



UENF

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA / LABORATÓRIO DE CIÊNCIAS FÍSICAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS

Estudos Aplicados a Materiais Líquidos e Pastosos Utilizando a
Metodologia de Medidas Dielétricas com Variação de Temperatura

ALINE BATISTA RANGEL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO 2014



UENF

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA / LABORATÓRIO DE CIÊNCIAS FÍSICAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS

**Estudos Aplicados a Materiais Líquidos e Pastosos Utilizando a
Metodologia de Medidas Dielétricas com Variação de Temperatura**

ALINE BATISTA RANGEL

*Tese submetida à avaliação da banca examinadora como pré-requisito para a
obtenção do título de doutor em física na área de Ciências Naturais.*

Orientador: Prof. Edson Corrêa da Silva

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO DE 2014

Estudos Aplicados a Materiais Líquidos e Pastosos Utilizando a
Metodologia de Medidas Dielétricas com Variação de Temperatura

ALINE BATISTA RANGEL

*Tese submetida à avaliação da banca examinadora como pré-requisito para a
obtenção do título de doutor em física na área de Ciências Naturais.*

Aprovada em 24 de Março de 2014.

Comissão Examinadora:

Prof. : Helion Vargas (Doutor em Física) - LCFIS/CCT/UENF

Prof. : Max Erick Soffner (Doutor em Física) - LCFIS/CCT/UENF

Prof. : Mauro Luciano Baesso (Doutor em Física) – DF/UEM-PR

Prof. Edson Corrêa da Silva (Doutor em Física) – LCFIS/CCT

Orientador

“ Considere seus estudos não uma obrigação, mas uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”

(Albert Einstein).

Dedico aos meus pais, Wilson e Maura, pela oportunidade de estudar, pelo carinho e apoio que sempre me deram, aos meus irmãos, Nixon e Ederson, pelos conselhos e palavras de incentivo. Ao meu esposo, Carlos Jonathan, pela paciência e compreensão por todos os momentos que estive ausente. E a minha amada prima Lidiane Santiago Batista (em memória) pela força e pelos momentos de alegria.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me proporcionar vontade, coragem e conduzir sempre os meus caminhos.

Ao meu orientador e Professor Edson Corrêa da Silva pelo seu caráter, pelo compromisso com seu papel de orientador e por ter acreditado no meu trabalho.

Ao Professor Helion Vargas pela sua grande história de dedicação e empenho nas pesquisas científicas, propiciando a todos nós alunos a oportunidade de compartilhar as suas conquistas.

Aos meus pais, Wilson e Maura, pelos seus ensinamentos de vida, confiança e apoio nos momentos mais difíceis de minha vida.

Aos meus irmãos, Nixon e Mauro, pelo carinho e importantes palavras de encorajamento;

Ao meu esposo, Carlos Jonathan, pela calma e entendimento nos momentos que estive ausente;

Aos meus sogros, Carlos Alberto e Genice, pelos vários momentos de alegria e entretenimento que me proporcionaram;

Aos colegas de turma, pela amizade e companheirismo compartilhados durante toda a pós-graduação;

Ao doutore ex-aluno do LCFIS Francisco de Assis Léo Machado por sua dedicação e pelos seus importantes auxílios .

Ao técnico do Laboratório de Ciências Físicas da UENF, Luis, pela incessante colaboração e auxílio durante os trabalhos.

Ao Doutor e ex- aluno do LCFIS Milton Baptista pela grande colaboração no desenvolvimento dos programas de obtenção de dados.

Aos amigos de laboratório Erick, Thallis, Aline e Sâmilla pela amizade e participações ao longo deste tempo de formação.

Aos meus colegas de trabalho, pela solidariedade e companheirismo;

Ao meu colega doutorando Wellington, pelos auxílios e pelo fornecimento de algumas amostras investigadas neste trabalho;

Ao Instituto Federal Fluminense pela compreensão e apoio durante os quatro anos de doutorado;

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos.....	4
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 – Capacitores e medidas de Constante Dielétrica	5
2.2 – Materiais Dielétricos e Polarização Elétrica	11
2.2.1 - Dielétricos Apolares.....	12
2.2.2 - Dielétricos Polares.....	12
2.2.3 - Polarização Elétrica	13
2.2.3.1 - Mecanismos de Polarização	16
2.2.3.2 - Dependência da Polarização com a Frequência e a Temperatura	19
2.3 – Óleos e Gorduras	21
2.3.1 –Propriedade de Fluxo dos Óleos Vegetais : a viscosidade	28
2.3.2 – O uso de óleos e gorduras para fins combustíveis.....	29
2.4 – Biodiesel.....	31
2.4.1 – Definição do biodiesel e a reação de transesterificação	34
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 – Materiais.....	37
3.1.1 – Óleo de Coco	37
3.1.1.1 – Biodiesel de Coco.....	40
3.1.2 – Óleo de Oliva	41
3.1.3 – Óleo de Palma	44
3.1.3.1 – Biodiesel de Palma	46
3.1.4 – Gordura animal (Sebo Bovino).....	47
3.1.4.1 – Biodiesel de Sebo.....	48
3.1.5 – Glicerina (USP) 99,5% de Pureza	50
3.2 – Métodos Experimentais	55

3.2.1 – Ponte RCL.....	56
3.2.2 – Controlador de Temperatura	60
3.2.3 – Célula Capacitiva	61
3.2.4 – Procedimento experimental para a aquisição das medidas dielétricas com variação de temperatura.	63
3.2.5. – O Estudo da capacitância espúria do arranjo experimental.....	66
3.2.6. – Montagem para medidas de Transmitância óptica com variação de temperatura	68
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.....	70
4.1 – Medidas para a determinação da região de frequência a ser adotada nas medidas dielétricas	70
4.2 – Medidas dielétricas com amostras referenciais a temperatura ambiente ...	72
4.3 – Medidas dielétricas e de transmissão óptica com variação de temperatura	75
4.3.1 - Óleo de Coco	76
4.3.2 - Biodiesel de Coco	83
4.3.3 - Óleo de Oliva	87
4.3.4 - Biodiesel de Sebo.....	93
4.3.5 – Óleo de Palma	99
4.3.6 – Biodiesel de Palma	105
4.3.7 – Glicerina (USP) de 99,5% de pureza.....	110
CAPÍTULO 5 :- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Capacitor de placas paralelas carregado com carga Q_0	5
FIGURA 2: Capacitor de placas paralelas carregado com carga $Q_0 + Q'$ na presença de um dielétrico	7
FIGURA 3: Campos elétricos \vec{E} , \vec{E}_{pol} e \vec{E}_{ef} , e ϵ presentes no capacitor quando é preenchido por um material dielétrico.....	8
FIGURA 4: Geometria do capacitor utilizado.....	10
FIGURA 5: Dipolo elétrico gerado por duas cargas (de magnitude q) separadas por uma distancia \vec{d} , o vetor momento de dipolo elétrico \vec{p} também é mostrado.....	12
FIGURA 6: Moléculas Polares em (a) sem campo elétrico e em (b) com campo elétrico	13
FIGURA 7: Representação das diferentes contribuições à polarização em um material dielétrico	16
FIGURA 8: Dependência da permissividade com a frequência. ϵ' e ϵ'' representam a permissividade dielétrica real (associada à capacidade do dielétrico em acumular energia) e imaginária (associada à energia dissipada no dielétrico). MV, IR, V e UV representam respectivamente as regiões de frequência – microondas, infravermelho, visível e ultravioleta.	21
FIGURA 9: Reação de formação dos óleos e gorduras. Onde R1, R2 e R3 são as cadeias alquílicas dos três ácidos graxos unidos ao glicerol.....	22
FIGURA 10: Ilustração esquemática das estruturas moleculares dos ácidos graxos: palmítico e oléico.....	24
FIGURA 11: Estrutura Química dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i>	25
FIGURA 12: Interações intermoleculares de Van der Waals nas cadeias carboxílicas.	28
FIGURA 13: (a) Ácido estereárico C18:0; (b) Ácido oléico C18:1; (c) Ácido linoléico C18:2; (d) Ácido Linolênico C18:3.....	29
FIGURA 14: Ilustração esquemática da reação de transesterificação. R1, R2, R3 = hidrocarbonetos saturados ou insaturados de cadeia longa, R4= CH ₃ (metanol), C ₂ H ₅ (etanol); TAG = triacilglicerol, DAG = diacilglicerol e MAG = monoacilglicerol. (ROBERT <i>et al</i> , 2009).	35
FIGURA 15: Ilustração esquemática das partes componentes do coco	

(<i>Cocos nucifera</i>).....	38
FIGURA 16: Ilustração esquemática das partes componentes da oliva (<i>Olea europaea L.</i>).....	42
FIGURA 17: Estrutura molecular da glicerina (glicerol).....	51
FIGURA 18: Temperaturas de congelamento da mistura glicerol-água em diferentes concentrações de glicerol.....	53
FIGURA 19: Medidor RCL usado nas medidas de capacitância.	56
FIGURA 20: Visor da Ponte RCL.....	57
FIGURA 21: Diagrama de fase para a voltagem e corrente.	58
FIGURA 22: Representação gráfica vetorial do parâmetro Z , em que jX é a componente imaginária, R_s a componente real e ϕ e δ são ângulos formados entre o vetor resultante e suas componentes.....	60
FIGURA 23: Controlador de Temperatura	61
FIGURA 24: Representação esquemática da célula capacitiva com os seus principais componentes discriminados por uma legenda	63
FIGURA 25: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para a realização das medidas dielétricas em função da temperatura.....	64
FIGURA 26: (a) ilustração da associação em paralelo e (b) ilustração da associação em série.....	67
FIGURA 27: Representação esquemática do arranjo Experimental para as medidas de transmitância óptica com a temperatura.....	69
FIGURA 28: Gráfico da capacitância do ar em função da frequência.....	70
FIGURA 29: Gráfico da capacitância da glicerina em função da frequência.....	71
FIGURA 30: Gráfico da constante dielétrica da glicerina de 99,5%, óleo mineral, óleo de oliva e óleo rícino em função da frequência.	73
FIGURA 31: Gráfico da constante dielétrica do óleo de coco <i>versus</i> a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.	76
FIGURA 32: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do óleo de coco com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	80
FIGURA 33: Gráfico da potência transmitida normalizada do óleo de coco <i>versus</i> a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	81
FIGURA 34: Gráfico da constante dielétrica <i>versus</i> a temperatura do biodiesel de coco nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	83

FIGURA 35: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do biodiesel de coco com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	85
FIGURA 36: Gráfico da potência transmitida normalizada do biodiesel de coco <i>versus</i> a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	86
FIGURA 37: Gráfico da constante dielétrica <i>versus</i> a temperatura do óleo de oliva nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.	88
FIGURA 38: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do óleo de oliva com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	89
FIGURA 39: Gráfico da potência transmitida normalizada do óleo de oliva <i>versus</i> a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	92
FIGURA 40: Gráfico da constante dielétrica <i>versus</i> a temperatura do biodiesel de sebo nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	95
FIGURA 41: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do biodiesel de sebo com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	97
FIGURA 42: Gráfico da potência transmitida normalizada do biodiesel de sebo <i>versus</i> a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	98
FIGURA 43: Gráfico da constante dielétrica <i>versus</i> a temperatura do óleo de palma nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	99
FIGURA 44: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do óleo de palma com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	103
FIGURA 45: Gráfico da potência transmitida normalizada do óleo de palma <i>versus</i> a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	104
FIGURA 46: Gráfico da constante dielétrica <i>versus</i> a temperatura do biodiesel de palma em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	106
FIGURA 47: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do biodiesel de palma em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.....	108
FIGURA 48: Gráfico da potência transmitida normalizada do biodiesel de palma <i>versus</i> a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento .	109

FIGURA 49: Gráficos da constante dielétrica <i>versus</i> a temperatura da glicerina nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento (em destaque).....	112
FIGURA 50: Gráficos da Viscosidade cinemática <i>versus</i> a temperatura de todas as amostras investigadas.....	114

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Fórmula de Capacitância para as três principais geometrias.....	10
TABELA 2: Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras. Fonte: (MORETTO, 1998)	26
TABELA 3: Número de cetano para o biodiesel de diferentes fontes. (Fonte: PINTO <i>et al.</i>)	33
TABELA 4- Composição em percentual (%) dos ácidos graxos presentes no óleo de coco. (ROSSELL, 1985).....	39
TABELA 5- Pontos de Névoa e Fluidez do Biodiesel de Coco em rota etílica.	40
TABELA 6- Composição em percentual (%) dos ácidos graxos presentes no óleo de oliva. (FONSECA H.; GUTIERRE L.E.,1974).	43
TABELA 7- Composição em percentual (%) dos ácidos graxos presentes no óleo de Palma. (Fonte: AGROPALMA).	46
TABELA 8- Pontos de Névoa e Fluidez do Biodiesel de Palma em rota etílica.	46
TABELA 9 - Especificações internacionais do sebo bovino. (American Oil Chemists Society, A.O.C.S.).....	47
TABELA 10 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino (American Oil Chemists Society, A.O.C.S.)	48
TABELA 11: Propriedades Físicas e Químicas do Glicerol. (Fonte: KNOTHE, 2006). 52	
TABELA 12: Expressões dos cálculos internos do equipamento RCL meter	59
TABELA 13: Valores de constante dielétrica conhecidos na literatura e os medidos experimentalmente para as amostras de glicerina de 99,5 % de pureza, óleo de rícino, óleo mineral e vaselina.....	74
TABELA 14: Composição percentual e os pontos de fusão dos ácidos graxos constituintes do óleo de coco	82
TABELA 15: Composição percentual e os pontos de fusão dos ácidos graxos constituintes do óleo de oliva	90
TABELA 16: Composição percentual e os pontos de fusão dos ácidos graxos constituintes do óleo de palma	100
TABELA 17: Teor de sólidos solutos (SFC) em % do óleo de palma em diferentes temperaturas	101
TABELA 18: Valores médios e desvios padrão da constante dielétrica das amostras investigadas no estado sólido e líquido.....	113

TABELA 19: Defasagens de temperatura (ΔT) dos resultados de constante dielétrica e de transmitância óptica das amostras investigadas. 115

RESUMO

Óleos e gorduras vêm obtendo cada vez mais destaque na economia mundial. Suas aplicabilidades despertam interesses tecnológicos e, por isso, mais pesquisas sobre suas propriedades físicas e químicas têm sido necessárias. No presente trabalho é desenvolvido um aparato experimental de metodologia dielétrica com variação de temperatura para o estudo das mudanças estruturais desses materiais a partir dos valores de constante dielétrica obtidos. O sistema de medidas consiste de uma ponte RCL, um controlador de temperatura, um dissipador de calor e uma célula capacitiva cilíndrica envolvida por um fluido de resfriamento/aquecimento. A célula capacitiva é alimentada por um sinal alternado enviado pela ponte RCL que calcula a capacitância do material entre as placas capacitivas para cada temperatura. A constante dielétrica é determinada a partir da razão entre a capacitância do capacitor com a amostra, e a capacitância do capacitor vazio (ar). As medidas de variação de temperatura deram-se a partir de dois processos: o resfriamento e, em seguida, o aquecimento. As amostras investigadas foram: o óleo de coco, o de oliva e o de palma, os biodieseis de coco, de sebo e de palma, além da glicerina USP (99,5% de pureza). Significativas variações das constantes dielétricas em torno das temperaturas de transição de fase desses materiais (fusão, solidificação, névoa e fluidez) mostraram o bom desempenho do aparato experimental. Em algumas amostras a diferença observada entre os valores de constante dielétrica em uma mesma temperatura permitiu perceber que os arranjos das estruturas moleculares presentes no resfriamento e no aquecimento não são as mesmas. Para os óleos cuja viscosidade é alta foi observado um acentuado supercongelamento, ao contrário dos biodieseis que tem valores de viscosidade mais baixos. A verificação desse fenômeno indica a sensibilidade da técnica em elucidar informações importantes a respeito das estruturas moleculares devido à variação de temperatura. Além disso, neste trabalho foi possível identificar valores de constante dielétrica de amostras ainda não investigadas nos seus estados sólidos e líquidos. Por fim, resultados de transmissão óptica foram usados e mostram-se valiosos na confirmação das temperaturas de transição e da ocorrência ou não do efeito de supercongelamento.

Palavras-Chave: constante dielétrica, óleos e gorduras, mudanças de fase.

ABSTRACT

Oils and fats are getting increasingly prominent in the global economy.. Their applicability have attracted technological interests, hence, more research on their physical and chemical properties has been necessary. In this work was developed an experimental apparatus of dielectric methodology with temperature variation to study the structural changes of these materials from the values of dielectric constant obtained. The measurement system consists of an RCL bridge, a temperature controller, a heat sink and a cylindrical capacitive cell surrounded by a cooling / heating fluid. The electronic system is powered by an alternating signal sent by RCL bridge that calculates the material capacitance between the capacitor plates for each temperature. The dielectric constant is determined from the ratio of the capacitance of the capacitor filled (dielectric sample), and the capacitance of the capacitor empty (air). The measurements with temperature variation were carried out from two processes: cooling and then heating. The samples investigated were: coconut, olive and palm oils, coconut, tallow and palm biodiesels, in addition to the glycerine USP (99.5% purity). Significant dielectric constant changes around the phase transition temperatures of these materials (melting, solidification, cloud and pour points) showed the straightforward performance of the experimental apparatus. In some samples the difference observed between the values of dielectric constant, at the same temperature, allowed to realize that the molecular structures arrangement present in the cooling and the heating process are not the same. For oils whose viscosity is high, an accentuated supercooling was observed, unlike biofuels that has low viscosity values. The verification of this phenomenon indicates the sensitivity of the technique to elucidate important information about the molecular structures due to temperature variations. Furthermore, this work allowed the identification of values of dielectric constant of samples not yet investigated in its solid and liquid states. Finally, the results of optical transmission have been used and shown to be valuable in confirming the transition temperatures and the occurrence or not of the effect of supercooling.

Palavras-Chave: Dielectric constant, oils and fats, phase changes.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Com a utilização de novas técnicas de análise e controle os materiais estão sendo desenvolvidos com cada vez mais qualidade e desempenho. Esse avanço na tecnologia tem contribuído bastante em muitas pesquisas, em particular, no estudo dos líquidos, que, na história da Física, não avançou tão rapidamente como o estudo de outros materiais. Nos líquidos o problema maior reside na complexidade das interações entre moléculas, dificultando a elaboração de modelos para explicar suas propriedades físicas. Uma classe particular desses materiais, denominada óleos, por muito tempo não teve o destaque que realmente merecia. Porém, nos últimos tempos, devido às vastas possibilidades em aplicações tecnológicas e industriais dos óleos e gorduras, pesquisas científicas relativas às suas propriedades físicas e químicas vêm se ampliando em grande escala.

Na área da Química, da Engenharia Química e da Ciência de Alimentos, por exemplo, é notável o forte interesse por parte dos pesquisadores em desenvolver pesquisas a fim de se ter um maior conhecimento das propriedades dos óleos. O importante nisso é que o conhecimento detalhado de sua composição e estrutura molecular permitem o seu uso em dispositivos de diversas áreas industriais tais como: cosméticos, produtos medicinais, lubrificantes, alimentos, combustíveis, além da indústria petrolífera, que injeta fortes incentivos em pesquisas nesta área.

Para desenvolver estes estudos, Técnicas Fototérmicas, Ressonância Magnética Nuclear e Eletrônica, Espectroscopias Ópticas, Espectroscopias de Raios-X e Medidas Elétricas têm sido amplamente utilizadas contribuindo significativamente para a busca de informações.

As técnicas fototérmicas, muito utilizadas, vêm se mostrando adequadas para estudos desses materiais, devido ao seu caráter não destrutivo, a não necessidade de preparação especial das amostras e ao fato de serem aplicáveis a amostras opticamente muito absorvedoras ou muito transparentes, e mesmo muito espalhadoras de luz. Aqui se destaca o estudo das medidas simultâneas das propriedades térmicas e elétricas da margarina realizado por Mansanares, A.M. e E.C da Silva *et. al.*, 2002.

Com a técnica de RMN, também fundamental nas pesquisas por permitir obter informações a respeito do movimento molecular, tempo de relaxação, entre outras, importantes estudos foram realizados, dentre eles o de Norton *et al*, 1986., onde a

técnica foi aplicada para o estudo do comportamento da fusão dos óleos *tripalmitin*, *tristerin* e suas misturas com *triolen*.

As técnicas de espectroscopia, como raios-X, infravermelho e ultravioleta foram utilizadas para a realização de estudos da qualidade dos componentes do óleo de canola através do infravermelho próximo. Safar *et al*, 1994, fizeram a caracterização de óleos comestíveis, manteiga e gorduras através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

Já nos estudos com a técnica de medidas dielétricas aplicadas a óleos e gorduras poucos trabalhos têm sido reportados. Em 1996, Moraes realizou um estudo experimental pioneiro sobre as propriedades físicas (índice de refração, coeficiente óptico de extinção e constante dielétrica em função da temperatura) de diversos óleos vegetais da Amazônia (andioba, copaíba, babaçu e buriti) em sua forma natural.

No entanto, os resultados foram muito difíceis de serem interpretados. Isso pelo fato dos óleos e gorduras apresentarem uma complexa multicomposição, o que dificulta identificar a causalidade das respostas aos estímulos ópticos e elétricos. Em seguida vários esforços se deram, contribuindo por esclarecer algumas indagações a respeito das respostas desses materiais. Tais trabalhos investiram na busca da correlação entre as medidas feitas nos óleos *in natura* (bruto) e nos seus constituintes moleculares, em separado.

Em 2003, Albuquerque M.L.S. realizou uma investigação completa sobre os espectros de absorção no infravermelho do óleo de buriti e, separadamente, de seus principais ácidos graxos constituintes, correlacionando os espectros e mostrando o efeito de cada um dos componentes nos espectros dos óleos.

E, incentivado pelo destaque comercial do óleo de Palma (azeite de dendê) no Estado do Pará, de Souza *et.al*, 2005, realizaram um estudo experimental sobre as propriedades dielétricas em função da temperatura do óleo de Palma e do seu ácido graxo principal – o ácido oléico. Nesse trabalho, curvas da constante dielétrica em função da temperatura revelaram: transições que permitiram identificar os ácidos graxos constituintes do óleo, grau de pureza das amostras de ácido oléico analisadas, uma vez que a constante dielétrica é bastante sensível a qualquer mudança na composição, além de determinar o momento de dipolo do ácido oléico, resultado inédito.

Portanto, fica claro que os vários esforços têm contribuído para o avanço do

conhecimento dos óleos e gorduras, entretanto, ainda o que se tem é muito pouco. A cada pesquisa que se faz, valiosas propriedades e aplicações são descobertas e, como o mercado exige mais tecnologia e aplicações, esses materiais tão promissores devem ser mais estudados, buscando conhecer ao máximo o seu potencial de funcionalidade e qualidade. Dentre as técnicas já citadas, as medidas dielétricas, por serem intimamente ligadas às estruturas moleculares do material, apresentam-se como uma ferramenta fundamental para estudos de caracterização dos óleos e gorduras. Esta técnica ao determinar as grandezas físicas envolvidas, revela indiretamente a estrutura molecular e as interações entre moléculas, propriedades estas difíceis de serem medidas por técnicas mais convencionais.

Neste sentido, o presente trabalho propõe um estudo dos materiais - óleos e gorduras- utilizando a metodologia de aplicação da técnica de medida da constante dielétrica em função da temperatura. E, para isso, foi proposta e executada a construção de um aparato experimental otimizado de medidas dielétricas com variação de temperatura no laboratório de Ciências Físicas da UENF.

Tal metodologia é constituída de uma célula capacitiva onde foram realizadas análises do comportamento da constante dielétrica em função da temperatura de um sistema de amostras oleaginosas composta por: óleo de coco, óleo de oliva, óleo de palma, biodiesel de palma, de sebo e de coco, além de glicerina 99,5% de pureza.

No sentido de complementar os resultados obtidos com as medidas dielétricas foi desenvolvido uma montagem da técnica de transmissão óptica em função da temperatura. Com o uso desta técnica, foi possível obter resultados bastante coerentes com os resultados de constante dielétrica. As temperaturas de mudança de fase e o fenômeno conhecido como *supercongelamento* foram verificados em ambas as técnicas de investigação.

As medidas de transmissão óptica com a temperatura, portanto, foram importantes para contribuir nas interpretações dos resultados e para confirmar várias informações obtidas com as medidas dielétricas a respeito das mudanças estruturais das amostras investigadas.

1.1 - Objetivos

Este trabalho tem como objetivo:

- Estudar e utilizar a metodologia de medidas de propriedades dielétricas;
- Desenvolver um arranjo experimental de medida de constante dielétrica com sistema de variação de temperatura;
- Determinar as constantes dielétricas em função da temperatura de um conjunto de amostras líquidas e pastosas;
- Identificar a temperatura de transição das amostras utilizadas, analisando o comportamento de suas propriedades dielétricas neste processo;
- Investigar as propriedades de fluxo a frio de amostras biocombustíveis a partir dos valores de constante dielétrica medidos;
- Analisar as relações entre as variações de constante dielétrica em função da temperatura com as propriedades físicas da amostra: viscosidade, densidade, pontos de fusão/solidificação, fluidez e névoa, entre outras;
- Obter informações sobre o comportamento molecular e estrutural da amostra quando submetida a processos de variação de temperatura;

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Capacitores e medidas de Constante Dielétrica

Os capacitores são dispositivos utilizados em circuitos eletrônicos como filtros e acumuladores de energia. Consistem basicamente de dois eletrodos paralelos (ou concêntricos) de área A separados por uma distância d . (YOUNG, 2004)

Quando uma voltagem V é aplicada no capacitor (preenchido por um isolante, como o vácuo, por exemplo), um dos eletrodos torna-se positivo e o outro negativo e, conseqüentemente, um campo elétrico \vec{E} é estabelecido entre os eletrodos com sentido orientado do terminal positivo para o negativo. Veja a figura 1.

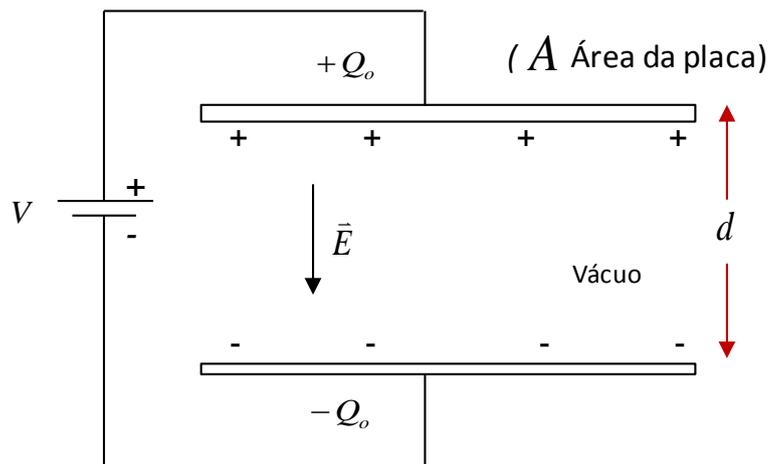


FIGURA 1: Capacitor de placas paralelas carregado com carga Q_0

A carga Q_0 acumulada em cada eletrodo do capacitor tem a seguinte relação:

$$Q_0 = C_0 V \quad (3.1)$$

onde V é a tensão aplicada e C_0 é a capacitância em vácuo (vazio) do sistema.

De acordo com a equação 3.1, a carga acumulada no capacitor Q_0 e a voltagem V são proporcionais. Se o módulo de Q_0 de cada condutor for dobrado,

o \vec{E} e a V também serão dobrados. A razão entre a carga Q_0 e a voltagem V não varia e representa a constante de proporcionalidade C_0 , denominada Capacitância do capacitor:

$$C_0 = \frac{Q_0}{V} \quad (\text{Definição de Capacitância}) \quad (3.2)$$

onde a unidade SI de C_0 é o **farad** (1F), em homenagem ao físico inglês do século XIX, Michael Faraday. (1F = 1 farad = 1C/V = 1 coulomb/volt).

Quanto maior for a capacitância C_0 de uma capacitor, maior será o módulo da carga Q_0 em cada condutor para uma determinada tensão V , sendo, portanto, maior a capacidade deste capacitor em acumular energia (YOUNG, 2004).

Porém, se entre os eletrodos deste mesmo capacitor for colocado um material dielétrico polarizável, o acúmulo de energia pode ser aumentado (FIGURA 2). Com a tensão V mantida constante (fonte ligada) um adicional de cargas ($Q_0 + Q'$) é acumulado entre os eletrodos capacitivos e um aumento da capacitância C deste capacitor é verificado. (YOUNG, 2004).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{Capacitância de um Capacitor com dielétrico}). \quad (3.3)$$

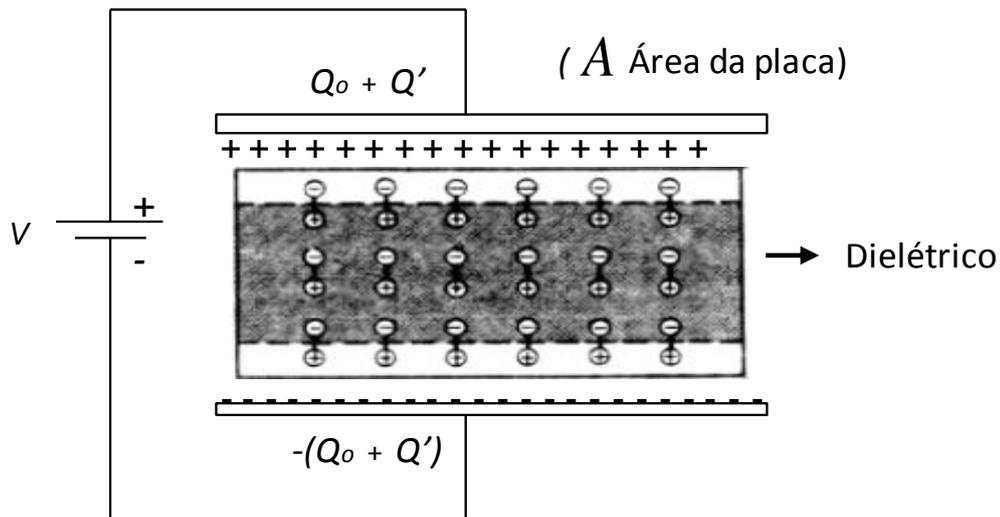


FIGURA 2: Capacitor de placas paralelas carregado com carga $Q_o + Q'$ na presença de um dielétrico

O aumento de C ocorre em virtude de um fenômeno denominado polarização do dielétrico. Quando o dielétrico se polariza a intensidade do campo elétrico externo \vec{E} é diminuída pelo campo elétrico de polarização \vec{E}_{pol} . (YOUNG, 2004)

E de acordo com a equação $V = |\vec{E}| \cdot d$ se \vec{E} diminui, a tensão V entre os eletrodos também diminui, já que d é constante e, dentro do dielétrico surge um campo elétrico efetivo menor que o externo: $\vec{E}_{ef} < \vec{E}$. (FIGURA 3).

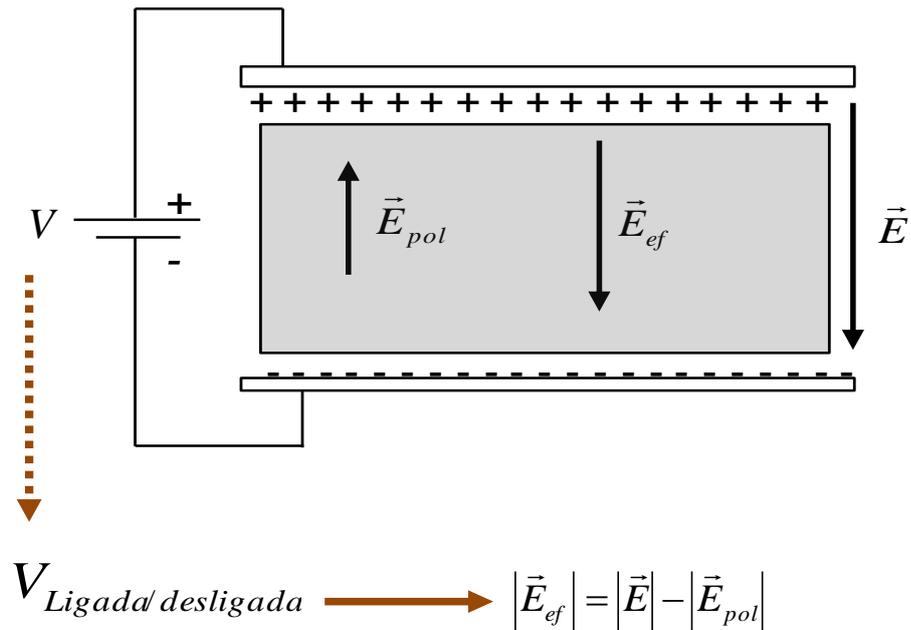


FIGURA 3: Campos elétricos \vec{E} , \vec{E}_{pol} e \vec{E}_{ef} , e presentes no capacitor quando é preenchido por um material dielétrico.

Vale lembrar que independente da tensão V estar ligada ou desligada o aumento da capacitância C devido à presença de um material dielétrico sempre ocorre (YOUNG, 2004). Para entender melhor, observe a equação 3.3.

Para que V seja mantida constante (ligada), os elétrons são obrigados a fluir para o eletrodo negativo de forma a restabelecê-la, assim a carga em cada eletrodo é aumentada $Q_0 + Q$ e a Capacitância C do capacitor também. Já para V desligada, não há incremento de carga, a carga Q permanece constante, a tensão é diminuída e a Capacitância do capacitor é aumentada.

Além da equação 3.3, a capacitância C de um capacitor pode ser representada por outra que envolve termos dimensionais e parâmetros geométricos, como segue:

$$C_o = \epsilon_o L \quad (3.4)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, cujo valor é de $8,885 \times 10^{-12}$ F/m, L a geometria do capacitor considerado e C_0 é a capacitância em vazio (vácuo) do sistema.

Com a introdução de um material dielétrico a equação 3.4, torna-se:

$$C = \epsilon_d L \quad (3.5)$$

onde ϵ_d é a permissividade do meio dielétrico, maior em magnitude que ϵ_0 e C a capacitância com o dielétrico. A relação entre a capacitância C do capacitor com dielétrico e C_0 com o capacitor em vazio (vácuo) será:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon_d L}{\epsilon_0 L} = \epsilon_r \quad (3.6)$$

Em que a razão ϵ_d / ϵ_0 é a permissividade relativa ϵ_r , frequentemente chamada de *constante dielétrica* k .

A constante dielétrica k do material compara a capacidade de armazenamento de cargas do material com aquela do vácuo entre os eletrodos de mesma geometria, sob a ação de um campo elétrico aplicado de mesma intensidade, indicando *quantas vezes a capacidade do sistema foi aumentada com a introdução do dielétrico entre os eletrodos capacitivos*. Portanto, para um capacitor completamente preenchido por um dielétrico, temos a relação: (YOUNG, 2004)

$$C = kC_0 \quad (3.7)$$

Na TABELA 1 são apresentadas as fórmulas para o cálculo das capacitâncias das principais geometrias, designadas até aqui por L (YOUNG, 2004).

TABELA 1: Fórmula de Capacitância para as três principais geometrias

Geometria do Capacitor	Capacitância
Placas Paralelas	$\epsilon_0 \frac{A}{d}$ ⁽¹⁾ (3.8)
Cilíndrico	$2\pi\epsilon_0 \frac{l}{\ln r_b/r_a}$ ⁽²⁾ (3.9)
Esférico	$4\pi\epsilon_0 \frac{r_a r_b}{r_b - r_a}$ ⁽³⁾ (3.10)

⁽¹⁾ ϵ_0 permissividade no vácuo, A área das placas e d a distância entre as placas.

⁽²⁾ ϵ_0 permissividade no vácuo, l altura dos eletrodos capacitivos, r_b e r_a raios externo e interno, respectivamente, dos eletrodos capacitivos.

⁽³⁾ ϵ_0 permissividade no vácuo, r_b e r_a são os raios externo e interno dos eletrodos capacitivos, respectivamente.

Para este trabalho foi utilizado um capacitor de geometria cilíndrica, formado por dois eletrodos (um externo e outro interno) concêntricos, ambos com altura l raio externo r_b e raio interno r_a . (FIGURA 4). Os módulos de sua capacitância em vazio e de sua capacitância na presença da amostra (material dielétrico) foram obtidos a partir da equação 3.9.

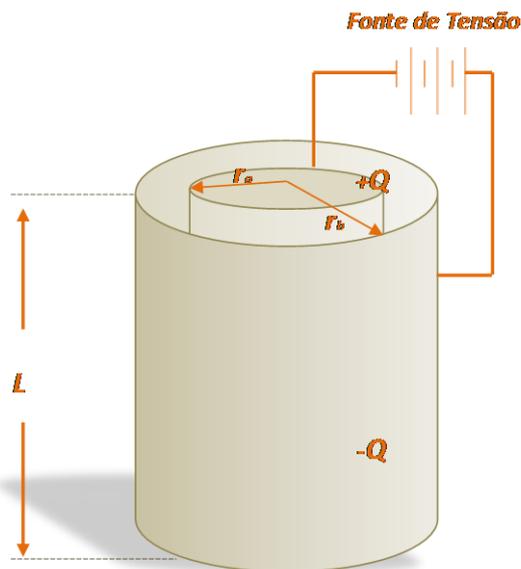


FIGURA 4: Geometria do capacitor utilizado

Conhecidos os valores de capacitância com e sem a amostra e, considerando que nas medidas a geometria e dimensões do capacitor mantiveram-se as mesmas, a constante dielétrica ou permissividade relativa, é obtida conforme segue:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{2\pi\epsilon \frac{L}{\ln \frac{r_b}{r_a}}}{2\pi\epsilon_o \frac{L}{\ln \frac{r_b}{r_a}}} = \frac{\epsilon}{\epsilon_o} = K \quad (3.11)$$

Deve-se destacar que as capacitâncias, com e sem o dielétrico, utilizadas para o cálculo da constante dielétrica, devem ser obtidas sob as mesmas condições de temperatura. Com os valores de capacitância obtidos em cada temperatura a constante dielétrica é determinada.

2.2 – Materiais Dielétricos e Polarização Elétrica

Materiais dielétricos são conhecidos como materiais que oferecem alta resistência à passagem de corrente elétrica sob ação direta de uma tensão aplicada constante. Ao contrário dos materiais condutores os dielétricos podem armazenar energia em seu interior. Isso é possível porque ao se aplicar um campo elétrico externo em um dielétrico, não ocorre a movimentação de cargas livres, mas um deslocamento relativo nas posições das cargas negativas (elétrons) e positivas, dando origem às cargas polarizadas, fenômeno chamado de *polarização*. A este fenômeno tem-se a propriedade mais importante dos dielétricos: a capacidade de polarizar-se sob a ação de um campo elétrico externo.

Quando um material dielétrico é colocado na presença de um campo elétrico externo ele se torna polarizado em diferentes processos que estão associados ao tipo de molécula - apolar ou polar- que constitui o dielétrico. (TAREEV, 1975)

2.2.1 - Dielétricos Apolares

Em dielétricos apolares as moléculas são simétricas, sem momento de dipolo intrínseco, chamadas de moléculas apolares. Na ausência de campo elétrico, os centros de cargas positivas e negativas dessas moléculas são coincidentes. Já quando um campo elétrico é aplicado a molécula adquire um momento de dipolo induzido alinhado a ele. A força sobre as cargas positivas é no sentido do campo, enquanto que a força sobre as cargas negativas tem o sentido oposto. Sob a ação dessas forças opostas a molécula se deforma ligeiramente adquirindo um momento de dipolo elétrico. (TAREEV, 1975). Sejam $+q$ e $-q$ as cargas positivas e negativas totais da molécula e \vec{d} a distância entre seus centros. O momento de dipolo elétrico, \vec{p} , é um vetor dado por $\vec{p} = q \cdot \vec{d}$, com direção da reta que une os centros das cargas e sentido da carga negativa para a carga positiva. (FIGURA 5).

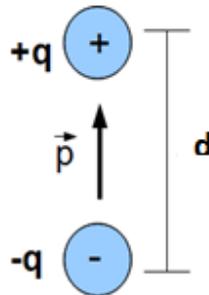


FIGURA 5: Dipolo elétrico gerado por duas cargas (de magnitude q) separadas por uma distancia \vec{d} , o vetor momento de dipolo elétrico \vec{p} também é mostrado.

2.2.2 - Dielétricos Polares

Já neste caso, as moléculas apresentam momento de dipolo intrínseco, mesmo sem a presença de um campo elétrico externo; elas são chamadas de moléculas polares. Este momento de dipolo espontâneo resulta do fato de que nessas moléculas os centros das cargas positivas e negativas não são coincidentes. (TAREEV, 1975)

Entretanto, sem a aplicação de um campo elétrico externo, um dielétrico polar não se apresenta polarizado do ponto de vista macroscópico. Isso porque, devido à

agitação térmica, a orientação dos momentos de dipolo das moléculas individuais aponta aleatoriamente para todas as direções. A aplicação de um campo elétrico cria uma direção mais favorável para a orientação dos dipolos espontâneos, que se contrapõe à agitação térmica e resulta numa média temporal dos dipolos moleculares diferente de zero. (TAREEV, 1975; SHIMIDT,1979).

