

TIAGO ANDRADE CHIMENEZ

ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA COMO
FERRAMENTA PARA CARACTERIZAÇÃO DE
BIODIESEL E MONITORAMENTO DE
PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO

ORIENTADOR: PROF. DR. SAMUEL LEITE DE OLIVEIRA

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia na área de concentração de Tecnologia Ambiental.

DOURADOS/MS

662.669 Chimenez, Tiago Andrade.
C538e Espectroscopia de fluorescência como ferramenta para caracterização de biodiesel e monitoramento de processos de degradação / Tiago Andrade Chimenez – Dourados, MS : UFGD, 2011.

63f.

Orientador: Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Biodiesel – Combustível. 2. Biodiesel – Controle de qualidade. 3. Fonte alternativa de energia. 4. Espectroscopia de fluorescência. I. Oliveira, Samuel Leite de. II. Título.

DEDICATÓRIA

A minha Mãe Maria Pinheiro Andrade.

A minha irmã Talita.

Aos meus primos Bruno e Marcelo pelo apoio em tudo e sempre.

AGRADECIMENTOS

- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- A minha família por todo apoio e ajuda que me ofereceram.
- Ao Prof. Samuel Leite de Oliveira por seu apoio, confiança, amizade e orientação.
- Ao Prof. Anderson R. L. Caires por seu apoio e sugestões.
- Ao Professor Eduardo José de Arruda pelas sugestões e pela orientação durante a realização do estágio em docência.
- Aos professores do Grupo de Óptica Aplicada Evaristo, Eriton e Adão.
- Ao técnico de laboratório e amigo Willian por sua grande ajuda.
- Aos meus amigos Carol, Edson, Denize, Marisa, Keurison, Irlon, Ernane e Joelson pelo apoio e companheirismo de sempre.
- Aos meus colegas de laboratório Abdimar, Gustavo, Mariele e Fabíola.
- Aos Profs. Gustavo G. Fonseca, Cristiano Raminelli e Rozanna M. Muzzi da UFGD, Profs. Sandro M. Lima e Luis Humberto Andrade da UEMS e Prof. Lincoln C. S. de Oliveira da UFMS pelo suporte durante a realização desse trabalho
- Aos técnicos do curso de Engenharia de Alimentos Klerison e Priscila e aos técnicos dos laboratórios de Química Marcos, Ana Cristina e Wesley.
- Aos professores do programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.
- Ao CNPq, FUNDECT e CAPES pelo apoio financeiro.
- Ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Fotônica pelo suporte financeiro

SUMÁRIO

Lista de Tabelas.....	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Abreviações.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Fundamentação Teórica.....	5
2.1 Definição de Biodiesel.....	5
2.2 Histórico.....	6
2.3 Matérias-Primas.....	8
2.4 Obtenção do Biodiesel.....	10
2.5 Estabilidade do Biodiesel.....	14
2.6 Controle de Qualidade.....	18
2.7 Técnicas Espectroscópicas.....	19
2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	28
Capítulo 3. Objetivos.....	29
Objetivos Gerais.....	29
Objetivos Específicos.....	29
Capítulo 4. Materiais e Métodos.....	30
4.1 Produção de Biodiesel.....	30
4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	31
4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis.....	32
4.4 Espectroscopia de Fluorescência Molecular.....	32
4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	32
Capítulo 5. Resultados e Discussão.....	33
5.1 Conversão Óleo/Biodiesel.....	33
5.2 Tempo de Transesterificação.....	38
5.3 Estabilidade Térmica.....	42
5.4 Estabilidade Frente ao Armazenamento.....	47
5.5 Resíduos Associados à Produção Do Biodiesel.....	51
Capítulo 6. Considerações Finais.....	53
Capítulo 7. Referência Bibliográfica.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Taxa de emissões do biodiesel em comparação ao diesel.....	2
Tabela 2 – Composição percentual de ácidos graxos em alguns óleos vegetais.....	4
Tabela 2.7.1 – Estruturas cromóforas em moléculas orgânicas e transições eletrônicas, (72).....	21

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Porcentagem de óleo e produtividade.....	3
Figura 2.3.1 – Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.....	9
Figura 2.3.2 – Triglicerídeo insaturado com diferentes radicais carboxílicos.....	10
Figura 2.4.1 – Reação de Esterificação.....	11
Figura 2.4.2 – Mecanismo da decomposição térmica de triglicerídeos.....	12
Figura 2.4.3 – Reação de transesterificação de triglicerídeos utilizando metanol.....	13
Figura 2.5.1 – Esquema geral do mecanismo de auto-oxidação lipídica. RH: ácido graxo insaturado; R•: radical livre; ROO•: radical peróxido; ROOH: hidroperóxido.....	15
Figura 2.7.1 – Transições eletrônicas possíveis durante a excitação de uma molécula e distribuição relativa entre seus orbitais ligantes, não ligantes e anti-ligantes.....	20
Figura 2.7.2 – Deslocamento batocrômico por conjugação de polienos.....	22
Figura 2.7.3 – Deslocamentos batocrômicos em conjugação de sistemas aromáticos: Sistemas de conjugação: naftaleno, antraceno e tetraceno....	23
Figura 2.7.4 – Vibrações moleculares típicas. Os sinais + e – indicam vibrações perpendiculares ao plano do papel.....	24
Figura 2.7.5 – Configuração energética de uma molécula orgânica e suas transições eletrônicas.....	26
Figura 4.1 – Funil de decantação contendo biodiesel de soja e glicerina....	30
Figura 4.2 – Esquema da metodologia de produção de biodiesel.....	31
Figura 5.1 – Curvas de DSC dos óleos e biodieseis obtidas em atmosfera de N ₂	33
Figura 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de óleos vegetais e seus respectivos biodieseis.....	34

Figura 5.3 – Espectros de fluorescência do biodiesel, glicerina e óleo obtidos a partir de diferentes fontes oleaginosas. As medidas foram realizadas utilizando como comprimento de onda de excitação 350 nm.....	35
Figura 5.4 – Intensidade de emissão normalizada óleo/óleo, biodiesel/óleo e glicerina/óleo para as diferentes fontes oleaginosas.....	36
Figura 5.5 - Espectros de fluorescência da amostra de óleo de soja lavado, não lavado e água de lavagem. O experimento foi realizado utilizando como comprimento de onda de excitação 350 nm.....	37
Figura 5.6 – Espectros de Excitação do biodiesel, óleo e glicerina das respectivas fontes oleaginosas. As medidas foram realizadas monitorando a emissão em 430 nm.....	38
Figura 5.7 Alíquotas de biodiesel de soja retiradas do meio reacional a partir do tempo 0 até 90 minutos, em intervalos de 5 minutos.....	39
Figura 5.8 – Espectros de fluorescência das misturas reacionais para produção de biodiesel de (a) girassol e (b) soja a partir do tempo 0 (início da reação) até 90 min.....	40
Figura 5.9 – Intensidade de fluorescência em 430 nm das misturas reacionais para produção de biodiesel de (a) girassol e (b) soja a partir do tempo 0 (início da reação) até 90 min.....	41
Figura 5.10 – Espectros de excitação das misturas reacionais para produção de biodiesel de (a) girassol e (b) soja a partir do tempo 0 (início da reação) até 90 minutos. Medidas obtidas monitorando a emissão em 430 nm.....	42
Figura 5.11 – Espectros de absorbância na região UV-Vis das amostras do biodiesel de soja e girassol em função da temperatura de tratamento.....	43
Figura 5.12 – Absorbância em 320 nm das amostras de biodiesel de soja (a) e biodiesel de girassol (b) em função da temperatura de tratamento térmico.....	44

Figura 5.13 – Espectros de fluorescência das amostras de biodiesel de (a) soja e (b) girassol em função do tratamento térmico. Comprimento de onda de excitação = 350 nm.....	44
Figura 5.14 – Intensidade de fluorescência em 430 nm das amostras de biodiesel de (a) soja e (b) girassol em função da temperatura.....	45
Figura 5.15 – Espectros de fluorescência 3D do biodiesel de Soja nas temperaturas (a) ambiente, (b) 135°C e (c) 210°C.....	46
Figura 5.16 – Espectros de fluorescência 3D do biodiesel de Girassol nas temperaturas (a) ambiente, (b) 135°C e (c) 210°C.....	46
Figura 5.17 – Biodiesel de soja armazenado sob diferentes condições.....	48
Figura 5.18 – Espectros de fluorescência das amostras de biodiesel de soja armazenadas sob diferentes formas em função do tempo de armazenamento. Os experimentos foram realizados utilizando como comprimento de onda de excitação 350 nm.....	49
Figura 5.19 – Intensidade de fluorescência em 430 nm do biodiesel de soja armazenado sob diferentes condições em função do tempo de estocagem.....	50
Figura 5.20 – Espectros de excitação das amostras de biodiesel de soja armazenadas sob diferentes formas. Comprimento de onda monitorado = 430 nm.....	51
Figura 5.21 – Espectros de fluorescência das amostras de (a) biodiesel e (b) água oriundas das diferentes lavagens.....	52

LISTA DE ABREVIACOES

ANP – Agencia Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais

B100 – 100% de Biodiesel

B20 – Mistura de 20% de Biodiesel em Diesel

B5 – Mistura de 5% de Biodiesel em Diesel

CNPE – Conselho Nacional de Pesquisa Energética

DIN – Instituto Alemão de Normas Técnicas

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EN – Norma Européia

GC-FID – Cromatógrafo Gasoso com Detector por Ionização em Chama

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial

IV – Radiação Infravermelha

UV – Radiação Ultravioleta

Vis – Radiação Visível

λ – Comprimento de onda

RESUMO

O aumento no consumo energético mundial e a preocupação com questões ambientais tornam pesquisas voltadas para o desenvolvimento de combustíveis alternativos cada vez mais importantes. Nesse cenário o biodiesel desponta como uma alternativa interessante a ser empregado em motores de ciclo diesel. O biodiesel pode ser classificado como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais e sua utilização podem reduzir a emissão de gases de efeito estufa quando comparado ao uso de diesel. No entanto, parâmetros relacionados à sua qualidade precisam ser normatizados e monitorados de forma eficaz. Neste trabalho mostramos que o processo de conversão de óleo em biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas pode ser verificado através da espectroscopia de fluorescência. O monitoramento da reação de transesterificação do biodiesel utilizando fluorescência revelou resultados similares aos obtidos com a técnica de cromatografia líquida de alta performance, indicando a eficiência do método proposto. O tratamento térmico e as condições de armazenamento do biodiesel resultaram em mudanças tanto na intensidade quanto no perfil dos espectros de fluorescência. Portanto, os resultados apontam que a espectroscopia de fluorescência pode ser uma técnica útil na caracterização e no controle de qualidade do biodiesel, pois possibilita o desenvolvimento de métodos que forneçam resultados de forma rápida, simples e precisa.

ABSTRACT

The development of alternative fuels has become important due to the increase in worldwide energy consumption and environmental issues. In this scenario, biodiesel is emerging as an interesting alternative to be used in petroleum-derived diesel engines. Biodiesel can be defined as a mixture of alkyl esters of fatty acids obtained from vegetable oils or animal fats and its use reduces the greenhouse gas emission when compared to the use of diesel fuel. However, parameters related to their quality must be regulated and monitored in an efficient way. In this work we show that the evaluation of the conversion oil into biodiesel from different oil sources can be made by means of the use of fluorescence spectroscopy. The monitoring of the transesterification of biodiesel using fluorescence also revealed similar results to those obtained with high-performance liquid chromatography, indicating the efficiency of the proposed method. The heat treatment and storage conditions of biodiesel also led to changes in both intensity and fluorescence spectral profile of the biodiesel samples. In short, the results indicate fluorescence spectroscopy may be useful in the characterization and quality control of biodiesel because it may enable the development of methods able to provide quick, simple and accurate results.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Desde o advento da revolução industrial, iniciada no século XIX, a emissão de gases na atmosfera vem sofrendo um aumento considerável e de tal forma que as relações entre o homem e o meio ambiente se tornaram totalmente alteradas. Nas décadas de 60 e 70, o problema agravou-se muito, adquirindo proporções dramáticas, tanto pela sua intensificação como pela extensão geográfica do impacto gerado (1,2). Atualmente a energia consumida no mundo provém principalmente de combustíveis de origem fóssil, como petróleo, carvão e gás natural. A exploração e consumo destes combustíveis causam diversos impactos ambientais.

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído por, predominantemente, hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 433 a 683 K, enquanto que a gasolina destila na faixa de 353 a 393 K. O diesel contém ainda outros compostos que porventura destilam na mesma faixa de temperatura, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados alquílicos. Outra característica importante do diesel é o alto teor de enxofre, que varia de 0,1 a 0,5%. Motores diesel são máquinas que geram energia para veículos, utilizados principalmente em aplicações que precisam de elevada potência, o que inclui ônibus, caminhões, tratores e máquinas para mineração e dragagem (3). O aumento na demanda energética causa um consumo cada vez maior dessas fontes finitas de energia, principalmente o petróleo (4). O desenvolvimento de fontes energéticas “limpas” que reduzam o impacto ambiental se torna cada vez mais um assunto estratégico na política econômica, ambiental e social de um país.

