

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ELETRICIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ELETRICIDADE

CHRISTIAN DINIZ CARVALHO

**SENSOR CAPACITIVO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE
BIODIESEL NA MISTURA DIESEL/BIODIESEL**

São Luís
2016

CHRISTIAN DINIZ CARVALHO

**SENSOR CAPACITIVO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE
BIODIESEL NA MISTURA DIESEL/BIODIESEL**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Eletricidade, na área de concentração Comutação.

Orientador: Prof.^o Dr. Allan Kardec
Duailibe Barros Filho

Coorientador: Prof.^o Dr. Francisco Sávio
Mendes Sinfrônio

São Luís
2016

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Carvalho, Christian Diniz.

Sensor Capacitivo para Determinação da Concentração de Biodiesel na Mistura Diesel/Biodiesel / Christian Diniz Carvalho. - 2016.

80 f.

Coorientador(a): Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

Orientador(a): Allan Kardec Duailibe Barros Filho.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Eletricidade/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís/MA, 2016.

1. Capacitância. 2. Constante Dielétrica. 3. Determinação de concentração. 4. Diesel. 5. Sensor Capacitivo. I. Barros Filho, Allan Kardec Duailibe. II. Sinfrônio, Francisco Sávio Mendes. III. Título.

**SENSOR CAPACITIVO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE
BIODIESEL NA MISTURA DIESEL/BIODIESEL**

CHRISTIAN DINIZ CARVALHO

Tese aprovada em 31 de março de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Allan Kardec Duailibe Barros Filho, Dr.
(Orientador)

Prof. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio, Dr.
(Co-Orientador)

Prof. Raimundo Carlos Silvério Freire, Dr.
(Membro da Banca Examinadora)

Prof. Kiany Sirley Brandão Cavalcante, Dra.
(Membro da Banca Examinadora)

Prof. João Viana da Fonseca Neto, Dr.
(Membro da Banca Examinadora)

Prof. Vicente Leonardo Paucar Casas, Dr.
(Membro da Banca Examinadora)

*Aos meus grandes incentivadores:
Paulo de Tarso Guedes Carvalho e
Deuseli Alves Diniz Carvalho, meus queridos pais; e
Débora Brito Neves dos Santos Carvalho,
minha amada esposa.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força, saúde e coragem para enfrentar os momentos mais difíceis deste caminho.

Aos meus pais (Paulo de Tarso Guedes Carvalho e Deuseli Alves Diniz Carvalho), irmãos (Lílian, Joaquim, Joana e Tarso) e familiares, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Esta vitória é nossa.

A minha esposa, Débora Brito Neves dos Santos Carvalho, por todo o amor, amizade, carinho, companheirismo, cumplicidade e paciência.

Ao Professor e amigo, Allan Kardec Barros, por suas sábias palavras, seu total apoio, incentivo permanente e pela honra de poder ser seu aprendiz.

Ao Professor Fernando Carvalho Silva por ter me recebido de braços abertos e proporcionado a infraestrutura necessária para realização deste trabalho.

Ao Professor e amigo, Francisco Sávio Mendes Sinfrônio, pela incansável dedicação e incentivo em todos os momentos.

Ao Professor e amigo, Hipólito Cavalcante Correia, pelos sábios conselhos e pelos fantásticos debates sobre ciência que tivemos e continuaremos tendo.

Aos Professores e amigos Sofiane Labidi e Ewaldo Santana pela dedicação, motivação e inúmeros conselhos.

Aos colegas e professores que, junto comigo, compartilharam angústias, comemoram gloriosas vitórias e ressacas lamentáveis. Pessoas que, com o passar dos anos, se tornaram amigos e acabaram por engrandecer mais ainda minha “grande família”.

A ANP/PRH-39, a CAPES, ao CNPq pelo apoio financeiro e logístico.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Muito obrigado!

*“O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância;
é a ilusão de conhecimento.”*

- Stephen Hawking

RESUMO

A utilização de misturas biodiesel/diesel fora dos padrões especificados pela Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis – ANP podem ser prejudiciais ao meio-ambiente e causar prejuízos aos donos de veículos automotivos. Neste sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de novas metodologias capazes de certificar a qualidade destes produtos no Brasil. O presente trabalho teve por objetivo desenvolver um sensor de baixo custo para determinar o teor de biodiesel em misturas pseudo-binárias biodiesel/diesel, utilizando constante dielétrica como resposta. Para tanto, foram preparadas misturas utilizando biodieseis metílicos de soja e/ou babaçu e óleo diesel A comercial. As medidas dielétricas foram realizadas em um medidor LCR configurado para funcionar com o circuito em paralelo. Desta forma, foram empregadas tensão de 1,0 V, frequência de 100 Hz - 2000 Hz e um passo de 100 Hz. O perfil dielétrico do óleo diesel e dos biodieseis demonstrou variações acentuadas no intervalo de frequência de 100 - 300 Hz e alterações de menor intensidade entre as frequências de 400 a 2000 Hz, confirmando maior estabilidade do sistema nessa faixa. Os resultados obtidos por ANOVA do biodiesel de soja puro, biodiesel de babaçu puro e o óleo diesel, demonstraram que não há diferença significativa entre os tratamentos ao nível de significância de 95%, visto que o $F_{calculado}$ foi menor que o $F_{crítico}$. A frequência de 1000 Hz foi adotada nas análises do teor de biodiesel no diesel, pois verificou-se maior estabilidade do sistema nessa frequência. Os valores de constante dielétrica em questão demonstram regularidade e estabilidade, além de uma precisão entre os valores encontrados. Observando os valores das constantes dielétricas em função da porcentagem de biodiesel no diesel, foi possível traçar a curva de correlação para um modelo linear. Por fim, o teste de Kruskal-Wallis demonstrou que a tese de que as medidas constantes dielétricas (K) podem vir a ser utilizadas para determinar a concentração de biodiesel no diesel mineral.

Palavras-chave: Diesel. Determinação de concentração. Capacitância. Constante Dielétrica. Sensor Capacitivo.

ABSTRACT

The use of biodiesel/diesel mixtures out of the quality standards specified by the National Agency of Petroleum and Natural Gas and Biofuels - ANP can be harmful to the environment and automotive engines. Therefore, it is important to develop methodologies capable of certifying the commercial quality of such products. In such context, this project aims to design a low-cost sensor to the quantification of the biodiesel content in biodiesel / diesel pseudo-binary blends based on the dielectric constant as a response. Thus, pseudo-binary samples were prepared using soybean or babassu methyl biodiesel with commercial diesel. The dielectric measurements were performed using a LCR meter operating in parallel circuit. In this way, a voltage of 1.0 V, frequency ranging from 100 Hz to 2000 Hz and a pitch of 100 Hz were employed. The dielectric profile of diesel and biodiesel showed remarkable variations in the frequency range of 100-300 Hz and less intense changes in under 400 and 2000 Hz, which confirms greater system stability in this measurement range. The results obtained by ANOVA of pure soybean biodiesel, pure babassu biodiesel and diesel oil showed that there was no significant difference between data treatment at the 95% significance level, once the $F_{\text{calculate}}$ was lower than the F_{critical} . The frequency of 1000 Hz was adopted in biodiesel analysis of content in diesel, as it was verified that the system had a higher stability at this frequency. The correspondent values of dielectric constant demonstrate regularity and stability as well as a precision between the values found. Observing the values of the dielectric constants as a function of the percentage of biodiesel in the diesel, it was possible to plot the correlation curve for a linear model. Finally, according to the Kruskal-Wallis test reinforces the thesis that measuring dielectric constants (K) can be used to determine the concentration of biodiesel in mineral diesel.

Keyword: Diesel. Determination of concentration. Capacitance. Dielectric constant. Capacitive sensor.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Produção de derivados energéticos de petróleo.....	11
Figura 2 - Índice de não conformidade do óleo diesel no Brasil de 2005 – 2014.....	16
Figura 3 - Distribuição percentual das não conformidades de óleo diesel, segundo as especificações da ANP.	17
Figura 4 - Reação de transesterificação com álcool de cadeia curta.	20
Figura 5 - Processo de eletrização por contato de uma esfera.	26
Figura 6- Efeito de um dielétrico colocado entre as placas de um capacitor.....	29
Figura 7 - Distribuição de carga de um átomo ou de uma molécula apolar. (a) Na ausência de uma campo elétrico externo, o centro da carga positiva coincide com o centro da carga negativa. (b) Na presença de um campo elétrico externo, os centros das cargas positivas e negativas são deslocados, produzindo um momento de dipolo induzido na direção e sentido do campo externo.	31
Figura 8 - (a) Moléculas polares orientadas aleatoriamente na ausência de um campo elétrico externo. (b) Moléculas polares alinhadas parcialmente na presença de um campo elétrico externo.	33
Figura 9 - Polarização eletrônica: (a) sem campo elétrico aplicado e (b) com campo elétrico aplicado.	34
Figura 10 - Polarização iônica resultante dos deslocamentos relativos de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico: (a) sem a presença do campo elétrico e (b) com o campo elétrico aplicado.	34
Figura 11- Resposta dos dipolos elétricos permanentes (setas) à aplicação de um campo elétrico externo, produzindo uma polarização de orientação: (a) sem a presença do campo elétrico e (b) com o campo elétrico aplicado.....	35
Figura 12 - Polarizabilidade por carga especial. (a) sem campo elétrico. (b) com campo elétrico aplicado.....	36
Figura 13 - Polarização versus frequência.	37
Figura 14 - Equipamentos utilizados nas medidas: (a) Ponte LCR, modelo 816 da GW-INSTEK. (b) termômetro MINIPA MT-241.	42
Figura 15 – Rota utilizada para a síntese do biodiesel metílico de soja e biodiesel metílico de babaçu.	44
Figura 16 – Esquema utilizado para o preparo das misturas diesel/biodiesel.....	45

Figura 17- Célula em aço inox, acomodando um sensor capacitivo de placas paralelas.....	47
Figura 18 - Aparato experimental necessário para realizar as medidas de capacitância do analitos.....	48
Figura 19 – Vista explodida da célula capacitiva.....	52
Figura 20 - Vista superior da célula capacitiva, visão unificada.	53
Figura 21 - Variação da constante dielétrica do BS100 e BB100 em função da frequência.	55
Figura 22- Variação da constante dielétrica do óleo Diesel em função da frequência.	56
Figura 23- Constante dielétrica da mistura de biodiesel de soja (BS) nas proporções de 0 – 9% com óleo diesel, nas frequências de 100 Hz a 2000 Hz.	58
Figura 24 - Constante dielétrica da mistura biodiesel de babaçu (BB) nas proporções de 0 – 9% com óleo diesel, nas frequências de 100 Hz a 2000 Hz.	58
Figura 25 - Constantes dielétricas (K) das misturas de diese/biodiesel de soja nas concentrações (BD%) de B0 a B9 a uma frequência de 1000 Hz.....	60
Figura 26 - Constantes dielétricas (K) das misturas de diese/biodiesel de Babaçu nas concentrações (BD%) de B0 a B9 a uma frequência de 1000 Hz.....	61
Figura 27- Constantes Dielétricas (K) das misturas de diese/biodiesel de soja e babaçu nas concentrações de B0 a B9 a uma frequência de 1000 Hz.....	63

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Especificação do óleo diesel BX a B30.....	12
Tabela 2- Especificação do Biodiesel conforme regulamento técnico do ANP.	21
Tabela 3 - Constante dielétrica de alguns materiais.	30
Tabela 4 - Caracterização do óleo de soja e babaçu.	42
Tabela 5 - Caracterização do óleo diesel, tipo A S500.....	43
Tabela 6 - Caracterização do biodiesel de soja e babaçu.....	44
Tabela 7 - Volumes de diesel e biodiesel utilizado nas misturas.	46
Tabela 8- Parâmetros físico-químicos do óleo de soja óleo de babaçu.	49
Tabela 9 - Parâmetros físico-químicos do biodiesel de soja e babaçu sintetizados comparado com as especificações da ANP.	51
Tabela 10 - Parâmetros físico-químicos do óleo Diesel, tipo A S500.....	51
Tabela 11 - Comparação dos valores das constantes dielétricas do álcool etílico P. A. e da gasolina tipo A obtidos a partir do sensor capacitivo proposto.....	53
Tabela 12 - Análise de variância do biodiesel de soja BS-100 (a), biodiesel de babaçu BB-100 (b) e B0-óleo diesel (c).	57
Tabela 13 - Valores das constantes dielétricas (K) das misturas de diese/biodiesel de soja e babaçu nas concentrações de B0 a B9 a uma frequência de 1000 Hz.	59
Tabela 14 - Resultados da análise de variância das constantes dielétricas das misturas de biodiesel de soja/diesel.....	62
Tabela 15 - Resultados da análise de variância das constantes dielétricas das misturas de biodiesel de babaçu/diesel.....	62
Tabela 16 - Valores de p para diferentes concentrações de diesel/biodiesel de soja e babaçu.	63

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURA.....	III
LISTA DE TABELA.....	V
SUMÁRIO	VI
1. INTRODUÇÃO	8
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
2.1 DIESEL	10
2.2 NÃO CONFORMIDADE E ADULTERAÇÃO.....	15
2.3 BIODIESEL.....	17
2.4 PROPRIEDADES E ESPECIFICAÇÕES DA MISTURA DIESEL/BIODIESEL.....	23
2.5 CAPACITORES E DIELETRICOS	26
2.5.1 Materiais Dielétricos	28
3 OBJETIVOS	40
3.1 OBJETIVO GERAL.....	40
3.2 OBJETIVO ESPECIFICO	40
4 METODOLOGIA.....	41
4.1 MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES.....	41
4.2 EQUIPAMENTOS.....	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA, ÓLEO DE BABAÇU E ÓLEO DIESEL	42
4.4 SÍNTESE DO BIODIESEL DE SOJA E BABAÇU	43
4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE SOJA E BABAÇU	44
4.6 PREPARO DAS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL	45

4.7 FABRICAÇÃO DO SENSOR CAPACITIVO.....	46
4.8 MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA.....	47
5 RESULTADOS.....	49
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA.....	49
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE SOJA E BIODIESEL DE BABAÇU.....	50
5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DIESEL	51
5.4 DESENVOLVIMENTO DO SENSOR CAPACITIVO PARA MEDIDAS DIELÉTRICAS	52
5.5 TESTE DO SENSOR CAPACITIVO.....	53
5.6 CONSTANTES DIELÉTRICAS DO BIODIESEL DE SOJA, BABAÇU E ÓLEO DIESEL EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA INCIDENTE.....	54
5.7 CONSTANTES DIELÉTRICAS DAS MISTURAS BIODIESEL/DIESEL EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA INCIDENTE.....	57
5.8 CONSTANTES DIELÉTRICAS DAS MISTURAS BIODIESEL/DIESEL NAS CONCENTRAÇÕES DE B0 A B9	59
6 CONCLUSÃO	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1. INTRODUÇÃO

Atender à crescente demanda energética tem se mostrado um grande desafio para os governantes e a sociedade em geral. Questões ambientais, aliadas à constante elevação do preço dos combustíveis fósseis têm forçado as nações a buscar fontes de energia mais eficientes. Neste contexto, o uso em larga escala de energia proveniente de biomassa vem se apresentando com uma ótima opção para o desenvolvimento sustentável, social e econômico das populações que a utilizam [LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009].

Um bom exemplo do uso de biomassa para produção de energia é a fabricação de biodiesel uma vez que este é um combustível limpo, renovável, menos tóxico que o diesel e pode ser empregado em qualquer motor de ignição por compressão, sem a necessidade de alterações [LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009]. De modo geral, o seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que se refere à potência e ao torque; além disso, possui uma maior viscosidade, o que proporciona melhor lubrificidade e, conseqüentemente, uma significativa redução do desgaste das partes móveis dos motores.

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível composto de mono-alquil ésteres de ácidos graxos derivados de fontes renováveis. Por sua vez, são obtidos pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador homogêneo [MATH *et al.*, 2010].

Do ponto de vista comercial, o Governo brasileiro promulgou em 13 de janeiro de 2005 a Lei nº 11.097 com o objetivo de incrementar a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional e nas bases econômicas, sociais e ambientais. Essa lei, dentre outros pontos, estabelece o uso opcional de 2% de biodiesel na mistura diesel/biodiesel, em meados de 2008, passou a ser obrigatória [ANP, 2009]. Infelizmente, no âmbito local, algumas inconformidades nas misturas de diesel/biodiesel ainda são observadas, sendo estas geradas com o intuito ilícito de maximizar os lucros da sua comercialização.

Dessa forma, tornou-se indispensável à avaliação da qualidade do combustível comercializado, em pontos revendedores, segundo padrões técnicos estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP).

Atualmente, os métodos analíticos mais utilizados para avaliação da qualidade da mistura biodiesel/diesel se baseiam na cromatografia e ensaios espectroscópicos,

em especial, a espectroscopia vibracional de infravermelho [COSTA, *et al.*, 2015]. Todavia, ainda que tais técnicas apresentem uma adequada quantização dos componentes presentes, estas metodologias demandam mão-de-obra especializada e a utilização de equipamentos caros, conseqüentemente elevando significativamente os custos operacionais [VASCONCELOS, 2010].

Assim, com a finalidade de reduzir os custos do processo de análise, a espectroscopia dielétrica (ED) tem sido proposta como uma maneira relativamente simples para caracterizar biodiesel, diesel e suas misturas [M'PEKO, REIS, SOUZA, & CAIRES, 2013; SCHMIDT, 1979]. A ED consiste baseia-se no estudo do comportamento dielétrico de um material frente a um campo elétrico oscilante, e submetido a variações de temperatura, pressão ou de frequência [M'PEKO, REIS, SOUZA, & CAIRES, 2013; KREMER & SCHÖNHALS, 2002; SOUZA, SCHERER, CACERES, CAIRES, & M'PEKO, 2003; PRIETO, SORICHETTI, & ROMANO, 2008].

Uma vantagem desta técnica é que os dispositivos de medição podem ser adquiridos a um custo menor. Outra é que os dados obtidos com a utilização desta técnica permitem uma determinação precisa de grandezas físicas, tais, como frequência, temperatura, capacitância (C), resistividade (R) e a constante dielétrica (K) [M'PEKO, REIS, SOUZA, & CAIRES, 2013; SCHMIDT, 1979].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo empregar teorias que envolvem as propriedades dielétricas dos materiais para desenvolver um equipamento portátil que, em tempo real e a um baixo custo, possa fornecer as propriedades dielétricas necessárias para se determinar a concentração do biodiesel na mistura de biodiesel/diesel.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Diesel

O óleo diesel ou diesel, como popularmente é conhecido, recebeu este nome em homenagem a *Rudolf Diesel*, um engenheiro alemão que em 1895 criou um motor alimentado a óleo de amendoim. No entanto, apesar desse motor inicialmente ser movido por combustíveis de origem animal e vegetal, o petróleo passou a ser a principal matéria-prima para produção do diesel, por apresentar um potencial energético mais elevado que seus concorrentes [BIODIESELBR, 2012].

