

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS DE AMOSTRAS LÍQUIDAS E  
PASTOSAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

**ALINE BATISTA RANGEL**

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

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO 2010**



**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS DE AMOSTRAS LÍQUIDAS E  
PASTOSAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

**ALINE BATISTA RANGEL**

*Dissertação submetida à avaliação da banca examinadora  
como requisito para a obtenção do título de mestre 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  
FEVEREIRO 2010

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE AMOSTRAS LÍQUIDAS E  
PASTOSAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

**ALINE BATISTA RANGEL**

*Dissertação submetida à avaliação da banca examinadora  
com requisito para a obtenção do título de mestre em física  
na área de Ciências Naturais.*

Aprovada em 09 de Fevereiro de 2010.

Comissão Examinadora:

---

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

---

Prof. : Marcelo da Silva Sthell (Doutor em Física) - LCFIS/CCT/UENF

---

Prof. : Antônio Manoel Mansanares (Doutor em Física) – UNICAMP

---

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

*“Jamais considere seus estudos uma obrigação, mas como 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 noivo, Carlos Jonathan, pela paciência e compreensão por todos os momentos que estive ausente. E a minha amada prima Lidiane Santiago Batista (em memória) pelos inesquecíveis momentos de alegria e motivação.*

## 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 e confiado no meu trabalho.

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

À CNPq e FAPERJ pelos auxílios que permitiram ter infra-estrutura para desenvolvimento deste projeto de mestrado.

À Profa. Lireny Gonçalves pelo fornecimento das amostras de gorduras, assim como todas as informações de caracterização das mesmas.

Ao Prof. Helion Vargas pela qualidade e estrutura que imprime no LCFIS que dirige.

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

Ao aluno de doutorado de Ciências Naturais Francisco de Assis Léo Machado por sua dedicação e seus importantes auxílios.

Ao aluno de Iniciação Científica Thalles Custódio Cordeiro, pela boa vontade, dedicação e constante participação nas medidas.

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

Ao Pós-Doutorando André Oliveira Guimarães pela importante participação e o desenvolvimento deste trabalho.

Ao aluno de Doutorado Israel Andrade Esquef pela colaboração no desenvolvimento dos programas de obtenção de dados.

Aos amigos de laboratório Erick, Luiza, Aline, Sílvia, Wily pela amizade e participações ao longo deste tempo de formação.

## RESUMO

Com o avanço do conhecimento científico novos materiais têm sido desenvolvidos e materiais já existentes vem sendo preparados com cada vez mais qualidade. Dentre eles destacam-se os óleos e gorduras que, por apresentarem uma vasta aplicabilidade nos ramos industrial e tecnológico, despertam forte interesse no domínio de suas propriedades físicas.

No presente trabalho é proposta a aplicação da metodologia de medidas elétricas para a obtenção da constante dielétrica em função da temperatura de um conjunto de amostras (óleos vegetais, óleos minerais e gorduras em geral). O arranjo experimental consiste de uma ponte RCL (fonte de alimentação), um controlador de temperatura e uma célula capacitiva formada por um capacitor, um dissipador de calor, um termopar adaptado em uma das placas capacitivas e um sistema de elementos Peltier. A célula foi projetada e construída neste trabalho.

O sistema eletrônico (célula capacitiva) é alimentado por um sinal alternado enviado pela ponte RCL que, como resposta, recebe duas componentes de tensão e duas de corrente. Com essas componentes a ponte RCL calcula a capacitância do material entre as placas do capacitor. A constante dielétrica é determinada a partir da razão entre a capacitância do capacitor preenchido (amostra dielétrica), e a capacitância do capacitor vazio ( $\epsilon_r$ ). As medidas de capacitância são obtidas dentro do mesmo intervalo de temperatura. Definida a montagem experimental a capacitância espúria total (a que não é da célula do aparato experimental) é obtida e utilizada para a calibração do sistema.

Para avaliar a confiabilidade da célula capacitiva construída foram realizadas medidas preliminares a temperatura ambiente com amostras de constante dielétrica conhecida na literatura. São elas: óleo mineral, vaselina, glicerinas (99,5% de pureza e glicerina comum de uso pessoal), margarina e óleo de rícino. Os resultados para o óleo mineral, a vaselina, glicerina de 99,5% de pureza e o óleo de rícino se aproximaram bastante dos valores esperados. Quanto à glicerina comum, comercial, as medidas obtidas apresentaram alguma variação em função do tempo, devido, provavelmente, ao fato da glicerina ser higroscópica, absorvendo água do ambiente, além das impurezas em sua composição.

Foram realizadas medidas com misturas de biodiesel de canola e de babaçu em diesel de petróleo, sendo possível observar a sensibilidade da técnica na distinção de diferentes amostras quanto à sua composição e origem dos óleos precursores.

Expressivos foram os resultados do estudo das misturas de óleo de soja com óleo de soja hidrogenado, submetidas ou não a processo químico de interesterificação. Esse processo é importante na produção de produtos alimentícios com baixo teor de gorduras *trans*. Medidas de constante dielétrica como função da temperatura foram realizadas com a glicerina 99,5% de pureza. Foi observada uma diminuição do valor da constante dielétrica com o aumento da temperatura, como esperado, e detectada uma transição de fase em torno de 18<sup>0</sup>C, demonstrando essa habilidade da metodologia.

Palavras-Chave: constante dielétrica, óleos e gorduras, biodiesel, dependência com temperatura e materiais dielétricos.

## ABSTRACT

Science evolution has been responsible for the enhancement of the quality of the manufacturing processes and development of new materials. Among them pasty oil materials are presenting nowadays a wide applicability in industrial and technological sectors, for instance in food and fuel demands. So, the knowledge of their physical properties and behavior with temperature as well has been though as very useful for technical people dealing with these materials. In this work we are presenting the application of a methodology based in the obtainment of the dielectric constant as a function of temperature for a set of samples (vegetable oils, mineral oils, fats in general for instance). The experimental apparatus consists of a RCL bridge, a temperature controller and a capacitive cell formed by a capacitor, a heat sink, a thermocouple adapted in one of the capacitive plates and a system of Peltier elements. This capacitive cell was designed and built within this work. The capacitive cell is powered by an alternating signal sent by the bridge. The system response to the RCL signal comprises two components of the voltage and two of the current. With this information the bridge calculates the values of capacitance and other relevant electrical parameters (impedance, inductance). The dielectric constant is determined from the ratio between the capacitance of the capacitor (dielectric sample), and capacitance of the capacitor gap (air), since the geometry and dimensions of the capacitor does not change and provided both measurements are obtained within the same temperature range. In order to evaluate the reliability of the built capacitive cell some calibration experiments were carried out with known dielectric constant samples as: mineral oil, vaseline, glycerin 99,5%, castor oil and margarine. The results are very close to the literature data. In the case of commercial glycerin experimental values presents some variations compared with literature data due to the fact that glycerin is hygroscopic, absorbing water from environment, and due to the presence of some impurities.

The methodology was applied in the study of biodiesel mixtures with petroleum diesel and has demonstrated its ability in distinguishing the samples concerning composition and different precursor oils involved in the biodiesel production.

Expressive results were obtained in the study of mixtures of soybean and hydrogenated soybean in the process aiming the production of foodstuffs with low *trans* fat content.

Dielectric constant measurements as a function of temperature were carried out for the glycerin 99,5% purity. One observed the diminishing of the constant as

temperature increases, as expected. The rate of dielectric constant variation with temperature permitted clearly the detection of a phase transition well known around 18<sup>0</sup>C showing this methodology ability.

Keywords: dielectric constant, pasty materials, biodiesel, temperature dependence and dielectric materials.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 - Objetivos</b> .....	<b>4</b>
1.1.1 - Objetivos Específicos .....	4
<b>1.2 - Justificativas</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1 - Capacitores e Medida da Constante Dielétrica</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2 – Visão Macroscópica dos Dielétricos</b> .....	<b>9</b>
2.2.1 – Polarização Elétrica .....	9
2.2.2 - Dipolo Elétrico.....	11
2.2.3 – Dielétricos Polares e Apolares.....	14
<b>2.3 – Visão Microscópica dos dielétricos</b> .....	<b>16</b>
2.3.1 - Polarizabilidade e a Equação de Clausius Mossotti.....	19
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1 Materiais</b> .....	<b>22</b>
3.1.1 – Glicerina (1,2,3 propanotriol ou glicerol) .....	22
3.1.2 - Gorduras interesterificadas .....	24
3.1.3 - Óleo de Rícino .....	28
3. 1.4 - Óleo Mineral .....	30
3.1.5 - Vaselina Líquida .....	31
<b>3.1.6 - Biodiesel</b> .....	<b>31</b>
3.1.6.1 - Biodiesel de Canola.....	33
3.1.6.2 – Biodiesel de Babaçú .....	34
<b>3.2 - Descrição do Arranjo Experimental</b> .....	<b>36</b>
3.2.1 - Controlador de temperatura .....	38
3.2.2 – Medidpr RCL.....	39
<b>3.3 – Determinação da Capacitância espúria e da constante dielétrica</b> ....	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1 – Medidas com o ar</b> .....	<b>47</b>
<b>4.2 - Medidas a temperatura ambiente com amostras de constante dielétrica conhecida</b> .....	<b>49</b>

4.2.1 - Óleo mineral, vaselina, óleo de rícino e glicerina de 99,5% de pureza..	49
(Amostras referenciais).....	49
<b>K Literatura*</b> .....	<b>52</b>
<b>4.3 - Medidas a temperatura ambiente com amostras de constante dielétrica não conhecida.....</b>	<b>52</b>
4.3.1 - Misturas de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado com e sem reação de interesterificação.....	52
4.3.2 - Mistura de biodiesel de canola em diesel para diferentes concentrações	54
<b>4.4 – Medidas de constante dielétrica com variação de temperatura .....</b>	<b>56</b>
4.4.1 - Glicerina de 99,5% de pureza .....	56
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>60</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>62</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Esquema de Capacitor de Placas Paralelas.....	7
<b>FIGURA 2:</b> Um dielétrico polar submetido à um campo elétrico externo.....	15
<b>FIGURA 3:</b> Material dielétrico formado por dipolos intrínsecos sob a ação de um campo elétrico externo.....	16
<b>FIGURA 4:</b> Dielétrico formado por dipolos intrínsecos sob a ação de um campo elétrico externo $\vec{E}$ , e formação do campo elétrico dos dipolos e do campo total interno macroscópico. ....	17
<b>FIGURA 5:</b> Constituintes apolares de um dielétrico sem momentos de dipolo intrínseco. ....	18
<b>FIGURA 6:</b> Dielétrico apolar sujeito a um campo não-nulo.....	18
<b>FIGURA 7:</b> Um pedaço de material dielétrico, com uma esfera de raio R.....	19
<b>FIGURA 8:</b> Estrutura molecular da glicerina ( glicerol).....	22
<b>FIGURA 9:</b> Ilustração da reação de esterificação formando o triacilglicerol. Triacilglicerol - porção à esquerda: glicerol, porção à direita ácidos graxos. Fórmula $C_{55}H_{98}O_6$ Os grupos $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ são geralmente grupos alquilas de cadeias longas podendo conter ou não insaturações.....	25
<b>FIGURA 10:</b> Processo de hidrogenação de um ácido graxo mono-insaturado – o ácido oléico.....	26
<b>FIGURA 11:</b> Esquema da reação de interesterificação química.....	27
<b>FIGURA 12:</b> Reação de transesterificação: Processo de produção do biodiesel.....	32
<b>FIGURA 13:</b> Ilustração dos percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel estabelecidos pela Lei nº 11.097/05.....	33
<b>FIGURA 14:</b> Arranjo experimental.....	37
<b>FIGURA 15:</b> (a) Representação esquemática do recipiente para constituir o capacitor. Os sulcos 1, 2 permitem o encaixe das placas que constituem os eletrodos do capacitor e a perfuração 3 permite a adaptação do conjunto peltier e dissipador de calor; (b) Representa as placas de cobre que constitui as armaduras do capacitor, a seta 4 aponta para onde será adaptado o termopar. ....	38
<b>FIGURA 16:</b> Controlador de Temperatura.....	39
<b>FIGURA 17:</b> medidor RCL usado nas medidas de capacitância.....	39
<b>FIGURA 18:</b> Visor da Ponte RCL.....	41

<b>FIGURA 19:</b> Diagrama de fase para a voltagem e corrente. ....	41
<b>FIGURA 20:</b> Representação gráfica vetorial do parâmetro $Z$ , em que $X$ é a componente imaginária, $R$ a componente real, $\phi$ e $\delta$ são ângulos formados entre o vetor resultante e suas componentes. ....	44
<b>FIGURA 21:</b> (a) ilustração da associação em paralelo e (b) ilustração da associação em série. ....	45
<b>FIGURA 22:</b> Gráfico da capacitância do ar em função da frequência .....	47
<b>FIGURA 23:</b> Gráfico da capacitância da vaselina em função da frequência.....	48
<b>FIGURA 24:</b> Gráfico da constante dielétrica da glicerina de 99,5%, óleo de rícino, óleo mineral e da vaselina em função da frequência.....	50
<b>FIGURA 25 :</b> Constante dielétrica em função da concentração de misturas de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenada com e sem a reação de interesterificação. ....	54
<b>FIGURA 26:</b> Constante: dielétrica em função da concentração de biodiesel de canola em diesel.....	55
<b>FIGURA 27:</b> Constante: dielétrica em função da concentração de biodiesel de babaçu canola em diesel. ....	55
<b>FIGURA 28:</b> Constante dielétrica da glicerina de 99,5% de pureza em função da temperatura.....	57
<b>FIGURA 29 :</b> Taxa de variação da constante dielétrica da glicerina de 99,5% de pureza com a temperatura em função da temperatura.....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Composição química média das sementes de mamona.....	28
<b>TABELA 2:</b> Variação da viscosidade de óleos vegetais em função da temperatura. ....	29
<b>TABELA 3:</b> Composição química do óleo de babaçu .....	35
<b>TABELA 4:</b> Expressões dos cálculos internos do equipamento RCL meter.....	43
<b>TABELA 5:</b> 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.....	52
<b>TABELA 6:</b> Valores de constante dielétrica com o percentual de erro das misturas de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado com e sem interesterificação.....	53

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Com a utilização de novas técnicas de análise e controle, e o desenvolvimento de equipamentos já disponíveis em laboratórios, os materiais recém-descobertos, além dos já há mais tempo conhecidos estão sendo desenvolvidos com maior qualidade e um elevado desempenho funcional.

Tal progresso científico-tecnológico vem contribuindo significativamente para o avanço do estudo dos líquidos que, na história da Física, não avançou tão rapidamente como o estudo dos sólidos e dos gases. Particularmente, o estudo de cristais dentro dos sólidos detém uma maior quantidade de trabalhos publicados devido à sua organização interna no nível de átomos e moléculas, simplificando, por isso, a formulação de modelos que conseguem explicar com sucesso as propriedades macroscópicas observadas.

No caso dos líquidos o problema maior reside na complexidade das interações entre moléculas, dificultando a elaboração de modelos para explicar suas propriedades. Mesmo assim existem trabalhos teóricos que usam técnicas de simulação para criar um modelo tridimensional a fim de melhor compreender as relações entre suas estruturas e o fator de estrutura interatômicas.

Há uma série de trabalhos teóricos e experimentais sobre alguns tipos especiais de líquidos como a água (YANG, B. 1991), além de cristais líquidos que vêm se mostrando uma área com grande avanço em suas pesquisas e integrante em diversos periódicos especializados em Física.

O estudo por uma classe particular de líquidos denominada óleos, por muito tempo não teve o destaque que realmente merecia. Porém, devido às vastas possibilidades de aplicações de óleos e gorduras vegetais nos ramos tecnológico e industrial, nos últimos anos, vêm-se ampliando pesquisas de reconhecimento científico relativas às propriedades físicas de óleos vegetais.

