

Avaliação da condutividade elétrica da mistura diesel/biodiesel em função da concentração de biodiesel

Gustavo Kenji Iwazaki da Silva¹; José Ezequiel De Souza

GOA/FACET/UFGD, Tel. (67) 3410-2088, CEP 79804-970, Dourados - MS.

e-mail: <u>gustavo_iwazaki@hotmail.com</u> ¹Bolsista de Iniciação Científica – PIBIC-CNPq/UFGD

RESUMO

O trabalho avaliou, através de medidas elétricas, possíveis alterações nas propriedades físico-químicas da mistura biodiesel/diesel, sendo essa mistura em concentrações que variaram de 0 a 100% de Diesel, em acréscimos de 10 %. Os experimentos mostraram variações na condutividade elétrica das misturas biodiesel/diesel as quais estão diretamente relacionadas às alterações na viscosidade do biodiesel, que é um importante fator para a mobilidade dos portadores de carga, sendo dependentes do perfil estrutural da cadeia carbônica dos ácidos graxos presentes no biodiesel. A constante dielétrica, por sua vez, não mostrou nenhuma variação considerável, o que sugere basicamente, que não houve alterações significativas na polaridade dos biocombustíveis.

Palavras chave: Blendas biodiesel/diesel, Propriedades elétricas, Equação de Casteel-Amis.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. O biodiesel apresenta muitas vantagens: por diminuir a queima de combustíveis fósseis e ser não tóxico, contribui para a redução da temperatura global do planeta e dos custos com a saúde; proporciona emprego e renda através de uma cadeia de produção sustentável; é totalmente miscível em óleo diesel

mineral; aumenta a lubricidade do combustível melhorando o desempenho do motor, entre outras. Existem diferentes espécies de oleaginosas no Brasil que podem ser usadas para produzir o biodiesel. Entre elas estão à mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão. Matérias-primas de origem animal, como o sebo bovino e gordura suína, também podem ser utilizadas na fabricação do biodiesel. Esse biocombustível substitui total ou parcialmente o diesel de petróleo, em motores de caminhões, tratores, camionetas, automóveis e também motores de máquinas que geram energia [1-4].

Diante de tantas vantagens, o governo incluiu o biodiesel na matriz energética Brasileira e definiu o volume mínimo obrigatório da mistura do biocombustível no diesel mineral, que atualmente é de 5 % v/v. Acompanhando o movimento mundial, o Brasil dirigiu sua atenção no final da década de 1990 aos projetos destinados à pesquisa do biodiesel, no entanto, foi a partir do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em dezembro de 2004, pelo Governo Federal, que o biodiesel avançou significativamente, tornando-se um valioso instrumento de geração de riqueza e inclusão social [1].

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

• Produção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras, e até matérias graxas de alta acidez [1,2]. A Tabela 1 apresenta várias fontes de óleos utilizadas para a produção de biodiesel.

Apesar dessa variedade de matérias-primas, os óleos vegetais são os mais utilizados para a produção do biodiesel. A viabilidade para o emprego de cada tipo de oleaginosa vai depender do clima, geografia, da competitividade econômica, socioambiental e também da viabilidade agronômica. Levando em consideração que o Brasil é o segundo produtor mundial de matéria-prima oleaginosa, desta forma, favorecendo a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais [5]. No Brasil, a maior parte do biodiesel produzido provém da soja (78,43 %), e em menores proporções a gordura bovina (18,97 %), óleo de algodão (0,47 %), outros materiais graxos (0,53 %), óleo de fritura (1,17%) e gorduras de porco (0,43%) [6,25].

Tabela 1 - Fontes utilizadas para produção de biodiesel.