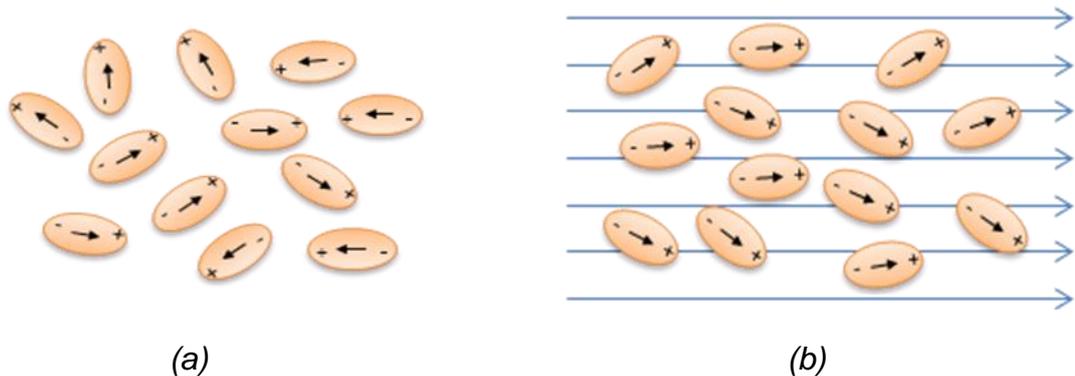


FIGURA 6: Moléculas Polares em (a) sem campo elétrico e em (b) com campo elétrico

Materiais dielétricos mais complexos são constituídos tanto por moléculas polares como por moléculas apolares. O campo elétrico externo aplicado orienta os dipolos intrínsecos em sua direção, além de produzir dipolos induzidos alinhados com ele. Certos materiais com momentos moleculares permanentes, em determinadas condições, podem desenvolver um momento de dipolo macroscópico espontâneo, pelo alinhamento dos dipolos elementares, mesmo na ausência de campo elétrico aplicado. Tais materiais são chamados de ferroelétricos, e não serão considerados aqui.

2.2.3 - Polarização Elétrica

A maioria dos materiais dielétricos tem um número reduzido de elétrons livres que permitem uma ínfima passagem de corrente elétrica quando colocados em um campo elétrico. Entretanto, os elétrons livres não são os únicos responsáveis pela resposta dos materiais a um campo elétrico externo.

Dependendo do tipo de dielétrico – apolar ou polar - a ação do campo externo

promoverá pequenos deslocamentos de cargas positivas e negativas, formando dipolos induzidos (conforme figura 5) no caso de dielétrico apolar ou, apenas a reorientação dos dipolos elétricos permanentes, no caso de dielétrico polar. Esses dois mecanismos produzem o mesmo resultado básico - a *polarização* do material dielétrico. (GRIFFTTTS, 2011).

Portanto, define - se por *polarização* o deslocamento ou a reorientação de íons ou moléculas que constituem o material dielétrico na direção do campo elétrico aplicado.

Os efeitos causados por um campo elétrico aplicado a um meio dielétrico podem ser descritos pelas equações em meio material

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_L \quad (2.1)$$

$$-\nabla \cdot \vec{P} = \rho_p \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = 0 \quad (2.3)$$

onde \vec{D} é o vetor deslocamento, \vec{P} é o vetor polarização do meio, \vec{E} o vetor campo elétrico, sendo ρ_L definida como a densidade de cargas livres, cargas que se encontram nos eletrodos capacitivos e ρ_p a densidade de cargas devido à polarização do meio dielétrico. (GRIFFTTTS, 2011)

Portanto, dentro do dielétrico a densidade total de cargas pode ser expressa como:

$$\rho_T = \rho_L + \rho_P$$

Podemos ainda mostrar a existência de uma relação entre \vec{E} e as contribuições de \vec{D} e \vec{P} , usando uma das equações de Maxwell na forma diferencial:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E}) = \rho_T = \rho_L + \rho_P \quad (2.4)$$

onde, agora, \vec{E} é o *campo total*, e não apenas a porção gerada pela polarização.

É conveniente combinar os dois termos de divergente e, assim fica:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_L \quad (2.5)$$

Devido à (2.1) e (2.5), o vetor \vec{D} :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.6)$$

Além disso, para um meio homogêneo e linear temos:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.7)$$

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.8)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica do meio que informa o quanto polarizável é o material e possui a mesma unidade da permissividade elétrica, o que pode ser visto usando (2.6) e (2.7): (GRIFFTTS, 2011).

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \quad (2.9)$$

Se dividirmos os dois membros da equação (2.9) por ϵ_0 , pode-se definir a constante dielétrica k :

$$k = 1 + \frac{\chi}{\epsilon_0} \quad (2.10)$$

Usando a equação (2.10) pode-se escrever a polarização do meio como:

$$\vec{P} = (K - 1)\epsilon_0 \vec{E} \quad (2.11)$$

É importante reforçar que as grandezas \mathcal{E} e \mathcal{X} são consideradas escalares admitindo-se campos elétricos pouco intensos e também a homogeneidade do material. Se alguma dessas condições não for cumprida (anisotropia e efeitos não lineares), \mathcal{E} e \mathcal{X} *devem ser tratadas como tensores* e passam a depender da direção e da intensidade do campo elétrico que é aplicado (JACKSON, 1983).

2.2.3.1 - Mecanismos de Polarização

Em um dielétrico ideal a polarização dielétrica total é o resultado de todas as contribuições no dielétrico e pode-se, de forma geral, separar em termos que representam os diferentes mecanismos de polarização: eletrônica (e), iônica (a) e dipolar (d). Veja figura 7.

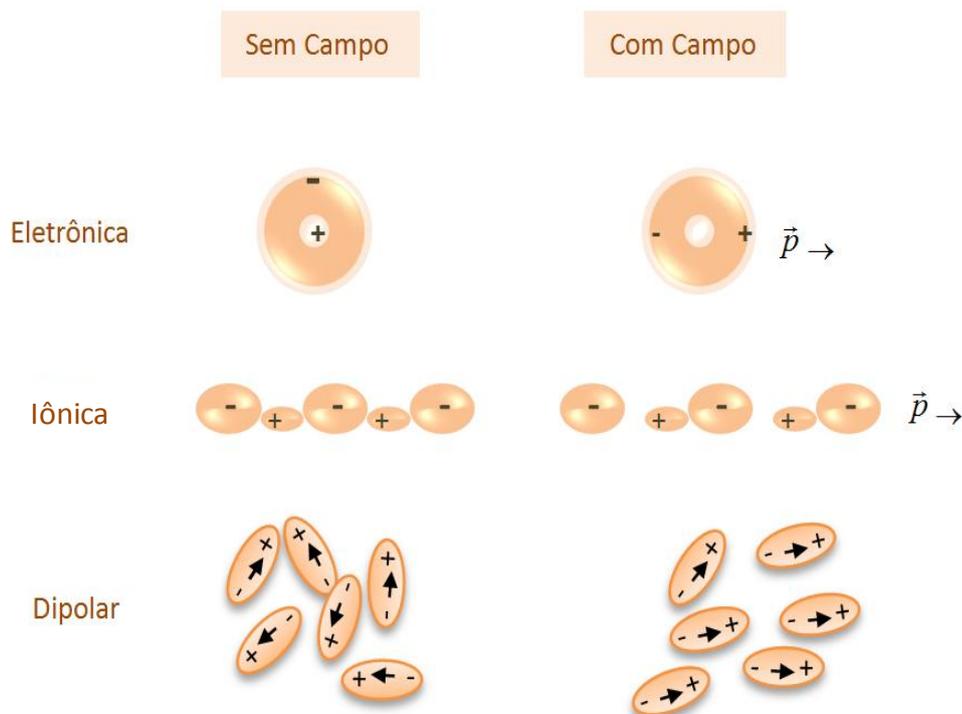


FIGURA 7: Representação das diferentes contribuições à polarização em um material dielétrico

A polarização eletrônica resulta do deslocamento de nuvens de elétrons em relação a núcleos atômicos. A contribuição iônica resulta do deslocamento de íons em relação a outros íons. A polarização dipolar resulta da mudança de orientação de moléculas com momento de dipolo elétrico permanente por efeito do campo externo aplicado. (TAREEV, 1975) Em materiais heterogêneos existe um quarto tipo de polarização interfacial produzida pelo acúmulo de cargas elétricas nas interfaces estruturais. Este tipo não é levado em conta habitualmente em estudos teóricos, mas é importante do ponto de vista prático já que materiais isolantes comerciais são sempre heterogêneos.

Polarização eletrônica (dipolo induzido) \vec{P}_e

Ocorre em todos os materiais dielétricos e é ocasionada por um ligeiro deslocamento dos elétrons que circundam o núcleo atômico para a direção do eletrodo positivo e, por sua vez o núcleo atômico é ligeiramente deslocado para a direção do eletrodo negativo. Como os centros de cargas não são coincidentes (moléculas apolares) há a formação de um pequeno dipolo – o *dipolo induzido*. O módulo desse momento de dipolo induzido será $\vec{p} = q \cdot \vec{d}$, onde \vec{d} é o deslocamento sofrido pelas cargas.

A polarização eletrônica diminui com o aumento da temperatura, devido à dilatação do dielétrico e à conseqüente diminuição do número de partículas por unidade de volume. Em frequências elevadas, da ordem de 10^{16} Hz, a polarização eletrônica responde rapidamente às mudanças que ocorrem no campo elétrico. A remoção do campo elétrico aplicado provoca um retorno dos elétrons e do núcleo para a posição original. (TAREEV, 1975; SHIMIDT,1979)

Polarização iônica (dipolo induzido) \vec{P}_i

Este tipo de polarização envolve o deslocamento de íons positivos e negativos sob a ação de um campo elétrico aplicado e é o tipo mais comum nos materiais sólidos. O campo elétrico aplicado ao material pode provocar um

deslocamento comparativamente grande em algumas estruturas, porém muito menor do que $1,0 \text{ \AA}$ e, assim, desenvolver constantes dielétricas relativamente altas, devido à polarização iônica.

Diferentemente da polarização eletrônica este tipo de polarização é intensificada com o aumento da temperatura, uma vez que se debilitam as forças elásticas interiônicas e aumentam as distâncias entre os íons quando o corpo se dilata. Obviamente, a polarização desaparece ao se retirar o campo elétrico externo. (TAREEV, 1975; SHIMIDT,1979)

Polarização dipolar (dipolos permanentes) \vec{P}_d

Envolve moléculas que contém *dipolos elétricos permanentes*, ou seja, moléculas que possuem momento de dipolo elétrico intrínseco, mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Tais moléculas são denominadas de polares.

O comportamento de uma substância composta por moléculas polares é notavelmente diferente de uma substância composta de moléculas não polares. Neste último caso, a aplicação de um campo elétrico externo induz um pequeno momento de dipolo em cada molécula. Na substância polar os dipolos já estão presentes em grande quantidade, porém, na ausência do campo elétrico externo, são orientados aleatoriamente, de modo a não apresentar um momento de dipolo resultante mensurável. Um campo elétrico externo alinha tais dipolos, fornecendo como efeito macroscópico uma intensa polarização. Como resultado obtém-se uma constante dielétrica muito maior em dielétricos polares que em não polares. (TAREEV, 1975)

A polarização dipolar difere da eletrônica e da iônica com relação ao movimento das partículas por efeito da temperatura. O aumento da temperatura enfraquece as forças moleculares o que favorece a intensificação da polarização dipolar. No entanto, o aumento da temperatura aumenta a energia dos movimentos térmicos das moléculas e isso acaba competindo com a orientação do campo desfavorecendo a polarização. (TAREEV, 1975; SHIMIDT,1979)

A polarização dipolar aumenta com o aumento da temperatura, enquanto o enfraquecimento das interações moleculares estiver mais predominante do que a própria agitação térmica das moléculas. E, quando este último se intensifica, a polarização dipolar cai à medida que aumenta a temperatura. Assim, a polarização

total de um dielétrico pode ser representada pela soma dos diferentes mecanismos de polarização que surgem neste material: $\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d$

2.2.3.2 - Dependência da Polarização com a Frequência e a Temperatura

Cada uma dessas contribuições pode ser analisada em separado mediante análise espectroscópica se considerarmos o comportamento da resposta do material dielétrico sob um campo elétrico alternado. Assim, nos dielétricos, a cada reversão de sentido do campo elétrico alternado, os dipolos tentam se reorientar e, para cada tipo de polarização, algum tempo mínimo de reorientação existe, o qual depende da facilidade com que cada particular dipolo é capaz de realinhar-se. (TAREEV, 1975; SHIMIDT,1979)

A esse tempo de reorientação, chamado de *tempo de relaxação*, tem-se uma frequência mínima de relaxação. Todos os tipos de polarização que podem ocorrer em dielétricos possuem uma inércia de momento, isto é, existe um tempo necessário para que os dipolos sejam induzidos ou para que os que já existem se alinhem com o campo elétrico externo aplicado. (SHIMIDT,1979)

Um dipolo não pode manter as trocas de orientação quando a frequência do campo elétrico aplicado excede a frequência de relaxação, e, além disso, não proporcionará nenhuma contribuição para a constante dielétrica. Deste modo, esses mecanismos podem não ocorrer se houver uma inversão suficientemente rápida da tensão aplicada. (TAREEV, 1975; SHIMIDT,1979)

A dependência de \mathcal{E}_r (permissividade relativa ou constante dielétrica) com a frequência do campo é representada na figura 8 para um meio dielétrico que exhibe três tipos de polarização. Como indicado na figura 8, quando o mecanismo de polarização cessa, há uma queda abrupta na constante dielétrica.

A absorção da energia elétrica por um material dielétrico que está sujeito a um campo elétrico alternado é chamada perda dielétrica. Esta perda pode ser importante nas frequências de campo elétrico próxima à frequência de relaxação do material. Uma baixa perda dielétrica é desejada na frequência de utilização. Quando a frequência do campo aplicado excede à necessária para ocorrer a polarização, os dipolos não conseguem mais reorientar-se e o processo cessa. Como o tempo de

relaxação dos processos de polarização é diferente, é possível separar-se experimentalmente as contribuições de cada processo ao valor da constante dielétrica como mostrado na figura 8.

A polarização eletrônica é o único processo suficientemente rápido para acompanhar variações muito rápidas de um campo elétrico alternado. Isto é facilmente compreensível, uma vez que nesse processo só se tem variação da estrutura eletrônica. Esse tipo de polarização predomina em dielétricos não polares. (SHIMIDT,1979)

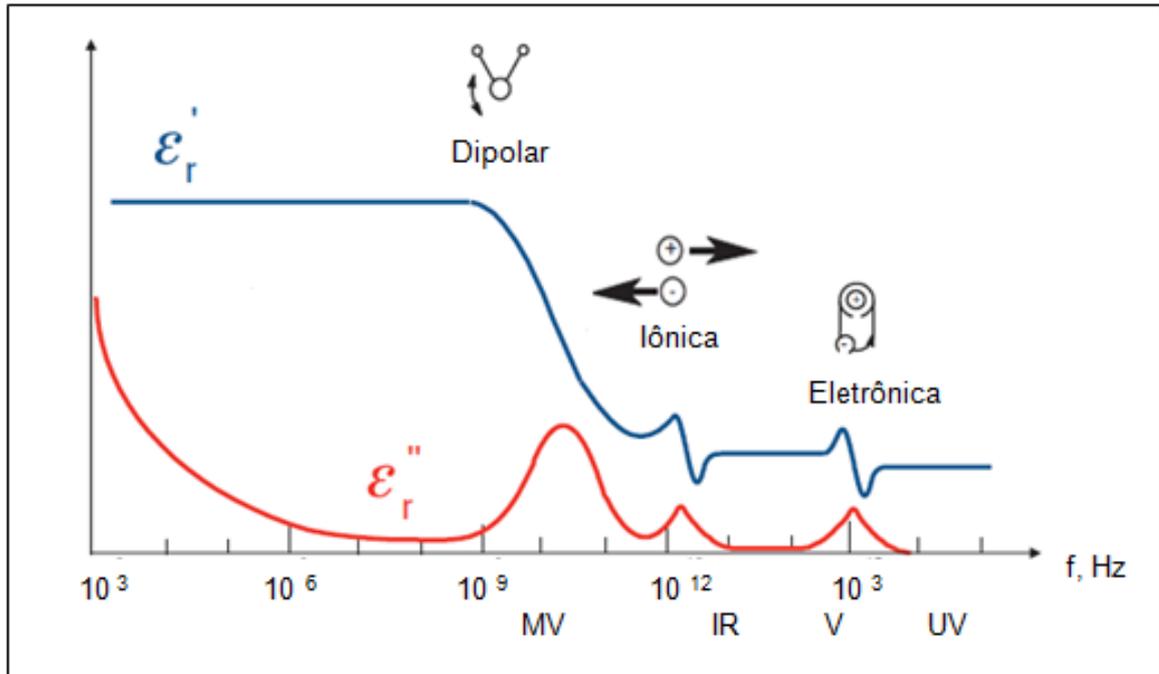
A polarização iônica não é tão rápida para acompanhar variações intensas do campo, só contribuindo para a constante dielétrica na região do infravermelho do espectro. Nas altas frequências a polarização iônica não pode manter a inversão de campo, enquanto que a polarização eletrônica se mantém.

A polarização dipolar envolve a movimentação de toda uma estrutura molecular, estando assim sujeita a uma determinada força de atrito, sendo então muito mais lenta. Neste caso o tipo de relaxação varia muito de uma substância para outra. Este tipo de polarização ocorre somente a baixas frequências (em frequências inferiores ao infravermelho, UHF ou micro-ondas), pois em altas frequências não há tempo suficiente para que as moléculas possam realinhar com cada ciclo. (SHIMIDT,1979)

Além da dependência da polarização com a frequência tem-se, também, a dependência com a temperatura para uma dada frequência. Em materiais onde predomina a polarização eletrônica esse efeito é, em geral, pequeno. Os principais efeitos são sentidos nos materiais que possuem polarização dipolar. Neles, a constante dielétrica tende a diminuir, devido à agitação térmica provocada.

Em materiais que possuem polarização iônica, com a elevação de temperatura observa-se uma tendência da constante dielétrica em aumentar, pois há aumento da resposta ao campo (em qualquer frequência) em consequência do aumento da mobilidade iônica. Este aumento na constante dielétrica sugere que o mecanismo dominante seja polarização iônica.

Cada uma das polarizações citadas é reversível e essencialmente proporcional ao campo elétrico aplicado, para pequenos campos e baixas frequências. (TAREEV, 1975;)



Fonte (adaptado): (AGILENT TECHNOLOGIES, 2013)

FIGURA 8: Dependência da permissividade com a frequência. ϵ' e ϵ'' representam a permissividade dielétrica real (associada à capacidade do dielétrico em acumular energia) e imaginária (associada à energia dissipada no dielétrico). MV, IR, V e UV representam respectivamente as regiões de frequência – microondas, infravermelho, visível e ultravioleta.

2.3 – Óleos e Gorduras

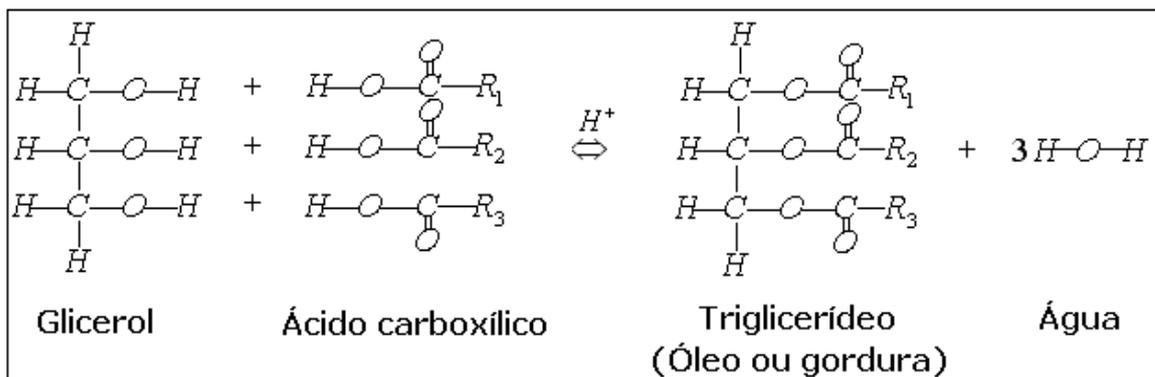
Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formadas predominantemente por produtos da condensação de uma molécula de glicerol com três grupos carboxila, cujas cadeias laterais (R_1 , R_2 e R_3) têm números de carbono variando entre dez e dezoito e, em média, de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. (FIGURA 9).

Óleos e gorduras são substâncias classificadas como lipídeos, sendo encontradas em tecidos animais ou vegetais. São constituídas por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos (com valores superiores a 95% em massa de toda a mistura do triglicerídeo) e seus

derivados, tais como mono; di; tri-acilglicerídeos e fosfatídios. Os ácidos graxos podem ocorrer na natureza na forma de substâncias livres e, principalmente, quando esterificados com o glicerol, (conforme mostrado na figura 9), formando os triglicerídeos (óleos ou gorduras). (MORETTO & FETT, 1986).

Nos triglicerídeos, a relação entre a quantidade de seus compostos (ácidos graxos e seus derivados), bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidas. Já a diferença entre os ácidos graxos depende basicamente do comprimento da cadeia hidrocarbonada (ligações entre carbono e hidrogênio) e do número e posições das duplas ligações. (MORETTO & FETT, 1986).

A reação de formação do triglicerídeo está representada pela figura 9.



Fonte: (PEREIRA, 2007)

FIGURA 9: Reação de formação dos óleos e gorduras. Onde R1, R2 e R3 são as cadeias alquílicas dos três ácidos graxos unidos ao glicerol.

Dependendo da composição em ácidos graxos, o triglicerídeo formado pode ser saturado ou insaturado. Os saturados são normalmente sólidos (gorduras) à temperatura ambiente, por exemplo as banhas animais e manteigas, enquanto que os insaturados são líquidos (óleos), tais como os óleos vegetais. Essa diferença na temperatura ambiente reside na proporção de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nas moléculas triglicerídicas, já que os ácidos graxos representam mais de 95% do peso molecular total. (MORETTO, 1998).

Nos ácidos graxos saturados os átomos de carbono estão ligados entre si por

ligações simples, organizando-se em estruturas cristalinas com facilidade e apresentando pouca reatividade química. Além disso, as atrações de Van der Waals presentes são fortes, o que eleva o ponto de fusão e de ebulição dessas estruturas. Veja a tabela 2.

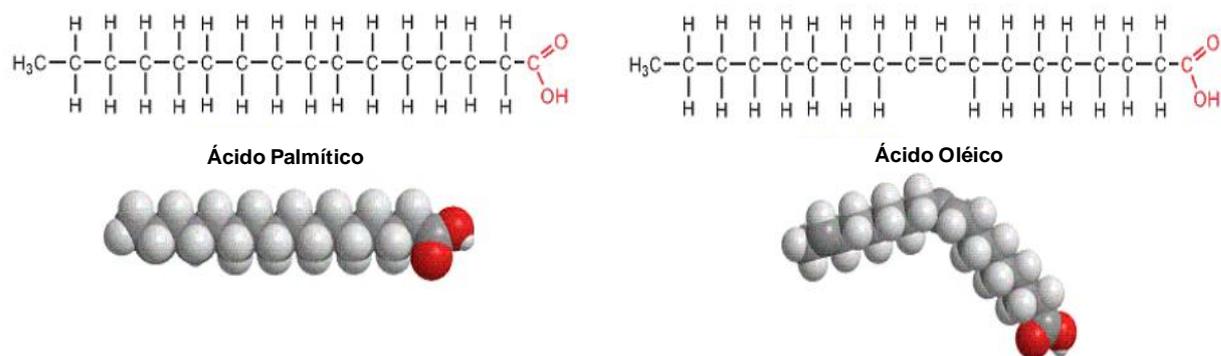
Nos ácidos graxos insaturados os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples e duplas, sendo mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação. E, com base no número de ligações duplas presentes na cadeia carboxílica, os ácidos graxos são denominados mono-, di-, tri- e poliinsaturados.

Na figura 10 são mostrados dois exemplos de ácidos graxos muito frequentes e importantes na natureza. O primeiro é o ácido graxo palmítico que é saturado, com todos os carbonos preenchidos por ligações simples, o segundo é o ácido oléico insaturado, com uma ligação dupla presente em sua cadeia carbônica e, portanto, denominado também de mono-insaturado. Na mesma figura fica reforçado o que já foi comentado, a molécula do ácido saturado palmítico é linear, com apenas ligações simples, enquanto que a do ácido oléico é curvada, com uma dobra na posição onde se encontra a ligação dupla. Essas ligações duplas impedem a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, dificultando o agrupamento das moléculas na formação de estruturas cristalinas. É por esse motivo que o ponto de fusão do ácido oléico (16,3°C) é menor em comparação ao ponto de fusão do ácido palmítico (62,9°C).

Apesar do tamanho da cadeia hidrocarbonada do ácido oléico ser maior (C18:1) do que a do ácido palmítico (C16:0), o que levaria esperar um ponto de fusão também maior, a insaturação apresentada na molécula do oléico predomina e o seu ponto de fusão apresenta-se bem menor.

Da mesma forma que ocorre com o ponto de fusão, a viscosidade e os pontos de névoa e de fluidez também são afetados pelo comprimento das cadeias dos triglicerídeos, pois essas propriedades são diretamente proporcionais ao tamanho das cadeias carbônicas desses compostos. No entanto, à medida que aumenta o número de insaturações ocorre uma diminuição nos valores dessas propriedades.

Portanto, de forma geral, pode-se constatar a influência do comprimento da cadeia hidrocarbonada e, principalmente, do número e das posições das insaturações nos pontos de fusão de todos os ácidos graxos. (MORETTO, 1998) (Ver a tabela 2).



Fonte: (<http://enla-gloria.blogspot.com.br>. Acessado em 19-09-2013)

FIGURA 10: Ilustração esquemática das estruturas moleculares dos ácidos graxos: palmítico e oléico.

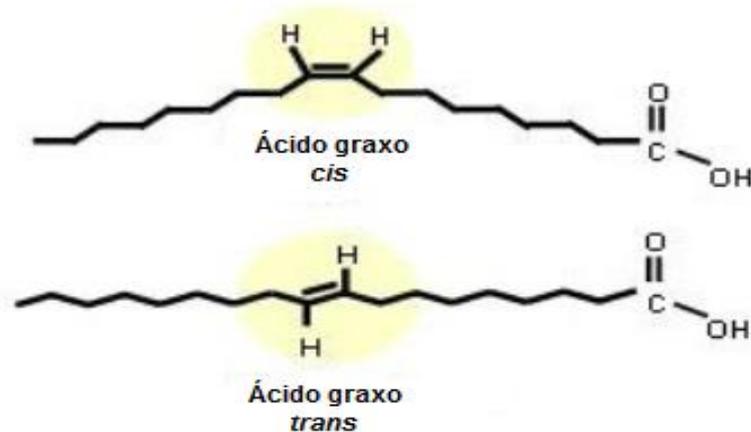
Os compostos orgânicos insaturados podem se apresentar na forma *cis* ou na forma *trans* e, mesmo que possuam a mesma forma molecular, não são considerados como moléculas iguais. A diferença entre essas formas está na disposição geométrica dos grupos ligados aos carbonos da ligação dupla, de modo que na forma *cis* os grupos estão do mesmo lado da cadeia carbônica e na forma *trans* os grupos estão em lados diferentes, como se observa na figura 11. A maioria dos ácidos graxos encontrados naturalmente em forma lipídicas são na forma *cis*. (USBERCO, 2005).

Os tipos *cis* exibem um ângulo rígido (de 30°) em cada ligação dupla, evitando que moléculas adjacentes interajam de modo intenso, pois, neste caso, as interações de Van Der Waals são fracas comparadas à resistência dessas ligações. Essa característica confere a esses óleos baixo ponto de fusão, melhor propriedade fluidica em baixas temperaturas e, portanto um baixo ponto de fluidez.

Os ácidos graxos na sua forma *trans* possuem seu ponto de fusão mais elevado quando comparado com seu isômero *cis* correspondente, e próximo ao ponto de fusão do ácido saturado com mesmo número de átomos de carbono. Dessa forma os do tipo *trans* são considerados como uma molécula intermediária entre um ácido graxo original insaturado *cis* e um ácido graxo completamente saturado.

Contudo, nos óleos e gorduras de origem vegetal os isômeros *trans* estão praticamente ausentes, exceto uma pequena quantidade residual que permanece durante a fase de hidrogenação, o que é inevitável.

A ocorrência mais comum dos isômeros *trans* é quando óleos ricos em ácidos graxos insaturados com isômeros *cis* correspondentes são aquecidos em processos de frituras. (MANCINI, 2004). Devido ao fato das frituras serem muito bem aceitas pela população de todas as idades, existem estudos e evidências que a ingestão de ácidos graxos *trans* pode aumentar a lipoproteína de baixa densidade (LDL), que é conhecido como “colesterol ruim” e diminuindo a lipoproteína de alta densidade (HDL) conhecida como “colesterol bom” (MANCINI, 2004; CORCINI, 2008). Em alguns produtos como margarinas foram encontrados valores de ácidos-*trans* excessivamente elevados (~25%) (BARRERA, *et al* 1993).



Fonte: <http://www.nutritotal.com.br/textos/files>. Acessado em 18-09-2013

FIGURA 11: Estrutura Química dos isômeros *cis* e *trans*

TABELA 2: Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras. Fonte: (MORETTO, 1998)

Ácido Graxo (Nome Trivial)	Nome Químico do Ácido Graxo	PF (°C)
Saturados		
Butírico (C4:0)	Butanóico	-5,3
Capróico (C6:0)	Hexanóico	-3,2
Caprílico (C8:0)	Octanóico	16,5
Cáprico (C10:0)	Decanóico	31,6
Láurico (C12:0)	Dodecanóico	44,8
Mirístico (C14:0)	Tetradodecanóico	54,4
Palmítico (C16:0)	Hexadecanóico	62,9
Estereárico (C18:0)	Octadecanóico	70,1
Araquídico (C20:0)	Eicosanóico	76,1
Behenico (C22:0)	Docosanóico	80,0
Lignocérico (C24:0)	Tetradocosanóico	84,2
Insaturados		
Palmitoléico (16:1)	<i>cis</i> -9- Hexadecenóico	0,0
Oléico (C18:1)	<i>cis</i> -9- Octadecenóico	16,3
Vacênico (C18:1)	<i>cis</i> -11- Octadecenóico	39,5
Linoléico (C18:2)	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12 - Octadecadienóico	5,0
Linolênico (C18:3)	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12 , <i>cis</i> -15 - Octadecatrienóico	11,0
Araquidônico (C20:4)	<i>cis</i> -5, <i>cis</i> -8 , <i>cis</i> -11, <i>cis</i> -4 - Eicosatetraenóico	49,5

Outra importante característica dos óleos é a sua estabilidade térmica, também influenciada pela estrutura química por eles apresentada. Óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Outra característica é a estabilidade oxidativa. O óleo de girassol, por exemplo, devido ao seu alto teor de ácido linoléico, é um dos óleos vegetais mais susceptíveis à oxidação e, no entanto, a presença de antioxidantes é um fator determinante para garantir a sua estabilidade (MASUCHI *et al.* 2008).

Quanto maior for o grau de insaturação do ácido graxo componente do triglicerídeo, maior será a intensidade da oxidação. Assim, o ácido linoléico (com duas duplas ligações) e o ácido linolênico (com três duplas ligações) são oxidados a

velocidades 64 e 100 vezes maiores, respectivamente, que o ácido oléico (com uma dupla ligação) (OETTERER, 2006).

Em geral, a estabilidade termo-oxidativa dos óleos depende de sua estrutura química, principalmente do comprimento da cadeia carbônica e de seu grau de insaturação. Em outras palavras, quanto menor a cadeia carbônica, menor o ponto de fusão, e quanto maior o número de insaturações (ou seja, duplas ligações na cadeia) dos ácidos graxos, menor será o ponto de fusão e a estabilidade termo-oxidativa dos óleos (IONASHIRO, *et. al.*, 2002).

Além de triacilglicerídeos, os óleos e gorduras contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsificantes), ácidos graxos livres, tocoferol (importante antioxidante), proteínas, esteróis e vitaminas (REDA & CARNEIRO 2007). Portanto, a composição dos óleos e gorduras podem ser reunidas em duas grandes categorias: os glicerídeos (ou saponificáveis) e os não glicerídeos (ou insaponificáveis).

a) As substâncias glicerídeas (ou saponificáveis) são as substâncias resultantes da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos. Quando os ácidos são saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos e, quando insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico.

b) As substâncias não glicerídeas (ou insaponificáveis) em todos os óleos e gorduras, apresentam-se em pequenas quantidades. Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas. No refino alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido (MORETTO e FETT, 1986).

2.3.1 – Propriedade de Fluxo dos Óleos Vegetais : a viscosidade

A viscosidade é uma propriedade física característica dos fluidos que se caracteriza pela medida da resistência ao escoamento que um fluido oferece. (PARK e LEITE, 2010).

Esta propriedade é variável nos óleos vegetais e depende do grau de insaturação e tamanho das cadeias carboxílicas que os compõem. A viscosidade pode também ser influenciada pela presença de ramificações e o posicionamento das insaturações.

O aumento no tamanho das cadeias favorece o aumento da área superficial traduzindo-se em maior efetividade das forças de Van der Waals nas cadeias próximas, figura 12.

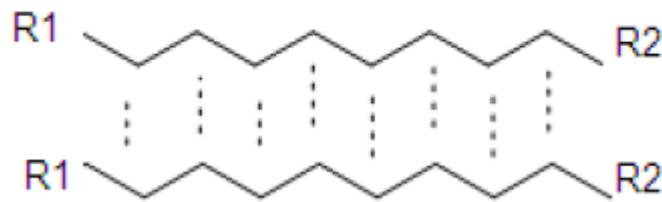
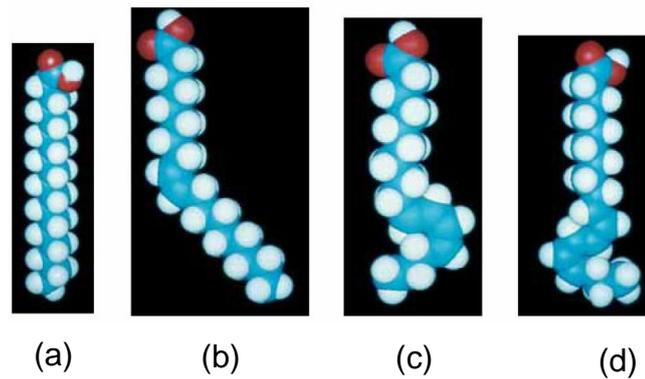


FIGURA 12: Interações intermoleculares de Van der Waals nas cadeias carboxílicas.

A presença de insaturações pode acarretar em isomeria originando as configurações *cis* e *trans* da cadeia. Quando a configuração *trans* ocorre há um incremento na linearidade da cadeia carbônica, o que pode favorecer interações intermoleculares, fazendo com que as propriedades físicas destes compostos se assemelhem ao seu correspondente saturado, apresentando maior viscosidade. (CHRISTIE, 1989).

E, conforme já discutido anteriormente, os ácidos graxos saturados se encontram em uma conformação linear, flexível, possibilitando uma interação molecular mais efetiva, enquanto os ácidos graxos insaturados apresentam dobramentos na cadeia carbônica para cada dupla ligação presente, tornando as interações moleculares menos eficientes e a viscosidade menor (HIRATA *et al*, 2002). (FIGURA 13).



Fonte: (CHRISTIE, 1989)

FIGURA 13: (a) Ácido estereárico C18:0; (b) Ácido oléico C18:1; (c) Ácido linoléico C18:2; (d) Ácido Linolênico C18:3.

Na produção de biodieseis a determinação da viscosidade dos óleos vegetais precursores é importante e pode limitar a escolha da matéria-prima oleaginosa que dará origem ao biodiesel. Ocorre que a viscosidade nos óleos pode favorecer as propriedades de lubricidade do biocombustível, mas quando seus valores são elevados pode gerar um produto (biodiesel) fora das especificações, com características que tendem a comprometer o fluxo e a atomização do biodiesel. (ANP, 2008). Para amenizar este problema são utilizadas etapas de tratamento prévio desses óleos como o processo de refino.

2.3.2 – O uso de óleos e gorduras para fins combustíveis

É de conhecimento público que óleos vegetais e gorduras animais já foram investigados como combustível para motores do ciclo diesel muito tempo antes da crise energética dos anos 70 e que os primeiros anos da década de 80 ampliaram o interesse nestes combustíveis alternativos (KNOTHE, 2006). A partir da década de 80 o uso dos óleos vegetais foi proposto como uma alternativa de combustível renovável para competir com o óleo diesel, por possuírem características físico-químicas próximas ou passíveis de adequação ao motor diesel.

Em muitas publicações consideradas históricas foi demonstrado que óleos vegetais apresentavam um comportamento satisfatório como combustível ou como fonte de combustíveis, embora em muitas vezes observou-se que o custo limitava a

disseminação de seu uso quando comparado aos combustíveis derivados do petróleo. Além disso, a viscosidade dos óleos vegetais, por ser superior à dos combustíveis convencionais derivados de petróleo, acarretavam sérios problemas operacionais como a ocorrência de depósitos na parte interna da câmara de combustão do motor.

Nesse sentido, desde a década de 70, quatro soluções passaram a ser investigadas a fim de resolver o problema da viscosidade dos óleos vegetais: a transesterificação, a pirólise, a diluição no óleo diesel convencional e a microemulsificação (SCHWAB,1987; KNOTHE, 2006). Destes, a transesterificação é o método mais comum e leva à obtenção de alquil monoésteres de óleos vegetais e gorduras animais, hoje denominados biodiesel quando empregados para fins combustíveis. (KNOTHE, 2006).

Entre 1984 e 1986, artigos completos (FREEDMAN *et. al* 1984.) foram publicados caracterizando a reação de transesterificação. As condições ótimas de reação identificadas nestes trabalhos tornaram-se referência, ou pelo menos o ponto de partida de novos estudos para o desenvolvimento de novas tecnologias na produção dos biocombustíveis.

Nos dias atuais, a intensa busca por fontes renováveis de energia tem alavancado estudos com biodiesel, fazendo deste uma alternativa extremamente promissora. O seu uso como combustível cresce rapidamente no mundo inteiro. No Brasil não é diferente e sua utilização tem sido crescente desde 2004. PARENTE (2003) produziu um biocombustível a partir de uma mistura de óleo de mamona e metanol tornando-se detentor da primeira patente brasileira na área de biodiesel.

O governo federal por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel tornou obrigatória a adição de 4% deste combustível ao óleo diesel de origem fóssil desde Julho de 2009 (LEI no.11.097, 2003). A partir de 2013 o percentual passou a 5% (POUSA *et al.*, 2007).

No contexto da produção do biodiesel por meio da transesterificação, a escolha pela matéria-prima pode ser fundamental se as diferentes alternativas forem agrupadas de acordo com os seus respectivos graus de pureza, especialmente em relação ao teor de ácidos graxos livres (AGL). Os AGL não são transformados em biodiesel diretamente pelo método de transesterificação. Os óleos que contenham teores significativos desta substância requerem um processamento distinto – a esterificação. (KNOTHE,2006, 2006). Esta reação é necessária, pois remove os

AGL que podem comprometer as unidades internas dos motores. Já os óleos refinados e as gorduras animais de alta qualidade podem ser transesterificadas diretamente com alta eficiência química e bons rendimentos em produto. O problema nisso é que, para conseguir matérias-primas com altos níveis de pureza, aumenta o custo e o valor de mercado do produto final, o biodiesel. (KNOTHE, 2006).

Uma solução utilizada para isso é que entre óleos vegetais refinados e gorduras animais, as últimas são geralmente mais baratas, pois a procura deste produto é menor e, portanto, seu preço também.

O biodiesel derivado de gorduras animais devido ao alto teor de ácidos graxos saturados tem ponto de névoa e fluidez altos, podendo levar à precipitação e a um baixo desempenho do motor. Porém, do lado positivo, o biodiesel derivado de gorduras apresenta número de cetano superiores ao observado em biodiesel derivado de óleos vegetais. Além disso, a presença significativa de ácidos graxos saturados em sua composição aumenta consideravelmente a sua estabilidade termo-oxidativa, quando comparado com o biodiesel derivado de óleos vegetais, ricos em ácidos graxos insaturados e de baixa estabilidade termo-oxidativa. (KNOTHE, 2006).

2.4 – Biodiesel

O aumento da poluição ambiental e a escassez do petróleo das últimas décadas são os fatores principais das incansáveis pesquisas realizadas. Estes estudos têm como objetivo encontrar um combustível proveniente de biomassa que possa substituir satisfatoriamente o diesel originado de petróleo (KNOTHE, *et al.* 2005; BOUAID, 2005). Os combustíveis oriundos da biomassa com capacidade de substituir parte dos combustíveis não renováveis têm sido amplamente aceitos como fontes de energias alternativas. Os acelerados e incontidos aumentos dos preços do petróleo, iniciados com a crise energética de 1973, geraram uma nova consciência mundial a respeito da produção e do consumo de energia.