Na área da Química, da Engenharia Química e da Ciência de Alimentos é notável o forte interesse por parte dos pesquisadores em desenvolver pesquisas a fim de se ter um maior conhecimento das propriedades dos óleos.

Nestas pesquisas o conhecimento detalhado de sua composição permite o seu uso em dispositivos importantes em diversas áreas industriais como: indústria de cosméticos, indústria de lubrificantes, indústria alimentícia, além de, principalmente, a indústria petrolífera que injeta fortes incentivos em pesquisas nesta área.

Para o desenvolvimento dessas pesquisas e um maior conhecimento sobre as propriedades físicas destes materiais, várias técnicas têm sido utilizadas, tais como: técnicas fototérmicas (medidas de propriedades térmicas e ópticas); RMN (Ressonância Magnética Nuclear); espectroscopias ópticas (Visível, Infravermelho, UV); espectroscopia de Raios-X e medidas elétricas (constante dielétrica),

As técnicas fototérmicas têm se mostrado extremamente adequadas para estudos de materiais sólidos, líquidos e pastosos, sejam estudos espectroscópicos ou de caracterização térmica. As vantagens são: o seu caráter não destrutivo, a não necessidade de preparação especial das amostras, o fato de serem aplicáveis a amostras opticamente muito absorvedoras ou muito transparentes, e mesmo muito espalhadoras de luz. (VITORIANO, A, 1996)

A técnica de (RMN) utilizada em pesquisas vem se mostrando fundamental, por tratar-se de uma técnica que permite obter informações sobre movimento das moléculas, tempo de relaxação e sítios das mesmas.

Técnicas de espectroscopia (raios-X, infravermelho e ultravioleta) também têm sido amplamente utilizadas na caracterização de óleos. Há na literatura trabalhos na caracterização de óleos comestíveis, manteiga e gorduras através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Estudos sobre propriedades dielétricas para caracterização de óleos vegetais tais como: óleo de Palma, óleo de Andiroba, óleo de Babaçu, óleo de Buriti e óleo de Copaíba foram reportados por Vitorino, 1996. A grande diversidade de aplicações destes óleos vem despertando grande interesse de setores estratégicos da economia global, como alimentos, fármacos, produtos naturais e combustíveis. Como exemplo, temos a transformação de azeite de dendê em combustível "limpo" que pode ser utilizado em motores a diesel, com o mesmo rendimento de motores convencionais, com vantagens de baixo custo e alto impacto na preservação ambiental. (CIÊNCIA HOJE, 2004).

O conhecimento das propriedades físicas de óleos e gorduras é bastante importante já que os mesmos são amplamente utilizados pela sociedade de um modo geral - seja na alimentação para a preparação de alguns alimentos e no consumo de manteigas e gorduras comestíveis, seja nas indústrias que utilizam óleos como lubrificantes em máquinas. Na indústria de cosméticos o uso de óleo é abundante já que se trata da matéria-prima principal destes produtos.

Neste trabalho é proposta a implantação de uma metodologia de medidas dielétricas no Laboratório de Ciências Físicas da UENF que contribuirá para o

---

desenvolvimento de novas pesquisas, além de complementar estudos já realizados envolvendo biocombustíveis e materiais oleaginosos, em geral. Tal metodologia é constituída de uma célula capacitiva onde serão realizadas análises das constantes dielétricas com variação de temperatura de um conjunto de materiais como: óleos vegetais diversos, biodiesel, margarina, gorduras entre outros materiais líquidos ou pastosos.

O Capítulo 2 consiste de uma revisão bibliográfica sobre a teoria eletromagnética clássica de materiais dielétricos que fundamentam as técnicas experimentais deste trabalho.

Após, trataremos da metodologia usada para desenvolver a investigação proposta, descreveremos os materiais e amostras, além de um detalhamento da técnica de metodologia de constante dielétrica usada nesta pesquisa. O desenvolvimento da célula capacitiva e a montagem experimental para realização das medidas de capacitância serão abordados no capítulo 3, bem como os equipamentos necessários para desenvolver este trabalho.

Em seguida, no capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos discutindo e destacando os principais, além de justificar os aspectos essenciais para entendimento dos resultados.

E finalmente, com o capítulo 5, o trabalho será finalizado com as conclusões referentes à parte de resultados, e suas implicações para estudos futuros além de sugestões pertinentes que possam agregar valor ao trabalho

## **1.1 - Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo:

- Estudar a metodologia de medidas de propriedades dielétricas;
- Estabelecer a montagem do aparato experimental;
- Determinar as constantes dielétricas em função da temperatura de um sistema de amostras líquidas e pastosas, tais como óleos vegetais, biodiesel, margarinas e gorduras em geral;

### **1.1.1 - Objetivos Específicos**

- Identificar a temperatura de transição das amostras, analisando as propriedades dielétricas e o comportamento das mesmas neste processo;
- Estudar a estabilidade temporal das amostras sob uma temperatura fixa;

## **1.2 - Justificativas**

Os materiais oleaginosos representam um dos principais produtos da economia nacional, devido à sua grande aplicabilidade nos setores industrial e tecnológico. A atual política de energia alternativa contribui para tornar esses materiais o principal foco de investimentos e pesquisas avançadas. O uso cotidiano dos óleos vegetais na dieta humana leva à necessidade de se avaliar melhor o seu grau de resistência e qualidade. Em indústrias de lubrificantes e cosméticos, eles são matérias-primas com propriedades fundamentais aos seus produtos. Nesse sentido, torna-se cada vez mais necessário um estudo detalhado das propriedades físicas desses materiais, a fim de conhecer a sua potencialidade e funcionalidade.

Grandes esforços têm sido feitos mediante técnicas diversas como Fototérmica, Espectroscopias e Ressonâncias, para a caracterização química e física desses materiais. Tais estudos contribuem para o desenvolvimento científico, bem como para o progresso de novas tecnologias.

A metodologia de propriedades dielétricas de amostras oleaginosas e pastosas em função da temperatura, utilizada neste trabalho, é mais uma técnica importante para a caracterização física desses materiais.

## CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo será feita uma abordagem geral dos modelos teóricos que suportam este trabalho experimental. As teorias são baseadas em princípios clássicos e são conhecidas nos textos da literatura científica. Para tanto, iremos nos fundamentar em livros textos e trabalhos científicos sobre tais assuntos e que estão devidamente referenciados por todo o capítulo.

### 2.1 - Capacitores e Medida da Constante Dielétrica

Um capacitor é um dispositivo eletrônico capaz de acumular cargas entre dois eletrodos de geometria bem definida e separados por uma distância ( $d$ ) conhecida. Ao acumular cargas os capacitores armazenam energia que fica contida no campo elétrico entre as placas. A capacidade de acúmulo de cargas por unidade de potencial elétrico aplicado é definida como *capacitância*:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

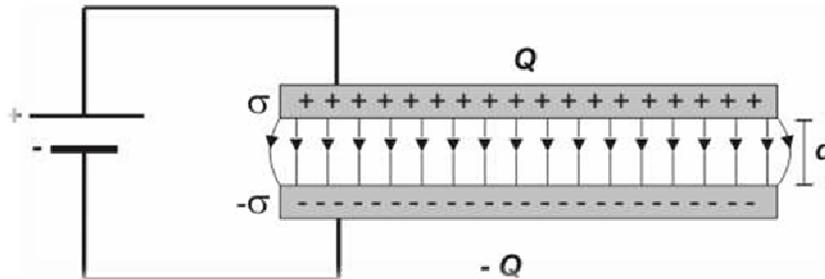
Daí a capacitância de um capacitor ser medida no Sistema Internacional, em Coulomb por volt (C/V), uma unidade denominada Farad (F) em homenagem ao físico inglês Michael Faraday. ( DE SOUZA, F.F. 2005). A constante de proporcionalidade,  $C$ , depende somente da geometria das placas e do meio que estiver entre elas, conforme veremos a seguir.

A geometria mais simples conhecida é aquela de capacitores formados por placas planas e paralelas. Se duas placas condutoras de área  $A$  são dispostas paralelamente separadas por uma distância  $d$ , e entre elas é aplicada uma diferença de potencial (voltagem)  $V$ , conforme a FIGURA1, a capacitância deste capacitor é

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

onde  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \text{ (F} \cdot \text{m}^{-1})$  é a permissividade elétrica do vácuo (ou do ar),

$A$  é a área de cada placa e  $d$  é a distância entre elas.



Fonte: BICALHO, F, DA SILVA, 2006

**FIGURA 1:** Esquema de Capacitor de Placas Paralelas

Nota-se que a capacitância de um capacitor depende apenas da sua geometria e dimensões, além da constante dielétrica do meio, mas não da voltagem aplicada.

Do ponto de vista prático os capacitores têm dimensões pequenas e podem acumular quantidades apreciáveis de carga, principalmente se existe um meio material dielétrico colocado entre suas placas.

Colocar um dielétrico torna possível manter uma mesma carga acumulada para um potencial  $V$  mais baixo (caso da fonte de tensão desligada), ou manter o mesmo potencial com uma carga acumulada maior (caso da fonte de tensão ligada). Em ambos os casos significa uma capacitância aumentada.

A capacitância de um capacitor com dimensões fixas quando existe um dielétrico entre as placas é maior do que a capacitância do mesmo capacitor quando há vácuo entre as placas. Quando o espaço entre as placas encontra-se completamente preenchido com o dielétrico, a razão  $C$  sobre  $C_0$  (capacitância no vácuo) denomina-se constante dielétrica  $K$  do material:

$$K = \frac{C}{C_0} \quad (2.3)$$

Quando a carga é constante,  $Q = C_0 V_0 = CV$  e  $C/C_0 = V_0/V$ . Nesse caso a equação

(2.3) pode ser reescrita na forma:

$$V = \frac{V_0}{K} \quad (2.4)$$

De fato, quando um material é inserido entre as placas enquanto a carga é mantida constante (sem a aplicação de fonte de tensão), a diferença de potencial entre as placas diminui de um fator  $K$ . Portanto, o campo elétrico entre as placas deve diminuir do mesmo fator (SEARS; ZEMANSKY, 2004)

$$E = \frac{E_0}{K} \quad (2.5)$$

onde  $K$ , é uma grandeza física adimensional, e é sempre maior do que a unidade para qualquer material dielétrico.

Um meio prático de se medir a constante dielétrica de um material é determinar a capacitância de um mesmo capacitor, primeiro vazio (sem o meio dielétrico) equação (2.2) e depois preenchido com o material dielétrico. Uma vez que a geometria do capacitor não muda, a constante dielétrica, que é a permissividade relativa, é dada pela razão:

$$K = \frac{C_0}{C} = \frac{\epsilon \frac{A}{d}}{\epsilon_0 \frac{A}{d}} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.6)$$

Este será o procedimento a ser adotado no desenvolvimento deste trabalho, levando em consideração a variação da constante dielétrica em função da temperatura e da sistemática de amostras em estudo.

## 2.2 – Visão Macroscópica dos Dielétricos

### 2.2.1 – Polarização Elétrica

Os efeitos causados por um campo elétrico aplicado a um meio dielétrico são completamente descritos pelas equações de Maxwell em meio material.

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_L. \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \vec{E} = 0 \quad (2.8)$$

Onde  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico,  $\vec{D}$  o vetor deslocamento elétrico e  $\rho_L$  é definido como a densidade de cargas livres, cargas que se encontram nas placas condutoras do capacitor. Porém, em um dielétrico é conveniente separar a carga total  $\rho_T$  em duas contribuições,  $\rho_L$ , já definida, e  $\rho_P$  que é a densidade de cargas de polarização, que estão ligadas ao meio dielétrico. As cargas de polarização são aquelas induzidas pelas cargas livres e essas podem ser definidas como:

$$-\nabla \cdot \vec{P} = \rho_p \quad (2.9)$$

Onde  $\vec{P}$  é o vetor polarização elétrica do meio e de (2.9) vemos que não haverá cargas de polarização quando  $\vec{P}$  for uniforme em todo o espaço, pois  $\nabla \cdot \vec{P} = 0$ . Podemos ainda mostrar a existência de uma relação entre  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$  e  $\vec{P}$ , usando uma das equações de Maxwell na forma diferencial:

$$\nabla \cdot \epsilon_0 \vec{E} = \rho_T = \rho_L + \rho_P \quad (2.10)$$

Usando (2.9) vemos que:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_L \quad (2.11)$$

Devido à (2.7):

$$\vec{D} = (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \quad (2.12)$$

Além disso, para um meio homogêneo e linear temos:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.13)$$

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.14)$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica do meio que fornece a informação de quão polarizável é o material e possui a mesma unidade da permissividade elétrica, o que pode ser visto usando (2.12) e (2.13):

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \quad (2.15)$$

A partir desta equação pode-se definir a constante dielétrica  $K$  como sendo:

$$K = 1 + \frac{\chi}{\epsilon_0} \quad (2.16)$$

Usando a equação (2.16) pode-se escrever a polarização do meio como:

$$\vec{P} = (K - 1)\epsilon_0\vec{E} \quad (2.17)$$

É importante ressaltar que as grandezas  $\epsilon$  e  $\chi$  são tratadas como escalares admitindo-se a homogeneidade e linearidade do material e também campos elétricos pouco intensos. Se alguma dessas condições não for cumprida (anisotropia e efeitos não lineares),  $\epsilon$  e  $\chi$  devem ser tratadas como tensores e passam a depender da direção e da intensidade do campo elétrico que é aplicado (JACKSON, J.D., 1983).

### 2.2.2 - Dipolo Elétrico

Uma entidade extremamente importante no estudo de meios dielétricos é o dipolo elétrico. Um dipolo elétrico é formado por duas cargas iguais e de sinais opostos separadas por uma distância  $d$  (pequena do ponto de vista macroscópico) e a ele está associada uma grandeza chamada momento de dipolo elétrico que é definida, matematicamente, como:

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (2.18)$$

O vetor momento de dipolo elétrico está sempre orientado no sentido da carga negativa para carga positiva. A unidade comumente usada para  $\vec{p}$  é o Debye (D) que é uma homenagem a Peter J. W. Debye, físico americano de origem holandesa que muito contribuiu para o entendimento dos materiais dielétricos (DEBYE, P.J.W., 1945).

No S.I. 1 D é aproximadamente  $3,335 \times 10^{-30}$  C.m, considerando-se a carga elementar  $1,6 \times 10^{-19}$  C e separação entre as cargas de  $10^{-10}$  m (1 angstrom) . O campo elétrico produzido por um dipolo está profundamente ligado ao seu momento de dipolo

$\vec{p}$  através da expressão (BÖTTCHER, C.J.F, 1952)

$$\vec{E}_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \left[ \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{p}}{r^3} \right] \quad (2.19)$$

A equação (2.19) mostra que o campo de um dipolo cai muito rapidamente quando  $r$  cresce devido a termos de  $r^{-3}$  (interação de curta distância) e, ainda, que o campo dipolar é máximo se  $r$  é paralelo ao eixo do dipolo. A equação (2.19) pode ser escrita de uma forma mais compacta usando-se notação tensorial, segue que (BÖTTCHER, C.J.F. 1952):

$$\vec{E}_p = -\mathbf{T}\cdot\vec{p} \quad (2.20)$$

Sendo o tensor T conhecido como tensor interação dipolo-dipolo dado por:

$$\mathbf{T} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o r^3} \left[ \mathbf{I} - \frac{3\vec{r}\vec{r}}{r^2} \right] \quad (2.21)$$

\*

onde I é a matriz identidade 3x3. A equação (2.19) será importante quando se trata de meios dielétricos polares. O conceito de dielétrico polar ou apolar tem a ver com a constituição microscópica do material e como ele reage a campos elétricos aplicados externamente. No primeiro caso as moléculas que compõem o material possuem  $\vec{p} \neq 0$  (porém, macroscopicamente, não há campo efetivo) e quando da aplicação de um campo externo estes dipolos microscópicos (moléculas polares) tendem a se alinhar com esse campo. No segundo caso as moléculas do material tem  $\vec{p} = 0$  (moléculas apolares) e se a elas é aplicado um campo elétrico haverá uma deformação da mesma surgindo assim um momento de dipolo induzido que será alinhado com o campo externo (FROHLICH, H. 1958).