Óleos vegetais	Óleos não comestíveis	Gordura animal	Outras fontes
Soja	Amêndoa	Banha	Bactérias
Colza	Abutilon muticum	Sebo	Algas
Canola	Andiroba	Gordura de aves	Fungos
Cartamo	Babaçu	Óleo de peixe	Microalgas
Cevada	Brassica carinata		Terpeno
Coco	B. napus	B. napus Lát	
Algodão	Camelita Óleos de c		Óleos de cozinha
Amendoim	Cumaru		
Aveia	Cynara cardunculus		
Trigo	Jatropha nana		
Milho	Jojoba		
Girassol	Pequi		
	Palma		
	Tabaco		
	Seringueira		
	Gergelim		
	Salmão		

O biodiesel, composto por monoésteres de ácidos graxos, pode ser obtido por esterificação de ácidos graxos com monoálcoois de cadeia curta, porém, a principal rota de obtenção utilizada industrialmente é a transesterificação de triacilglicerídeos (ver esquema da Figura 1). Esses últimos são os compostos majoritários encontrados em óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, como por exemplo, sebo bovino e óleo de soja (Tabela 2), sendo que, atualmente, essas duas matérias-primas são largamente empregadas para produção de biodiesel no Brasil [5]. O biodiesel também pode ser produzido a partir de matérias-primas residuais ricas em triacilglicídeos, tais como os óleos de fritura ou resíduos industriais ou urbanos, o que sem dúvida gera um impacto positivo em questões ambientais [5].

Figura 1 - Estrutura geral de um triacilglicerídeo.

Tabela 2 - Composição porcentual dos ácidos graxos presentes na estrutura do óleo de soja e do sebo bovino.

Composição em ácidos graxos para triacilglicerídeos de óleo de soja	Estrutura	Porcentagem presente no glicerídeo ^a	Compos gra triacilglic
-	C<14	< 0,1	Ácido Mir
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5	Ácido Palr
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0	Ácido Palr
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5	Ácido Ma
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5	Ácido Este
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0	Ácido Ole
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0	Ácido Lir 6)
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0	^a Physical and Waxe
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0	
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0	
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5	

Composição em ácidos graxos para triacilglicerídeos de sebo bovino	Estrutura	Porcentagem presente no glicerídeo ^a
Ácido Mirístico	C14:0	1,0 - 6,0
Ácido Palmítico	C16:0	20,0 - 37,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	1,0-9,0
Ácido Margárico	C17:0	1,0 - 3,0
Ácido Esteárico	C18:0	25,0 - 40,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	31,0 - 50,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1,0 - 5,0

^aPhysical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.

O processo mais comum de obtenção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais [5]. Esta reação também conhecida como alcoólise, ocorre entre um óleo vegetal ou gordura animal e um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (homogêneo, heterogêneo) representado na Figura 2 abaixo. Devido a sua versatilidade, ela é utilizada em muitos processos industriais conhecidos e explorados há muitos anos. Podemos citar como exemplos os processos de obtenção do biodiesel, tereftalato de polietileno (PET) e de resinas alquídicas [5].

Figura 2 - Reação geral de transesterificação.

$$R-C'$$
 + $R"-OH$ $R-C'$ + $R'-OH$ R , R' e R'' podem ser uma infinidade de grupos químicos.

^aRDC №482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Em mais detalhes, a reação de transesterificação ocorre entre um óleo vegetal ou gordura animal e um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (homogêneo, heterogêneo) [7]. O esquema dessa reação é mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Reação de transesterificação de triacilglicerídeos, onde R¹, R², R³ representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R', a cadeia carbônica do álcool reagente.

Geralmente, o álcool e os triglicerídeos (óleo vegetal ou gordura animal) não são miscíveis entre si para formar uma mistura homogênea. Devido ao mau contato entre as superfícies dos reagentes faz com que a reação de transesterificação seja relativamente lenta, e para melhorar essa velocidade de reação para a produção do biodiesel, introduzimos um catalisador para melhorar o contato entre as superfícies [8]. A reação de transesterificação é reversível, por isso a necessidade do álcool estar em excesso deslocando o equilíbrio para a formação dos produtos. Porém a reação inversa pode ser desconsiderada, pois o glicerol e os ésteres (alquílicos) são imiscíveis formando um sistema bifásico. O mecanismo de reação consiste em uma sequência de reações reversíveis consecutivas nas quais cada molécula de ácido graxo é separada do glicerol, formando um di- e monoalcilgliceróis como produtos intermediários como mostrado na Figura 4 [8,9].