Uma possível alternativa deve ser economicamente competitiva, ambientalmente correta e de fácil obtenção. Nesse contexto a utilização de biocombustíveis obtidos a partir de plantas oleaginosas e gorduras animais se

mostram viável. Este tipo de combustível é convencionalmente chamado de biodiesel (5). Os principais produtores e consumidores de biodiesel estão na União Européia, que vem fabricando o produto em larga escala desde 1992. O biodiesel pode ser considerado um combustível seguro, obtido de fonte renovável, de baixa toxicidade e que contém baixo teor de enxofre e alto ponto de fulgor. O biodiesel pode ser utilizado de forma pura (B100) ou na mistura com diesel (BX), no qual o X se refere à percentagem de biodiesel adicionado ao diesel. A tabela 1 mostra a taxa de emissão de gases do biodiesel puro (B100) e a mistura B20 em comparação ao diesel mineral (6).

Tabela 1. Taxa de emissões do biodiesel em comparação ao diesel, (6).

Tipo de Emissão	B20 (%)	B100 (%)
Hidrocarbonetos totais não queimados	-20	-67
CO	-12	-49
CO ₂	-16	-79
Material particulado	-12	-47
NO _x	+2	+10
SO _x	-20	-100
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	-13	-80

A utilização direta de óleos vegetais em motores diesel pode ocasionar uma série de problemas tais como carbonização, entupimento dos bicos injetores e coagulação do óleo lubrificante, os quais são responsáveis pela redução na potência e eficiência térmica do motor (7,8). Óleos vegetais apresentam alta viscosidade (cerca de 11 a 17 vezes em relação ao óleo diesel) e a baixa volatilidade, que resulta em depósitos de carbono no motor devido a combustão incompleta (9). Portanto, transformações químicas são necessárias para que óleo vegetal se transforme em biodiesel e possa ser utilizado em motores diesel de forma segura e eficaz.

Processo de obtenção de biodiesel utilizando a reação de transesterificação tem sido a principal via utilizada para reduzir a viscosidade elevada de triglicerídeos (9). Transesterificação (também conhecida como alcoólise) é a reação de um lipídio com um álcool de cadeia curta, para formar ésteres alquílicos e glicerina. Devido à reversibilidade da reação, excesso de

álcool é utilizado para deslocar o equilíbrio para o lado de formação de produtos (10,11). Na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel se faz necessário a utilização de catalisadores para aumentar a velocidade de reação, esses catalisadores podem ser homogêneos (álcalis e ácidos) ou heterogêneos, sendo que os mais utilizados nas usinas são os catalisadores alcalinos hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio (12).

Existem diversas fontes lipídicas que podem ser utilizadas no processo de obtenção de biodiesel. No Brasil, óleo de soja é a fonte oleaginosa mais utilizada na produção industrial. No entanto, outras fontes, tais como girassol, amendoim, algodão, dendê e babaçu estão sendo estudadas. A escolha da matéria prima utilizada depende de diversos fatores, principalmente da produtividade da planta oleaginosa por área plantada. A Figura 1 mostra a produtividade da planta por hectare e a percentagem de óleo (13).

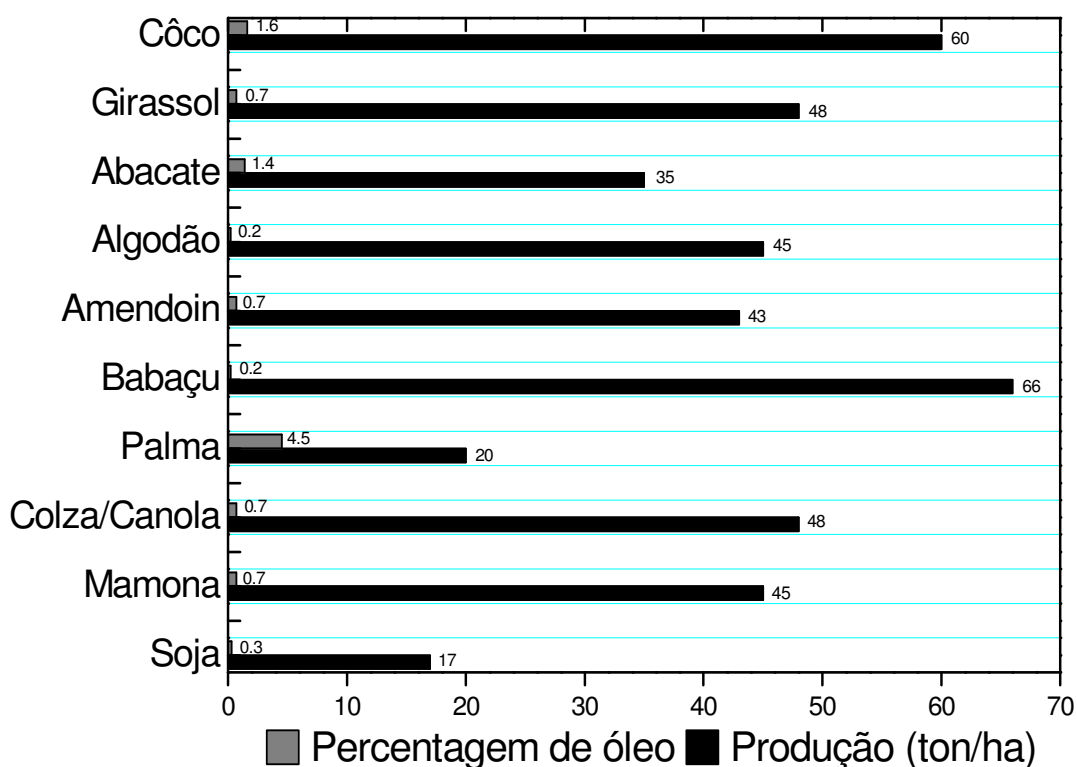


Figura 1 – Percentagem de óleo e produtividade, (13).

Outro parâmetro importante na escolha de uma fonte oleaginosa são os tipos de ácidos graxos presentes, a tabela 2 mostra quais ácidos graxos estão

presentes e as quantidades em algumas plantas oleaginosas. Os triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras contêm diferentes ácidos graxos em sua composição. Os ácidos graxos podem ser saturados, ou seja, não conter duplas-ligações entre carbonos em sua cadeia, como por exemplo, o ácido esteárico (18:0) que possui 18 carbonos e nenhuma dupla-ligação, os triglicerídeos também podem possuir ácidos graxos que contenham duplas-ligações em sua cadeia, como é o caso do ácido linoléico (18:2), que possui 2 insaturações em uma cadeia de 18 carbonos. O álcool geralmente utilizado na reação de transesterificação é o metanol. No Brasil, o etanol proveniente da cana de açúcar tem um grande potencial, pois alia baixa toxicidade e grande disponibilidade no mercado apesar de ser menos reativo que o metanol e apresentar alguns problemas técnicos na sua utilização industrial (13).

Tabela 2 – Composição percentual de ácidos graxos em alguns óleos vegetais, (13).

Óleo Vegetal	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Ricinico 12-OH- léico	Outros ácidos
Sebo	29,0	24,5	–	44,5	–	–	–
Coco	5,0	3,0	–	6,0	–	–	65,0
Oliva	14,6	–	–	75,4	10,0	–	–
Amendoim	8,5	6,0	–	51,6	26,0	–	–
Algodão	28,6	0,9	0,1	13,0	57,2	–	0,2
Milho	6,0	2,0	–	44,0	48,0	–	–
Soja	11,0	2,0	–	20,0	64,0	–	3,0
Amêndoa	4,9	2,6	0,2	81,4	10,5	–	0,3
Colza	3,5	0,9	0,1	54,1	22,3	–	9,1
Girassol	6,4	2,9	0,1	17,7	72,8	–	0,1
Mamona	–	3,0	3,0	3,0	1,2	89,5	0,3

A caracterização dos ácidos graxos que constituem o biodiesel é de extrema importância para determinar sua qualidade, pois as suas propriedades físico-químicas influenciam fatores como estabilidade de armazenamento, fluidez e eficiência de queima do biodiesel nos motores diesel (13). Os métodos analíticos cromatográficos são os mais empregados na caracterização e

quantificação dos produtos finais obtidos pela reação de transesterificação de triglicerídeos (14,15). No entanto, técnicas baseadas em espectroscopia têm surgido e motivado diversos estudos com o objetivo de investigar fatores, por exemplo, relacionados à qualidade do biodiesel. Neste cenário, espectroscopia de absorção na região UV-Vis-IV, fluorescência e Raman têm sido utilizadas com sucesso no estudo de biodiesel (16,17).

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DEFINIÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel é um combustível produzido em diversos países e pode ser obtido a partir de diferentes fontes oleaginosas e sob diferentes processos industriais. Portanto, sua definição sob aspectos gerais e técnicos é muito importante para que possa ser inserido na matriz energética de um país.

O biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação na lei que regulamenta a utilização de combustíveis nos Estados Unidos, (*Clean Air Act*) em 1990 e autorizado pela Agência Ambiental Americana para venda e distribuição (18). O Brasil adota a definição técnica estabelecida pela (ANP) – Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 – e define o biodiesel como “qualquer combustível alternativo de natureza renovável que possa oferecer vantagens sócio-ambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo, em motores de ignição por compressão interna”. A definição química de biodiesel é apresentada no Art. 2º da resolução de diretoria da ANP nº 207 de 19 de março de 2008: “Biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais”.

Segundo o Conselho Nacional de Biodiesel dos Estados Unidos, o biodiesel é definido de maneira geral como um combustível doméstico e renovável, utilizado em motores diesel, derivados de óleos vegetais como soja

e que reúnam especificações da ASTM D6751. A definição técnica do biodiesel adotada pelos Estados Unidos estabelece que o biodiesel seja um combustível composto de mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100 e que reúnam especificações da ASTM D 6751 (19).

O Conselho Nacional de Biodiesel da Europa define o biodiesel apenas de maneira geral como um combustível renovável obtido a partir de óleos vegetais como colza, girassol e soja e também gorduras animais e óleos de fritura. Para que o biodiesel possa ser comercializado na Europa ele deverá respeitar os padrões reunidos nas Normas DIN 14214 (20).

As normas européias e americanas determinam valores para as propriedades e características do biodiesel e os respectivos métodos para as determinações. Tais características e propriedades determinam os padrões de identidade e qualidade do biodiesel que está sendo utilizado em diversos setores, incluindo automotivo e geração de energia para caldeiras industriais e aquecimento (21). A sua utilização na forma pura ou na mistura ao diesel se deve a características químicas e físicas semelhantes tais como, densidade, taxa de combustão, poder calorífico, além de apresentar um maior ponto de fulgor e alta lubricidade (22,23).

2.2 HISTÓRICO

A possibilidade de utilização de matrizes oleaginosas em motores de combustão interna por compressão foi evidenciada desde o início da utilização de motores diesel. Em 1911, Rudolph Diesel apresentou o chamado motor diesel. Naquela época o combustível a ser utilizado para alimentar o motor não era o diesel mineral, mas sim o óleo de amendoim (24,25).

No Brasil o primeiro projeto de utilização biodiesel na matriz energética foi lançado em 1980. O programa intitulado “Prodiesel” foi proposto pela Universidade do Ceará pelo professor Expedito Parente. Porém, segundo Professor Parente o projeto não foi adiante por falta de interesse da Petrobrás devido ao baixo preço do petróleo na época. Ainda em 1980 foram requeridas

ao INPI duas patentes de invenção, das quais uma foi homologada. A Patente PI – 8007957 foi a primeira patente, a nível mundial relacionada à produção de biodiesel (26). Em 1983, devido o alto preço do petróleo, foi lançado no Brasil o programa “Óleos Vegetais”, no qual se estimulou a utilização da mistura diesel/biodiesel em veículos. Porém, a produção do biodiesel era inviável devido aos altos custos de produção em escala industrial (27).

Por sua vez, a década de 90 se caracterizou pela produção de biodiesel em escala industrial, aumento da preocupação ambiental e a introdução de conceitos como desenvolvimento sustentável e autonomia energética. A competitividade relativa de preços do petróleo e dos óleos vegetais nesse período também proporcionou o desenvolvimento de produção industrial de biodiesel. Em 2003, surge no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PROBIODIESEL) com objetivo de investir em um combustível que reduzisse a emissão de gases poluentes, viabilizasse a independência energética e melhorasse a distribuição de renda no país, através da ampliação gradativa da presença de biocombustíveis na matriz energética brasileira (28). Neste contexto, a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação dessa lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel/biodiesel.

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel (B5). Esta norma foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do CNPE, publicada em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de biodiesel no diesel demonstra o sucesso da iniciativa e a experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2009, de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para cerca de 4,7 bilhões de litros (29).

A utilização do biodiesel como um combustível alternativo apresenta vantagens econômicas, ambientais e sociais. Os principais objetivos da incorporação do biodiesel na matriz energética brasileira são (30).

- Criação de emprego e geração de renda na área rural;
- Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa;
- Utilização dos créditos de carbono referente ao mecanismo de desenvolvimento limpo decorrentes do Protocolo de Kyoto;
- Diversificação da matriz energética.

No entanto a viabilidade econômica para o uso comercial do biodiesel ainda requer estudos mais elaborados, como a mensuração de vantagens indiretas com a utilização de um combustível de origem renovável e otimização da utilização de mão-de-obra na cadeia produtiva, promovendo, assim, a inclusão social dos brasileiros menos favorecidos (30). Existe a possibilidade de uma redução dos custos de produção de biodiesel através do aproveitamento de co-produtos como a glicerina além da otimização das cadeias de fornecimento de insumos.

Atualmente inúmeras pesquisas buscam aprimorar as atuais rotas de produção de biodiesel além de desenvolver rotas alternativas, aperfeiçoar a utilização do etanol como insumo, desenvolver tecnologias para racionalização do uso de energia e substituir fontes de origem fóssil por fontes renováveis.