Quando um campo elétrico externo age sobre um dielétrico formado por constituintes que possuem dipolos elétricos intrínsecos, como ocorre com a água, esses dipolos sofrem a ação de forças elétricas, o que causa torques que tendem a orientar os

vetores momento de dipolo na mesma direção e sentido que o campo externo aplicado, fazendo com que a energia potencial de interação seja minimizada.

$$\boldsymbol{\tau} = \vec{p} \times \vec{E} \quad (2.22)$$

que será máximo quando  $\vec{p}$  e  $\vec{E}$  estiverem orientados perpendicularmente um ao outro. O trabalho necessário para que  $\vec{p}$  alinhe-se com  $\vec{E}$  é definido como:

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta \quad (2.23)$$

É importante notar de (2.23) que, e pela definição de produto escalar, a energia de interação do dipolo e o campo externo dependem de  $\cos \theta$ , ou seja, o ângulo de orientação  $\theta$  fundamental para o conhecimento da polarização efetiva do dielétrico, mais precisamente a distribuição dessas orientações será a chave para entender o comportamento de um dielétrico em um campo externo aplicado (BÖTTCHER, C.J.F., 1952, FROHLICH, H., 1958).

A energia vai ser mínima quando  $\theta = 0^\circ$  (paralela) e será máxima quando  $\theta = \pi$  (antiparalela) além do que a agitação térmica tem um papel importante no sentido de que ela minimiza os efeitos de alinhamento com o campo externo. Isto cria pequenos domínios de volume  $\Delta V$  (macroscópico) em que a polarização média  $\langle \vec{P} \rangle$  é diferente de zero, devido a uns poucos dipolos alinhados  $\langle \Delta \vec{p} \rangle$ , e pode ser definida como:

$$\langle \vec{P} \rangle = \frac{\langle \Delta \vec{p} \rangle}{\Delta V} \quad (2.24)$$

onde  $\langle \vec{P} \rangle$  é a densidade média de dipolos que estão orientados com o campo exterior. É importante salientar que essa discussão se aplica tanto a dielétricos polares (dipolos permanentes) quanto a apolares (dipolos induzidos), como veremos a seguir.

### 2.2.3 – Dielétricos Polares e Apolares

O comportamento elétrico dos materiais se distingue entre isolantes e condutores. Materiais constituídos por átomos ou moléculas neutras, sem portadores de cargas móveis, são chamados de isolantes ou dielétricos. Quando um material dielétrico é colocado na presença de um campo elétrico externo ele se torna polarizado devido a dois processos microscópicos diferentes:

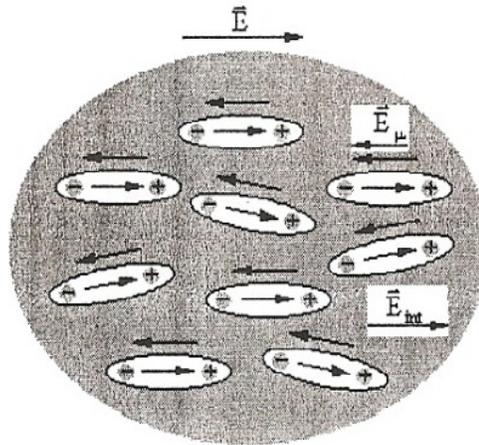
1- Moléculas simétricas sem momento de dipolo intrínseco, chamadas de *moléculas apolares*, são deformadas pelo campo aplicado para adquirirem um momento de dipolo induzido, alinhado com o campo aplicado.

2- Moléculas com momento de dipolo intrínseco, chamadas de *moléculas polares*. Estas ao serem submetidas a um campo elétrico externo, seus dipolos procuram se orientar na direção e no sentido do campo. Na ausência de um campo aplicado, a agitação térmica faz com que a orientação dos dipolos seja aleatória, e não há alinhamento efetivo ao longo de uma direção preferencial, exceto no caso especial de materiais ferroelétricos.

É interessante notar que as moléculas polares, na presença de campo externo, também estão sujeitas à deformação descrita no primeiro processo, mas, geralmente o processo orientacional dá uma contribuição maior para a polarização. Outro conceito importante na teoria macroscópica dos dielétricos é o de campo interno. Vários dipolos no interior de um dielétrico – se alinhados com um campo externo, produzem um

campo elétrico macroscópico  $\vec{E}_\mu$ , que é a soma vetorial dos campos elétricos produzidos por cada dipolo.

A FIGURA 2 mostra um esquema ideal de um elemento de volume contendo vários dipolos elétricos na presença de um campo elétrico externo.



Fonte : MACHADO, K.D., 2004

**FIGURA 2:** Um dielétrico polar submetido a um campo elétrico externo

Esta situação é importante, porque o campo efetivo  $\vec{E}_{\text{int}}$  macroscópico dentro do dielétrico é menor do que o campo externo  $\vec{E}$ . Note que o campo elétrico macroscópico, no interior do material é dado pela soma vetorial:

$$\vec{E}_{\text{int}} = \vec{E} + \vec{E}_{\mu} \quad (2.25)$$

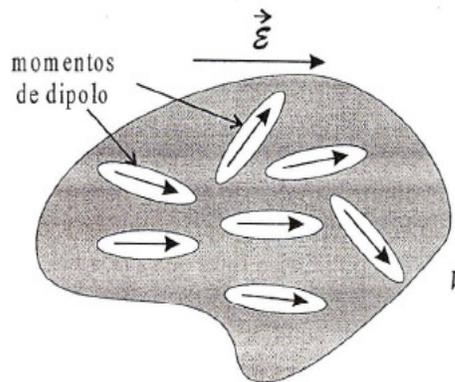
No caso de dielétricos formados por moléculas apolares verifica-se o mesmo efeito, sendo que o campo de dipolo resultante, agora, é originado de dipolos induzidos pela ação do campo externo.

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 que também tendem a se alinhar com ele. Novamente verifica-se que a orientação dos dipolos com o campo externo diminui o campo no interior do material.

### 2.3 – Visão Microscópica dos dielétricos

Do ponto de vista microscópico, um dielétrico sob a ação de um campo externo está sujeito a uma combinação de dois fatores: os momentos de dipolo intrínsecos dos constituintes do dielétrico podem ser orientados na direção do campo externo, ou então, se o material não tem dipolos intrínsecos, o campo externo pode provocar o aparecimento de dipolos elétricos induzidos (MACHADO, K.D., 2004). Vejamos separadamente cada um destes fatores

Esta orientação, porém, em geral não é perfeita, porque sofre também a influência da temperatura do sistema que tende a perturbar o alinhamento. A FIGURA 3 apresenta uma configuração possível para um material dielétrico submetido a um campo elétrico externo.



Fonte: MACHADO, K.D., 2004

**FIGURA 3:** Material dielétrico formado por dipolos intrínsecos sob a ação de um campo elétrico externo

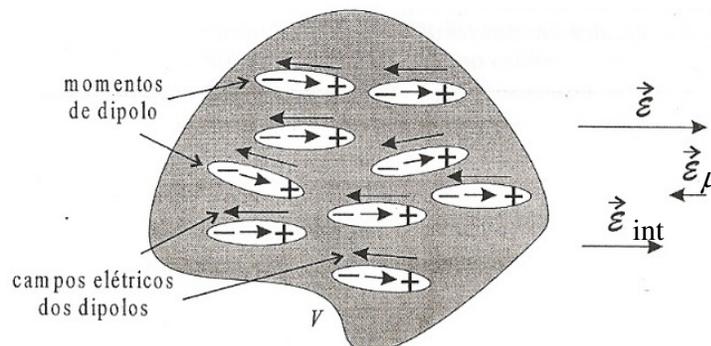
Como consequência do alinhamento parcial dos vetores momento de dipolo na direção e sentido do campo externo aplicado, aparece, em cada volume  $V$  do material, onde  $V$  suficiente para ser tratado como infinitesimal do ponto de vista macroscópico, mas grande o suficiente para conter vários momentos de dipolo microscópicos, um momento de dipolo microscópico resultante que é a soma dos momentos de dipolo individuais, ou seja,

$$\Delta\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i \quad (2.26)$$

É conveniente dividir esta grandeza pelo volume  $\vec{V}$ , para obter a polarização elétrica, que é independente do tamanho desse volume conhecido como *polarização elétrica*, ou *polarização*,  $\vec{P}$ , dada por:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (2.27)$$

Note que, antes de o campo elétrico ser aplicado, os momentos de dipolo estavam orientados aleatoriamente, e assim  $\vec{P} = 0$ . Quando o campo elétrico é ligado, os dipolos se orientam, produzindo um  $\vec{P}$  diferente de zero. A unidade da polarização é C/m<sup>2</sup> já que a unidade de momento de dipolo é C.m. (MACHADO, K. D, 2004). Observando a FIGURA 4 é possível verificar o que ocorre com os dielétricos formados por constituintes por momentos de dipolo intrínsecos.

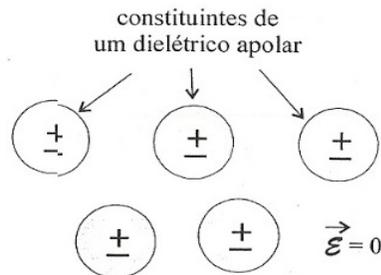


Fonte: MACHADO, K.D., 2004

**FIGURA 4:** Dielétrico formado por dipolos intrínsecos sob a ação de um campo elétrico externo  $\vec{E}$ , e formação do campo elétrico dos dipolos  $\vec{E}_\mu$  e do campo total interno macroscópico  $\vec{E}_{int}$ .

Um material dielétrico que não possui momento de dipolo intrínseco também pode sofrer a influência de campos elétricos externos. Isso porque, apesar de não ter

moléculas ou outros constituintes polares, ele é formado por apolares, nos quais o centro "geométrico" das cargas positivas coincide com o centro das cargas negativas, como na FIGURA 5 desde que o campo elétrico externo esteja desligado.

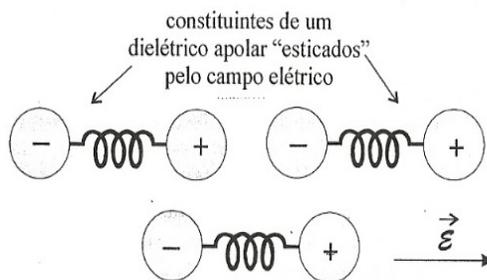


Fonte: MACHADO, K.D., 2004

**FIGURA 5:** Constituintes apolares de um dielétrico sem momentos de dipolo intrínseco.

Quando o campo externo é ligado, as cargas negativas e positivas, que antes estavam, em média, na mesma posição, sofrem a ação de campo elétrico e da força elétrica por eles causada, de modo que eles se separam por certa distância. Essa separação não aumenta indefinidamente, porque também existe a força elétrica entre as cargas, que, afinal, é o fator responsável pela existência das moléculas do dielétrico.

Assim, é como se cada molécula fosse "esticada", estando às cargas negativas unidas às positivas por uma "mola" microscópica, como pode ser visto na FIGURA 6.



Fonte: MACHADO, K.D., 2004

**FIGURA 6:** Dielétrico apolar sujeito a um campo não-nulo.

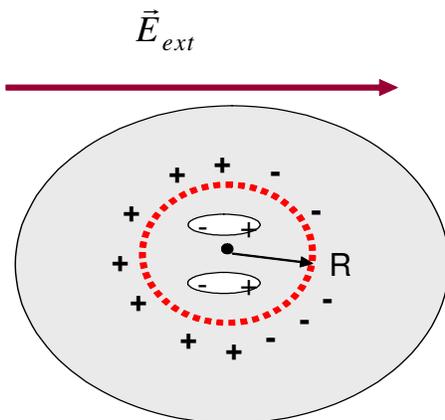
Quando o campo é novamente desligado, as "molas" fazem com que as cargas voltem a ficar situadas no mesmo lugar. Quanto maior o campo externo, mais

distendidas ficam as molas, e se o campo for muito grande, as moléculas são partidas, como ocorre com uma mola submetida a um esforço muito grande, e o material pode ser destruído. (MACHADO, K.D., 2004).

É fácil perceber na FIGURA 6 que o campo externo induz a formação de dipolos elétricos, chamados, por esse motivo, de dipolos induzidos. Os vetores momento de dipolo dos dipolos se orientam na mesma direção e sentido que o do campo externo, e assim, aparece uma polarização  $\vec{P}$ , da mesma forma como no caso dos dipolos intrínsecos.

### 2.3.1 - Polarizabilidade e a Equação de Clausius Mossotti

Suponhamos uma amostra de material dielétrico submetida a um campo externo. Dentro desse material, defini-se uma esfera imaginária de raio R macroscópica mas que engloba muitas moléculas. Essa esfera envolve um dipolo específico, representado na FIGURA 7 por um ponto no seu centro.



**FIGURA 7:** Um pedaço de material dielétrico, com uma esfera de raio R

O campo que age sobre o dipolo no centro da esfera, que é o campo molecular  $\vec{E}_m$  é a soma de três campos elétricos:

$$\vec{E}_m = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (2.28)$$

onde o  $\vec{E}_1$  é o campo elétrico externo,  $\vec{E}_2$  é o campo gerado pelos dipolos fora da esfera de raio  $R$  e o  $\vec{E}_3$  o campo dos dipolos dentro da esfera. Os dipolos situados fora da esfera podem ser substituídos por uma densidade efetiva de cargas de polarização sobre a superfície externa.

Na FIGURA 7 fica claro que a densidade superficial de carga de polarização apresenta uma configuração dipolar e gera o campo  $\vec{E}_2$  no sentido do campo externo, conforme a expressão:

$$\vec{E}_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.29)$$

O campo  $\vec{E}_3$  gerado pelas moléculas que se encontram dentro da cavidade esférica é nulo se considerarmos que existem muitos dipolos dentro da cavidade orientados aleatoriamente. Esta situação prevalece quando o material for um líquido ou um gás. Aqui consideramos que o meio material é um líquido ou um gás de forma que  $\vec{E}_3 = 0$ . Assim, o campo molecular definido por (2.29) será:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.30)$$

Para materiais composto por várias moléculas diferentes  $\vec{E}_3$  não é nulo, podendo obter valores diferentes dependendo das posições das moléculas dando origem a comportamentos anisotrópicos. Se no meio dielétrico houver  $N$  moléculas por unidade de volume, todas com o mesmo momento de dipolo, a polarização induzida no meio será  $\vec{P} = N\vec{p}_{ind}$  em que  $\vec{p}_{ind} = \alpha\vec{E}_m$  e, combinando essas duas expressões, obtemos:

$$\vec{P} = N\alpha \left( \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right) \quad (2.31)$$

E sabendo que  $\vec{P} = (K - 1)\epsilon_0 \vec{E}$  (2.32)

podemos escrever a polarizabilidade combinando (2.31) e (2.33)

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \left( \frac{K - 1}{K - 2} \right) \quad (2.33)$$

Conhecida como a equação de Clausius-Mossotti e representa um dos primeiros esforços para a compreensão da polarização elétrica dos materiais. Sua fundamental importância é o fato de permitir relacionar as grandezas macroscópicas - a constante dielétrica - com as grandezas microscópicas - a polarizabilidade  $\alpha$ , mas ela tem uma limitação de ser aplicável apenas para substâncias altamente diluídas ou gasosas.