Destinado a motores de combustão interna com ignição por compressão, o óleo diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, contendo em sua maioria de 10 a 22 átomos de carbono por molécula. Por sua vez, sua composição e propriedades físico-químicas dependem dos processos de origem e obtenção do petróleo [CHEVRON, 2006].

Já o óleo diesel é usualmente oriundo da destilação atmosférica e à vácuo do petróleo ou outro mecanismo de refino petroquímico. Este tem poder calorífico médio (ou calor de combustão) de $10.688 \text{ kcal.kg}^{-1}$ e ponto de ebulição entre 150 e 450 °C e [CARDOSO *et al.*, 2006; CNT, 2012].

Tal combustível é um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Ademais, tem características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores de ciclo diesel. Vale pontuar que, a mistura dos diferentes hidrocarbonetos presentes no diesel é que determinam suas propriedades físico-químicas e, também, as características de desempenho do motor [SILVA, 2006].

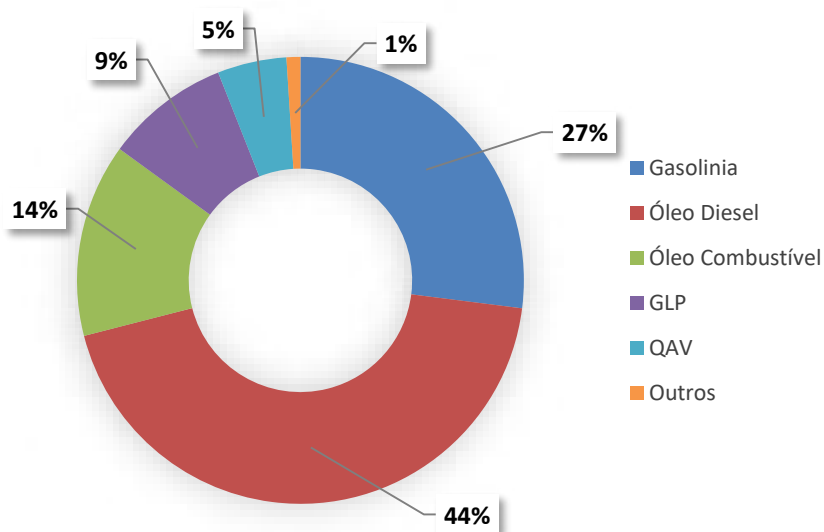
O diesel é empregado nas mais diversas aplicações, sendo utilizados em automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo) [CNT, 2012]. Além de poder ser usado como fonte energética em vários processos industriais.

De acordo com as Resolução ANP Nº 65 de 9/12/2011, os óleos dieiseis de uso rodoviário classificam-se:

- **Óleo diesel A:** combustível de uso rodoviário, destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural. Não deve conter biodiesel;
- **Óleo diesel B:** óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente (que atualmente é B7).

O diesel apresenta-se como combustível mais consumido no Brasil (Figura 1), dentre os derivados energéticos do petróleo. Isto pode ser explicado pelo modelo logístico brasileiro ser, a priori, baseado no transporte de cargas por veículos equipados com motores de combustão interna e ignição por compressão (PEREIRA, 2011; CEZAR, 2012; BARAN, 2012).

Figura 1 - Produção de derivados energéticos de petróleo.



FONTE: Adaptado de ANP, 2015.

Devido ao grande consumo de Diesel no país a preocupação com os poluentes liberados com a sua queima, tem sido intensificado, ocasionando uma diferenciação na comercialização do diesel, de acordo com a região do Brasil, tendo como principal parâmetro de classificação o teor de enxofre contido no diesel.

Segundo a Resolução ANP Nº 65 de 9/12/2011, os óleos dieseis A e B deverão apresentar as seguintes nomenclaturas, conforme o teor máximo de enxofre:

- **Óleo diesel A S10 e B S10:** combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg.kg⁻¹;
- **Óleo diesel A S50 e B S50:** combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 50 mg.kg⁻¹;
- **Óleo diesel A S500 e B S500:** combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg.kg⁻¹;
- **Óleo diesel A S1800 e B S1800:** combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 1800 mg.kg⁻¹.

De modo geral, o óleo diesel é produzido visando atender aos requisitos específicos de qualidade. Tais requisitos visam garantir que o produto permita o bom funcionamento dos motores, e o controle da emissão de poluentes. A ANP determina que sejam utilizadas as normas da *European Committee for Standardization (CEN)*, da *American Society for Testing and Materials (ASTM)* e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), para caracterizar o óleo diesel. A Tabela 1 apresenta as especificações do óleo diesel BX a B30, segundo regulamento técnico N° 2/2016, que são exigidas para que esse produto seja comercializado no mercado brasileiro.

Tabela 1 - Especificação do óleo diesel BX a B30.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO
		S10	S500	S1800 não rodoviário	
Aspecto (I)			LII(2)		Visual
Cor		(3)	Vermelho(4)	(5)	Visual
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0	3,0	
					NBR 7148
					NBR 14065
Massa Específica	kg/m ³	817,8	817,8 a	822,4 a	ASTM
(20°C) (6)		a	875,5	886,0	D1298
		865,0			ASTM
					D4052
					NBR 15983

				ASTM D 7042
				NBR 10441 ASTM D445
Viscosidade a 40°C (7)	mm ² /s	1,9 a 4,1	2,0 a 5,0	ASTM D7279 NBR 15983 ASTM D 7042
				NBR 15568 EN 14078
Teor de Biodiesel, % vol.	% volume		(8)	ASTM D7861 ASTM D7371 (9)
				ASTM D5453 ASTM D2622
		10	-	ASTM D7039
Enxofre, máx.	mg/kg			ASTM D7220 (9)
				ASTM D2622
		-	500 1800	ASTM D5453 ASTM D7039
Destilação / 10% vol., máx. (10)	°C	180	Anotar	NBR 9619 (9)

Destilação / 50% vol. (10)	°C	245,0 a 295,0	245,0 a 310,0	ASTM D86 (9) ASTM D1160
Destilação / 85% vol. (10)	°C		Anotar	
Destilação / 90% vol. (10)	°C		Anotar	
Destilação / 95% vol. (10)	°C		Anotar	
Ponto de fulgor, °C, mín.	°C		38	NBR 7974 NBR 14598 ASTM D56 ASTM D93 ASTM D3828
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		(11)	NBR 14747 ASTM D6371
Resíduo de Carbono - 10% amostra, máx.	%massa		0,25	NBR 14318 ASTM D524
Cinzas, máx.	%massa		0,01	NBR 9842 ASTM D482
Corrosividade ao cobre			1	NBR 14359 ASTM D130
Teor de água, máx	mg/kg	200	500	ASTM D6304 EN ISO 12937
Água e sedimentos, máx.	% vol	-	0,05	ASTM D2709

Contaminação total, máx. (12)	mg/kg	24		Anotar	EN12662
Número de Acidez, máx	mg KOH/g			0,3	NBR 14248 ASTM D664
Condutividade elétrica, mín. (13)	pS/m	25	25	Anotar (14)	ASTM D2624 ASTM D4308
Número de cetano ou número de cetano derivado (NCD), mín.	-	48	42	42	ASTM D613 ASTM D6890 ASTM D7170 ASTM D7668

FONTE: Adaptado de (ANP, 2015)

2.2 Não Conformidade e Adulteração

A aprovação da Lei do Petróleo, em 6 de agosto de 1997, nominalmente Lei 9478/97, trouxe resultados insatisfatórios em relação à eficiência dos setores petroquímicos e à ampliação de suas atividades. Isto porque, diferente do esperado com o aumento da concorrência (queda nos preços dos combustíveis e elevada qualidade dos produtos oferecidos), observou-se um aumento de denúncias de fraudes fiscais, sonegações de impostos e a comercialização de combustíveis adulterados [ANP, 2010].

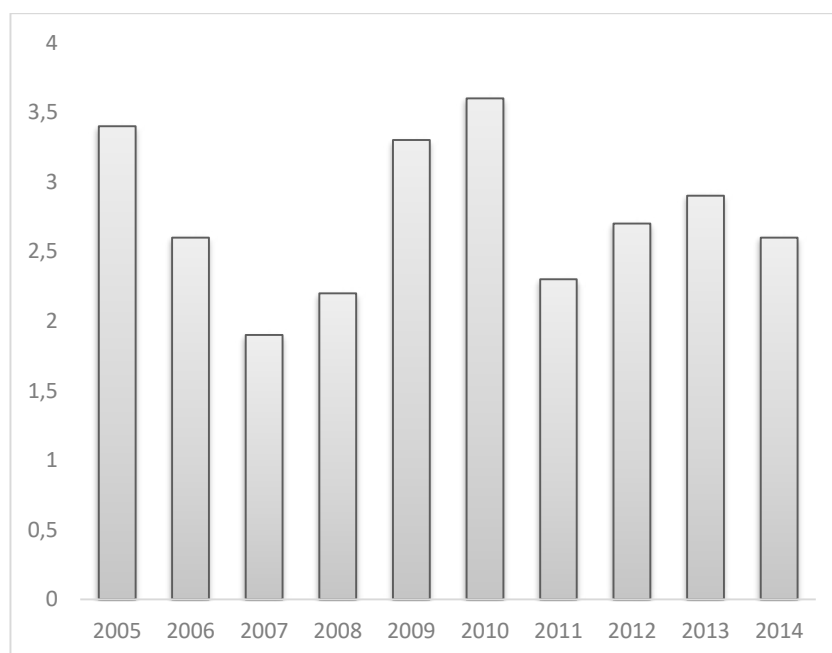
O Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) é o instrumento que a ANP utiliza para verificar a qualidade dos principais combustíveis líquidos comercializados no Brasil. Por meio deste programa, identificam-se focos de não conformidade; ou seja, a existência de produtos que não atendem às

especificações técnicas, e planejam-se ações de fiscalização do abastecimento [ANP, 2015].

Para tanto, o PMQC estabeleceu convênios com várias instituições (Centros de Pesquisas e Universidades), visando monitorar a qualidade dos combustíveis comercializados. Assim, para uma amostra de óleo diesel ser considerada apropriada para o consumo, ou seja, “conforme”, ela deve estar dentro de todas as especificações estabelecidas pela ANP. Porém, se a amostra apresentar resultados que estão fora em um ou mais parâmetros físico-químicos avaliados, ela deve ser considerada como “não conforme” [ANP N° 42, 2009].

A Figura 2 apresenta a evolução do percentual de não conformidades, identificados pelo PMQC entre os anos de 2005 - 2014. Observa-se uma queda sistemática das não conformidades até o ano de 2007 e um crescimento nestes valores a partir de 2008.

Figura 2 - Índice de não conformidade do óleo diesel no Brasil de 2005 – 2014.

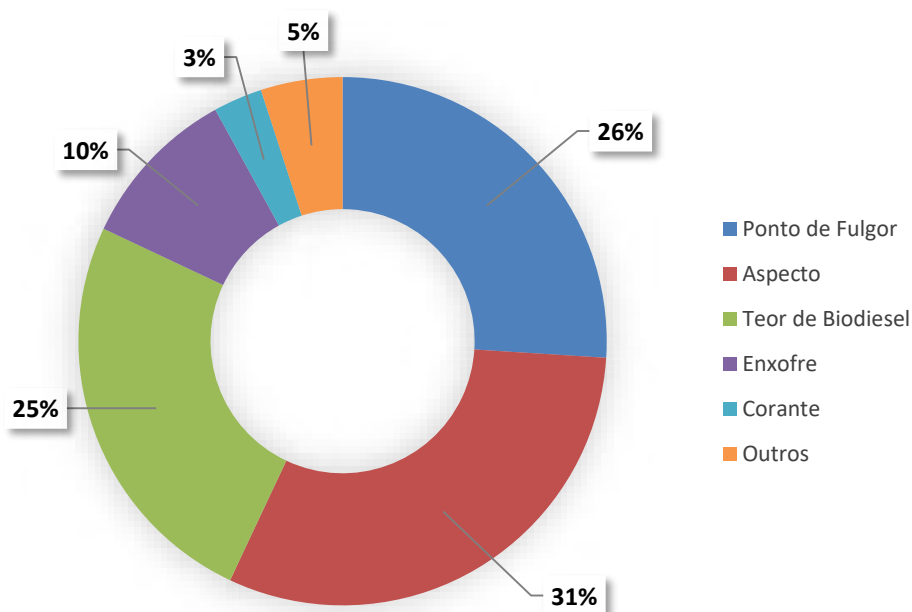


FONTE: Adaptado de (ANP, 2015).

No que diz respeito ao óleo diesel, foram observadas 2.347 não conformidades (Figura 3), das quais 31,2% relativas a aspecto (indicação visual de qualidade e possíveis contaminações); 26,2% a ponto de fulgor; 24,5% a teor de biodiesel (verificação do cumprimento ao dispositivo legal que determina a adição de biodiesel

ao óleo diesel); 10,4% a concentração de enxofre no combustível; 4,8% a cor ASTM (cor ASTM fora de especificação pode ser indicativo de degradação ou contaminação) e massa específica a 20°C; e 2,8% a quantidade de corantes adicionados [ANP, 2015].

Figura 3 - Distribuição percentual das não conformidades de óleo diesel, segundo as especificações da ANP.



FONTE: Adaptado de (ANP, 2015)

Tais resultados mostram a importância da atuação da ANP e de seus conveniados no controle da qualidade do óleo diesel comercializado no Brasil.

2.3 Biodiesel

Já nos anos 60, as Indústrias Matarazzo produziam óleo de grãos de café utilizando álcool de cana-de-açúcar como meio de remoção de possíveis impurezas impróprias para o consumo humano. No entanto, a reação entre o álcool e o óleo de café resultou na formação de éster etílico, produto este hoje é chamado de biodiesel, e consequente liberação de glicerina [GAZZONI, 2012; PARENTE *et al.*, 2003].

Biodiesel pode ser quimicamente definido como um combustível composto de mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de fontes renováveis

[MATH, *et al.*, 2010], sendo este obtido comercialmente pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador homogêneo. Desta reação química são obtidos dois produtos: o biodiesel (ésteres de ácidos graxos) e a glicerina, matéria-prima utilizada para produzir sabões [COSTA, *et al.*, 2011].

O biodiesel foi introduzido na matriz energética do Brasil, por meio da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e nela ficou estabelecido pelo Poder Legislativo Federal, os prazos, os percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel e a responsabilidade pelo monitoramento na inserção deste biocombustível ao mercado nacional, segundo as especificações da ANP.

A utilização do biodiesel vem, a cada dia, ganhando mais e mais espaço no mercado nacional e internacional devido as suas características singulares, a destacar [BIODIESELBR, 2013].

- Apresenta um grande potencial comercial uma vez que pode ser obtido a partir de fontes oleaginosas de baixo custo;
- Sua obtenção e sua queima não contribuem para a emissão de CO₂ na atmosfera;
- O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer oleaginosa: girassol, nabo forrageiro, algodão, mamona, soja, canola, etc.;
- Se levada em consideração os gastos com desenvolvimento de tecnologias e perfuração, a produção do biodiesel se torna mais barata que do petróleo;
- O biodiesel é mais lubrificante que diesel mineral aumentando, assim, a vida útil dos motores;
- No quesito segurança, apresenta baixo risco de explosão (ponto de fulgor elevado), pois precisa de uma temperatura de pelo menos 150°C para explodir;
- Para sua utilização, com misturas até B20, não há necessidade se fazer adaptações nas máquinas (tratores, caminhões, etc.), ou seja, funciona sem a necessidade de ajustes nos motores;
- A maioria dos veículos utilizados na indústria são movidos a diesel, o que faz do biodiesel uma ótima alternativa econômica, com a vantagem ser

renovável, confiável, além favorecer a economia do país através da geração de empregos.

Por outro lado, Vedana (2006) e Silva e Freitas (2008) destacam algumas desvantagens ligadas à comercialização do mesmo biocombustível:

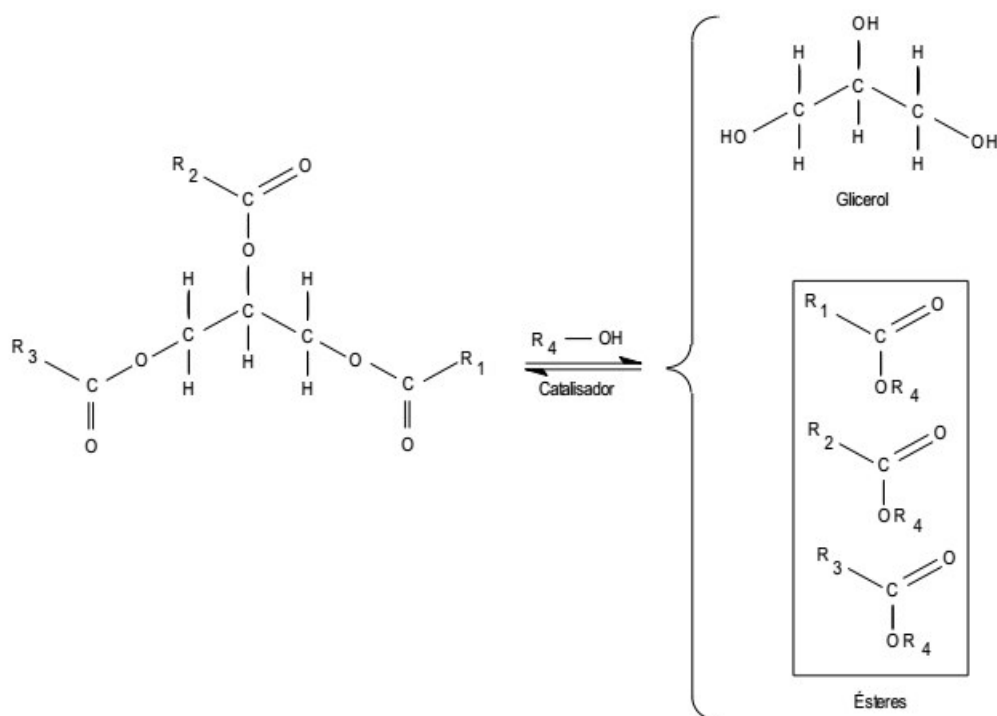
- Com a elevação da produção, prevê-se o acúmulo de grandes volumes de glicerina (subproduto do processo de produção do biodiesel), podendo prejudicar diretamente o mercado de óleos químicos, em virtude da grande oferta de glicerina;
- Em regiões de clima frio, aumenta a viscosidade do biodiesel, pode ocorrer a formação de cristais que prejudicam o bom funcionamento do motor;
- O uso de maiores concentrações de biodiesel (B10, B20 por exemplo), pode elevar a emissão de alguns gases durante a combustão, como a de óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) e a de ácido clorídrico (HCl), responsáveis pela má qualidade do ar das grandes cidades.