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS

Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água), são constituídos principalmente de triglicerídeos (> 95 %) e pequenas quantidades de mono e diglicerídeos (31), podendo ser de origem animal, vegetal ou residual (óleo de fritura). Além de triglicerídeos, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como, ácidos graxos livres, tocoferol (importante antioxidante), proteínas, esteróis e vitaminas (32,33). Quando

estão sob forma sólida são chamados de gorduras, quando estão sob forma líquida são chamados de óleos (34). Os lipídios são constituídos basicamente por uma mistura de diferentes compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos e seus derivados (35). Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que se diferem pela cadeia carbônica e pela presença de ligações duplas ou triplas no decorrer de sua cadeia hidrofóbica. A posição dos hidrogênios destas duplas ligações gera isômeros cis ou trans (36). Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural. A Figura 2.3.1 ilustra alguns deles (37).

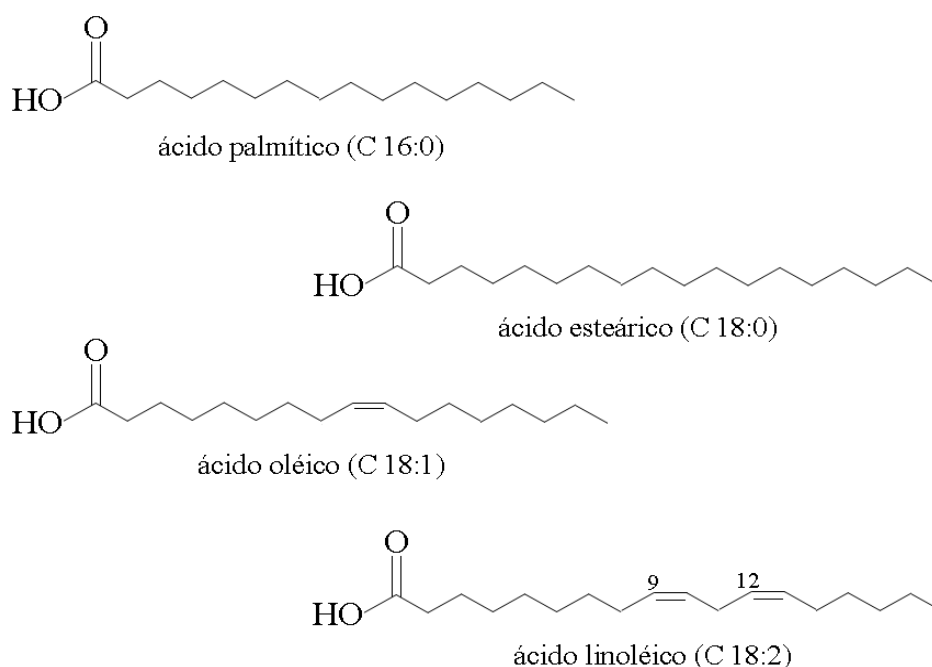


Figura 2.3.1 – Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural.

Os ácidos graxos podem ser encontrados na natureza na forma não associada (livres), sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres, ou associados (esterificados com glicerol) formando a classe de compostos conhecida como triglicerídeos e os fosfatídeos (37). O esquema mostrado na Figura 2.3.2 apresenta a cadeia molecular de um triglicerídeo (óleo vegetal) formado por diferentes radicais carboxílicos.

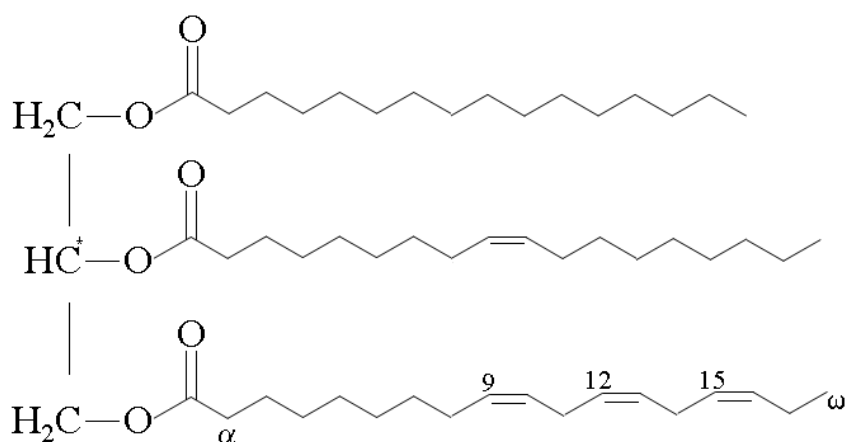


Figura 2.3.2 – Triglicerídeo insaturado com diferentes radicais carboxílicos.

Os fosfatídeos são componentes naturais dos óleos, estão presentes em óleos brutos em índices que oscilam de 0,1 a 1,8% (38). Sua presença em óleos pode causar perdas nutricionais durante as etapas de refino dos óleos. Porém, são compostos de alto valor agregado, pois são importantes na indústria de alimentos por atuarem como agentes emulsificantes. Os fosfatídeos podem também atuar como quelantes de metais e interferir na quantidade de íons metálicos nos óleos. A remoção de ferro e cobre pelos fosfatídeos causa a diminuição da estabilidade térmica dos óleos (39).

Em geral, a estabilidade dos óleos depende de sua estrutura química, principalmente do comprimento da cadeia carbônica e de seu grau de insaturação. Quanto menor a cadeia carbônica, menor o ponto de fusão, e quanto maior o número de insaturações dos ácidos graxos (ou seja, duplas ligações na cadeia), menor será o ponto de fusão e a estabilidade termo-oxidativa dos óleos (39,40).

2.4 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Os diferentes processos de produção de biodiesel têm como objetivo a adequação da matéria-prima a condições de utilização em motores diesel. Diversos estudos vêm sendo realizados na busca da otimização do processo de transformar os óleos vegetais ou gorduras animais em biodiesel.

É possível obter biodiesel a partir de diferentes processos e uma variedade de matérias-primas. Matérias-primas de baixo custo, como rejeitos

de óleos industriais e de fritura, e também esgoto orgânico apresentam alto teor de ácidos graxos livres, portanto nestes casos, o processo de esterificação se apresenta como uma alternativa viável na produção de biodiesel (41). Diversos estudos confirmam a possibilidade de produção de biodiesel de excelente qualidade a partir de óleo de soja usado em frituras (42).

Os principais métodos de obtenção do biodiesel são:

- Esterificação;
- Craqueamento Térmico;
- Transesterificação.

A reação de esterificação ocorre entre ácidos graxos livres e alcoóis de cadeia curta (metanol e etanol), utilizando como catalisador principalmente ácidos minerais, formando assim ésteres alquílicos (biodiesel) e água. A Figura 2.4.1 representa a reação de esterificação de um ácido graxo com um álcool.

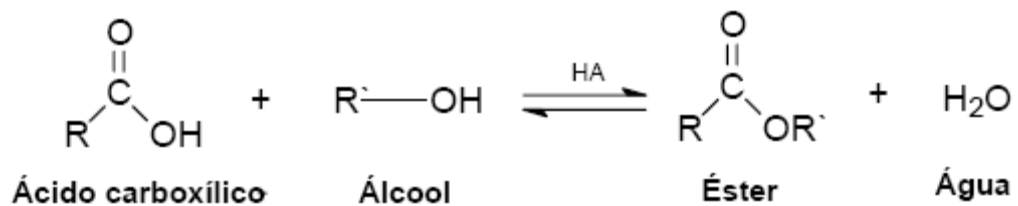


Figura 2.4.1 – Reação de Esterificação.

A reação de esterificação é reversível, portanto o catalisador pode atuar tanto na reação direta (esterificação) como na reação inversa (a hidrólise do éster). Com a finalidade de deslocar o equilíbrio químico para favorecer a formação de biodiesel pode-se remover um dos produtos da reação, preferencialmente a água ou utilizar um dos reagentes em excesso, como o álcool. A reação pode ser catalisada por catalisadores homogêneos como, por exemplo, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico ou catalisadores heterogêneos como zeólitas e resinas ácidas. A presença de água no meio reacional diminui a vida útil do catalisador, principalmente os catalisadores heterogêneos (43).

Craqueamento térmico pode ser definido como a conversão de uma substância de massa molecular maior em outras de massas moleculares

menores através de aquecimento com auxílio de catalisador. Este processo envolve o aquecimento da substância na ausência de ar ou oxigênio (44) e clivagem das ligações químicas para formação de diversas moléculas (45). Os materiais a serem clivados podem ser óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos naturais e ésteres metílicos. A clivagem de gorduras tem sido objeto de diversos estudos, especialmente em países que não possuem reservas de combustíveis fósseis (44).

Através do craqueamento térmico é possível “quebrar” as moléculas de triglicerídeos. Esse procedimento consiste de uma reação química realizada em alta temperatura e atmosfera inerte que promove a quebra da matéria orgânica em moléculas menores reduzindo, conseqüentemente, a viscosidade do óleo (46–48). O mecanismo de decomposição térmica de triglicerídeos é mostrado na Figura 2.4.2 (49).

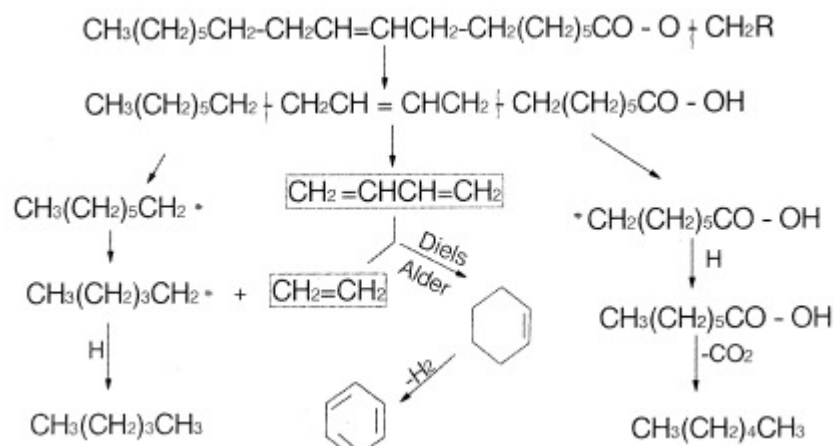


Figura 2.4.2 – Mecanismo da decomposição térmica de triglicerídeos, (49).

O procedimento de craqueamento resulta na obtenção de três diferentes produtos: uma fração gasosa com alto poder caloríficas (~20%), uma fração líquida rica em hidrocarbonetos (~70%) e uma fração sólida composta, basicamente, por coque (~10%). Estudos demonstraram a possibilidade de uso da fração gasosa e sólida como fonte energética (48). As propriedades dos produtos obtidos estão relacionadas às características do catalisador utilizado. O processo exige altas temperaturas (até 1000 °C), entretanto a ação dos catalisadores pode reduzir drasticamente as temperaturas de reação (400 – 500 °C).

As características físicas e químicas destes biocombustíveis indicam seu potencial como substituto parcial ou total dos combustíveis de origem fóssil (48). A técnica de craqueamento térmico não demanda o uso de reagentes químicos e nem fornecimento extra de energia e vem ao encontro da necessidade de produção de combustíveis com a inserção de resíduos na cadeia produtiva.

A reação de transesterificação (alcoólise) é o processo mais utilizado industrialmente para reduzir a alta viscosidade dos triglicerídeos. A reação acontece entre triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais e alcoóis de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneos básicos ou ácidos, também pode se utilizar catalisadores heterogêneos ou enzimáticos. A utilização de catalisadores é indispensável para que a reação ocorra de maneira rápida e eficaz. A reação de transesterificação de triglicerídeos é representada na Figura 2.4.3.

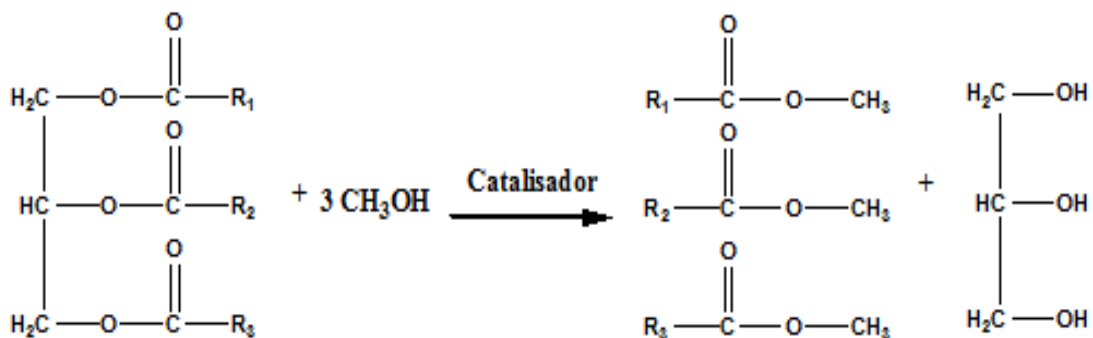


Figura 2.4.3 – Reação de transesterificação de triglicerídeos utilizando metanol.

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos nas etapas intermediárias, ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina como produtos finais. A estequiometria geral da equação requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo, no entanto para evitar a reversibilidade da reação é utilizado álcool em excesso no meio reacional para promover um aumento no rendimento da formação do biodiesel. Sabe-se ainda, que na presença de água ocorre a reação paralela de saponificação que reduz a eficiência da produção de biodiesel (50).

Existem diversos tipos de catalisadores que podem ser utilizados para acelerar a reação de transesterificação. Os mais recorrentes e que apresentam os maiores rendimentos são bases e ácidos de Brønsted-Lowry, dos quais, se destacam metóxidos de sódio ou potássio e ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico e organossulfônicos (51).