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para substituição do óleo diesel,

quando sofrem um processo de transformação em ésteres de ácidos graxos, que resultam na formação do biodiesel (FERRARI, 2005).

Atualmente as regulamentações governamentais estão sendo bastante rígidas com relação às quantidades de compostos poluentes emitidos através dos escapamentos de motores a diesel (MAHAJAN, 2006). Como resultado, vários países estão incentivando o uso de biodiesel produzido a partir de óleos vegetais. A demanda de biodiesel aumentou, principalmente, em países da União Européia, devido a algumas iniciativas de isenções tributárias em função da diminuição das emissões de gases poluentes. (KNOTHE, 2006).

Os biocombustíveis, por serem gerados a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, reúnem uma grande quantidade de energia e, além disso, auxiliam na conservação do petróleo e podem reduzir a dependência de importação de outros países. O crescimento da utilização dessas biomassas na produção de biocombustível também pode trazer benefícios ambientais, visto que eles proporcionam uma melhora significativa no perfil de poluentes emitidos pelo petrodiesel. (MORAES, 2008).

Em comparação ao diesel convencional, enquanto este é formado por diferentes cadeias de hidrocarbonetos (com 14 a 18 átomos de carbono), hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos e outros) além de enxofre e resíduos provenientes de óleo bruto, o biodiesel apresenta em sua composição ésteres alquílicos de ácidos graxos (que formam o biodiesel) compostos por cadeias lineares de hidrocarbonetos formadas por 14 a 20 átomos de carbono¹⁶. (MORAES, 2008). No biodiesel aproximadamente 10% do seu peso é devido aos átomos de oxigênio (oriundos da função éster), não é tóxico, não contém enxofre e hidrocarbonetos aromáticos, sendo uma opção eficiente e menos poluente que o diesel fóssil (RAMADHAS *et al.*, 2004)

Este biocombustível também apresenta algumas características como alto número de cetanos (se comparado ao diesel de petróleo), parâmetro determinante na qualidade de ignição do combustível, e maior ponto de fulgor, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros. (KNOTHE, 2006). O número de cetano de um combustível aumenta com o aumento do tamanho da cadeia e decresce com o número de duplas ligações. O ponto de fulgor representa a temperatura mínima na qual o óleo forma uma mistura inflamável com o ar, podendo ser afetada pelas

impurezas presentes no combustível que são em sua grande maioria decorrentes do processo de transesterificação (COSTA, 2010).

Na tabela 3 pode ser verificado o número de cetano para biodiesel produzido a partir das matérias primas óleo de soja, óleo de colza, óleo de algodão e óleo de dendê. Pode-se observar que o número de cetano do diesel de petróleo é menor que dos ésteres de biodiesel. A utilização de álcoois com cadeia longa, como etanol ou butanol, tem um efeito desprezível no aumento do número de cetano.

TABELA 3: Número de cetano para o biodiesel de diferentes fontes. (Fonte: PINTO *et. al.*)

Combustível	Nº de Cetano
Diesel	40
Éster Metílico de Soja	51
Éster Metílico de Colza	53
Éster Metílico de Algodão	52
Éster Metílico de Dendê	50

Por outro lado, ésteres formados por ácidos graxos de cadeia longa possuem outras características prejudiciais aos motores, como a alta viscosidade, que pode causar um mau desempenho do motor, principalmente, em baixas temperaturas. As propriedades de escoamento como viscosidade, ponto de névoa e ponto de fluidez também são afetadas pelo tamanho da cadeia do triglicerídeo, sendo menos desejáveis triglicerídeos de grandes cadeias de carbono para a produção dos biocombustíveis. (COSTA, 2010).

De uma forma geral pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos (o biodiesel) podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de matéria-prima oleaginosa, mas nem toda matéria-prima apresenta propriedades totalmente adequadas para a produção de um biodiesel conforme exigem as especificações. Isso porque algumas matérias-primas, devido à grande cadeia de ácidos graxos ou

presença de resíduos químicos, dispõe de propriedades não desejáveis que podem ser transferidas para o biocombustível.

Uma propriedade indesejada é a baixa estabilidade à oxidação que torna o armazenamento do biodiesel mais complexo e compromete o seu uso direto em motores a diesel (KIM et al., 2004). A viscosidade muito alta é tecnicamente indesejável; por exemplo, o óleo de mamona é muito viscoso e, por consequência, para processos ácidos e básicos, produz ésteres com viscosidade inadequada para utilização em motores.

Entretanto, algumas pesquisas estão concentradas atualmente no melhoramento de propriedades combustíveis em baixas temperaturas de biodieseis gerados, ou por óleos vegetais majoritariamente compostos por ácidos graxos saturados, ou por gorduras animais cujas cadeias carboxílicas são longas.

INMOK L. *et al* analisam a redução da temperatura de cristalização do biodiesel de soja a partir do procedimento denominado *winterizing*, processo em que ácidos graxos saturados são removidos por resfriamento. Quando estes ácidos graxos solidificam-se são retirados da mistura que, conseqüentemente, diminui o seu ponto de cristalização. O *winterizing* é comumente usado na produção de óleos de saladas com baixos pontos de cristalização, removendo componentes graxos responsáveis na turgidez de certos óleos vegetais. (LIST et. al., 1980; NEUMUNZ, *et. al.*, 1978).

Finalizando, para a produção de biocombustíveis é importante conhecer a viabilidade da matéria-prima em vários aspectos. Em um ponto de vista técnico a escolha da oleaginosa para a produção biodiesel exige: investigar a composição química presente no óleo, o teor de óleo presente na semente, analisar a complexidade exigida para sua extração, a produtividade por unidade de área, o ciclo de vida da planta, a adaptação territorial além do impacto sócio ambiental gerado pela extração da oleaginosa (COSTA NETO *et al.*, 2000).

2.4.1 – Definição do biodiesel e a reação de transesterificação

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biodiesel como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a

combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Segundo KNOTHE, 2005 e MITTELBAACH, 2004 biodiesel é um combustível de origem biodegradável, derivado de biomassa renovável como óleos vegetais e gorduras, que pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

Pode ser obtido por diferentes processos sendo a transesterificação o método mais utilizado. A transesterificação é uma reação química entre um triglicerídeo (óleo vegetal ou animal) e álcool (metanol ou etanol), estimulados por um catalizador, produzindo éster (biodiesel) e glicerina, um co-produto desta reação. O diagrama esquemático da reação geral do mecanismo da transesterificação está ilustrado na figura 14.

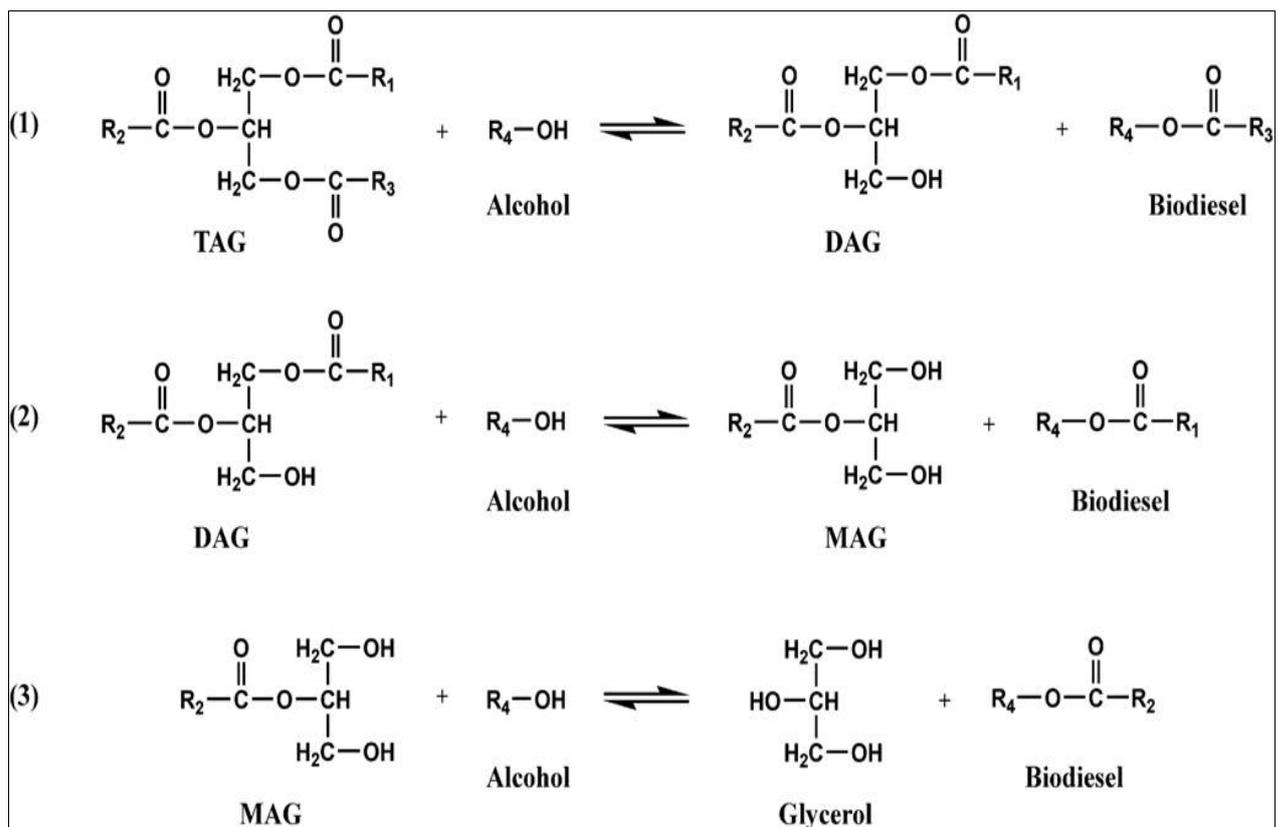


FIGURA 14: Ilustração esquemática da reação de transesterificação. R1, R2, R3 = hidrocarbonetos saturados ou insaturados de cadeia longa, R4= CH₃ (metanol), C₂H₅ (etanol); TAG = triacilglicerol, DAG = diacilglicerol e MAG = monoacilglicerol. (ROBERT *et al*, 2009).

Geralmente o processo se dá a partir de três passos em que cada grupo de ácido graxo é sequencialmente retirado e convertido em uma molécula éster (biodiesel). Como mostrado na figura a reação (1) converte o triacilglicerol (TAG) mais o álcool em diacilglicerol (DAG) mais biodiesel. Em seguida, a reação (2) gera monoacilglicerol (MAG) e outro biodiesel. Finalmente, na reação (3) são gerados o glicerol e o terceiro biodiesel. Assim, a conversão completa de um mol de TAG gera três moles de biodiesel. (ROBERT *et al*, 2009)

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

3.1.1 – Óleo de Coco

O coqueiro (*Cocos nucifera* L) é uma das frutíferas mais difundidas em todo o mundo. Originário das ilhas de clima tropical do Sudeste Asiático seu cultivo estendeu-se pela América Latina, Caribe e África Tropical, chegando ao Brasil em meados de 1500 no Estado da Bahia, disseminando-se pelo litoral nordestino e, posteriormente, adaptando-se em outras regiões do país.

No Brasil, cerca de 70% da exploração de coqueiro é proveniente de pequenos produtores com propriedades de até 10 ha (SIQUEIRA *et al.*, 2002; ARAGÃO *et al.*, 2010). Por desenvolver-se bem nas zonas litorâneas onde predominam solos de baixa fertilidade e susceptibilidade à erosão, (FONTENELE, 2005) somada ao importante papel na geração de emprego e renda durante todo o ano, o coqueiro surge como uma solução de estratégia sócio-econômica para muitas regiões do Brasil, principalmente para o Norte e Nordeste do país, muito prejudicados pelo baixo desenvolvimento de sua população e pela baixa fertilidade de seus solos.

O Brasil apresenta uma peculiaridade com relação ao fruto do coqueiro. Enquanto em outros países o coco é conhecido como uma oleaginosa, sendo processado majoritariamente em seu estágio final de maturação para a produção de óleo e outros produtos, no Brasil o fruto é consumido ainda verde para o aproveitamento da água rica em sais minerais acumulada no seu interior (ROSA *et al.*, 2001).

O fruto do coqueiro é uma drupa (fruto carnoso, com apenas uma semente, sendo esta aderida ao endocarpo de maneira que só pode ser separada mecanicamente) (FERREIRA *et al.* 1998), formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso, ficando mais no interior uma outra camada, o endosperma carnoso (polpa do coco). O fruto está envolto numa casca externa esverdeada ou amarelada que, com o tempo, torna-se seca e castanha. Sob a casca, encontra-se uma camada de fibras com 3 a 5 cm de

espessura. As fibras do coco se caracterizam pela sua dureza e durabilidade, atribuídas ao alto teor de lignina em comparação com outras fibras naturais. (SANTOS, 2002) (Veja a figura 15).



Fonte (adaptado): (EMBRAPA, 2009)

FIGURA 15: Ilustração esquemática das partes componentes do coco (*Cocos nucifera*)

O óleo de coco, obtido a partir da polpa do coco fresco maduro (*Cocos nucifera L.*), é composto por ácidos graxos saturados e ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos saturados presentes no óleo de coco são: capróico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico e os insaturados são: oléico e linoléico. O óleo deste fruto apresenta em torno de 90% de ácidos graxos saturados, principalmente, o láurico, mirístico e palmítico, sendo o láurico predominante com uma concentração de 47,5% (ROSSELL, 1985). (TABELA 4).

TABELA 4- Composição em percentual (% em peso do total de ácidos graxos) dos ácidos graxos presentes no óleo de coco. (ROSSELL, 1985)

ÁCIDOS GRAXOS		COMPOSIÇÃO (%)
Capróico	(C6:0)	0,4 – 0,6
Caprílico	(C8:0)	6,9 – 9,4
Cáprico	(C10:0)	6,2 – 7,8
Láurico	(C12:0)	45,9 – 50,3
Mirístico	(C14:0)	16,8 – 19,2
Palmítico	(C16:0)	7,7 – 9,7
Estereárico	(C18:0)	2,3 - 3,2
Oléico	(C18:1)	5,4 – 7,4
Linoléico	(C18:2)	1,3 – 2,1

Em virtude da alta concentração do ácido láurico, matéria-prima principal em diversas indústrias de alimentos e cosméticos (NETO,2013), o coco tem sido cada vez mais requisitado para a obtenção deste ácido graxo.

A utilização do óleo de coco em dietas para o melhor funcionamento metabólico tem também aquecido bastante os mercados produtores deste produto. No seu processo de obtenção não são empregados solventes químicos, nem elevadas temperaturas, portanto seus fitoquímicos são mantidos. Isso resulta em um óleo rico em antioxidantes e, portanto, com várias propriedades funcionais, como prevenção e tratamento de doenças cardiovasculares, retardo no envelhecimento entre outro tratamento médicos.

O predomínio em termos percentuais do ácido láurico no óleo de coco, pouco comum entre os óleos de origem vegetal, proporciona a este óleo uma elevada resistência à oxidação. Tal característica tem tornado o óleo de coco uma matéria-prima bastante atraente para a produção de biodiesel. Atualmente a maior parte dos

óleos utilizados na produção de biodiesel possui ácidos graxos predominantemente insaturados o que torna esse combustível susceptível à oxidação, principalmente quando estocado por longos períodos. As substâncias geradas pela degradação oxidativa do biodiesel comprometem tanto a qualidade do combustível quanto o funcionamento dos motores que o utilizam (FERRARI e SOUZA,2009).

Os avanços dados pela produção do coco nos últimos anos, a sua importância econômica em certas regiões do Brasil, além da alta estabilidade oxidativa apresentada pelo seu óleo (devido à presença predominante de ácidos graxos saturados), são fatores que atraem, consideravelmente, o seu uso na produção de biodiesel, merecendo, portanto, maiores incentivos e estudos científicos a partir de diferentes técnicas de investigação. Com perspectivas em busca das reais potencialidades tecnológicas e comerciais deste produto.

A amostra de óleo de coco utilizado neste trabalho foi obtida comercialmente.

3.1.1.1 – Biodiesel de Coco

A amostra de biodiesel de coco (em rota etílica) foi produzida a partir do mesmo óleo de coco investigado neste trabalho. Na tabela 5 são apresentados os valores de Ponto de Névoa (PN) e Fluidez (PF), encontrados na Literatura (KNOTHE, 2006), para este biodiesel.

TABELA 5- Pontos de Névoa e Fluidez do Biodiesel de Coco em rota etílica.
(KNOTHE, 2006)

BIODIESEL DE COCO	
PN	5°C
PF	-3°C

3.1.2 – Óleo de Oliva

A oliveira (*Olea europaea L.*) é uma espécie frutífera da família botânica *Oleaceae*, cujo plantio tem sido realizado em regiões que apresentam clima subtropical ou temperado. É originária de uma região geográfica que ocupa desde o Sul do Cáucaso até o Irã, Palestina e a zona costeira da Síria, estendendo-se até o Egito, povoando todos os países que margeiam o Mediterrâneo. (EMBRAPA, 2009)

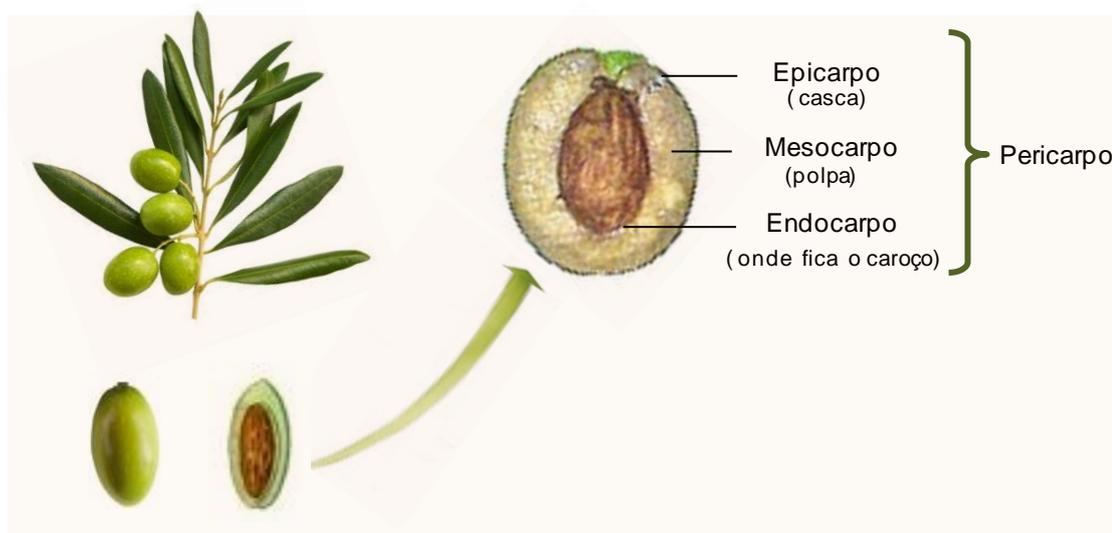
Em 1942, com a descoberta da América, o cultivo da oliveira espalhou-se além dos países da costa mediterrânea. As primeiras árvores de oliveira foram embarcadas para as Índias Ocidentais e, posteriormente, para o continente americano. Em 1560, as oliveiras já estavam sendo cultivadas no México, e depois no Peru, Califórnia, Chile e Argentina, onde uma das plantas trazidas durante a Conquista - a árvore “*el viejo Arauco*” vive até os dias de hoje (AYERZA ; SIBBETT, 2001).

No Brasil, a oliveira foi introduzida há vários séculos em quase todos os estados da Federação, porém com maior frequência nas regiões Sul e Sudeste. Ao final dos anos sessenta, surgiram no Brasil alguns plantios comerciais em São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais e o Rio Grande do Sul. No entanto, ainda há poucas plantas remanescentes dessas áreas de plantios, o Brasil não possui produção comercial de azeite de oliva. Sua demanda interna é atendida através da importação do produto de países europeus e países do cone sul, que são tradicionais produtores e exportadores de azeite de oliva.

O mercado consumidor de azeite no Brasil tem crescido muito nos últimos anos, somente no período de 2004 a 2009 houve um aumento de 78%, ou seja, a importação anual brasileira aumentou de 23 para 42 mil toneladas (IOOC, 2013).

A oliveira é uma planta perene, extremamente rústica, com ciclo de vida longo. A espécie pode alcançar mais de 20 metros de altura, possui folhas estreitas e pequenas flores brancas. O fruto, a azeitona, é uma drupa (fruto carnoso, com apenas uma semente, protegida por um caroço duro), arredondada, de 15 a 30 milímetros de comprimento e 15 a 20 milímetros de diâmetro, sendo muito carnosa em certas variedades. No verão apresenta coloração verde e no outono vermelho-claro ou quase preta (BARRANCO; FERNANDEZ 2004; PEIXOTO, 1973).

A azeitona é constituída por pericarpo e caroço. O pericarpo é composto pelo epicarpo (casca), mesocarpo (ou polpa) e endocarpo, que contém o caroço. A polpa representa de 66 a 85% do peso do fruto, o endocarpo de 13 a 30% e o epicarpo de 1,5 a 3,5%. O caroço não excede a 3% do peso do fruto. Cerca de 96 a 98% do total de óleo da azeitona encontra-se no pericarpo e o restante, isto é, 2 a 4% encontra-se no caroço (RAPOPORT, 2004).



Fonte (adaptado): ANDRADE *et. al.*, 2004.

FIGURA 16: Ilustração esquemática das partes componentes da oliva (*Olea europaea L.*)

O óleo extraído da azeitona (*Olea europaea* Linné), também chamado de azeite de oliva, quando obtido por sistemas de elaboração adequados e procedente de frutos frescos de boa qualidade, sem defeitos nem alterações e com adequada maturação, possui excepcionais características organolépticas, sendo praticamente o único entre os óleos que pode ser consumido cru, conservando íntegro o seu conteúdo de vitaminas, ácidos graxos e outros componentes menores de elevada importância nutricional (ALBA, 2008; DI GIOVACCHINO *et al.*, 2002; DI GIOVACCHINO, 1998).

O azeite de oliva é composto em sua maior parte (98,5% a 99,5%) pela chamada fração saponificável, que é constituída pelos triglicerídeos (ésteres de glicerina com ácidos graxos) e os ácidos graxos livres. Os ácidos graxos

predominantes são formados por 18 átomos de carbono, que podem estar unidos entre si por ligações simples, denominados de ácidos graxos saturados, ou estarem unidos por ligações simples e uma dupla, ácidos graxos monoinsaturados, ou também estarem unidos por três ligações duplas, denominados de ácidos graxos poliinsaturados. No entanto, o ácido graxo predominante no azeite de oliva é o ácido oléico, que é monoinsaturado (IOOC, 2013; GIMENO *et al.*, 2002). Veja a tabela 6.

TABELA 6- Composição em percentual (% em peso do total de ácidos graxos) dos ácidos graxos presentes no óleo de oliva. (FONSECA H.; GUTIERRE L.E.,1974).

ÁCIDOS GRAXOS		COMPOSIÇÃO (%)
Mirístico	(C16:0)	14,23
Estereárico	(C18:0)	3,41
Araquídico	(C20:0)	0,58
Total de Saturados		18,26
Palmitoleico	(C16:1)	2,52
Oléico	(C18:1)	71,10
Linoléico	(C18:2)	6,76
Linolênico	(C18:3)	1,36
Total de Insaturados		81,74

A fração insaponificável do azeite de oliva virgem representa de 1-2% do azeite em massa. Consiste em vários componentes, tais como: compostos orgânicos voláteis, fenóis, tocoferóis, pigmentos, esteróis, esqualeno, entre outros, que são responsáveis pelo sabor, estabilidade e propriedades nutricionais do azeite de oliva (SABA *et al.*, 2005).

Sabe-se que os componentes insaponificáveis do azeite além de apresentarem efeitos benéficos à saúde, também desempenham um papel importante na estabilidade do azeite. Diversos pesquisadores afirmam que, independentemente da quantidade de compostos fenólicos contidos no azeite extra virgem, estes compostos estão altamente relacionados com a sua estabilidade (BLEKAS; 1995).

Por outro lado, em virtude dos benefícios do óleo de oliva à saúde, os mercados produtores do óleo de oliva estão concentrando seus esforços na melhoria de seu produto final a partir do conhecimento genético do fruto e dos cuidados com os fatores agronômicos e climáticos. Essas providências tendem, de forma satisfatória, otimizar ao máximo o conteúdo dos principais compostos ativos presentes neste óleo.

E, no intuito de investigar o comportamento estrutural do óleo de oliva quando submetida à variação de temperatura, no presente trabalho foi medido o óleo de oliva comercial, extra-virgem de 0,3% de acidez.

3.1.3 – Óleo de Palma

A palma pertence ao gênero *Elaeis*, é um cultivo perene, o gênero *Elaeis* compreende duas espécies *E. guineensis* e *E. oleifera* (SUDRAM).

O plantio em larga escala de palma africana "dendzeiro", iniciado em 1960 na Malásia, foi responsável pela produção de 21,2 milhões de toneladas de óleo de palma no ano de 2000 e continua em expansão acelerada, com o consumo crescendo em média 7% ao ano (Basiron, 2002).

As áreas produtoras no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o principal produtor de óleo de palma do Brasil e onde se concentra mais de 80% da área plantada.

Este cultivo é o único que produz dois tipos de óleos, da polpa do mesocarpo produz o óleo de palma, e da semente produz óleo da semente de palma (o palmiste),

Estes óleos são amplamente utilizados em alimentação, na forma de margarinas, cremes vegetais, gorduras industriais e óleo de cozinha, sendo também uma importante matéria-prima para a produção de sabões, de tintas e na indústria oleoquímica (Embrapa, 1981).

Sua consistência semi-sólida favorece seu emprego na formulação de produtos gordurosos sólidos. O fato deste óleo não conter poliinsaturados, seu uso em margarinas e shortenings não exige um processo prévio de hidrogenação, o que o faz economicamente atrativo. Além disso, evita-se a formação de ácidos graxos trans, formados durante a hidrogenação parcial. Seu alto conteúdo em antioxidantes naturais (tocoferol) e sua estabilidade a temperaturas elevadas torna seu uso

adequado em frituras, atribuindo aos seus produtos uma vida de prateleira mais longa, além de ressaltar o sabor natural dos alimentos. (SUDRAM).

Por seu alto teor de triglicerídeos saturados de alto ponto de fusão este produto é sólido a temperatura ambiente. Devido as suas características físicas peculiares o óleo de palma substitui com vantagens diversas gorduras hidrogenadas na indústria de alimentos (MATAIX, 2002).

Os óleos de palma e de palmiste são livres de grandes quantidades de ácidos graxos altamente insaturados como o linolênico, e, portanto, têm poucos problemas de reversão de sabor. Ambos os óleos contém aproximadamente iguais quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados: insaturados incluem 39% de ácido oleico e 10% de ácido linoleico; saturados incluem 44,3% de ácido palmítico, 38,7% de ácido oléico, 10,5% de ácido linoleico, 4,6% de ácido esteárico, 1,0% de ácido mirístico, 0,1% de ácido láurico e 0,1% de ácido palmitoléico (SANTOS et al., 1998).

A composição química deste óleo é importante, pois dos ácidos graxos que o formam são determinadas às propriedades físicas essenciais, como viscosidade, ponto de fusão, estabilidade térmica, índice de cetano, permitindo prever o comportamento, a susceptibilidade à decomposição e o melhor método de manuseio (SUDRAM).

Neste trabalho foi investigado o óleo de palma extraído da polpa do fruto (mesocarpo). Na tabela 7 é mostrada a composição em ácidos graxos do óleo de palma, conforme informado pela ficha técnica fornecida pelo fabricante deste produto – grupo agropalma.

TABELA 7- Composição em percentual (%) dos ácidos graxos presentes no óleo de Palma. (Fonte: AGROPALMA).

ÁCIDOS GRAXOS		COMPOSIÇÃO (%)
Saturados		
Láurico	(C12:0)	< 0,4
Mirístico	(C14:0)	0,5 - 2
Palmítico	(C16:0)	35 - 47
Estereárico	(C18:0)	3,5 – 6,5
Araquídico	(C20:0)	< 1,0
Insaturados		
Palmitoléico	(C16:1)	< 0,6
Oléico	(C18:1)	36 - 47
Linoléico	(C18:2)	6,5 - 15
Linolênico	(C18:3)	< 0,5

3.1.3.1 – Biodiesel de Palma

A amostra de biodiesel de palma (em rota etílica) foi produzida a partir do mesmo óleo de palma investigado neste trabalho. Na tabela 8 são apresentados os valores de Ponto de Névoa (PN) e Fluidez (PF), encontrados na Literatura (KNOTHE, 2006), para este biodiesel.

TABELA 8- Pontos de Névoa e Fluidez do Biodiesel de Palma em rota etílica. (KNOTHE, 2006)

BODIESEL DE PALMA	
PN	8°C
PF	6°C

3.1.4 – Gordura animal (Sebo Bovino)

A estrutura química das gorduras animais é semelhante a dos óleos vegetais, com diferenças apenas na distribuição e nos tipos de ácidos graxos combinados com o glicerol. As gorduras e óleos animais como: o sebo bovino, óleo de peixe, óleo de mocotó e a banha de porco têm sido matérias-primas de grande potencial para a produção de biodiesel.

O sebo bovino é um co-produto gorduroso constituído por triglicerídeos. É uma gordura de origem animal que se apresenta pastosa à temperatura ambiente, de cor esbranquiçada com odor característico, o qual pode ser extraído de qualquer parte do animal. A qualidade do produto final está relacionada com a qualidade da matéria-prima utilizada e com um bom controle de qualidade do processo e transporte (CAMPESTRE, 2012).

Segundo ZHENG e HANNA (2002), após análises de cromatografia gasosa, o sebo bovino apresenta ácidos palmítico (30%), esteárico (20-25%) e oléico (45%) como seus constituintes principais. As tabelas 9 e 10 apresentam, respectivamente, as especificações internacionais e a variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino, de acordo a Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes (catálogo da American Oil Chemists Society, AOCS).

TABELA 9 - Especificações internacionais do sebo bovino. (American Oil Chemists Society, A.O.C.S.)

ESPECIFICAÇÕES	A.O.C.S.
Peso Específico (25°C)	0,903 - 0,907 g/cm ³
Índice de Refração (40°C)	1,450 – 1,458
Índice de Iodo	33 - 47 g I ₂ / 100g
Índice de Saponificação	190 - 200 mg KOH/g
Matéria Insaponificável	< 0,5%
Ponto de Fusão	45 – 48 °C

TABELA 10 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino (American Oil Chemists Society, A.O.C.S.)

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	(%)
Ácido Mirístico	C14:0	1,0 – 6,0
Ácido Palmitoléico	C16:1	1,0 – 9,0
Ácido Margárico	C17:0	1,0 – 3,0
Ácido Estereárico	C18:0	25,0 – 40,0
Ácido Oléico	C18:1	31,0 – 50,0
Ácido Linoléico	C18:2	1,0 – 5,0

3.1.4.1 – Biodiesel de Sebo

As gorduras animais representam uma fonte de biomassa de grande potencial para a produção de biodiesel. É uma matéria-prima residual que pode ser reaproveitada e utilizada para a geração de energia. O biocombustível gerado a partir desta matéria-prima reutilizada possui propriedades comparáveis às do diesel, exceto pela sua alta viscosidade (diretamente relacionada com o teor de ácidos graxos saturados como os ácidos palmíticos e estereárico), que pode vir a causar problemas no sistema de injeção de motores.

Por outro lado, quando comparado ao diesel mineral, o biodiesel de gordura animal possui uma combustão mais eficiente, já que seus teores percentuais de oxigênio são bem maiores. Dentre as gorduras animais utilizadas na obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel), as mais utilizadas são: o sebo bovino, gordura de frango, banha de porco e óleo de peixe. Estas gorduras são de fácil obtenção e apresentam um custo relativamente baixo como subprodutos de indústrias alimentícias. Por ser, essencialmente, um produto residual de grande produção anual, torna-se muito mais barato do que os óleos de maiores viabilidades econômicas, como por exemplo, o de soja .

Para a produção do biodiesel de sebo as empresas produtoras normalmente exigem de seus fornecedores o sebo nas condições ideais para a fabricação do biodiesel. Através de processos de desumidificação e de neutralização, o sebo obtém propriedades satisfatórias para produção de biodiesel, apresentando na reação de transesterificação a máxima taxa de conversão possível.

A gordura animal difere de alguns óleos vegetais como o de soja e o de colza, quanto às suas propriedades químicas. Alguns óleos vegetais apresentam em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, entretanto nas gorduras animais, como o sebo, ocorre o contrário, pois estes apresentam uma quantidade maior de ácidos graxos saturados (AOAC-IUPAC, 1984; KNOTHE *et. al.*, 2005).

A presença da grande concentração de compostos saturados influencia em duas importantes propriedades combustíveis e, que são inversas: a estabilidade à oxidação e o ponto de névoa. O tempo de estabilidade à oxidação aumenta com o aumento de compostos saturados no biodiesel obtido de gordura animal, enquanto o ponto de névoa aumenta com o aumento da concentração de compostos saturados e, como consequência o desempenho do motor pode diminuir (AOAC-IUPAC, 1984; CETINKAYA *et. al.*, 2005)

Em WYATT, *et. al.*, 2005 e KNOTHE, *et. al.*, 2005 é relatado que o biodiesel de sebo bovino apresenta algumas vantagens em relação ao biodiesel do óleo de soja pois emitem menos NOx, além de possuir uma melhor estabilidade oxidativa. Porém, quanto às suas propriedades de fluidez a frio os resultados são menos satisfatórios.

É conhecido que, apesar das diversas vantagens do biodiesel em relação ao diesel, as suas propriedades de fluxo a baixas temperaturas não são muito satisfatórias. Principalmente os biodieseis derivados de óleos e gorduras compostos majoritariamente por ácidos graxos saturados que apresentam pontos de névoa (PN) e fluidez (PF) relativamente altos. BHALE *et. al.* (2009) define que o PN é a temperatura em que moléculas líquidas de ácidos graxos começam a se tornar visíveis (enevoadas) devido à formação de cristais sólidos enquanto o que o PF é a menor temperatura em que o biodiesel flui, pois os cristais se disseminam entupindo os filtros de combustível.

Segundo Cunha *et. al.* (2009) um dos maiores problemas associados com o uso do biodiesel de sebo é o seu mau desempenho a baixas temperaturas, devido

aos altos valores de ponto de névoa (PN) e de fluidez (PF), respectivamente iguais a 15°C e 12°C. Diz ainda que o PN e o PF são propriedades particulares de cada país e, dependendo dos ácidos graxos presentes no biodiesel, o seu uso torna-se inviável em países de temperaturas mais frias. No caso do Brasil, que apresenta uma grande variação de condições climáticas, as demandas de PN e de PF variam de região para região (no Norte as temperaturas médias estão em torno dos 30°C durante todo o ano, enquanto no sul as temperaturas, durante o inverno, chegam a 0°C), o que permite diferentes biocombustíveis serem utilizados.

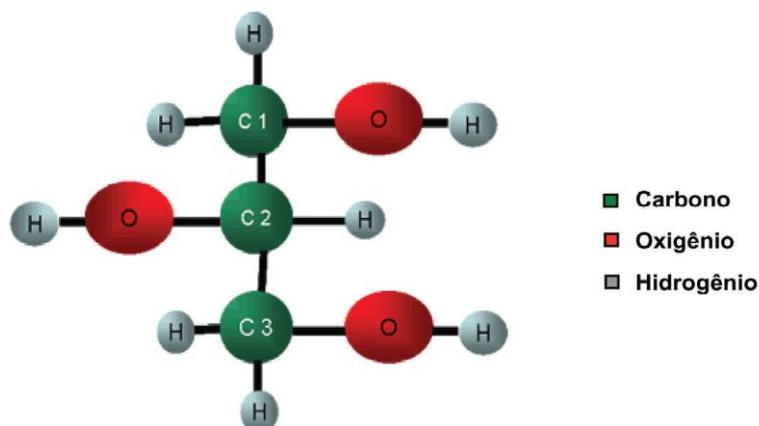
De acordo com Moraes (2008), outro problema é que o biodiesel de sebo bovino apresenta alta viscosidade, decorrente do alto teor de ácidos graxos saturados presentes no sebo. Isto acarreta problemas no sistema de injeção dos motores, além de em baixas temperaturas ocorrer a diminuição da fluidez do biodiesel devido ao aumento da viscosidade.

No entanto, apesar das propriedades de fluxo a frio do biodiesel de sebo não oferecerem condições ideais para o seu amplo uso, as vantagens ambientais (ao evitar a disposição inadequada de resíduos animais) e econômicas (já que é um produto reaproveitado), encorajam os mercados e impulsionam as pesquisas que buscam estratégias técnicas para o melhoramento do desempenho combustível a baixas temperaturas deste biodiesel.

O biodiesel de sebo (em rota etílica) medido neste trabalho foi fabricado pela FERTIBOM/ BIOMAX, sediada em Catanduva, São Paulo.

3.1.5 – Glicerina (USP) 99,5% de Pureza

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, 1,2,3 propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol (MORRISON, L.R. 1994). No caso da utilização do glicerol em humanos, para fins terapêuticos, como em remédios, por exemplo, a terminologia encontrada em sua especificação deve ser glicerol USP, isto é, 99,5% de glicerol. (MORRISON, L.R.1994). Sua molécula pode ser representada pela figura 17.



Fonte: ARRUDA. P. V , 2007

FIGURA 17: Estrutura molecular da glicerina (glicerol)

O glicerol é um poliálcool composto por um grupamento hidroxila em cada um dos seus três carbonos (FIGURA 17). Isso lhe confere propriedades singulares, pois apresenta facilidade em formar pontes de hidrogênio - ligações intermoleculares significativamente fortes, e justifica seus pontos de fusão e de ebulição relativamente altos, se comparados aos de outras substâncias de peso molecular semelhante (MORRISON; BOYD, 1978; ALLINGER *et al*, 1979).

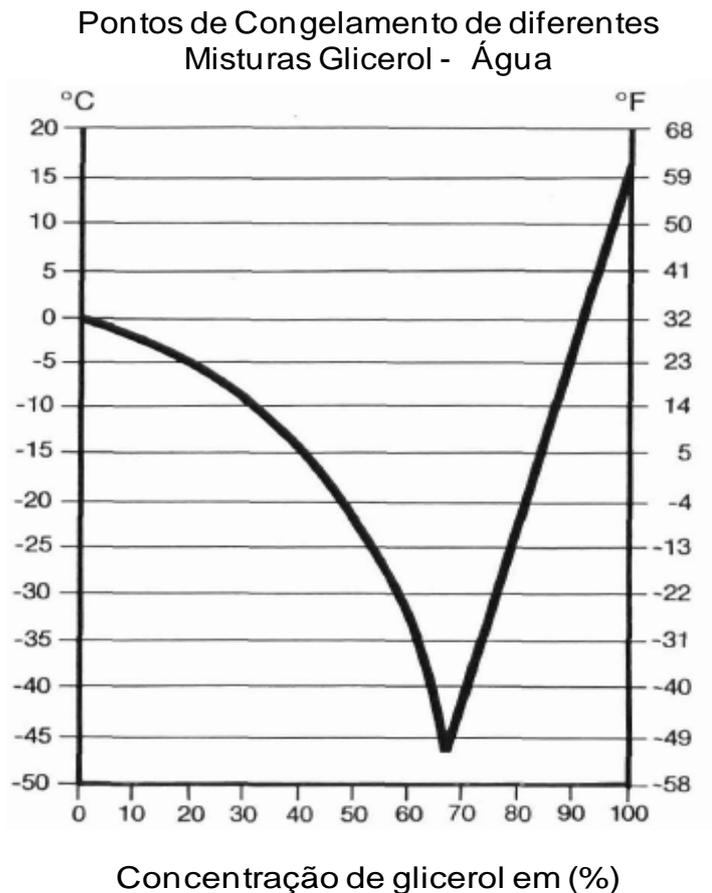
As ligações intermoleculares com outras substâncias portadoras de hidroxila prenunciam a miscibilidade com essa natureza de compostos, como o são a água e o etanol, nos quais apresenta solubilidade infinita (MORITA, 1976; MORRISON; BOYD, 1978; ALLINGER *et al*, 1979). Em verdade, as características moleculares da glicerina não apenas a tornam solúvel em água, como fazem dela uma substância extremamente higroscópica (QUIJADA-GARRIDO *et al*, 2007). Substâncias higroscópicas possuem a capacidade de absorver a umidade da atmosfera a baixa pressão de vapor. As propriedades físico-químicas do glicerol estão listadas na tabela 11.

TABELA 11: Propriedades Físicas e Químicas do Glicerol. (Fonte: KNOTHE, 2006).

