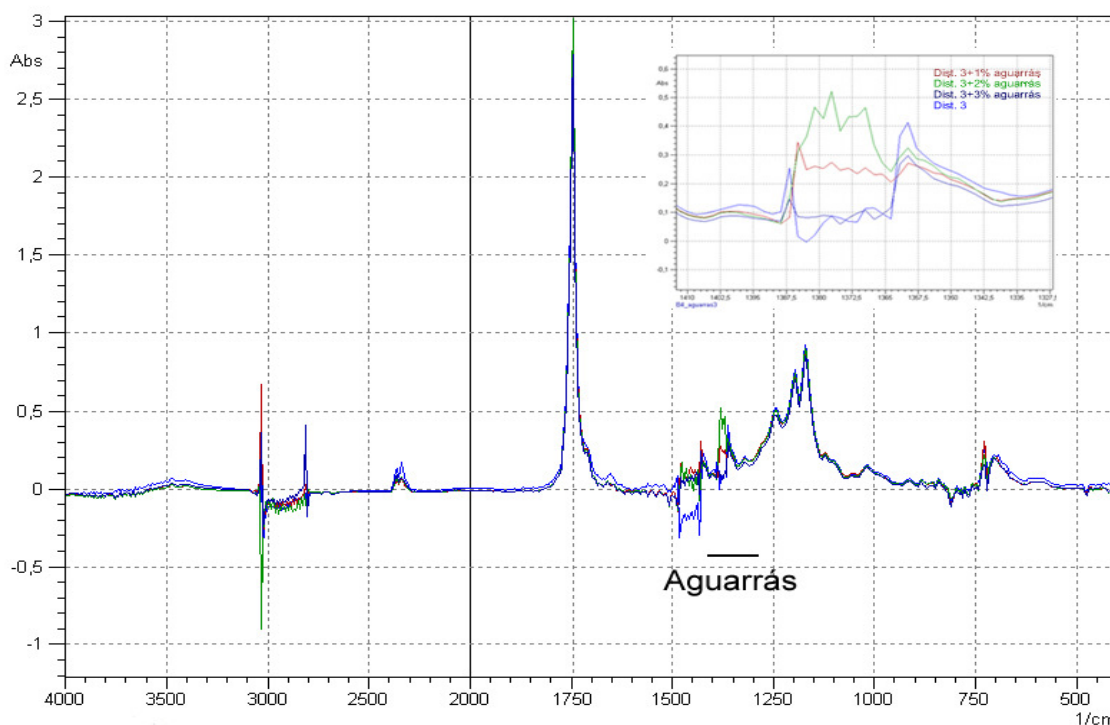


Figura 5.13: Aguarrás adicionada ao B4.

Observa-se na Figura 5.13 que a maior evidência da presença da aguarrás está na banda de 1385 a 1365  $\text{cm}^{-1}$  em detalhe na Figura 5.13. A quantificação por FTIR e CAP é mostrada na Tabela 5.16. A presença de aguarrás é mais evidente na medida com CAP do que no FTIR na concentração de 3%.

Tabela 5.16: Aguarrás adicionada ao B4.

Amostra+aguarrás	FTIR %	CAP %
0%	4,05	4,15
1%	3,88	4,09
2%	3,96	3,92
3%	3,85	3,59

A análise para aguarrás mostra que o aumento de sua concentração no biodiesel/diesel reduz o valor da percentagem.



### 5.7.3 Adição de thinner.

Amostras de 0,1%, 0,5% e 1%(v/v) de thinner foram adicionadas ao biodiesel/diesel da distribuidora D3 e análises com FTIR e CAP foram realizadas. O espectrograma de infravermelho para presença de thinner é representado na Figura 5.14.