O Biodiesel resultante deste processo apresenta propriedades semelhantes ao óleo diesel derivado do petróleo e pode ser misturado em qualquer proporção com o diesel de petróleo para criar uma mistura estável [10]. A razão molar entre álcool e óleo, pureza dos reagentes (presença de água), quantidade de ácidos graxos livres, e a temperatura são alguns dos fatores influentes sobre a reação de transesterificação [11].

Figura 4 - Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos para a formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel).

$$R^1$$
 OH R^4 OH OH R^1 OH R^1 OH R^1 OH R^1

Viscosidade

A viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido que escoa sobre outra, a uma dada temperatura. Quanto maior a viscosidade, a atomização se torna grosseira, aumentando o tamanho das gotículas e diminuindo a área de contato. Ocorre uma grande redução da viscosidade quando transformamos os ácidos graxos em ésteres pela reação de transesterificação [2,12,13].

A viscosidade é determinada de acordo com a composição química dos ácidos graxos presentes no triglicerídeo, pois, ela aumenta com o tamanho da cadeia carbônica (número de átomos de carbonos) dos ácidos graxos e diminui com o aumento das insaturações (número de ligações duplas ou triplas). Esta regra também é verdadeira para o álcool empregado no preparo do biodiesel, porque a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente superior àquela dos ésteres metílicos. Fatores como a configuração das duplas ligações também influenciam a viscosidade, dado que duplas ligações em configuração cis apresentam viscosidade inferior à da configuração trans [2,14,15].

• Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância (EI) é uma importante técnica que faz a caracterização das propriedades elétricas em diversos tipos de matérias nos estados físicos líquido e sólido. Como possui medidas elétricas relativamente simples que podem ser correlacionados com complexas variáveis físicas, tais como: propriedades dielétricas e efeito de polarização, transporte de massa, taxas de reações químicas, dentre outras é uma interessante técnica de pesquisa e desenvolvimento de materiais [15]. A Espectroscopia de Impedância pode-se ser dividida em duas categorias relacionada a áreas de estudo. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é a primeira área de estudo e envolve analise de materiais que possui uma maior predominância de condução iônica [16]. É difundida na caracterização de células combustíveis, baterias, estuda também a corrosão de materiais [17-18]. A outra área de estudo é a Espectroscopia Dielétrica que envolve matérias dielétricos que podem ser sólidos ou líquidos e não possui características de materiais condutores, ou seja, são muito resistivos, envolvendo orientação de dipolos nas características elétricas [16]. Alguns exemplos da uso do termo Espectroscopia Dielétrica é no estudo da condução e polarização em polímeros isolantes, cerâmicas e óleos.

Na Espectroscopia de Impedância uma amostra é submetida a um campo elétrico variável que pode ser conduzido em uma frequência variável, formando o espectro de impedância. Com as diversas respostas elétricas apresentadas pelo material em uma determinada faixa de frequência é possível separá-las obtendo informações sobre a condução e a polarização dielétrica que as medidas DC não fornecem [19].

Na prática, na técnica de EI, uma amostra é submetida a uma voltagem elétrica alternada (AC) de pequena amplitude e com frequência variável, $\omega = 2\pi f$, onde ω é a frequência angular (expressa em radianos/segundo),

$$V^*(\omega) = V_0 exp(i\omega t) \tag{1}$$

O material responde a este sinal com uma corrente elétrica

$$I^*(\omega) = I_0 exp[i(\omega t + \Phi)] \tag{2}$$

onde Φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica [21].