A reação de transesterificação se processa de maneira relativamente rápida quando se utiliza catalisadores alcalinos homogêneos, ocorrendo em três etapas que correspondem à quebra das ligações dos ácidos graxos com a molécula de glicerina (52). Contudo, a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácidos graxos livres, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina). Portanto para uma reação de transesterificação catalisada por álcalis, o meio reacional deve ser essencialmente anidro, pois a presença de água leva à formação de sabão devido à reação de hidrólise dos ésteres presentes (53). O sabão reduz o rendimento da reação de transesterificação e torna o processo de purificação de difícil execução (52). Quando se utiliza matérias-primas com altas concentrações de ácidos graxos livres ou que contenham água no meio reacional tem sido adotado a catálise ácida, porém a reação de transesterificação se processa cerca de 400 vezes mais lenta que a reação utilizando catálise básica. Uma grande vantagem dos catalisadores ácidos é que eles podem produzir biodiesel diretamente a partir de matérias-primas de baixo custo, geralmente associada com altas concentrações de ácidos graxos livres, como óleos residuais e gorduras animais que possuem níveis superiores a 6% de ácidos graxos livres (54).

2.5 ESTABILIDADE DO BIODIESEL

O biodiesel se mostra mais suscetível a degradação de suas propriedades, principalmente por processos oxidativos, quando comparado ao diesel mineral (55). Portanto, a determinação de sua estabilidade frente a condições de

armazenamento (umidade, calor, exposição à luz) se torna necessária para garantir a qualidade do combustível.

O biodiesel é um composto lipídico, assim sendo, pode ser oxidado pelos processos de auto-oxidação e termo-oxidação. Estas rotas causam alterações nas propriedades químicas e físicas do biodiesel. Estudos apontam a auto-oxidação como o principal responsável pela formação dos primeiros hidroperóxidos e o aumento da temperatura do meio tem sido considerado um fator preponderante na iniciação da auto-oxidação (56,57).

A auto-oxidação ocorre em cadeia e sua ação ainda não foi completamente compreendida devido a sua complexidade. Trabalhos apontam a auto-oxidação como responsável pelos primeiros produtos de degradação gerados, e que a iniciação da degradação pode ser influenciada pelo aumento da temperatura (59). O mecanismo de auto-oxidação é ilustrado na Figura 2.5.1 (59).

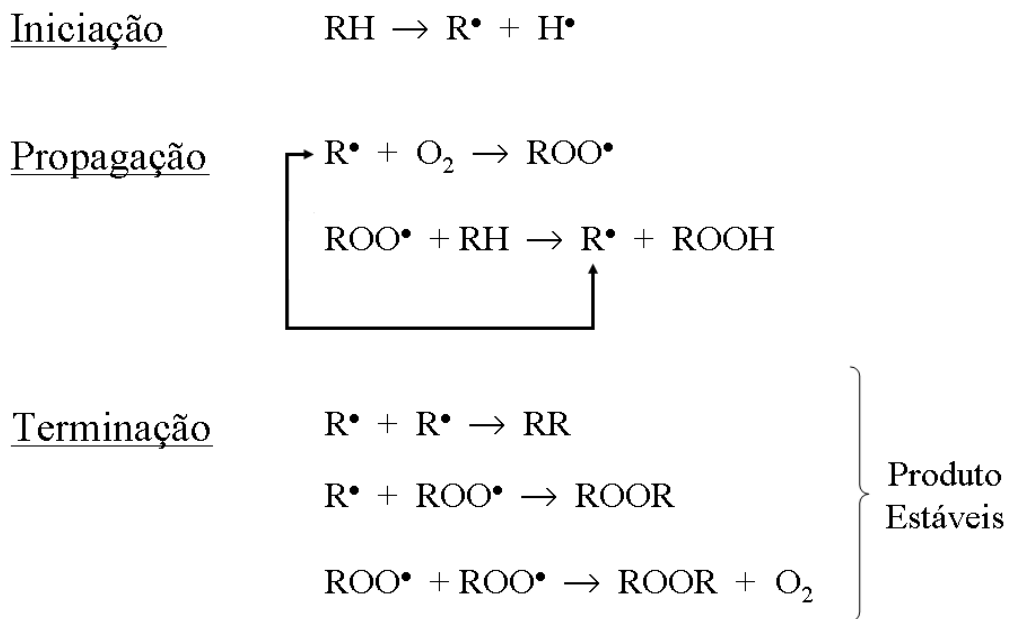


Figura 2.5.1 – Esquema geral do mecanismo de auto-oxidação lipídica. RH: ácido graxo insaturado; R•: radical livre; ROO•: radical peróxido; ROOH: hidroperóxido (59).

O esquema apresentado mostra a auto-oxidação dos lipídios, associada à reação do oxigênio (O₂) com ácidos graxos insaturados. O mecanismo é resumido em três fases:

1. Fase de Iniciação (ou Indução): ocorre à formação de radicais livres de ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono contendo a dupla ligação na molécula do ácido graxo. Luz e aumento de temperatura favorecem o início do processo (39). Na formação do radical livre, o grupamento alquílico adjacente a ligação dupla é ativado pelo elétron da dupla ligação, tornando-se um sítio favorável ao ataque de uma molécula de oxigênio.
2. Fase de Propagação (ou Continuação): os radicais formados são altamente reativos e sofrem o ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, promovendo a formação dos produtos primários da oxidação (peróxidos e hidroperóxidos). A estrutura desses produtos depende da composição dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo de autocatálise (39). A formação dos hidroperóxidos inicia-se na cadeia dos ácidos graxos mais insaturados (60). A velocidade de oxidação pode ser considerada proporcional a quantidade de insaturações dos ácidos graxos presentes no biodiesel (61).
3. Fase de Terminação (ou Término): após a oxidação do óleo, com o acúmulo de peróxidos, o hidroperóxido se decompõe dando origem a compostos de oxidação secundários, como aldeídos e cetonas, formando três categorias de produtos oxidados: os compostos voláteis, os polares e os polímeros. As ligações entre carbonos onde está o peróxido e os carbonos próximos se rompem para formar diferentes moléculas. Muitos hidroperóxidos se formam em diferentes posições na mesma cadeia de ácido graxo e, também, em outras cadeias (62).

Existem diferenças substanciais entre o processo de oxidação em baixa e alta temperatura, porém, em ambos os casos, a via principal de obtenção de compostos oxidados inclui a formação de hidroperóxidos (63). Portanto, para impedir a auto-oxidação de óleos e gorduras torna-se necessário diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, diminuindo ao máximo a influência de fatores como temperatura e luz, presença de traços de metais e

contato com o oxigênio. Além disso, a adição de antioxidantes minimiza a formação de radicais livres.

O processo de termo-oxidação por sua vez é um tipo de oxidação extremamente complexa, ocorrendo na presença de oxigênio a altas temperaturas, resultando na polimerização térmica dos óleos (39,64). Sob ação de calor, um ácido graxo insaturado tem como produtos iniciais de reação os hidroperóxidos, que são formados rapidamente e reagem para formar uma complexa variedade de produtos secundários da oxidação (polares), incluindo monômeros, dímeros, polímeros e produtos de degradação voláteis e não-voláteis (39).

Os principais compostos obtidos na alteração térmica são os dímeros, os quais uma vez formados, devido à existência de duplas ligações em outros ácidos graxos das moléculas dos triglicerídeos, podem resultar em uma posterior reação gerando moléculas maiores que, por sua vez, continuam a polimerização. Estes polímeros tendem a aumentar a viscosidade, favorecendo a formação de espuma e, portanto, a sua deterioração.

Outro fator relacionado ao tratamento térmico é à formação de compostos cíclicos (65). Assim, monômeros cíclicos os quais se constituem como parte dos resíduos não-voláteis. Os monômeros mais comuns provêm de ácidos graxos com 18 carbonos, poli-insaturados, que sofrem uma dupla substituição no anel (57). A formação de monômeros cíclicos é mais pronunciada nos aquecimentos intermitentes. Dentre os fatores que influenciam as alterações que surgem durante o aquecimento, alguns têm maior influência (66):

- a) o efeito da temperatura: em temperaturas superiores a 200 °C ocorre decomposição máxima;
- b) aquecimento intermitente: onde a formação de peróxidos durante o aquecimento e sua decomposição durante o ciclo de resfriamento, produzem muitos radicais livres e, por conseguinte, severa deterioração;
- c) efeito da razão superfície/volume: quanto maior a superfície de contato com o ar, maior será a sua deterioração. O incremento dessa relação apresenta uma forte influência sobre a velocidade das reações oxidativas.

Em geral, os produtos da decomposição dos biodieseis formados durante o aquecimento podem ser reunidos em dois grandes grupos: compostos voláteis e compostos não-voláteis. Os compostos voláteis são parcialmente eliminados durante o aquecimento. Por sua vez, os não voláteis são importantes sob o ponto de vista analítico, porque tais substâncias são acumuladas no biodiesel desde o início do tratamento térmico e seu nível está relacionado com a alteração total do biodiesel (67).

Em resumo, o processo de oxidação no biodiesel se estabelece principalmente em compostos graxos insaturados e afeta a operação do motor diesel (68,69). Durante o processo de oxidação a acidez do biodiesel aumenta e ocorre a formação de gomas insolúveis e sedimentos que podem entupir filtros do sistema de injeção de combustível. As taxas de reação dependem, por exemplo, da estrutura dos compostos e da concentração de oxigênio e temperatura (70).

2.6 CONTROLE DE QUALIDADE

Diversos parâmetros são utilizados para monitorar a qualidade do biodiesel, os principais métodos analíticos utilizados são os cromatográficos e espectroscópicos. Um dos principais parâmetros na averiguação da qualidade do biodiesel é a constatação de formação de ésteres alquílicos. A metodologia padrão utilizada pela ANP na análise da produção de biodiesel segue a norma européia (EN 14103), a qual utiliza um cromatógrafo gasoso (GC-FID). Existem outros métodos além do GC-FID, como medidas de viscosidade que também possibilitam avaliar a formação do biodiesel (71). Quanto maior o teor de ésteres alquílicos no biodiesel menor será sua viscosidade.

A utilização do biodiesel contaminado por resíduos decorrente do processo de transesterificação como glicerina, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos pode provocar sérios danos ao meio ambiente e aos motores que se utilizam desse combustível, podendo ocasionar o entupimento do sistema de injeção do veículo. Estes resíduos também podem permanecer depositados

no fundo do tanque de combustível interagindo com outros contaminantes, favorecendo a corrosão tanto do tanque como do motor (69).

O estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel é de fundamental importância para seu controle de qualidade. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, na Resolução ANP 42 de 24/11/2004, a determinação da estabilidade oxidativa, pode ser considerada como a resistência de um óleo à oxidação sob algumas condições definidas, segundo metodologia EN 14112, que para o biodiesel B100 deve ser de 6 horas a 110°C. O estudo realizado através do Teste Rancimat® expressa o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. Este tempo é chamado Período de Indução e é expresso em horas. O grande inconveniente na determinação da estabilidade oxidativa utilizando o Teste Rancimat® está no tempo de análise relativamente longo, superior a 6 horas (72,73).

2.7 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE LUZ ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A espectroscopia de absorção de luz na região do UV-Vis (200–800 nm) é uma técnica extremamente útil para caracterização de diversas substâncias (74). A região visível do espectro compreende energias entre 36–72 Kcal/mol, enquanto na região do UV esta em torno de 143 Kcal/mol. Estes valores são suficientes para promover transições de elétrons para orbitais de maior energia. A Figura 2.7.1 representa a posição relativa dos níveis de energia referentes aos orbitais ligantes (σ ou π), anti-ligantes (σ^* ou π^*) e não-ligantes (n) e os prováveis tipos de transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas (75). As transições eletrônicas que ocorrem com maior probabilidade são aquelas que demandam quantidade menor de energia para sua ocorrência ($n \rightarrow \pi^*$) e ($\pi \rightarrow \pi^*$) (76).

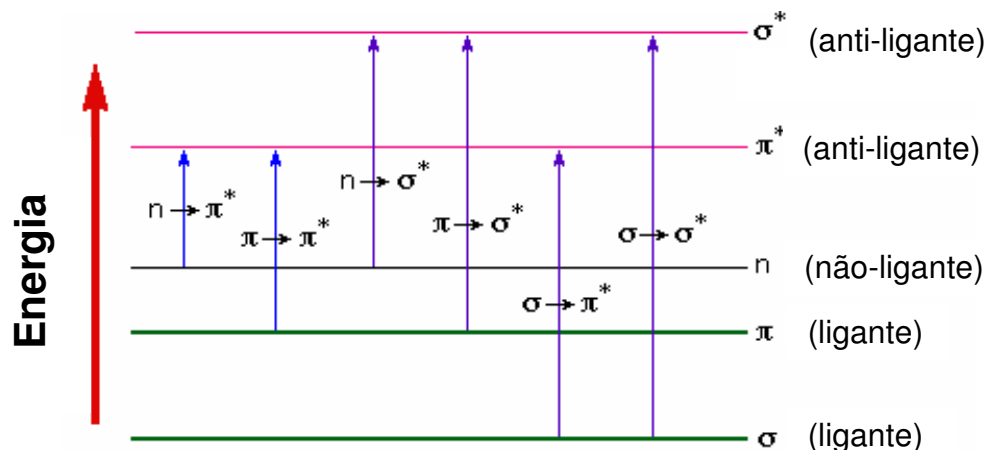


Figura 2.7.1 – Transições eletrônicas possíveis durante a excitação de uma molécula e distribuição relativa entre seus orbitais ligantes, não ligantes e anti-ligantes, (75).