Atualmente existem diferentes processos de produção de biodiesel, dentre as quais destacam-se: a transesterificação, a esterificação de óleos e gorduras e o craqueamento térmico de óleo vegetal. Este último refere-se a uma alteração química causada pela aplicação de energia térmica, na presença de ar ou em atmosfera de nitrogênio, podendo também ter a presença de um catalisador.

A maior parte do biodiesel produzido no mundo é sintetizada pelo o processo de transesterificação, utilizando metanol e catalisadores alcalinos [FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005]. Na reação de transesterificação tem-se inicialmente um éster que reage com um álcool produzindo outro éster e álcool distintos dos reagentes iniciais (Figura 2). Na reação de dupla troca os grupos alquilas representados pelos grupos genéricos R1, R2 e R3 permutam de grupo funcional, originando produtos distintos dos respectivos reagentes.

Nota-se que a glicerina é um subproduto da reação de transesterificação de triglicerídeos. Isso se deve ao fato de que os triglicerídeos podem ser obtidos a partir da glicerina (reação inversa). A catálise nesta reação é bem versátil, podendo ser utilizada a catálise homogênea, heterogênea e enzimática [LAM, *et al.*, 2010].

Figura 4 - Reação de transesterificação com álcool de cadeia curta.



Fonte: NETO SANTOS, 2013.

A transesterificação é uma reação reversível, por isso é mediada com excesso de álcool, a fim de deslocar o equilíbrio reacional a favor dos produtos, geralmente utiliza-se o metanol ou etanol [GONÇALVES, *et al.*, 2010]. O metanol é o álcool preferido devido ao seu menor custo e as suas vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia mais curta e polar) e na presença de um catalisador [ELWANI, *et al.*, 2009]. Dentre os processos citados a transesterificação é o mais apropriado, visto que é um processo relativamente simples onde podem ser utilizados diversos tipos de álcoois. Quanto ao catalisador utilizado pode ser ácido ou alcalino ou a catálise pode ser heterogênea.

Como combustível, os ésteres alquílicos de ácidos graxos necessitam de algumas características que podem ser consideradas absolutamente imprescindíveis: a reação de conversão deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, compostos não-glicerídeos, catalisador residual ou álcool excedente da reação [SAAD, 2006].

A tabela 2 apresenta as especificações do biodiesel B100, segundo regulamento técnico N° 3 de 2014, que serão exigidas para que esse produto seja comercializado no mercado brasileiro.

Tabela 2- Especificação do Biodiesel conforme regulamento técnico do ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148	1298	
			14065	4052	
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846
					EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554		EN 14108 (5)
			15555		EN 14109 (5)
			15553	-	EN 14538 (5)
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	15553		EN 14538 (5)
			15556	-	
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5)
					EN 16294 (5)

Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. mg/kg	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx	% massa	0,02	15771 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Fonte: ANP, 2016.

2.4 Propriedades e Especificações da Mistura Diesel/Biodiesel

As misturas biodiesel/diesel são produzidos de modo a atender os diversos requisitos de utilização nos motores, entre as quais estão estabelecidas:

- **Aspecto:** De acordo com a especificação, o óleo diesel deve se apresentar límpido e isento de impurezas, pois contaminantes, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e equipamentos e prejudicar o funcionamento do motor.
- **Cor:** Alterações de cor podem ser indicativas de problema no processo produtivo, contaminação ou degradação.
- **Massa específica a 20 °C:** Os motores são projetados para operar em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetado que dificulta a obtenção de uma mistura de ar/ combustível balanceada (CNT, 2011).
- **Ponto de fulgor:** A especificação do ponto de fulgor para o óleo diesel é de no mínimo 38 °C. Essa característica do diesel está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto [CNT, 2011].
- **Teor de enxofre:** A composição química do petróleo contém compostos de enxofre que, durante o processo de refino são removidos para que o óleo diesel fique com um teor mínimo de enxofre. Quando o diesel é queimado, o enxofre presente se transforma em óxidos de enxofre (SO_x), que são descarregados na atmosfera ou se transformam em ácidos na câmara de combustão, provocando desgastes de anéis, cilindros e da própria câmara. Consequentemente, um teor de enxofre menor no diesel aumenta a vida útil do motor e colabora com o meio ambiente, reduzindo a emissão de particulados e óxidos de enxofre, que são formadores da chuva ácida.
- **Biodiesel:** Uma vez produzido dentro das especificações estabelecidas pela ANP, o biodiesel pode ser usado puro ou misturado em qualquer proporção com o diesel de petróleo. Essa mistura, na concentração B2

(98% de diesel mineral e 2% de biodiesel), foi comercializada no Brasil, em caráter facultativo até meados de 2008, quando então passou a ser obrigatória. Em julho de 2009, a concentração passou a ser 4%, seguindo a Resolução ANP nº 07/2008 e, em janeiro de 2010, a obrigatoriedade foi para 5%. Atualmente o índice de biodiesel no diesel é de 7% e passará para 8% até 2017; 9% até 2018 e 10% até 2019.

Os métodos empregados para determinar teor de biodiesel no diesel podem ser agrupados em dois blocos: cromatográficos e espectroscópicos. A cromatografia pode ser por gases (GC) ou líquida de alta eficiência (HPLC), ao passo que na espectroscopia pode ser por infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e espectroscopia de Raman. Outro método usado para medida do teor de biodiesel em diesel é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) [VASCONCELOS, 2010].

Faria, Rezende e Pinto (2007) propuseram uma metodologia para determinação da concentração do biodiesel no diesel. Para tanto utilizaram Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa com Monitoramento Seletivo de Íons (CG-MS-SIM) na faixa de concentração de 0,5 a 5 % de biodiesel. O método apresentou limites de detecção e quantificação de 0,004 % e 0,01 %, respectivamente. Os resultados apresentados foram muito bons, porém, o método é considerado caro para determinação de concentração.

Por outro lado, Cavalcante (2010) aplicaram a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para avaliar a adulteração de óleos vegetais. Tais autores afirmam que esta técnica pode ser usada também para determinar a quantidade biodiesel presente na mistura biodiesel/diesel mineral, uma vez que estes combustíveis apresentam funções químicas diferentes, seus espectros de infravermelho contêm bandas visivelmente distintas.

Lira e colaboradores (2010) usaram a Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR), empregando o modelo de regressão em mínimos quadrados parciais (PLS) para prever os parâmetros de qualidade da mistura de biodiesel/diesel. Nesse trabalho, a região em 6.005 cm^{-1} e na banda $4.800\text{ a }4.600\text{ cm}^{-1}$ foram usadas para medir o teor de biodiesel no diesel mineral. Segundo os autores, este método se destaca por ser rápido de fácil de ser implementado, permitindo distinguir óleos vegetais de seus respectivos ésteres.

O método de espectroscopia infravermelho médio foi empregado para medir a mistura de 0 a 100% de biodiesel no diesel, em duas faixas: na primeira foram 10 amostras de 1 a 10%, enquanto na segunda foi de 10 a 100%. Foi encontrado nesta última faixa que a intensidade e áreas dos picos apresentam ligeira não-linearidade em função da mistura em percentagem [PIMENTEL, 2006].

Por outro lado, o NIR tem empregado o modelo de regressão em PLS para prever os parâmetros de qualidade da mistura biodiesel/diesel. A região em 6005 cm^{-1} e na banda $4800\text{ a }4600\text{ cm}^{-1}$ foram usadas para medida do teor de biodiesel/diesel. É um método fácil e rápido permitindo distinguir óleos vegetais de seus respectivos ésteres o que não é possível na espectroscopia por infravermelho médio para bandas comumente usadas [ZAWADZKI, 2007].

Outro método usado para medidas de mistura do biodiesel no diesel é o RMN que produz sinais característicos nas regiões de 3,6-3,7 ppm e 0,8-3 ppm, respectivamente. O valor obtido depende da composição dos ácidos graxos do biodiesel empregado em consideração aos picos dos prótons das oleaginosas necessitando do conhecimento antecipado da amostra [BONDIOLI, 2003].

No entanto, Oliveira *et al.* (2007) e Vasconcelos (2010), afirmam que os métodos ASTM utilizados pela ANP não tem a capacidade de prever adulterações com óleos vegetais miscíveis, como é o caso do óleo de soja. Assim, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de determinar a concentração do biodiesel no diesel e, também, apontar a existências de contaminantes na mistura.

Já segundo Kremer e Schönhals (2002), a Espectroscopia Dielétrica (ED) consiste em analisar as propriedades dielétricas de um certo material quando frente a um campo elétrico oscilante, e em função da temperatura, pressão e da frequência aplicada. Atualmente esta tem sido empregada na determinação do comportamento elétrico de diversos combustíveis líquidos e/ou sólidos [MENDONÇA, *et al.*, 2012]. Santos (2003) desenvolveu um sensor para determinar a concentração de etanol na gasolina tipo C através da medição de propriedades elétricas. Já Rocha e Simões-Moreira (2005) desenvolveram um sensor do tipo coaxial que utiliza um par de eletrodos de aço inoxidável e utilizou a impedância como resposta para determinar o teor de misturas de gasolina-etanol.

Neste contexto, este trabalho tem como meta desenvolver um sensor capacitivo portátil que, em tempo real e a um baixo custo, possa fornecer as

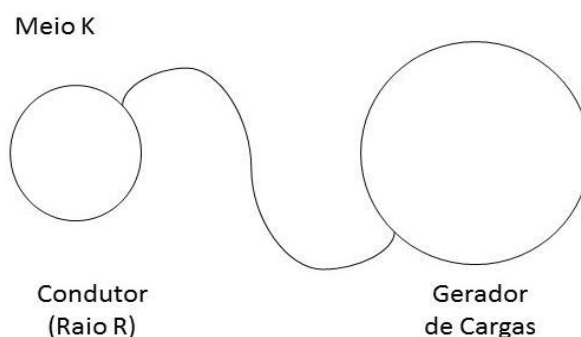
propriedades dielétricas necessárias para se determinar a concentração do biodiesel na mistura de biodiesel/diesel mineral.

2.5 Capacitores e Dielétricos

Do ponto de vista formal, um capacitor é arranjo material formando por dois condutores separados por um isolante (ou dielétrico) que, quando ligados a uma diferença de potencial, adquire a propriedade de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático. A propriedade do capacitor de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático, quando alimentado por uma diferença de potencial, chama-se capacitância [TIPLER & MOSCA, 2009].

Para melhor entendimento do funcionamento de um capacitor o seguinte cenário será considerado: um gerador de cargas elétricas conectado por um fio à uma esfera condutora de raio R , inseridos em um meio de constante eletrostática k , de acordo com a Figura 5 [FOWLER, 1996].

Figura 5 - Processo de eletrização por contato de uma esfera.



Fonte: Adaptado de FOWLER, 1996.

A Figura 5 mostra o carregamento por contato de uma esfera com a carga Q . Uma vez conhecida esta carga Q , é possível se conhecer o potencial elétrico da superfície da esfera de raio R , através da seguinte equação:

$$V = \frac{k \cdot Q}{R} \quad \text{Equação 1}$$

na qual: V = é o potencial elétrico na superfície da esfera, dado em Volts (V); Q é a quantidade de carga, dada em Coulombs (C); R = é o raio da esfera condutora, dado

em Metros (m) e k = é a constante eletrostática do meio, cujo seu valor é 9×10^9 N.m².C⁻²

Trabalhando a Equação 1 temos o seguinte:

$$\frac{Q}{V} = \frac{R}{k} \quad \text{Equação 2}$$

Fowler (2006) explica que se a quantidade de carga Q da esfera aumenta, pode-se verificar que o potencial elétrico V aumenta na mesma proporção:

$$\frac{Q_1}{V_1} = \frac{Q_2}{V_2} = \dots = \frac{Q_n}{V_n} = \frac{R}{k} = etc = C \quad \text{Equação 3}$$

Tipler e Mosca (2009) explicam que a constante C depende da quantidade de carga (Q) e do potencial elétrico (V) e é chamada de Capacitância (C) e sua unidade de medida é o Farad (F), dado pela relação Coulomb por Volt.

Dessa forma, a capacitância pode ser obtida, também, pela expressão

$$C = \frac{R}{k} \quad \text{Equação 4}$$

ou ainda, por:

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{Equação 5}$$

Para Young e Freedman (2009) uma capacitor simples pode ser constituído por duas placas paralelas de áreas conhecidas A , separadas uma da outra por uma distância d , pequena em comparação com as placas. Considerando que o espaço entre as placas deste capacitor seja o vácuo, sua capacitância pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{Equação 6}$$

na qual:

- C_0 = é a capacitância sem o dielétrico, dada em Farad (F);
- ϵ_0 = é a permissividade do vácuo, uma constante universal que possui o valor de $8,85 \times 10^{-12}$ F/m;
- A = representa a área das placas, em Metros Quadrados (m²); e
- d = é a distância que separa as placas, em Metros (m).

No entanto, para o caso de um material dielétrico ocupar o espaço que separa as placas, o valor da capacitância será obtido da expressão:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d}$$

Equação 7

na qual:

ε = é a permissividade do meio dielétrico, ou seja, do material isolante;

A = representa a área das placas, em Metros Quadrados (m^2); e

d = é a distância que separa as placas, em Metros (m).

Segundo Callister Junior (2007), a reação entre a permissividade do meio dielétrico (\mathcal{E}) e a permissividade do vácuo (\mathcal{E}_0) é chamada de constante dielétrica (K), também conhecida por permissividade relativa (\mathcal{E}_r), e representa o aumento da capacidade armazenamento de cargas de um capacitor em virtude da inserção de um material dielétrico entre suas placas.

$$K = \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{Equação 8}$$

A permissividade dielétrica (\mathcal{E}) pode, também, ser representada por

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 (\varepsilon_r' - j \varepsilon_r'') \quad \text{Equação 9}$$

onde a parte real ε_r' é a permissividade relativa (\mathcal{E}_r), a imaginária ε_r'' representa o fator de perda dielétrica ou dissipação dielétrica (D), e j é a unidade imaginária ($j^2 = -1$) [ULABY, 2007; MOTASEMIA, MUHAMMAD, SALEMA, MOURIS, & HUTCHEON, 2014].

Dessa forma, pode-se afirmar que grandes valores de capacitância podem ser obtidos com placas que possuam uma grande área A , separadas por uma pequena distância e o espaço que as separam seja preenchido por um dielétrico que tenha um alto valor de k (constante dielétrica).

2.5.1 Materiais Dielétricos

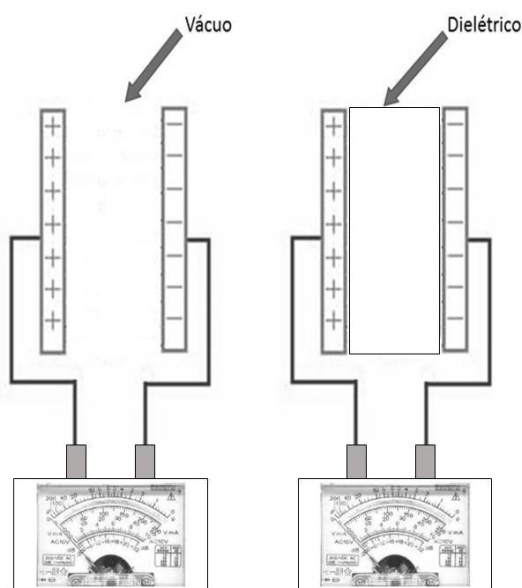
Vivemos cercados por uma infinidade de materiais e alguns destes possuem propriedades que favorecem ou dificultam a passagem da eletricidade. Esses materiais podem ser classificados de acordo com facilidade com que as cargas elétricas se movimentam em sua estrutura [HALLIDAY, RESNICK, & WALKER, 2010]. Portanto, um material é considerado um condutor quando as cargas elétricas podem se movimentar com facilidade por sua estrutura e, caso contrário, são conhecidos por isolantes, dielétricos ou ainda, materiais de baixa condutividade. No

entanto, dependendo das condições em que este material é submetido, um dielétrico pode passar a se comportar como um material condutor (é o que ocorre quando há uma ruptura dielétrica) [YOUNG & FREEDMAN, 2009].

Além de exercer um papel muito importante, o de realizar o isolamento entre condutores, os dielétricos são responsáveis por reduzir expressivamente o valor do campo elétrico entre as placas de um capacitor, permitindo dessa forma, a aplicação de uma diferença de potencial (V) mais elevada, proporcionando ao capacitor o acúmulo de maiores quantidades de carga, ou seja, elevando sua capacitância [SALMAZO, ALVES, & NOBRE, 2006].

Young e Freedman (2009) chamam atenção para o fato de um capacitor de placas paralelas com dimensões fixas ter uma maior capacitância quando o espaço que separa as placas é preenchido com um dielétrico (material isolante como plásticos, parafina ou óleo mineral) do que quando temos o mesmo capacitor contendo apenas vácuo ou o ar entre as placas, como mostra a Figura 6.

Figura 6- Efeito de um dielétrico colocado entre as placas de um capacitor.



FONTE: Adaptada de YOUNG & FREEDMAN, 2009.

A polarização do dielétrico, causada pelo processo de indução, é responsável por determinar a permissividade elétrica (ϵ), que é uma “propriedade particular de cada material demonstrando a sua capacidade de polarizar-se quando sob a ação de um campo elétrico” [SMITH & HASHEMI, 2010].

A Tabela 3 mostra as constantes dielétricas de diferentes materiais isolantes para temperatura de 20 °C, onde se pode observar que os materiais facilmente polarizáveis possuem constantes dielétricas (K) maiores do que as de materiais mais difíceis de polarizar [TIPLER & MOSCA, 2009].

Tabela 3 - Constante dielétrica de alguns materiais.

Material	Constante Dielétrica (K)
Ar (1 atm)	1,00054
Poliestireno	2,6
Papel	3,5
Óleo de transformador	4,5
Mica	5,4
Porcelana	6,5
Silício	12
Etanol	25
Água (20°C)	80,4
Água (25°C)	78,5
Alumina (Al_2O_3)	9
Para o vácuo, $K = 1$	

FONTE: [HALLIDAY, RESNICK, & WALKER, 2010].