A impedância da amostra, $Z^*(\omega)$, pode então ser escrita segundo a equação [21]

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)]} = |Z^*| \exp(i\Phi)$$
(3)

onde $Z^*(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z^*|$ e a fase Φ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação

$$Z^* = Re[Z^*] + i Im[Z^*] = Z' + iZ''$$
(4)

com $Re[Z^*]$ sendo a parte real da impedância e $Im[Z^*]$ a parte imaginária. Para restrições de $\omega=0$ e dependência linear entre corrente e tensão elétrica (geralmente obtida para pequenos valores de amplitude V_0) a Impedância assume a forma da Lei de Ohm, ou seja, $Z^*(\omega=0)=R=V/I$.

Uma das formas mais comuns na análise de impedância é representar os dados experimentais pela impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores (R) e capacitores (C). Associar a impedância de materiais e de componentes eletrônicos pode tornar a técnica de EI bastante versátil, pois facilita a construção de circuitos equivalentes para representar processos de condução e polarização que podem ocorrer durante a aplicação de um campo elétrico.

A impedância do circuito paralelo $R \parallel C$ pode ser calculada analisando a corrente total que passa pelo mesmo [17]

$$I^*(t) = I_R(t) + I_C(t)$$
 (5)

Primeiro, considerando um resistor ôhmico, com a corrente $I_R(t)$ e a tensão $V^*(t)$ em fase, tem-se

$$I_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \exp(i\omega t)$$
 (6)

Sabendo que a quantidade de cargas armazenadas num capacitor, Q(t), é dada por Q(t) = CV(t), é possível determinar a corrente no capacitor, $I_C(t)$, como

$$I_C(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C\frac{dV^*(t)}{dt} = C\frac{d}{dt} \left[V_0 \exp(i\omega t) \right] = Ci\omega V^*(t)$$
 (7)

Então, a Equação (5) é reescrita como $I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega CV^*(t)$. Logo, a Admitância $Y^* \equiv 1/Z^*$, obedece à seguinte relação:

$$Y^*_{R\parallel C} = \frac{I^*(t)}{V^*(t)} = \frac{1}{Z^*_{R\parallel C}} = \frac{1}{R} + i\omega C$$
 (8)

ou seja,

$$Z^*_{R\parallel C}(\omega) = \frac{R}{1+\omega RC} = \frac{R}{[1+(\omega\tau_0)^2]} - i \frac{R\omega\tau_0}{[1+(\omega\tau_0)^2]} = Z' - iZ''$$
 (9)

onde o parâmetro $\tau_0 = RC$ é a constante de tempo do circuito ou tempo de relaxação.

Para o caso de materiais desordenados, geralmente usa-se a descrição em termos de um Elemento de Fase Constante (*CPE*) substituindo o capacitor convencional (*C*), de forma que a equação para a impedância pode ser escrita como [21]:

$$Z^*_{R\parallel CPE}(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega T)^{\alpha}}$$
 (10)

onde $0 \le \alpha \le 1$ e relaciona-se com o ângulo de descentralização em radianos, θ , por

$$\theta = (1 - \alpha)^{\frac{\pi}{2}} \tag{11}$$

O processo de transporte ou condução de cargas elétricas em um material é caracterizado pela *condutividade elétrica* [22],

$$\vec{J} = \sigma \, \vec{E} \tag{12}$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente por unidade de área, e \vec{E} é o campo elétrico aplicado. A resistividade elétrica, ρ é dada pelo inverso de σ . As unidades no Sistema Internacional para ρ e σ são, respectivamente, ohm. metro $(\Omega . m)$ e ohm⁻¹. metro⁻¹ $(\Omega^{-1} . m^{-1})$. Entretanto é comum a utilização do cm como unidade de comprimento, e também da unidade Siemens (S) que é o inverso de ohm (Ω) .