Na equação de Clausius-Mossotti, o número de moléculas por unidade de volume,  $N$ , pode ser expresso em termos da massa molar  $M$  da molécula e da densidade  $\rho$  por meio da relação:

$$N = \frac{N_A \rho}{M} \quad (2.34)$$

sendo  $N_A$  o número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

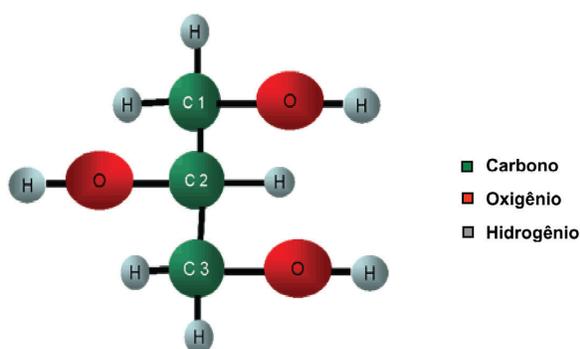
## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos materiais e as técnicas experimentais utilizados para realizar o trabalho. Os materiais que são alvos deste estudo são: glicerina, misturas de gorduras com e sem reação de interesterificação para baixo teor de isômero *trans*, óleo de rícino, óleo mineral, vaselina e biodiesel de canola. A técnica usada para estudar esses materiais fornece informações a respeito de suas características dielétricas à temperatura ambiente e com variação da temperatura.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 – Glicerina (1,2,3 propanotriol ou glicerol)

Glicerina é um líquido viscoso, incolor, inodoro, higroscópico e com sabor adocicado. 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 (MORRISON, L.R.1994). Sua molécula pode ser representada pela FIGURA (8):



Fonte: **ARRUDA. P. V** , 2007

**FIGURA 8:** Estrutura molecular da glicerina ( glicerol)

Ela tem três grupos hidroxílicos (OH-) hidrofílicos que são responsáveis por sua solubilidade em água; é higroscópica (i.e. absorve água do ar); seu ponto de fusão é 17,8°C; evapora com decomposição a 290°C; é miscível em água e etanol. A glicerina é

normalmente usada na preparação de diversos produtos tais como remédios, produtos de uso pessoal, comida, bebida, tabaco, produtos farmacêuticos, alimentação, bebidas, filmes de celulose, papel, resinas, entre outros, todavia o seu uso é condicionado ao seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95%.

A implantação da nova lei federal, relacionada à aplicação dos recursos energéticos, obrigará até 2010 um aumento para 5% o acréscimo de biodiesel no diesel comum (B2) (ANP, 2009; PINTO, A.C., 2005) . Com isto, haverá um aumento na produção do biodiesel e conseqüentemente um aumento na oferta de glicerina.

Estima-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 bruta vegetal apresenta cerca de 30% de impureza (FERRARI, R.A., 2005) ,o que evidencia a necessidade de purificá-la, a fim de viabilizar seu emprego no setor industrial. As principais impurezas presentes na glicerina oriunda do biodiesel são catalisador, álcool e ácidos graxos. Estas impurezas dependem da natureza da oleaginosa e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel.

A glicerina grau 99,5% de pureza gera importantes ganhos para a indústria do biodiesel. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A glicerina torna um óleo mais denso e viscoso. Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa racional final é constituída de duas fases (pesada e leve), separáveis por decantação ou centrifugação (CALDEIRA; A., M., 2007).

A aplicação industrial da glicerina bruta resultante do processo de transesterificação de óleos e gorduras residuais na produção de biodiesel, entretanto, requer processos complexos e onerosos para que essa matéria-prima alcance as exigências em grau de pureza necessárias para esses fins, já que a tecnologia exigida

para purificação, além de ter um elevado custo, é dominada por poucas empresas no Brasil (DINIZ, G. 2005). Por outro lado, o acúmulo de glicerina residual gerada, em aterros, cria um problema ambiental devido a sua alta demanda de oxigênio.

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 as unidades de produção são de pequena escala e estão localizadas distantes dos centros de refino e do mercado consumidor.

Nesse sentido, aplicação da glicerina em outros processos industriais torna-se uma solução para redução dos problemas gerados na cadeia produtiva do biodiesel.

A glicerina utilizada na realização deste trabalho foi a glicerina bi-destilada de 99,5% de pureza, *LOTE: 20081058*, fabricada pelo laboratório ©FURLAB Artigos para Laboratório.

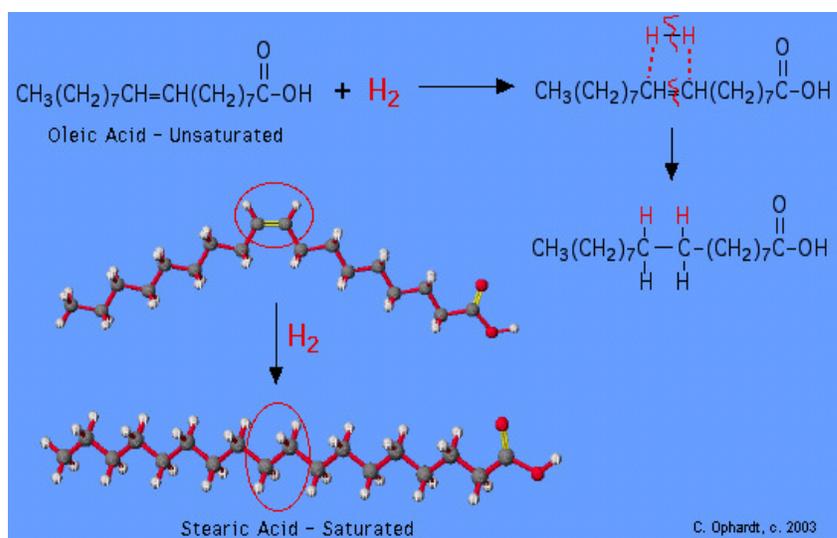
### 3.1.2 - Gorduras interesterificadas

As gorduras podem ser classificadas como saturadas e insaturadas, dependendo da ligação química presente no ácido graxo. Se um ácido graxo tem todos os átomos de hidrogênio possíveis em sua molécula, é chamado de saturado. No entanto, se alguns dos átomos de hidrogênios estiverem ausentes e a ligação comum simples entre átomos de carbono for substituída por uma ligação dupla, o ácido graxo será insaturado, podendo ser classificado em: mono-insaturado caso só exista uma única ligação dupla e poli-insaturado caso houver mais de uma.

Os óleos e gorduras são formados por diversos compostos simples. Quimicamente eles são ésteres, o componente alcoólico é invariavelmente o glicerol (triol, três grupos hidroxílicos) e o componente ácido é formado pelos ácidos monocarboxílicos não ramificados (ácidos graxos). Os glicerídeos geralmente contêm dois ou três ácidos graxos diferentes. Os óleos e gorduras são misturas de glicerídeos de diversos ácidos graxos (ésteres de glicerol), cuja composição é dependente do tipo e origem da matéria prima. Nos óleos predominam glicerídeos de ácidos insaturados e são líquidos na temperatura ambiente e nas gorduras predominam glicerídeos de ácidos saturados, sólidos.

Óleos e gorduras são ambos triglicerídeos. Sua molécula consiste de três moléculas de ácido graxo esterificada em uma molécula de glicerol, como visto abaixo:





Fonte: OPHARDT, C, 2004

**FIGURA 10:** Processo de hidrogenação de um ácido graxo mono-insaturado – o ácido oléico.

Esse processo gera gordura *trans*, retificando as moléculas insaturadas através de um reajuste dos átomos de hidrogênio na altura da ligação dupla. Essas gorduras alteradas são sólidas à temperatura ambiente, garantindo maior consistência aos alimentos e aumento do tempo de prateleira de alguns produtos, sendo utilizadas, principalmente, em bolos e produtos de panificação. O problema é que, os *ácidos graxos trans* vêm preocupando a sociedade devido às suas implicações negativas à saúde. Diversos estudos têm sugerido uma relação direta entre as gorduras *trans* e o aumento de doenças cardiovasculares e o câncer. Em resposta, a Organização Mundial da Saúde - OMS – estabeleceu que a ingestão diária máxima de gordura *trans* não deve ser superior a 1% das calorias diárias ingeridas, e no Brasil a nova legislação exige a menção nos rótulos dos valores em gramas por porção do alimento. Diante disso, os processadores de alimentos estão sendo obrigados a buscarem alternativas imediatas "livre de *trans*".

Uma solução que se tem mostrado a principal alternativa para preparação de gorduras plásticas livre de *trans* é processo denominado interesterificação química. Em contraste à hidrogenação, este processo não promove a isomerização de duplas ligações dos ácidos graxos e não afeta o grau de saturação dos mesmos. Na reação de interesterificação os ácidos graxos permanecem inalterados, mas ocorre a redistribuição dos mesmos nas moléculas triacilglicéricas. (RIBEIRO, A.P.B., 2009) Desta forma, a

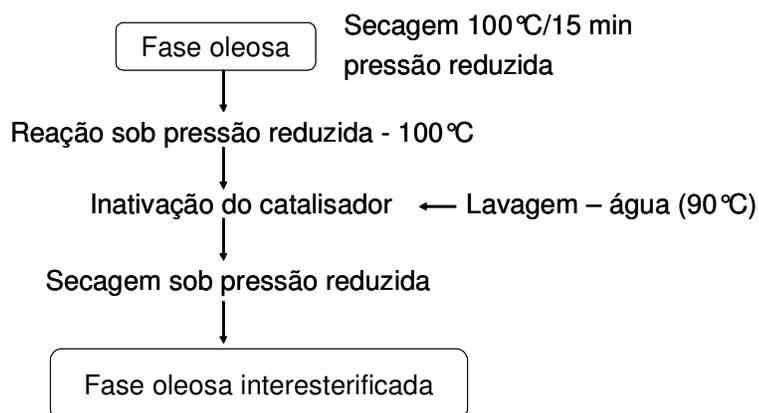
interesterificação química causa a modificação da composição triacilglicérica de um óleo ou gordura e, conseqüentemente, de suas propriedades físicas.

A interesterificação de misturas de óleos vegetais totalmente hidrogenados com óleos líquidos representa atualmente a melhor opção para produção de gorduras livre de *trans* com diversas finalidades industriais. Face à sua importância econômica e grande disponibilidade, o óleo de soja (OS) apresenta-se como matéria-prima interessante para a elaboração de frações gordurosas isentas de ácidos graxos *trans*. Para que haja aumento do ponto de fusão destas frações, o uso do óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), também zero *trans*, mostra-se altamente favorável. (O'BRIEN, R.D., 1995).

Na reação de interesterificação os óleos e gorduras, isentos de umidade, foram aquecidos e o catalisador – metóxido de sódio- adicionado em proporções apropriadas (0,1 a 0,5%), para otimizar o consumo da matéria-prima. A reação ocorreu em intervalos de tempo controlados, conduzida sob vácuo, a 100 °C, com finalização mediante a adição de água, que promove a inativação do catalisador. As alíquotas foram cuidadosamente lavadas com água destilada (80°C) para retirada dos sabões formados, e em seguida secas a 110°C, por 30 min.

As amostras de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado sem e com a reação de interesterificação foram cedidas pelo Laboratório de óleos e Gorduras da Unicamp, sob orientação da Profa. Lireny Gonçalves.

Um esquema da reação de interesterificação química utilizada nessas amostras é ilustrado na FIGURA 11.



Fonte: RIBEIRO, A.P.B, 2009

**FIGURA 11:** Esquema da reação de interesterificação química

### 3.1.3 - Óleo de Rícino

No Brasil a mamona (*Ricinus Communis* L.) é utilizada desde a era colonial, quando dela era extraído o óleo para lubrificar os inúmeros engenhos de cana de açúcar, sendo conhecida por diversas denominações mamoeira, rícino, carrateira e bafureira ( SCHNEIDER, R.C.S, 2002).

Conhecida por ser uma planta que se desenvolve de forma nativa em diversas regiões do Brasil, a mamoeira vem conquistando espaços no ramo oleoquímico, contribuindo para o crescimento de indústria rícinoquímica.

Da semente obtém-se o óleo responsável por grande parte das aplicações da mamona, o óleo de rícino. O óleo corresponde a cerca de 48,6% (m/ m) do total da semente, como mostra a TABELA 1.

**TABELA 1:** Composição química média das sementes de mamona.

Composição química	% (m/m)
Óleo	48,6
Água	5,5
Proteínas	17,9
Carboidratos	13,0
Fibras	12,5
Cinzas	2,5

Fonte: Florea *et al*, 2001

No geral, o óleo obtido da semente de mamona é um líquido espesso, muito viscoso, cuja cor varia, de incolor ao amarelo-escuro, com cheiro e sabor variados, algumas vezes muito desagradável e nauseoso.

Os índices deste óleo poderão depender da variedade e das condições de manejo da cultura. O principal constituinte deste óleo é o triacilglicerol do ácido ricinoléico, denominado triricinoleína.

A sua extraordinária capacidade de adaptação, a multiplicidade de aplicações industriais para o seu óleo, como fertilizante e suplemento protéico e a tendência de preços crescentes colocam a mamona entre as oleaginosas mais importantes. O óleo de rícino pode ser empregado como substituto de derivados do petróleo em tintas, em matéria-prima para fabricação de nylon, entre outras aplicações industriais.

Além disso, o óleo de elevada qualidade é muito utilizado na fabricação de cosméticos. Também é muito usado por apresentar características como a viscosidade elevada, que o torna superior aos outros óleos. Na TABELA 2, pode-se observar que, tanto na temperatura de 40°C quanto na de 100°C, a viscosidade do óleo de rícino é maior. Além disso, com a variação de temperatura este óleo apresenta maior estabilidade. Quando usado como lubrificante, tem grande importância em temperaturas altas e em temperaturas baixas.

**TABELA 2:** Variação da viscosidade de óleos vegetais em função da temperatura.

Óleo	Viscosidade (N.m <sup>-2</sup> .s)	
	40°C	100°C
Canola	51,0	10,0
Soja	28,5	7,5
Rícino	293,0	20,0
Linhaça	30,0	7,0

Fonte: JUNIOR, A.F, 1986

No geral, a aplicação do óleo de rícino e de outros óleos nos processos mecânicos está relacionada ao teor de insaturações, pois o excesso de ácidos saturados gera problemas de endurecimento a baixa temperatura e o excesso de poliinsaturados facilita a oxidação em temperaturas mais elevadas.

Neste sentido, o óleo de rícino é uma matriz privilegiada, pois é rico em ácidos monoinsaturados e apresenta biodegradabilidade superior a 90%.

Na alimentação, o consumo ocorre em margarina líquida na forma de ésteres de poliglicerol do ácido ricinoléico. Como medicamento, apresenta propriedades purgativas

e tem capacidade de penetrar facilmente na pele. Estimula fígado, vesícula e cólon, melhorando a circulação linfática e favorecendo o sistema imunológico. Compressas de óleo de rícino são utilizadas para reduzir inflamações e melhorar assimilação intestinal.

O óleo de rícino utilizado foi adquirido em comércio local, destinado a uso farmacêutico. Fabricado pelo laboratório Tayuyna Ltda.

### 3. 1.4 - Óleo Mineral

Óleo mineral (também chamado parafina líquida, petrolato líquido pesado, óleo branco ou vaselina líquida) é um produto secundário derivado da destilação do petróleo no processo de produção da gasolina. É um óleo transparente, incolor e quimicamente quase inerte. É um produto de baixo custo, produzido em grandes quantidades. (CAMPESTRE.COM.BR)

O princípio básico para a obtenção do Óleo Mineral Branco é a remoção dos compostos orgânicos tidos como impurezas, que se encontram presentes nos derivados do petróleo. As impurezas que são removidas neste processo são: insaturações (olefinas), enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrocarbonetos aromáticos. O Óleo Mineral Branco é obtido em dois graus de qualidade: Grau Técnico e Grau Medicinal.

Óleo Mineral Branco Medicinal deve apresentar as seguintes características: ser incolor, inodoro (quando frio) e insípido. Esse material deve seguir os padrões especificados em Farmacopéias e podem ser usados com total segurança nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. A este óleo podem ser adicionados antioxidantes para aumentar a sua estabilidade quando estocados..(CAMPESTRE.COM.BR)

Possui diversas aplicações, como óleo para refrigeração e isolamento de transformadores elétricos de potência; para transporte e armazenagem de metais alcalinos (evitando a reação destes com a umidade atmosférica); como laxante (ao lubrificar as fezes e não permitindo a absorção excessiva de água nos intestinos); como hidratante (em cremes e loções), lubrificante, etc. É também usado em forma de emulsão (mistura de água, sabão e óleo mineral) no combate a pulgões e colchonilhas em plantas. Devido ao seu grau de pureza também é utilizado em outros seguimentos como o da indústria têxtil servindo de lubrificante durante o processo de tratamento de fibras principalmente nas de cor branca que não podem agregar impurezas que confirmam cor ou que possam interagir com os corantes.