Propriedades	Valor
Ponto de Fusão (°C)	18
Ponto de Congelamento (°C) (Mistura eutética 66,7% de glicerol)	- 46.5
Ponto de ebulição (°C) sob 760 mm Hg	290
Densidade específica (g/cm ³)	1,2620
Pressão de vapor (20°C)	< 1mm Hg
Viscosidade (20°C, cps)	939
Condutividade Térmica [w/(m.K)]	0,28
Condutividade Elétrica específica (20°C) (Ms/cm)	0,1
Ponto de Fulgor (°C)	
Copo aberto de Cleveland	177
Copo fechado de Pensky-Martens	199
Ponto de inflamação (°C)	204

A baixas temperaturas, a glicerina tende se supercongelar em vez de se cristalizar. O glicerol é raramente visto no estado cristalizado por sua tendência de supercongelamento e sua pronunciada depressão do ponto de congelamento, quando misturado com água. Tal propriedade é responsável pela utilização da glicerina como um anticongelante permanente em refrigeração. Uma mistura de 66,7% de glicerol e de 33,3% de água forma uma mistura eutética com um ponto de congelamento de -46,5°C. (KNOTHE, 2006).

Os pontos de congelamento de várias concentrações de glicerina são mostrados na figura 18. Conforme pode ser observado, a temperatura de congelamento em torno de 18°C corresponde a uma solução 100% de glicerina, fato bastante difícil, já que a mesma é higroscópica. Pequenas quantidades de água presentes no glicerol são suficientes para deprimir o seu ponto de congelamento. Na figura é mostrada a mistura eutética de 66,7% de glicerol com o menor ponto de congelamento.



Fonte: Lane, L. B., *Ind. Eng. Chim.*, 17,924 (1925)

FIGURA 18: Temperaturas de congelamento da mistura glicerol-água em diferentes concentrações de glicerol.

A implantação das novas leis federais, relacionada à aplicação dos recursos energéticos tem obrigado a produção de combustíveis com acréscimos de biodiesel no diesel comum. E, como a glicerina é um subproduto gerado da produção do biodiesel em quantidades consideráveis, o resultado é o aumento de sua oferta no mercado.

Em 2010 estimou-se uma oferta de 138 milhões de litros/ano de glicerol no ano de 2010 (.ALVAREZ; V.A TERENCE; KENNY, 2004). De acordo com levantamento da Associação Brasileira da Indústria Química (AABIQUIM), a capacidade de produção das indústrias químicas é de 35,8 mil toneladas ao ano, mas a produção situa-se em torno de 12,9 mil, para um consumo anual de 13,5 mil toneladas. Desse volume, 48,9% são destinados à produção de cosméticos. Outros 14,5% são utilizados pela indústria farmacêutica, 11,9%, pelo setor de tintas e vernizes e o restante é vendido a outros segmentos.

A glicerina bruta constituída por (glicerol, sabões, água, álcool, ácidos graxos e sais) gerada na obtenção de biodiesel constitui 10% da produção e destes 10%, 80% é glicerol. Mesmo com suas impurezas convencionais, a glicerina bruta constitui um subproduto que pode ser comercializado. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada.

A glicerina grau 99,5% de pureza gera importantes ganhos para a indústria do biodiesel, entretanto, requer processos complexos e onerosos, já que a tecnologia exigida para purificação, além de ter um elevado custo, é dominada por poucas empresas no Brasil (DINIZ, G. 2005).

Atualmente, porém, os preços dessa glicerina originada da produção do biodiesel vêm sofrendo forte pressão de queda em função da oferta, especialmente nos mercados europeu e americano, o que, muitas vezes, torna seu processo de refino economicamente inviável, particularmente quando essas unidades são de pequena escala e estão localizadas distantes dos centros de refino e do mercado consumidor.

Nesse contexto, várias pesquisas têm sido feitas no sentido de investigar o potencial de funcionalidade da glicerina, principalmente a bruta, em novas aplicações de processos industriais, buscando minimizar os problemas gerados na cadeia produtiva do biodiesel.

A glicerina utilizada neste trabalho foi a glicerina Bi-Destilada de 99,5% de pureza *LOTE: 20081058*, fabricada pelo laboratório ©FURLAB Artigos para Laboratório.

3.2 – Métodos Experimentais

As análises experimentais deste trabalho foram todas realizadas no Laboratório de Física da Universidade Estadual Norte Fluminense (UENF). Para a realização dos experimentos foi desenvolvida uma configuração de metodologia dielétrica com e sem variação de temperatura dedicada a materiais líquidos e pastosos.

Conforme visto no Capítulo 2, os valores de constante dielétrica de qualquer amostra são obtidos a partir da razão entre as capacitâncias do capacitor preenchido (amostra) e a capacitância do capacitor vazio (ar).

Neste trabalho, os valores de capacitância foram obtidos a partir de uma célula capacitiva cilíndrica, alimentada por uma ponte RCL modelo PM6304 da Fluke, que ao enviar um sinal alternado à célula capacitiva, tem como resposta parâmetros necessários ao cálculo da capacitância da célula. Esses cálculos são realizados pelo processador da ponte RCL e exibidos em seu display. Com o auxílio de um programa de interfaceamento entre o equipamento e o computador, foi feita a coleta e o tratamento dos resultados experimentais.

Para a verificação da dependência das propriedades dielétricas com a frequência foram realizados vários testes de varredura com a frequência, com precisão até 0,1% (uma parte em mil) e com um campo oscilante de 1,0 V de amplitude. Após estes testes, foi verificado uma estabilidade do sinal de capacitância para regiões de frequências mais altas, sendo no nosso caso, a frequência de 20 KHz (sinal enviado pela nossa ponte RCL). Isto garantiu sinais estáveis e sem influência significativa da frequência nas propriedades elétricas das amostras em análise. Para maior confiabilidade nas medidas, a ponte RCL foi diversas vezes calibrada usando diferentes capacitores comerciais.

Na sequência será apresentado, com detalhes, o arranjo experimental montado descrevendo os principais equipamentos utilizados, os seus princípios de funcionamento, além de uma abordagem minuciosa do procedimento experimental realizado para a aquisição das medidas dielétricas.

3.2.1 – Ponte RCL

A Ponte RCL automática [Programmable Automatic RCL] é usada para medidas precisas de resistência, capacitância e indutância. A sua precisão básica é de 0,1% (uma parte em mil) em medidas de capacitância e pode-se variar a frequência de trabalho de 50 Hz a 100 kHz. As voltagens-teste estão disponíveis em: 2V, 1V e 50 mV (rms) (FIGURA 19).



FIGURA 19: Medidor RCL usado nas medidas de capacitância.

O componente a ser medido é conectado ao instrumento via painel frontal através de um cabo-teste de quatro fios ou por um adaptador teste de quatro terminais. As medidas são realizadas usando um sistema de quatro fios. O resultado da medida, o módulo, a dimensão e o símbolo do circuito equivalente são todos mostrados em um visor de cinco dígitos, o qual é atualizado na taxa de duas medidas por segundo, aproximadamente.

Um microprocessador controla o processo de medida, computa o valor medido e transfere o resultado para o visor. No modo AUTO (automático) o parâmetro dominante e o secundário, R, C ou L do componente testado, são automaticamente selecionados no visor.

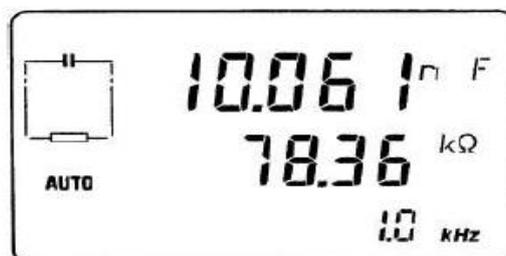
Em adição ao modo AUTO os seguintes modos podem ser selecionados:

- componentes em série ou em paralelo;
- impedância Z;

- ângulo de fase F ;
- fator de qualidade Q , fator de dissipação D ;
- voltagem componente V_x , corrente componente I_x .

A voltagem e a corrente do componente são medidas e convertidas em valores binários. Desses valores o processador calcula os parâmetros elétricos do componente. De acordo com a seleção feita no painel frontal, diferentes parâmetros são mostrados. Acionando o modo AUTO ou pressionando a tecla SER/PAR quando o modo AUTO for selecionado, os parâmetros dominante e secundário (resistência, capacitância ou indutância) são exibidos. Em adição, os parâmetros (Q , D , Z , F , V_x ou I_x) podem ser selecionados manualmente.

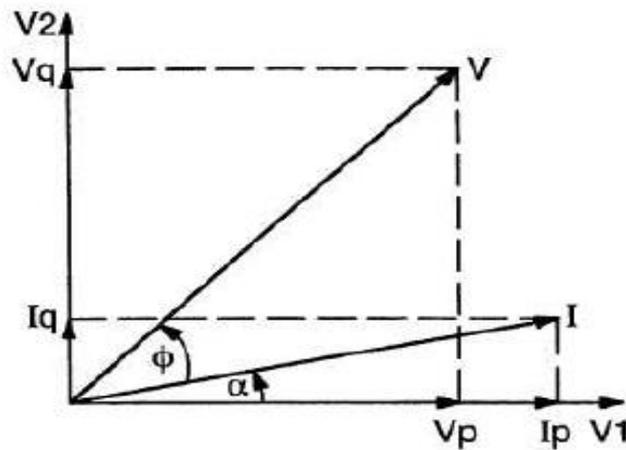
No modo AUTO, o microprocessador determina os parâmetros dominantes (resistência, capacitância e indutância) e secundários (Q , D , Z e Φ), e apresenta-os juntamente com o símbolo do circuito equivalente. Se um dos parâmetros for manualmente selecionado ele é calculado e mostrado, conforme a figura 20. Após isso, o próximo ciclo de medidas começa com as medidas resultantes.



Fonte: FLUKE MANUAL

FIGURA 20: Visor da Ponte RCL

Como o princípio de medida desse equipamento é baseado em medidas de tensão e corrente alternadas, as mesmas são representadas por uma linguagem vetorial denominada *fasores*. (FIGURA 21). São medidos sete parâmetros. O seguinte diagrama de fase e a tabela de fórmulas mostram as bases matemáticas para os cálculos internos do valor do componente



Fonte: FLUKE MANUAL

FIGURA 21: Diagrama de fase para a tensão e corrente.

V: Tensão

I: corrente;

V1, V2: 0° – tensão, 90° – tensão;

Φ : ângulo de fase entre I e V;

α : ângulo de fase entre I e V1.

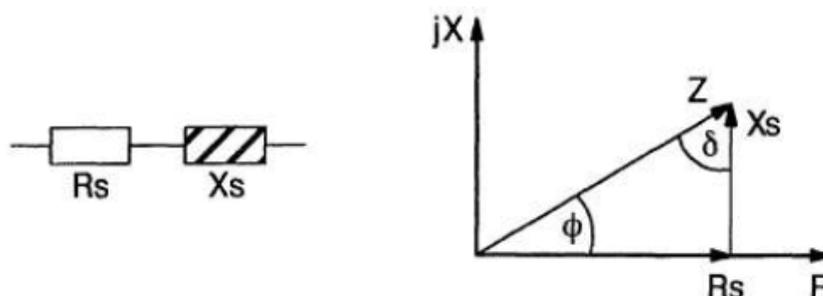
Em cada ciclo de medida, os seguintes componentes vetoriais são determinados: V_p , V_q , I_p , I_q .

Uma vez determinados estes valores o microprocessador calcula a resistência equivalente em série R_s , a reatância equivalente em série X_s , o fator de qualidade Q, o fator de dissipação D, a resistência em paralelo R_p , a capacitância em série C_s , a capacitância em paralelo C_p , a indutância em série L_s , a indutância em paralelo L_p e a impedância Z (FLUKE MANUAL; 1995), de acordo com expressões mostradas na tabela 12.

TABELA 12: Expressões dos cálculos internos do equipamento RCL meter

R_s	$R_s = \frac{V_p I_p + V_q I_q}{I_p^2 + I_q^2}$	C_s	$C_s = \frac{1}{\omega X_s }$ <p>Para $X_s < 0$ - reatância capacitiva.</p>
X_s	$X_s = \frac{V_q I_p + V_p I_q}{I_p^2 + I_q^2}$ <p>se $X > 0$ a reatância é indutiva, e se $X_s < 0$ a reatância é capacitiva</p>	C_p	$C_p = \frac{1}{\omega \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) X_s }$ <p>Para $X_s < 0$ - reatância capacitiva.</p>
Q	$Q = \frac{ X_s }{R_s}$	L_s	$L_s = \frac{ X_s }{\omega}$ <p>Para $X_s < 0$ - reatância indutiva.</p>
D	$D = \frac{ R_s }{X_s}$	L_p	$L_p = \frac{\left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) X_s }{\omega}$ <p>Para $X_s > 0$ - reatância indutiva.</p>
R_p	$R_p = (1 + Q^2) \cdot R_s$	Z	$Z = \sqrt{R_s^2 + X_s^2}$

Vale ressaltar que o parâmetro *impedância* Z é dado como o somatório das contribuições da resistência equivalente em série R_s - *grandeza real* e a reatância equivalente em série X_s - *grandeza imaginária*, conforme a figura 22.



Fonte: FLUKE MANUAL

FIGURA 22: Representação gráfica vetorial do parâmetro Z , em que jX é a componente imaginária, R_s a componente real e ϕ e δ são ângulos formados entre o vetor resultante e suas componentes.

3.2.2 – Controlador de Temperatura

O controle de temperatura para as medidas de constante dielétrica foi feito a partir da informação *feedback* de um termistor próximo aos capacitores. Essa informação é enviada ao controlador de temperatura para trocar ou manter o sentido da corrente aplicada ao elemento Peltier, a fim de aumentar ou diminuir a temperatura do suporte. Diferente de outros tipos de sistemas de temperatura este equipamento permite que processos de aquecimento/ resfriamento sejam realizados de forma bastante simples e eficiente. Neste sistema o elemento Peltier trabalha como uma “bomba de calor”, dependendo do sentido da corrente ele pode fornecer calor retirando-o de uma das placas dos capacitores e aquecendo a amostra ou retirando calor da amostra e transferindo-o para as placas, resfriando a mesma. (PEREIRA, 1999)



FIGURA 23: Controlador de Temperatura

3.2.3 – Célula Capacitiva

A célula capacitiva utilizada foi construída a partir de uma base de um isolante elétrico – o teflon- no formato circular, onde foram feitos sulcos e pequenos orifícios para a adaptação do recipiente de vidro e do capacitor cilíndrico de cobre. O espaço entre o capacitor e o recipiente de vidro foi preenchido por etileno-glicol, líquido responsável pelo resfriamento/aquecimento do capacitor e a amostra. Para se ter uma otimização na intensidade das trocas de calor entre o líquido e o capacitor o volume deste líquido foi variado entre 30 a 60 ml. Após alguns testes, a quantidade de 50 ml se mostrou mais adequada, pois foi a quantidade que cobriu praticamente todo o capacitor com um fluxo o mais uniforme possível.

O componente principal da célula capacitiva – o capacitor- foi construído ao final de vários testes e análises na busca da geometria e dimensões que fossem mais adequadas na realização das medidas dielétricas. Nas primeiras verificações utilizando um capacitor de placas paralelas foram detectados problemas experimentais devido aos efeitos de borda. A solução encontrada foi substituir a geometria de placas paralelas pela cilíndrica, onde tais efeitos foram bem menos presentes.

A escolha do metal cobre na confecção do capacitor cilíndrico foi baseada na flexibilidade de seu manuseio, além de ser um excelente condutor térmico e elétrico.

Uma vez definida a geometria do capacitor a ser construído, o próximo passo foi estabelecer as suas dimensões, aliando duas necessidades: um capacitor que acomodasse uma pequena quantidade de amostra (em torno de 3 ml), no entanto com um valor de capacitância relativamente alto.

Para isso foram construídos alguns capacitores cilíndricos de diferentes dimensões, a fim de identificar qual seria o mais viável em termos de limpeza, troca de amostra, além do valor de capacitância medido. Após esses testes, foi definido o capacitor cujas dimensões eram: altura (l) = 2,5mm, raio externo (r_b) = 0,535mm e raio interno (r_a) = 0,500mm e, por fim um valor de capacitância, calculada a partir da equação 3.9, igual a $C_o = 2,50 \pm 0,02 pF$, cuja margem de erro foi verificada após análises de propagação de incertezas e de erros experimentais.

Com o capacitor definido a montagem da célula capacitiva foi iniciada. O eletrodo capacitivo externo foi fixado e ajustado nos sulcos da base de teflon, enquanto o capacitor interno foi acoplado num guia de movimento vertical, que foi necessário para o processo de troca da amostra e limpeza do capacitor. O recipiente de vidro foi construído dedicadamente às necessidades da montagem, um rasgo na parte superior foi feito para a introdução do eletrodo interno (que é móvel) a altura e o formato foram também adaptados para que ajustassem perfeitamente ao eletrodo externo (fixo) e aos sulcos da base de teflon. Além disso, dois orifícios foram feitos na parte superior do recipiente de vidro para que introduzissem o termistor controle e o líquido etileno glicol por meio de uma seringa.

Dois termistores foram adaptados nessa montagem, o termistor da amostra, fixado no fundo da armadura externa do capacitor e responsável pela leitura da temperatura real da amostra e, o outro, o termistor controle, mergulhado no fluido de resfriamento/aquecimento (etileno glicol) e responsável pela leitura e controle da temperatura de todo o sistema.

Para o fluxo do líquido etileno-glicol responsável na troca de calor (aquecimento/resfriamento) do sistema capacitor-amostra foram feitos dois furos na base de teflon, onde foram introduzidos os condutos para a entrada e saída do fluido. O fluido através dos condutos saía da célula capacitiva, passava pelas serpentinas e sistema de peltieres do dissipador de calor, onde com a troca variava sua temperatura e, em seguida, retornava à célula capacitiva trocando calor com o sistema capacitor-amostra. Este fluxo permanecia contínuo, acionado por uma

bomba localizada na parte externa da célula capacitiva.

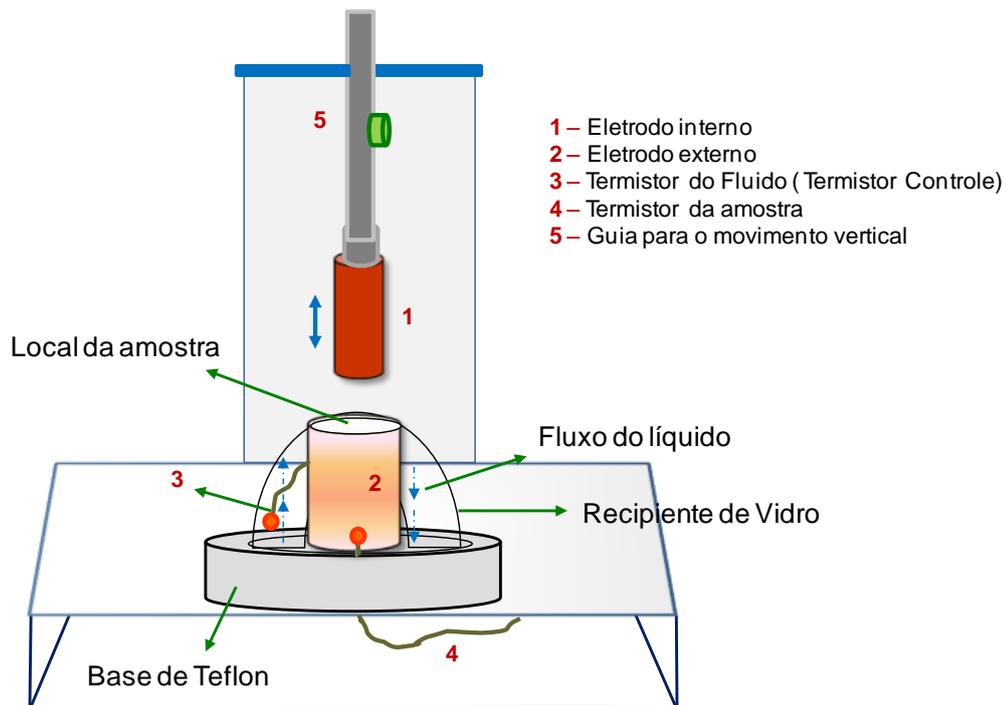


FIGURA 24: Representação esquemática da célula capacitiva com os seus principais componentes discriminados por uma legenda

3.2.4 – Procedimento experimental para a aquisição das medidas dielétricas com variação de temperatura.

A montagem experimental para o estudo do comportamento dielétrico com a temperatura é mostrada na figura 25. O aparato implementado é constituído basicamente por: uma célula capacitiva cilíndrica, uma ponte RCL (que, conforme já mencionado, alimenta à célula e recebe o parâmetro de interesse), um sistema de variação de temperatura e, por fim, um computador para o interfaceamento e aquisição de dados.

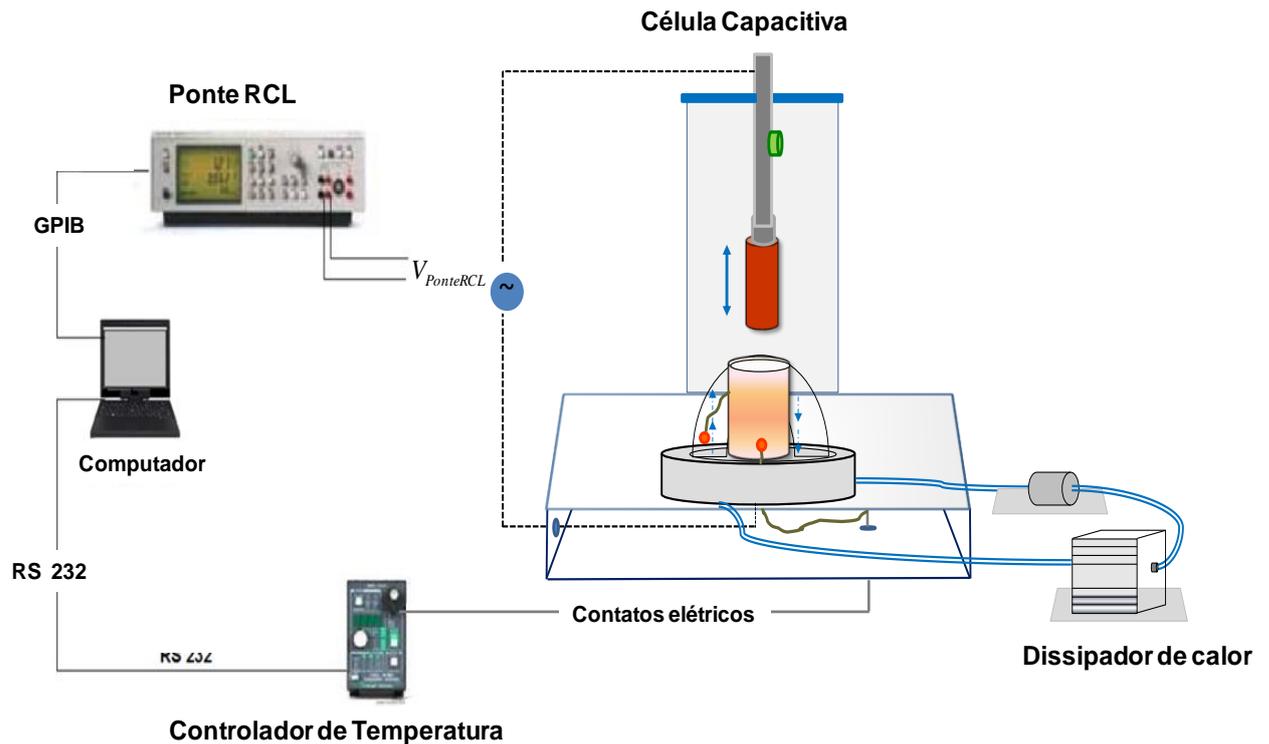


FIGURA 25: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para a realização das medidas dielétricas em função da temperatura.

No procedimento experimental primeiramente é feita a medida com o capacitor em vazio, os valores de capacitância são adquiridos e, em seguida, o eletrodo interno é erguido por meio do guia com movimento vertical para, então, ser colocada a amostra a ser analisada. A cada medida utiliza-se uma porção de 1,5ml da amostra. Esta porção é colocada por meio de uma seringa no eletrodo externo para depois o eletrodo interno ser cuidadosamente abaixado e introduzido no externo. Um pequeno excesso de amostra é necessário como garantia que todo o espaço entre os eletrodos seja preenchido pelo dielétrico (que é a própria amostra de interesse)

Alinhados os eletrodos tem-se o capacitor preenchido com o dielétrico e, uma vez alimentado pela ponte RCL, valores de capacitância são gerados e adquiridos pelo programa de aquisição. Para medidas de capacitância com variação de temperatura (que é o principal interesse desse trabalho), é acionado o correspondente sistema. Este é formado por um dissipador de calor, um controlador de temperatura e uma bomba de fluido e a comunicação entre esses equipamentos ocorre da seguinte forma: iniciada a medida com variação de temperatura sinais de

corrente para atingir as diferentes temperaturas são enviados pelo controlador ao peltier introduzido no dissipador de calor e, dependendo do sentido da corrente recebida, tal peltier irá aumentar ou diminuir a temperatura de forma que a temperatura configurada seja mantida. Acoplado a esse peltier tem-se a serpentina de cobre, por onde passa o fluido e ocorre a troca de calor. Com o auxílio de uma bomba o fluido é levado à célula capacitiva, onde mais trocas de calor são feitas.

Conforme já abordado no item 3.2.3, na célula capacitiva um termistor foi introduzido no fluido para a leitura de temperatura. Este sensor, ao ler a temperatura do fluido circundante, envia a informação ao peltier que compara com o valor de temperatura de comando do controlador. Com esses valores o peltier manipula o sinal de corrente até que a temperatura configurada seja, finalmente, lida pelo termistor no fluido.

Para a aquisição dos valores de capacitância, em para cada temperatura foi utilizado um sistema de rampas (num intervalo de 0°C a 40°C e passos de 0,5°C) com patamares de duração de 5min. Este intervalo de tempo é contabilizado enquanto a temperatura estiver entre $\pm 0,05^\circ\text{C}$ (uma tolerância máxima estipulada). Se a temperatura configurada mantiver-se nessa tolerância durante os 5min o sistema passa para a próxima temperatura. A cada passo em que essa condição é satisfeita o software gera a capacitância e a temperatura média da amostra (lida pelo termistor da amostra). As médias geradas para cada temperatura são salvas pelo programa em arquivos bloco de notas e, ao serem exportadas para o programa Origin®, as constantes dielétricas são calculadas (conforme já visto na seção 3.1) e, em seguida, são traçados os Gráficos da Constante Dielétrica *versus* Temperatura para cada amostra em estudo.

Em todas as amostras analisadas foram realizados processos de resfriamento e aquecimento, sendo primeiramente o resfriamento da amostra e, em seguida o aquecimento dela. Isso porque submetendo-a primeiramente ao resfriamento as moléculas componentes aos poucos se organizam em arranjos sólidos, adequando-se gradativamente ao formato do capacitor. É importante ressaltar que esse procedimento foi definido, também, por motivos de prevenção com o capacitor, pois iniciar com o aquecimento exigia que a amostra já estivesse sólida e para isso era necessário resfriá-la rapidamente, o que poderia gerar tensões nas paredes do capacitor, danificando-o e até mesmo, prejudicando os resultados.

Ao fim do resfriamento (0°C) a amostra já estruturalmente modificada (estado

sólido) foi submetida ao aquecimento e, então, investigado o seu processo de fusão.

Para cada medida de resfriamento e aquecimento completava-se um ciclo. Os dados recolhidos foram tratados e a partir deles construíram-se gráficos da constante dielétrica x temperatura no resfriamento e gráficos da constante dielétrica x temperatura no aquecimento. Por fim, essas curvas foram superpostas, sendo possível comparar e destacar importantes detalhes da amostra a respeito do seu comportamento dielétrico com a temperatura nos dois processos. Mais adiante essa discussão será feita com maior abrangência.

Dessas medidas foi observada satisfatória reprodutibilidade em que dos 5 ciclos realizados, um foi selecionado para ilustrar esse trabalho.

3.2.5. – O Estudo da capacitância espúria do arranjo experimental

Conforme já abordado nas considerações teóricas a constante dielétrica é obtida a partir da razão entre as capacitâncias dos capacitores preenchidos e as capacitâncias dos capacitores vazios (ϵ_r) (equação 3.11).

No entanto, na prática experimental, os resultados de constantes dielétricas obtidos podem apresentar valores aparentes. Isto porque nas medidas têm-se, além de contribuições da amostra, contribuições das capacitâncias espúrias, geradas pelo posicionamento de fios e contribuições eletrônicas dos próprios equipamentos de medida.

De forma a eliminar tais contribuições indesejáveis às medidas, foi procedido o cálculo da capacitância real da célula capacitiva vazia (valor teórico) a partir da equação 3.9, obtendo-se o valor teórico de $C_o = 2,50 \pm 0,02 pF$.

Uma vez calculado o valor teórico da capacitância da célula capacitiva vazia, partimos para a determinação da capacitância espúria total presente no arranjo montado.

Para isso foi necessário estudar os possíveis casos de associação, paralelo ou em série, que as mesmas estariam com a capacitância da célula vazia (valor teórico). Foi verificado que nesse arranjo a capacitância espúria total não se apresentava em série com a capacitância teórica em vazio, sendo o caso de associação em série descartado. Isto porque o resultado da razão mostrado na figura 26 (b) corresponderia,

matematicamente, a um valor de capacitância equivalente menor que a menor delas, o que não é o nosso caso. Conclui-se, então, que a capacitância espúria e a teórica apresentam-se no arranjo experimental deste trabalho associadas em paralelo (figura 26(a)).

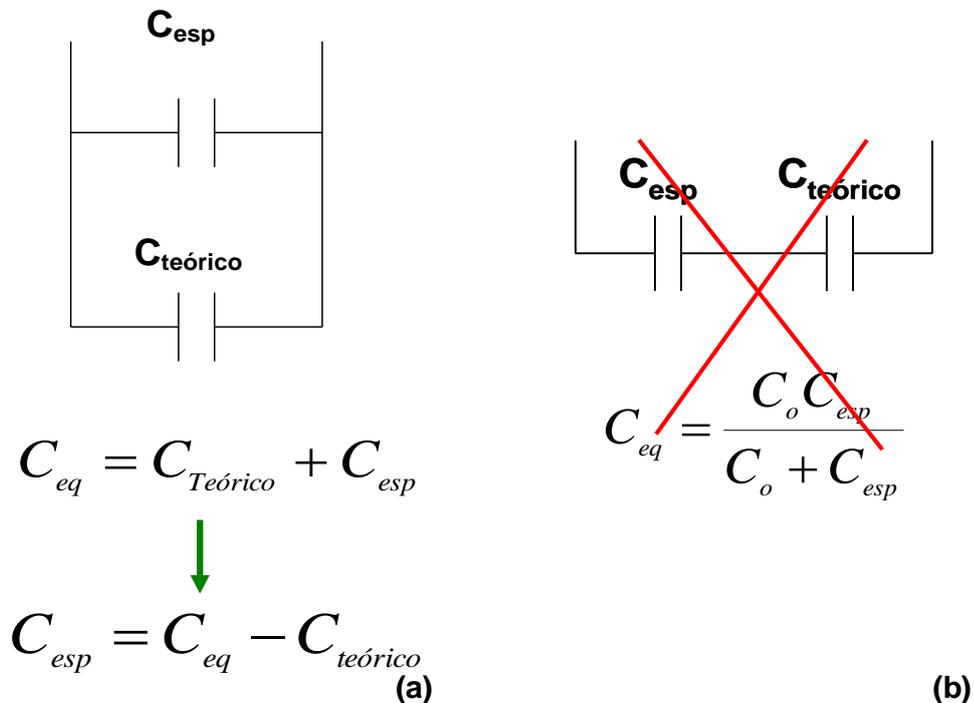


FIGURA 26: (a) ilustração da associação em paralelo e (b) ilustração da associação em série.

Nesse caso a capacitância espúria fica conhecida quando se mede a capacitância da célula em vazio C_{eq} e a diminui do valor de capacitância teórica $C_{Teórico}$ (conforme a figura (a)). É necessário que seja realizado o conhecimento da capacitância espúria C_{esp} sempre antes de cada medida com a amostra, a fim de que as condições ambientais não variem tanto as capacitâncias equivalentes lidas pela ponte RCL C_{eq} entre uma medida (com o ar) e outra (com amostra).

Vale lembrar que, quando é colocada uma amostra qualquer, o valor de capacitância calculado pela ponte RCL corresponde às contribuições tanto da própria amostra quanto das influências espúrias. O valor real da capacitância da amostra é, portanto, obtido a partir da diferença entre a capacitância equivalente C_{eq} lida pela

ponte RCL e a capacitância espúria C_{esp} , medida antes desta (FIGURA 26a).

A constante dielétrica nesse trabalho foi, então, obtida a partir da razão entre o valor real de capacitância com a amostra e o valor da capacitância Teórica $C_{Teórica}$, conforme a equação $K_{amostra} = \frac{C_{eq(amostra)}}{C_{Teórica}}$, ambas as medidas obtidas à mesma temperatura.

3.2.6. – Montagem para medidas de Transmitância óptica com variação de temperatura

O arranjo experimental construído para as medidas de transmitância óptica com a temperatura está ilustrado na figura 27. A amostra é colocada numa cubeta de quartzo posicionada (com pasta térmica para maior eficiência nas trocas de calor) entre dois elementos peltier, ambos com um orifício em seu centro e com um sistema de dissipação de calor (peças de alumínio e cooler) do lado das faces aquecidas. Por meio de um suporte, o conjunto foi rigidamente posicionado, de modo que o feixe laser (laser de diodo com comprimento de onda igual a 633 nm) passasse sempre pelo mesmo ponto da amostra e chegasse sempre no mesmo ponto do medidor de potência.

Para a variação de temperatura foi utilizado um controlador, um fio termistor mergulhado na amostra e os dois elementos peltier juntos à cubeta. A amostra foi submetida à variação entre 0° (ou 1°C) e 40°C resfriando-a e, em seguida, aquecendo-a, em passos de 0,5°C/2min. Portanto, ao final de 2 minutos de cada 0,5°C de temperatura é obtido o valor médio de potência transmitida pela amostra naquela temperatura.

Com os dados de potência transmitida pela amostra e suas temperaturas correspondentes foi possível traçar gráficos de transmitância óptica em função da temperatura apresentados a seguir no Capítulo 4.

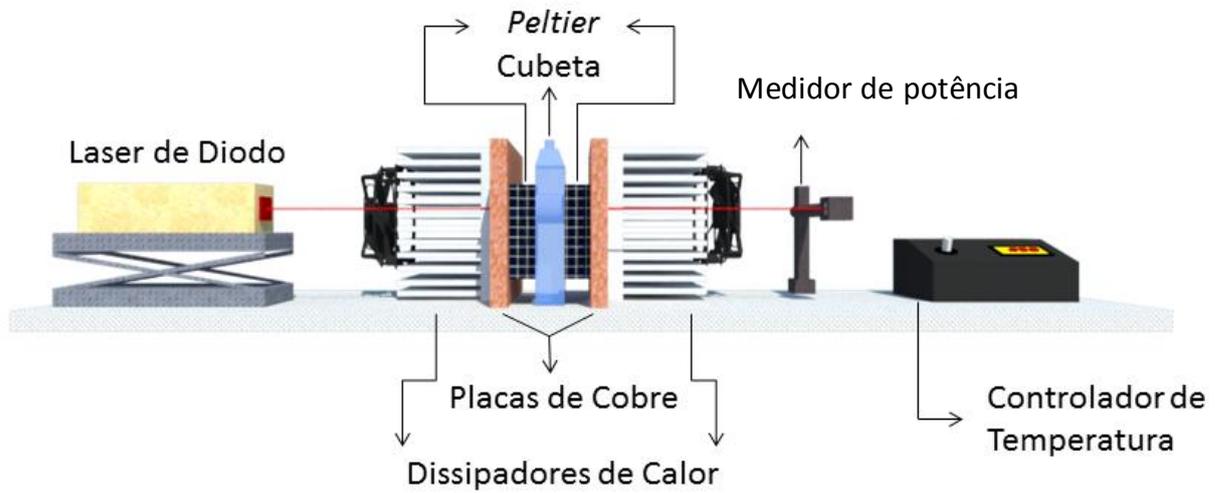


FIGURA 27: Representação esquemática do arranjo Experimental para as medidas de transmitância óptica com a temperatura.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Segue neste capítulo a apresentação dos principais resultados experimentais obtidos a partir da metodologia de medidas dielétricas e da espectroscopia óptica desenvolvidas neste trabalho.

4.1 – Medidas para a determinação da região de frequência a ser adotada nas medidas dielétricas

Na metodologia de propriedades dielétricas deve-se ter um máximo de cuidado na implementação do aparato experimental. Conforme já abordado no item anterior, dependendo do posicionamento de fios e equipamentos eletrônicos as capacitâncias espúrias podem vir a surgir. Para isso, neste trabalho, foram realizados vários testes com o ar a temperatura ambiente (25°C) (FIGURA 28), a fim de determinar a faixa de frequência em que as capacitâncias espúrias tornam-se independentes com a frequência.

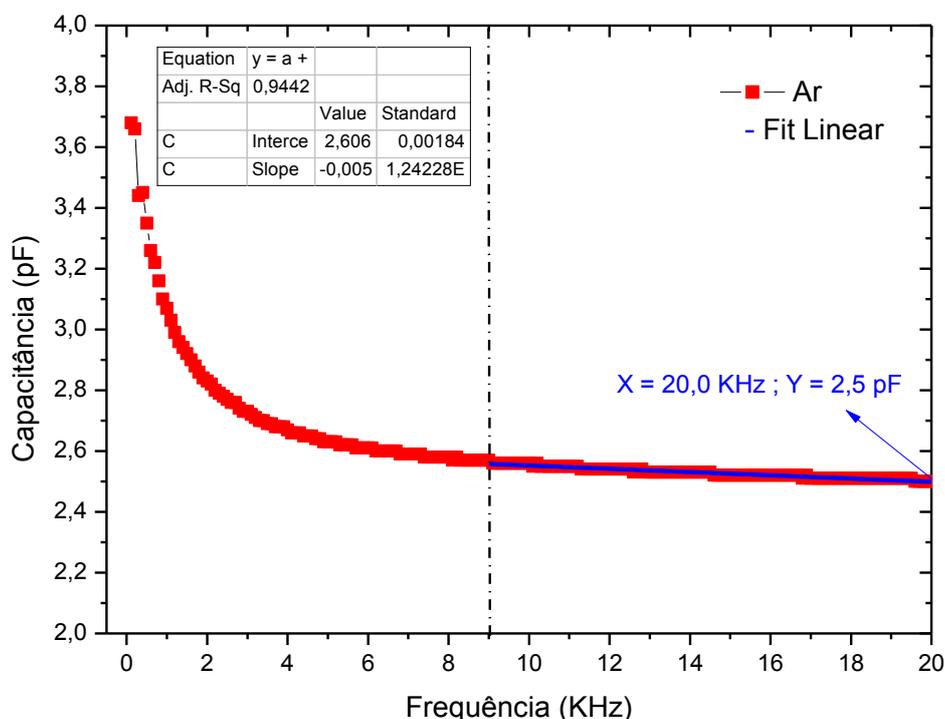


FIGURA 28: Gráfico da capacitância do ar em função da frequência

A partir dos resultados da figura 28 foi possível observar que a capacitância do ar diminui com o aumento da frequência. No entanto, essa variação não é devida somente ao ar, mas principalmente às capacitâncias espúrias, já que não é esperado na literatura (TAREEV, 1975; SHIMIDT,1979) variações das propriedades dielétricas dos materiais em frequências abaixo dos MHz.

Além disso, foi observado que acima de 9 kHz a taxa de variação das capacitâncias espúrias com a frequência é diminuída tendendo a uma independência com a frequência em torno do valor de capacitância de 2,50 pF em 20KHz. Esse mesmo comportamento é esperado para qualquer material dielétrico (amostras) diferente do ar, já que as influências das capacitâncias espúrias e das contribuições eletrônicas são inerentes ao arranjo experimental, não devendo variar para diferentes amostras. Nesse sentido, foram analisados os resultados obtidos com as amostras, confirmando esse mesmo comportamento das influências espúrias, que já era esperado (FIGURA 29).

Como exemplo, é mostrado o gráfico da figura 29 da amostra glicerina, em que se tem uma curva semelhante àquela do resultado obtido com o ar, com o valor de capacitância tornando-se praticamente constante na região próxima aos 20KHz, dando base às discussões anteriores.