Além da constante dielétrica (K), existem outras propriedades que devem ser levadas em consideração quando se fala de dielétricos:

- **Fator de perda:** também conhecido por dissipação dielétrica (D) é a energia dissipada pelo dielétrico na forma de calor (energia térmica) em decorrência do trabalho de polarização realizado pela aplicação de um campo elétrico externo neste dielétrico, ou seja, é a transformação do trabalho de orientação (polarização) em calor [SCHMIDT W. , 1979];
- **Resistividade elétrica:** é a propriedade que cada material tem de resistir a passagem de corrente elétrica [HALLIDAY, RESNICK, & WALKER, 2010];
- **Rigidez dielétrica:** corresponde ao valor máximo do campo elétrico que um dielétrico pode suportar sem que haja perda do seu poder de isolamento, ou seja, é o valor limite que um isolante pode suportar sem que

haja ruptura elétrica, onde o isolante passa a ser um condutor [YOUNG & FREEDMAN, 2009],

- **Polarização:** ocorre quando há modificação na distribuição das cargas de um dielétrico quando este está sujeito a ação de um campo elétrico externo, ou seja, é o processo de alinhamento dos dipolos do dielétrico em relação ao campo elétrico aplicado [CALLISTER JR., 2007].

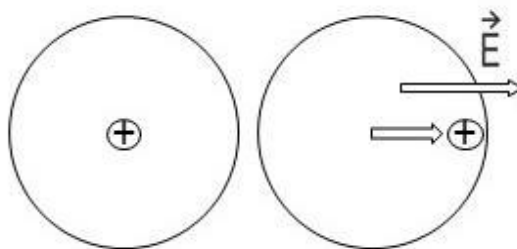
Nesse último caso, por se tratar de uma propriedade fundamental e estar relacionada sob o ponto de vista atômico com a constante dielétrica, a polarização será apresentada em detalhes.

Dentre os materiais dielétricos, existem aqueles formados por substâncias polares e os formados por substâncias apolares. Para Tipler e Mosca (2009), um átomo ou molécula pode ser pensado como um núcleo muito pequeno – carregado positivamente, envolvido por uma nuvem de elétrons – carregada negativamente, onde em algum átomo ou molécula esta configuração é suficientemente simétrica de modo que o centro de carga positiva coincida com o centro de cargas negativas. Quando isso ocorre, os átomos ou moléculas estão em simetria e têm momento de dipolo nulo e são chamados de apolares.

Entretanto, quando da presença de um campo elétrico externo, o centro da carga positiva não coincide com o centro da carga negativa, pois o campo elétrico exerce forças em sentidos opostos tanto sobre o núcleo positivo, quanto na nuvem negativa (Figura 7), onde ocorre a separação das cargas. Nesta condição, o átomo ou molécula apolar encontra-se polarizado e é chamado de momento de dipolo elétrico induzido [CALLISTER JR., 2007; FOWLER, 1996 TIPLER & MOSCA, 2009].

Figura 7 - Distribuição de carga de um átomo ou de uma molécula apolar. (a) Na ausência de uma campo elétrico externo, o centro da carga positiva coincide com o centro da carga negativa. (b) Na presença de um campo elétrico externo, os centros

das cargas positivas e negativas são deslocados, produzindo um momento de dipolo induzido na direção e sentido do campo externo.



FONTE: Adaptado de TIPLER & MOSCA, 2009.

O caso mais simples de molécula polar é a água H_2O , formada por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio. Devido ao oxigênio ser mais eletronegativo do que o hidrogênio e estes formarem um ângulo de ligação de aproximadamente 105° , tal separação representa um dipolo elétrico.

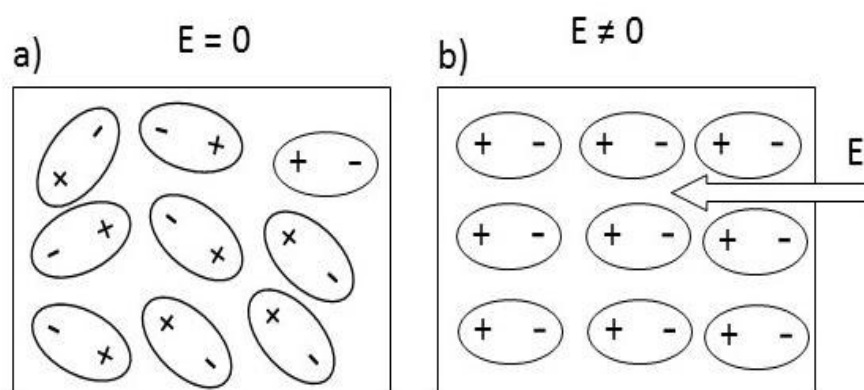
Por ser intrínseco, diz-se que a água possui um momento de dipolo permanente. Assim, substâncias apolares são aquelas que não apresentam essa configuração dipolar, como exemplo, a molécula de trifluoreto de boro BF_3 . Nesta molécula há três átomos de flúor e um de boro, sendo o flúor o mais eletronegativo. Porém, como a configuração da molécula é trigonal planar, onde as ligações entre os átomos de flúor e o boro formam ângulos de 120° , não há uma separação de cargas configurando um dipolo, caracterizando-se como uma molécula apolar.

Como dito anteriormente, um dielétrico reduz expressivamente o valor do campo elétrico entre as placas de um capacitor. De acordo com Tipler e Mosca (2009) isso acontece porque “as moléculas polarizadas do dielétrico produzem um campo elétrico no interior do material de sentido oposto ao campo produzido pela cargas das placas”. Esse campo elétrico é gerado devido aos momentos de dipolos elétricos das moléculas do material isolante [SCHMIDT W. , 1979].

Halliday, Resnick e Walker (2010) explicam que quando um dielétrico é colocado entre as placas de um capacitor e submetido ao seu campo elétrico, suas moléculas são polarizadas de tal forma que há um momento de dipolo resultante paralelo ao campo. Estes ressaltam ainda que seus momentos de dipolo, originalmente orientados de forma aleatória, tendem a se alinhar devido a força exercida pelo campo elétrico externo (torque).

Já para os casos de as moléculas serem apolares, o campo induz momentos dipolares que são paralelos ao campo [HALLIDAY, RESNICK, & WALKER, 2010; TIPLER & MOSCA, 2009]. Assim, em ambos os casos, as moléculas no dielétrico estão polarizadas na direção do campo externo, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 - (a) Moléculas polares orientadas aleatoriamente na ausência de um campo elétrico externo. (b) Moléculas polares alinhadas parcialmente na presença de um campo elétrico externo.

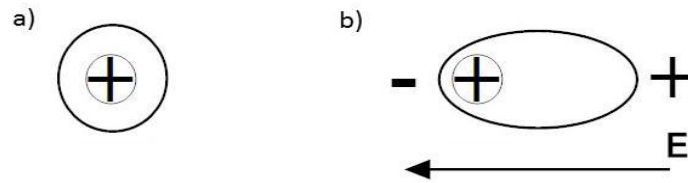


FONTE: Adaptada de HALLIDAY, RESNICK & WALKER, 2010.

A priori existem quatro tipos de mecanismos de polarização material, a citar:

- a) **Polarização eletrônica:** a polarização eletrônica (Figura 9), também conhecida como dipolo induzido ou deslocamento elétrico, é comum para todos os materiais dielétricos. É ocasionado por um deslocamento do centro da nuvem eletrônica carregada negativamente, em relação ao núcleo positivo de um átomo ou molécula por um campo elétrico [REITZ & MILFORD, 1982; CALLISTER JR., 2007; TIPLER & MOSCA, 2009]. Quando um campo elétrico é aplicado, se produzirá um deslocamento da nuvem eletrônica com respeito ao núcleo, de forma que os centros de carga não coincidem. Em condições de equilíbrio, um momento dipolar induzido pelo campo aparecerá como resultado do deslocamento elástico da distribuição de carga eletrônica relativa ao núcleo [HIPPEL, 1954].

Figura 9 - Polarização eletrônica: (a) sem campo elétrico aplicado e (b) com campo elétrico aplicado.

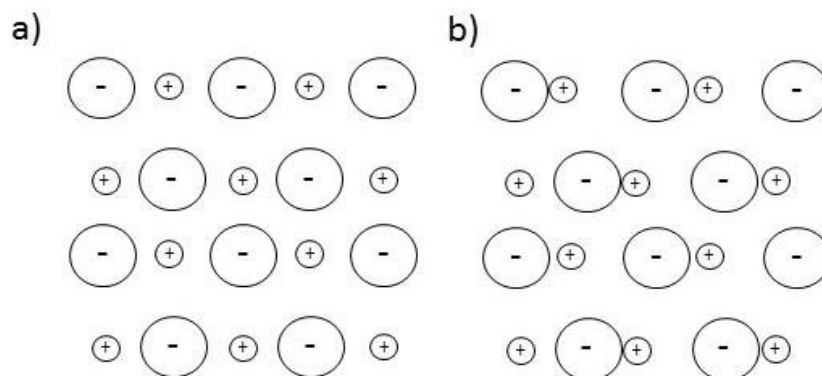


FONTE: Adaptado de TIPLER & MOSCA, 2009.

- b) **Polarização iônica:** este tipo de polarização ocorre somente nos materiais iônicos, onde na presença de um campo elétrico há deslocamento de cátions em uma direção e dos ânions na direção oposta [CALLISTER JR., 2007]. Este tipo de polarização se caracteriza por ocorrer quase instantaneamente, sem haver dispersão de energia e é intensificada com o aumento da temperatura [YOUNG & FREEDMAN, 2009].

Neste tipo de polarização o campo elétrico aplicado ao material pode provocar um deslocamento relativamente grande em algumas estruturas e, assim, desenvolver elevadas constantes dielétricas em virtude da polarização iônica [REITZ & MILFORD, 1982; HALLIDAY, RESNICK, & WALKER, 2010]. A Figura 10 mostra a distorção causada quando um campo elétrico é aplicado.

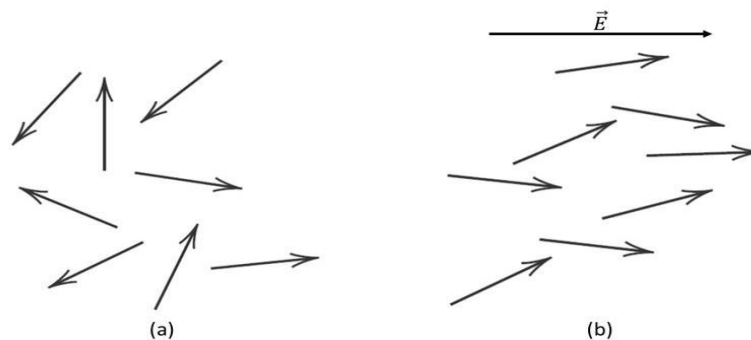
Figura 10 - Polarização iônica resultante dos deslocamentos relativos de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico: (a) sem a presença do campo elétrico e (b) com o campo elétrico aplicado.



FONTE: Adaptado de CALLISTER Jr., 2007.

- c) **Polarização molecular, orientacional ou polarização por orientação de dipolos permanentes:** é encontrada somente em materiais que possuam momentos de dipolos permanentes, ou seja, materiais polares. Esta polarização é resultado de uma rotação dos momentos permanentes na direção do campo elétrico (\vec{E}) aplicado [CALLISTER JR., 2007] (Figura 11). Este fenômeno provoca uma dissipação de energia a qual dependerá da relaxação dos dipolos. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6} s e depende fortemente da temperatura.

Figura 11- Resposta dos dipolos elétricos permanentes (setas) à aplicação de um campo elétrico externo, produzindo uma polarização de orientação: (a) sem a presença do campo elétrico e (b) com o campo elétrico aplicado.



FONTE: Adaptada de CALLISTER Jr., 2007.

Devido a sua estrutura não simétrica, as moléculas polares possuem momento de dipolo elétrico mesmo na ausência de um campo elétrico externo, uma vez que nessas moléculas os centroides das distribuições de carga negativas e positivas estão permanentemente separados por uma determinada distância [YOUNG & FREEDMAN, 2009].

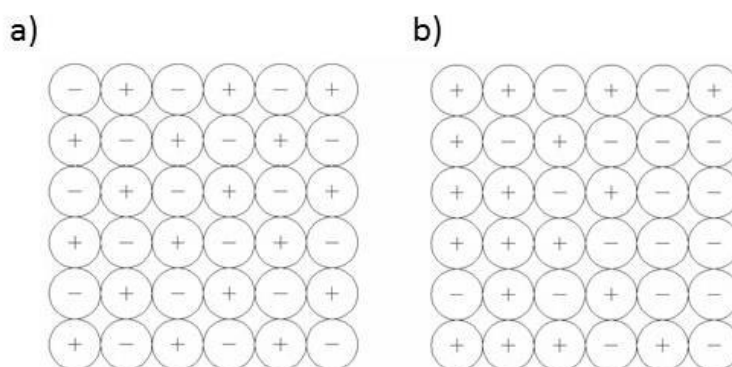
Um campo elétrico externo alinha tais dipolos, fornecendo como efeito macroscópico uma intensa polarização. Como resultado obtém-se uma constante dielétrica muito maior em dielétricos polares que em apolares [SCHMIDT W., 2010]. Um bom exemplo disso é a constante dielétrica da água que, a 20 °C, vale $K = 80$, enquanto para um líquido típico não polar esse valor

se mantém em torno de 2 [HALLIDAY, RESNICK, & WALKER, 2010].

- d) **Polarização de cargas espaciais:** também conhecida como polarização interfacial, esse tipo de polarização ocorre em polímeros cristalinos e cerâmicas heterogêneas (dielétricos multifásicos); ou seja, dielétricos que possuem diferentes resistividades, ocorrendo acúmulo de cargas espaciais nas interfaces do material

Neste caso, quando uma das faces do material possui resistividade muito diferente da outra, um campo elétrico externo aplicado causa um acúmulo de cargas elétricas nas interfaces (Figura 12). Esta região de carga espacial compreende um volume muito maior que o ocupado pela região não homogênea entre si [FUZARI JUNIOR, 2011].

Figura 12 - Polarizabilidade por carga especial. (a) sem campo elétrico. (b) com campo elétrico aplicado.



FONTE: Adaptada de FUZARI JUNIOR, 2011.

Deve-se observar que na orientação dos dipolos em um dielétrico, há um retardo, tanto na formação dos dipolos induzidos de moléculas apolares quanto no alinhamento dos dipolos permanentes de moléculas polares, pois os dipolos da estrutura necessitam de um tempo para se orientarem no sentido do campo [KITTEL, 1978; SALMAZO, ALVES, & NOBRE, 2006; CALLISTER JR., 2007].

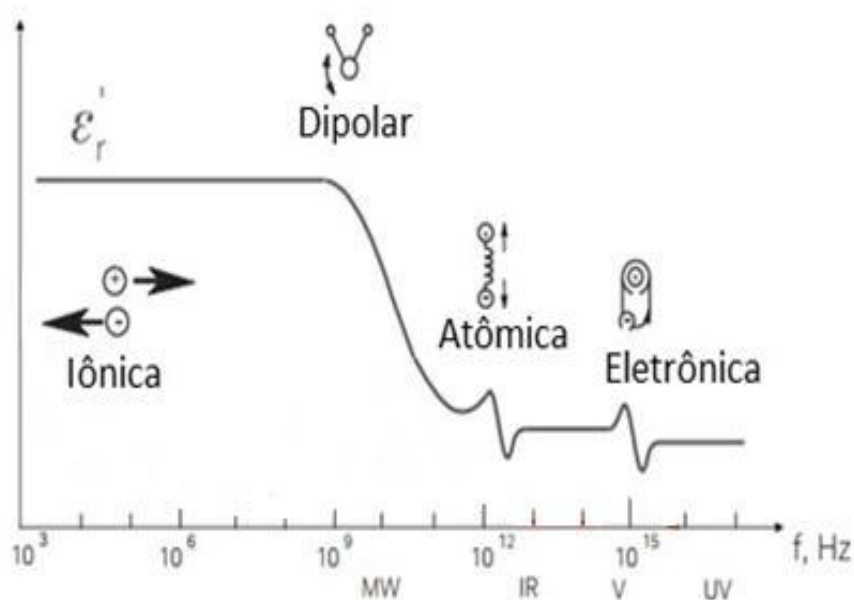
Se a corrente aplicada é alternada, a polarização do dielétrico será dependente da frequência. Em valores próximos de 10^{13} Hz, o efeito da polarização decresce, pois, o deslocamento iônico inicia-se, elevando a intensidade do campo elétrico, aumentando o fator de perda e contribuindo para a menor constante dielétrica. Em

altas frequências, o dipolo será incapaz de seguir o campo (a frequência de oscilação é menor que a frequência do campo), e a contribuição do fator de perda ocorre por meio de deslocamentos iônicos (SALMAZO, ALVES, & NOBRE, 2006) (CALLISTER JR., 2007).

Em frequências baixas, os quatro tipos de polarizações (eletrônica, iônica, molecular e de cargas espaciais) poderão acompanhar o campo e em frequências muito altas apenas a polarização eletrônica consegue acompanhar o campo (Figura 9). Deste modo, a polarização e, conseqüentemente, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência [KITTEL, 1978; SCHMIDT W., 1979; FUZARI JUNIOR, 2011].

Quanto mais baixa a frequência, maior a polarização e mais alto será o valor da constante dielétrica. Conseqüentemente maior será a capacitância do capacitor preenchido por esse dielétrico. A constante dielétrica também é dependente da temperatura, pois esta interfere na agitação térmica de líquidos e gases [CALLISTER JR., 2007; SCHMIDT W. , 2010; FUZARI JUNIOR, 2011].

Figura 13 - Polarização versus frequência.



Fonte: FUZARI JUNIOR, 2011.

Diversos pesquisadores vêm desenvolvendo trabalhos baseados em medidas elétricas, no sentido de detectar a não conformidade de diversos tipos de combustíveis. Queiroz (2009) apresentou sensores de eletrodos interdigitados

depositados sobre substratos de vidro e recobertos com filmes finos de óxido de titânio dopado com prata e quitosana com o objetivo de estudar medidas de capacitância elétrica em função da frequência em misturas de etanol e água. Seus resultados mostraram que a formação da dupla camada na interface do líquido com a superfície do sensor contribui de maneira significativa para as capacitâncias dos sensores na região de baixa frequência.