O óleo mineral utilizado também foi adquirido em comércio local, destinado a uso medicinal. Fabricado pelo Laboratório ©Mantercop.

### 3.1.5 - Vaselina Líquida

Assim como o óleo mineral, a vaselina também é um derivado do petróleo, passando por processos básicos de refinação mais comumente conhecidos como destilação fracionada. Deste processo os produtos derivados de petróleo são divididos em diversas categorias, sendo a vaselina classificada na categoria de lubrificantes. Esses lubrificantes são óleos quimicamente constituídos por hidrocarbonetos, e dependendo do tamanho da cadeia carbônica, os mesmos apresentam diferenças quanto às suas especificações como densidade, viscosidade, ponto de fulgor, entre outros (ANVISA). É o caso da vaselina e óleo mineral.

A vaselina líquida utilizada foi adquirida a nível local, indicada para uso pessoal, além de lubrificantes de ignições variadas. Fabricado pelo laboratório FARMAX.

### **3.1.6 - Biodiesel**

O biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas vegetais ou animais. As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais tais como soja, mamona, colza (canola), palma, girassol e amendoim, entre outros, e as de origem animal são obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Incluem-se entre as alternativas de matérias-primas os óleos utilizados em fritura (cocção).

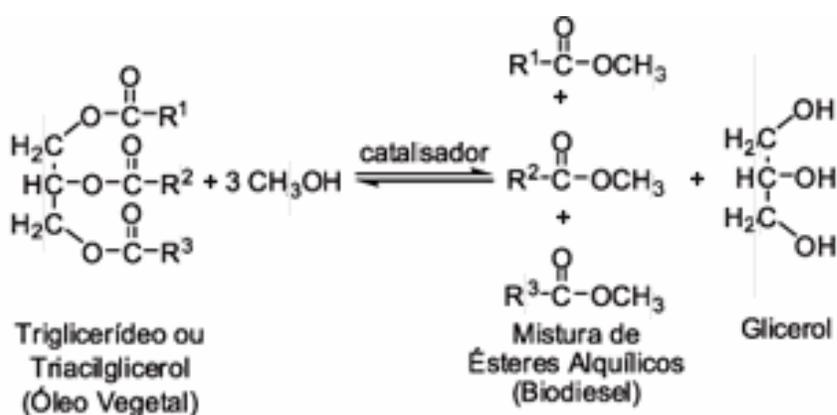
O biodiesel compõe, junto com o etanol, importante oferta para o segmento de combustíveis. Ambos são denominados de biocombustíveis por serem derivados de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser utilizada para a produção de energia), menos poluentes e renováveis. (CARTILHA - SEBRAE)

Os fatores ambientais e a elevação dos preços do petróleo favorecem a expansão do mercado de produtos combustíveis derivados da biomassa no mundo todo, predominando o etanol, para uso em automóveis, e biodiesel, para caminhões, ônibus, tratores, transportes marítimos, aquaviários e em motores estacionários para a produção de energia elétrica, nos quais o óleo diesel é o combustível mais utilizado. Esse combustível é utilizado para substituição do óleo diesel, em percentuais adicionados no óleo diesel ou integral.

A tecnologia para a produção de biodiesel predominante no mundo é a rota tecnológica de transesterificação metílica, nas quais óleos vegetais ou sebo animal são

misturados com metanol que, associados a um catalisador, produz biodiesel. A opção pelo metanol, principalmente em outros países, se deu pelo alto custo do etanol.

A transesterificação é o processo de separação do glicerol do óleo vegetal. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A molécula de óleo vegetal é formada por três ésteres ligados a uma molécula glicerina, o que faz dele um triglicídio. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo sua viscosidade (BIODIESELBR.COM.BR).



Fonte: <http://www.scielo.br/img/revistas/qn/v30n5/a54fig01.gif>

**FIGURA 12:** Reação de transesterificação: Processo de produção de Biodiesel

O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações industriais restritas, conforme a norma internacional ASTM D6751I. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) emitiu a portaria n<sup>o</sup> 255, especificando as características do produto.

A Lei n<sup>o</sup> 11.097/05 introduz o biodiesel na matriz energética. Complementa o marco regulatório do novo segmento um conjunto de decretos, normas e portarias, estabelecendo prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral (FIGURA 13)



Fonte: Cartilha de Biodiesel Sebrae

**FIGURA 13:** Ilustração dos percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel estabelecidos pela Lei nº 11.097/05.

As projeções mundiais previstas para 2020 pela IEA – International Energy Agency – assinalam crescente substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas fontes renováveis de origem de biomassa, dentre elas as derivadas da cana-de-açúcar e do milho, para a produção de etanol, e as derivadas dos óleos vegetais de canola, de soja, de mamona, entre outros, para a produção de biodiesel.

#### 3.1.6.1 - Biodiesel de Canola

A canola (*Brassica napus*) está inserida na categoria de plantas oleaginosas. Dela se extrai o óleo de canola, que vem a ser o produto mais saudável para esta categoria pelos baixos teores de gordura saturada (RENARD, M., 1994 e TOMM, G.O., 2002). A canola cultivada no Brasil (Pará e Rio Grande do Sul), é uma seleção geneticamente modificada da colza (*Brassica napus L. var. oleífera*, é uma crucífera que possui de 40 a 46% de óleo no grão, e de 34 a 38% de proteína no farelo. Além do alto teor, o óleo obtido é de excelente qualidade pela composição em ácidos graxos. O interesse dos produtores no plantio de Canola tem crescido em função da garantia de compra e do preço pago, constituindo-se uma alternativa de cultura de inverno (TOMM, G.O., 2002). Dentre esses aspectos positivos no consumo da canola na alimentação, um novo cenário começa a abrir mercado para a cultura: o biodiesel. É uma cultura que se encontra em fase de expansão, devido a que quando comparado

com os outros óleos existentes, o óleo de canola apresenta o menor teor de monoinsaturados e de poliinsaturados.

Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem 38% de óleo, aproximadamente o dobro dos 18% da soja. A transformação da canola em biocombustível permite aproveitar os grãos que sofreram excesso de chuva na colheita, seca, ou outros fatores que comprometem a qualidade para comercialização.

O cultivo de canola possui grande valor sócio-econômico por possibilitar a produção de óleos vegetais no inverno, vindo se somar à produção de soja no verão, e assim, contribuir para otimizar os meios de produção (terra, equipamentos e pessoas) disponíveis. A grande disponibilidade de áreas adequadas ao cultivo de canola no estado do Rio Grande do Sul (RS) é ilustrada pelo fato de que o RS cultiva atualmente área bem inferior aos 2 milhões de hectares de trigo que já cultivou no passado. Portanto, a produção de canola nestas áreas poderá permitir a expansão da produção de óleo para utilização como biodiesel, além de expandir o emprego desse óleo para consumo humano e contribuir decisivamente para tornar o Brasil em um importante exportador desse produto.

O biodiesel de canola utilizado para realização deste trabalho foi cedido pelo laboratório de Química da UENF (LCQUI).

#### 3.1.6.2 – Biodiesel de Babaçú

O coco de babaçú é uma palmácea (*Orbignya martiana*) encontrada com grande quantidade de nos estados de Mato Grosso, Tocantins, Piauí e, principalmente, Maranhão, tendo em vista que um quarto do território maranhense é coberto por esta palmeira nativa. O Maranhão é o maior produtor de amêndoas de babaçú, sendo responsável por quase 80% da produção nacional, ou seja, 113.395 toneladas, ano base 2003. (IBGE, 2004).

O principal produto extraído do babaçú, e que possui valor mercantil e industrial, são as amêndoas contidas em seus frutos. As amêndoas - de 3 a 5 em cada fruto - são extraídas manualmente em um sistema caseiro tradicional e de subsistência. É praticamente o único sustento de grande parte da população interiorana sem terras das regiões onde ocorre o babaçú.

Do fruto apenas 6 a 8% são sementes. Destas sementes são extraídos de 65 a 68% de um óleo de cor branca a levemente amarelada. Esta cor vai depender da

temperatura, pois o Óleo de Babaçu apresenta-se como uma gordura à temperatura ambiente. O óleo de babaçu apresenta odor e sabor suave característico.

O principal destinatário das amêndoas do babaçu são as indústrias locais de esmagamento, produtoras de óleo cru. Constituindo cerca de 65% do peso da amêndoa, esse óleo é subproduto para a fabricação de sabão, glicerina e óleo comestível, mais tarde transformado em margarina, e de uma torta utilizada na produção de ração animal e de óleo comestível. Suas folhas servem de matéria-prima para a fabricação de utilitários – cestos, abanos, peneiras, esteiras, portas, armadilhas, gaiolas, etc. (PENSA/USP, 2000).

O estipe do babaçu, quando apodrecido, serve de adubo; se em boas condições, é usado em marcenaria rústica. Das palmeiras jovens, quando derrubadas, extrai-se o palmito e coleta-se uma seiva que, fermentada, produz um vinho bastante apreciado regionalmente. As amêndoas verdes - recém-extraídas, raladas e espremidas com um pouco de água em um pano fino fornecem um leite de propriedades nutritivas semelhantes às do leite humano, segundo pesquisas do Instituto de Recursos Naturais do Maranhão.

A casca do coco, devidamente preparada, fornece um eficiente carvão, fonte exclusiva de combustível em várias regiões do nordeste do Brasil. Outros produtos de aplicação industrial podem ser derivados da casca do coco do babaçu, tais como etanol, metanol, coque, carvão reativado, gases combustíveis, ácido acético e alcatrão.

Contudo, o potencial do babaçu continua inexplorado sendo possível o aproveitamento econômico para produção de carvão, óleo combustível, gás, lubrificante e óleo comestível. No que tange à produção de óleo combustível, o óleo de babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido à sua composição ser predominantemente láurica (Tabela 3). Este fato facilita a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, de modo a se obter um produto (biodiesel) de excelentes características físico-químicas, inclusive quando o catalisador é diferente do NaOH, que é o mais utilizado. Quando se usa catalisadores heterogêneos e óleo de babaçu para síntese de biodiesel, se obtêm maiores rendimentos em relação aos outros óleos. (LIMA, R.O., et al. , 2007). O biodiesel de babaçu utilizado para a realização deste trabalho também foi cedido pelo laboratório de Química da UENF (LCQUI).

**Tabela 3:** Composição química do óleo de babaçu

---

Ácido graxo	Contribuição percentual
Ácido caprílico	(C8:0) 05,0%
Ácido cáprico	(C10:0) 06,0%
Ácido láurico	(C12:0) 44,0%
Ácido mirístico	(C14:0) 17,0%
Ácido palmítico	(C16:0) 08,0%
Ácido esteárico	(C18:0) 04,5%
Ácido oléico	(C18:1) 14,0%
Ácido linoléico	(C18:2) 02,0%

---

Fonte: LIMA, R.O., et al. , 2007

### **3.2 - Descrição do Arranjo Experimental**

Os experimentos para medir a constante dielétrica foram todos realizados no Laboratório de Física da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (Uenf). Para fazer a aquisição dos dados da capacitância o arranjo experimental é constituído dos seguintes equipamentos: um controlador de temperatura modelo LFI-3751 fabricado pela Wavelength Eletronics, uma ponte RCL modelo PM6304 da Fluke, um sistema de elementos Peltier, uma célula capacitiva e um dissipador de calor. (FIGURA 14).

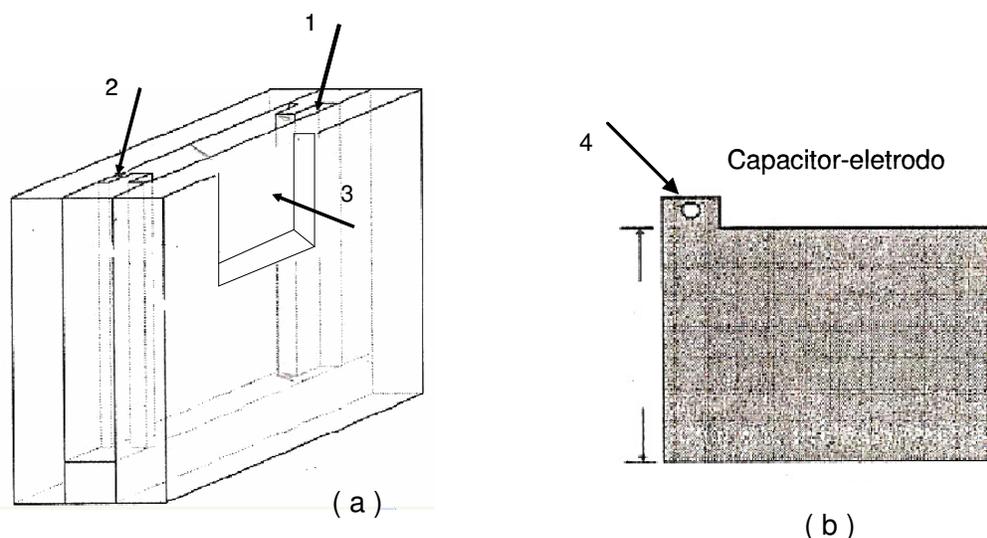


**FIGURA 14:** Arranjo experimental

A dependência das propriedades elétricas dos materiais com a frequência do sinal aplicado se dá, na maioria dos casos, para frequências altas (acima de MHz) (BÖTTCHER, C.J.F 1952). Foram realizadas medidas onde foram aplicados campos oscilantes de 1.0 V de amplitude com varredura de frequência e frequências fixas em 10 e 100kHz. As medidas foram obtidas a temperatura ambiente e com variação entre 8 a 40°C.

A célula capacitiva foi construída a partir de um recipiente de material teflon no formato cúbico com dimensões externas de 60x60x60 mm<sup>3</sup>, onde foram acomodadas duas placas paralelas de cobre de dimensões 19,7x6,02 mm<sup>2</sup>, separadas de 2 mm. Para acomodar tais placas foram feitos cortes (sulcos) na parte interna do citado recipiente com as seguintes dimensões 23,5x4x6,52 mm<sup>3</sup>.

Em uma das laterais do mesmo recipiente foi feita uma perfuração para adaptar o elemento Peltier e o dissipador de calor com dimensões respectivamente de 1,5 mm<sup>2</sup> e 2,3 mm<sup>2</sup>. Na parte superior de uma das placas foi adaptado um termistor a fim de coletar a temperatura da amostra durante os experimentos. (FIGURA 15(a) e (b) ). Optamos por fazer placas de cobre pelo motivo dele ser um material mais flexível e assim proporcionando maior facilidade de confeccionar as mesmas, além de ser um excelente condutor.



**FIGURA 15 :** (a) Representação esquemática do recipiente para constituir o capacitor. Os sulcos 1, 2 permitem o encaixe das placas que constituem os eletrodos do capacitor e a perfuração 3 permite a adaptação do conjunto peltier e dissipador de calor; (b) Representa as placas de cobre que constitui as armaduras do capacitor, a seta 4 aponta para onde será adaptado o contato elétrico.

Devido às pequenas quantidades disponíveis de certas amostras, e à intenção de aproveitá-las para realizar, repetidamente, as medidas, a célula construída foi de pequeno volume.

### 3.2.1 - Controlador de temperatura

O controle de temperatura para as medidas de constante dielétrica foi feito através do *feedback* de um termistor, acoplado ao suporte dos capacitores, que será enviado ao controlador de temperatura para manter (inverter) o sentido da corrente aplicada ao elemento Peltier, a fim de aumentar (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.