Utiliza-se em medidas de caracterização elétrica tanto técnica AC quanto DC e, para uma análise quantitativa, os valores de impedância podem ser convertidos em resistividade, levando em consideração os fatores geométricos de cada amostra (área, A, e espessura, d). Para a conversão de impedância para a resistividade, foi utilizada a relação dada pela equação da resistividade complexa

$$\rho^* = (A/d)Z^* = (A/d)(Z'-iZ'') = \rho' - i\rho''$$
(13)

onde ρ' é a parte real resistividade e ρ'' é a parte imaginária. E, relacionando a Admitância, inverso da impedância, com a condutividade complexa do material, obtemos a seguinte equação

$$\sigma^* = (d/A)Y^* = (d/A)(Y' - iY'') = \sigma' - i\sigma''$$
(14)

• Equação de Casteel-Amis

Para o ajuste de dados da condutividade elétrica em função do teor de biodiesel foi utilizada a equação de Casteel-Amis

$$\sigma = \sigma_{max} \left(\frac{x}{x_{max}}\right)^a \exp\left[b(x - x_{max})^2 - \frac{a}{x_{max}}(x - x_{max})\right]$$
 (15)

onde σ_{max} é o máximo valor da condutividade elétrica, x_{max} é o fração molar correspondente ao valor σ_{max} e, por fim, a e b são parâmetros empíricos [23]. Esta equação foi utilizada em outras pesquisas para o ajuste de valores de condutividade elétrica de diferentes misturas com concentrações de 0 a 100 %. Na Tabela 3 constam os valores dos parâmetros e do desvio padrão (s) de uma pesquisa realizada com misturas de [Bupy][Tf₂N] em acetonitrila ou carbonato de propileno. Observando a tabela, podemos avaliar que a constante b é mais dependente da temperatura do que a constante a, pois a constante b possui uma maior variação de seus valores com a mudança de temperatura.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros empíricos, σ_{max} , x_{max} , a, b, e s obtidos pelo ajuste com a Equação de Casteel-Amis no intervalo de temperatura de 283,15 a 313,15 K [23].

T	$k_{ m max}$				s
K	$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	x_{max}	а	ь	$mS \cdot cm^{-1}$
		[Bupy	y][Tf ₂ N] +	- AN	
313.15	46.4	0.0819	0.434	1.953	0.41
303.15	42.4	0.0767	0.439	2.066	0.38
298.15	40.1	0.0747	0.447	2.133	0.35
293.15	38.1	0.0720	0.446	2.144	0.34
283.15	34.1	0.0682	0.471	2.397	0.30
		[Bup	y][Tf ₂ N]+	+ PC	
313.15	14.12	0.1933	0.768	1.533	0.13
303.15	11.53	0.1803	0.774	1.628	0.10
298.15	10.26	0.1733	0.775	1.679	0.09
293.15	9.11	0.1667	0.776	1.726	0.08
283.15	7.01	0.1527	0.792	1.928	0.06

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia que foi empregada no desenvolvimento desse projeto envolve a produção de biodiesel através do processo de transesterificação via rota metanólica, e a caracterização elétrica da amostra em corrente elétrica alternada, em diferentes concentrações da mistura biodiesel/diesel.

• Processo de produção de Biodiesel

O biodiesel foi produzido através do processo de transesterificação via rota metanólica a partir de óleos refinados, utilizando a razão molar 6:1 metanol/óleo. O catalisador utilizado no processo foi o hidróxido de sódio (NaOH), com concentração de 0,4 % em relação a massa do óleo. Utilizamos o NaOH por ele ser um dos catalisadores mais eficientes para este processo, mas vale ressaltar que a reação pode ser catalisada por bases (NaOH, KOH, carbonatos ou alcóxidos), ácidos (HCl, H₂SO₄ e HSO₃-R) ou enzimas (lipases) também, sendo que ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.

Inicialmente dissolveu-se o catalisador NaOH em álcool metílico (metanol) para a formação do metóxido de sódio, em seguida está solução foi adicionada ao óleo previamente aquecido a 60 °C, agitada durante 60 minutos utilizando uma placa de agitação magnética com aquecimento, mantendo a temperatura em 60 °C.