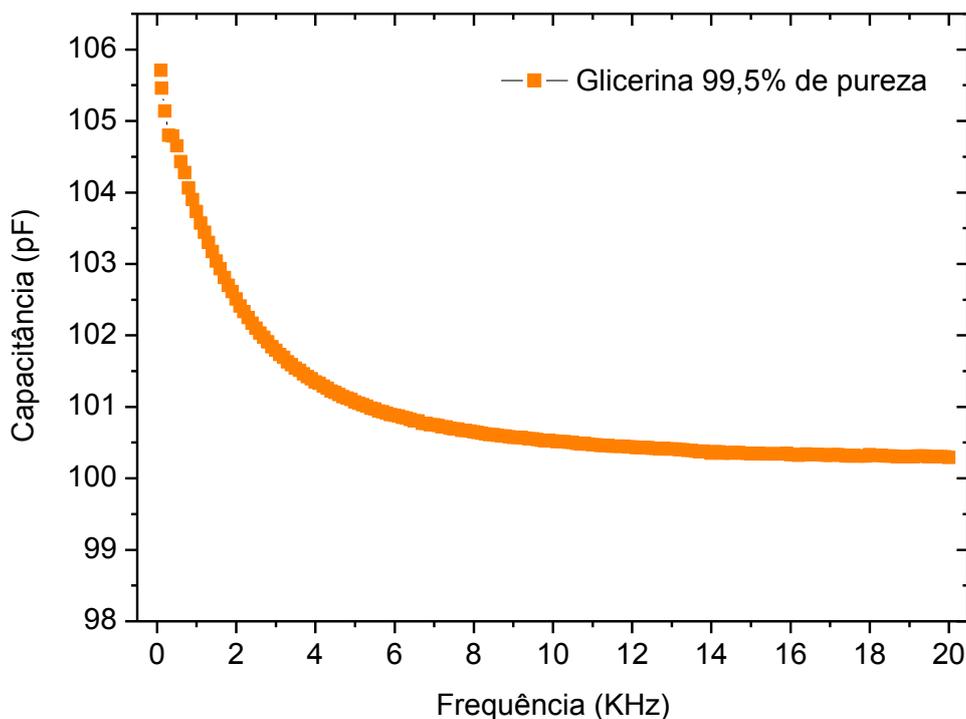


FIGURA 29: Gráfico da capacitância da glicerina em função da frequência

Esses resultados contribuíram para a determinação da região de frequência em que as capacitâncias espúrias tornam-se invariantes, ou seja, a região de frequência (em torno de 20KHz) de maior confiabilidade para a análise da constante dielétrica, dando início à etapa de avaliação da potencialidade da célula construída, mediante a realização de medidas com amostras de constantes dielétricas conhecidas na literatura em frequência fixa de 20KHz, conforme já abordado.

4.2 – Medidas dielétricas com amostras referenciais a temperatura ambiente

Conhecida a faixa de frequência a ser adotada, foi realizada a etapa de medidas com as amostras referenciais cujas constantes dielétricas à temperatura ambiente são conhecidas na literatura. São elas: a glicerina de 99,5 % de pureza, o óleo mineral, o óleo de oliva e o óleo de rícino. Com essas amostras foi possível avaliar a confiabilidade e a potencialidade da célula capacitiva construída, ao comparar os valores de constante dielétrica obtidos experimentalmente com os valores da literatura e certificar uma satisfatória compatibilidade entre eles.

Na sequência são apresentados os resultados experimentais (FIGURA 30) e os respectivos valores de constante encontrados na literatura (TABELA 13).

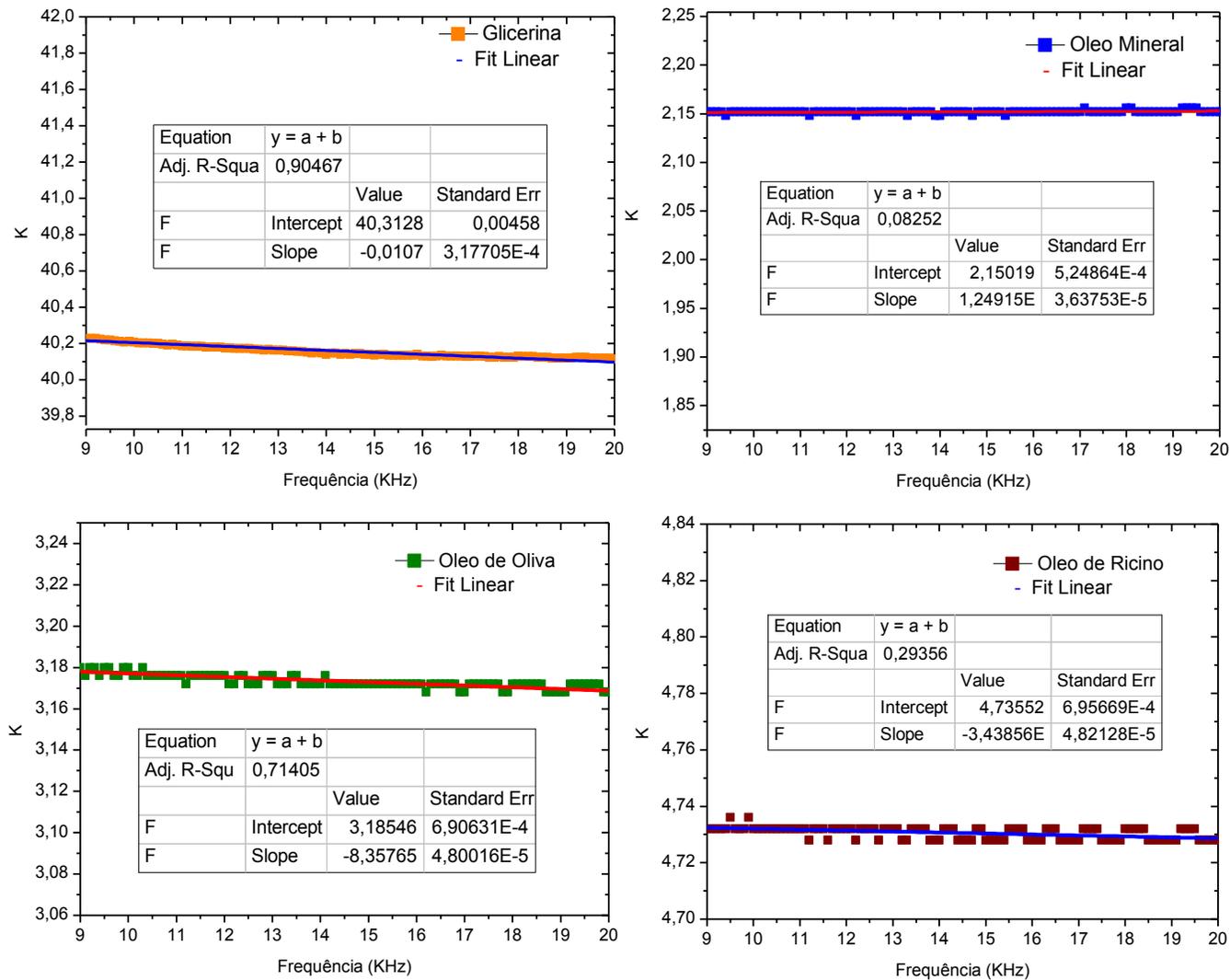


FIGURA 30: Gráfico da constante dielétrica da glicerina de 99,5%, óleo mineral, óleo de oliva e óleo rícino em função da frequência.

De acordo com a figura 30 pode-se observar que as medidas da constante dielétrica para as quatro diferentes amostras apresentam-se praticamente invariantes com a frequência a partir da faixa de 9 kHz, conforme já foi discutido anteriormente. Além disso, observa-se que os resultados obtidos experimentalmente mostraram-se bastante consistentes com os valores da literatura.

As medidas com óleo mineral, óleo de oliva e óleo de rícino foram bastante satisfatórias uma vez que os valores obtidos mostram-se compatíveis com os valores encontrados na literatura para estes materiais (TABELA 13). Já para a amostra glicerina de 99,5% de pureza, os resultados encontrados $40,2 \pm 0,3$ indicaram uma pequena diferença em relação ao valor da literatura – 42,5. Essa diferença pode ser atribuída ao tempo de exposição que a glicerina esteve ao ar, pois trata-se de um material higroscópico.

TABELA 13: Valores de constante dielétrica conhecidos na literatura e os medidos experimentalmente para as amostras de glicerina de 99,5 % de pureza, óleo de rícino, óleo mineral e vaselina.

Temperatura (22 - 28°C)	K Literatura*	K - medido
Glicerina 99,5%	42,5	$40,3 \pm 0,3$
Óleo Mineral	2,1	$2,1 \pm 0,1$
Óleo de Oliva	3,1	$3,1 \pm 0,2$
Óleo de Rícino	4,7	$4,7 \pm 0,2$

*<http://www.asiinstr.com/technical/Dielectric%20Constants.htm#Section> . Acesso em 21-09-2013

Uma vez finalizada a etapa de avaliação do potencial de reprodutibilidade e confiabilidade do aparato construído, deu-se início ao estudo das propriedades dielétricas de um sistema de amostras oleaginosas e gordurosas em função da temperatura, como mostrado na seção que segue.

4.3 – Medidas dielétricas e de transmissão óptica com variação de temperatura

O comportamento da constante dielétrica com a temperatura para substâncias homogêneas ou puras é caracterizado por uma transição de fase de primeira ordem no ponto onde a substância muda de estado físico (fusão: sólido para líquido ou solidificação: líquido para sólido). Já para misturas heterogêneas este comportamento se modifica devido às propriedades individuais de cada grupo molecular que compõe a mistura, as transições ocorridas são largas e de ordem maior.

No caso de um óleo vegetal, que é uma mistura de vários componentes, os valores de constante dielétrica com a temperatura podem apresentar inversões em diferentes regiões de temperatura dependendo dos ácidos graxos que o constituem. Além disso, fenômenos característicos de materiais viscosos quando submetidos a variação de temperatura também podem influenciar no comportamento dielétrico dos óleos, já que são materiais de viscosidade considerável.

Nesse sentido, os resultados obtidos da constante dielétrica em função da temperatura para cada óleo serão detalhadamente discutidos a partir de correlações entre o comportamento dielétrico verificado e as mudanças microscópicas moleculares ocorridas, devido aos diferentes componentes dos óleos e a certas propriedades físicas dos mesmos. As observações no comportamento dielétrico para estes óleos são de grande importância já que cada óleo fica caracterizado por um conjunto de valores de constante dielétrica correspondentes a todas as temperaturas fora e dentro das transições de fase. Os resultados apresentados a seguir foram provenientes de uma série de repetições baseadas nos princípios de medida já descritos no capítulo 3 e, para cada óleo, será apresentada apenas uma delas. Apesar disso, os valores extraídos dos experimentos são médias de todas as repetições.

4.3.1 - Óleo de Coco

Para as análises com o óleo de coco foi utilizada uma amostra do óleo bruto obtido comercialmente. As medidas de constante dielétrica em função da temperatura foram analisadas entre 0°C e 40°C, a partir dos dois processos de medida mencionados no capítulo 3, o resfriamento e aquecimento, ambos com passos de 0,5°C a cada 2min.

A partir dos resultados obtidos foi possível traçar o gráfico da constante dielétrica do óleo de coco em função da temperatura, mostrado na figura 31.

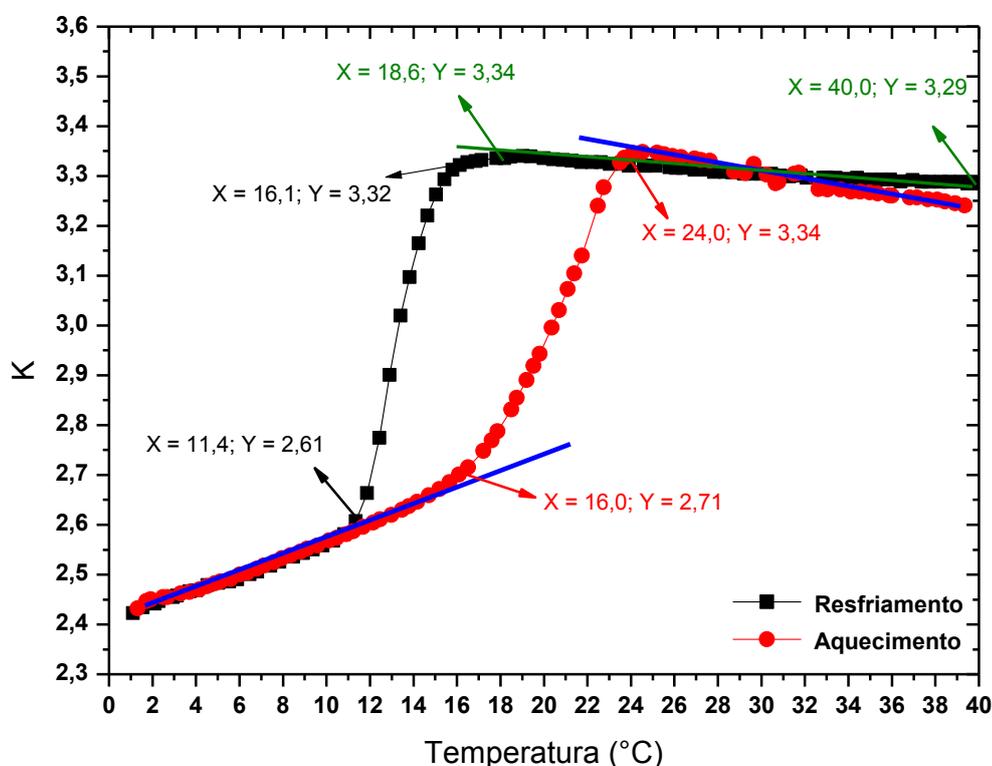


FIGURA 31: Gráfico da constante dielétrica do óleo de coco *versus* a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

Na curva de resfriamento, entre 40°C e em torno de 18,6°C (valores destacados no gráfico em cor verde) é observada uma elevação moderada dos valores de constante dielétrica até um valor máximo de 3,34. Esse pequeno aumento de 1,5% da constante é esperado pela literatura (TAREEV, 1975; SHIMIDT, 1979) já que a diminuição da energia térmica das moléculas facilita a polarização elétrica, e é

moderado, talvez, pelo fato da viscosidade da amostra, nessa região de temperatura, ser relativamente alta, impedindo uma maior mobilidade das moléculas se alinharem com o campo. No entanto, resfriando ainda mais a amostra, é identificada uma inversão no comportamento da curva, em torno dos 16,1°C, onde a constante dielétrica inicia uma diminuição abrupta ($\sim 0,15/^\circ\text{C}$), variando de 3,32 nos 16,1°C até os 2,61 nos 11,4°C (21%). Abaixo desse valor de temperatura, até cerca de 0°C, a constante dielétrica continua diminuindo, porém a uma taxa de variação constante e menor (0,019/°C).

Analisando esses dados com mais detalhes, a amostra líquida nos 40°C ao ser resfriada até 16,4°C tem a sua constante dielétrica aumentada devido ao aumento de sua densidade que contribui para a polarização. Mas, para temperaturas abaixo dos 16,1°C é verificada uma queda abrupta da constante, isto é, uma transição do estado líquido para o sólido. Isso se deve ao fato de que ao diminuir ainda mais a temperatura, uma alta viscosidade é atingida, gerando uma resistência à mobilidade das moléculas de se polarizarem.

Em torno de 11,4°C os núcleos cristalinos formados organizam-se em pequenos arranjos cristalinos. Abaixo dessa temperatura a amostra, já sólida, tem a sua estrutura cada vez mais compactada, o grau de liberdade de suas moléculas consideravelmente diminui e, conseqüentemente, a polarização elétrica também.

Quanto à transição no resfriamento verifica-se que a amostra inicia a sua mudança de fase nos 16,1°C, valor este menor que o ponto de fusão encontrado na literatura para este óleo (23°C), conforme mostrado na tabela 14. Este fato pode estar diretamente associado a um fenômeno denominado *supercongelamento*, (defasagem de aproximadamente 8°C, neste caso) característico de líquidos viscosos quando são resfriados. (QUAGLIANO, 1973)

Um líquido *supercongelado* pode permanecer líquido mesmo em temperaturas abaixo do seu ponto de solidificação, em um estado metaestável, porque a viscosidade oferece uma alta resistência ao fluxo de suas moléculas, impedindo-as de se moverem para posições relativas de um arranjo mais organizado, característico do estado sólido.

Na curva de aquecimento, como já foi mencionada, a medida é iniciada assim que o resfriamento chega aos 0°C, temperatura esta em que o óleo de coco já se apresenta sólido.

Observando a figura 31 na curva de aquecimento, à medida que a amostra

(sólida) é aquecida, a constante dielétrica é aumentada até os 24,0°C. Isso é esperado, pois aumentando a energia térmica das moléculas os núcleos cristalinos são gradativamente dissolvidos, os graus de liberdade são aos poucos recuperados.

Além disso, observe-se que entre 0°C e 24°C o aumento da constante ocorre em diferentes taxas de variação. Até em torno dos 16°C o aumento deu-se a uma taxa constante, nessa região o sólido adquiri um aspecto mais “macio”, pastoso.

Porém, a partir dos 16,0°C até os 24,0°C, a taxa de variação da constante aumenta, o sólido “macio” vai deixando de ser uma estrutura uniforme e pequenas parcelas sólidas passam a se concentrar em pontos isolados da amostra. Esses aglomerados sólidos se espalham e aos poucos se dissolvem até 24,0°C, onde é possível observar uma nítida inversão da curva, com um valor máximo de constante dielétrica igual a 3,34.

Essa inversão indica a temperatura em que todos os possíveis resquícios de núcleos cristalinos já foram liquefeitos, ou seja, mostra a temperatura final da mudança do estado sólido para o líquido (fusão) desse material.

Ainda no mesmo gráfico, para os valores de temperatura acima dos 24,0°C observa-se que a constante dielétrica passa a diminuir com o aumento da temperatura. Isso é perfeitamente esperado, já que a amostra, agora em estado líquido, apresenta um aumento na movimentação molecular térmica que compete com o alinhamento das moléculas na direção do campo elétrico aplicado, agindo contrariamente ao processo de polarização elétrica. (SHIMIDT, 1979)

Comparando as duas curvas (resfriamento e aquecimento) nota-se que as transições de fase ocorrem em faixas de temperatura um pouco diferentes, pois enquanto no resfriamento tem-se uma transição entre 16,1°C e 11,0°C, no aquecimento tem-se 16,0°C a 24,0°C.

Isso acontece, pois no resfriamento a amostra que já deveria estar solidificada nos 23,0°C entra num processo de *supercongelamento* (já discutido acima) enquanto que no aquecimento esse fenômeno não ocorre. A amostra é gradativamente aquecida, e em torno dos 24,0°C ocorre a inversão da curva, ou seja, a fusão do material.

A diferença entre os caminhos de aquecimento e resfriamento, na região de transição revela uma *histerese térmica* da constante dielétrica que fica entendida pelos arranjos moleculares diferentes, especialmente pelo fenômeno do supercongelamento, inequivocamente detectado nesta investigação.

A fusão observada no aquecimento em torno dos 24°C fica bastante compatível com o ponto de fusão encontrado na literatura para o óleo de coco- em torno dos 23,0°C.

Para reforçar toda discussão feita até aqui sobre as transições de fase ocorridas nos processos de resfriamento e aquecimento para o óleo de coco, foi construído um gráfico da taxa de variação da constante dielétrica com a temperatura em função da temperatura (FIGURA 32) para os dois processos a partir dos dados do gráfico da figura 31.

Analisando tal gráfico é notado que em ambas as curvas (resfriamento e aquecimento) as taxas de variação longe da região de transição de fase apresentam-se aproximadamente constantes e menores em relação às regiões de mudança de fase. Para o resfriamento e aquecimento próximo de 4°C a taxa é $\sim 0,012/^\circ\text{C}$, e para temperatura próxima de 38°C a taxa fica $\sim 0,004/^\circ\text{C}$.

Já nas regiões de transição, 16,1°C a 11,0°C para o resfriamento e 16,0°C a 24,0°C para o aquecimento (destacado na figura 32) observa-se nitidamente mudanças nas taxas de variação em torno de um valor máximo. O referido valor corresponde à temperatura onde a grandeza K (constante dielétrica) obteve a sua máxima variação com a temperatura, durante o processo de mudança de fase do material. Conforme mostra o gráfico, no resfriamento, o valor máximo ($\sim 0,25/^\circ\text{C}$) fica próximo de 13°C, enquanto no aquecimento, o pico ($\sim 0,14/^\circ\text{C}$) ocorre em torno de 22,0°C.

Fica importante ressaltar que, esses valores máximos observados, não correspondem, exatamente, à temperatura de transição do material. Mas, indicam as temperaturas cujos arranjos moleculares presentes mais contribuem para a variação da grandeza K (constante dielétrica)

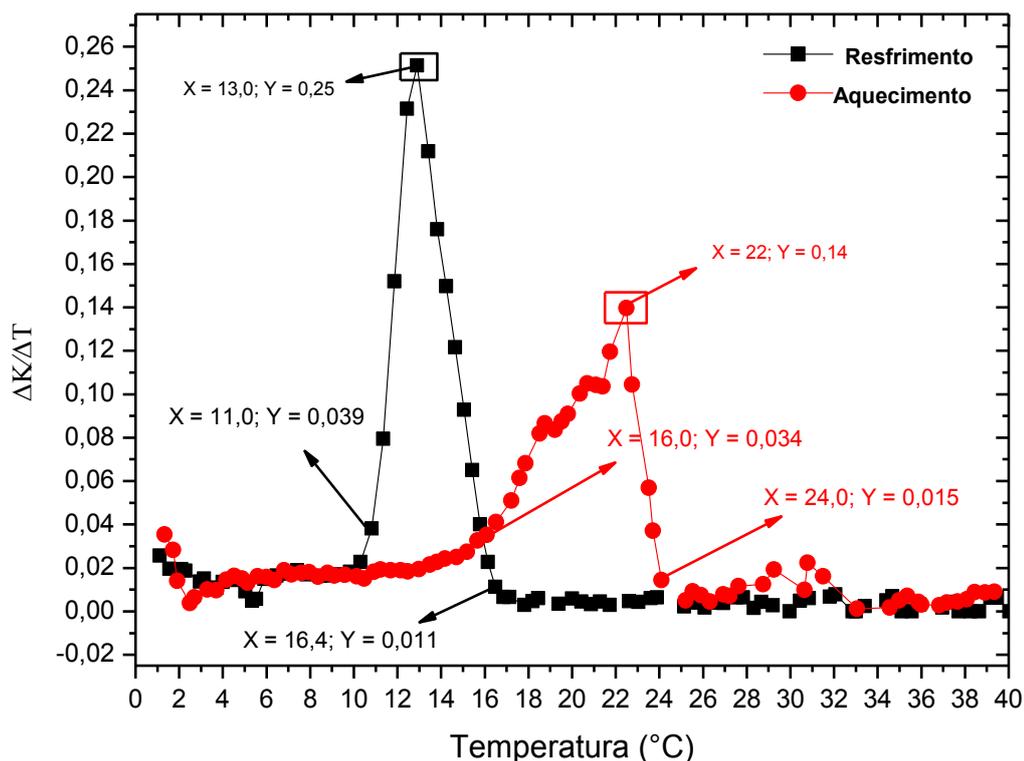


FIGURA 32: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do óleo de coco com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

Com a mesma amostra foram feitas medidas de transmitância óptica *versus* temperatura, figura 33. Na curva de resfriamento, a luz transmitida pela amostra é mantida em 95% desde 40°C até em torno de $18,6^{\circ}\text{C}$. Observe que entre 27°C e $18,6^{\circ}\text{C}$, onde a amostra já poderia estar sólida, a luz ainda é transmitida em virtude do seu *supercongelamento*. Nesse estado, a amostra permanece líquida permitindo a passagem do feixe. Porém para temperaturas abaixo de $18,6^{\circ}\text{C}$ verifica-se a queda do sinal de potência transmitida, indicando o início de uma transição de fase líquido-sólido.

Como no estado sólido o óleo de coco torna-se opaco e adquire coloração esbranquiçada, a passagem de luz é impedida. E, para temperaturas ainda mais baixas a estrutura cristalina fica mais compactada, barrando completamente a passagem de luz, conforme pode ser visto o 0,0% de transmissão abaixo de $13,0^{\circ}\text{C}$.

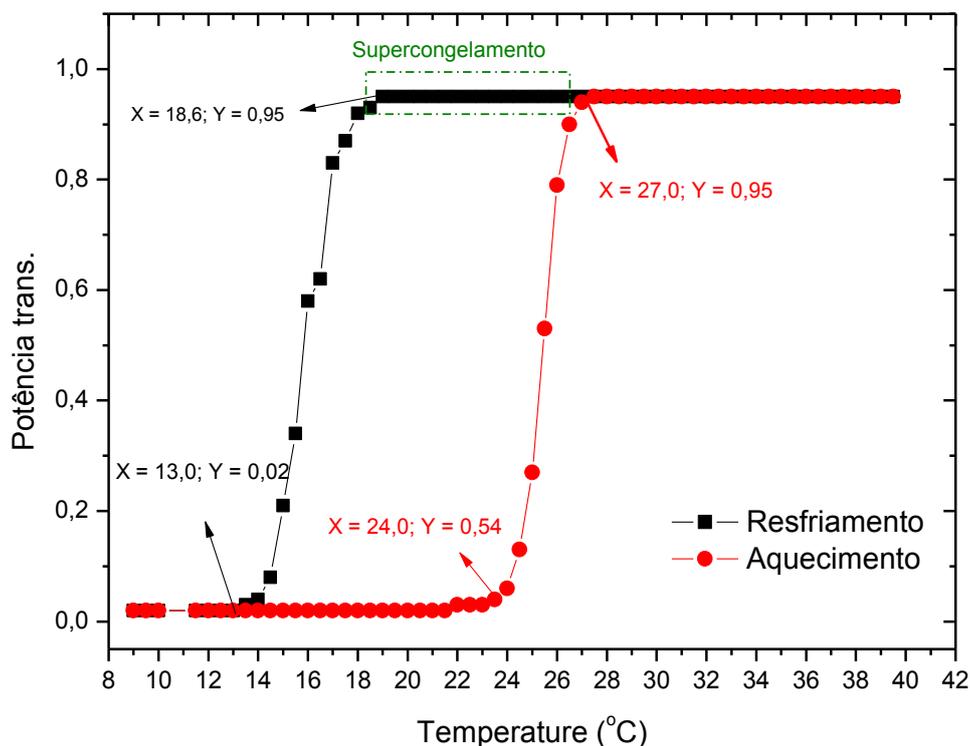


FIGURA 33: Gráfico da potência transmitida normalizada do óleo de coco *versus* a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

Quanto à curva de aquecimento, desde 9°C até em torno de 24°C, a amostra praticamente sólida impede a passagem de luz. Apenas, a partir de 24°C, quando a amostra inicia seu processo de fusão, os núcleos cristalinos ao se desfazerem permitem gradativamente a transmissão de luz pela amostra. Esse processo atinge seu máximo próximo de 27°C quando praticamente todos os núcleos cristalinos já foram fundidos e a amostra praticamente líquida torna-se transparente à passagem de luz.

O resultado de transmissão óptica obtido com o óleo de coco é bastante importante, pois reforça a discussão anterior sobre o comportamento dielétrico deste material com a temperatura. Conforme visto nas medidas de constante dielétrica, na transmissão óptica também foram verificados: o fenômeno do *supercongelamento* e a fusão na região de temperatura encontrada na literatura para este óleo (entre 23°C e 27°C). Essa montagem contribui por complementar e confirmar satisfatoriamente fenômenos e propriedades físicas observados na metodologia dielétrica.

Na tabela 14 é mostrada a composição em percentual e os pontos de fusão dos ácidos graxos presentes no óleo de coco. A partir dela, observa-se que os pontos de fusão dos ácidos graxos em maior proporção ocorrem acima da temperatura ambiente, com apenas 5% a 9% do ácido caprílico (PF=16,5°C), 1,5% a 2,5% do ácido linoléico (PF= 5°C) e 3% a 12% do ácido oleico (PF=16,3°C), ácidos graxos estes com pontos de fusão abaixo da temperatura ambiente, pelo seu grau de insaturação e tamanho das cadeias alquílicas. Diante desses dados seria natural esperar que numa medida de resfriamento partindo dos 40°C a amostra de óleo de coco já estaria em estado sólido, já que seus ácidos graxos componentes em maior proporção apresentam pontos de fusão acima dos 45°C. No entanto, sabe-se que o ponto de fusão do óleo de coco ocorre em torno dos 23°C.

Para compreender isso, é importante observar que os óleos são misturas multicomplexas e que os ácidos graxos que os compõe não se comportam como se estivessem isolados, pelo contrário, eles formam novas estruturas moleculares com propriedades físicas específicas, com um resultado não de uma média, mas sim de um complexo compromisso coletivo entre as diversas moléculas componentes.

TABELA 14: Composição percentual e os pontos de fusão dos ácidos graxos constituintes do óleo de coco

Material	Composição em Ácidos Graxos (%)			P. Fusão (°C)
Óleo de Coco	Caprílico	(C8:0)	5 -9	16,5
	Cáprico	(C10:0)	6 -11	31,6
	Láurico	(C12:0)	42-52	44,8
	Mirístico	(C14:0)	13- 20	54,4
	Palmítico	(16:0)	8 - 14	62,9
	Linoléico	(C18:2)	1,5 - 2,5	5
	Oléico	(C18:1)	3 - 12	16,3
Ponto de Fusão : 23 a 27°C				

Fonte: ROSSELL, 1985 e MORETTO, 1997

4.3.2 - Biodiesel de Coco

Com o óleo de coco, discutido no item anterior, foi produzido o biodiesel de coco em rota etílica. As medidas apresentadas a seguir com este biodiesel foram realizadas com os mesmos procedimentos experimentais: resfriamento seguido de aquecimento, variação entre 40°C e 0°C e passos de 0,5°C/2 min.

Sabendo que, os pontos de névoa (PN) e de fluidez (PF) do biodiesel de coco são respectivamente iguais a 5°C e -3°C e que a temperatura mínima atingida pelo aparato experimental é de 0°C, não foi possível uma interpretação completa das mudanças estruturais do material, via medidas da constante dielétrica, já que a amostra não ficou totalmente solidificada.

No entanto, apesar da medida ser interrompida no meio da transição de fase da amostra os dados obtidos nesse intervalo de temperatura (0°C e 40°C) permitiram interpretações coerentes (FIGURA 34).

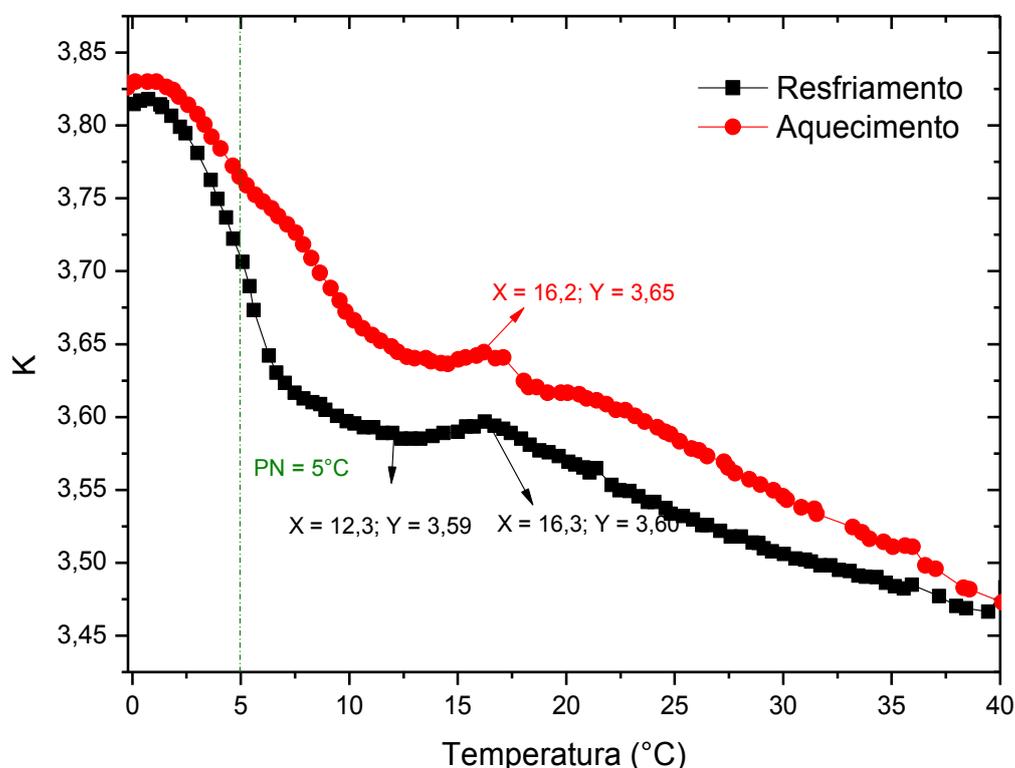


FIGURA 34: Gráfico da constante dielétrica *versus* a temperatura do biodiesel de coco nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

Na curva de resfriamento, o aumento da constante dielétrica de 40°C a 16,3°C deve-se à diminuição da temperatura, favorecendo a polarização elétrica. Já a pequena inversão que ocorre próximo de 16,3°C pode estar associada à formação de pequenos cristais de ácidos graxos caprílico e oléico, cujas mudanças de fase ocorrem nessa região de temperatura (TABELA 14).

O fato das moléculas dos biocombustíveis serem menores do que as dos óleos (devido à reação de transesterificação, pois quebra as ligações químicas, gerando moléculas menores) (VOLLHARD, SCHORE, 2004) pode permitir aos ácidos graxos independência em relação aos outros compostos moleculares e mobilidade em se organizarem estruturalmente ao longo da amostra. Enquanto que nos óleos esses ácidos estão presos em moléculas de glicerol, com praticamente nenhuma possibilidade de organizarem-se. Entre 16,3°C e 12,3°C a formação destes cristais, que desfavorece a polarização, compete com o aumento da densidade da amostra, que favorece a polarização e, somente a partir dos 12,3°C a densidade molecular parece começar a predominar, aumentando os valores de constante dielétrica.

Conforme é mostrado na figura 35, o aumento da constante dielétrica a partir de 12,3°C apresenta taxas crescentes de variação com a temperatura, atingindo um valor máximo de variação em torno dos 5,4°C que é bastante próximo ao PN deste biodiesel, 5°C. Isso indica que abaixo dessa temperatura o acúmulo de novos cristais (névoa) já não é significativo, mas o aumento dos tamanhos favorece a densidade e a polarização, embora em taxas cada vez menores, sendo diminuídas gradativamente até 0°C .

Note-se, ainda, que próximo de 0°C inicia uma ligeira inversão da curva, os valores da constante passam a diminuir, pois à medida que a temperatura cai em direção ao PF (-3°C) do biodiesel, os núcleos cristalinos se disseminam, prejudicando a polarização das moléculas.

Na curva de aquecimento, apesar dos valores de constante dielétrica serem maiores, o comportamento dielétrico com a temperatura de ambas as curvas é bastante semelhante (FIGURA 34), valendo as mesmas discussões feitas anteriormente para a curva de resfriamento. A diferença dos valores de constante entre as curvas pode ser atribuída à interrupção da medida de resfriamento próxima a região de transição de fase da amostra, comprometendo, em parte, a medida seguinte de aquecimento.

Através do gráfico da figura 35 verifica-se que em ambas as curvas (resfriamento e aquecimento) as taxas de variação entre 40°C e 12°C são aproximadamente iguais, com diferenças apenas entre 12°C e 0°C, região crítica onde ocorrem mudanças estruturais na amostra.

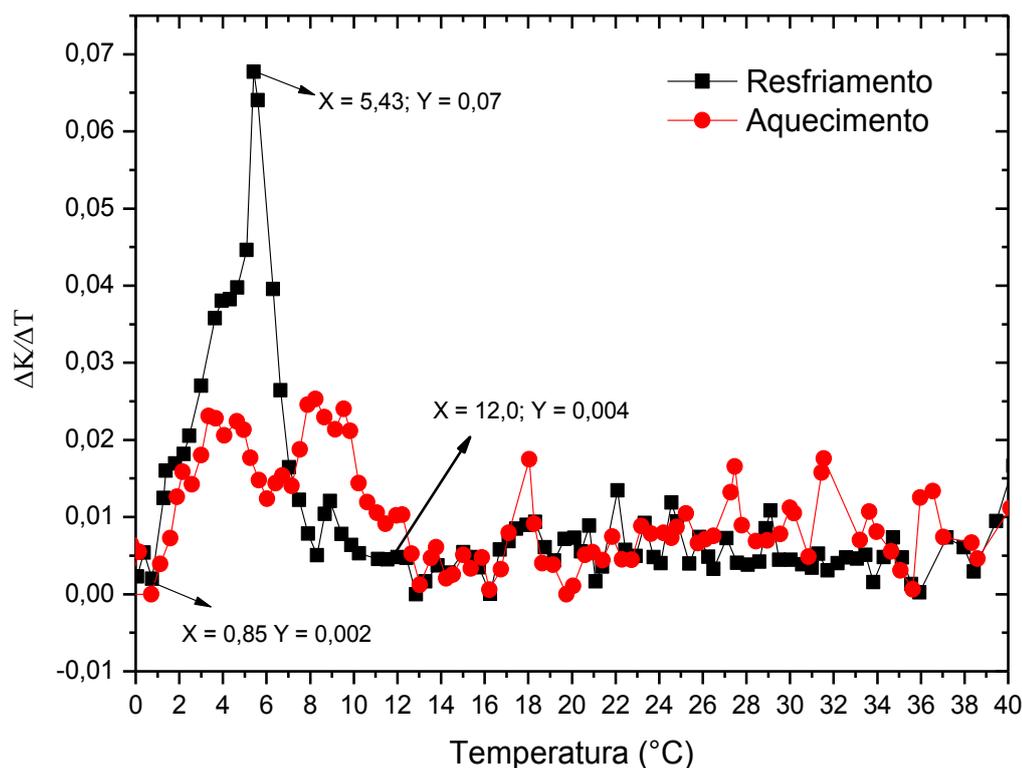


FIGURA 35: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do biodiesel de coco com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

Outro detalhe bastante relevante foi a não ocorrência do fenômeno do *supercongelamento* para o biodiesel de coco, uma vez que as curvas de resfriamento e aquecimento apresentaram variações dos valores de constante nas mesmas regiões de temperatura, sem atrasos de uma curva em relação à outra, conforme observado no óleo de coco.

No sentido de confirmar estes resultados foram realizadas medidas de transmitância óptica como função da temperatura que estão apresentadas na figura 36.

Como pode ser observado, com os resultados ópticos também foi possível

verificar que, diferente do seu óleo precursor, o biodiesel de coco não apresenta o *supercongelamento*. As curvas (resfriamento e aquecimento) são coincidentes e as variações de taxas nelas observadas apresentam-se na mesma região de temperatura.

Isso é explicado pelo fato da viscosidade dos biodieseis ser diminuída em relação aos seus óleos precursores, como consequência da reação de transesterificação, atingindo valores muito próximos daqueles do diesel de petróleo (ALI *et. al.*,1995; FUKUDA *et. al.*, 2001). O interesse em diminuir a viscosidade dos combustíveis ocorre, pois a alta viscosidade de matérias graxas conduz a sérios problemas operacionais nos motores diesel, como exemplo, a ocorrência de depósitos em várias partes do motor. (KNOTHE, 2006).

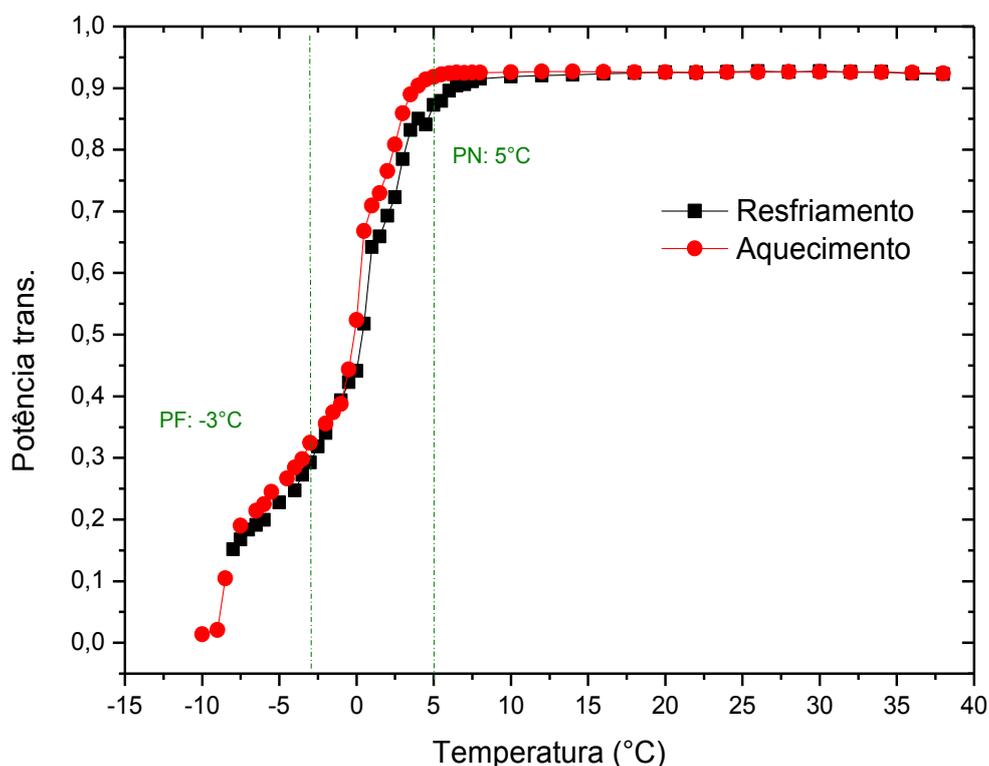


FIGURA 36: Gráfico da potência transmitida normalizada do biodiesel de coco *versus* a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento

Ainda no mesmo gráfico, outro detalhe é que, entre 40°C e próximo de 5°C a amostra apresenta-se líquida, permitindo a passagem de praticamente 90% da luz incidente nela. No entanto, para temperaturas abaixo de 5°C, a luz transmitida sofre

uma diminuição considerável, já que nesta temperatura [conhecida na literatura (KNOTHE, 2006; KLEINODÁ *et. al.*, 2007 BHALE *et. al.*, 2009) como o PN -ponto de névoa- do biodiesel de coco] núcleos cristalinos atingem diâmetros vistos a olho nu (diâmetro $\geq 0,5 \mu m$), prejudicando a passagem do feixe laser.