Possetti (2009) apresentou um estudo sobre a aplicabilidade de uma rede de período longo (LPG), aliado a um transdutor intrínseco à fibra ótica, para identificação da conformidade de gasolinas comercializadas no Brasil. O dispositivo foi caracterizado preliminarmente, quanto ao índice de refração de diferentes substâncias. Para tanto, medidas de massas específicas das amostras também foram utilizadas para treinar e testar redes neurais artificiais (RNA). Desse modo, obteve-se um sistema de medição inteligente apto a avaliar a conformidade de gasolinas.

Nascimento (2008) propôs um fotômetro microcontrolado para análise *screening* de gasolinas utilizando um diodo emitindo luz no infravermelho próximo (*LED-NIR*) como fonte de radiação, um fotorresistor a base de PbSe com detector infravermelho e um microcontrolador como unidade de controle. O instrumento, portátil e microcontrolado, foi aplicado com sucesso na análise *screening* para verificar adulteração por querosene e por solvente de tintas em amostras de gasolina.

Wiziack *et al.* (2009) elaboraram um conjunto de transdutores baseado em uma matriz de sensores de micro balança de quartzo aliado a um conjunto de capacitores obtidos de um detector de impressões digitais. O conjunto de transdutores funcionalizado por películas moleculares e poliméricas é utilizado para a estimativa de não conformidades de gasolinas, e em particular para determinar o teor de etanol. Seus resultados indicam que o sistema híbrido supera os sensores individuais, mesmo se a quantificação de etanol estiver relacionada com a variabilidade de formulação da gasolina.

Vasconcelos (2010) desenvolveu um protótipo portátil e de baixo custo para monitorar a presença de substâncias contaminantes e a concentração de biodiesel no diesel utilizando medidas de capacitância. O método de espectroscopia de infravermelho foi empregado para validação do método. As amostras de biodiesel/diesel de distribuidoras e postos de combustíveis foram analisadas quanto ao teor das misturas e presenças de substâncias que alteraram a conformidade.

Lee *et al.* (2011) desenvolveram um sensor químico inteligente e portátil baseado em microfibras orgânicas colorimétricas para detecção da não conformidade da gasolina no que tange a adição de diluentes, tolueno e metanol. O método baseia-se monitoração visual da transição de cor azul a vermelho (ou azul a violeta) quando um polidiacetileno conjugado (PDA) é exposto a gasolina fora de conformidade.

Oseev *et al.* (2013) desenvolveram um sensor de cavidade com cristal fônico para determinação em tempo real das propriedades da gasolina no que se refere ao índice de octanagem (RON) e ao teor de etanol anidro. O método baseia-se no espectro de transmissão do sensor preenchido com a mistura gasolina com 10% de etanol e valores de RON 80, 91, 98 e 98. E ainda gasolina com RON 98 e concentrações de etanol entre 0 e 12,5%. A análise mostrou o potencial do sensor para distinguir gasolinas com diferentes índices de octanagem e variações no percentual de etanol, principalmente no intervalo entre 0 e 10%.

Ozaki (2010) utilizou filmes finos de poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) na modificação de uma língua eletrônica e obteve bons resultados na detecção de adulteração de gasolina.

Neste contexto este trabalho tem como intuito desenvolver um sensor capacitivo de baixo custo e portátil que possa fornecer medidas precisas de capacitância e constante dielétrica para determinar o teor de biodiesel presente no óleo diesel mineral em tempo real.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um sensor capacitivo portátil que possa fornecer medidas precisas de capacitância (C) e constante dielétrica (K) para determinar o teor de biodiesel presente no óleo diesel mineral, em tempo real e a um baixo custo, quando comprado aos métodos adotados pela ANP, segundo a norma vigente (Resolução ANP nº 50 de 23/12/2013).

3.2 Objetivo Especifico

- Compreender o processo de produção do biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas disponíveis no mercado local (óleos vegetais);
- Produzir biodieseis metílicos e misturas pseudo-binárias de diesel/biodiesel, nas concentrações B0, B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 e B9;
- Desenvolver um sensor capacitivo para extração de valores de capacitância de amostras líquidas de combustível;
- Desenvolver uma célula metálica que proteja o sensor capacitivo de ações elétricas externas;
- Avaliar a influência da frequência das ondas incidentes e temperatura de aquisição sobre a capacitância dos combustíveis estudados;
- Validar o método proposto comparando suas leituras a valores teóricos encontrados na literatura;
- Determinar uma frequência de operação, entre o intervalo de 100 Hz a 2000 Hz, com o passo de 100 Hz, para ser adotada neste trabalho, bem como estudos futuros;
- Aplicar métodos estatísticos para verificar se há diferença significativas entre os valores das constantes dielétricas (K) para cada ponto de concentração (BD%), ou seja, demonstrar que os valores de K adjacentes são estatisticamente distintas.

4 METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados nos Laboratórios do Núcleo de Biodiesel, localizado no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) e no Laboratório da Central de Energia e Ambiente, localizado no Prédio da Pós-Graduação do CCET, Campus do Bacanga (UFMA).

Assim, na primeira etapa deste trabalho foi obtido o biodiesel metílico de soja e babaçu utilizando as condições reacionais otimizadas por Brandão (2005) e Santos (2010), no Núcleo de Combustível e Catálise (NCCA). A segunda etapa foi caracterizar o biodiesel de soja e babaçu. Em seguida, foi preparado as misturas biodiesel/diesel em diferentes concentrações. A terceira etapa foi o desenvolvimento da célula capacitiva (arquitetura, arranjo e dimensão das placas paralelas) e por fim, foi realizada as leituras de capacitância das misturas.

4.1 Matéria-Prima e Reagentes

Óleo diesel, tipo A, S500 (Granel Química LTDA); Óleo de soja (SOYA); Óleo de babaçu (GRUPO DIAMANTE); Álcool metílico anidro (QUIMEX); Álcool etílico (QUIMEX); Hidróxido de potássio (QUIMEX) e Acetona (ISOFAR), Ácido clorídrico (QUIMEX); Ácido sulfúrico (QUIMEX); Biftalato de potássio (CROMOLINE QUÍMICA FINA); Fenolftaleína (REAGEN); Hexano (QUIMEX); Hidróxido de sódio (ISOFAR); Éter etílico (CROMOLINE); Ácido acético (ISOFAR); Clorofórmio (ISOFAR); Iodeto de potássio (QUIMEX); Tiosulfato de sódio (QUIMEX); Solução de Wijs (QUIMEX); Amido solúvel (VETEC).

4.2 Equipamentos

As medidas de capacitância e constante dielétricas das amostras foram obtidas por meio de um sensor capacitivo de placas paralelas inserido em uma cuba capacitiva de aço inox, por nós confeccionado, acoplado a uma ponte LCR, modelo 816, de marca GW-INSTTEK e a um termômetro de marcar MINIPA, modelo MT-241 (Figura 14).

Figura 144 - Equipamentos utilizados nas medidas: (a) Ponte LCR, modelo 816 da GW-INSTEK. (b) termômetro MINIPA MT-241.



Fonte: Datatec e Minipa.

Nas reações de transesterificação e no processo de purificação, foram utilizados balões de vidro e agitador mecânico (IKA Labortechnik).

O biodiesel foi caracterizado utilizando os seguintes equipamentos: Densímetro digital (Density Meter DMA, 4500); Viscosímetro (Visco Bath HVD – 438); Ponto de Fulgor (Alter Herzog GmbH, HFP 360); Estufa Quimis Q317b-32; Agitador mecânico IKA Labortechnik modelo RW 20; e Balança Analítica Ficulab L-séries, LT.

4.3 Caracterização Físico-Química do Óleo de Soja, Óleo de Babaçu e Óleo Diesel

Foram determinados os índices de acidez, de iodo, de saponificação, densidade, viscosidade cinemática e ponto de fulgor do óleo de soja e babaçu. As análises foram realizadas de acordo com os métodos apresentados na Tabela 4. Os parâmetros físico-químicos do diesel S500, cedido gentilmente pela empresa Granel Química LTDA estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 4 - Caracterização do óleo de soja e babaçu.

Ensaio	Métodos
Densidade (20 °C)	ASTM D 1298
Viscosidade (40 °C)	ASTM D 445
Ponto de Fugor	EN 3679
Índice de Acidez (mgKOH.g ⁻¹ da amostra)	ASTM D 664
Índice de Iodo (gl ₂ .100g ⁻¹ da amostra)	ADOLF LUTZ
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹ da amostra)	ADOLF LUTZ

Tabela 5 - Caracterização do óleo diesel, tipo A S500.

Ensaio	Métodos
Teor de Enxofre (%)	NBR14533
Massa Específica (Kg.m ⁻³)	NBR 7148
Índice de Cetano	ASTM D4737
Ponto de Fulgor (°C)	EN 3679

4.4 Síntese do Biodiesel de Soja e Babaçu

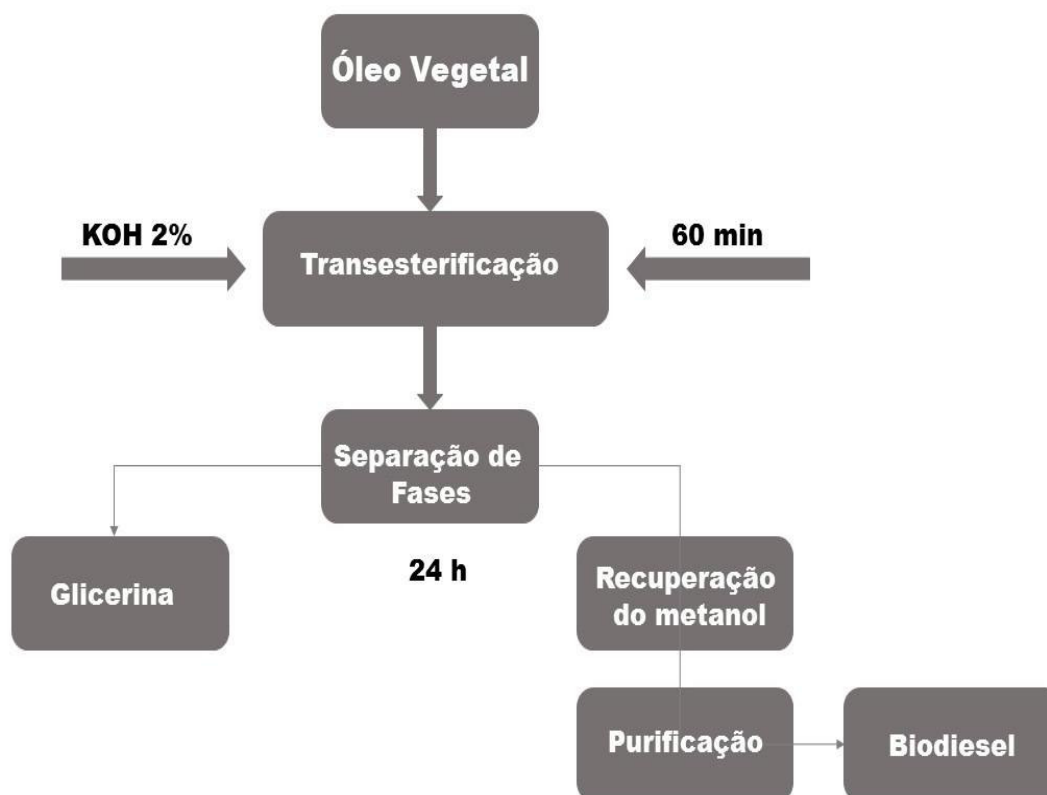
A produção do biodiesel foi realizada em três etapas distintas, a citar (Figura 15): preparo das matérias-primas e do catalisador; reação de transesterificação e purificação do biodiesel com água.

Neste contexto, preparou-se o biodiesel utilizando as condições reacionais otimizadas por Brandão (2005), no Laboratório do Núcleo de Biodiesel da UFMA:

- **Biodiesel Metílico de Babaçu:** 100 g óleo de babaçu refinado; 2 g de Hidróxido de Potássio; 27 mL de metanol, 60 minutos de agitação a temperatura ambiente.
- **Biodiesel Metílico de Soja:** 100 g óleo de soja refinado; 1,5 g de Hidróxido de Potássio; 40 mL de metanol; 90 minutos de agitação a temperatura ambiente.

O óleo de babaçu e o óleo de soja foram secos a 100 °C, durante 4 horas. Misturou-se o catalisador (KOH) com o álcool, sob agitação magnética, até a solubilização total e, em seguida, foi adicionado o óleo. Ao término da reação de transesterificação, a mistura éster e glicerina foi transferida para um funil de decantação e mantida em repouso por 24 horas. Logo após foram separadas as fases e, após a separação, o biodiesel passou por um processo de lavagem com solução de HCl 0,01% e quatro lavagens com água destilada, para eliminar impurezas.

Figura 155 – Rota utilizada para a síntese do biodiesel metílico de soja e biodiesel metílico de babaçu.



4.5 Caracterização Físico-Química do biodiesel de soja e babaçu

Foram determinados os índices de acidez, de saponificação, densidade, a viscosidade cinemática e o ponto de fulgor do biodiesel de soja e babaçu. As análises foram realizadas de acordo com os métodos apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização do biodiesel de soja e babaçu.

Ensaio	Métodos
Densidade (20 °C)	ASTM D 1298
Viscosidade (40 °C)	ASTM D 445
Ponto de Fulgor (°C)	EN 3679
Índice de acidez (mgKOH.g ⁻¹ da amostra)	ASTM D 664
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹ da amostra)	ADOLF LUTZ

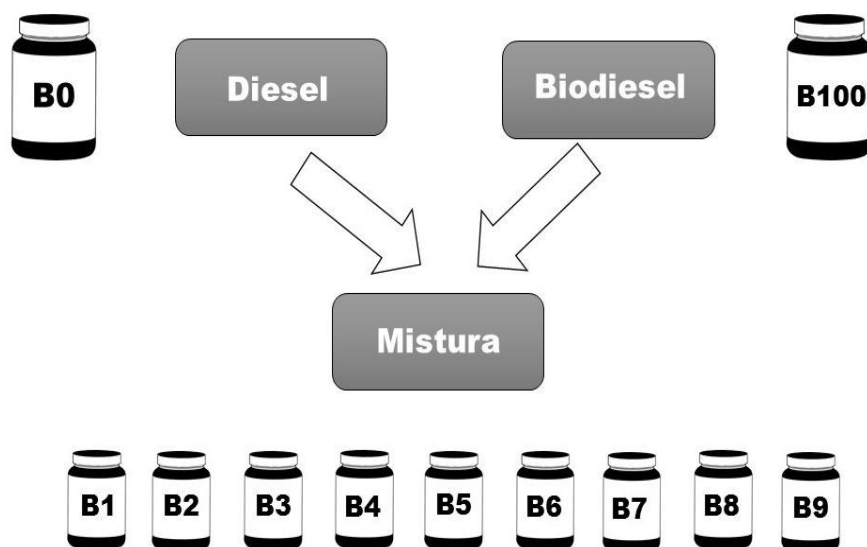
4.6 Preparo das Misturas Diesel/Biodiesel

Segundo TAKESHITA (2006), o preparo das misturas de combustíveis deve ser realizado de maneira a evitar perdas por evaporação, erros de dosagem e consequentes erros nas medidas. Portanto, para que essas condições fossem mantidas, o preparo das misturas foi realizado em ambiente refrigerado e os recipientes com as amostras somente abertos para retirada das alíquotas necessárias às adições.

Considerando que, segundo a legislação vigente, a porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel é de 7%, optou-se pelo preparo de misturas com percentuais de biodiesel no diesel em torno dessa concentração. Portanto, foram preparadas misturas de biodiesel/diesel nas seguintes concentrações, conforme a Figura 16 abaixo:

- Biodiesel Soja/Diesel - BS0, BS1, BS2, BS3, BS4, BS5, BS6, BS7, BS8 e BS9;
- Biodiesel Babaçu/Diesel - BB0, BB1, BB2, BB3, BB4, BB5, BB6, BB7, BB8 e BB9.

Figura 166 – Esquema utilizado para o preparo das misturas diesel/biodiesel.



As misturas diesel/biodiesel foram preparadas de acordo com a razão volumétrica (v/v) de seus componentes, conforme demonstrado na Tabela 7. Foram preparadas misturas pseudo-binárias de biodiesel de soja com o óleo diesel e

misturas de biodiesel de babaçu com o óleo diesel, nas concentrações de 1% a 9% de biodiesel.

Tabela 7 - Volumes de diesel e biodiesel utilizado nas misturas.

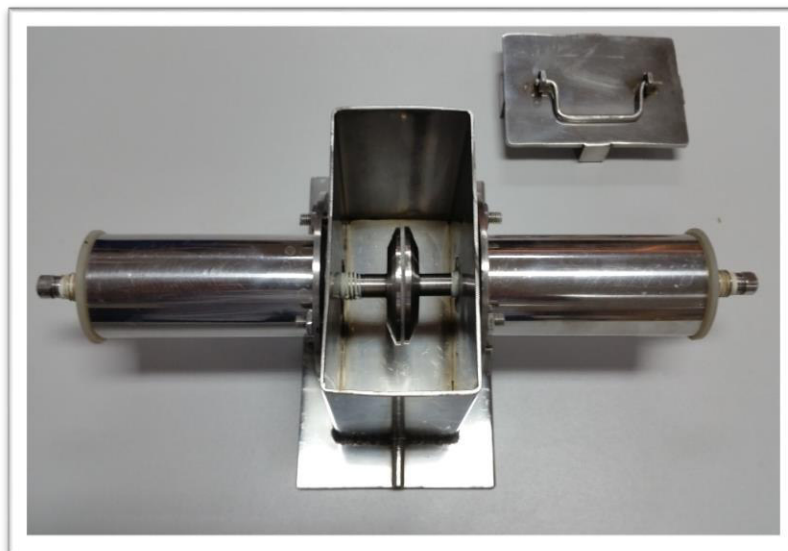
Concentração	Diesel (mL)	Biodiesel (mL)	Mistura (mL)
B0	500,0	0,0	500,0
B1	495,0	5,0	500,0
B2	490,0	10,0	500,0
B3	485,0	15,0	500,0
B4	480,0	20,0	500,0
B5	475,0	25,0	500,0
B6	470,0	30,0	500,0
B7	465,0	35,0	500,0
B8	460,0	40,0	500,0
B9	455,0	45,0	500,0

4.7 Fabricação do Sensor Capacitivo

Para extração das medidas das constantes dielétricas das amostras de forma a garantir que ações elétricas externas não venham a interferir de forma significativa no momento das análises, foi construído um sensor capacitivo formado por duas placas paralelas e circulares de 45 mm de diâmetro, separados por uma distância de 1 mm, inserido em uma célula capacitiva feita em aço inox (Figura 17) com capacidade para 540 ml e dimensões 60 mm x 90 mm x 100 mm, a exemplo da Gaiola de Faraday [(HALLIDAY, RESNICK, & WALKER, 2010; FERRARO, RAMALHO JUNIOR, & SOARES, 2007)].