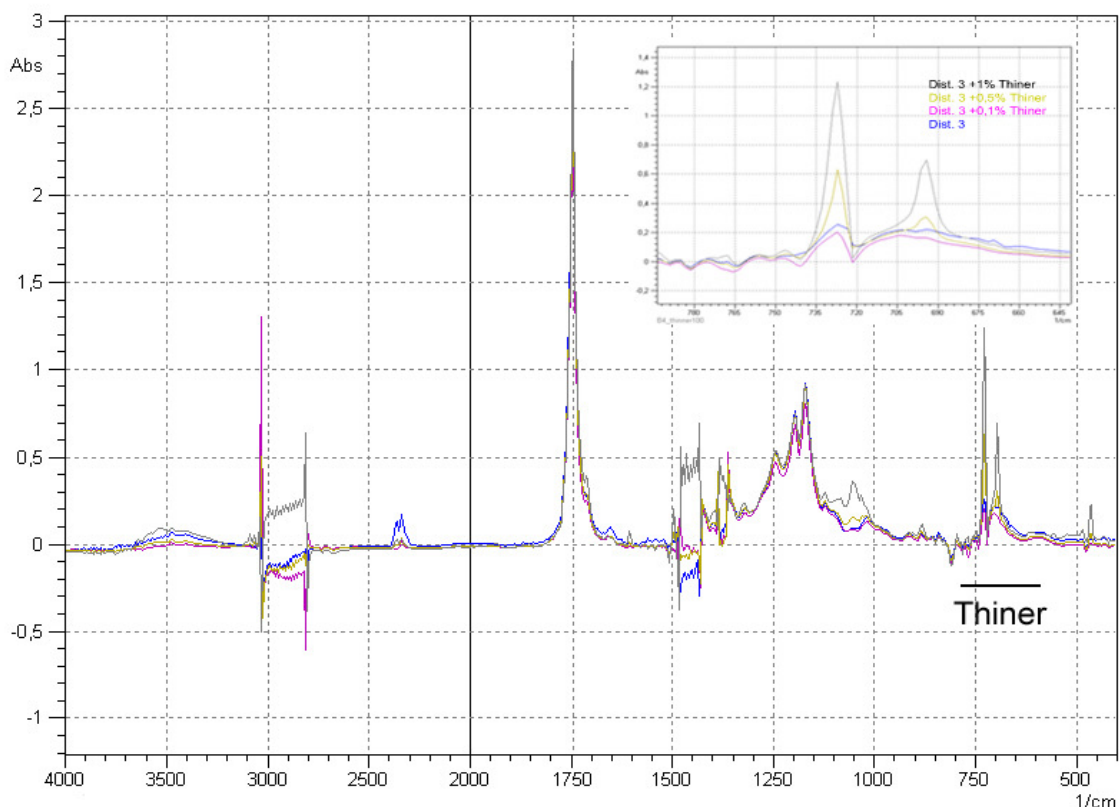


Figura 5.14: Thiner adicionado ao B4.

No espectrograma de infravermelho da Figura 5.14 três regiões evidenciam a presença do thinner. A região 800 a 600 cm<sup>-1</sup> apresenta característica do thinner e este contribui para um pequeno aumento da percentagem do biodiesel no diesel na quantificação por FTIR na concentração de 1%. No CAP ocorre um aumento mais que o dobro o que demonstra a sensibilidade do dispositivo à presença de solventes com características do thinner como indica a Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Thiner adicionado ao B4.

Amostra+thiner	FTIR %	CAP %
0%	4,05	4,15
0,1%	3,72	4,32
0,5%	3,63	6,36
1%	3,98	8,46

Os resultados obtidos das distribuidoras, postos e simulação por adição indicam que a mistura de combustíveis não é tão simples como parece, e para que a qualidade do produto biodiesel/diesel seja atingida se faz necessário o controle do diesel e biodiesel. Várias fontes de contaminação sem contar a adulteração podem está presente no processo de fabricação, armazenamento e transporte. Um exemplo seria o transporte do biodiesel/diesel no tanque que foi usado álcool e não foi limpo adequadamente. O biodiesel/diesel sai da distribuidora em conformidade e chegará ao posto revendedor fora dos padrões. O CAP não pretende competir com o FTIR, mas torna-se um dispositivo auxiliar na medida de concentrações biodiesel/diesel com sensibilidade a presença de solvente e outras substâncias que podem passar despercebidos na quantificação, já que o técnico teria que observar todos os espectrogramas de infravermelhos.

**CAPÍTULO 6**  
**CONCLUSÕES**

## 6 Conclusões

Os estudos e resultados obtidos permitem concluir que:

- ✓ O mecanismo dipolar surge em moléculas apolares quando submetidas a um campo elétrico externo ocorrendo o deslocamento dos centros de cargas positivos e negativos por meio da polarização de distorção o que foi observado para o hexano. A constante dielétrica é diretamente proporcional à capacitância sendo linear a concentração da mistura de uma substância em outra para toda a faixa de 0 a 100%. O momento de dipolo se relaciona com a capacitância e constante dielétrica com uma boa aproximação obtida por cálculo empregando o Gaussian 03W em comparação ao valores teóricos encontrados na literatura.
- ✓ O dispositivo desenvolvido para medida de concentração do biodiesel/diesel possui uma faixa de 0 a 100% com boa linearidade permitindo sua utilização em tempo real. O FTIR apresenta uma região com pico em  $1780\text{ cm}^{-1}$  linear de 0 a 10% e a região em  $1200\text{ cm}^{-1}$  de 0 a 50%. Os coeficientes de correlação para o CAP e FTIR são considerados grandes, pois se encontram na faixa 0,91 a 0,99 e, portanto uma linearidade satisfatória para o propósito das medidas.
- ✓ O CAP dentro do limite de confiança de 95% não apresenta diferença significativa dos valores obtidos por FTIR quando comparado à razão das duas variâncias amostrais para as amostras de B4 produzidas no laboratório.
- ✓ Diferenças de resultados encontrados para amostras de distribuidoras e postos de combustíveis sugeriram que o CAP detecta a presença de outras substâncias por medir tudo que está

entre as placas do sensor. O infravermelho tem a vantagem de medir o teor de biodiesel/diesel com pequena interferência de outras substâncias, porém se torna impraticável devido ao custo e quando se necessita de medidas em tempo real in loco.

- ✓ O CAP na frequência de 32 KHz conseguiu detectar a presença de álcool hidratado, aguarrás e thinner indicando um valor diferente para o B4 comercializado. A medida por capacitância com o dispositivo desenvolvido apresenta a característica de sensibilidade a contaminantes que alteram a medida de concentração biodiesel/diesel. Para corrigir este problema trabalhos futuros terão o objetivo de modificar o CAP fazendo realizar uma varredura de frequência da banda em vez de usar uma única frequência medida de concentração.

O dispositivo desenvolvido permitiu medir a concentração de biodiesel/diesel com as características desejadas pelo o objetivo. O CAP é um dispositivo com grande integração de circuitos que o torna compacto melhorando sua portabilidade para uso em tempo real. O custo é muito pequeno em comparação ao equipamento adotado pela norma. Apesar da limitação em indicar um valor fora na presença de solventes, esse fato sugeriu que trabalhos futuros teriam o objetivo de melhorar o CAP com a função de indicar a qualidade do biodiesel, diesel e suas misturas com mais de uma frequência de varredura e uso de multi sensores.

## **CAPÍTULO 7**

### **REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS**

- 1.** PETROBRÁS:[http://www2.petrobras.com.br/produtos\\_servicos/port/produtos/Oleo\\_Diesel/Oleo\\_Diesel\\_Aditivado](http://www2.petrobras.com.br/produtos_servicos/port/produtos/Oleo_Diesel/Oleo_Diesel_Aditivado). Acessada em 10 de dezembro de 2009.
- 2.** ZAWADZKI, A., SHERESTHA, D. S., HE, B., Biodiesel blend level detection using ultraviolet absorption spectra, *Transactions of the ASABE*, 50(4), 2007, 1349-1353.
- 3.** GEPEN, J. V., Biodiesel processing and production *Fuel Processing Technology* 86, 2005, 1097-1107.
- 4.** KNOTHE, G., Analyzing biodiesel: standards and other methods, *JOACS*, 83(10), 2006, 823-83
- 5.** SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R. M., Transesterification of vegetable oils: a review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(1), 1998, 199-210.
- 6.** LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., CRUZ, R. S., Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos *Quim. Nova*, 32(6), 2009, 1596-1608.
- 7.** FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A., Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-químico e consumo em gerador de energia, *Quim. Nova*, 28(1), 2005, 19-23.
- 8.** KNOTHE, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, 86, 2005, 1059-1070.
- 9.** CNPE:[http://www.mme.gov.br/mme/menu/conselhos\\_comite/cnp e/resolucao\\_cnpe\\_2009.htm](http://www.mme.gov.br/mme/menu/conselhos_comite/cnp e/resolucao_cnpe_2009.htm) acessado em 12 dezembro de 2009.
- 10.** ANP: [www.fecombustiveis.org.br/./anp/resolucao-anp-n-15-de-17.7.2006-dou-19.7.2006.html](http://www.fecombustiveis.org.br/./anp/resolucao-anp-n-15-de-17.7.2006-dou-19.7.2006.html) acessada em 12 de dezembro de 2010.
- 11.** OLIVEIRA, F. C. C., BRANDÃO, C. R. R., RAMALHO, H. E., COSTA, L. A. F., SUAREZ, A. Z., RUBIM, J. C., Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 587, 2007, 194-199.