À medida que a temperatura é diminuída, esses núcleos disseminam-se por toda a amostra até torná-la cristalizada, sem propriedades de fluxo. Esse ponto, como já citado antes, é chamado de ponto de fluidez, que para o biodiesel de coco ocorre em torno de $-3^{\circ}C$.

Observe que a medida de transmitância óptica permite verificar, nitidamente, o PN, pois ela é sensível apenas à passagem ou não da luz no material. Quando a amostra atinge o seu PN, a intensidade da luz transmitida sofre uma abrupta queda, mas ao atingir o PF não é possível notar uma variação muito significativa. No caso das medidas dielétricas, por serem extremamente sensíveis aos efeitos de viscosidade, densidade e polarização, as mesmas elucidam um conjunto mais rico de informações sobre as mudanças estruturais da amostra durante o processo de variação de temperatura.

4.3.3 - Óleo de Oliva

Com uma amostra de óleo de oliva, várias medidas de aquecimento e resfriamento foram feitas entre 1° e $40^{\circ}C$, estando um desses resultados representado na figura 37. Neste gráfico as duas curvas obtidas experimentalmente (resfriamento e aquecimento) apresentam dependências dielétricas com a temperatura bem distintas, observa-se uma *histerese térmica* da constante dielétrica, já que a distribuição e a organização molecular das amostras variam de acordo com o processo térmico (resfriamento ou aquecimento) sofrido.

Para iniciar essa discussão será analisada, primeiramente, a curva de resfriamento e, em seguida, a curva de aquecimento, ressaltando as principais regiões de temperatura.

Na curva de resfriamento os valores de constante dielétrica aumentam com a diminuição da temperatura, em virtude do aumento da densidade das moléculas na amostra e a diminuição da competição com a agitação térmica. Nessa curva não é verificada uma transição de fase, pois a constante dielétrica não apresenta variação considerável.

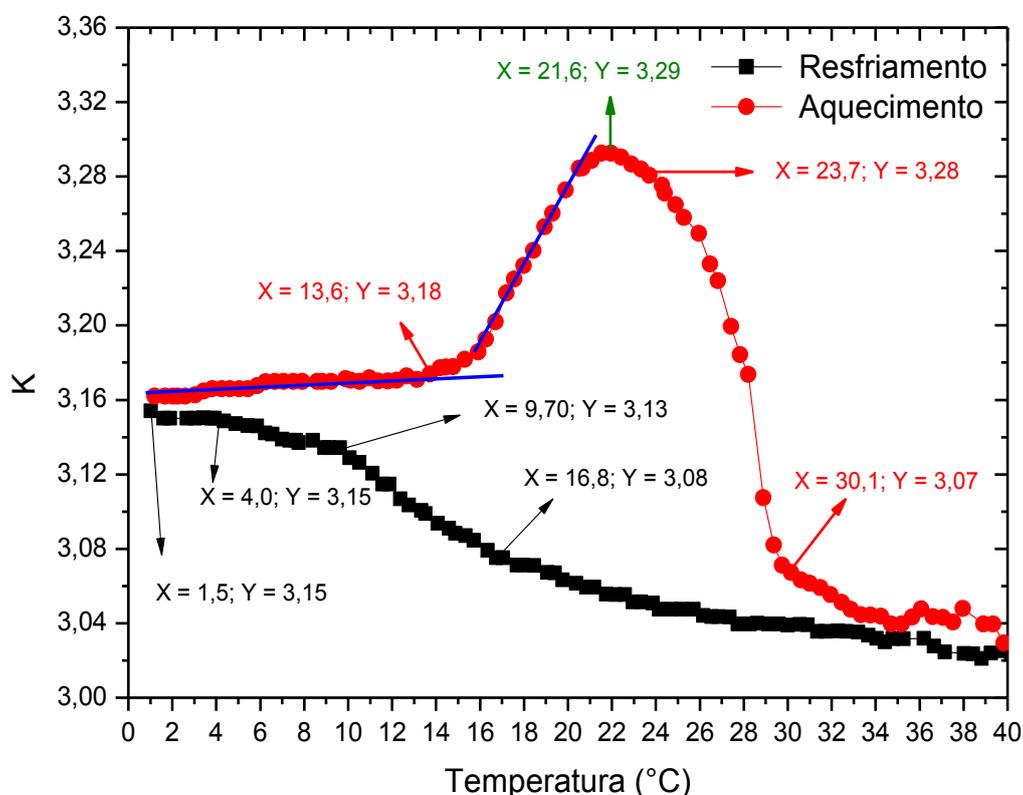


FIGURA 37: Gráfico da constante dielétrica *versus* a temperatura do óleo de oliva nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

No entanto, conforme pode ser observado na figura 38, entre 16,8°C e 9,7°C há um aumento na taxa de variação da constante com a temperatura, que pode estar associado a uma significativa mudança de organização molecular na amostra nessa região. Tal mudança está associada ao aumento de viscosidade que pode ter atingido um valor suficientemente alto para que a amostra apresente um aspecto pastoso.

Abaixo de 9,7°C, entre 4°C e 1,5°C a taxa de variação é mínima (FIGURA 38), a constante dielétrica mantém-se praticamente constante, indicando que nessa região, apesar do aumento de densidade, a viscosidade atingida começa a dificultar a mobilidade de pequenos grupos moleculares no interior da amostra. Nessa situação pode-se considerar que a amostra está *supercongelada*, pois apesar das condições térmicas serem suficientes para a sua solidificação, já que 71,10 % de sua

composição é formada pelo ácido oleico, que tem PF em torno de 16 e 17°C, (TABELA 15), a viscosidade dificulta este processo.

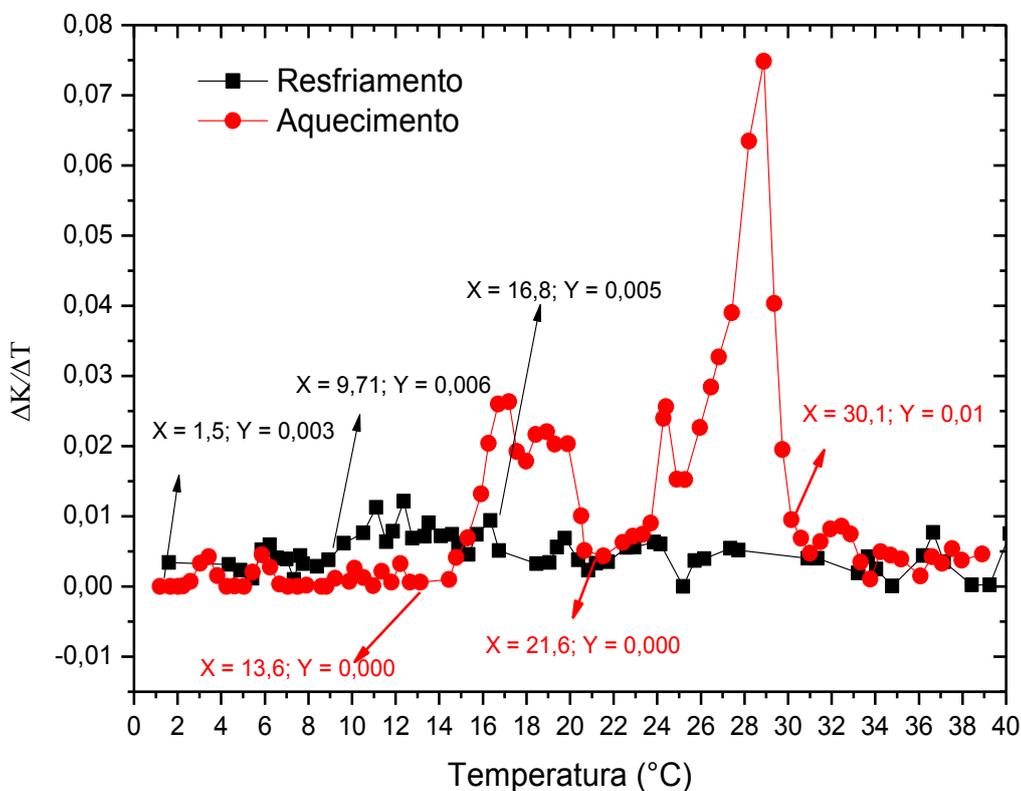


FIGURA 38: Gráfico da taxa de variação da constante dielétrica do óleo de oliva com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

É importante sublinhar que o óleo de oliva é composto predominantemente por ácidos graxos insaturados, ou seja, ácidos graxos com uma ou mais ligações duplas. Na altura das ligações deste tipo a molécula do ácido graxo apresenta curvas ou dobras que dificultam a sua mobilidade para se organizar em estruturas cristalinas quando a temperatura é diminuída (SHIMIDT, 1979). Assim, além do *supercongelamento*, outra resistência à organização cristalina nessa amostra surge das ligações insaturadas presentes em suas moléculas.

TABELA 15: Composição percentual e os pontos de fusão dos ácidos graxos constituintes do óleo de oliva

Material	Composição em Ácidos Graxos (%)		P. Fusão (°C)
Óleo de Oliva	Mirístico (C16:1)	14,23	54,4
	Estereárico (C18:0)	3,41	70,1
	Araquídico (C20:0)	0,58	76,1
	Palmitoléico (C16:1)	2,52	0,0
	Oléico (C18:1)	71,10	16,3
	Linoléico (C18:2)	6,76	5,0
	Linolênico (C18:2)	1,36	11,0

Fonte: MORETTO, 1997 e FONSECA H; GUTIERRE, 1974

Estes dois efeitos podem contribuir ao mesmo tempo para o estado metaestável do óleo de oliva e, durante o processo de resfriamento, é possível que as moléculas de ácidos graxos mantenham-se supercongeladas em tempos diferentes, umas resistindo mais à solidificação do que outras, mantendo um aspecto bem pastoso na amostra.

Na análise dos resultados da constante dielétrica no processo de aquecimento é necessário considerar que a amostra não estava sólida a 1°C. Assim, os arranjos moleculares nesse caso não são os mesmos que observaríamos, nas mesmas temperaturas, caso iniciássemos o aquecimento após ter atingido -10°C, por exemplo. Na curva de aquecimento, entre 1°C e 13,6°C a constante dielétrica sofre uma pequena elevação de 3,16 a 3,20 (1,25%). O ganho de calor nessa região não provoca mudanças estruturais significativas na amostra. Além disso, os valores de constante dielétrica apresentam-se menores do que os da faixa de transição subsequente, talvez pelo fato de que nessa região a amostra seja composta, predominantemente, por aglomerados cristalinos de difícil mobilidade.

Já entre 13,6°C até próximo dos 21,6°C a constante dielétrica aumenta de 3,2 até 3,29, um aumento de 2,8%. Esta variação deve estar ligada à fusão do componente principal, o ácido oleico, cujo PF fica em torno de 16,3°C. Outro detalhe é

que em 21,6°C a constante dielétrica atinge o seu máximo, indicando que boa parte da amostra encontra-se fundida.

A partir de 21,6°C até 40°C (temperatura em que a amostra encontra-se praticamente líquida) os valores das constantes dielétricas sofrem quedas com diferentes taxas (conforme mostra a figura 38) que podem estar associadas a diferentes efeitos, tais como: agitação térmica que perturba o alinhamento molecular, a tendência dos valores da constante dielétrica caírem em direção aos valores correspondentes ao estado líquido, além de reestruturações moleculares causadas por minúsculos ácidos graxos saturados imersos na fase líquida da amostra. Principalmente, o ácido graxo mirístico que apresenta 14,23% da composição total do óleo e $PF = 54,4^{\circ}C$.

Dessas informações é possível notar que a variação de temperatura promove na amostra mudanças estruturais e moleculares que podem ser mais ou menos intensas em determinadas regiões de temperatura e, que a propriedade física medida – constante dielétrica- foi sensível para a discussão dessas mudanças.

Ao analisar as curvas de aquecimento e resfriamento do óleo de oliva observa-se que apesar das constantes dielétricas apresentarem comportamentos distintos com a temperatura, elas tendem a coincidir nos valores extremos de temperatura, identificando uma histerese térmica da constante dielétrica, o mesmo resultado visto para o óleo de coco.

Usando a mesma porção de amostra mediram-se repetidas curvas de resfriamento e aquecimento, buscando verificar possíveis diferenças entre as curvas. A partir desta análise, observou-se que as mesmas se reproduzem e, que apesar do tratamento térmico aplicado, não houve mudanças permanentes na composição dessas amostras. Isso revela a reversibilidade do comportamento dielétrico dessas amostras com a temperatura, na região investigada.

No início desta seção foi comentado que em amostras heterogêneas como os triglicerídeos (óleos), por exemplo, as transições ocorridas são largas, de segunda ordem, devido aos diferentes ácidos graxos componentes.

Outro detalhe é que as transições não dependem somente da composição em ácidos graxos, mas também da distribuição dos mesmos nas moléculas dos triglicerídeos (MORETTO, 1997).

Na tabela 15 são apresentadas as concentrações e os pontos de fusão dos ácidos graxos constituintes do óleo de oliva. Nota-se que de acordo com essas

informações a transição esperada para este óleo seria em torno dos 5°C até próximos dos 16,3°C. Porém, nas medidas da constante dielétrica, na região de temperatura entre 1°C e 40°C, somente observamos efeitos intermediários de componentes do óleo de oliva, não observamos o processo de fusão do composto, principalmente porque não chegamos a congelar a amostra no experimento, conforme discutido.

Nos óleos, as transições não ocorrem nas temperaturas correspondentes aos pontos de fusão dos seus ácidos graxos constituintes, pois a forma como esses ácidos graxos são distribuídos é que determina a região em que ocorrem, efetivamente, as mudanças de fase da amostra.

Com as medidas de transmitância óptica mostrada na figura 39 é possível verificar claramente o *supercongelamento* dessa amostra. Observe que nesta medida o supercongelamento foi mais nítido, já que nela a temperatura mínima atingida ficou próxima de -12,0°C, quando, então, a amostra estava solidificada.

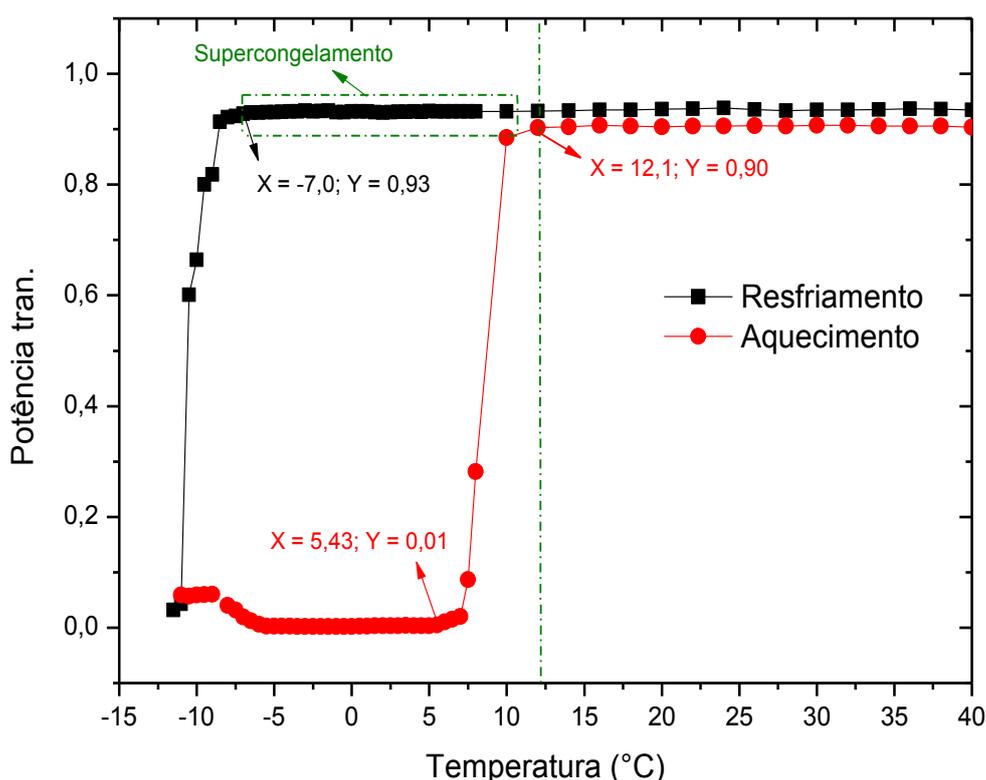


FIGURA 39: Gráfico da potência transmitida normalizada do óleo de oliva *versus* a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento

Durante o resfriamento a amostra manteve-se praticamente transparente desde 40°C até em torno de -7,0°C, permitindo a passagem de 90% da luz incidida. Abaixo de -7,0°C até próximo de -12°C observa-se uma queda acentuada do sinal transmitido em virtude da solidificação da amostra.

Ao atingir -12,0°C o sinal foi anotado e, em seguida, a curva de aquecimento foi iniciada.

Conforme mostra o mesmo gráfico, na curva de aquecimento, entre -12,0 e 5,4°C, apesar do ganho contínuo de calor quebrando a estrutura molecular, a amostra ainda apresenta-se opaca, impedindo toda a passagem do feixe de luz. Mas, acima de 5,4 até 12,1°C a transmissão da luz é aumentada gradativamente, indicando que neste intervalo a amostra entra num processo de fusão. E, finalmente, a partir de 12,1°C, a amostra apresenta-se transparente, predominantemente líquida, com 90% de luz transmitida.

Comparando os resultados obtidos com as duas medidas (dielétrica e transmitância) é importante ressaltar que a diferença no intervalo de temperatura medido (40°C a 1°C na medida dielétrica e 40°C a -12°C na medida de transmitância) traz diferenças nos resultados que foram consideradas na análise deste trabalho. Além disso, vale lembrar que a medida dielétrica, por ser bastante sensível às mudanças microestruturais na amostra, pode elucidar muito mais informações do que as medidas de transmitância óptica, que indica apenas alterações estruturais que dificultam a passagem de luz.

No entanto, ambas as medidas revelam com êxito o fenômeno do *supercongelamento* do óleo de oliva, no caso da transmissão óptica indicando uma defasagem de aproximadamente 18°C.

4.3.4 - Biodiesel de Sebo

As medidas para essa amostra foram realizadas entre 0°C e 40°C a partir de rampas de aquecimento e resfriamento e dentre esses resultados um deles está representado na figura 40.

Conforme visto nas amostras anteriores o biodiesel de sebo também apresenta uma histerese dielétrica, pois os valores de constante dielétrica formam caminhos diferentes entre os dois processos térmicos analisados (resfriamento e aquecimento), no entanto, os mesmos coincidem nas temperaturas extremas, longe da faixa de

transição de fase.

Além disso, foi observada também a reversibilidade do comportamento dielétrico do biodiesel de sebo com a temperatura. Apesar de repetidas medidas de aquecimento e resfriamento utilizando uma mesma porção da amostra, os resultados foram reprodutíveis, ou seja, a amostra não deve ter sofrido mudanças estruturais e moleculares permanentes devido aos processos térmicos, na região investigada.

Analisando cada curva em separado nota-se que na curva de *resfriamento*, à medida que a temperatura diminui, os valores de constante dielétrica são gradativamente aumentados, sendo esse aumento mais notável na faixa entre 14,4 °C e 11,3°C, conforme sinalizado na figura 40. Tais temperaturas correspondem às temperaturas de começo e fim da transição líquido-sólido deste biodiesel, conhecidas na literatura (KNOTHE, 2006) como ponto de névoa (em torno dos 15°C) e o ponto de fluidez (em torno dos 12°C).

Atualmente, os pontos de névoa e fluidez vêm sendo bastante importantes em estudos com biocombustíveis, que apesar das inúmeras vantagens, apresenta um mau desempenho a baixas temperaturas. Os pontos de névoa e fluidez de um biodiesel representam respectivamente, a temperatura em que pequenos núcleos cristalinos se tornam visíveis (diâmetro $\geq 0,5 \mu m$) e a temperatura em que a aglomeração de cristais está disseminada o suficiente para impedir o escoamento livre do biodiesel. (KNOTHE, 2006; KLEINODÁ *et. al.*, 2007 BHALE *et. al.*, 2009).

Portanto, com base nessas informações, pode-se interpretar que, para o resultado com o biodiesel, o aumento da constante dielétrica com a diminuição da temperatura está associado ao aumento da densidade de moléculas do biodiesel e, ao entrar na faixa em que os primeiros pequenos núcleos de cristais atingem tamanhos consideráveis a constante dielétrica se eleva notavelmente de 14,4°C (Ponto de Névoa) até um valor máximo em 11,3°C (Ponto de Fluidez). Note-se que nesse valor de temperatura os pequenos cristais formados ainda contribuem para a polarização das moléculas. Entretanto, ao diminuir mais a temperatura, esses núcleos tornam-se mais compactados formando grupos sólidos dentro da amostra e, quando isso acontece, as moléculas perdem mobilidade para se polarizarem. Diminuindo a polarização, diminui a constante dielétrica, isso justifica o decréscimo sofrido pela constante dielétrica do biodiesel de sebo para temperaturas abaixo de 11,3°C.

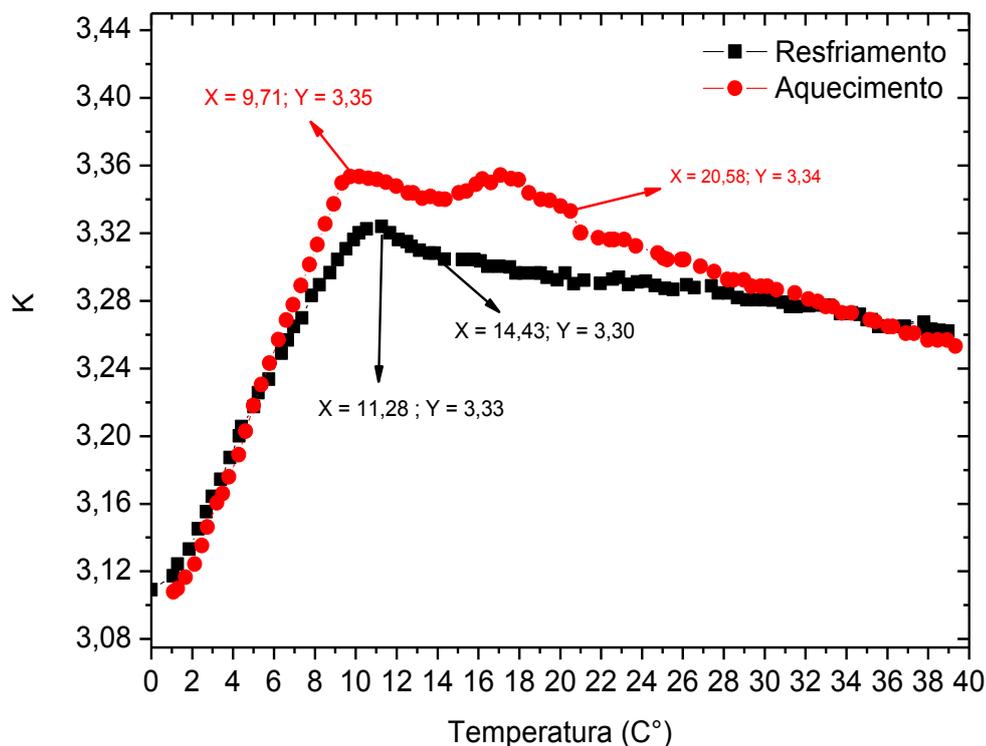


FIGURA 40: Gráfico da constante dielétrica *versus* a temperatura do biodiesel de sebo nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento

Em relação à curva de *aquecimento* o comportamento dielétrico apresenta-se, qualitativamente, similar ao da curva de *resfriamento*. Porém com algumas diferenças na região entre 10°C e 17°C, onde ocorrem dois picos dos valores de constante dielétrica. O primeiro, próximo ao ponto de fluidez (PF), representa a temperatura na qual grande parte dos núcleos cristalinos já se encontra fundido. O segundo pico, próximo ao ponto de névoa (PN), indica a temperatura na qual todos os vestígios de cristais possíveis são desfeitos. A partir desta temperatura, supondo que todos os vestígios de cristais sólidos já se desfizeram, observa-se uma queda contínua da constante dielétrica provocada pela diminuição da densidade de moléculas, quando se aumenta a temperatura, além do próprio efeito despolarizador da agitação térmica. (TAREEV, 1975; SHIMIDT, 1979)

Usando a mesma porção de amostra foram feitos repetidos ciclos de resfriamento e aquecimento, onde foi possível verificar, também para esta amostra, a reprodutibilidade dos resultados, e a irreversibilidade do comportamento dielétrico

com a temperatura, na região do experimento.

A partir do da figura 40 nota-se que ao comparar as duas curvas não há no biodiesel de sebo o *supercongelamento*. Como já discutido, a alta viscosidade dificulta a ordenação molecular característica dos sólidos, mantendo a substância líquida mesmo em temperaturas abaixo do seu ponto de cristalização. Dessa forma, com este resultado, observa-se que, apesar de ser um líquido oleaginoso, o biodiesel de sebo não possui uma viscosidade alta o suficiente para provocar o fenômeno do *supercongelamento*.

Além disso, é possível observar que o biodiesel de sebo apresenta uma histerese térmica menos marcante, quando comparada às histereses das amostras do óleo de coco e de oliva. Esse fato está relacionado ao não supercongelamento da amostra, pois a curva de resfriamento não sofre atraso em relação à do aquecimento, sendo ambas praticamente coincidentes, exceto apenas nas regiões de mudanças estruturais da amostra (próximas ao PN e PF).

Na figura 41 é mostrado o gráfico da taxa de variação da constante dielétrica do biodiesel de sebo com a temperatura. Este gráfico reforça as discussões já levantadas a respeito do não-supercongelamento e da histerese dielétrica pouco marcante. Observe que as curvas praticamente coincidem (a uma mesma taxa de variação da constante dielétrica) desde 0° até 40°C, com apenas pequenas diferenças entre 4° e 9°C, já que esta é uma região crítica, de mudanças estruturais.

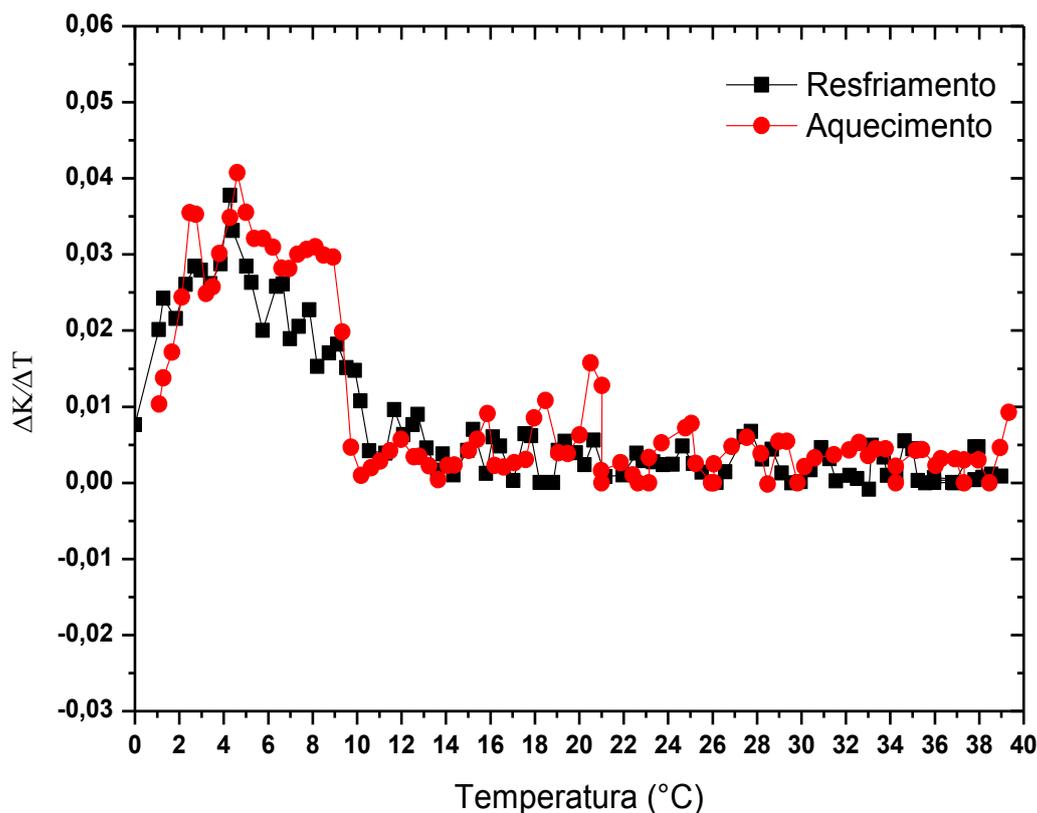


FIGURA 41: Gráfico da taxa variação da constante dielétrica do biodiesel de sebo com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento

No gráfico da figura 42 é mostrado o resultado do experimento de transmitância óptica realizado com o biodiesel de sebo. Através deste gráfico pode-se verificar que, semelhante ao biodiesel de coco, o biodiesel de sebo também não sofre o fenômeno do *supercongelamento*. As curvas de resfriamento e aquecimento coincidem e as mudanças estruturais em ambas apresentam-se na mesma região de temperatura, entre 15°C e 12°C. Este resultado é bastante satisfatório, pois é compatível com os dados de PN=15°C e PF =12°C reportados na literatura (KNOTHE, 2006) para este biodiesel.

A partir do gráfico percebe-se que entre 40°C e próximo de 15°C, a amostra permanece em estado líquido com uma transmissão de luz em torno de 90%. Abaixo de 15°C (PN), quando núcleos cristalinos começam a atingir diâmetros visíveis, observa-se a queda abrupta do valor de potência transmitida até em torno de 12°C

(PF) em que a passagem de luz é praticamente anulada (0,0%), indicando a cristalização total de toda a amostra.

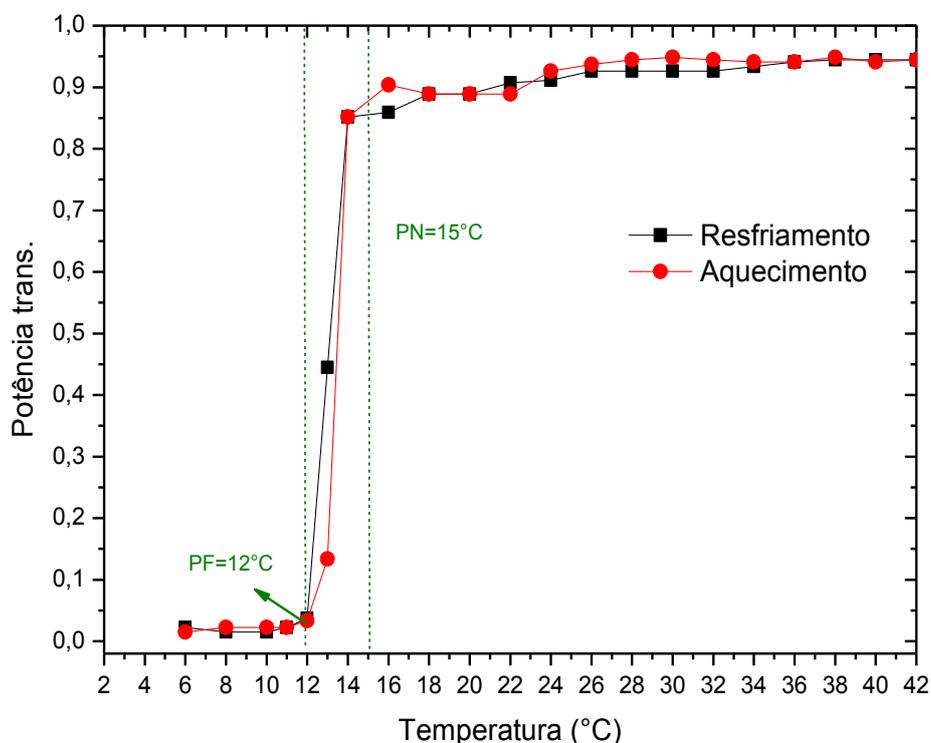


FIGURA 42: Gráfico da potência transmitida normalizada do biodiesel de sebo *versus* a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento

Por fim, os resultados de transmissão óptica com biodiesel de sebo apresentaram-se muito coerentes com os resultados de constante dielétrica, pois confirmaram : o não-supercongelamento deste biodiesel e as suas propriedades de fluxo a frio (PN e PF) nas regiões de temperatura reportadas na literatura. (KNOTHE, 2006)

4.3.5 – Óleo de Palma

Com o óleo de palma foram realizadas repetidas medidas de resfriamento e aquecimento entre 0° e 40°C, sendo uma delas apresentada na figura 43.

Através deste gráfico é possível perceber que a curva de resfriamento segue o mesmo comportamento dielétrico com a temperatura das amostras anteriores. A diminuição da temperatura aumenta a constante dielétrica até em torno da temperatura mínima (6°C), onde a estrutura molecular apresenta seu máximo de polarizabilidade. Abaixo desta temperatura, a estrutura cristalina passa a predominar, a mobilidade das moléculas é prejudicada e então a constante dielétrica é diminuída acentuadamente.

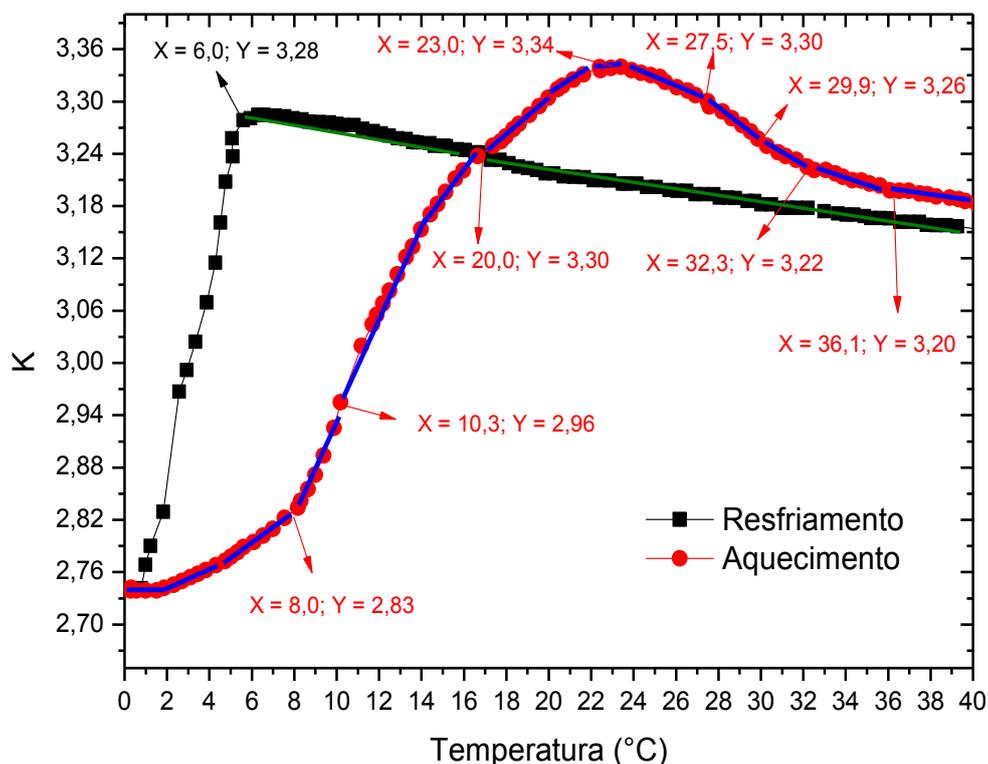


FIGURA 43: Gráfico da constante dielétrica *versus* a temperatura do óleo de palma nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

Em relação à curva de aquecimento, à medida que a amostra (já sólida, 0°C) recebe calor, a constante dielétrica é aumentada até em torno de 23,0°C e, a partir de então a constante dielétrica passa a diminuir. Nesta curva, é possível observar uma transição bastante larga. Desde 0°C até em torno de 40°C, o aumento e a diminuição

da constante dielétrica ocorrem em diferentes taxas de variação. Esse resultado pode estar associado ao fato do óleo de palma, diferente de outros óleos saturados (por exemplo, o óleo de coco), ter em sua composição 50% de ácidos graxos insaturados e 50% de ácidos graxos saturados (Ver tabela 16).

Vale ressaltar que o óleo de palma é um óleo considerado saturado não pela concentração de seus ácidos graxos saturados (de 50%), mas sim pelos elevados pontos de fusão deles. A mistura com outros 50% de ácidos insaturados determina um elevado ponto de fusão do óleo de palma, em torno de 34°C e 38°C

TABELA 16: Composição percentual e os pontos de fusão dos ácidos graxos constituintes do óleo de palma

Material	Composição em Ácidos Graxos (%)			P. Fusão (°C)
Óleo de Palma	Láurico	(C12:0)	< 0,4	44,8
	Mirístico	(C14:0)	0,5 – 2	54,4
	Palmitoléico	(C16:1)	< 0,6	0,0
	Palmítico	(16:0)	35 – 47	62,9
	Estereárico	(C18:0)	3,5 - 6,5	70,1
	Oléico	(C18:1)	36 a 47	16,3
	Linoléico	(C18:2)	6,5 – 15	5
	Linolênico	(C18:3)	<0,5	11,0
	Araquidico	(C20:0)	<1	49,5
Ponto de Fusão: 34°C a 38°C				

Fonte: AGROPALMA; comercial@agroplama.com.br. Acesso em 11-2013

Essa alta concentração de ácidos insaturados pode facilitar as fusões das moléculas do óleo de palma em diferentes temperaturas, pois ácidos insaturados apresentam em suas estruturas moleculares dobras rígidas e, portanto, pontos de fusão mais baixos quando comparados aos saturados. O aumento da mobilidade das parcelas moleculares já fundidas pode mudar as taxas de variação da constante dielétrica, conforme visto no gráfico 43 e mais precisamente no gráfico 44.

Na tabela 17 são mostrados diferentes teores em (%) de sólidos solutos (SFC) (núcleos cristalinos) presentes no óleo de palma para algumas temperaturas. Observe-se que à medida que se aumenta a temperatura diminui gradativamente a

quantidade de núcleos cristalinos (SFC) e acima de 25°C a quantidade de SFC passa a ser menos significativa, predominando a porção líquida da amostra.

TABELA 17: Teor de sólidos solutos (SFC) em % do óleo de palma em diferentes temperaturas

Material	Temperatura (°C)	Teor de Sólidos SFC (%)
Óleo de Palma	10	44-52
	20	16-23
	25	8-12
	30	4-8
	35	2,5 – 5,5
	40	1 – 4
	45	< 1

Fonte: AGROPALMA; comercial@agroplama.com.br. Acessado em 11-2013

Usando as informações da tabela 17 e comparando com os resultados mostrados na curva de aquecimento, nota-se a coerência entre os dados. No gráfico, desde 0°C até próximo de 23°C, a constante dielétrica aumenta em diferentes taxas de variação, provavelmente, devido à diminuição dos teores de SFC com o aumento de temperatura. Já para temperaturas acima de 23°C a constante dielétrica passa a diminuir em diferentes taxas de variação, em virtude do aumento gradativo da porção líquida presente na amostra, e o efeito despolarizante da temperatura crescente aparece mais nitidamente.

Analisando com mais detalhes a região acima de 23,0°C, observe-se que no gráfico 44 as temperaturas entre 23,0°C até próximo de 30,0°C apresentam taxas de variação relativamente maiores do que as taxas referentes às temperaturas acima de 30,0°C, cujos valores são aproximadamente constantes e praticamente nulos.

Esses dados indicam que na região entre 23,0°C e 30,0°C os últimos vestígios de núcleos cristalinos foram fundidos (ou SFC) e que acima de 30,0°C a amostra apresenta-se praticamente líquida. Esse resultado é bastante compatível com o esperado na literatura para o ponto de fusão do óleo de palma que é em torno de 34 e 38°C.

A partir do gráfico 43 observa-se que as transições de fase nas duas curvas ocorrem em faixas de temperatura diferentes, pois enquanto no resfriamento a

transição ocorre entre 6°C e próximo de 0°C, no aquecimento há uma larga transição entre 2,0°C e 33°C.

Isso fica mais claro utilizando o gráfico 44. Na curva de resfriamento, a taxa de variação mantém-se praticamente constante e nula desde 40°C até próximo de 6,0°C. Abaixo deste valor inicia-se a transição de fase, a constante varia atingindo uma taxa máxima ($\sim 0,27/^\circ\text{C}$) em torno de 5,1°C. Quanto à curva de aquecimento a taxa de variação apresenta diferentes valores desde 0°C até em torno de 32,0°C, acima desta temperatura as taxas de variação apresentam-se aproximadamente constantes $\sim 0,02/^\circ\text{C}$, pois, como já discutido, nesta região a amostra encontra-se praticamente líquida.