A transição $n \rightarrow \pi^*$ pode ser promovida com radiação na região do ultravioleta em moléculas com ligações insaturadas com oxigênio ou enxofre, mas apresenta uma pequena probabilidade de ocorrência de acordo com as regras de seleção. A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ tem uma probabilidade aproximadamente 100 vezes maior de ocorrer que a transição $n \rightarrow \pi^*$ devido ao maior entrelaçamento dos orbitais π , podendo ser observada com radiação na região ultravioleta-vácuo. Esta transição se apresenta em compostos aromáticos, e em qualquer molécula com ligações π .

Segundo a “Lei de Lambert-Beer” a fração de radiação absorvida pela amostra $[I(\lambda)]$ depende da intensidade da radiação incidente $[I_0(\lambda)]$, da densidade de moléculas absorvedoras N , da seção de choque de absorção característica da transição (σ) e do caminho óptico percorrido pela radiação (L). Para baixas concentrações de moléculas absorvedoras, temos:

$$I(\lambda)/I_0(\lambda) = \exp(-\sigma NL) \quad (2.7.1)$$

O espectrofotômetro de absorção basicamente compara as intensidades transmitidas sob dois canais: um onde se coloca a amostra e outro onde se coloca um composto de referência. Utilizando o mesmo solvente e assumindo

que as amostras apresentem o mesmo caminho óptico e que não ocorra espalhamento de luz no interior das amostras, atinge-se a seguinte relação:

$$A = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sigma NL/0,434 \quad (2.7.2)$$

A grandeza A é denominada absorbância e é diretamente proporcional à concentração de absorvedores e ao caminho óptico. Vale apontar que o produto σN é denominado coeficiente de absorção (α). A partir do registro das intensidades de luz nos comprimentos de onda nos quais acontece a absorção pode-se avaliar a quantidade e tipo de moléculas capazes de absorver radiação (moléculas cromóforas) (77). A Tabela 2.7.1 mostra alguns cromóforos simples e seus comprimentos de onda correspondentes.

Tabela 2.7.1 – Estruturas cromóforas em moléculas orgânicas e transições eletrônicas, (75).

Comprimento de Onda (nm)	Cromóforos	Transição
177	-C=C-	$\pi \rightarrow \pi^*$
280	-C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$
204	-COOH	$n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$
214	-CNO	$n \rightarrow \pi^*$
339	-N=N-	$n \rightarrow \pi^*$
280	-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$
270	-NO ₃	$n \rightarrow \pi^*$

Para muitas estruturas eletrônicas, esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível da região ultravioleta. A espectroscopia de absorção UV tem maior aplicabilidade para sistemas conjugados, permitindo que grupos característicos possam ser reconhecidos em moléculas de complexidade bastante variável (74). A conjugação dos sistemas moleculares ($\pi-\pi^*$) geralmente desloca a absorção para maiores comprimentos de onda (ocorrendo no visível). Este fenômeno é chamado de deslocamento batocrômico.

Na Figura 2.7.2 pode se observar o efeito mencionado através dos espectros correspondentes para um sistema de polienos. Para cada dupla

ligação adicional é registrado um deslocamento batocrômico de aproximadamente 30 nm. Do ponto de vista eletrônico, a conjugação de duplas ligações provoca uma menor diferença energética nos orbitais, deslocando o espectro característico para maiores comprimentos de onda.

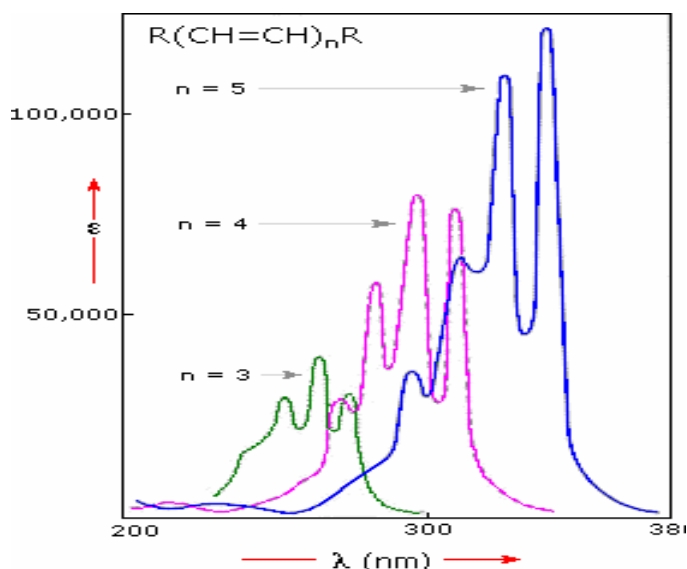


Figura 2.7.2 – Deslocamento batocrômico por conjugação de polienos, (75).

No caso de conjugação de sistemas aromáticos, a adição de anéis na estrutura também ocasiona deslocamentos batocrômicos. Por analogia, um espectro característico do benzeno registra três bandas com diferentes intensidades: a primeira banda localizada em torno de 190 nm (excitação local), a segunda banda localizada entre 190 e 240 nm (benzenóide) e a terceira banda na faixa entre 240 e 250 nm (transferência eletrônica).

Como se observa na Figura 2.7.3 nos espectros correspondentes ao naftaleno, antraceno e tetraceno, as bandas de absorção exibem deslocamentos em diferentes proporções para a região do vermelho em conformidade com o aumento de anéis na estrutura (78).

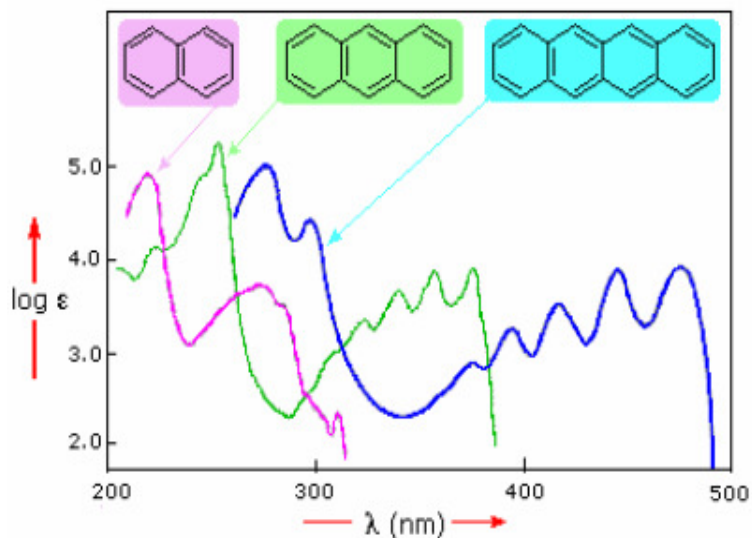


Figura 2.7.3 – Deslocamentos batocrômicos em conjugação de sistemas aromáticos: Sistemas de conjugação: naftaleno, antraceno e tetraceno, (75).

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A região do espectro de infravermelho de maior utilidade para a análise de moléculas orgânicas está correlacionada ao intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1} . A energia dos fótons associada ao intervalo ($1\text{--}15\text{ kcal/mol}$) não é suficiente para promover elétrons a partir do estado eletrônico fundamental para estados excitados, mas pode induzir diferentes movimentos vibracionais de átomos e grupos ligados, dependendo da sua natureza e dos átomos envolvidos.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (estiramento) e vibrações de deformação angular (bending), conforme mostrado na Figura 2.7.4. Os estiramentos são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos no mesmo eixo da ligação. Por sua vez, as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações apresentando dois modos de ocorrência, no modo de deformação assimétrica fora do plano ou alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência (74,79).

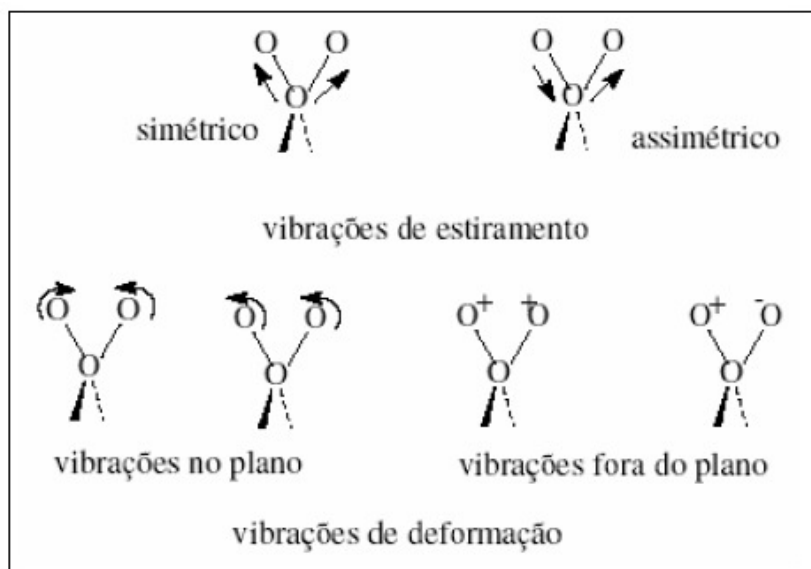


Figura 2.7.4 – Vibrações moleculares típicas. Os sinais + e - indicam vibrações perpendiculares ao plano do papel, (79).

Quando as vibrações moleculares resultam em momento de dipolo da molécula, causando variações na distribuição eletrônica ao redor das ligações, podem ser induzidas transições entre os níveis vibracionais. Este fenômeno é obtido com a aplicação de campos elétricos com energias adequadas. Quando o dipolo oscilante se encontra em fase com a radiação incidente ocorre então à transferência de energia da radiação para a molécula resultando em uma transição vibracional.

Assim, a frequência específica na qual determinada vibração ocorre é estabelecida pela força das ligações e a massa dos átomos envolvidos, sendo requerida, por exemplo, mais energia para estirar ou comprimir uma ligação que para deformá-la (74).

Nos espectros de absorção IV a intensidade das bandas é dada usualmente em termos de transmitância ou absorbância com relação ao inverso do comprimento de onda (número de onda – cm^{-1}). Na prática, o espectro IV não mostra separadamente os sinais de absorção para cada modo vibracional da molécula, mas sim bandas de absorção que podem ser formadas em decorrência de diferentes modos vibracionais.

A identificação de um composto orgânico a partir de um espectro de IV começa com a determinação de quais grupos funcionais são mais prováveis de

estarem presentes examinando a região espectral de absorção de tais grupos, seguida da análise detalhada do espectro de absorção do composto. É importante apontar que pequenas diferenças na estrutura de uma molécula podem resultar em mudanças na distribuição e posição das bandas de absorção (80).

ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO UV–VIS

A luminescência molecular é a emissão de radiação eletromagnética proveniente de moléculas que foram excitadas. Esse fenômeno é denominado de fotoluminescência, quando a absorção de fótons de luz é o fenômeno responsável pela excitação da molécula pela elevação de elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia. A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singlete, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência. Por outro lado, na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida (estado excitado tripleto). Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singlete para o estado fundamental (que tem caráter singlete), é permitido e ocorre muito rapidamente (tempo de vida da ordem de ns). Assim, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não radiativos do estado excitado. Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução.

A Figura 2.7.5 mostra a configuração dos níveis de energia de uma molécula orgânica, se observa processos de absorção de energia, entre o estado fundamental S_0 e os estados singletos S_1 , S_2 , S_3 , etc. e os consequentes mecanismos de dissipação da mesma, os processos de volta dos elétrons ao nível de menor energia pode ocorrer de forma radioativa ou não. O fenômeno de absorção de energia possui um tempo de 10^{-15} segundos,

intervalo suficientemente curto para que o núcleo atômico não sinta a transferência de momento, resultando na transição de um estado vibracional estável para outro instável. Como consequência, depois de 10^{-12} segundos pode ocorrer a dissipação de energia por vias não radiativas nas quais a energia de excitação é transferida na forma de vibrações, rotações e translações moleculares.

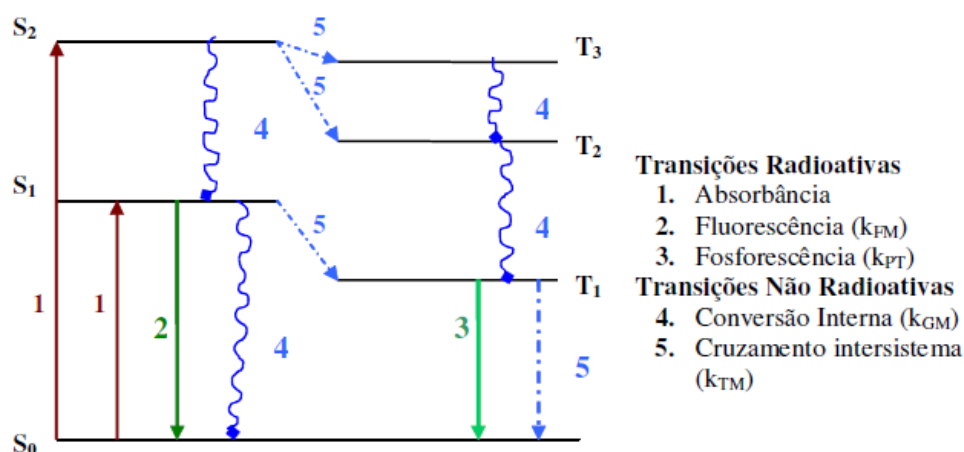


Figura 2.7.5 – Configuração energética de uma molécula orgânica e suas transições eletrônicas (75).