Foi utilizado nylon para confeccionar as buchas de vedação que fixaram, vedaram e isolaram os terminais de contato. As placas paralelas foram alinhadas utilizando um gabarito de 1mm.

Figura 177- Célula em aço inox, acomodando um sensor capacitivo de placas paralelas.



4.8 Medidas de Capacitância

As medidas de capacitância dos analitos foram obtidas por meio de um sensor capacitivo de placas paralelas inserido em uma célula metálica de aço inox, acoplado a uma ponte LCR, modelo 816, de marca GW-INSTEK, com precisão média 0,1 % e a um termômetro de marcar MINIPA, modelo MT-241, para monitoramento da temperatura (Figura 18).

O medidor LCR foi configurado para funcionar com o circuito em paralelo. As propriedades dielétricas foram determinadas utilizando-se uma voltagem de 1,0 V, com a frequência variando de 100 Hz a 2000 Hz, com um passo de 100 Hz.

Todas as medidas foram realizadas em quadruplicata e o seus valores médios e desvios padrão foram registrados. Além disso, o efeito da temperatura sobre a constante dielétrica no medidor foi minimizado através controle e monitoramento da temperatura ambiente e das amostras, que ficou em torno de 25 ± 1 °C e 1 atm.

Figura 18 - Aparato experimental necessário para realizar as medidas de capacitância do analitos.



As medidas de capacitância foram realizadas após o preparo do biodiesel de soja e babaçu. Antes das análises, estabilizou-se a ponte LCR fazendo a calibração em circuito aberto e, em seguida, com circuito fechado. Após a estabilização foi realizado as medidas da constante dielétrica das amostras. Primeiramente, mediu-se a capacitância do ar (C_0), em seguida colocou-se 500 mL das amostras na célula capacitiva, e após um tempo médio de 30 segundos a capacitância era medida (C).

O valor da constante dielétrica (K) foi obtido por meio do quociente entre o valor da capacitância do sensor com o analito (C) e o valor da capacitância do sensor vazio (C_0), Equação 10.

$$K = \frac{C}{C_0} \quad \text{Equação 10}$$

Os ensaios foram realizados em quadruplicata e os dados foram coletados a temperatura ambiente de $25,0 \pm 1$ °C, no mesmo dia e em local fechado e refrigerado, para que se obtivesse um resultado confiável.

As medidas de capacitância, necessárias para extração dos valores das constantes dielétricas do analitos, foram realizadas após o preparo das misturas de biodiesel/diesel. Foi utilizado o mesmo procedimento do item 4.9, para a calibração do equipamento.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização Físico-Química da matéria-prima

A transesterificação é influenciada pelas propriedades intrínsecas da gordura, do álcool e também do catalisador empregado. Antes da síntese do biodiesel foram realizadas análises físico-químicas no óleo de soja e óleo de babaçu (Tabela 8).

Tabela 8- Parâmetros físico-químicos do óleo de soja e óleo de babaçu.

Ensaio	Óleo de Babaçu	Óleo de Soja
Massa específica a 20 °C (g.cm ⁻³)	921,6	920,7
Viscosidade cinemática 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	29,20	38,23
Índice de Acidez (mgKOH.g ⁻¹ da amostra)	0,448	0,227
Índice de Iodo (gI ₂ .100 g ⁻¹ da amostra)	17,22	122,17
Índice de Saponificação (mg KOH.g ⁻¹ da amostra)	249,98	194,89
Umidade (% água)	0,04	0,06

Apesar de não existir uma especificação oficial para os óleos vegetais e gorduras animais; pesquisas mostram que alterações nos índices de acidez, e umidade, por exemplo, reduzem o rendimento da reação [CANAKCI, 2001]. Conforme os resultados apresentados o índice de saponificação está abaixo dos limites considerados aceitáveis para produção de biodiesel [CANAKCI, 2001].

De modo geral, o índice de acidez está de acordo com as normas estabelecidas pela ANP. Devendo-se ressaltar que um alto índice de acidez tem um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes.

Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídeos (formação de sabão), ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

Por outro lado, o índice de iodo está diretamente relacionado ao total de insaturações do material lipídico e, conseqüentemente, a estabilidade oxidativa

destas substâncias [MORAES, 2008]. Conforme Tabela 8, o índice de iodo dos óleos utilizados estão de acordo com os valores encontrados na literatura [HÁJEK *et al.*; 2012, KRAUSE 2008].

Já a viscosidade cinemática é uma propriedade física que se caracteriza pela resistência ao escoamento. Esta corresponde ao atrito interno nos fluidos devido às forças de atração entre as moléculas, mantendo-as unidas e dificultando o movimento do líquido. De acordo com a Tabela 8 a viscosidade do óleo de babaçu e o de soja foram de 29,20 e 38,23 mm².s⁻¹, a 40 °C, respectivamente.

5.2 Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Soja e Biodiesel de Babaçu

Para a utilização dos ésteres metílicos como aditivo ao diesel, é imprescindível que esse produto atenda às especificações internacionais de forma a garantir a sua qualidade e eventual inserção no mercado. A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que condiciona um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor. Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso.

As análises físico-químicas do biodiesel metílico de soja e babaçu sintetizadas neste trabalho foram comparadas com alguns dos principais testes da resolução da ANP nº 42 (Tabela 9).

A viscosidade cinemática é uma das características mais importantes do biodiesel uma vez que exerce influência fluido dinâmica na operação dos motores diesel, tais como, circulação e injeção de combustível e todo o seu funcionamento [CONCEIÇÃO *et al.*, 2005]. O valor de viscosidade encontrado para o biodiesel de soja e babaçu também estão de acordo com as normas estabelecida pela ANP.

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água; além disso, pode promover a corrosão do zinco, causando corrosão em algumas partes do moto ou formação de sais de ácidos graxos e/ou de outros compostos orgânico, que podem causar entupimento dos filtros e formação de depósitos.

Tabela 9 - Parâmetros físico-químicos do biodiesel de soja e babaçu sintetizados comparado com as especificações da ANP.

Ensaio	BB100	BS100	Especificações (ANP)
Massa específica a 20 °C (kg.m ⁻³)	879,50	883,40	(1)
Viscosidade cinemática 40 °C (mm ² .s ¹)	3,16	5,36	NC
Ponto de Fulgor, min (°C)	114,0	163,00	100,00
Índice de Acidez (mgKOH.g ⁻¹ da amostra)	0,28	0,53	0,80
Índice de Iodo (gl ₂ .100 g ⁻¹ da amostra)	37,19	116,00	NC

NC = não citado; (1) Utilizar o mesmo limite do Diesel automotivo, tipo B: 820 a 880kg/m³;

O índice de iodo indica o teor de insaturação do combustível, avaliando assim, a tendência do combustível de se oxidar, e deste modo favorece a ocorrência da polimerização e formação de depósitos de “goma” nos motores do ciclo a diesel [LANG *et al*, 2001; WAGNER *et al.*, 2001; KNOTHE, 2002]. Logo, quanto maior for à insaturação de um ácido graxo, maior será o índice, indicando uma maior instabilidade oxidativa, desfavorecendo aplicações industriais do biodiesel como lubrificante [LANG *et.al*, 2001; WAGNER *et.al.*, 2001] ou como combustível.

Como pode ser observado na Tabela 9, todos os valores corroboraram com os limites permitidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, satisfazendo as exigências dessa resolução.

5.3 Caracterização Físico-Química do Óleo Diesel

A Tabela 10 ilustra algumas propriedades referente ao diesel S 500, conforme laudo técnico enviado pela empresa Granel Química LTDA. De acordo com a mesma, a amostra cedida está dentro dos padrões preconizados pela ANP.

Tabela 10 - Parâmetros físico-químicos do óleo Diesel, tipo A S500.

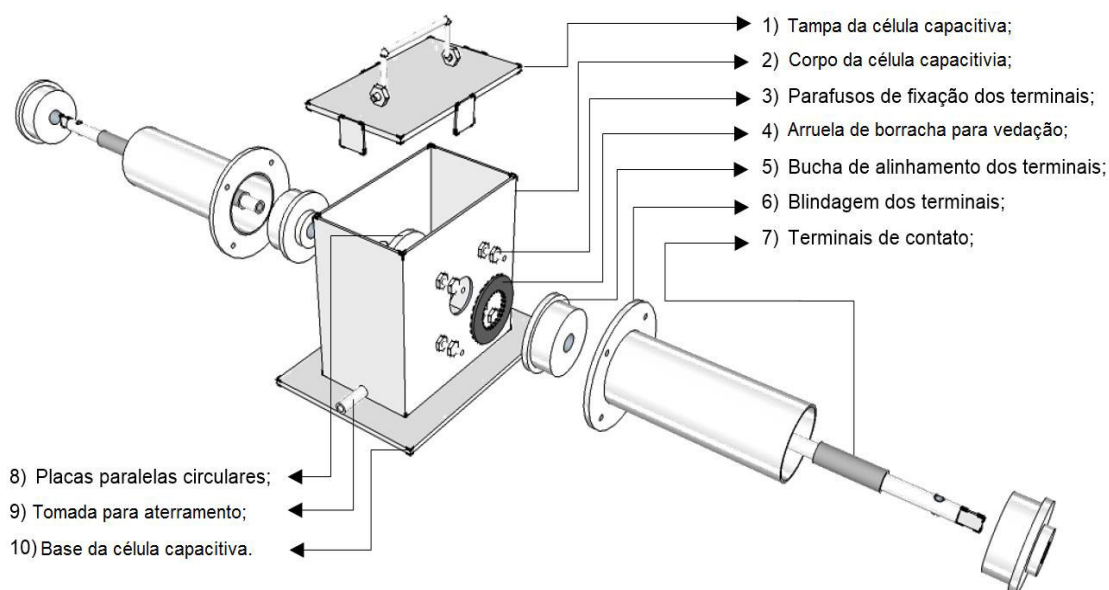
Ensaio	Diesel Tipo A S500	Especificações ANP
Teor de Enxofre (%)	4,8	5,0
Massa Específica (kg.m ⁻³)	834,7	817,8 – 865,0
Índice de Cetano	51,2	42,0
Ponto de Fulgor (°C)	60,0	38,0

5.4 Desenvolvimento do Sensor Capacitivo para Medidas Dielétricas

Tendo em vista todos os fatores externos que podem influenciar a medida de capacitância, a blindagem é um item essencial em uma medição com confiabilidade e robustez. Observamos que dispositivos eletrônicos, no ambiente, contribuíam como fontes de interferências periódicas sobre medidas dielétricas. Exemplos são aquelas advindas da rede elétrica (em frequência de 60Hz), alusivas a operação de reatores, de lâmpadas ou de outros equipamentos que atuam na região de radiofrequência. Segundo Meijer (2008), o acoplamento ainda é mais notável quando as dimensões da estrutura são grandes, incluindo os eletrodos, que acabam funcionando como um receptor de interferência.

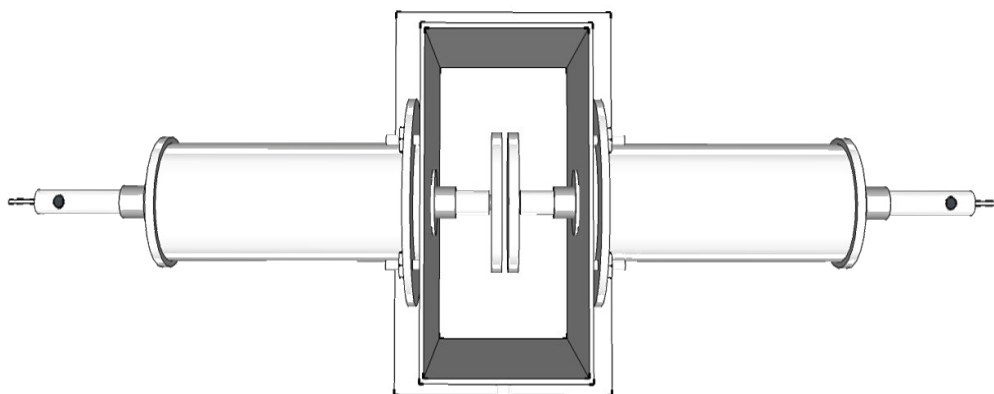
Desta forma, no desenvolvimento do sensor capacitivo foi empregado um condutor como corpo de blindagem da estrutura metálica. Ademais, foi projetado uma tampa de vedação e célula cúbica com aço inoxidável 304 (Figura 20), com a finalidade de se obter equilíbrio eletrostático durante as medidas (Gaiola de Faraday) [MILIÁN-SÁNCHEZ, 2016]. Por fim, para garantir total blindagem e, conseqüentemente eliminar perturbações elétricas externas durante a medição, os terminais de contato também foram revestidos por uma estrutura coaxial em inox, em formato cilíndrico (Figuras 19 e 20).

Figura 19 – Vista explodida da célula capacitiva.



Como indicado na Figura 20, o interior da célula é ocupado por um conjunto simétrico de duas placas paralelas, separadas por $1 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$. Vale lembrar que o campo elétrico no interior do condutor em equilíbrio eletrostático é nulo, sendo este estabilizado pelo efeito de Gaiola de Faraday [FERRARO, RAMALHO JUNIOR, & SOARES, 2007].

Figura 20 - Vista superior da célula capacitiva, visão unificada.



5.5 Teste do Sensor Capacitivo

No intuito de validar o equipamento proposto, foram realizadas medidas capacitivas do álcool etílico anidro P.A. (QUIMEX) e da gasolina tipo A (Granel Química LTDA), para posterior extração de suas constantes dielétricas e comparação dos valores obtidos com os valores teóricos encontrados na literatura. Para tanto, a célula capacitiva foi acoplada a um medidor LCR operando com 1,0 V e frequência de 1000 Hz.

Comparando as medidas de constantes dielétricas das amostras em questão, com valores teóricos encontrados na literatura, podemos observar uma grande equivalência nos valores na Tabela 11.

Tabela 11 - Comparação dos valores das constantes dielétricas do *álcool etílico P.A.* e da *gasolina tipo A* obtidos a partir do sensor capacitivo proposto.

Frequência (Hz)	Etanol P.A.			Gasolina Tipo A		
	K	σ	CV	K	σ	CV
1000	30,32	0,0177	0,0003	1,99	$2,6151 \times 10^{-4}$	0,0068

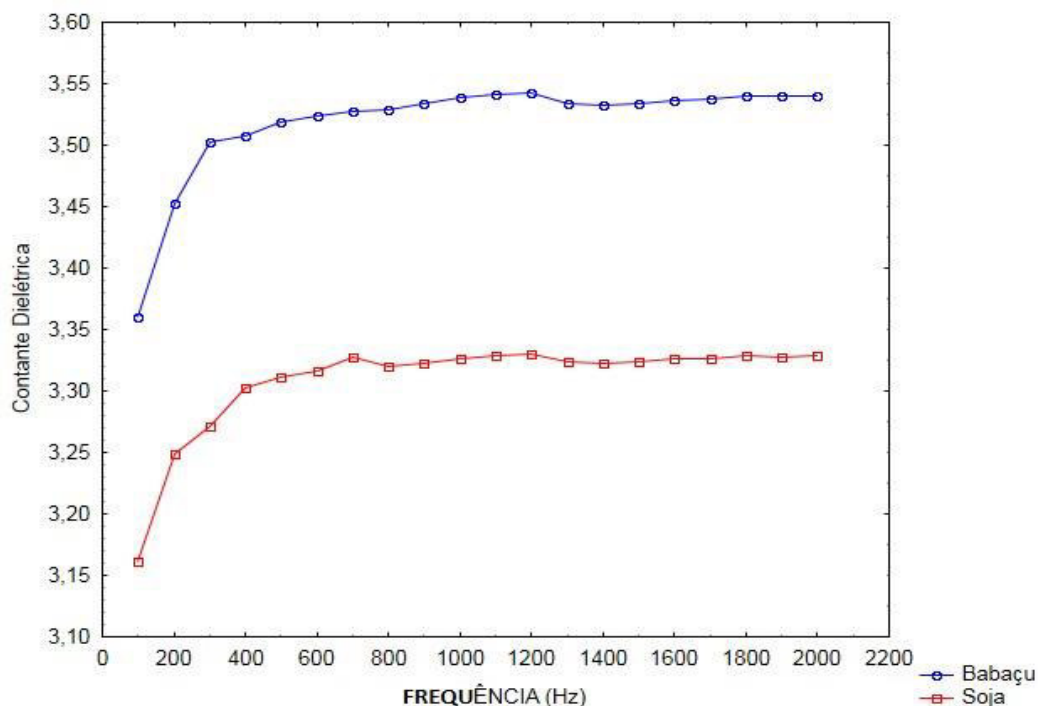
Após a realização das medidas, constatou-se que o aparato experimental em questão apresentou baixa variação de seus resultados, apresentando desvio padrão de 0,0178 para o álcool etílico anidro P.A e de 0,0002 para a gasolina tipo A. Dessa forma, podemos dizer que o equipamento possui a robustez necessário para o trabalho proposto.

5.6 Constantes Dielétricas do Biodiesel de Soja, Babaçu e Óleo Diesel em Função da Frequência Incidente

Nas figuras 21 e 22 são apresentados resultados das constantes dielétrica do biodiesel de soja (BS-100), biodiesel de babaçu (BB-100) e do óleo diesel utilizado no preparo das misturas biodiesel/diesel. O objetivo desse teste foi obter dados das características dessas substâncias e verificar se o método de análise com o sensor capacitivo pode ser aplicado para qualquer biodiesel, independente da oleaginosa que foi obtido.