Por fim, as transições do óleo de palma, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, ocorrem em regiões diferentes de temperatura devido ao fenômeno do *supercongelamento*, já discutido e analisado nos óleos de coco e de oliva. Outro detalhe é que as curvas formam caminhos diferentes, com atrasos entre elas, porém nas temperaturas extremas (fora da região de transição) tais caminhos coincidem. Esse comportamento experimental permite verificar uma histerese térmica da constante dielétrica.

Vale lembrar que o resultado mostrado na figura 43 para o óleo de palma foi um dos vários resultados reprodutíveis utilizando a mesma porção de amostra, o que indica que apesar dos repetidos procedimentos térmicos (resfriamento e aquecimento) a amostra não sofreu mudanças permanentes em sua composição e/ou estrutura.

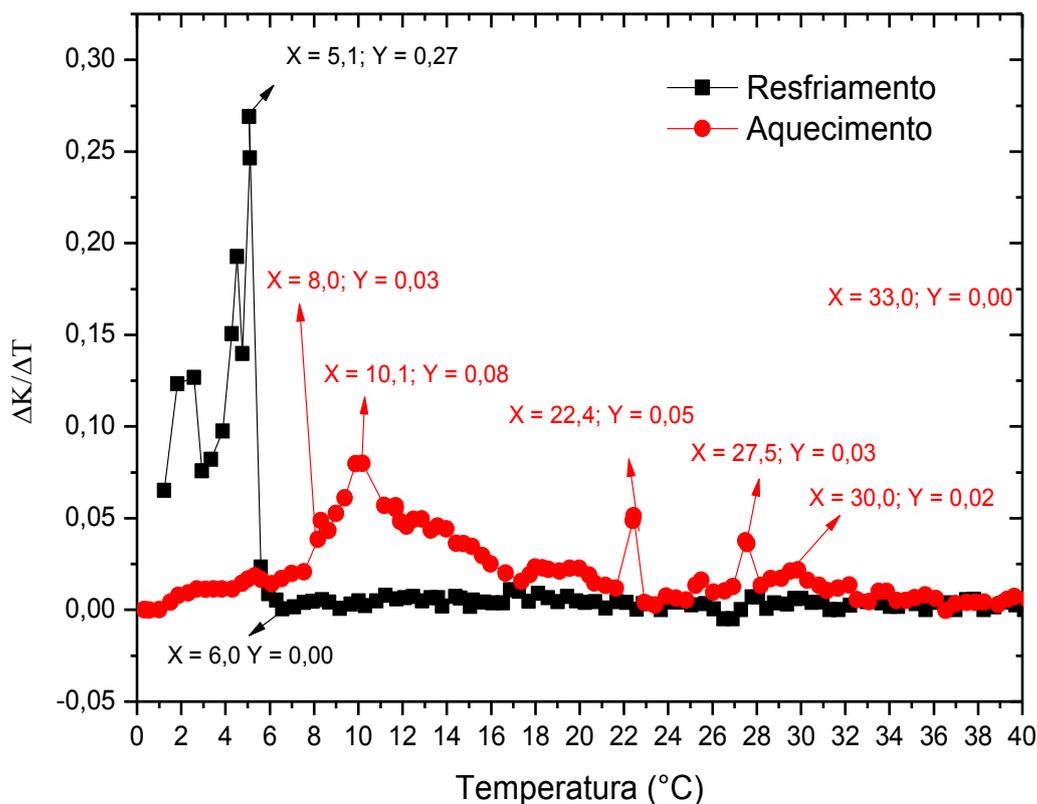


FIGURA 44: Gráfico da taxa de variação da constante dielétrica do óleo de palma com a temperatura em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

As medidas de transmitância óptica com essa amostra estão apresentadas na figura 45. A partir delas o fenômeno do *supercongelamento* é claramente confirmado (marcado no Gráfico), pois conforme comentado anteriormente as curvas apresentam caminhos diferentes, com certo atraso entre elas, neste caso de aproximadamente 17°C.

Observa-se coerência também nas curvas de resfriamento e aquecimento, entre as duas técnicas (transmitância óptica e dielétrica), pois as regiões de transição de fase observadas nas medidas de transmitância foram compatíveis com as regiões observadas nas medidas de constante dielétrica.

Na curva de resfriamento a amostra permanece líquida, no estado metaestável, desde o 40°C até próximo de 7,1°C, cuja estrutura molecular encontra-se na iminência de cristalizar-se, isto é, no início da transição de fase. Abaixo desta

temperatura o calor retirado provoca a nucleação abrupta das moléculas, impedindo a passagem total da luz. O resultado é a queda acentuada da curva até 3°C com 0,0% de transmitância, conforme mostra o gráfico 45.

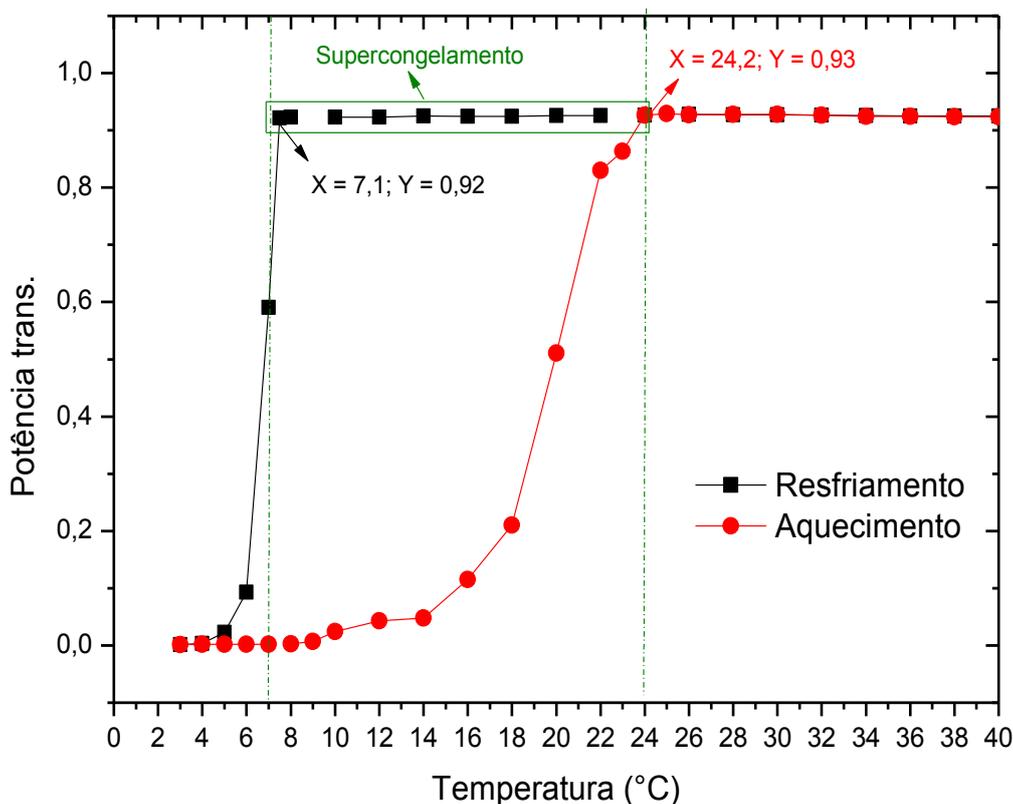


FIGURA 45: Gráfico da potência transmitida normalizada do óleo de palma *versus* a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

Com a amostra sólida em 3°C, a medida de aquecimento foi iniciada. Nela é possível verificar que a transmitância é aumentada gradativamente à proporção que a temperatura se eleva até próximo de 24, 2°C. Nessa temperatura, conforme mostrada na tabela 17, boa parte do teor de sólidos solutos presentes na amostra já se encontra fundida.

Acima dela (24,2°C) a amostra praticamente líquida permite facilmente a transmissão de luz, cujo valor permanece constante, em torno de 90%, desde 24,2°C até em torno de 24°C. Embora este resultado possa parecer conflitante com o resultado da curva de aquecimento da constante dielétrica (FIGURA 43) que indica a existência de núcleos cristalinos nessa região de temperatura (acima de 23,0°C), o

que pode acontecer é que, para a medida de transmitância, a presença destes pequenos cristais não afeta tanto a passagem de luz. Pois como mostrado na tabela 17 em 25°C o conteúdo de sólidos solutos cai para valores em torno de 8 a 12%, uma quantidade, talvez, insuficiente para prejudicar a passagem do feixe nesta região de temperatura. Mas suficiente para interferir na polarização molecular da amostra.

4.3.6 – Biodiesel de Palma

Investigado o óleo de palma, o próximo passo seria analisar o biodiesel gerado por ele. Para isso foi produzido o biodiesel de sebo em rota etílica a partir do mesmo óleo de palma investigado neste trabalho.

As medidas realizadas com este biodiesel seguiram os mesmos procedimentos experimentais utilizados nas demais amostras (resfriamento seguido de aquecimento, variação entre 40°C e 0°C e passos de 0,5°C/2 min) e, estão apresentadas ao longo do texto.

Para iniciar a discussão do comportamento de cada curva medida, vale ressaltar que as temperaturas de interesse tecnológico conhecidas para este biodiesel, isto é, o PN e o PF (pontos de névoa e de fluidez) são respectivamente iguais a 8°C e 6°C e, portanto, seriam esperadas mudanças significativas dos valores de constante dielétrica e transmitância para essa região de temperatura.

Observando o gráfico 46 na curva de resfriamento observa-se que à medida que a temperatura diminui, os valores de constante dielétrica são gradativamente aumentados, sendo esse aumento mais notável na faixa entre 8,0°C e próximo de 5,6°C (conforme marcado na figura 46), valores compatíveis com os conhecidos como o PN e PF para este biodiesel. Abaixo de 5,6°C a constante sofre uma queda abrupta, indicando a diminuição brusca da mobilidade devido à solidificação da amostra.

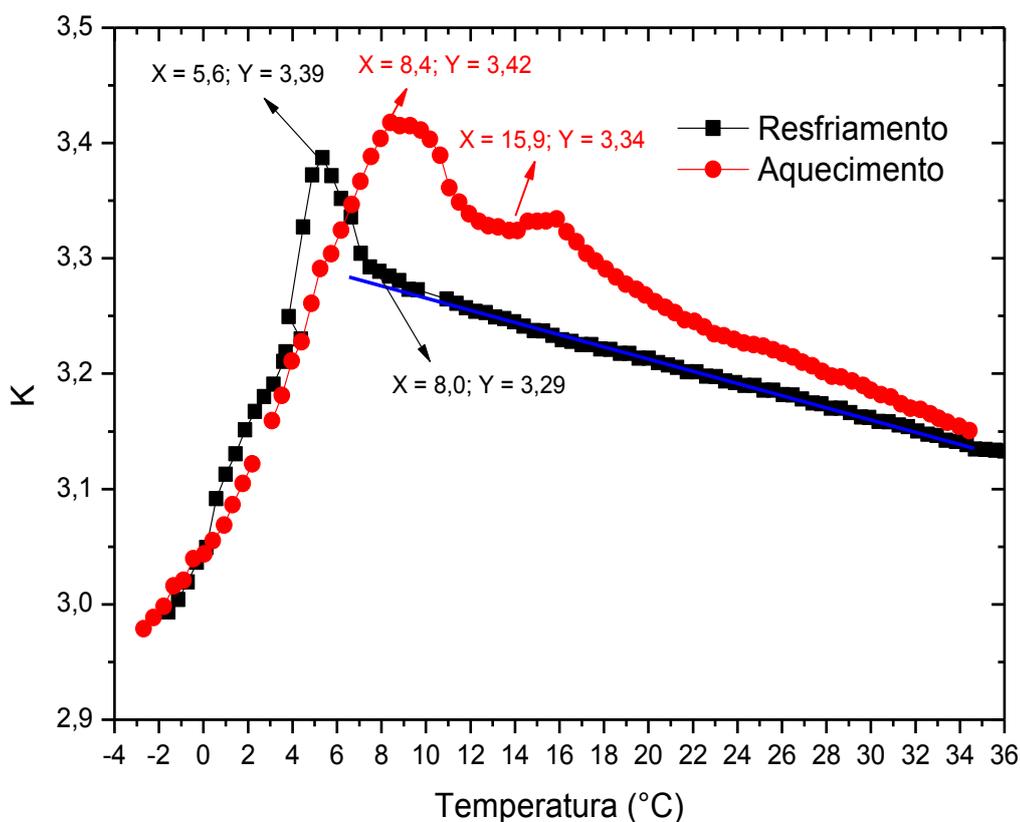


FIGURA 46: Gráfico da constante dielétrica *versus* a temperatura do biodiesel de palma em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

A interpretação desses dados é claramente a mesma feita para a curva de resfriamento do biodiesel de sebo, ou seja, a constante dielétrica é aumentada devido ao aumento da densidade molecular numa mesma taxa de variação (FIGURA 47), mas ao atingir as temperaturas em que núcleos de cristais possam ser vistos a olho nu (PN), o aumento da constante se dá em taxas crescentes até um valor máximo

correspondente ao PF, abaixo da qual a estrutura torna-se mais compactada e, portanto, com menor mobilidade das moléculas para se polarizar.

Em relação à curva de aquecimento nota-se que o seu comportamento dielétrico é qualitativamente similar ao da curva de resfriamento, pois os valores de constante em ambas aumentam e diminuem praticamente dentro de uma mesma faixa de temperatura.

Outro fato é que, diferente do biodiesel de sebo e do coco, a curva de aquecimento do biodiesel de palma na região de transição apresenta uma defasagem em relação à do resfriamento, ou seja, uma pequena histerese térmica da constante dielétrica, supostamente resultado de um *supercongelamento* ocorrido na amostra (defasagem de cerca de 3°C entre os picos máximos, neste caso). A ocorrência deste fenômeno nesta amostra pode estar associada ao alto ponto de fusão dos ácidos graxos saturados que compõe o seu óleo precursor, o óleo de palma. (TABELA 16).

Com o *supercongelamento* as alterações nos arranjos moleculares durante o aquecimento ocorrem em regiões diferentes daquelas vistas no resfriamento. Pois, como mostra a figura 47, as taxas de variação das duas curvas aumentam e diminuem em regiões de temperaturas diferentes, no resfriamento a mudança nas taxas fica entre -1,8°C e 9,6°C, enquanto no aquecimento fica em torno de -1,8°C a 24,5°C.

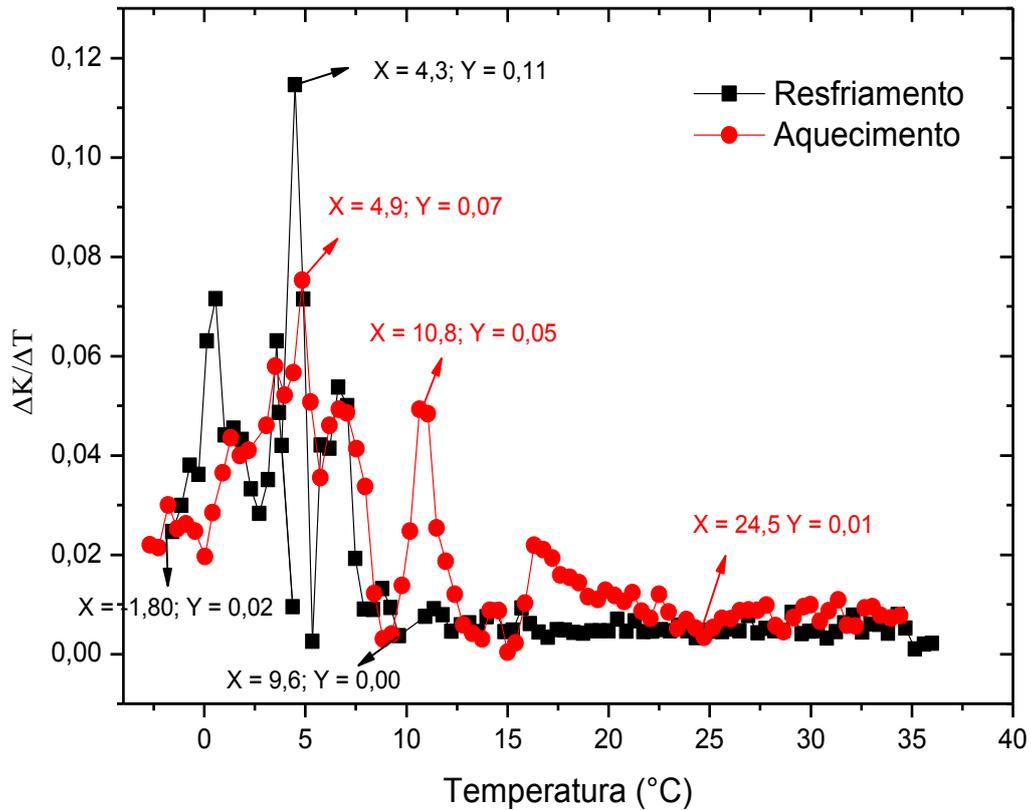


FIGURA 47: Gráfico da taxa de variação da constante dielétrica do biodiesel de palma em função da temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento.

Por fim, com as medidas de transmitância óptica *versus* temperatura obtidas com o biodiesel de palma foi possível traçar o gráfico da figura 48.

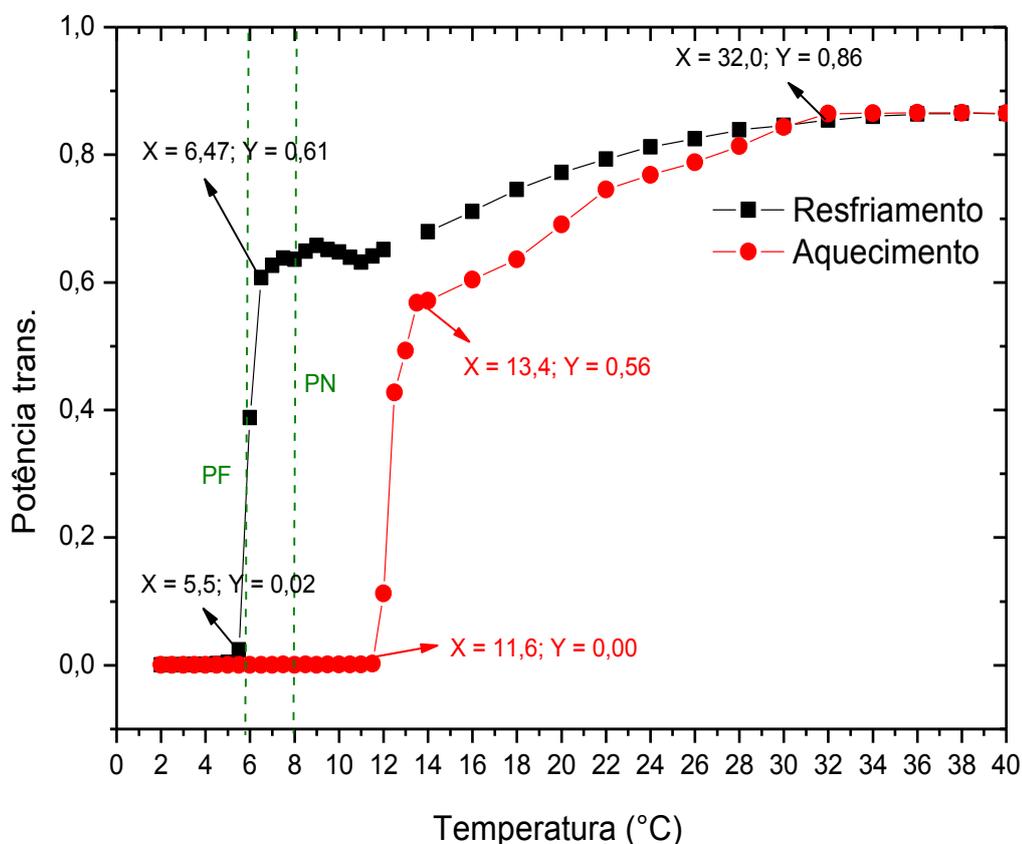


FIGURA 48: Gráfico da potência transmitida normalizada do biodiesel de palma *versus* a temperatura nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento

Esse resultado é bastante satisfatório, pois confirma claramente a ocorrência do *supercongelamento* visto nas medidas dielétricas (defasagem de aproximadamente 5°C, neste caso). As curvas apresentam caminhos diferentes, com certa defasagem entre elas. Em relação às regiões de alterações nos arranjos moleculares, a técnica de transmitância óptica identificou mudanças estruturais desde o início até o fim da medida, enquanto as medidas dielétricas indicaram mudanças em somente uma faixa de temperatura. Isso ocorre, talvez, pelo fato dos núcleos cristalinos presentes neste óleo impedirem consideravelmente a passagem de luz, mas não afetarem tanto a polarização molecular.

Na curva de resfriamento entre 40°C e 32°C a transmissão permanece constante, já que nessas temperaturas a amostra encontra-se praticamente líquida. Porém, abaixo de 32°C, a transmissão óptica passa a decrescer gradativamente com

algumas flutuações próximo do PN da amostra e caindo abruptamente em torno do PF da amostra.

Esse resultado indica que desde 32,0°C até em torno de PN (8,0°C) ácidos graxos saturados de alto ponto de fusão agrupam-se em estruturas cristalinas, porém com algumas dificuldades próximas do PN, talvez, devido aos ácidos graxos insaturados e/ou frações moleculares resfriadas que perturbam o agrupamento regular cristalino. Mas, ao chegar próximo de 6,5°C, a amostra superesfriada ao perder mais calor cair imediatamente em direção ao estado sólido, impedindo totalmente a passagem de luz.

Na curva de aquecimento é verificada uma transmitância nula desde 2°C até em torno de 11,6°C, pois a amostra encontra-se sólida e opaca. Mas, a partir de 11,6°C a transmissão da amostra é aumentada, indicando o início de sua fusão. Percebe-se que, o aumento da transmissão da luz entre 11,6°C e 13,4°C é bem mais acentuado em relação às demais temperaturas acima de 13,4°C, isso se deve ao fato de entre 11,6°C e 13,4°C boa parte dos ácidos graxos se fundem e o restante se funde, gradativamente, em temperaturas mais altas.

4.3.7 – Glicerina (USP) de 99,5% de pureza

Com os dados de constante dielétrica da glicerina (USP) foi possível construir o gráfico da figura 49. A partir destes resultados verifica-se que o comportamento dielétrico desta amostra com a temperatura está em pleno acordo com a literatura (TAREEV, 1975; SHIMIDT,1979), já que em ambas as curvas (resfriamento e aquecimento) a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura. Não são verificadas variações significativas (transições de fase) da constante dielétrica do material nesta região de temperatura. Segundo a literatura (KNOTHE, 2006), o ponto de fusão da glicerina fica próximo dos 18°C, então era de se esperar uma transição nítida nesta região de temperatura. No entanto, a glicerina, por ser um líquido altamente viscoso quando é resfriada, sofre o processo de *supercongelamento*.

Como já abordado, trata-se de um estado metaestável em que a amostra permanece líquida mesmo em temperatura abaixo do seu ponto de solidificação (QUAGLIANO, 1973). A glicerina é raramente vista no estado cristalizado em virtude de seu pronunciado ponto de congelamento. Por exemplo, para uma mistura de 66,7% de glicerol e 33,3%, a solução congela em -46,5°C. (KNOTHE, 2006).

Para conseguir a sua fusão é necessário, primeiramente, congelá-la e, em seguida aquecê-la até 18°C quando ocorre a sua transição sólido-líquido.

Portanto, como a medida de resfriamento foi realizada até a temperatura de 3°C, a amostra supercongelada apresentava-se apenas líquida e altamente viscosa. Ao iniciar a medida de aquecimento, o que ocorre é apenas a diminuição da viscosidade da glicerina líquida.

Embora neste material não sejam observadas mudanças consideráveis nos valores de constante dielétrica (como vistos nos óleos) é possível observar no gráfico da figura 49 que as curvas de resfriamento e aquecimento apresentam mudanças de inclinação nas mesmas regiões de temperatura, próximas ao ponto de fusão, 18°C. Este resultado pode estar relacionado ao fato da amostra, apesar de não mudar de fase (sólido-líquido), sofrer mudanças significativas de viscosidade e de estrutura molecular nesta região de temperatura.

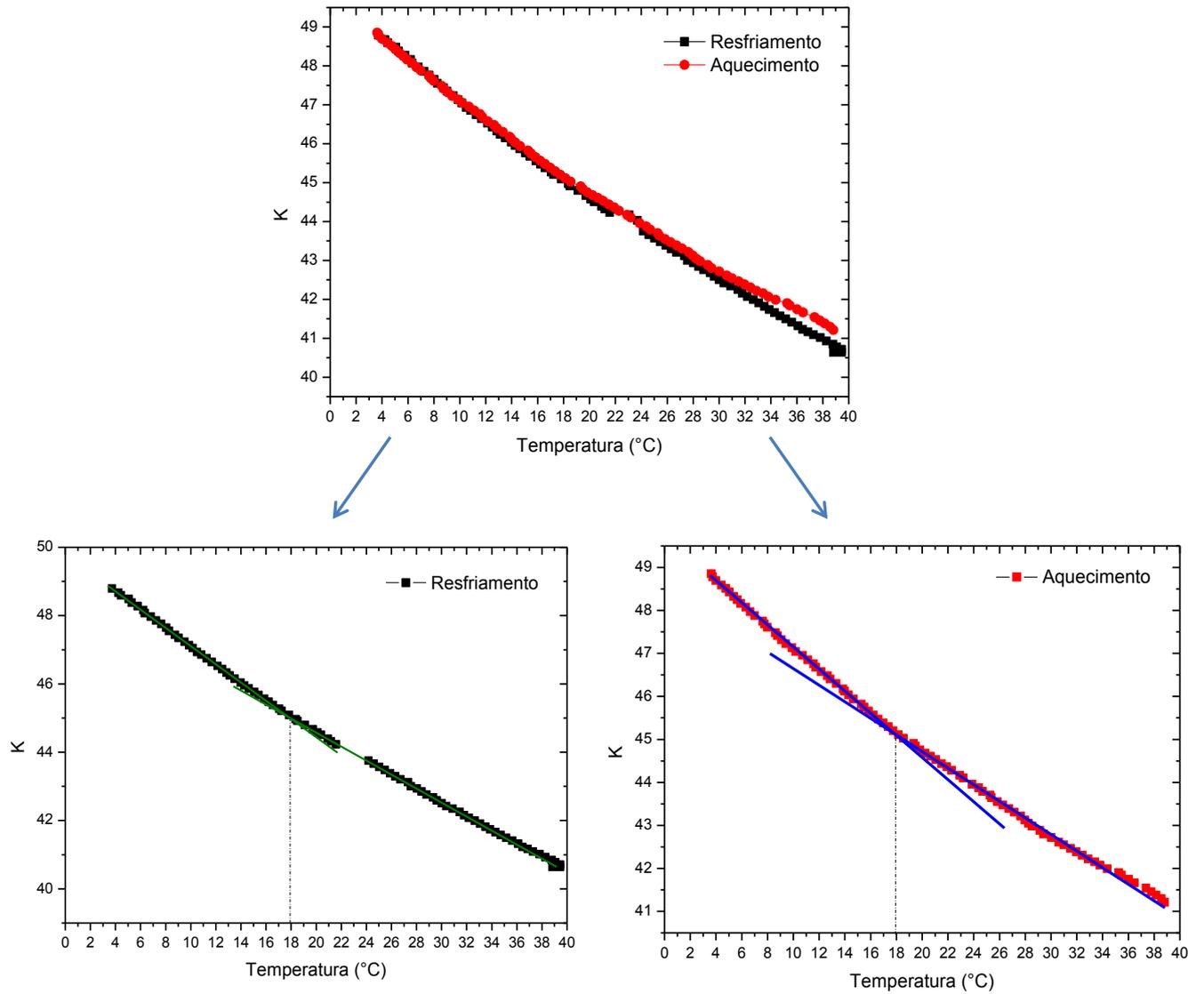


FIGURA 49: Gráficos da constante dielétrica *versus* a temperatura da glicerina nos dois processos de medida: resfriamento e aquecimento (em destaque).

TABELA DOS VALORES MÉDIOS DA CONSTANTE DIELÉTRICA K DAS AMOSTRAS OLEAGINOSAS ANALISADAS NOS ESTADOS FÍSICOS SÓLIDO E LÍQUIDO

A tabela 18 mostra os valores médios das constantes dielétricas das amostras investigadas nos estados sólido e líquido e seus respectivos desvios padrão. Nela observa-se que em todas as amostras (exceto as amostras marcadas) os valores de constante dielétrica no estado líquido são maiores do que no estado sólido, fato claramente justificado pela maior mobilidade presente nos líquidos que facilita a polarização elétrica das moléculas. As amostras marcadas são uma exceção, já que durante as medidas não foi possível atingir as suas temperaturas de transição de fase, que são mais baixas que a temperatura mínima medida neste trabalho (0°C). No entanto, se isso fosse possível, provavelmente o mesmo se observaria: valores de constante dielétrica no estado líquido maiores que os do estado sólido.

TABELA 18: Valores médios e desvios padrão da constante dielétrica das amostras investigadas no estado sólido e líquido.

Amostras	Sólido (0°C)	Líquido (40°C)
Óleo de Coco	$2,41 \pm 0,03$	$3,29 \pm 0,04$
Biodiesel de Coco	*$3,84 \pm 0,04$	$3,45 \pm 0,03$
Óleo de Oliva	* $3,14 \pm 0,03$	$3,02 \pm 0,01$
Biodiesel de Sebo	$3,10 \pm 0,00$	$3,27 \pm 0,02$
Óleo de Palma	$2,79 \pm 0,03$	$3,17 \pm 0,01$
Biodiesel de Palma	$3,13 \pm 0,01$	*($34,0^{\circ}\text{C}$) $3,04 \pm 0,00$
Glicerina	* $47,9 \pm 0,9$	$40,3 \pm 0,9$

* *Essas amostras a 0°C estão predominantemente líquidas, e com alta viscosidade. Seus pontos de solidificação são em torno de: -3°C para o biodiesel de coco (KNOTHE, 2006), -10°C para o Óleo de Oliva (medido neste trabalho) e $-46,5$ para mistura de 66,7% de glicerol em água. (LANE. L B., 1925).*

RESULTADO DO COMPORTAMENTO DA VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Ao final das medidas dielétricas e de transmitância óptica, foram realizadas medidas de viscosidade com a temperatura utilizando as mesmas amostras. O resultado obtido (FIGURA 50) contribui na confirmação de nossas interpretações sobre o efeito da viscosidade nas mudanças estruturais ocorridas nas amostras. Conforme mostra o gráfico, a viscosidade dos óleos é em torno de 15 a 17 vezes maior do que a viscosidade de seus biodieseis, fato que permite aos óleos maior tendência a se supercongelar.

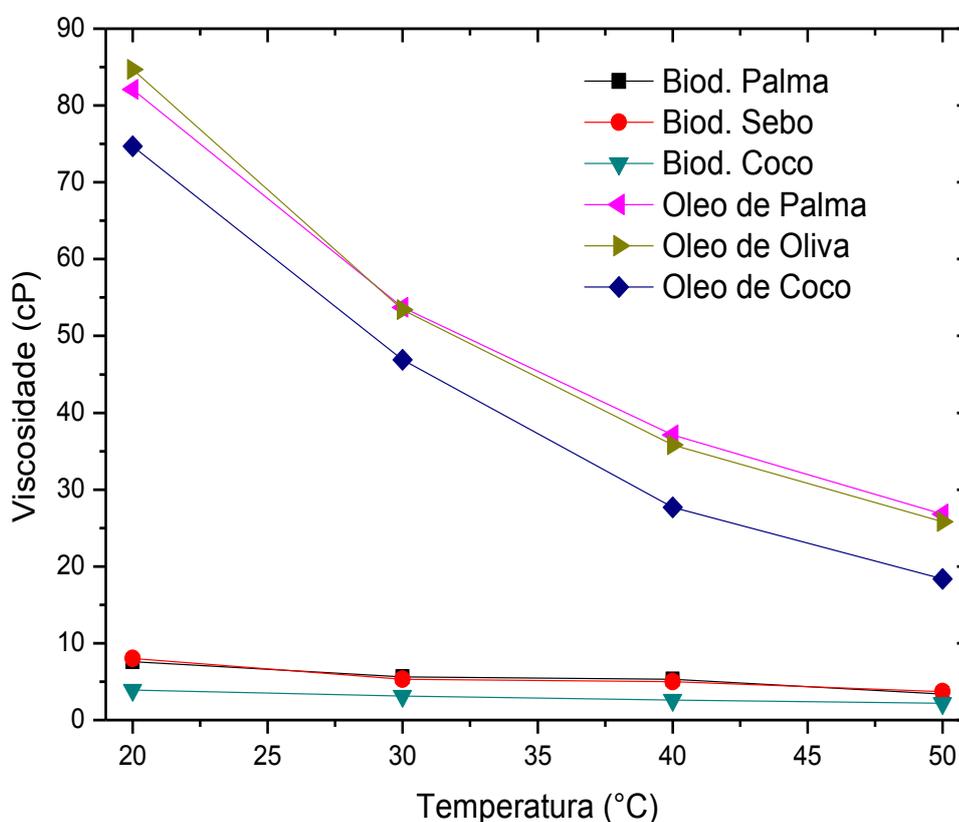


FIGURA 50: Gráficos da Viscosidade cinemática *versus* a temperatura de todas as amostras investigadas.

Esse resultado é bastante compatível com as nossas discussões, em que o fenômeno do supercongelamento, verificado nas medidas dielétricas e de transmitância, ocorreu acentuadamente nos óleos em virtude de sua alta viscosidade. Enquanto nos biodieseis, cujos valores de viscosidade são mais baixos,

tal fenômeno não foi observado, exceto o biocombustível de palma, que embora não tenha viscosidade alta para se supercongelar, ele apresenta em sua composição 50% de ácidos graxos insaturados que podem dificultar e atrasar a sua cristalização.

Outro detalhe observado é que, quanto maior a viscosidade do material, mais intenso pode ser seu supercongelamento. Veja que na tabela 19, os óleos de oliva e de palma apresentam uma defasagem de temperatura (ΔT) maior que a defasagem do óleo de coco, ou seja, um supercongelamento mais intenso. Como já mostrado no gráfico 50, justamente os óleos de oliva e de palma apresentam viscosidade altas e maiores que a do coco. Por outro lado, os biodieseis que apresentam baixa viscosidade em comparação aos óleos, em consequência, apresentam pouco ou praticamente nenhum supercongelamento.

Em geral, observa-se que a viscosidade é uma grandeza física capaz de apontar a ocorrência ou não do fenômeno supercongelamento, e a sua intensidade pode indicar se o fenômeno é mais ou menos intenso. No entanto, determinar qual a viscosidade máxima que um líquido deva ter para não se supercongelar e, além disso, a partir de qual valor de viscosidade caracteriza um supercongelamento mais ou menos marcante é necessário investigar uma sistemática de amostras oleaginosas (biodieseis e óleos) a fim de adquirir um amplo banco de dados que ajudem a determinar esses valores.

TABELA 19: Defasagens de temperatura (ΔT) dos resultados de constante dielétrica e de transmitância óptica das amostras investigadas.

Amostras	Defasagem (ΔT)
Óleo de Coco	9°C
Biodiesel de Coco	0°C
Óleo de Oliva	18°C
Biodiesel de Sebo	0°C
Óleo de Palma	17°C
Biodiesel de Palma	3 a 5°C

CAPÍTULO 5 :- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho projetou-se e construiu-se um aparato experimental de medida de constante dielétrica com metodologia envolvendo variação de temperatura, dedicada a amostras líquidas (óleos) e pastosas (gorduras).

O projeto inicial foi bastante estudado e os protótipos (de célula capacitiva) construídos se desenvolveram a partir de várias verificações de avaliação. Medidas a temperatura ambiente utilizando amostras de referência foram realizadas diversas vezes com a finalidade de se avaliar a compatibilidade dos resultados experimentais de constante dielétrica com os conhecidos na literatura. Também foi desenvolvido e utilizado um aparato que permitiu obter a transmissão óptica das amostras como função da temperatura.

Verificado o bom desempenho dos aparatos experimentais em medidas a temperatura ambiente, iniciaram-se os estudos com variação de temperatura utilizando amostras oleaginosas cujas composições e temperaturas de transição de fase eram, também, já conhecidas. Neste trabalho foram apresentados resultados de medidas de constante dielétrica e de transmitância óptica para os óleos de coco, de oliva e de palma e para os biodieseis de coco, de sebo e de palma. Resultados preliminares com glicerina também foram apresentados.

Os resultados obtidos revelaram variações significativas das constantes dielétricas das amostras em torno das temperaturas correspondentes aos pontos de mudanças estruturais: ponto de fusão (transição de fase), ponto de névoa e ponto de fluidez.

Processos de resfriamento e de aquecimento (40°C a 0°C) foram ciclicamente repetidos com a mesma porção da amostra e demonstraram a boa reprodutibilidade dos experimentos, assim como, mostraram a reversibilidade das propriedades das amostras dentro daquela região de temperatura.

Na interpretação dos resultados foi possível correlacionar as variações das propriedades físicas com as mudanças estruturais nas amostras devidas à variação da temperatura. Em especial, no caso dos óleos, pelo fato de serem mais viscosos, e no caso do biodiesel de palma, por ser 50% composto por ácidos graxos insaturados foi possível observar o efeito do supercongelamento, no qual a amostra permanece líquida em temperatura abaixo da de fusão, justificando, nesses casos, a

histerese térmica observada para a constante dielétrica.

Os resultados de transmissão óptica foram valiosos na medida em que confirmaram temperaturas de transição e a ocorrência ou não do efeito de supercongelamento. Vale ressaltar que nos experimentos de transmissão óptica foi possível ir a temperaturas bem mais baixas do que naqueles da constante dielétrica, permitindo elucidar algumas dúvidas de interpretação.

Finalmente, foi possível apresentar valores antes desconhecidos das constantes dielétricas das amostras, destacadamente nos seus estados líquido e sólido.

A partir destes resultados verifica-se a viabilidade da técnica em estudos aplicados em óleos e gorduras de interesse tecnológico, já que a mesma revela valiosas informações e mudanças microscópicas que ocorrem com a temperatura. As informações obtidas, como: temperatura de transição de fase, pontos de névoa e de fluidez, valor máximo e mínimo de constante dielétrica, histerese dielétrica e supercongelamento e a irreversibilidade do comportamento dielétrico com a temperatura podem ser fundamentais para a determinação de importantes propriedades de diversos óleos, além do conhecimento de suas viabilidades em determinadas aplicações.

Como perspectivas futuras pretende-se finalizar um artigo, atualmente em andamento, e iniciar medidas complementares para a elaboração de outro sobre o comportamento dielétrico da glicerina com a temperatura. Os resultados da glicerina obtidos durante o mestrado e no início do doutorado estão sendo estudados recentemente, havendo grande expectativa na geração de um artigo, já que foram feitos levantamentos na literatura que puderam interpretar satisfatoriamente os resultados experimentais, além de tratar-se de um material de grande interesse tecnológico na atualidade.

O estudo sistemático de diferentes biodieseis e de seus óleos precursores nos permitirá uma vasta interpretação a respeito da relação entre propriedades dielétricas da amostra e as mudanças estruturais e moleculares ocorridas nela. Além disso, com essas amostras há o interesse, também, de realizar estudos da sua estabilidade temporal em temperatura fixa.

Outra iniciativa é a realização de medidas dielétricas com variação de temperatura de misturas binárias (misturas de biodiesel em diesel). No mestrado, as medidas a temperatura ambiente com biodiesel de canola e de babaçu, misturados

em diesel de petróleo para diferentes concentrações (5%,10%,15%, 20%, 30%, 40%,50%, 60% e 80%), mostraram interessantes resultados, já que foi possível verificar diferenças nos valores de constante dielétrica quanto à composição e ao particular óleo precursor da produção do biodiesel. Pretende-se, portanto, investigar mudanças estruturais, como PN e PF, de diferentes biocombustíveis misturados em diferentes concentrações de diesel.

Por fim, a respeito das montagens experimentais pretende-se - a implementação de um fluxômetro para maior controle do fluxo do etileno glicol que resfria/aquece a célula capacitiva e - a automatização da variação de temperatura da montagem de transmissão óptica para a maior praticidade na realização das medidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

© **AGILENT TECHNOLOGIES**, Published in USA, August 15, 2013 5989-2589EN111, 2009. 82: 585 (2005).

AGROPALMA; Grupo Agropalma, comercial@agropalma.com.br. Acesso em 11-2013, São Paulo.

ALBA, J. Elaboración del aceite de oliva virgin; In: El cultivo del olivo; 6.ed. Córdoba: Ed. Mundi-prensa, p. 657-697.(2008)

ALBUQUERQUE, M.L.S.; I.Guedes, P. Alcantara Jr., S.G.C. Moreira, Vibr. Spectr. 33, pp.127 – 131 (2003).