O processo de fluorescência ocorre a partir do menor estado excitado singlete S₁ e o tempo de vida deste estado é da ordem de 10^{-9} segundos. As transições radiativas a partir de níveis superiores S₂ e S₃ são pouco prováveis devido à competição com processos de conversão interna. Por outro lado, transições eletrônicas entre estados tripleto e estados singlete são proibidas pelas regras de seleção da mecânica quântica (81).

Os processos não radiativos tais como conversão interna ou desativação colisional e cruzamento intersistemas também desenvolvem um papel importante no processo de fluorescência. A conversão interna resulta em um mecanismo não radiativo para a relaxação do estado excitado. Em geral, fatores que aumentam a interação das moléculas com seu meio (solvatação, temperatura, flexibilidade molecular) aceleram a taxa de conversão interna por desativação colisional (82). Por sua vez, o cruzamento intersistemas decorrente da mudança do estado de spin da molécula (conversão: $\uparrow\downarrow$ em $\uparrow\uparrow$), envolve uma transferência não radiativa de energia do estado singlete para o

estado tripleto e vice-versa ($S_1 \rightarrow T_1$ da Figura 2.7.5). A transição do T_1 para o estado singleto fundamental a princípio não seria permitida por violar uma regra de seleção, porém à proximidade entre os estados singleto e tripleto possibilita a ocorrência da transição entre eles seguida da relaxação vibracional.

A espectroscopia de fluorescência pode ser aplicada em três modos diferentes de aquisição espectral, emissão, excitação e varredura sincronizada (82–86).

Os espectros de emissão são obtidos medindo a intensidade de radiação emitida em função do comprimento de onda (λ), mantendo fixo o comprimento de onda de excitação. Por outro lado, os espectros de excitação são obtidos pela medida da intensidade de radiação absorvida em função do comprimento de onda, monitorando a intensidade de fluorescência em um dado comprimento de onda de emissão. Já os espectros com varredura sincronizada são obtidos variando tanto o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) quanto de fluorescência (λ_{em}) fixando uma diferença constante entre eles de $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$. Esta diferença pode aumentar a seletividade da técnica, permitindo a identificação de bandas adicionais.

A fluorescência é também uma técnica bastante seletiva uma vez que ambos os comprimentos de onda de excitação e emissão, dependem da estrutura molecular de interesse. Estudos relacionam a intensidade de fluorescência com o tamanho molecular e o grau de policondensação de estruturas aromáticas (87). Outro alcance na análise estrutural é que nos compostos aromáticos, os substituintes receptores de elétrons como hidroxilas e aminas diminuem a intensidade, e os substituintes doadores como grupos carboxílicos a incrementam. Ademais, substituintes do tipo carbonila, hidroxila, álcoois e aminas tendem a deslocar a fluorescência para comprimentos de onda maiores (88). Fatores estruturais como linearidade na condensação de anéis aromáticos proporcionam uma baixa intensidade de fluorescência em comprimentos de onda deslocados para a região de menor energia do espectro eletromagnético (89).

2.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas a respeito de mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (91). Dentre as aplicações da técnica de DSC, pode-se citar:

- Identificação de substâncias através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos em função da temperatura;
- Determinação quantitativa de substâncias, pois o calor da reação é proporcional à quantidade de substância;
- Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de materiais dentre eles polímeros, cerâmica, fármacos e alimentos;

A técnica de DSC apresenta as seguintes vantagens:

- Tempo de análise rápido (geralmente, 30 minutos);
- Preparação fácil da amostra;
- Aplicabilidade em sólidos e líquidos;
- Faixa ampla de temperatura;
- Medidas quantitativas.

Desvantagens e limitações da técnica de DSC:

- Sensibilidade reduzida quando a linha base está em inclinação ou curvatura;
- Para aumentar a sensibilidade é necessário elevar as razões de aquecimento, mas com isso a resolução é reduzida;

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o potencial da espectroscopia de fluorescência como técnica analítica para caracterização de biodiesel e monitoramento de sua estabilidade.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Monitorar a produção de biodiesel de girassol e soja em função do tempo da reação de transesterificação;
- Avaliar a transformação de diferentes fontes oleaginosas em biodiesel;
- Investigar o processo de degradação térmica do biodiesel utilizando espectroscopia de fluorescência;
- Analisar a degradação do biodiesel provocada por diferentes condições de armazenamento.
- Determinar o potencial da espectroscopia de fluorescência para identificar a presença de resíduos no biodiesel em função do número de lavagens.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel foi obtido através do processo de transesterificação metílica, utilizando óleo refinado (500g) comercial (soja, girassol, canola ou milho) na proporção molar óleo:metanol de 1:6. O catalisador utilizado na reação foi o NaOH na proporção de 0,4% em relação a massa do óleo. A reação se processou na temperatura de 60°C durante 60 minutos. Após o término da reação o produto obtido foi transferido para o funil de decantação para ocorrer a decantação da glicerina, que posteriormente foi retirada (Figura 4.1).



Figura 4.1 – Funil de decantação contendo biodiesel de soja e glicerina.

Em seguida, as amostras foram rotaevaporadas a 70°C e pressão reduzida durante 1 hora para eliminação de resíduos de metanol no biodiesel. Posteriormente, as amostras foram lavadas três vezes utilizando água destilada. Por fim efetuou-se a secagem do biodiesel através da filtração com sulfato de sódio. A Figura 4.2 mostra o esquema da metodologia adotada na produção do biodiesel. Os experimentos de absorção e fluorescência foram realizados em triplicata (amostras distintas) de forma que os espectros expostos neste trabalho indicam os valores médios e os respectivos desvios padrões.

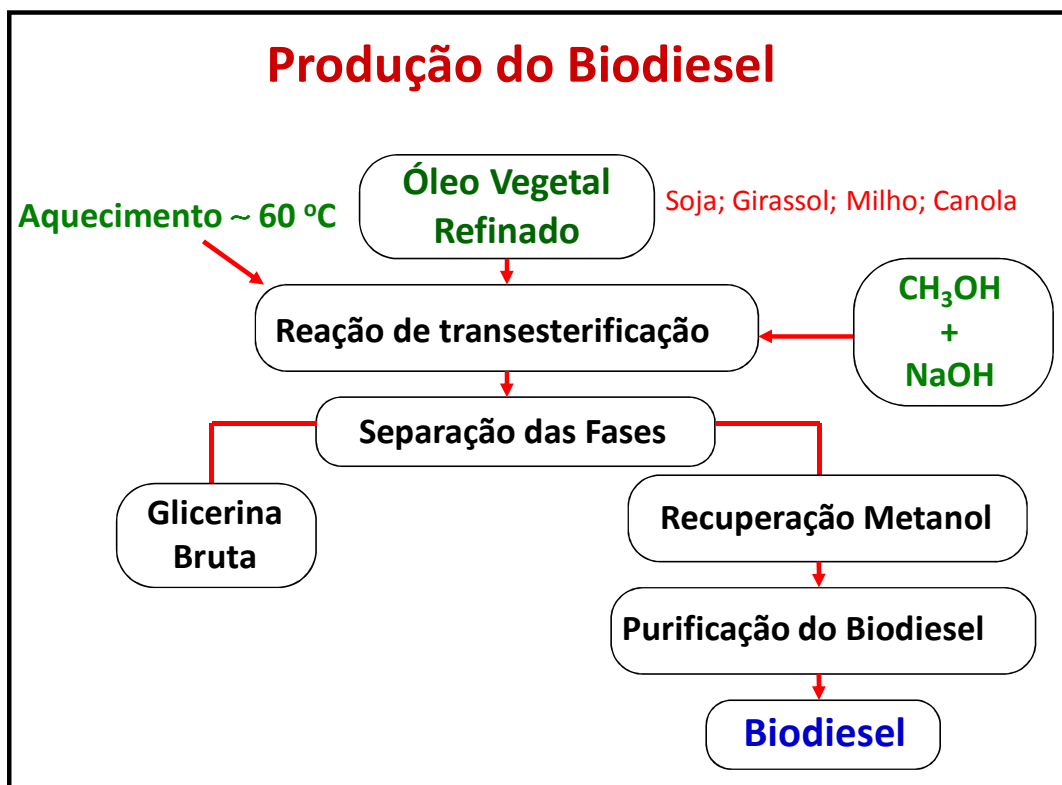


Figura 4.2 – Esquema da metodologia de produção de biodiesel.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Para realizar o estudo de absorção na região do infravermelho um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FT-IR) Nexus 670 (Thermo Nicolet) foi utilizado. As medidas de absorção (FT-IR) foram realizadas utilizando uma resolução de 2 cm^{-1} e 64 varreduras. A radiação infravermelha possui energia suficiente para excitar vibrações e rotações moleculares. A espectroscopia vibracional pode ser utilizada para identificação, determinação de grupos funcionais e estudos de conformação e estrutura de macromoléculas.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV–VIS

O estudo de absorção na região do ultravioleta-vísivel (UV–Vis) foi realizado utilizando um espectrofotômetro Cary 50 (Varian). Utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,5 mm. A região espectral investigada na absorção molecular abrange desde 200 até 800 nm. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

As medidas de espectroscopia de fluorescência foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro Cary Eclipse (Varian). Utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Medidas de fluorescência foram feitas excitando as amostras com 350 nm e monitorando a emissão de 370 a 800 nm. Este espectrofotômetro contém dois monocromadores, um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda emitido pela amostra. Medidas de espectroscopia de excitação foram realizadas monitorando a fluorescência das amostras em 430 nm e variando o comprimento de onda de excitação entre 200 e 420 nm. Experimentos monitorando os espectros de fluorescência das amostras em função de diferentes comprimentos de onda de excitação – Fluorescência 3D – foram conduzidos. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As curvas DSC das amostras foram obtidas em um equipamento Shimadzu TA 50. As amostras foram mantidas em cadinho de alumina fechado sob atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mL.min⁻¹. A razão de aquecimento utilizada foi de 10°C.min⁻¹ na faixa de temperatura entre 25°C e 650°C.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONVERSÃO ÓLEO/BIODIESEL

A Figura 5.1 mostra as curvas de DSC dos óleos de soja, milho, girassol e canola e de seus respectivos biodieseis. Todas as amostras de biodiesel apresentaram transições endotérmicas na faixa de 100 a 250 °C associadas à volatilização de hidrocarbonetos e decomposição de ésteres metílicos (92), corroborando a obtenção do biodiesel a partir do respectivo óleo. A decomposição térmica tanto dos óleos quanto dos biodieseis foi observada no intervalo entre 300 e 600 °C devido à ocorrência de transições exotérmicas.

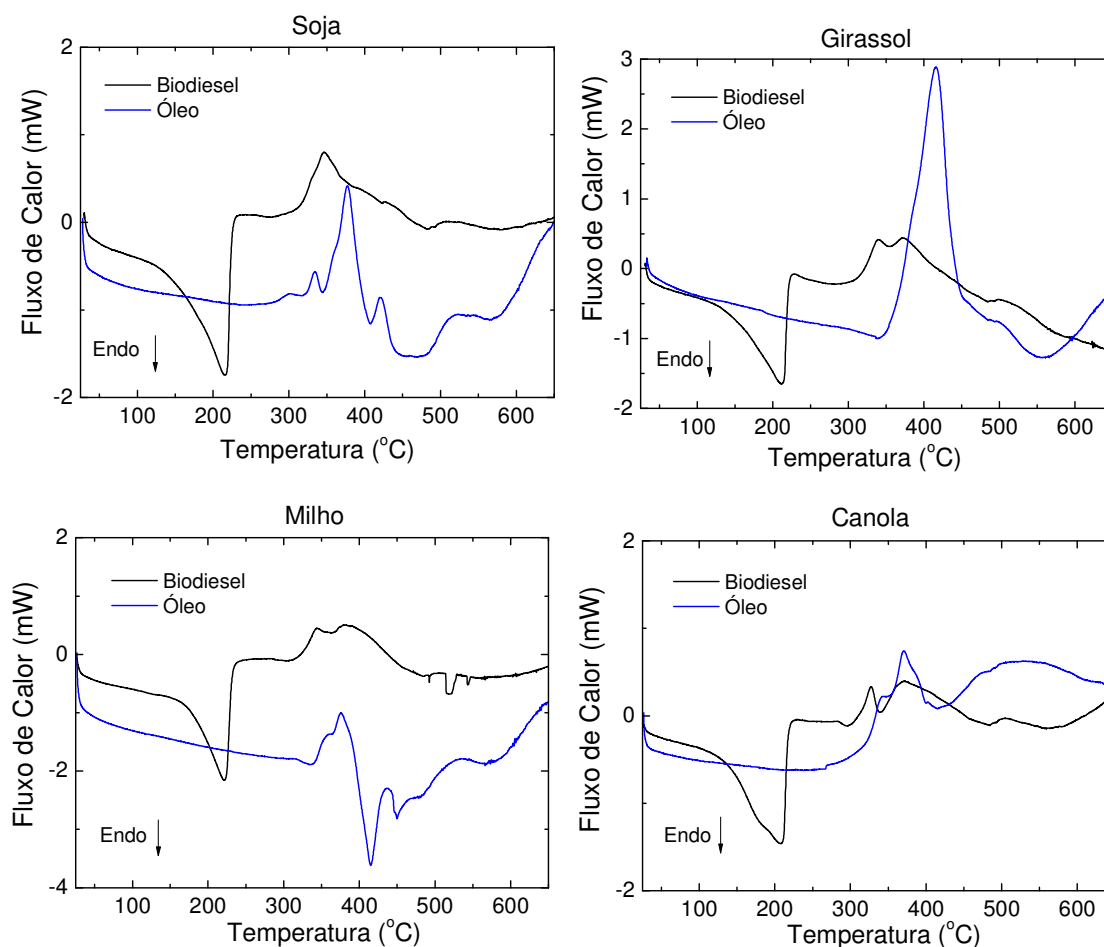


Figura 5.1 – Curvas de DSC dos óleos e biodieseis obtidas em atmosfera de N₂.