- 12.** FARIA, R. C. M.; REZENDE, M. J. C.; PINTO, A. C. Quantificação de misturas biodiesel:diesel: desenvolvimento, validação e aplicação de uma nova metodologia empregando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. Campinas: 4º PDPETRO, 2007.
- 13.** FOGLIA, T. A., JONES, K. C., PHILLIPS, J. G., Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by lc, *Chromatographia*, 62, 2005, 115-119.
- 14.** ALISKE, M. A., ZAGONEL, F. F., COSTA, B. J., VEIGA, W., SAUL, C. K., Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture, *Fuel*, 86, 2007, 1461-1464.
- 15.** LIRA, L. F. B., VASCONCELOS, F. V. C., PEREIRA, C. F., PAIM, A. P. S., STRAGEVITCH, L., PEMENTEL, M. F., Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration, *Fuel*, 89, 2010, 405-409.
- 16.** KNOTHE, G.; Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2001,1025-1028. Akui2
- 17.** SHAYEGANI, A. A., BORSI, H., GOCKENBACH, E., MOHSENI, H., Application of low frequency dielectric spectroscopy to estimate condition of mineral oil, *IEEE*, 2005, 285-288.
- 18.** RAADNUI, S., KLEESUWAN, S., Low-cost condition monitoring sensor for used oil analysis, *WEAR*, 259, 2005, 1502-1506.
- 19.** REVERTER, F., LI, X., MEIJER, G. C. M., A novel interface circuit for grounded capacitive sensors with feedforward-based active shielding, *Measurement Science and Technology*, 19, 2008, 001-005.
- 20.** KUMAR, A., SHARMA, S., Measurement of dielectric constant and loss factor of the dielectric material at microwave frequencies, *Progress In Eletromagnetics Research*, 69, 2007, 47-54.
- 21.** MENDONÇA, L. G. D., TORIKAI, D., IBRAHIM, R. C., SIMOES, E. W. MORIMOTO, N. I., Interdigitated capacitive sensor to verify the



quality of ethanol automotive fuel, ABCM Symposium Series in Mechatronics, 3, 2008, 580-585.

**22.** FALATE, R., NIKE, K., NETO, P. R. C., CAÇÃO, JR. E., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L., Alternative technique for biodiesel quality control using an optical fiber long-period grating sensor, *Quim. Nova*, 30(7), 2007, 1677-1680.

**23.** RAJENDRAN, A., NEELAMEGAM, P., Microcontroller based dielectric constant measurement, *Sensors & Transducers Magazine*, 14(3), 2004, 181-190.

**24.** THAKUR, O. P., SINGH, A. K., Analysis of dielectric relaxation in water at microwave frequency, *Adv. Studies Theor. Phys.*, 2(13), 2008, 637-644.

**25.** IWAMOTO, S. KUMAGAI, H., Analysis of the dielectric relaxation of a gelatin solution, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 62(7), 1988, 1381-1998.

**26.** KIM, C., KIM, j., NOH, J., KIM, S., KIM, T, KIM, H., AHN, J., Development of oil-mist-detector with capacitance sensor, *IEEE*, 2007, 2393-2397.

**27.** COLE, K. S., COLE, R. H., Dispersion and absorption in dielectric, *Journal of Chemical Physics*, 9, 1941, 341-351.

**28.** CHANDRA, A., BAGCHI, B., Molecular theory of dielectric relaxation in a dense binary dipolar liquid, *Journal of Chemical Physics*, 95(6), 1991, 2529-2535.

**29.** ISIKER, H., HUSEYIN, C., Concept for a novel grain level measurement method in silos, *Computer and Electronics in Agriculture*, Turkey, 65, 2009, 258-267.

**30.** RAGHAVENDRA, S. C., RAIBAGKAR, R. L., KULKARNI, A. B., Dielectric properties of fly ash *Bull. Mater. Sci.*, 25, 2002, 37-39.

**31.** CATALDO, A., PIUZZI, E., CANNAZZA, G., De BENEDETTO, E., TARRICONE, L., On the use of dielectric spectroscopy for quality control of vegetable oils, *XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology*, 6(11), 2009, 433-436.