**FIGURA 16:** Controlador de Temperatura

### 3.2.2 – Medidpr RCL

A Ponte RCL automática [Programmable Automatic] é usada para medidas precisas de resistência, capacitância e indutância. A sua precisão básica é de 0,1% 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 17)



**FIGURA 17 :** 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, 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.

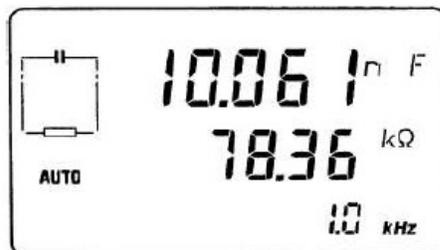
Um microprocessador controla o processo de medida, computa o valor medido e transfere o resultado para o visor. No modo AUTO (automático) o parâmetro dominante e secundário, R, C ou L do componente verificado é automaticamente selecionado pelo visor.

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 do parâmetro pelo 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 mostrados. Em adição, os parâmetros selecionados podem ser mostrados manualmente (Q, D, Z, F,  $V_x$  ou  $I_x$ ).

No modo AUTO o microprocessador determina os parâmetros dominantes (resistência, capacitância e indutância) e secundários (Q, D, Z e  $\phi$ ), e apresenta-os juntamente com o símbolo do circuito equivalente. Se um dos parâmetros for manualmente selecionado, este parâmetro é calculado e mostrado, conforme a FIGURA 18. Após isso, o próximo ciclo de medidas começa com as medidas resultantes.

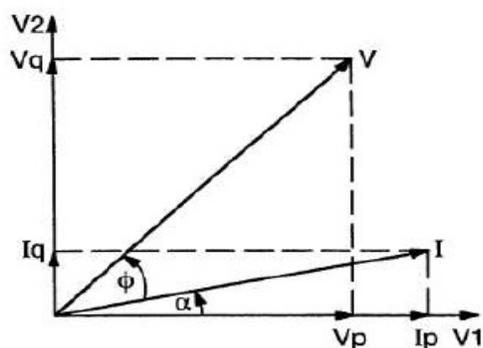


Fonte: FLUKE MANUAL, 1999.

**FIGURA 18:** Visor da Ponte RCL

Como o princípio de medida desse equipamento é baseado em medidas de tensão e correntes alternadas, as mesmas são representadas por uma linguagem denominada *fasores*. (FIGURA 19). São medidos sete parâmetros.

O seguinte diagrama de fase e a TABELA de fórmulas (TABELA 4) mostram as bases matemáticas para os cálculos internos do valor do componente.



Fonte: FLUKE MANUAL, 1999.

**FIGURA 19:** Diagrama de fase para a voltagem e corrente.

**V:** Voltagem

**I:** corrente;

**V1, V2:**  $0^\circ$  – voltagem,  $90^\circ$  – voltagem;

$\phi$ : ângulo de fase entre **I** e **V**;

$\alpha$  ângulo de fase entre **I** e **V1**.

---

Em cada ciclo de medida, os seguintes componentes são determinados:

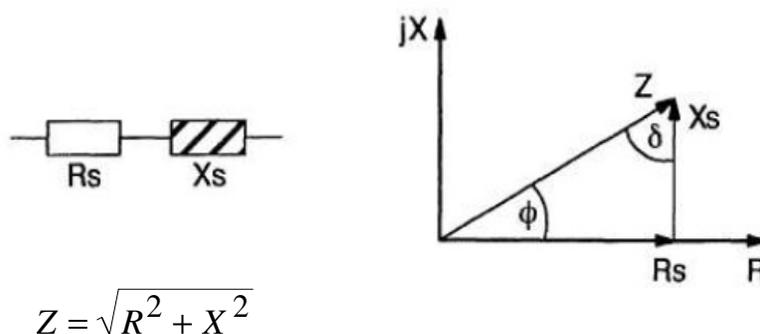
**V<sub>p</sub>, V<sub>q</sub>, I<sub>p</sub>, I<sub>q</sub>.**

Uma vez determinado 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 impedância  $Z$  (FLUKE MANUAL; 1995), de acordo com expressões mostradas na TABELA 4.

**TABELA 4:** Expressões dos cálculos internos do equipamento RCL meter

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

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 20.



Fonte: FLUKE MANUAL , 1999.

**FIGURA 20:** Representação gráfica vetorial do parâmetro  $Z$ , em que  $X$  é a componente imaginária,  $R$  a componente real,  $\phi$  e  $\delta$  são ângulos formados entre o vetor resultante e suas componentes.

### **3.3 – Determinação da Capacitância espúria e da constante dielétrica**

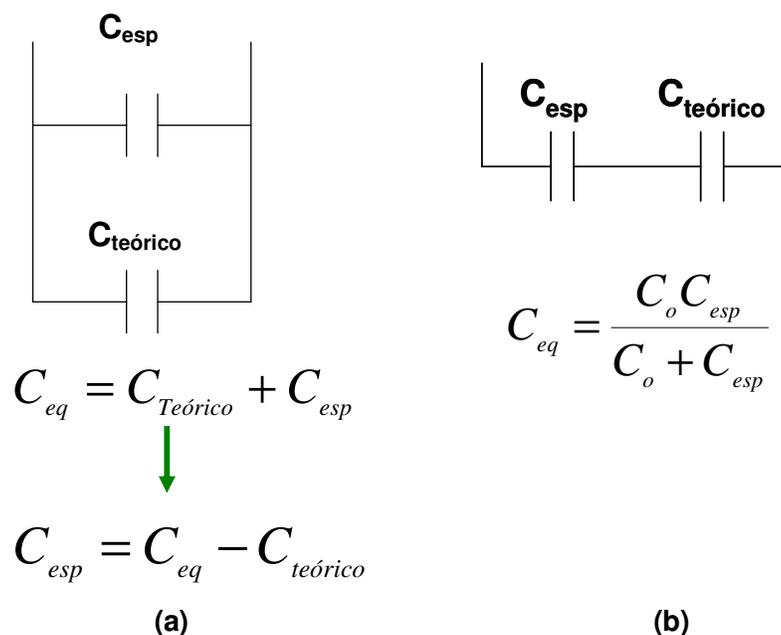
Conforme já abordado nas considerações teóricas a constante dielétrica é obtida a partir da razão entre as capacitâncias dos capacitores preenchidos e as capacitâncias dos capacitores vazios (ar) (equação 2.6). No entanto, na prática experimental, os resultados de constantes dielétricas obtidos podem 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, geradas pelos equipamentos de medida.

De forma a eliminar tais contribuições indesejáveis às medidas, foi calculada a capacitância real da célula capacitiva vazia (valor teórico), a partir de  $C_o = \frac{\epsilon_o A}{d}$ , onde

$\epsilon_o$  é a permissividade do vácuo,  $A$  a área das placas e  $d$  a distância entre elas, obtendo o valor teórico de 0,67.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.

Mas, 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 25 (b) corresponderia, matematicamente, a um valor de capacitância equivalente menor que a menor delas, o que não é o nosso caso. Isto implica em que a capacitância espúria e a capacitância teórica apresentavam-se associadas em paralelo (FIGURA 21(a)).



**FIGURA 21:** (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 21(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 (variação de temperatura entre 21 e 28 °C e umidade relativa do ar) não variem tanto as capacitâncias equivalentes lidas pela ponte RCL  $C_{eq}$  entre uma medida (com o ar) e outra (com amostra).

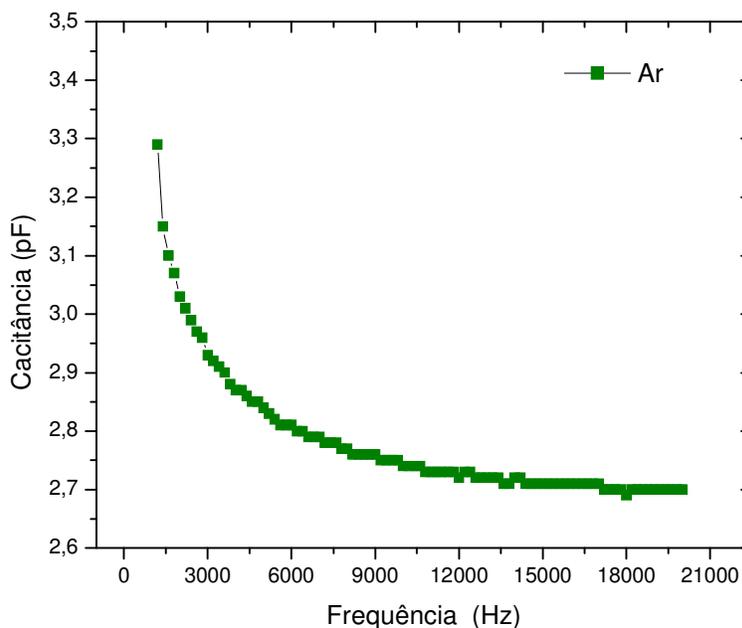
Vale lembrar que, quando é colocada uma amostra qualquer, o valor de capacitância calculado pela ponte RCL corresponde às contribuições tanto da própria amostra quanto das influências espúrias. O valor real da capacitância da amostra é, portanto, obtido a partir da diferença entre a capacitância equivalente  $C_{eq}$  lida pela ponte RCL e a capacitância espúria  $C_{esp}$ , medida antes desta (FIGURA 21a).

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 a mesma temperatura, ou na mesma faixa de temperatura.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Segue neste capítulo a apresentação de resultados experimentais utilizando a metodologia apontada nos capítulos anteriores.

### 4.1 – Medidas com o ar



**FIGURA 22:** Gráfico da capacitância do ar em função da frequência

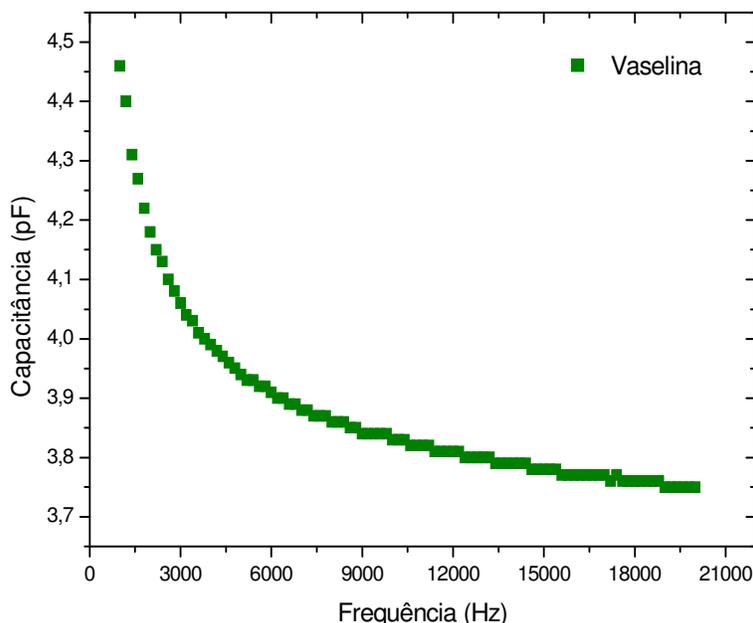
Na metodologia de propriedades dielétricas deve-se ter um máximo de cuidado na implementação do aparato experimental. Dependendo do posicionamento de fios e equipamentos eletrônicos as capacitâncias espúrias, que são influências indesejáveis às medidas, podem vir a surgir. Para isso, neste trabalho, foram realizados vários testes com o ar a temperatura ambiente (25°C) (FIGURA 22, a fim de determinar a faixa de frequência, onde se tem certa independência das capacitâncias espúrias com a frequência.

A partir dos resultados da FIGURA 22 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 deve-se principalmente às capacitâncias espúrias, já que não é

esperado na literatura 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 2,7 pF. Esse mesmo comportamento era esperado quando se colocasse dielétricos (amostras) diferentes 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 23).

Como exemplo, é mostrado o gráfico da FIGURA 24, para vaselina, em que se tem uma curva semelhante àquela do resultado obtido com o ar, dando base às discussões anteriores.



**FIGURA 23:** Gráfico da capacitância da vaselina 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 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.

---

## **4.2 - Medidas a temperatura ambiente com amostras de constante dielétrica conhecida**

### **4.2.1 - Óleo mineral, vaselina, óleo de rícino e glicerina de 99,5% de pureza (Amostras referenciais)**

Uma vez fixado o arranjo experimental e conhecida a faixa de frequência a ser adotada, iniciou-se a etapa de medidas com amostras de valores de constante dielétrica conhecidos na literatura, como o óleo mineral, o óleo de rícino, a vaselina e a glicerina de 99,5% de pureza. Com elas, foi possível avaliar a confiabilidade e a potencialidade da célula capacitiva construída, ao comparar os valores obtidos experimentalmente com os valores da literatura para a mesma faixa de temperatura.

Os resultados experimentais das amostras citadas anteriormente mostraram-se satisfatórios, pois apresentaram compatibilidade com os valores de constante dielétrica encontrados na literatura. A seguir estão apresentados os resultados experimentais (FIGURA 24) e os respectivos valores de constante encontrados na literatura (TABELA 4).

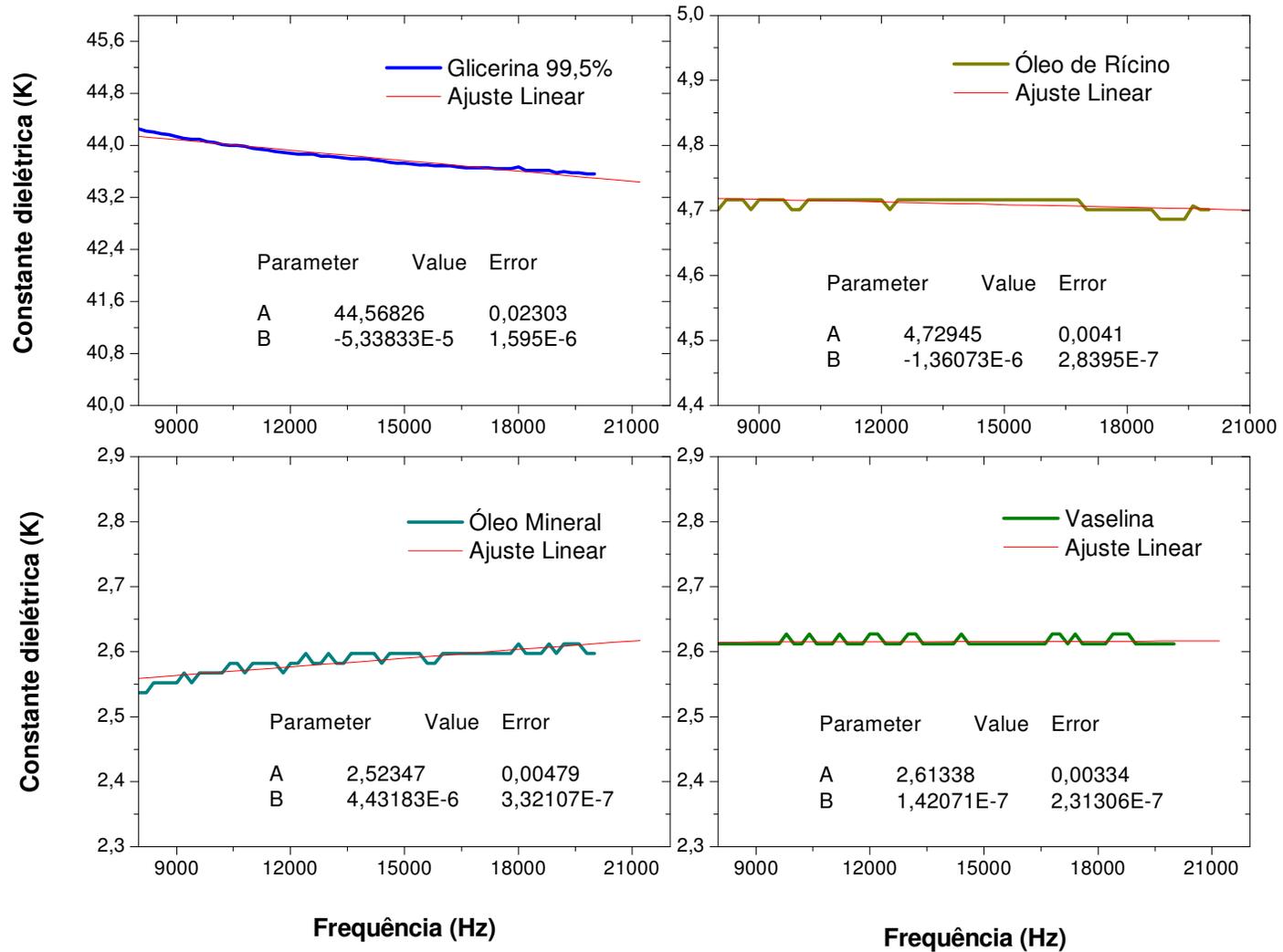


FIGURA 24: Gráfico da constante dielétrica da glicerina de 99,5%, óleo de rícino, óleo mineral e da vaselina em função da frequência.