Na Figura 5.2 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho médio dos óleos e seus respectivos biodieseis. A espectrometria de absorção no infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR) tem sido adotada como um método rápido e preciso para indicar a conversão de óleos vegetal em biodiesel. No detalhe da Figura 5.2 podemos observar uma variação na posição da banda em torno de 1742 cm^{-1} , associada à deformação axial de C=O, quando comparamos os espectros dos óleos com aqueles dos respectivos biodieseis. Esse deslocamento para números de onda menores confirma a eficiência do procedimento adotado para preparação das amostras de biodiesel utilizadas no trabalho (92).

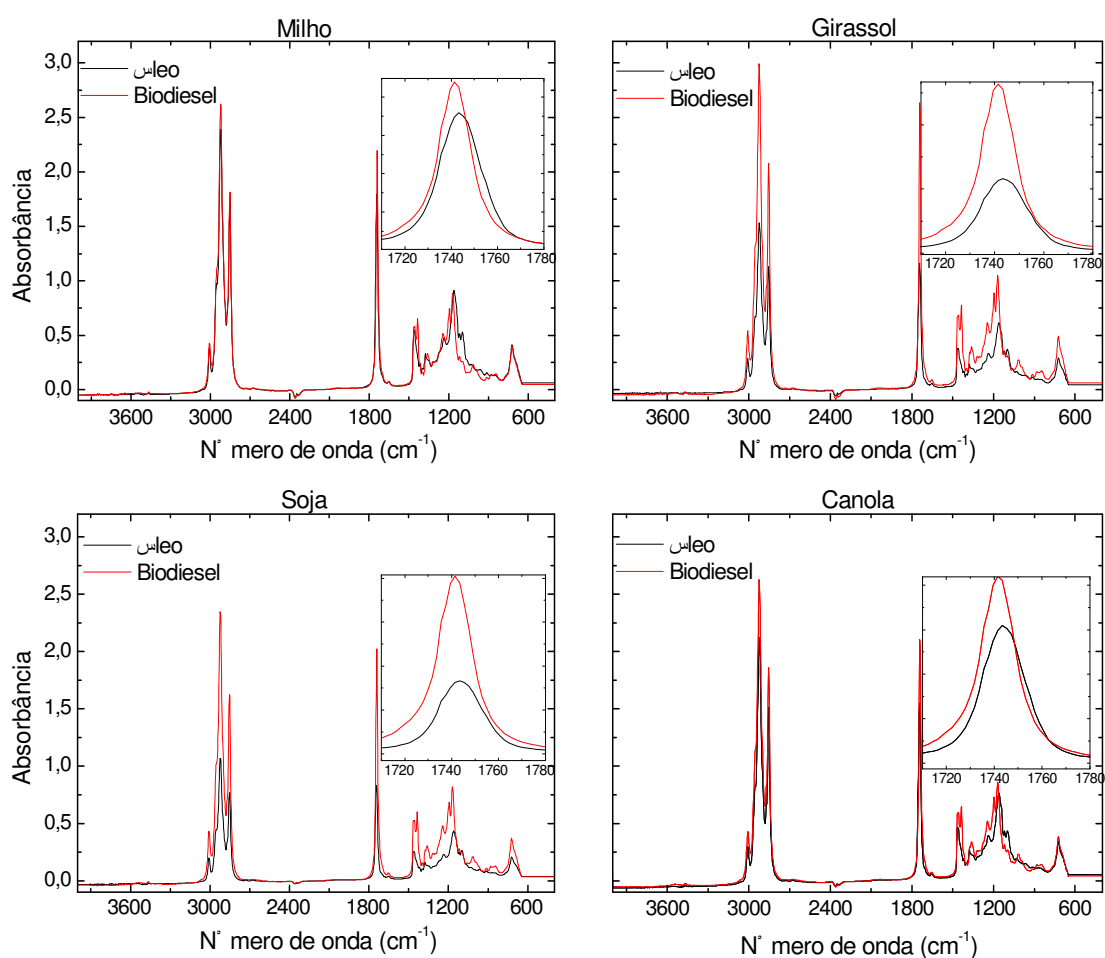


Figura 5.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de óleos vegetais e seus respectivos biodieseis.

A Figura 5.3 mostra os espectros de fluorescência das amostras de óleo, biodiesel e glicerina das diferentes fontes oleaginosas: soja, girassol, milho e canola. O gráfico apresenta três bandas de emissão em regiões ligeiramente diferentes e com intensidades distintas. Independente da fonte oleaginosa o óleo apresenta emissão maior do que o biodiesel. Por sua vez, o biodiesel apresenta um espectro de emissão mais intenso e deslocado para região de maior energia quando comparado ao espectro de emissão da glicerina.

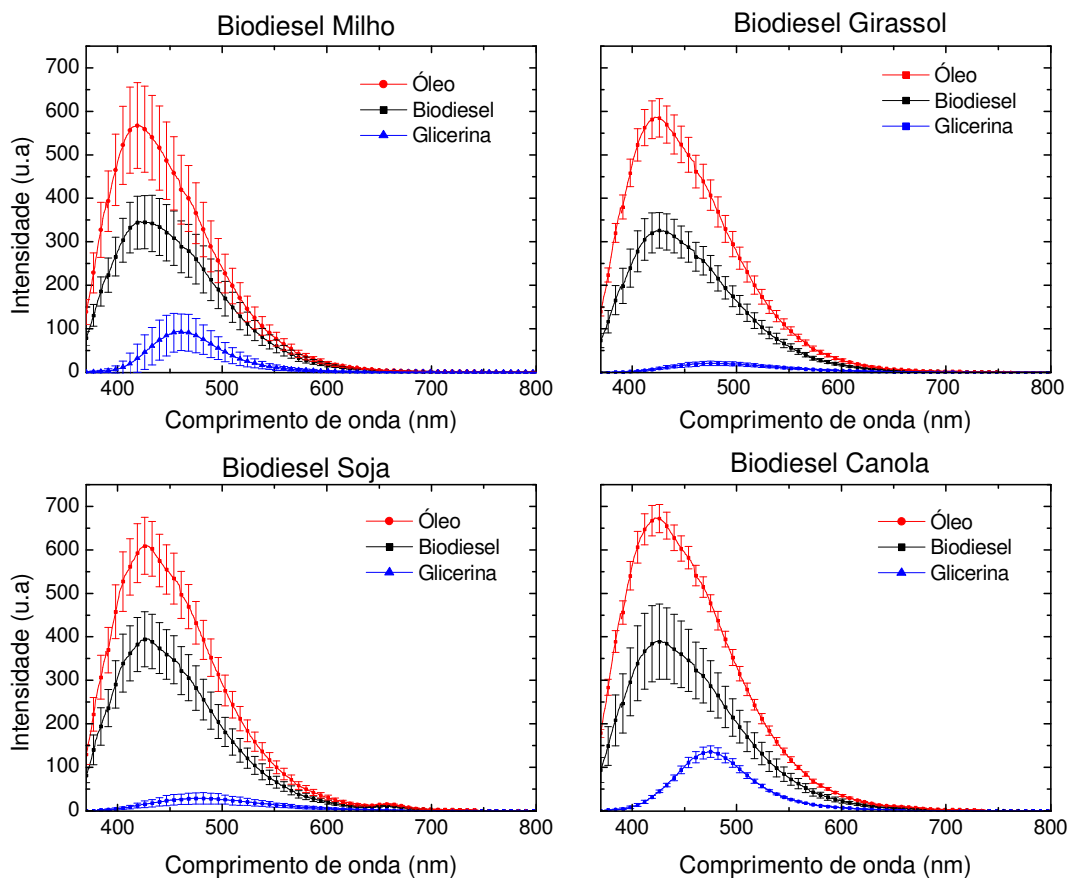


Figura 5.3 – Espectros de fluorescência do biodiesel, glicerina e óleo obtidos a partir de diferentes fontes oleaginosas. As medidas foram realizadas utilizando como comprimento de onda de excitação 350 nm.

A Figura 5.4 mostra os valores médios das intensidades de fluorescência do óleo, biodiesel e glicerina normalizada pela intensidade de fluorescência do óleo. A diminuição sistemática na intensidade fluorescência devido à conversão óleo/biodiesel se mostra uma ferramenta importante na avaliação da produção do biodiesel.

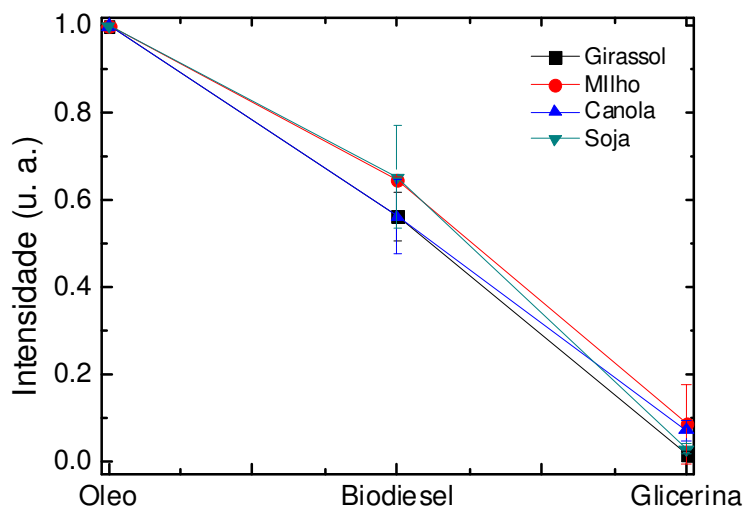


Figura 5.4 – Intensidade de emissão normalizada óleo/óleo, biodiesel/óleo e glicerina/óleo para as diferentes fontes oleaginosas.

As emissões observadas podem ser atribuídas a tocoferóis, carotenóides e clorofila. Eles estão presentes na composição química dos óleos vegetais em cerca de 2–5%, logo estes grupos estão presentes no biodiesel obtido após a reação de transesterificação (93,94). Os tocoferóis e carotenóides são compostos considerados antioxidantes naturais, a Figura 5.5 mostra alguns tocoferóis encontrados em fontes oleaginosas.

A viscosidade é um parâmetro que afeta o rendimento quântico de fluorescência de compostos fluoróforos. Em ambiente viscoso a molécula não apresenta distorções necessárias para produzir um decaimento não radiativo, na forma, por exemplo, de vibrações, logo o decaimento eletrônico se processa de forma radiativa (95,96). Em ambiente menos viscoso a molécula possui maior liberdade de forma que rotações e vibrações se tornam mais efetivas, o que resulta na diminuição da intensidade de fluorescência (97). Portanto pode-se atribuir a redução de intensidade de fluorescência do óleo para o biodiesel à diminuição da viscosidade do meio.

Também foi considerado a possibilidade da diminuição da fluorescência estar relacionada à remoção de grupos fluoróforos do biodiesel em decorrência da lavagem com água. A Figura 5.5 apresenta os espectros de fluorescência do óleo de soja não lavado e lavado assim como da água proveniente da lavagem.

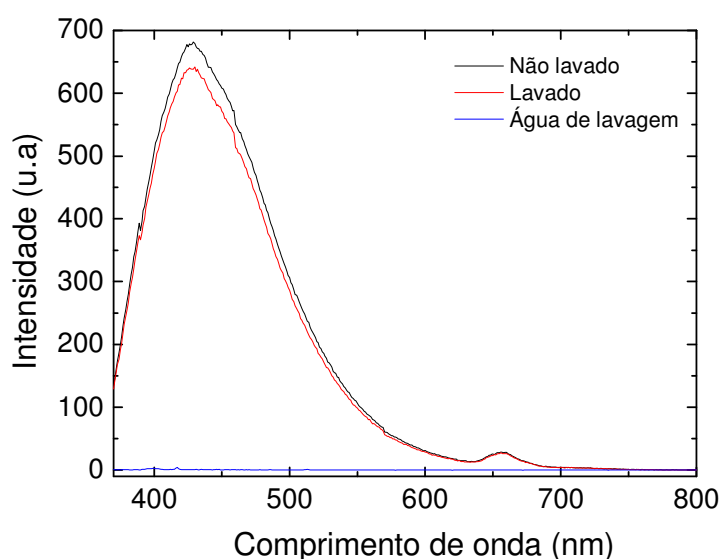


Figura 5.5 – Espectros de fluorescência da amostra de óleo de soja lavado, não lavado e água de lavagem. O experimento foi realizado utilizando como comprimento de onda de excitação 350 nm.

Os resultados observados mostram uma pequena diferença na intensidade de fluorescência e perfis espectrais idênticos do óleo lavado quando comparado ao não lavado. Além disso, outro fator a ser evidenciado é o fato da água de lavagem não apresentar fluorescência, deste modo, se houve remoção dos grupos fluoróforos está foi pequena ou não detectável em água. Portanto, a redução da intensidade de fluorescência do biodiesel possivelmente não está associada à retirada de grupos como tocoferóis e carotenóides em decorrência do processo de lavagem.

A Figura 5.6 exibe os espectros de excitação das amostras de biodiesel, óleo e glicerina. Tais medidas foram realizadas com o objetivo de mostrar o perfil de absorbância quando se alteram os constituintes de análise.