Após este procedimento a solução foi colocada em um funil de separação por 24h. O produto da reação possui duas fases na qual a mais densa é composta pela glicerina e a fase menos densa é o biodiesel. Ambos estão contaminados com excessos de álcool, água e catalisador, e estas fases são separadas pelo processo de decantação.

Após este procedimento, ambas as fases foram separadas, a fase contendo o biodiesel foi evaporada utilizando um evaporador rotativo à pressão reduzida durante 1 hora, a 70 °C para eliminar resíduos de metanol.

Posteriormente, O biodiesel produzido deve ser lavado três vezes utilizando água destilada (3:1, v/v) à temperatura ambiente em intervalos de 15 minutos, visando retirar contaminantes como catalisador, glicerol e álcool que possam ainda estar retidos no produto. Por fim, a amostra de biodiesel foi filtrada com papel filtro quantitativo na presença de sulfato de sódio (NaSO₄) para a retirada da água remanescente.

• Caracterização elétrica das amostras

As caracterizações elétricas/dielétricas das misturas biodiesel/diesel foram feitas através da técnica de Espectroscopia de Impedância (EI), com o objetivo de determinar o comportamento dos parâmetros elétricos e dielétricos dos materiais oleaginosos. A célula de medidas para líquidos de alta resistência usada para as medidas AC constitui de uma célula de teflon na qual são fixados os eletrodos, que são duas placas paralelas, circulares de ácido inoxidável, cujo fator geométrico é $L \equiv d/A$ sendo $A = 94,81 \text{ cm}^2$ referente à área dos eletrodos espaçados por uma distância d = 0,105 cm. O que resulta em um fator geométrico $L = 1,10.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

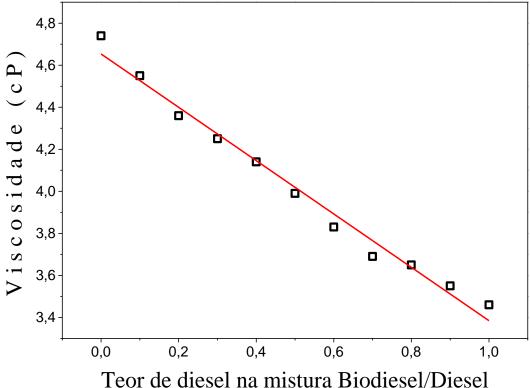
A caracterização elétrica através de medidas de Espectroscopia de Impedância, foi usado um analisador de impedância com resposta em frequência (FRA – *Frequency Response Analiser*) SI 1260 associado a uma interface dielétrica 1296 ambos da Solatron. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, em frequências de 0,1 Hz até 100 kHz, com potencial elétrico de 100 mV. A análise dos dados foi feita através do software comercial ZView [24], o qual permite propor circuitos equivalentes e determinar, pelo método dos mínimos quadrados, os valores de resistência e capacitância envolvidos nos processos de condução e polarização das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através da caracterização do diesel, biodiesel, e da mistura das duas substâncias por Espectroscopia de Impedância e outras técnicas complementares.

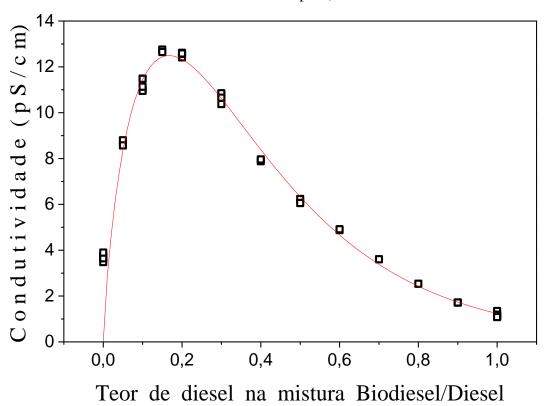
Inicialmente, a Figura 5 mostra a variação da viscosidade em relação à concentração da mistura biodiesel/diesel. O gráfico indica a redução da viscosidade juntamente com o aumento do teor do diesel na mistura BD de forma linear, sendo o diesel, de fato menos viscoso que o biodiesel, diminuindo a viscosidade da mistura.