ALI Y.; **HANNA M.A.**; Alternative Diesel Fuels From Vegetable Oils; Bioresource Technology p.153-163 (1994) Elsevier Science (1995).

ALLINGER, N. L. **CAVA M. P.** **JONGHI**, D. C. **JOHNSON**, C. R. **LEBEL**, N. A. **STEVENS**, C. L. Química Orgânica. 2ª ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, cap.36 (1979).

ALVAREZ, V.A, **TERENZI**, A; **KENNY**, J.M. **MELT**; Theological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. Polimer Engineering and science, v. 44, n. 10, p. 1907 – 1914 (2004).

ANDRADE A. M.; **PASSOS P.R.A.**; **MARQUES C. G.L.**; Pyrolysis Of Coconut Residues (*Cocos nucifera* L.) and Analysis of Charcoal ; R. Árvore, Viçosa-MG, v.28, n.5,p.707-714,(2004).

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis.

AOAC- IUPAC Method.; Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 14th ed., S. Williams (Ed.) p. 513 (1984)

=====

ARRUDA. P. V., RITA DE CÁSSIA L. B. R. A. GRAÇAS DE ALMEIDA; Glicerol: Um subproduto com grande capacidade industrial metabólica http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed_anteriores/26/art04.pdf. Acesso em de outubro de 2013.

AYERZA, R.; SIBBETT, G. S.; Thermal adaptability of olive (*Olea europaea L.*) to the Arid Chaco of Argentina: Agriculture Ecosystems & Environment; (Arizona), n.84, p. 277-285, Biodiesel: An Overview. Journal Brazilian Chemists Society, v. 16(6B), p.125. , (2001)

BARRANCO, D.; FERNANDEZ-ESCOBAR, R.; RALLO, L.; El cultivo del olivo. 5.ed. Córdoba: Mundi-prensa, 800 p.(2004)

BARRERA, A.; D.; BLOCK, J.M.; Acidos grasos trans en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales, Grasas y Aceites, (1993).

BASIRON, Y.; DARUS, A. The oil palm industry - from pollution to zero waste. The Planter, v.72, n 840, p.141-165 (1996).

BHALE P. V.; DESHPANDE N. V.; THOMBE S.B.; Improving The Low Temperature Properties of Biodiesel Fuel; Renewable Energy (34) p. 794 – 800 (2009)

BLEKAS, G.; TSIMIDOU, M.; BOSKOU, D.; Contribution of α -tocopherol to olive oil Stability. **Food Chemistry**, Grecia, n. 52, p.289-294 (1995).

BOUAID, A.; DIAS, Y.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; Estudos com sebo bovino. Disponível em: <http://www.campestre.com.br>. Acessado 10/2012.

CAMPESTRE - CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Acessado 01/2013.

CETINKAYA, M.; Ulusoy, Y.; Tekin, Y.; Karaosmanoglu, F.; Energy Convers. Manage, 46, 127901291. (2005).

=====

CHRISTIE, W.W. Gas Chromatography and Lipids: A Pratical Guide. Dundee: consumo em motor a diesel. Dissertação de mestrado. Porto Alegre (2008).

CORSINI, Mara; JORGE, Neusa; MIGUEL, Ana Maria; VICENTE, Eduardo. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura . Química Nova, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 956-961, (2008).

COSTA NETO, Pedro; ROSSI, Luciano; ZAGONEL, Giuliano; RAMOS, Luiz. The utilization of used frying oil for the production of biodiesel. Química Nova, v. 23 (2008).

COSTA, A. E., Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos. Tese de Doutorado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e de Alimentos) UFSC; (2010).

CUNHA, M. E. Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de

DE SOUZA, F.F. ; Dielectric Properties of Oleic Acid in Liquid Phase ; Source: Journal of Bionanoscience, Volume 3, Number 2, , pp. 139-142(4). Publisher: American Scientific Publishers. (2009)

DI GIOVACCHINO, L. Recolección de las aceitunas y extracción del aceite de oliva. In: Química y tecnología del aceite de oliva: 1.ed. Madrid: Ed. Mundi-prensa,. p. 25-66 (1998)

DI GIOVACCHINO. L.; CONSTANTINI, N.; FERRANTE, M. L.; SERRAIOCCO, A. Influence of malaxation time of olive paste on oil extraction yields and chemical and organoleptic characteristics of virgin olive oil obtained by a centrifugal decanter at water saving. Grasas y aceites, (Città S. Angelo) n.2, v. 53, p.179-186, (2002).

DINIZ, G. Glicerina bruta obtida na produção de biodiesel pode ter muitas aplicações. Entrevista a Luiz Pereira Ramos (CEPESQ – UFPR). Ciência hoje Online, 19 out. (2005).

=====

EMBRAPA; Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internaciona - Panorama 2010 , ISSN 1678-1953 , (2011).

EMBRAPA; Sistemas de produção; Cultivo de Oliveira (*Olea Europaea* L.) ISSN 1806-9207; Pelotas, RS (2009).

FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. da S., SCABIO, A". Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v.28, (2005).

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. de. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n.1, p.106-110 (2008).

FERREIRA, J.M.S.; WARWICK, D.R.N.; SIQUEIRA.; L.A. A cultura do coqueiro no Brasil. 2. ed. Brasília: EMBRAPA-SPI,. 292 p. (1998)

FLUKE MANUAL *Programmable Automatic RCL METER PM 6304* ; Users Manual, , Rev. 2, 02/99. (1995)

FONSECA H; GUTIERRE L.E.; Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais; Anais Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ. São Paulo, 1974;

FONTENELE; R. E. S.; Cultura do Coco no Brasil: Caracterização do Mercado Atual e Perspectivas Futuras. Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural,. p. 1-20. (2005) *Food Chemistry*, Barcelona, v. 78, p. 207-211, (2002).

FOOD CHEMISTRY,; Gorduras; *Química Nova*, v.29, n.4, p.755-760, (2006).

FREEDMAN, B., R.O. Butterfield, e Pryde, E. ;Transesterification Kinetics of soybean oi. *Ibid.*,63:1375-1380,(1986).

=====

FUKUDA, H., KONDO A.; NODA H.; Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils; Journal of Bioscience and Bioengineering; Vol. 92, N.º5, p. 405 – 416 (2001).

GIMENO, E.; CASTELLOTE, A. I.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M.; TORRE, M. C.; LÓPEZ-SABATER, M. C.; The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, α -tocopherol, and β - carotene) in virgin olive oil.

GRIFFITTS, D.J.; Eletrodinâmica; Traduzido, Revisado por Antônio Manoel Mansanares; ISBN 978-85-7605-886-1; 3. Ed – São Paulo: Pearson Addison Wesley, (2011).

HIRATA, M.H. & HIRATA, R.D.C. Transporte de Ácidos Graxos no Plasma. In: CURI,R.; POMPÉIA, C.; MIYASAKA, C.K.; PROCOPIO, J. Entendendo a gordura: os ácidos graxos. 1ª Ed., São Paulo: Ed. Manole, p.63.(2002)

YOUNG H. D.; FREEDMAN R.A.; Eletromagnetismo- São Paulo. Ed. Addition Wesley, (2004) ISBN: 85 -88639-04-1

INMOK L.; JOHNSON A.; EARL G. HAMMOND ; Reducing the Crystalization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate. JAOCS, Vol. 73, 631 – 636. (1996)

IONASHIRO, M., et al. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA, Ecl. Quím, São Paulo, 27, p. 111-119, (2002).

IOOC; International Olive Oil Council. Olive oil. Disponível em: <http://www.internationaloliveoil.gov>. Acesso em: 11 setembro 2013.

JACKSON, J. D. *Eletrodinâmica Clássica*, 2ª edição, Guanabara, Rio de Janeiro, (1983).

KIM, H., KANG, B., KIM, M., PARK, Y.M., KIM, D., LEE, J., LEE, K., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. Catalysis Today. v 93–95 p. 315–320, (2004).

=====

KLEINOVÁ, A. PALIGOVÁ J.; VRBOVÁ M., MIKULEC J., CVENGROS J.; Cold Flow Properties of Fatty Esters. Institution of Chemical Engineers; Vol 85 (B5) p. 390-395.(2007)

KNOTHE G.; Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technology; vol-86: p.105.(2005)

KNOTHE G.; GERPEN J.V.; KRAHL, J.; The Biodiesel Handbook; São Paulo, Ed. Edgar Blücher; ISBN 978-85-212-0405-3. ; (2006)

LANE. L B.; Ind. Eng. Chem.. 17.924 (1925).

LIST, G.R.; T.L. Mounts, Partially Hydrogenated-Winterized Soybean Oil, in Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, edited by D.R. Erickson, E.H.Pryde, O.L. Brekke, T.L. Mounts, and R.A. Falb; American Oil Chemistry's Society, pp. 193-214. (1980)

MAHAJAN, S.; KONAR, S.K.; BOOCOCK, D.G.B.; JAOCS., Vol-83, p. 567-570. (2006)

MANCINI F.; J. SANIBAL; Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura . Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 24, n. 1, p. 27-31,(2004).

ALBUQUERQUENARES A.M., E.C. da SILVA ; An Application of the Front Photopyroelectric Technique For Measuring The Thermal Effusivity of Some Foods” Instr. Science & Technology .; Vol. 30, Issue 2, (2002) .Manual del aceite de oliva: Madrid: ed. Mundi-Prensa,. p.89-108.(2003)

MARTINS; R.; NACHILUK, K; BUENO, C.R.F. The Beef Tallow as a Feedstock in biodiesel Production in Brazi; Revista de Economia e Sociologia Rural, Brasília, v. 43, n.3, p. 385-420, (2005).

=====

MASUCHI, M.H.; **CELEGHINNI**.; **R.M.S.**; **GONÇALVES**, L.A.G.; **GRIMALDI**, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comercial. *Revista Química Nova*. V.31, n.5, p.1053-1057,(2008).

MATAIX, J. Lipiodos alimentarios. *In*: **MATAIX**, J.; **GIL**, A. Libro blanco de los Omega-3. Instituto Omega-3: Madrid, p. 14-32, (2002).

MITTELBACH M, **REMSCHMIDT** C. Biodiesel; The Comprehensive Handbook.Graz, Autria: Martin Mittelbach; (2004).

MORAES; M. S. A. “Biodiesel de Sebo: Avaliação de Propriedades e Testes de Consumo em Motor A Diesel; Dissertação de Mestrado;; UFRGS; Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, (2008)

MORAIS, A.V., “Caracterização dos Óleos de Andiroba, Copaiba, Babaçu e Buriti através das suas Propriedades Dielétricas e Óticas”, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, (1996).

MORETTO, E.; **FETT**, R. “Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais”. São Paulo: Ed. Varela, 150p.(1998)

MORETTO, E.; **FETT**, R.; “Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e análises). Florianópolis: Editora da UFSC, (1986).

MORITA, T. ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes.

MORRISON, R. **BOYD**, R. **Química Orgânica**. Trad. M. Alves da Silva. 6a Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal, 1978. cap.28. n.4, (2000).

NETO, N S.; **SANTOS**, J. R. M.; **MARTINS**, J. S.FREIRE, M. S.;**SANTOS**, J.O. Caracterização Química e Fiso-Química do Óleo de Coco Extra Virgem; 5º Encontro Norde-Nordeste de Química; (2013).

=====

NEUMUNZ, G.M., Old and New Winterizing, *Ibid.* 55:397A-398A (1978)

NORTON, I.T., D.LEE-TUFFNELL, S. ALBERT AND S.M.BOCIEK, *JAOSC*, vol. 62, 8, pp.1237-1244,(1986).

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPPTO, M.H.; *Fundamentos da Ciência e Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Ed. Manole, of Analysis of the Association of Official Analytic I Chemists, Arlington, VA, p. 513. (2006).

PARENTE, E. J. S., *Biodiesel – Uma Aventura Tecnológica*, Fortaleza, (2003).

PARK, K. J; LEITE, J. T. C. *Reologia*. [ftp://ftp.agr.unicamp.br/pub/disciplinas/fa 20/](ftp://ftp.agr.unicamp.br/pub/disciplinas/fa_20/). Reologia. UNICAMP. Acesso em agosto de 2010.

PEIXOTO, A. R. “ Plantas oleaginosas arbóreas: Oliveira”; São Paulo, Nobel, 282p.

PEREIRA, A. F.da Costa ; *Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis”* . 2007. 75f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, (2007).

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. *Por dentro do Biodiesel*. Fascículo 8. Disponível em www.revistabiodiesel.com.br . Acessado em 05/2012.

POUSA, G. A. P. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z., *History and policy of biodiesel in Brazil; Energy Policy*, 2007.; *Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em Frituras*. *Química Nova*, v. 23(4), p. 531-537, 2000. Produced from Animal Fats. *Journal of the American Oil Chemists Society*

QUAGLIANO, J.V.; *Chemistry*, Copyright by Prentice- Hall Inc, (1973).

QUIJADA, GARRIDO I, IGLESIAS-GONZALEZ V, MAZON-ARECHEDERRA J M, BARRALES-RIENDA J M. The role played by the interactions of small molecules with

chitosan and their transition temperatures. Glass-forming liquids: 1,2,3-Propanetriol (glycerol). Carbohydrate Polymers, v. 68, no.1, p. 173-86, (2006).

RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C.; Use of vegetable oils as I.C. Engine & Fuels, v. 29, p.727-742, (2004).

RAPOPORT, H.; “ F. Botánica Y Morfología”; In: BARRANCO, Fernández-Escobar y Rallo. El cultivo del olivo. Córdoba: Ediciones Mundi-prensa,. p. 38-62. (2004)

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B.; Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. *Revista Analytica*, n.27, p.60-67, (2007).

REVISTA BIODIESEL: Sebo bovino: destaque entre as matérias-primas. Acesso em agosto de 2013.

ROBERT O.D; Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel, Progress in Energy and Combustion Science; 35 481 – 489. (2009)

ROSA, M.F.; Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde. Fortaleza: EMBRAPA, 2001.

ROSSEL J.B.;B. KING and M.J. DOWNES; Composition of oil – palm Kernal and coconut oil J.Am. Oil Chem. Soc. 62(2) 221-230; (1985);

S.G.C. MOREIRA, M.L.S. Albuquerque, A.M. Mansanares and E.C. da Silva, Simultaneous measurement of electrical and thermal properties: Application to margarine, Journal. Physics. IV 125, p.849-852, (2005)

SABA, A.; MAZZINI, F.; RAFFAELLI, A.; MATTEI, A.; SALVADORI, P. Identification of fatty acid methyl ester at trace level in thermal stressed olive oils by GC coupled to acetonitrile CI-MS and CI-MS/MSI. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.53, n.12, p.4867-4872, (2005).

SAFAR, M; D. BERTRAND, P.ROBERT, M.F. DEVAUX AND C. GENOT, Characterization of Edible oils, Butters and Margarines by Fourier Transform Infrared

=====

Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance, JAOCS, vol. 71, 4 pp. 371-377,(1994)

SANTOS, M. S. Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados a base de PET pós consumo e cargas de coco. 2002. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Universidade Federal do Rio de Janeiro,(2002).

SANTOS, M.A.S.; D'ÁVILA, J.L. O comportamento do Mercado do Óleo de Palma no Brasil e na Amazônia. Estudos Setoriais 11, Belém – Pará, (1998).

SCHIMIDT, W; Materiais elétricos isolantes e magnéticos; vol: 2; São Paulo, Ed. Edgar Blücher LTDA; (1979).

SCHWAB, A.W.; M.O. BAGBY, E B. FREEMAN; Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils, Fuel 66:1372-1378; 1987.select_action=&co_obra=105295>. Acesso em: 27 mar. 2010.

sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja. Porto Alegre, (2008). Disponível em:<http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=114401>. Acesso em: outubro de 2012.

SIQUEIRA, L. A.; ARAGÃO, W. M.; TUPINAMBÁ, E. A.; A introdução do coqueiro no Brasil: importância histórica e agrônômica. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, p. 24; (2002)

SUDRAM K. Palm oil: Chemistry and Nutrition Updates. Malaysian Palm Oil . Board (MPOB), P.O. Box 10620, 50720.

TAREEV B.; TROITSKY A., B.; Physics of Dielectric Materials. English Translation, First published 1975, Revised from the 1973 Russian edition.

USBERCO, João; SALVADOR, Edgard. Química 3: Química Orgânica. 8ª Ed. São Paulo: Saraiva, (2005).

=====

VOLLHARDT,. K.P.C. ; SCHORE, N.E.; Química orgânica: estrutura e função; Ed.Porto Alegre: Bookman, (2004).

WYATT, V. T.; HESS, M. A.; DUNN, R. O.; FOGLIA, T. A.; HAAS, M. J.; e MARMER, W. N., Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82: 585, (2005).

ZHENG, D.; HANNA, M. A. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. *Journal Series Number 11010*. University of Nebraska Agricultural Research Division.(2002)

ANEXO

Trabalho submetido ao 17th International Conference on Photoacoustic and
Photothermal Phenomena.

October 20-24, 2013 Suzhou, China

**17th International Conference
on Photoacoustic and Photothermal Phenomena**
OCTOBER 20-24, 2013 Suzhou, China



**INVESTIGATION OF BIODIESEL
THROUGH PHOTOPYROELECTRIC AND
DIELECTRIC CONSTANT MEASUREMENTS
AS A FUNCTION OF TEMPERATURE:
FREEZING/MELTING INTERVAL**

E. B. Zanelato, F. A. L. Machado, A. B. Rangel, A. O.
Guimarães, H. Vargas, E. C. da Silva, A. M. Mansanares

Northern Fluminense State University – UENF
Campos dos Goytacazes – Rio de Janeiro – Brazil

**INVESTIGATION OF BIODIESEL THROUGH
PHOTOPYROELECTRIC AND DIELECTRIC CONSTANT
MEASUREMENTS AS A FUNCTION OF TEMPERATURE:
FREEZING/MELTING INTERVAL**

E. B. Zanelato¹, F. A. L. Machado¹, A. B. Rangel¹, A. O. Guimarães¹, H. Vargas¹, E. C. da Silva¹, A. M. Mansanares².

¹ Laboratório de Ciências Físicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF, 28013-602, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

² Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Cx. P. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

³ Email: erick@uenf.br

Abstract

Biodiesel is a promising option for alternative fuels since it derives from natural and renewable materials, it is biodegradable and less polluting than fossil fuels. A gradual replacement of diesel by biodiesel has been adopted by many countries, making necessary the investigation of the physical properties of biodiesel and of its mixture in diesel. Photothermal techniques, specifically photopyroelectric technique (PPE), have proved to be suitable in the characterization of biodiesel and of its precursor oils, as well as of the biodiesel/diesel mixtures. In this paper we investigate thermal and electrical properties of animal fat-based biodiesel as a function of temperature, aiming to characterize the freezing/melting interval and the changes in the physical properties from the solid to the liquid phase. The samples were prepared using the transesterification method, by the ethylic route. Optical transmittance experiments were carried out in order to confirm the phase transition interval.

Solid and liquid phases present distinct thermal diffusivities and conductivities, as well as dielectric constants. The PPE signal amplitude is governed by the changes in the thermal diffusivity/conductivity. As a consequence, the amplitude of the signal becomes like a step function, which is smoothed and sometimes delayed by the nucleation processes during cooling. Similar behavior is found in the dielectric constant data, which is higher in the liquid phase since the molecules have a higher degree of freedom. Both methods (PPE/dielectric constant) proved to be useful in the characterization of the freezing/melting interval, as well as to establish the distinction in the physical properties of solid and liquid phases. Methodology allowed a discussion of the cloud point (CP) and the pour point (PP) of the samples in the temperature variation interval.

Keywords: Animal Fat-Based Biodiesel; Photopyroelectric Technique; Thermal Diffusivity, Dielectric Constant.

1 Introduction

Fuels derived from renewable energy source have been investigated, as there is a global concern about the environmental consequences that result from burning fossil fuels. Biodiesel has been a promising alternative to petroleum diesel, it is a fatty acid derived from lipids of natural formation and is produced from reaction of triacylglycerol's with an alcohol (methanol or ethanol) in the presence of a catalyst. The reaction has glycerin as a byproduct, which is used in other industrial areas. The most common chemical reaction used to produce biodiesel is transesterification [1].

These materials are highly susceptible to structural changes under temperature variation and their applicability and performance depend heavily on properties such as thermal diffusivity (α), dielectric constant (K), cloud (CP) and pour (PP) points. In the study of biofuels the cold flow properties, CP and PP for example, are used to evaluate their performance at low temperatures. According to Knothe et. al. [1], CP is the temperature at which the onset of crystallization is observed visually as a cloudiness in the fuel. Thereby, the formation of clusters in the sample takes place. As the temperature decreases, the sample reaches the PP, defined as the lowest temperature at which the fuel can still be poured from a vessel. At this temperature sample changes and is formed, predominantly, by crystallites, characterizing a liquid-solid phase transition. Then, the CP and also the PP are important properties to be determined for the biodiesel candidate material being investigated, because they are closely related to the kinematic viscosity, which at high values can leads to operational problems as undesirable solid deposits on various engine parts. These cold flow properties are specially significant for rigorous winter countries.

In this work photopyroelectric methodology was used to determine the thermal diffusivity of animal fat-based biodiesel as a function of temperature. Photothermal techniques have been applied in the studies of pasty and liquid materials, especially thermal lensing - TL and photoacoustic configurations [2-11]. Most of the applications involve only room temperature, and in the detection of a transition where sample goes from a transparency to an opaque optical feature is not possible to apply the TL technique. Among the photothermal techniques the photopyroelectric one is more appropriate to determine thermal properties of fluids and pasty materials [12-15]. It is easier to deal with temperature dependent experiments and no matter the optical status of the sample. In this technique temperature oscillations are measured by the pyroelectric transducer, which is a polymeric or a ceramic material in contact with the sample. Its temperature variation induces changes in the dielectric

polarization charge over the sensor electrodes, which is detected by the lock-in analyzer. The photopyroelectric technique allows several configurations [12-14] and the backing cell configuration (BPPE) was used in this work. In this configuration incident light is absorbed at sample's surface and the thermal wave reaches the sensor in contact with the rear sample's surface, ensuring signal generation by the thermal wave intensity that reaches the sensor.

In addition to the photothermal signal detection measurements of the dielectric constant (K) of animal fat-based biodiesel versus temperature were performed. This property is also closely related to molecular structures of the materials [14-18] and was useful to corroborate the interpretation of our results. For the determination of this property an experiment using a cylindrical capacitor surrounded by a controlled heating/cooling fluid (ethylene glycol) was performed.

Furthermore, temperature dependent optical transmittance measurements were performed in order to confirm the liquid-solid transition temperature interval for our sample.

Finally, through the temperature behavior of thermal diffusivity and dielectric constant of the animal fat-based biodiesel, it was possible to evaluate the CP and PP points and the liquid-solid transition of the sample as well, considering both the heating and the cooling experimental data.

2 Experimental Apparatus and Procedures

2.1 Photopyroelectric Technique

In the one-dimensional heat propagation approximation, the photopyroelectric (PPE) response generated by periodic excitation of frequency f is given by [18]:

$$S(f, t) = V_0(f) \Gamma(f) e^{i2\pi f t}, \quad (1)$$

where $V_0(f)$ is an instrumental constant, and represents the global frequency response of the used electric circuitry. It converts the oscillating temperature into the ac voltage or current signal which is synchronously detected by the lock-in analyzer. $\Gamma(f)$ contains all thermo-optical properties of the sample, and other parameters of the cell as well.

For BPPE configuration the one-dimensional heat diffusion is considered in a four-layer system, constituted by air (g), sample (s), pyroelectric sensor (p) and backing (b). A thin aluminum foil is used in the gas-sample interface, in order to guarantee the superficial absorption of the incident radiation. Besides the opaque sample assumption it is considered that the thermal waves are completely attenuated both on the sample and on the sensor

(thermally thick regime). These conditions allow writing amplitude and phase of $\Gamma(f)$, respectively, as [19]:

$$|\Gamma(f)| = \frac{2(b_{gp} + 1)}{(b_{gs} + 1)(b_{sp} + 1)} e^{-\frac{L_s}{\mu_s}}, \quad (2a)$$

$$\varphi(f) = -\frac{L_s}{\mu_s}, \quad (2b)$$

where $\mu_s = \sqrt{\alpha_s / \pi f}$ is the sample thermal diffusion length, which depends on its thermal diffusivity, α_s , and the modulation frequency f . The term $b_{ij} = e_i / e_j$, is the ratio of the thermal effusivities of the adjacent media and L_s is the thickness of the sample. Equation 2 shows that both $\ln|\Gamma(f, L_s)|$ and $\varphi(f, L_s)$ present linear dependence with the sample thickness with the same slope, S , equal to the reciprocal of the thermal diffusion length. The thermal diffusivity is obtained from the amplitude and phase of the signal of the PPE signal, by performing thickness scan and fixing the modulation frequency. The thermal diffusivity is determined by:

$$\alpha_s = \frac{\pi f}{S^2}. \quad (3)$$

2.2 Dielectric Constant

The capacitance C of a capacitor can be written as in the equation 4:

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (4)$$

where V is the applied electrical potential and Q the electrical charge accumulated by the device. For a cylindrical capacitor we obtain equation 5, which is the expression of capacitance in terms of the respective geometrical and dimensional parameters.

$$C = 2\pi\epsilon_0 \frac{l}{\ln \frac{r_b}{r_a}} \quad (5)$$

where ϵ_0 is the electric permittivity of vacuum (or air), l the height of the capacitor and, r_a and r_b , the outer and inner radius, respectively.

The ratio between the capacitances of the system filled with dielectric material (sample) and the empty capacitor (air) can be written as equation. 6:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}, \quad (6)$$

where the ratio $\varepsilon/\varepsilon_o$, is the dielectric constant (K) of the dielectric material (sample).

2.3 Experimental Procedures

Samples studied in this work were prepared under an ethylic transesterification chemical process.

BPPE experiments were carried out obtaining the signal in the temperature interval 3°C to 38°C. The temperature scan was performed in steps of 0.5°C by means of a temperature controller (LFI-3751 Wavelength Electronics) connected to a Peltier element. The modulation frequency and the sample thickness were kept constant at 3 Hz and 300 μm , respectively. According to the PPE theory [12] such experimental conditions guarantee the thermally thick regime for the sample and the sensor. In this case, the thermal diffusion length (μ) of the thermal wave is smaller ($\mu \ll l$) than the thickness of the sample (l_s) and the sensor (l_p). The used sensor was a ceramic PZT (lead-titanium-zirconate) 305 μm thick.

Furthermore, the thermal diffusivity was obtained for different temperatures by scanning the sample thickness from 500 μm to 200 μm , in steps of 20 μm , maintaining the modulation frequency at 3 Hz. In all thermal measurements the radiation source was a 120 mW Argon laser (514 nm) chopped by an acoustic-optical modulator, and the PPE signal was detected by a lock-in SR830 analyzer using the current mode of detection. Moreover, a micrometer coupled to a cell was applied to scan the thickness of the sample. The experimental setup for thermal measurements is shown in figure 1.

To perform measurements of temperature dependent dielectric constant the experimental setup consisted of a RCL metter, a temperature controller and a cylindrical capacitor with height $l = 2.5$ cm, and inner and outer radius, $r_i = 0.535$ cm, $r_o = 0,500$ cm, respectively. Ethylene glycol was applied for the system heating /cooling process. The electronic system is powered by an alternating signal sent by the RCL metter which as feedback detects two components for both the voltage and the electrical current. From these four components the electronic system determines the capacitance of the dielectric sample. Temperature was varied from 40°C to 0°C in 0.5°C/2min steps. The dielectric constant for each temperature was determined from the ratio of the capacitances through equation 6.

For the temperature dependent optical transmittance measurements the sample was placed in a quartz cuvette in direct contact with a Peltier element in which a heat sink is attached. A radiation source of a 25 mW He-Ne laser (632 nm) incides in the sample which in

the opposite side a power meter is positioned. The temperature scan of the sample was performed by means of a temperature controller (LFI-3751 Wavelength Electronics), connected to the Peltier element and a thermistor. Temperature was varied from 0°C to 40°C, in steps of 0.5°C/2min. The light power value considered was the mean value in a 2 min interval, for each temperature.

3 Results

Figure 2a shows the evolution of the photopyroelectric signal (PPE) as a function of temperature. The PPE signal is quite stable until CP and PP temperatures of the sample, 15°C and 12°C, respectively, corresponding to the cloud point and pour point of the animal fat-based biodiesel [1]. Below PP sample performs a liquid to solid transition what can be verified both in the cooling and in the heating of the sample. The difference of the PPE signal for both temperature variations process in the range (15-38)°C is probably due to the time one waits sample equilibrium. The behavior of the thermal diffusivity (α) for four different temperatures are shown in figure 2b. The values for solid (3°C) and for liquid (38°C) phases differ around 30%. It should be noted that at 3°C the sample is not yet a compact regular solid, but instead is more as a pasty material. The value of α was determined by equation 3 where the slope, S , is the mean value from three experiments within a thickness sample scan. The transition is broad due to the different molecular arrangements which occur in the liquid-solid transition temperature interval. Hence, values of α did not show a sharp variation around the transition point, as expected in the cases of narrow transitions as in liquid crystals and in ferromagnetic materials, for instance [20].

Figure 2c shows the results of optical transmittance of the samples. The power transmitted by the sample remains constant from high temperatures until the CP. In this range the sample is transparent and the light beam passes through it without significant variations. However, from 15°C (CP) to 12°C (PP), the transmitted power has a sharp variation, due to liquid-solid transition of animal fat-based biodiesel. The transition can be seen since from CP due to the presence at that temperature of cristallites dispersed in the liquid matrix. For temperatures lower than PP the crystals formed are sized and structured enough to avoid the passage of the laser beam and the transmitted power is about zero.

Figure 2d shows the temperature dependent dielectric constant results. In the cooling curve dielectric constant values increase with decreasing temperature, reaching a maximum value around 11°C (PP). This is associated with the increased density and viscosity of the biodiesel, increasing molecular mobility and thus the electrical polarization. These increase

between CP and PP are due to the formation and growth of crystals. However, for temperatures below 11°C the dielectric constant presents a sharp variation, since the crystals form agglomerates characterizing a solid phase, what decreases the molecular mobility and so the electrical polarizability. In the heating curve the behavior of the dielectric constant is similar. Nevertheless, some differences are observed in the regions between 10°C and 17°C, showing two peaks for dielectric constant. The first peak near PP is the temperature at which crystalline structure are fused, samples behave as liquid, and the second peak near CP is the temperature at which the remaining dissolved crystallites are broken. Our results confirm that variations in molecular arrangements go different for the cooling and the heating temperature variation procedures within a phase transition. Nevertheless, for the animal-fat biodiesel samples we did not observe the supercooling phenomenon, common when high viscosity liquids are cooled. In this phenomenon sample high viscosity makes the molecular ordering harder, allowing reaching temperatures smaller than the melting point, still with liquid features [21-22]. For our samples, as expected for biodiesel ones, the viscosity is not high enough for the supercooling phenomena observation.

4 Conclusion

In this work one could apply three different techniques to study the temperature behavior of animal fat-based biodiesel samples, particularly, within the liquid-solid transition interval and under cooling and heating procedures. The PPE technique allows also the determination of the thermal diffusivity, which varies 30% when sample undergoes a transition from solid to liquid phases. The optical transmittance experiments confirmed for our sample the expected literature transition temperature interval and allowed more clear observation of the cloud point (CP, 15°C). The dielectric constant results confirmed clearly our phase transition detection and allowed the discussion of some details concerning the molecular arrangement changes in the transition interval.

The applied methodology showed to be suitable in the studies of the production and performance evaluation of biofuels, as the animal fat-based biodiesels.

Acknowledgments

Authors would like to thank the Brazilian funding agencies FAPERJ, CNPq and CAPES for supporting this work. Also, thank to Dr. Marcelo Silva Stel goes providing kindly the sample used in this work.

References

1. G. Knothe, J. V. Gerpen, J. Krahl, L. P. Ramos, *The Biodiesel Handbook*, (AOCS Press, Champaign, 2005).
2. H. Vargas and L. C. Miranda, *Phys. Rep.* 161, 2 (1988) 43-101.
3. A. O. Guimarães, E. C. da Silva, A. M. Mansanares, A. C. R. N. Barboza and M. Paoli, 14th International Thermo Conference, Budapest, Hungary (2005).
4. S. M. Lima, T. Izida, M. S. Figueiredo, L. H. C. Andrade, P. V. Del Ré, N. Jorge, E. Buba, and F. Aristone, *Eur. Phys. J. Special Topics* 153, 535–537 (2008).
5. M. P. P. Castro, A. A. Andrade, R. W. A. Franco, P. C. M. L. Miranda, M. Sthel, H. Vargas, R. Constantino, and M. L. Baesso, *Chem. Phys. Lett.* 411, 18–22 (2005).
6. Pereira, J. R. D., Palangana, A. J., Bento, A. C., Baesso, M. L., Mansanares, A. M., Da Silva E C, *Review of Scientific Instruments*, v.74, p.822 - 824, 2003.
7. Al-asfoor, F. K. M., Yunus W. M. M., Zakaria A., Moxsin M. M., Ridha N. J. and Josephine L. Y. C., *American J. of Engineering and Applied Sciences* 1 (3): 200-203, 2008
8. H. Coufal, 44, 159 (1984).
9. F. A. L. Machado, E. B. Zanelato, A. O. Guimarães, E. C. Da Silva, A. M. Mansanares, *International Journal of Thermophysics*, v. 33, p. 1848-1855, (2012).
10. M. Chirtoc and G Miháilescu, *Phys. Rev. B* 40, 14:9606, (1989).
11. D. Dardalat, C. Neamtu, *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006) 3250-3254.
12. A. Mandelis, M. Zver, *J. Appl. Phys.* 57, 9 (1985) 4421-4430.
13. D.Dadarlat, M.Chirtoc, C.Nematu, R.M.Câdea and D.Bicanic, *Phys. Stat. Sol. (a)* 121, K231 (1990).
14. Pereira, J. R. ; da Silva E C ; Mansanares, A. M. ; Miranda, L. C. M., In: XI International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 2000, Kyoto, Japão. XI ICPPP Abstract, 2000. p. p5.
15. Agilent Technologies, Inc. 2006, 2011, 2012. Published in USA June 14, 2012.
16. Venkatesh, M. S., Raghavan, G. S. V., *Biosystems Eng.* 88 (1), 1–11, (2004).
17. Lizhi, H.; K.Toyoda, I. Ihara, *Journal of Food Engineering*, 88; 151-158, (2008).
18. S. Delencos, M. Chirtoc, A. Hadj Sahraoui, C. Kolinsky and M. Buisine, *Rev. Sci. Instrum.* 73, 2773 (2002).
19. Guimaraes, A. O.; Machado, F. A. L.; Zanelato, E. B.; Sthel, M. S.; Silva, E. C.; Aranda, D. A. G. , *The International Review of Chemical Engineering*, v. 1, p. 623-631, 2009.
20. Zammit, U.; Marinelli, M.; Mercuri, F.; Paoloni, S.; and Scudieri, F., *Review of*

Scientific Instruments, 82, 121101, 2011.

21. Quagliano, J.V.; Chemistry, Copyright by Prentice- Hall Inc, 1973.

22. Royon L, Rev. Energy Conversion & Management, 2001; 2155:2161-42

Figure Captions

Figure 1 - Schematic diagrams for the BPPE configuration: a) modulated radiation; b) micrometer; c) sample; d) pyroelectric sensor; e) cooper plate; f) peltier; g) base.

Figure 2 – Experimental data for the animal fat-based biodiesel as a function of temperature for: a) BPPE signal, b) thermal diffusivity, c) optical transmittance and d) dielectric constant.

Figure Captions

Figure 1 - Schematic diagrams for the BPPE configuration: a) modulated radiation; b) micrometer; c) sample; d) pyroelectric sensor; e) cooper plate; f) peltier; g) base.

Figure 2 – Experimental data for the animal fat-based biodiesel as a function of temperature for: a) BPPE signal, b) thermal diffusivity, c) optical transmittance and d) dielectric constant.

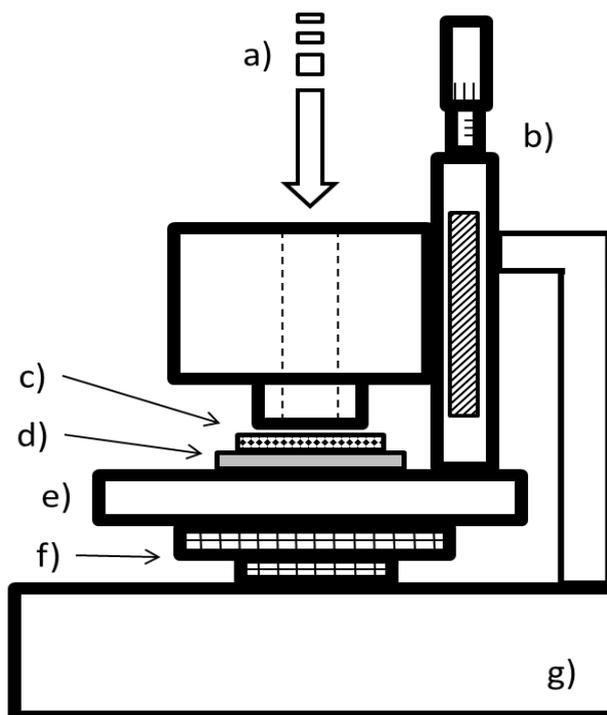


Fig. 1

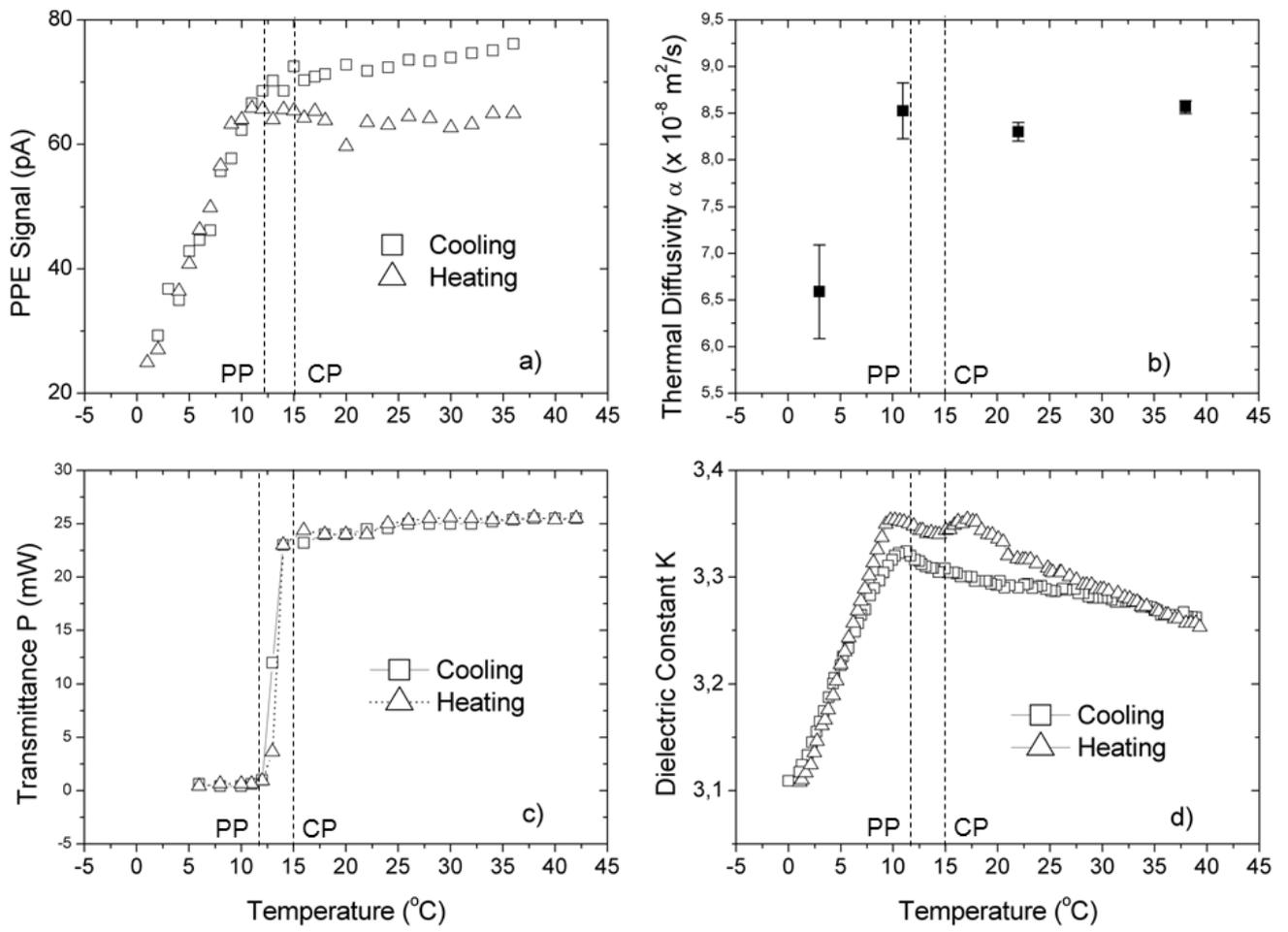


Fig. 2