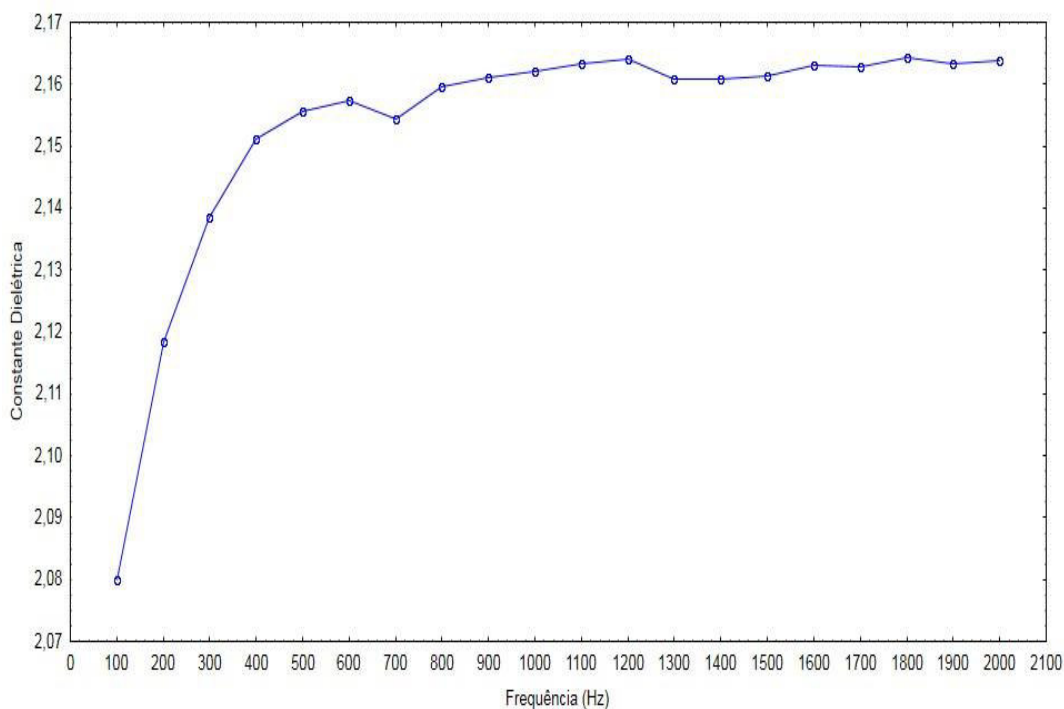
Percebem-se valores elevados e variações acentuadas de constantes dielétricas entre as frequências de 100 a 300 Hz nas duas amostras. Segundo Souza (2012), tal comportamento pode ser justificado pela alta frequência de oscilação dos dipolos das moléculas em relação ao campo, comprometendo as medidas e limite de detecção. Entre as frequências de 400 a 2000 Hz as variações são menos acentuadas, demonstrando maior estabilidade do sistema, garantindo assim melhor resolução.

Figura 21 - Variação da constante dielétrica do BS100 e BB100 em função da frequência.



Como mencionado anteriormente, em baixas frequências são observados quatro tipos de polarização ativas (eletrônica, iônica, molecular e de cargas espaciais). Entretanto, nem todas acompanham o campo elétrico incidente e, em frequências muito altas, apenas a polarização eletrônica demonstra-se efetiva. Assim, como o biodiesel é constituído de ácidos graxos, que são moléculas orgânicas que possuem polarização puramente eletrônica, suas moléculas apenas acompanham o campo elétrico apenas em faixa de frequência relativamente baixa e estreita. Como consequência, de modo geral, a sua polarização e a constante dielétrica tendem a reduzir com o aumento da frequência incidente. Assim, como esperado tal comportamento foi claramente observado para a amostra de óleo diesel (Figura 22). Com base nessa análise, foi escolhido a frequência de 1000 Hz para realizar as medidas de constante dielétrica das misturas de biodiesel/diesel.

Figura 222- Variação da constante dielétrica do óleo Diesel em função da frequência.



Visando verificar a robustez dos dados obtidos, foi realizado a análise de variância (ANOVA) para validar os dados obtidos. Segundo Pocinho (2009), para comparar médias de duas ou mais populações aplica-se a ANOVA, desde que a variável em estudo tenha distribuição normal ou aproximadamente normal.

A ANOVA baseia-se na decomposição da variação total da variável resposta em partes que podem ser atribuídas aos tratamentos (variância entre) e ao erro experimental (variância dentro).

Os resultados obtidos para ANOVA do BS-100, BB-100 e o óleo diesel são demonstrados na tabela 5. Conforme os resultados obtidos, observamos que o valor do $F_{calculado}$ é significativamente menor que o $F_{crítico}$, em todas as amostras. Segundo Souza (2012), se $F_{calculado}$ for menor que o $F_{crítico}$, para um mesmo nível de significância, consideram-se as médias iguais. Em outras palavras, para poder afirmar que duas ou mais médias populacionais não sejam diferentes ao nível de significância de 97%, é necessário que a variabilidade dentro das amostras e entre as amostras seja menor possível. Portanto, a hipótese de nulidade não é rejeitada, não havendo evidências de diferença significativa entre tratamentos, ao nível de significância escolhido.

Podemos observar ainda que o valor p confirma a conclusão do teste F, pois quando o valor de $F_{calculado}$ é menor que $F_{crítico}$, o valor de p será maior que o grau de significância (0,03) [VIRGILLITO, 2010]. Portanto o valor de p encontrado para as três amostras indica que não estamos dentro da área de rejeição da hipótese inicial.

Tabela 12 - Análise de variância do biodiesel de soja BS-100 (a), biodiesel de babaçu BB-100 (b) e B0-óleo diesel (c).

ANOVA (BS100)							(a)
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	
Entre Grupos	0,0003	3	$9,71 \times 10^{-5}$	0,0567	0,9821	2,7249	
Dentro dos Grupos	0,1301	76	0,0017				
Total	0,1304	79					
ANOVA (BB100)							(b)
Fonte da Variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	
Entre Grupos	0,0002	3	$5,55 \times 10^{-5}$	0,0300	0,9929	2,7249	
Dentro dos Grupos	0,1405	76	0,0018				
Total	0,1406	79					
ANOVA (B0-Óleo Diesel)							(c)
Fonte da Variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico	
Entre Grupos	0,0004	3	$1,27 \times 10^{-5}$	0,0290	0,9932	2,7249	
Dentro dos Grupos	0,0331	76	0,0004				
Total	0,0332	79					

5.7 Constantes Dielétricas das Misturas Biodiesel/Diesel em Função da Frequência Incidente

As Figuras 23 e 24 mostram a variação das constantes dielétricas (k) das misturas de diesel puro com as concentrações do biodiesel metílico de soja (BS0 a BS9) e do biodiesel metílico de babaçu (BB0 a BB9), em função da frequência incidente, que parte de 100 Hz chegando a 2000 Hz, com o passo de 100 Hz. Este

estudo tem como objetivo estabelecer uma frequência de trabalho a ser utilizada em pesquisas futuras.

Figura 233- Constante dielétrica da mistura de biodiesel de soja (BS) nas proporções de 0 – 9% com óleo diesel, nas frequências de 100 Hz a 2000 Hz.

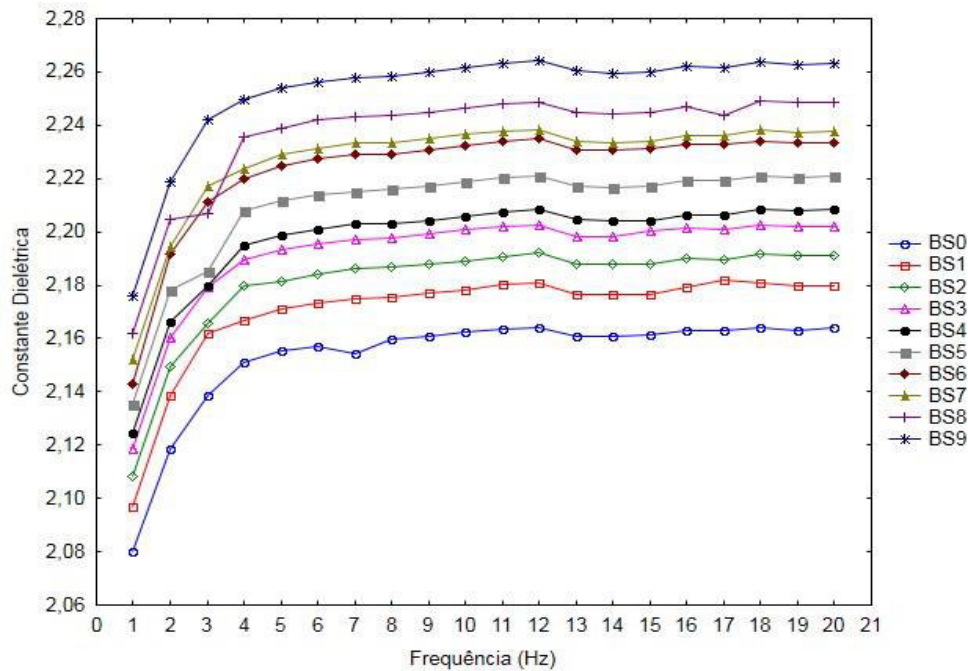
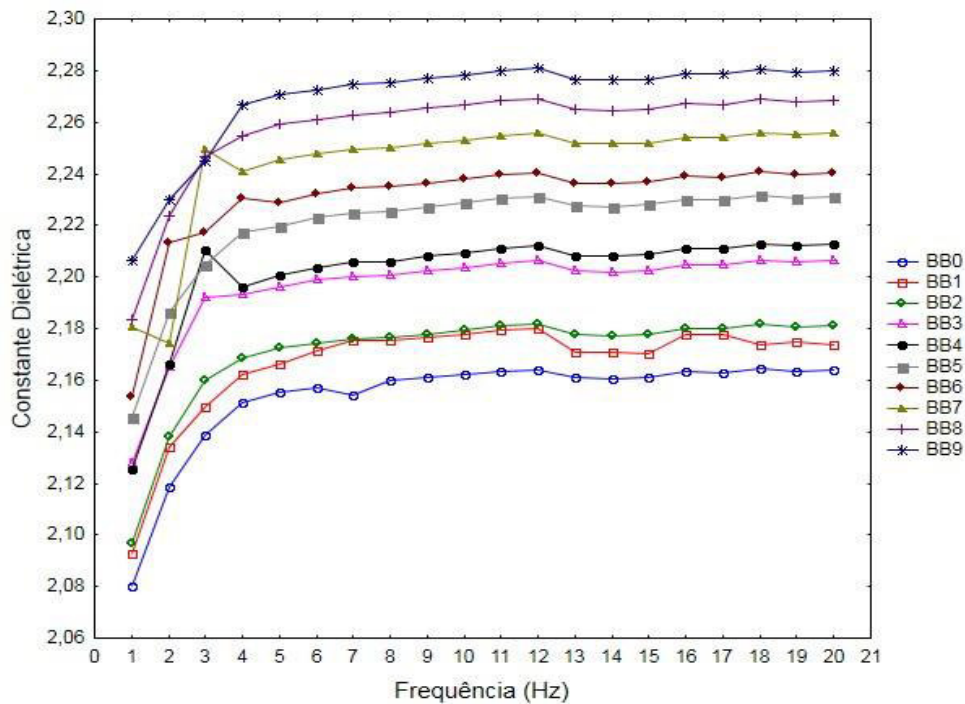


Figura 244 - Constante dielétrica da mistura biodiesel de babaçu (BB) nas proporções de 0 – 9% com óleo diesel, nas frequências de 100 Hz a 2000 Hz.



De acordo com as figuras 23 e 24, podemos observar que o valores das constantes dielétricas obtidos nas frequências acima de 600 Hz seguem o mesmo comportamento, apresentando valores de constantes dielétricas (k) equivalentes e homogêneos. Observa-se pequenas variações na frequência de 1200 Hz, na faixa de 1300 a 2000 Hz, onde as variações foram menos acentuadas, o que demonstra maior estabilidade do sistema.

Dessa forma, por não apresentar mudanças significativas nos valores de k , no intervalo de frequência observado (600 Hz a 2.000 Hz), foi adotada a frequência de 1000 Hz como frequência de trabalho para a determinação da concentração de biodiesel de soja e babaçu no óleo diesel puro.

5.8 Constantes Dielétricas das Misturas Biodiesel/Diesel nas Concentrações de B0 A B9

Nesse experimento, foi variado o percentual de biodiesel de soja e babaçu no diesel mineral, utilizando 1.000 Hz.

As concentrações de B1 a B9 apresentam constantes dielétricas com valores intermediários entre o valor do diesel puro (B0) e do biodiesel puro (B100), pois se constituem de uma mistura desses dois compostos, sendo o primeiro apolar e o segundo parcialmente polar. Assim, quanto maior o percentual de biodiesel na mistura, maior será a constante dielétrica da mesma.

Na Tabela 13 são mostradas as constantes dielétricas, seus respectivos desvios-padrão médios e coeficientes de variação obtidos das misturas biodiesel/diesel nas concentrações de B0 a B9.

Tabela 13 - Valores das constantes dielétricas (K) das misturas de diese/biodiesel de soja e babaçu nas concentrações de B0 a B9 a uma frequência de 1000 Hz.

Concentração	B. Soja (K -médio)	σ (B. soja)	CV (B. Soja)	B. Babaçu (K -médio)	σ (B. babaçu)	CV (B. babaçu)
B0	2,162	0,131*10 ⁻³	0,01	2,162	0,131*10 ⁻³	0,010
B1	2,178	0,213*10 ⁻³	0,01	2,178	1,046*10 ⁻³	0,050
B2	2,189	0,232*10 ⁻³	0,01	2,191	0,139*10 ⁻³	0,010
B3	2,201	0,114*10 ⁻³	0,01	2,200	0,218*10 ⁻³	0,010

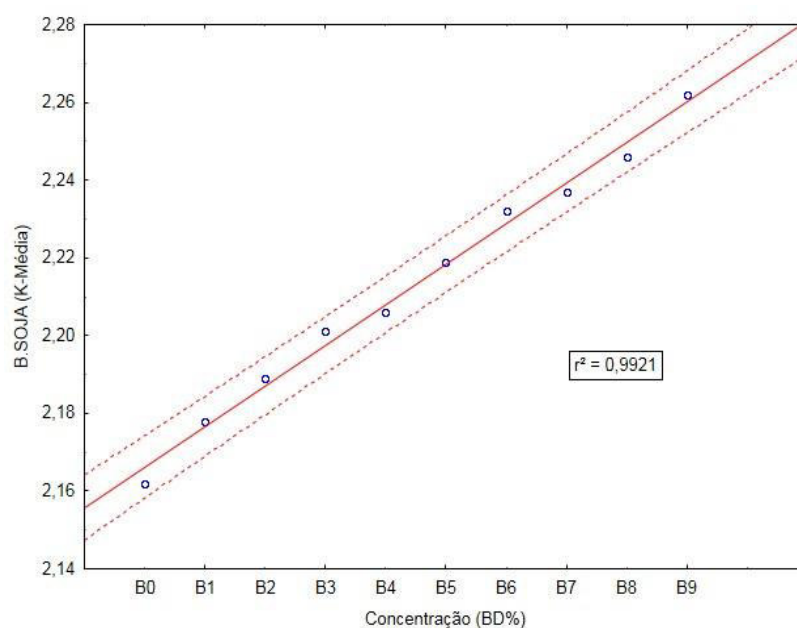
B4	2,206	$0,192 \cdot 10^{-3}$	0,01	2,209	$0,207 \cdot 10^{-3}$	0,010
B5	2,219	$0,157 \cdot 10^{-3}$	0,01	2,229	$0,255 \cdot 10^{-3}$	0,010
B6	2,232	$0,237 \cdot 10^{-3}$	0,01	2,238	$0,151 \cdot 10^{-3}$	0,010
B7	2,237	$0,164 \cdot 10^{-3}$	0,01	2,253	$0,263 \cdot 10^{-3}$	0,010
B8	2,246	$0,151 \cdot 10^{-3}$	0,01	2,267	$0,153 \cdot 10^{-3}$	0,010
B9	2,262	$0,141 \cdot 10^{-3}$	0,01	2,278	$0,205 \cdot 10^{-3}$	0,010

A precisão do método foi mensurada mediante variabilidade dos dados com relação à média das constantes dielétricas das misturas de biodiesel/diesel de soja e babaçu, através de seus coeficientes de variação (*CV*). Como poder ser observado na Tabela 13, os valores dos *CV* da maioria das amostras analisadas são muito baixos, aproximadamente de 0,01 %, o que demonstra a homogeneidade dos dados.

Dessa forma, podemos concluir que os valores de *K* em questão se destacam por apresentar regularidade e estabilidade, além de uma precisão entre os valores encontrados.

As Figuras 25 e 26 mostram a distribuição dos valores das constantes dielétricas médio versus a porcentagem de biodiesel no diesel, para um modelo linear, com intervalo de confiança de 95%.

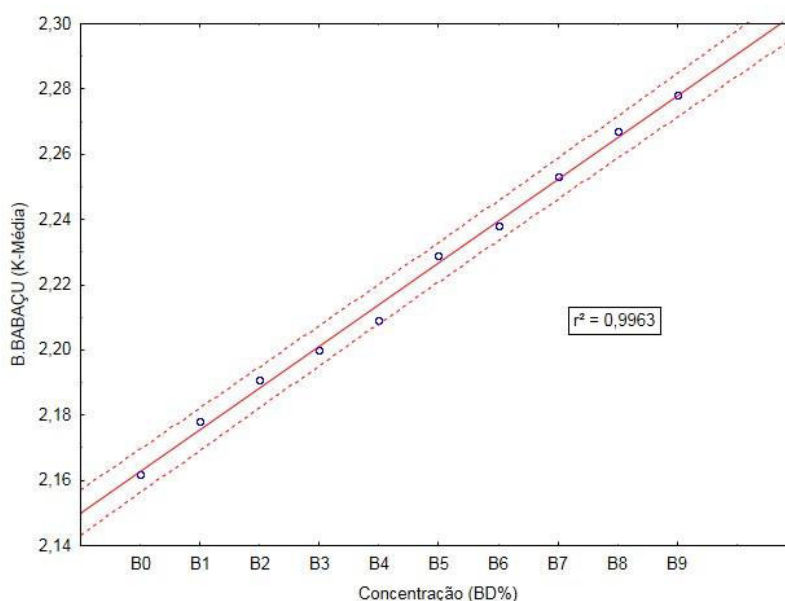
Figura 255 - Constantes dielétricas (*K*) das misturas de diese/biodiesel de soja nas concentrações (BD%) de B0 a B9 a uma frequência de 1000 Hz.



Analisando a variação do percentual dos biodieseis (BD%) no diesel mineral, com base nas Figuras 25 e 26, conseguimos determinar a equação da reta de regressão, que define o crescimento da constante dielétrica (K) em função do aumento da concentração de biodiesel no diesel, como sendo:

$$K(BD\%) = a + b \cdot BD\% \quad \text{Equação 11}$$

Figura 266 - Constantes dielétricas (K) das misturas de diesel/biodiesel de Babaçu nas concentrações (BD%) de B0 a B9 a uma frequência de 1000 Hz.