Figura 5 - Viscosidade das misturas Biodiesel/Diesel em função do teor de diesel.



A resistividade elétrica aumenta com o aumento da viscosidade, ou de outra forma, a condutividade elétrica diminui com o aumento da viscosidade [26]. Sendo o biodiesel mais condutivo que o diesel, quando o segundo é adicionado ao primeiro espera-se uma diminuição da condutividade da mistura. Sendo assim, surge um conflito entre o aumento e a diminuição da condutividade, que pode ser analisada com a ajuda da aplicação da Equação de Casteel-Amis como ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Condutividade elétrica da mistura Biodiesel/Diesel obtida com medidas à temperatura ambiente (o valor unitário indica a amostra de Diesel puro).



O gráfico foi ajustado com a equação de Casteel-Amis, e nele podemos notar a variação da condutividade elétrica em relação à variação do teor do diesel na mistura biodiesel/diesel. Pode ser notado que, pelo valor inicial e final do teor de diesel na mistura, que, o biodiesel é, de fato, mais condutivo que o diesel. Adicionando o diesel, é notável inicialmente o aumento da condutividade, esse aumento provavelmente ocorre devido à diminuição da viscosidade da mistura, até chegar ao ponto máximo de condutividade, no qual, se dá o inicio da variação da condutividade em relação à resistividade do material, sendo assim, possível notar a diminuição da condutividade, isso porque está sendo adicionada uma substância menos condutiva a uma substância mais condutiva. Os valores empíricos dos parâmetros de ajuste que compõem a equação de Casteel-Amis estão listados na Tabela 4.

Uma proposta para futuros trabalhos seria, realizar medições de viscosidade e de condutividade elétrica da mistura BD usando diferentes matérias-primas para a produção do biodiesel. Desta forma avaliando se há diferença nos valores de viscosidade, caso houver, como ela influenciaria na caracterização elétrica da mistura, desta maneira, avaliando se realmente a viscosidade afeta a condutividade da mistura.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros obtidos com o ajuste de gráfico com a equação de Casteel-Amis.

σ_{max}	x_{max}	а	b
12,5	0,2	0,8	0,4

Comparando os valores obtidos experimentalmente mostrados na Tabela 4, com os valores de referência de uma pesquisa já realizada apresentados na Tabela 3, podemos observar uma semelhança entre eles, isso indica que o método utilizado para a caracterização elétrica é capaz de fornecer resultados coerentes.

CONCLUSÕES

Com o experimento conseguimos obter resultados semelhantes aos experimentos já realizados de caracterização elétrica de misturas, e os resultados obtidos indicam que há uma correlação entre a condutividade elétrica e a viscosidade da mistura biodiesel/diesel e também existe uma influência da diferença da condutividade entre as duas substâncias, sendo o biodiesel mais condutivo e mais viscoso também. Devido a esse conflito, ocorre uma variação na condutividade que inicialmente tem o seu valor aumentado devido à diminuição da viscosidade da mistura, já que o diesel é menos viscoso, em seguida, próximo à concentração de 20 % de diesel, a condutividade começa a diminuir, em função do aumento da resistividade da mistura BD ao adicionar o diesel, chegando, enfim, ao valor da condutividade do diesel puro. Mesmo com esses resultados obtidos, não podemos dizer com certeza que essas variações na condutividade elétrica ocorrem somente por esses fatores apresentados, sendo importante que pesquisas mais aprofundadas avaliando todos os parâmetros que poderiam influenciar a caracterização elétrica da mistura fossem realizadas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à UFGD, pela bolsa concedida e apoio financeiro.

Ao grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC/IFSC/USP), pela infraestrutura de caracterização elétrica.

Ao orientador José Ezequiel de Souza pela colaboração, paciência e conhecimentos repassados durante todo o desenvolvimento do projeto.