- 32.** GUNASEKARAN, M. K., GOPAL, E. S. R. JYOTHI, S., SHETTY, C., Measurement of dielectric constant of conducting liquids, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 14, 1981, 381-384.
- 33.** NATORI, K., OTANI, D., SANO, N., Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor, *Applied physics letters*, 73(5), 1998, 632-634.
- 34.** MICHAEL, F. S. , WILLIAMS, G. "Comparison of dielectric relaxation and viscoelastic retardation in three viscous liquids." (*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*) 70 (1974): 1783.
- 35.** BUR, A. J., LEE Y. , ROTH Steven C. "Real-time dielectric measurements and microstructure of polymer/clay nanocomposites." (*Society of Plastics Engineers*) 1 (2004): 1284.
- 36.** HUWE, A., et al. "Broadband dielectric spectroscopy on the molecular dynamics in dendritic model systems." (*American Chemical Society*) 33 (2000): 3762
- 37.** PARK, J., BACK, N. G. "Dependence of Salt in Water-in-Crude Oil Emulsion System." (*Journal of the Korean Physical Society*) 47 (2005): 255.
- 38.** BASSI, W., SILVA, H. A. P., BURANI, G. F., GRIMONI, J. A. B., Medição de condutividade e do fator de dissipação dielétrica (tan delta) em óleos isolantes utilizando método portátil de onda quadrada-comparações com método convencional, XIII Encontro Regional Iberoamericano de CIGRÉ.
- 39.** GIELNIAK, J., OSSOWSKI, M., Dielectric response of oil-paper insulation systems of large moisture and temperature inhomogeneity, *Proceedings of the XIVth international symposium on high voltage engineering*, Beijing, China, 2005, 25-29.

- 40.** GOLEBIEWSKI, J., PROHUN, T., Dual-channel filter photometer system for biocomponent content determination in diesel oil, *Measurement Science and Technology*, 19, 2008, 001-006.
- 41.** HAGER, N. E., Broadband time-domain-reflectometry dielectric spectroscopy using variable-time-scale sampling, *Rev. Sci. Instrum.*, 65(4), 1994, 887-891.
- 42.** PARASKEVAS, C. D., VASSILIOU, P., DERVOS, C. T., Temperature dependent dielectric spectroscopy in frequency domain of high-voltage transformer oils compared to physicochemical results, *IEEE*, 13:3, 2006, 539-545.
- 43.** SNYDER, D. B., WASHINGTON, E. G. INDRJUANA, A. P. SHAVER, G. M., Steady-state biodiesel blend estimation via a wideband oxygen sensor, *American Control Conference*, 2008, 988-993.
- 44.** SCAIFE, B.K. P. The theory of the macroscopic properties of isotropic dielectrics [http:// www.rsc. org / ebooks/ archive/free/ BK9780851865058/BK9780851865058-00001.pdf](http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/BK9780851865058/BK9780851865058-00001.pdf), acessado em 18 de novembro de 2009.
- 45.** MIJOVIC, P., FITZ, B. D. [PDF] Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers. 1998. [www.novocontrol.de/pdf\\_s/APND2.PDF](http://www.novocontrol.de/pdf_s/APND2.PDF) (acesso em 25 de 09 de 2008).
- 46.** KING, John Fitch. The measurement of dielectric constants. Easton: Eschenbach, 1921.
- 47.** ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, Canada, 2008.

- 48.** BASSI, W., SILVA, H. A. P., BURANI, G. F., GRIMONI, J. A. B., Medição de condutividade e do fator de dissipação dielétrica (tan delta) em óleos isolantes utilizando método portátil de onda quadrada-comparações com método convencional, XIII Encontro Regional Iberoamericano de CIGRÉ.
- 49.** GIELNIAK, J., OSSOWSKI, M., Dielectric response of oil-paper insulation systems of large moisture and temperature inhomogeneity, Proceedings of the XIVth international symposium on high voltage engineering, Beijing, China, 2005, 25-29.
- 50.** GOLEBIEWSKI, J., PROHUN, T., Dual-channel filter photometer system for biocomponent content determination in diesel oil, Measurement Science and Technology, 19, 2008, 001-006.
- 51.** HAGER, N. E., Broadband time-domain-reflectometry dielectric spectroscopy using variable-time-scale sampling, Rev. Sci. Instrum., 65(4), 1994, 887-891.
- 52.** RAADNUI, S., Used oil degradation detection sensor development Int. J. Of Applied Mechanics and Engineering, 11(4), 2006, 765-769.
- 53.** RAADNUI, S., KLEESUWAN, S., Low-cost condition monitoring sensor for used oil analysis, WEAR, 259, 2005, 1502-1506.
- 54.** COOKE, C., FORD, J.E., Accurate measurement of the dielectric constant of solids, J. Phys. E: Sci. Instrum., 14, 1981, 1285-1287.