A equação mostrou que a correlação (coeficientes de correlação, $r = 0,996$ para B. Soja e $r = 0,998$ para o B. Babaçu) entre a concentração do biodiesel no diesel (BD%) e a constante dielétrica (K), encontra-se entre 0,95 e 1, ou seja, esta correlação pode ser considerada muito forte e direta [LARSON & FARBER, 2010].

A equação mostrou, também, coeficientes de determinação de $r^2 = 0,992$ e $r^2 = 0,996$; e desvios-padrão de 0,0018 e 0,0023, respectivamente para as misturas com biodiesel de soja e babaçu, provando a robustez do método, quando comparados a trabalhos como o de Vasconcelos (2010), que apresentou um desvio-padrão médio de 0,1463. Mais de 99,00 % da variação da constante dielétrica (K) é explicada pela variação da concentração do biodiesel no diesel (BD%), ou seja, estatisticamente menos 1,00 % da variação da K é explicada por outros fatores diferentes da variação da concentração BD%.

Entretanto, segundo Silva (2002) mesmo com a utilização dos coeficientes de determinação como referência para avaliação da linearidade vale verificar a robustez dos modelos pela estatística das curvas de calibração e da análise da distribuição normal dos resíduos.

As Tabelas 14 e 15 apresentam os resultados da análise de variância das misturas de biodiesel de soja com óleo diesel e das misturas de biodiesel de babaçu com óleo diesel nas concentrações de 1 a 9%. Os dados apresentados mostram que os valores de $F_{\text{calculado}}$ são estatisticamente significativos, pois são muito superiores aos valores de F_{tabelado} , no nível de confiança de 95%.

Tabela 14 - Resultados da análise de variância das constantes dielétricas das misturas de biodiesel de soja/diesel.

ANOVA	GI	SQ	MQ	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
Regressão	1	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	1380,95	$2,66 \cdot 10^{-9}$
Resíduo	7	$4,92 \cdot 10^{-5}$	$7,03 \cdot 10^{-6}$		
Total	8	$9,7 \cdot 10^{-3}$			

Tabela 15 - Resultados da análise de variância das constantes dielétricas das misturas de biodiesel de babaçu/diesel.

ANOVA	GI	SQ	MQ	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
Regressão	1	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	960,21	$9,4117 \cdot 10^{-9}$
Resíduo	7	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$6,35 \cdot 10^{-6}$		
Total	8	$6,1 \cdot 10^{-3}$			

Observa-se na Figura 27 que apesar dos biodieseis utilizados nas misturas com o óleo diesel serem de origem diferentes (óleo de soja e óleo de babaçu), os valores das constantes dielétricas (K), para as mesmas concentrações são similares, havendo uma pequena diferença a partir da adição de 5% de biodiesel ao diesel.

6 CONCLUSÃO

De modo geral, a construção do sensor capacitivo de placas paralelas demonstrou-se eficiente na determinação das variações do perfil dielétrico de amostras combustíveis líquidos, tendo este sido condicionado com uma arquitetura de baixo custo e de adequada reprodutibilidade metrológica.

Ademais, observou-se que as constantes dielétricas, obtidas a partir de 600 Hz, não apresentaram variações estatisticamente significativas considerando os valores da constante dielétrica extraídos nesse intervalo de frequência. Portanto, foi adotada arbitrariamente a frequência de 1000 Hz para este trabalho, bem como estudos futuros.

No tocante a precisão do método empregado, a grande maioria das amostras analisadas apresentaram valores de coeficiente de variação baixo, aproximadamente de 0,01 %, indicando que os valores da constante dielétrica apresentam regularidade quanto a faixa de concentração utilizada.

Com base em tais prerrogativas, foi observado que a constante dielétrica aumenta linearmente com o a concentração de biodiesel nas misturas pseudo-binárias.

Ressaltamos ainda, que a metodologia proposta não necessita de mão-de-obra qualificada, de laboratório apropriado, logo o custo operacional é menor, quando comparado ao método de espectroscopia na região média do infravermelho, metodologia utilizada atualmente.

Finalmente, pode-se inferir que o equipamento ora apresentado pode ser empregado na determinação qualitativa da concentração de biodiesel em misturas pseudo-binárias com diesel, com confirmado pelo teste de Kruskal-Wallis, sendo este de menor custo quando comparado com o método oficialmente adotados pela ANP, como a EN 14078: 2009 e NBR 15568, previstas na Resolução ANP nº 50, de 23/12/2013.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N^o 42, DE 16.12.2009 - DOU 17.12.2009.

ANP, Anuário extático brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis, Rio de Janeiro, 2013

ANP, Anuário extático brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis, Rio de Janeiro, 2015

BARAN R. **A introdução de veículos elétricos no Brasil: Avaliação do impacto no consumo de gasolina e eletricidade.** Tese. Programa de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Instituto Luiz Coimbra, Rio de Janeiro, 2012.

BIODIESELBR. (2012). Acesso em 15 de Dezembro de 2012, disponível em Motor Diesel: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel/motor-diesel.htm>

BIODIESELBR. (2013). Acesso em 2 de Março de 2013, disponível em Vantagens do Biodiesel: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.ht>

BONDIOLI P.; DELLA BELLA L. The evaluation of biodiesel quality in commercial blends with diesel fuel. **Riv Ital Sostanze Grasse** 80:173–176. 2003.

BRANDÃO, K. S. **Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja (Glicine sp) e óleo de babaçu (Orbignya Martiana).** 105 p. Monografia (Graduação). Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2005

CALLISTER JR., W. **Ciência e Engenharia de Materiais** (7^a ed.). Rio de Janeiro: LTC, 2007.

CANAKCI, M., GERPEN, J. VAN. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44(6), p. 1429-1436, 2001.

CARDOSO, J. J. F.; COSTA, A. A.; ALMEIDA, M. A. P.; MELO, C. K.; CARDIAS, H. T. C. Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir de óleo babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo. In: I **CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BODIESEL**, Brasília, 2006, p. 302 – 307

CAVALCANTE, A. B. *et al.* Speech Enhancement Based on the Response Features of Facilitated EI Neurons. Independent Component Analysis and Blind Signal Separation, LNCS 2006, v. 3889, p. 585-592, 2006.

CEZAR, G. V. **Desenvolvimento de uma bancada de testes para motores a combustão interna**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2012.

CHEVRON. Diesel Fuels Technical Review. **Chevron Products Company**, 1998. Disponível em: Acesso em: 20 dez. 2006.

CNT – Confederação Nacional de Transporte. Procedimentos para a preservação da qualidade do óleo diesel B – Brasília: CNT, 2011. Disponível em: www.cnt.org.br/Imagens%20CNT/.../Biodiesel_COMPLETO.pdf. Acessado em 30 de janeiro de 2014.

CNT – Confederação Nacional do Transporte. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília: CNT, 2012. Disponível em: http://www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo_Diesel_Final.pdf. Acessado em 25 de maio de 2014.

CONCEIÇÃO, M. M., CANDEIA, R. A., DANTAS, H. J., SOLEDADE, L. E., FERNANDES, V. J., & Souza, A. G. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuels**, 19(5), 2185-2188, 2005.

COSTA, R. P. M.; KHALIL, T. C.; DOS SANTOS, A. P. F.; ANDRADE, D. F.; D'AVILA, L. A. Determinação do teor de biodiesel em diesel empregando o ensaio colorimétrico do ácido hidroxâmico. **Química nova**. vol. 38, pp. 563 -569, 2015.

COSTA, V. L. *et al.* A introdução do Biodiesel na matriz energética brasileira: contextualização histórica, cadeia produtiva e processo produtivo. ADM 2011 – **Congresso Internacional de Administração**, Disponível em: <<http://www.admpg.com.br/2011/down.php?id=2558&q=1>>. Acesso em: 12 Outubro 2011.

FARIA, R., REZENDE, M., & PINTO, A. Quantificação de misturas biodiesel/diesel: desenvolvimento, validação e aplicação de uma nova metodologia empregando cromatografia gasosa-espectrometria. 4º PDPETRO. Campinas, SP, 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 13-19, 2005

FERRARO, N., RAMALHO JUNIOR, F., & SOARES, P. **Os Fundamentos da Física** (9º ed., Vol. 3). Moderna 2007.

FOWLER, R. J. **Eletricidade, Princípios e Aplicações (Vol. I)**. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 1996.

FUZARI JUNIOR, G. **Propriedades Piezo, Piroelétrica e Dielétrica de Compósitos Cerâmica Ferroelétrica/Polímero Dopados com Polianilina**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista - Campus de Ilha Solteira., Ilha Solteira, 2011.

GAZZONI, D. (2012). BiodieselBr. Acesso em 15 de Dezembro de 2012, disponível em História e Biodiesel: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>

GONÇALVES, J. A.; RAMOS, A. L. D. ROCHA, L. L. L., DOMINGOS, A K., MONTEIRO, R. S. PERES, J. S., FURTADO, N. C., TAFT, C. A., ARANDA, D. A. G. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical. Organic Chemistry**, v. 24, p. 54-64, 2010.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F.; CAPEK, L.; CERNOCH, M.; KUTÁLEK P.; Ethanolysis of rapeseed oil by KOH as homogeneous and as heterogeneous catalyst supported on alumina and CaO. **Energy**, 2012

HALLIDAY, D., RESNICK, R., & WALKER, J. (2010). **Fundamentos de Física 3 Eletromagnetismo** (8^o ed.). Rio de Janeiro: LTC.

HELWANI, Z., OTHMAN, M.R., N. AZIZ, KIM, J., FERNANDO, W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1–10, 2009

HIPPEL, A. V. Dielectrics and waves, John Wiley & Sons Inc, New York, Capman & Hall LTD., London, 1954.

KITTEL, C. (1978). **Introdução à Física do Estado Sólido** (5^a ed.). Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 79(9), 847-854, 2002.

KRAUSE, L. C., **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Rio Grande do Sul, 2008

KREMER, F., & SCHÖNHALS, A. (2002). **Broadband Dielectric Spectroscopy** (1^o ed.). New York: Springer.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v.28, p.500–518, 2010

LANG, X., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N., REANEY, M. J., & HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource technology**, 80(1), 53-62, 2001.

LARSON, R., & FARBER, B. (2010). **Estatística Aplicada** (4ª ed.). Pearson .

LEE, J., BALAKRISHNAN, S., CHO, J., JEON, S. H., & KIM, J. M. Detection of adulterated gasoline using colorimetric organic microfibers. **Journal of Materials Chemistry**, 21(8), 2648-2655, 2011

LIRA, L., VASCONCELOS, F., PEREIRA, C., PAIM, A., STRAGEVITCH, L., & PEMENTEL, M. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, 2010.

LÔBO, I., FERREIRA, S., & CRUZ, R. (2009). Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Acesso em 15 de Julho de 2011, disponível em Scientific Circle: <http://www.scientificcircle.com/pt/50842/biodiesel-parametros-qualidade-metodos-analiticos/>

MATH, M. C., KUMAR, S. P., CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil – a review. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, p. 339–345, 2010.

MENDONÇA, L. G. D., TORIKAI, D., IBRAHIM, R. C., SIMOES, E. W. MORIMOTO, N. I., Interdigitated capacitive sensor to verify the quality of ethanol automotive fuel, **ABCM Symposium Series in Mechatronics**, vol. 3, pp. 580-585, 2012.

MEIJER, G. Smart Sensor Systems. Wiley, 2008.

MILIÁN-SÁNCHEZ, V., MOCHOLÍ-SALCEDO, A., MILIÁN, C., KOLOMBET, V. A., & VERDÚ, G. Anomalous effects on radiation detectors and capacitance measurements inside a modified Faraday cage. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: 828**, 210-228. 2016.

MORAES M. S. A., **Biodiesel de sebo: Avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2008.

MOTASEMIA, F., MUHAMMAD , T., SALEMA, A., MOURIS , J., & HUTCHEON, R. (May de 2014). Microwave dielectric characterization of switchgrass for bioenergy and biofuel. **Fuel**, 124, 151–157.

M'PEKO, J., REIS, D., SOUZA, J., & CAIRES, A. (2013). Evaluation of the Dielectric Properties of Biodiesel Fuels Produced from Different Vegetable Oil Feedstocks through Electrochemical Impedance Spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**. (8(22)), 9355–9359.

NASCIMENTO, ECL. **Um Fotômetro Microcontrolado LED-NIR, Portátil e de Baixo Custo para Análise Screening de Gasolinas Tipo C**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Paraíba, 2008.

NETO SANTOS, I. S. **Obtenção e Caracterização de Catalisadores Sólidos de Níobio Modificados com Metais Alcalinos Terrosos para Reações de Transesterificação e Esterificação**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química -UFMA. São Luís. 2013.

OLIVEIRA, J., MONTALVAO, R., DAHER, L., SUAREZ, P., & RUBIM, J. (2006). Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR. **Talanta**, 1278–1284.

OSEEV, A.; ZUBTSOV, M.; LUCKLUM, R. Gasoline properties determination with phononic crystal cavity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 189, p. 208-212, 2013.

OZAKI, S. T. R. **Detecção de adulteração de combustíveis com sensores poliméricos eletrodepositados e redes neurais artificiais**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo 2010.

PARENTE, EJ de S. "Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Fortaleza: Tecbio* 2003.

PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PIMENTEL, M. F., RIBEIRO, G. M., da CRUZ, R. S., STRAGEVITCH, L., PACHECO FILHO, J. G. A., & TEIXEIRA, L. S. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, vol. 82, pp. 201-206, 2006.

POCINHO, M. **Manual de estatística volume 1: Teoria e exercícios passo-a-passo**. 2009. Instituto Superior Miguel Torga, Coimbra, 2009.

POSSETTI, GUSTAVO RAFAEL COLLERE; GUSTAVO, R. **Sensor inteligente à fibra ótica para análise da qualidade da gasolina brasileira**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

PRIETO, L., SORICHETTI, P., & ROMANO, S. Electric Properties of Biodiesel in the Range fromhz to 20mhz. Comparison with Diesel Fossil Fuel. **International Journal of Hydrogen Energy** V13, 3531–3537; 2008.

QUEIROZ, D. P. **Sensores de filmes finos para avaliação de etanol combustível**. 2009. 118 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2009.

REITZ, J., & MILFORD, F. (1982). **Fundamentos da teoria Eletromagnética** (1^o ed.). Rio de Janeiro: Campus.

ROCHA, M. D. S., SIMÕES-MOREIRA, J. R. A simple impedance method for determining ethanol and regular gasoline mixtures mass contents. **Fuel**, vol. 84, 447-452, 2005.

SAAD, E. B; CAMARA, G. M. de S. e HEIFFIG, L. S. **Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria prima de origem vegetal**. Agronegócio de plantas oleaginosas: matérias-primas para biodiesel. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2006.

SALMAZO, L., ALVES, W., & NOBRE, M. (2006). **Materiais dielétricos – Correlação: Propriedades e defeitos** (1ª ed.). Presidente Prudente: Universidade Estadual Paulista.

SANTOS, E. J. Determination of ethanol content in gasoline: theory and experiment. In Microwave and Optoelectronics Conference. IMOC. **Proceedings of the 2003 SBMO/IEEE MTT-S International** (V. 1, 349-353). IEEE, 2003.

SANTOS, S. F. **Otimização do Processo de Purificação de Biodiesel por Lavagem a Seco "Dry Washing"**. 2010. Dissertação (Mestre em Química Analítica) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão., São Luís, 2010.

SCHMIDT, W. **Materiais Elétricos - Isolante e Magnéticos** (2ª ed., Vol. II). São Paulo: Edgard Blücher, 1979.

SCHMIDT, W. **Materiais Elétricos** (3ª ed.). São Paulo: Blucher, 2010.

SILVA, F. C. **Desenvolvimento de métodos para análises de agrotóxicos organofosforados e organoclorados em água e solo utilizando as técnicas de extração MEFS, EFS e análises por CG/DNF, CG/DSM**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

SILVA, M. V. I. **Efeitos do uso de biodiesel sobre propriedades do óleo lubrificante usado em um motor de ignição por compressão**. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

SILVA, P., & FREITAS, T. Biodiesel: O Ônus e o Bônus de Produzir Combustível. **Ciência Rural**, 38(3), 843-851, 2008.

SMITH, W., & HASHEMI, J. (2010). **Princípio de Ciência e Engenharia dos Materiais** (5ª ed.). São Paulo: Bookman

SOUZA, J., SCHERER, M., CACERES, J., CAIRES, A., & M'PEKO, J. (2003). A Close Dielectric Spectroscopic Analysis of Diesel/Biodiesel Blends and Potential Dielectric Approaches for Biodiesel Content Assessment. **Fuel** V.150, 705–710.

SOUZA, D. C. De. **Sensor capacitivo para monitoramento do teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) em amostras de gasolina comercial** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química-UFMA. – São Luís, 2013 .

TIPLER, P., & MOSCA, G. **Física para Cientistas e Engenheiros - Eletricidade e Magnéticos, Óptica** (6^a ed., Vol. II). Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 2009.

ULABY, F. (2007). **Eletromagnetismo para Engenheiros**. Bookman.

VASCONCELOS, A. **Desenvolvimento de um Protótipo para Monitorar a Concentração do Biodiesel no Diesel por Capacitância**. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, (2010).

VEDANA, U. (2006). As Desvantagens do Biodiesel. Acesso em 12 de Abril de 2012, disponível em BiodieselBr: <http://www.biodieselbr.com/blog/vedana/2006/biodiesel-desvantagens/>

VIRGILLITO, S. B. **Estatística aplicada**. 4 ed. São Paulo: Edicon, 2010.

WAGNER, H., LUTHER, R., & MANG, T. Lubricant base fluids based on renewable raw materials: their catalytic manufacture and modification. **Applied Catalysis A: General**, V. 221, 429-442, 2001.

WIZIACK, N. K. L., CATINI, A., SANTONICO, M., D'AMICO, A., PAOLESSE, R., PATERNO, L. G., & Di NATALE, C. A sensor array based on mass and capacitance transducers for the detection of adulterated gasolines. **Sensors and Actuators B: Chemical**, V. 140, 508-513, (2009).

YOUNG, H., & FREEDMAN, R. (2009). Física III: **Eletromagnetismo** (12^a ed.). São Paulo: Addison Wesley.

ZAWADZKI, A., SHRESTHA, D. S., & He, B. Biodiesel blend level detection using ultraviolet absorption spectra. **Transactions of the ASABE**, vol. 50, pp.1349-1353, 2007.