REFERÊNCIAS

- [1] ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica. Uma Avaliação Econômica Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.
- [2] KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. Edgard Blucher, São Paulo, 2006.
- [3] XUEA, J.; GRIFT, T.E.; HANSENA, A. C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 15 p. 1098-1116, 2011.
- [4] HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 16 p. 143-169, 2012.
- [5] MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. Rev. Virtual Quim. v. 5, p. 63-73, 2013.
- [6] TEIXEIRA, L. C.; Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 18-27, 2005.
- [7] AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science, v. 33, p. 233-271, 2007.
- [8] BRYAN, R. MOSER. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant, v. 45, p. 226 266, 2009.
- [9] SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. R. Transesterication of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc, v. 9, p. 199-210, 1998.
- [10] SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Biodiesel. Disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.p df. Acesso em: 07 de junho 2014.
- [11] SILVEIRA, L. G. D. Aplicação de espectroscopia de impedância no estudo de blendas de biodiesel/diesel. Maringá, PR, Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá UEM, 2010. Dissertação de Mestrado. 124p.
- [12] BORGES, M. E.; DIAZ, L.; GAVIN, J.; BRITO, A. Estimation of the contente of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements. Fuel Process Technol, v, 92, p. 597-599, 2011.
- [13] DE FILIPPIS, P.; GIAVARINI, C.; SCARSELLA, M.; SORRENTINO, M.; Transesterification processes for vegetable oils: a simple control method of methyl ester content. J Am Oil Chem Soc, v. 71, p. 1399-404, 1995.

- [14] KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. Fuel, v. 86, p. 2560-2567, 2007.
- [15] KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. Fuel, v. 84, p. 1059-1065, 2005.
- [16] MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. Annals of Biomedical Engineering, v. 20 p. 289-305, 1992.
- [17] HARRIS, A.; ANDERSON, J.; CONRAD, J. M; et al. Internal Characterization of Alkaline Batteries Using Impedance Spectroscopy for Parameter Identification. Proceedings of IEEE southeastcon, Local: IEEE Jacksonville Sect, Jacksonville, FL, p 04-07, 2013.
- [18] WAGNER, N.; FRIEDRICH, K. A. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Fuel Cell Characterization: PEFC and Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution. Fuel Cells, v. 9 p. 237-246, 2009.
- [19] MARECI, D.; RUSU, I.; CHELARIU, R.; et al. Application of Dynamic Electrochemical impedance Spectroscopy to the Evaluation of the Corrosion Resistance of a Historic Bronze Object in Artificial Acid Rainwater. European Journal of Science and Theology, v. 9, p. 189-199, 2013.
- [20] IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. Advanced Materials, v. 2, n. 3, p. 132-138, Mar. 1990.
- [21] MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems. New York: John Willey & Sons, 1987. 346 p. ISBN 0471831220.
- [22] ZARZYCKI, J. Glasses and amorphous materials. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. Materials science and technology a comprehensive treatment. New York: VCH Publishers Inc., 1991. v. 9. 797 p. ISBN 0895736977.
- [23] ZHANG, Q.; SUN, S.; PITULA, S.; LUI, Q.; BIERMANN, U.; ZHANG, J. Electrical Conductivity of Solutions of Ionic Liquids with Methanol, Ethanol, Acetonitrile, and Propylene Carabone. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 56, p. 4659-4664, 2011.
- [24] JOHSON, D. ZView: Versão 3.2. Scribner Associates, Inc., Southern Pines, 2009.
- [25] ANP, Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal de biodiesel, Junho 2013. Disponível em
- http://ubrabio.com.br/sites/1800/1891/PDFs/InformacaodoSetor/BolBiodieselANPJun2013.pdf Acesso em 08 de Julho de 2014.
- [26] M'PEKO, J.-C.; REIS, D. L. S.; DE SOUZA, J. E.; CAIRES, A. R. L. Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy. International Journal of Hydrogen Energy, 38, 9355-9359, 2013.