- 55.** GROVE, T. T., MASTERS, M. F., MIERS, R. E., Determining dielectric constants using a parallel plate capacitor, *Am. J. Phys.*, 73, 2005, 52-56.
- 56.** HEINOLA, J. M., LATTI, K. P., SILVENTOINEN, P., STROM, J. P., KETTUNEN, M., A new method to measure dielectric constant and dissipation factor of printed circuit board laminate material in function of temperature and frequency, 9th Int'l symposium on Advanced Packaging Materials.
- 57.** MAEX, K., BAKLANOV, M. R., SHAMIRYAN, D., LACOPI, F., BRONGERSMA, S. H., Low dielectric constant materials for microelectronics, *Journal of Applied Physics*, 93(11), 2003, 8973-8841.
- 58.** NATORI, K., OTANI, D., SANO, N., Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor, *Applied physics letters*, 73(5), 1998, 632-634.
- 59.** JENSEN, L., SWART, M., DUIJNEN, P. TH. V., Microscopic and macroscopic polarization within a combined quantum mechanics and molecular mechanics model *J. Chem. Theo. Comp.*, 122, 2005, 1-14.
- 60.** HAYT, W. H. J., *Eletromagnetismo*, editora LITEC, Rio de Janeiro, 118, 1978.
- 61.** SMYTH, C. P., *Dielectric behavior and structure: Dielectric Constant and loss, dipole moment and molecular structure*, Princeton University, 2, 1955.
- 62.** RAJU, G. G., *Dielectrics in electric fields*, Marcel Dekker Inc., New York, 1, 2003.

- 63.** FATUZZO, E., MASON, P. R., A theory of dielectric relaxation in polar liquids, Proc. Phys. Soc., 90, 1967, 741-750.
- 64.** FORNÉS, J. A., Dielectric relaxation around a charged colloidal cylinder in an electrolyte, Journal of Colloid and Interface Science, 222, 2000, 97-102.
- 65.** HILL, N. E. The dielectric relaxation of polar molecules in solution, Nature, 171, 1953, 839-837.
- 66.** KHANNA, R. K., BHATNAGAR, A. Dielectric relaxation of acetyl-and benzoyl-acetones, Can. J. Chem., 67, 1989, 804-808.
- 67.** MAKOSZ, J. J., URBANOWICZ, P. Relaxation and resonance absorption in dielectrics, Z. Naturforsch., 57, 2002, 119-125.
- 68.** SMYTH, C. P. Dielectric polarization and relaxation, Annu. Rev. Phys. Chem., 1966, 433-456.
- 69.** SVATIK, A., SCARPA, D. K., DAS-GUPTA, D. K., COOPER, D. E., RACKOWSKI, C., Dielectric Polarization and relaxation behaviour of AC aged polyethylene with liquid electrodes.
- 70.** REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- 71.** FRADEN, J. *Instrumentação eletrônica*. Londres: McGraw Hill, 1999.
- 72.** FRADEN, J., AIP Handbook of Modern Sensors-Physics, Designs and Applications, New York, American Institute of Physics, 1993, 51-63.

- 73.** COLE, K. S., COLE, R. H., Dispersion and absorption in dielectrics: I alternating current characteristics., *Journal of Chemical Physics*, 9, 1941, 341.
- 74.** CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D., *Análise Instrumental*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2000
- 75.** BALL, D. W., *Físico-química*, São Paulo, Thomson, 2003, 496-539.
- 76.** MARYOTT, A. A., SMITH, E. R., *Table of dielectric constant of pure liquids*, Washington, National Bureau of Standards, 1951.
- 77.** CRAMER, J. C., *Essentials of computational chemistry: theories and models*, John Wiley & Sons Ltd, 2002, 153-186.
- 78.** NBB, *Biodiesel cold weather blending study*, Jefferson City, 2005.
- 79.** TAT, M. E., GERPEN, J. H., Biodiesel blend detection with a fuel composition sensor, *Appl. Eng. Agric.*, 19 (2), 2003, 125-13.
- 80.** RITZ, P. G., CROUDACE, M. *Mid-Infrared Fuel Analysis*, [http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article\\_id=574](http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=574).