De acordo com a FIGURA 24 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. Para a amostra glicerina de 99,5% de pureza foi encontrado um valor de constante dielétrica em torno de 43,5 - 44, valor este compatível ao esperado, entre 43,5 e 48,5 a temperatura ambiente (25°C). As medidas com óleo de rícino e vaselina mostraram-se também satisfatórias. Para o óleo de rícino, medido a 16°C, o valor de constante dielétrica obtido esteve de acordo com o esperado 4,7, enquanto que para a vaselina a medida foi de 2,6, valor este compreendido dentro da margem esperada, entre 2,2 - 2,9 ( TABELA 5). Dependendo da destinação e diferentes aplicações da vaselina, sejam elas medicinais, tecnológicas ou industriais, a sua composição original é alterada por compostos adicionados e o seu estado físico pode modificar. Nesse sentido, de forma a abranger as diferentes formas de vaselina encontradas, é caracterizada na literatura a faixa de valores esperados para esse material.

Para uma melhor interpretação dos resultados medidos com a vaselina algumas questões, além das diferentes formas que este material pode se apresentar, podem ser consideradas, como por exemplo: i) erros experimentais devido à variação na temperatura do laboratório (entre 21 e 28°C), umidade relativa do ar no dia de medida ii) erros experimentais concernentes à manipulação e o reposicionamento das placas capacitivas, gerando possíveis mudanças na distância entre elas, que apesar de serem bem pequenas são suficientes para perturbar uma medida de amostra de constante dielétrica razoavelmente pequena, como é o caso.

Por outro lado, as medidas obtidas com o óleo mineral (petrolato líquido), em torno de  $2,6 \pm 0,5$ , indicaram uma pequena diferença em relação ao valor da literatura – 2,1. Essas diferenças podem ser atribuídas aos erros experimentais conforme foi discutido anteriormente para o caso da vaselina. Vale ressaltar que as contribuições eletrônicas para capacitâncias espúrias presentes no aparato experimental também contribuem, significativamente, na indução de erros dos valores medidos. Conforme já discutido (no Capítulo de Materiais e Métodos) essas influências externas às medidas são bem expressivas, especialmente nos casos de amostras com constante dielétrica razoavelmente pequena, como os da vaselina e do óleo mineral, as mais sujeitas a estas variações.

**TABELA 5:** 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 – 48,5	43,5 ± 0,4
Óleo de Rícino (16°C)	4,7	4,7 ± 0,2
Óleo Mineral	2,1	2,6 ± 0,3
Vaselina	2,2 – 2,9	2,6 ± 0,2

\*<http://www.asiinstr.com/technical/Dielectric%20Constants.htm#Section>

Uma vez finalizada a etapa de avaliação do potencial de reprodutibilidade e confiabilidade nos resultados, deu-se início ao estudo das propriedades dielétricas de amostras de constantes dielétricas não conhecidas. Dessas amostras fizeram parte a glicerina e outras oleaginosas fabricadas por Laboratórios como: o LCQUI da UENF, e o Laboratório de Óleos e Gorduras da Unicamp, sob a direção da Profa. Lireny Gonçalves. As medidas para essas amostras serão abordadas no item a seguir.

### **4.3 - Medidas a temperatura ambiente com amostras de constante dielétrica não conhecida**

#### **4.3.1 - Misturas de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado com e sem reação de interesterificação**

Os resultados das medidas da constante dielétrica para as amostras de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado com e sem reação de interesterificação, estão apresentados na TABELA 6. Os resultados nela apresentados são os valores médios de constante dielétrica dos dois grupos de amostras nas diferentes concentrações de óleo de soja em óleo de soja totalmente, obtidos a partir da

média entre 4 e 5 repetições. O erro foi estimado a partir do desvio da constante dielétrica medida para cada repetição em relação ao valor médio dessas repetições.

**TABELA 6:** Valores de constante dielétrica com os erros de medida das misturas de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado com e sem interesterificação.

	Mistura sem Interesterificação	Mistura com Interesterificação
50%	$3,9 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$
60%	$3,8 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$
70%	$3,9 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,3$
80%	$4,3 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,2$
90%	$3,7 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,1$

Na FIGURA 25 abaixo está ilustrado o gráfico da constante dielétrica da mistura de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado com e sem interesterificação. A partir desse resultado observa-se que os valores medidos de constante dielétrica para esses dois grupos de amostras apresentam-se na faixa de 2,8 – 4,5, faixa esta que compreende valores de constante dielétrica de diversas oleaginosas em geral.

Em relação ao comportamento da constante dielétrica com a concentração verifica-se que as amostras de 50% e 60% de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado com e sem reação de interesterificação apresentaram valores de constante dielétrica bastante próximos. Por outro lado, na concentração de 70%, foi observada uma diferença entre os resultados medidos, com um pico em torno de 4,5 na mistura com interesterificação. Em seguida, na concentração de 80%, é observado um aumento da constante dielétrica da mistura sem interesterificação, sendo o seu pico em torno de 4,3, enquanto que para a mistura com interesterificação o valor da constante dielétrica é diminuído. Por fim, na concentração de 90%, o valor da constante dielétrica da mistura sem interesterificação apresenta o menor valor medido entre todas as amostras de ambos os grupos, enquanto que para a mistura com interesterificação o resultado obtido

mantém o mesmo valor da concentração de 80%, isto é, 4,1. Este comportamento pode estar relacionado com parâmetros das amostras como a fração de sólidos, ponto de fusão, diâmetro de partículas e cinética de cristalização, cujo estudo é perspectiva de continuidade deste trabalho.

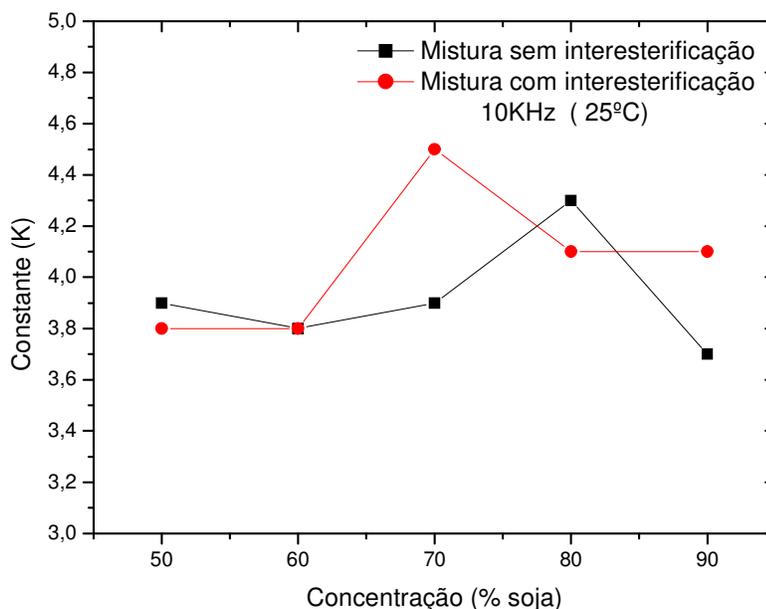


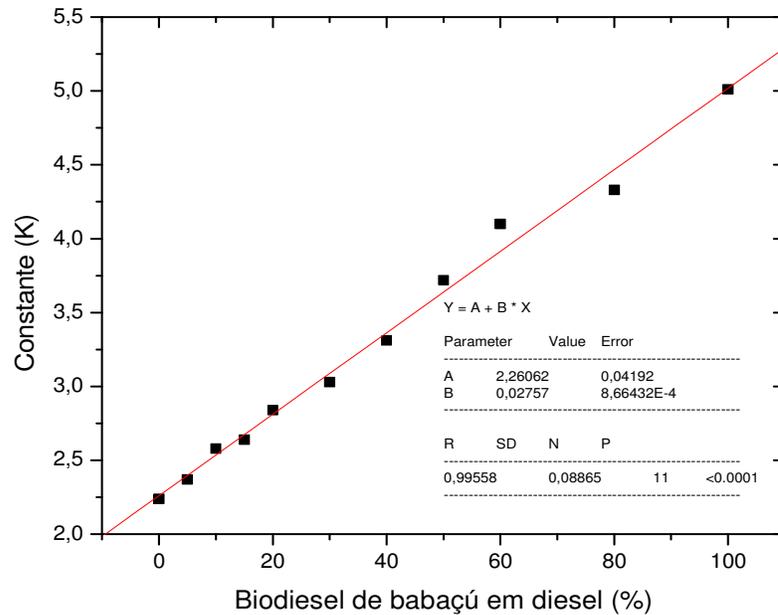
FIGURA 25: Constante dielétrica em função da concentração de misturas de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenada com e sem a reação de interesterificação.

#### 4.3.2 - Mistura de biodiesel de canola em diesel para diferentes concentrações

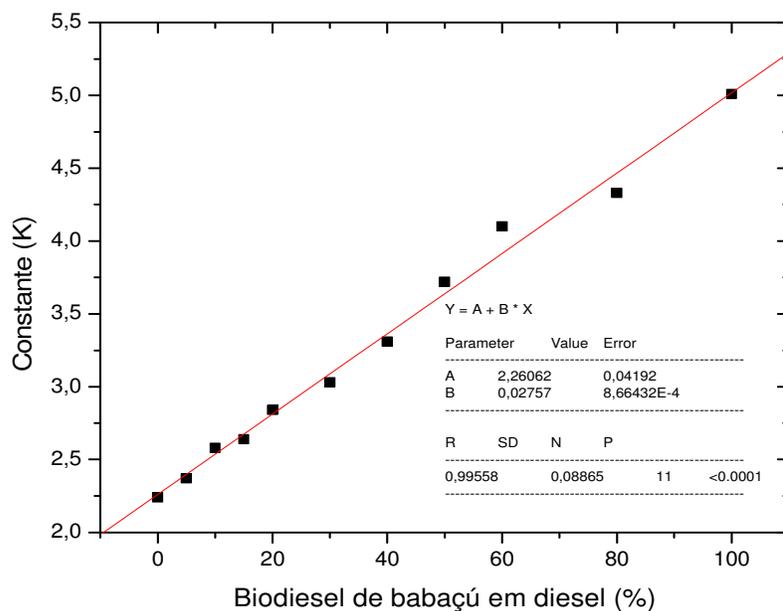
Os resultados das medidas de constante dielétrica para as misturas de biodiesel de canola em diesel com diferentes concentrações estão indicados no gráfico da FIGURA 26 e 27. Observa-se que, à medida que a concentração de biodiesel de canola e de babaçu em diesel é aumentada, o valor da constante dielétrica aumenta. Os resultados das medidas variam de um valor mínimo 2,52 (100% diesel) para um valor máximo de 3,9 para 100% biodiesel na concentração de 100% biodiesel de canola, como esperado.

Conforme observado na FIGURA 26 os resultados obtidos apresentam um comportamento próximo ao linear podendo ser ajustados por uma reta. Este ajuste permite, então, determinar os coeficientes angular e linear dessa reta que estão associados à taxa de variação da constante dielétrica da mistura com a concentração e

ao valor de constante dielétrica do diesel, respectivamente. Os coeficientes linear e angular obtidos são, respectivamente:  $A=2,58 \pm 0,03$  e  $B= 0,0129 \pm 0,0007$ .



**FIGURA 26:** Constante: dielétrica em função da concentração de biodiesel de canola em diesel



**FIGURA 27:** Constante: dielétrica em função da concentração de biodiesel de babaçu em diesel.

A figura 27 mostra o resultado obtido com o biodiesel de babaçu em diesel para as mesmas concentrações do caso anterior. Este resultado revela um

comportamento similar ao do gráfico da figura 26, isto é que à medida que a concentração de biodiesel (canola ou babaçu) aumenta a constante dielétrica, também é aumentada. Outro detalhe a se observar é que o arranjo experimental teve sensibilidade para identificar diferenças entre as constantes dielétricas dos biodieseis medidos, sendo 3,9 para o canola e 5,1 para o babaçu. Os coeficientes linear e angular obtidos a partir do gráfico da figura 27 são, respectivamente:  $A=2,26 \pm 0,04$  e  $B= 0,0257 \pm 0,0007$ .

Esses resultados revelam a sensibilidade da técnica, bem como a potencialidade da célula capacitiva que foi capaz de identificar variações na constante dielétrica para diferentes concentrações de biodiesel de canola e de babaçu em diesel. Isto ocorrerá sempre que o valor da constante dielétrica do biodiesel não for muito próximo daquele do diesel de petróleo e pode prestar informações importantes aos pesquisadores ligados à área técnica de desempenho de combustíveis.

#### **4.4 – Medidas de constante dielétrica com variação de temperatura**

##### **4.4.1 - Glicerina de 99,5% de pureza**

Nas etapas anteriores os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Apresento agora resultados de experimentos com temperatura controlada. Para isso foi necessária uma reorganização no arranjo experimental, com adequações no posicionamento do elemento Peltier, termistor e dissipador de calor para melhor praticidade da célula capacitiva.

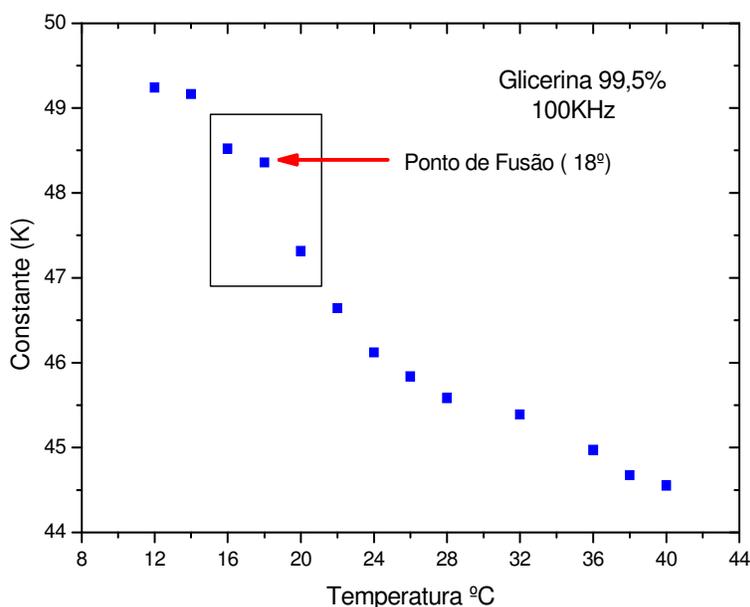
Nesta etapa foram realizadas medidas da constante dielétrica da glicerina com 99,5% de pureza em função da temperatura, no intervalo entre 12°C e 40°C. Vale lembrar que o ponto de fusão dessa amostra é em torno dos 18°C, sendo esperado, portanto, anomalias nos valores de constante dielétrica próximas a essa região de transição.

A partir dos dados experimentais da constante dielétrica da glicerina com 99,5% de pureza, como função da temperatura, foi traçado o gráfico da FIGURA 28. Dele é possível perceber que à medida que a temperatura aumenta a constante dielétrica é diminuída. Este comportamento está de acordo com o esperado já que o aumento da temperatura contribui para um maior grau de desordem dos dipolos elétricos, dificultando então a polarização elétrica e, conseqüentemente, diminuindo a constante dielétrica.

Outro detalhe observável é que as variações da constante dielétrica nas temperaturas mais abaixo ou mais acima do ponto de fusão (18°C) (Webbook.Nist.) são pequenas quando comparadas às variações do mesmo parâmetro ocorrida nas temperaturas em torno do ponto de fusão (destacado pelo retângulo). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que, durante uma transição de fase, as propriedades estruturais e físicas do material sofrem mudanças significativas, refletindo, portanto, numa expressiva variação da constante dielétrica.

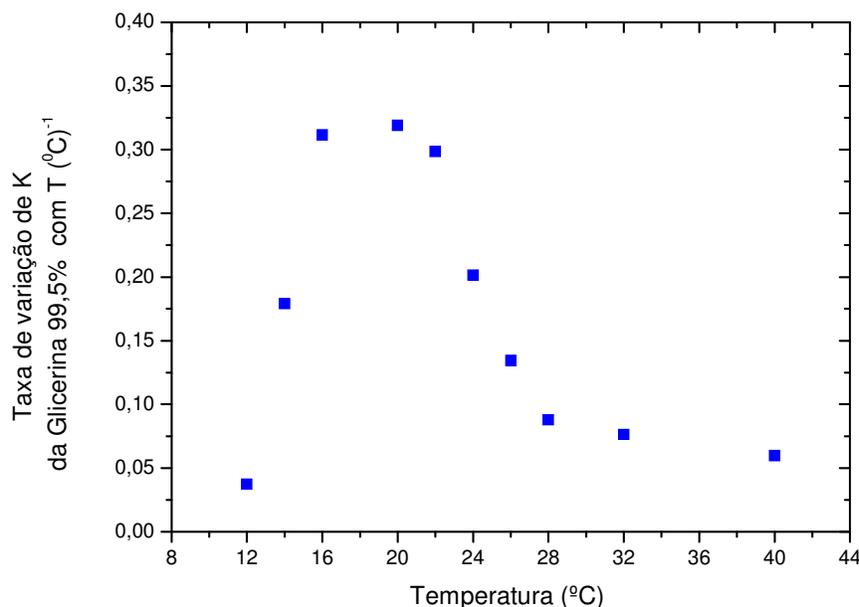
Ainda desse gráfico é possível perceber que a constante dielétrica sofre diminuição com o aumento da temperatura em variações pequenas cujas taxas aumentam até atingirem a região de fusão, onde se tem o máximo de variação, verificada pela distorção na curva demarcada pelo retângulo e, à medida que a temperatura se afasta para direita desta região, a constante dielétrica volta a apresentar variações pequenas com a temperatura.

Com o intuito de melhor visualizar o comportamento da variação da constante dielétrica com a temperatura, além de complementar as discussões feitas acima, foi



traçada uma curva da taxa de variação da constante dielétrica (derivada da curva da FIGURA 28). O resultado obtido está ilustrado na FIGURA 29.

**FIGURA 28:** Constante dielétrica da glicerina de 99,5% de pureza em função da temperatura.



**FIGURA 29:** Taxa de variação da constante dielétrica da glicerina de 99,5% de pureza com a temperatura em função da temperatura

Com base neste gráfico verifica-se que a taxa de variação da constante dielétrica da glicerina 99,5% com a temperatura varia de acordo com a região de temperatura em que é medida. Além disso, é facilmente observado que a taxa de variação com a temperatura é maior para regiões de temperatura próximas à temperatura de fusão, em torno de 16 °C e 20 °C. Observa-se, também, mais claramente neste gráfico, que para temperaturas menores que as temperaturas dentro da região de transição, a taxa de variação da constante é aumentada à medida que se aproxima em torno dos 18°, enquanto que à medida que as temperaturas tornam-se maiores que 18° até atingirem 28°C, a taxa de variação da constante é diminuída consideravelmente com a temperatura, indicando que a mesma varia sensivelmente nesta região de temperatura. E para finalizar a análise deste gráfico é notado que a partir dos 28°C a taxa de variação é diminuída, mas com dependência menor da região de temperatura, tendendo para valores em torno de 0,5 (°C)<sup>-1</sup> (saturação) em temperaturas maiores que 40°C.

Essa dependência da taxa de variação da constante dielétrica com a temperatura em diferentes regiões de temperatura está associada às diferentes propriedades dielétricas presentes nos dois estados físicos considerados (sólido-líquido). Esses

resultados demonstram a sensibilidade da metodologia aqui apresentada na detecção de transições de fase em materiais líquidos e pastosos.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi implementada a metodologia de obtenção de propriedades dielétricas de materiais líquidos e pastosos e em seguida foram realizados testes de calibração e de avaliação do potencial de confiabilidade dos resultados obtidos.

Um sistema experimental baseado em uma célula capacitiva foi projetado e construído no âmbito deste trabalho. Providências para a calibração da célula, obtenção da capacitância espúria, definição da faixa de frequência do sinal a utilizar e verificação da reprodutibilidade foram tomadas.

A verificação do desempenho funcional da célula capacitiva construída foi procedida comparando os resultados obtidos experimentalmente com valores de constante dielétrica (à temperatura ambiente) já reportados na literatura. Foram utilizados materiais como: vaselina, glicerina 99,5% de pureza, óleo de rícino e óleo mineral. Esses resultados permitiram verificar o bom desempenho funcional da célula capacitiva construída, já que os valores obtidos experimentalmente foram compatíveis com os valores de constante dielétrica encontrados na literatura.

Para os resultados obtidos com as amostras de óleo de soja em óleo de soja totalmente hidrogenado, com e sem reação química de interesterificação, os valores de constante dielétrica colocaram-se na faixa de 3,8 – 4,6, que são característicos da maioria dos óleos e gorduras. Isto permite concluir que o aparato experimental apresenta uma boa reprodutibilidade e credibilidade nos seus resultados medidos.

As medidas 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 que à medida que a concentração do biodiesel no diesel é aumentada, a constante dielétrica da mistura também aumenta. Isto permitiu concluir que a célula capacitiva construída é sensível o suficiente para distinguir diferenças entre diferentes amostras analisadas quanto à composição e ao particular óleo precursor da produção do biodiesel.

O aparato experimental permitiu medidas com controle da temperatura (introdução de elemento Peltier, termistor, dissipador de calor) o que foi aplicado para amostras de glicerina com 99,5% de pureza no intervalo entre 12°C e 44°C. Os resultados mostraram que a constante dielétrica é diminuída com o aumento de temperatura, já que o alinhamento dos dipolos elétricos é dificultado pela agitação térmica. Além disso, foi observada uma anomalia nos valores da constante dielétrica em torno da temperatura de fusão da glicerina 99,5% (18°C). Esses resultados permitiram

---

concluir que o desempenho funcional do arranjo experimental com variação de temperatura mostrou-se satisfatório, uma vez que foi capaz de enxergar diferentes valores da constante dielétrica com variação de temperatura e identificar uma transição de fase a partir de diferenças expressivas dos valores de constante dielétrica medidos.

As perspectivas futuras na seqüência deste trabalho serão:

- Contrapor os resultados da constante dielétrica com outros parâmetros conhecidos para essa sistemática de amostras de óleos destinados à produção de alimentos com baixo teor de gorduras *trans* como fração de sólidos, ponto de fusão, diâmetro de partículas e cinética de cristalização.
- Analisar as propriedades dielétricas de amostras de glicerina bruta gerada a partir da processo de produção de diferentes tipos de biodieseis, como o de soja, babaçu, canola, de frituras, entre outros, fabricados no laboratório de Química da Uenf (LCQUI).
- Estudar um conjunto de materiais pastosos de importância tecnológica como biocombustíveis, alimentos, óleos da Amazônia para aplicações em lubrificação, alimentos, produtos de cuidados com a saúde da pele, amadurecimento de frutas e outros poderão ser estudados com a metodologia aqui proposta.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

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

**ANVISA** - Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeia/index.htm>. Acesso em 10 de janeiro de 2010

**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](http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed_anteriores/26/art04.pdf). Acesso em 10 de outubro de 2009.

**BICALHO, F. DA SIVA**, "Propriedades Físicas do Polietileno e Poli( Metacrilato de Metila) modificados com óleo de Buriti ( *Mauritea flexuosa*") Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada na Universidade Federal do Pará, Pará (2006)

**BÖTTECHER, C.J.F.** *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, N.Y., 1952.

**CALDEIRA A, M**; Reações de conversão de Glicerina a intermédio petroquímico. I Reunião da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Disponível em: < [www.biodiesel.gov.br/rede-arquivos/rede.documentos.htm](http://www.biodiesel.gov.br/rede-arquivos/rede.documentos.htm)>.

**CIÊNCIA HOJE**, 34 (202), 49, março 2004

**CAMPESTRE.COM**. Disponível em: <http://www.campestre.com.br/oleo-mineral-branco.shtml>. Acesso em 08 de dezembro de 2009

**CARTILHA- SEBRAE** – Cartilha de Biodiesel SEBRAE- Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

**DARUICH, Y.**, C. Magallanes, L. Giordan, E. G. Catenaccio, *Molec. Phys.*, 98, 1539-1543, 2000

**DE ANDRADE, E. B.** “*Propriedades Dielétricas E Térmicas Das Blendas de Poliestireno com Ácido Oléico e Polietireno com Betacaroteno*”. Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Física na área de Física da Matéria Condensada; Universidade Federal Do Pará; Belém do Pará, 2005.

**DE SOUZA, F. F** “ *Propriedades Dielétricas Do Óleo De Palma Extraído No Pará E Determinação Do Momento De Dipolo Do Ácido Oléico*” Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Física ; Universidade Federal do Pará; Belém do Pará (2005)

**DEBYE, P. J. W.**, Polar Molecules, Dover Publications, New York, 1945.

**DINIZ, G.** *Glicerina bruta obtida na produção de biodiesel pode ter muitas aplicações.* Ciência hoje Online, 19 out. 2005. Disponível em < <http://WWW.cienciahoje.uol.com.br/Panel/matéria/vie/3973>.

© **DUPLAT.com**, 2009, ÓLEOS E GORDURAS, PARTE I , | Ensino de Química e Novas Tecnologias. Disponível em : <http://duplat.blogspot.com/2009/10/gorduras-e-oleos-parte-i.html>. Acesso em 12 de janeiro de 2010.

**FERRARI, R.A**, OLIVEIRA, V.S; SCABIO, A., “*Biodiesel de soja – Taxa de conversão ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia*”. *Quim. Nova*, Vol. 28, N° 1, 19-23, 2005.

**FLOREA, O.; LUCA, M.** Constantinenescu A., Florescu D., 12<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical engineering, 2001.

**FLUKE MANUAL** “*Programmable Automatic RCL METER PM 6304* ” Users Manual, November 1995, Rev. 2, 02/99.

**FROHLICH, H. ,** “ *Theory of Dielectric: dielectric constant and dielectric loss*”, 2<sup>a</sup> edição, Oxford University Press, New York, 1958.

**GUERRA, J. L.S**” *Dispersão Dielétrica em Materiais Ferroelétricos*” Tese para a obtenção do título de Doutor em Física ; Universidade Federal de São Carlos, 2004

**GUROVA, A. N.** F. E. BRITO, C. A. N. CASTRO, U. V. MARDOLCAR, Dielectric properties of 1,1,1,1,3,3- Pentafluoropropane ( HFC 245 fa), Paper presented at the 14<sup>th</sup> STP, June 25-30. 2000, Boulder, Colorado, USA.

**IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Diretoria de Pesquisas. Coordenação Agropecuária. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura.* 2004.

**JACKSON, J. D.** “ *Eletrodinâmica Clássica*”, 2<sup>a</sup> edição, Guanabara, Rio de Janeiro, 1983.

**JUNIOR, A.F.** ‘*Mamona: uma rica fonte de óleo e divisas*’, 1<sup>o</sup> ed.;Ed. Ícone: São Paulo, 1986

**KITTEL, C.**, “*Introduction to Solid State Physics*” (Fourth Edition), John Wiley and Sons, New York-London (1971).

**LIMA, R. O, DA SILVA.B.R.**, Biodiesel De Babaçu (*Orbignya* Sp.) Obtido Por Via Etanólica. Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil. Recebido em 4/4/06; aceito em 21/8/06; publicado na web em 19/1/07

**MACHADO, K. D.** " Teoria do Eletromagnetismo" Volume I; 2<sup>o</sup> edição; editora UEPG, 2004.

**MOREIRA, S.G.C.**, M.L.S. Albuquerque, A.M. Mansanares and E.C. da Silva, *Simultaneous measurement of electrical and thermal properties: Application to margarine*, J. Phys. IV 125, 2005.

**MORRISON, LR.** “*Glycerol*”. In: Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, pp. 921-932, 1994.

**O’BRIEN, R.D;** *Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications*, 2nd ed., CRC Press: New York, 2004.

**ONSAGER, L.**, *Electric moments of molecules in liquids*, J. Am. Chem. S. 58, 1486-1493, 1936.

**OPHARDT, C.** *Virtual Chembook*. Retrieved September 27, 2008, from Elmhurst College, Chemistry Department -2003.

**PEREIRA, J. R.**, *Detecção fotopiroelétrica em materiais líquidos e pastosos, Tese de Doutorado*, IFGW/ Unicamp, Campinas-SP, 1999.

**PENSA/USP** - Programa de Estudos dos Negócios Agroindustrial. Reorganização do Agro negócio do Babaçu no estado do Maranhão - Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da USP- Grupo PENSA, Julho 2000

**PINTO, A. C.**; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C; *et al.* Biodiesel: An overview. *J. raz. Chem. Soc.*, Vol 16, N° 6B, 1313-1330, 2005.

**RENARD M.;** **LOUTER, J. H.;** **DUKE, L. H.** "Oilseed Rape", In: OECD, Traditional Crop Breeding Practices: An historical review to serve as a baseline for assessing the role of the modern biotechnology, OECD, Paris, 1994

**RESOLUÇÃO ANP** n° 42 Legislação e Decretos sobre o Biodiesel., de 24 de novembro de 2004. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/legislacao/legislacaobiodiesel.m>>. Acesso em 18 mai. 2009.

**RIBEIRO, A.P.B.**" *Obtenção De Gorduras Zero Trans Por Interesterificação Química E Caracterização Para Aplicação Em Alimentos*" Tese Apresentada À Faculdade De Engenharia De Alimentos Da Universidade Estadual De Campinas Para Obtenção Do Título De Doutor Em Tecnologia De Alimentos Campinas- SP- 2009

**SCHNEIDER, R.C.S.**"Extração, caracterização e transformação do óleo de Rícino. Tese Apresentada para Obtenção Do Título De Doutor. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química - 2002.

**SEARS** , ZEMANSKY, *Física III: eletromagnetismo*, 10ª edição, Addison Wesley, S.P., 2004. (pag.116;117)

---

**TOMM, G. O.**, “*Perspectivas de Desenvolvimento de produção de canola no Brasil, Óleos & Grãos*”, pág. 26 – 29, 2000

**VITORIANO, A.**,” *Caracterização Dos Óleos De Andiroba, Copaíba, Babaçu e Buriti Através Das Suas Propriedades Dielétricas E Óticas*” Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Pará; Belém do Pará, 1996.

Web site: <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/184ph.html>

**YANG, B, D. E. SULLIVAN, B. TJIPTO-MARGO AND C. G. GRAY**, “Molecular Orientational Structure of the Water Liquid/Vapour Interface”, *J. Phys.:Condens. Matter*, 3, pp F109-F125, (1991)

**ZIEMATH, E.C.**“ *Medidas Dielétricas em Cristais de KCN a ultra Baixas Frequências*” Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada na Universidade Federal de São Carlos, 1985.

**WEBBOK.NIST**. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em 10 de maio de 2009.