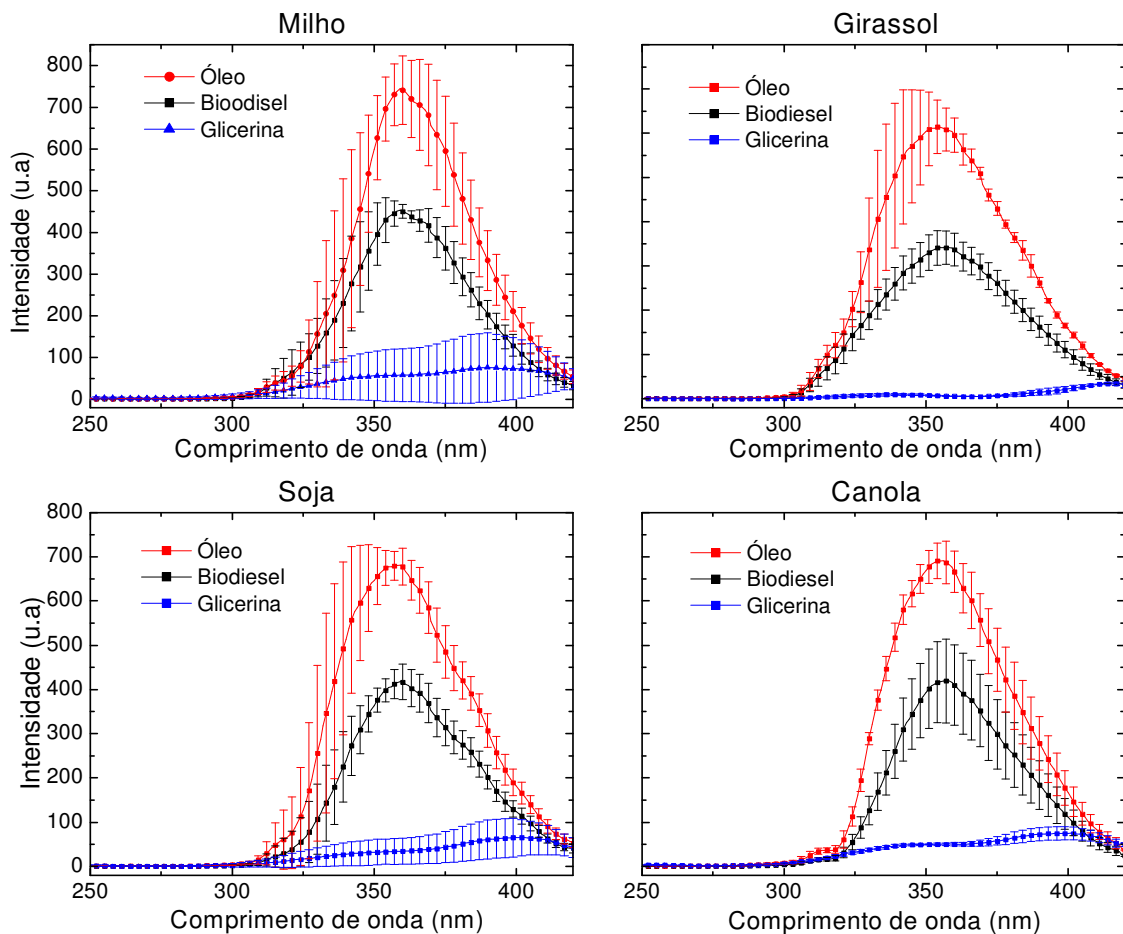


Figura 5.6 – Espectros de excitação do biodiesel, óleo e glicerina das respectivas fontes oleaginosas. As medidas foram realizadas monitorando a emissão em 430 nm.

Podemos notar que os espectros de absorção do óleo e do biodiesel ocorrem na mesma região espectral, portanto pode-se inferir que os grupos fluoróforos do biodiesel e do óleo são os mesmos. Contudo, a glicerina apresenta absorção em uma região espectral diferente do óleo e do biodiesel, indicando que os grupos responsáveis pela fluorescência são distintos.

5.2 TEMPO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Biodieseis de girassol e soja foram utilizados para avaliar se a espectroscopia óptica poderia ser usada como uma ferramenta para acompanhar a reação de transesterificação. Os biodieseis foram preparados através do processo de transesterificação metálica com diferentes proporções

de NaOH (0,05; 0,1; 0,2 e 0,4%) em relação à massa do óleo. Para avaliar o efeito do tempo de transesterificação sobre a mistura reacional coletou-se alíquotas de 5 mL da mistura reacional a partir do tempo 0 (início da reação) até 90 minutos de reação em intervalos de 5 minutos. A Figura 5.7 mostra uma foto das alíquotas retiradas do meio reacional da transesterificação do óleo de soja.

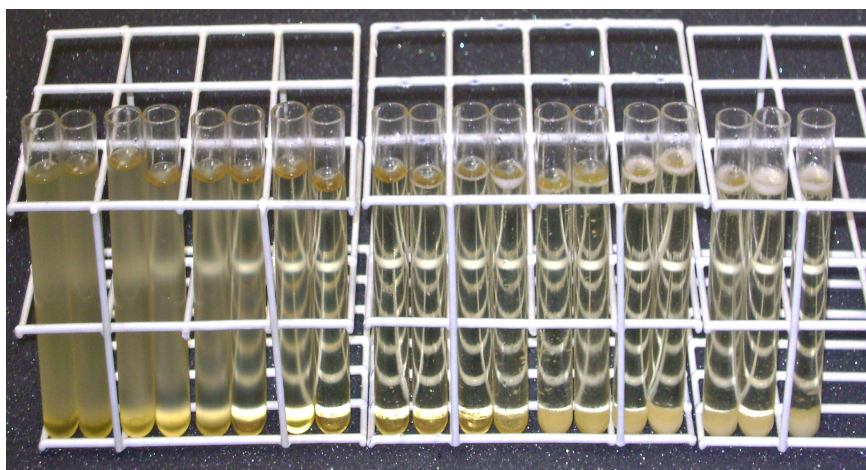


Figura 5.7 – Alíquotas de biodiesel de soja retiradas do meio reacional a partir do tempo 0 até 90 minutos, em intervalos de 5 minutos.

Notamos que inicialmente (0 a 20 minutos) a mistura reacional apresenta uma cor amarelada e um aspecto viscoso. A transesterificação de triglicerídeos não ocorre em uma única etapa, em geral, os triglicerídeos rapidamente se transformam em diglicerídeos e monoglicerídeos. Durante essa etapa de formação de intermediários o meio reacional torna-se de fato turvo e viscoso. Entretanto, a conversão do monoglicerídeo em éster metílico ou etílico constitui uma etapa lenta da reação (98). Nessa fase as amostras já apresentam um aspecto mais translúcido devido à formação considerável de biodiesel. A separação da glicerina é notada desde o tempo inicial e a quantidade aumenta gradativamente conforme a reação se processa.

A Figura 5.8(a) e (b) apresentam os espectros de fluorescência das misturas reacionais com óleo de girassol e soja obtidos sob excitação em 350 nm em função do tempo de transesterificação. Nesta Figura são mostrados resultados das misturas obtidas utilizando 0,4 % de NaOH em relação a massa

do óleo. Os espectros indicam a formação da banda de fluorescência na região de 430nm e o aumento gradativo em função do tempo de transesterificação.

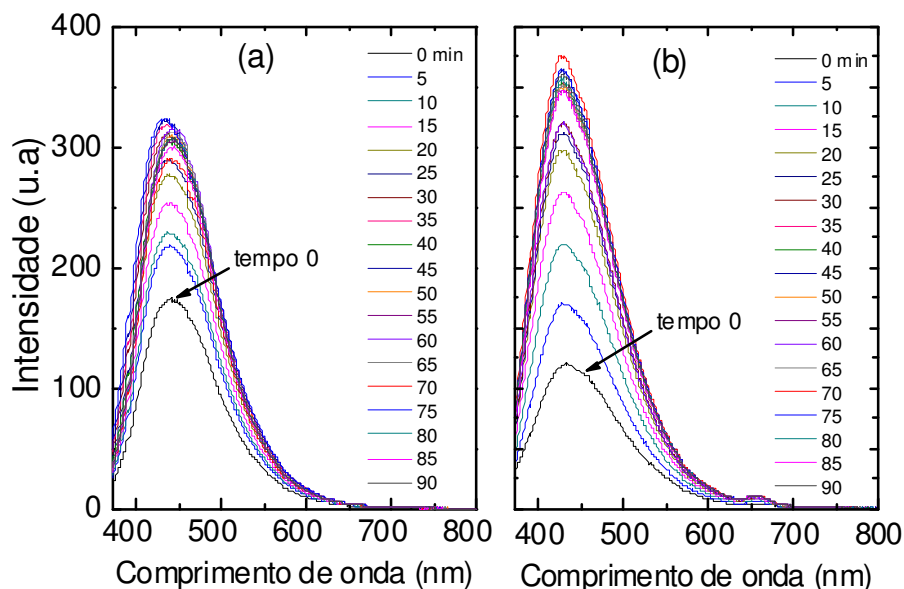


Figura 5.8 – Espectros de fluorescência das misturas reacionais para produção de biodiesel de (a) girassol e (b) soja a partir do tempo 0 (início da reação) até 90 min.

Conforme apontado na seção 5.1, tocoferóis, carotenóides e clorofila são os responsáveis pela fluorescência nos óleos e biodieseis. O aumento sistemático da intensidade de fluorescência à medida que o tempo de reação aumenta pode ser atribuído à diminuição dos compostos intermediários, como mono e diglicerídeos, que contribuem para a alta turbidez do meio. Essa turbidez contribui para o espalhamento tanto da luz de excitação quanto da fluorescência produzida pela amostra. Conforme ocorre a conversão desses compostos em ésteres metílicos, o meio se torna mais translúcido, reduzindo o espalhamento, e conseqüentemente intensificando a banda de fluorescência.

As Figuras 5.9(a) e (b) retratam a evolução da intensidade de fluorescência em 430 nm da mistura reacional em função do tempo e da concentração de catalisador NaOH. As curvas mostram um rápido aumento inicial nas intensidades de fluorescência (0–30 minutos) e posteriormente um aumento mais discreto até chegar num platô de fluorescência. Esse comportamento se verifica para as diferentes concentrações de NaOH. Portanto, podemos relacionar a intensidade de fluorescência com a produção de biodiesel

(conversão óleo/biodiesel). Estudos utilizando técnicas cromatográficas foram realizados seguindo a mesma metodologia de produção de biodiesel adotada neste trabalho e demonstraram concordância entre a evolução da intensidade de fluorescência e o aumento de ésteres alquílicos evidenciados por cromatogramas obtidos em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (99). Ademais, é possível perceber nos gráficos da Figura 5.9 diferentes taxas de aumento de fluorescência e platôs em função da quantidade de catalisador. Entretanto, estudos mais detalhados precisam ser conduzidos para identificar com clareza o efeito da concentração de catalisador sobre as intensidades de fluorescência.

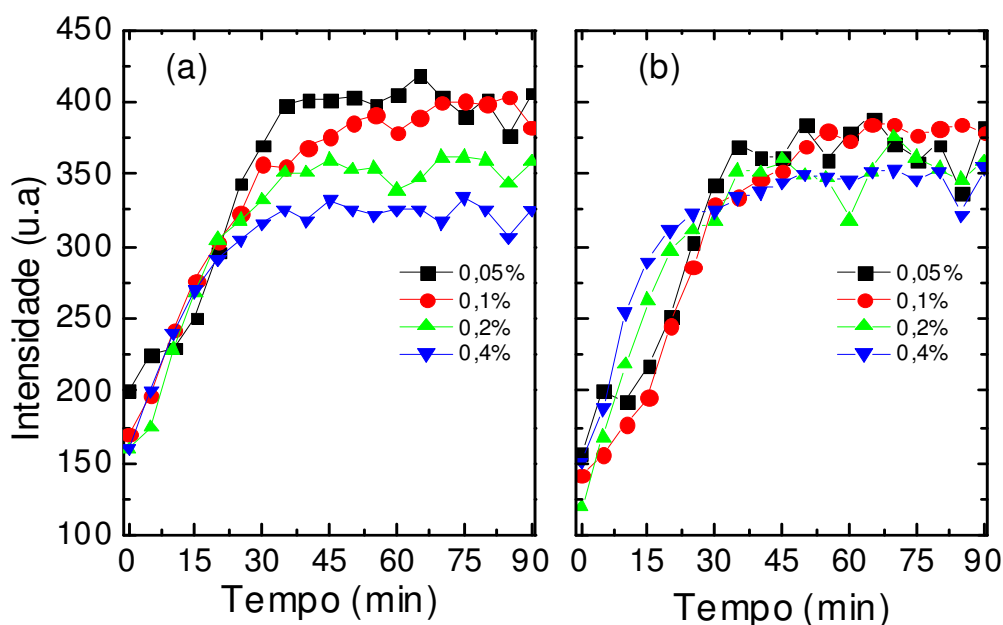


Figura 5.9 – Intensidade de fluorescência em 430 nm das misturas reacionais para produção de biodiesel de (a) girassol e (b) soja a partir do tempo 0 (início da reação) até 90 min.

A Figura 5.10(a) e (b) apresenta as medidas de excitação das misturas reacionais com 0,4% de NaOH em relação a massa do óleo. Tais medidas foram realizadas a fim de verificar como o tempo de reação influencia o perfil de absorbância das amostras quando se alteram os constituintes durante a reação, pois fatores como viscosidade, interações intermoleculares e processos de reabsorção podem distorcer as bandas de fluorescência específicas dos fluoróforos presentes nos biodieseis de girassol e soja.

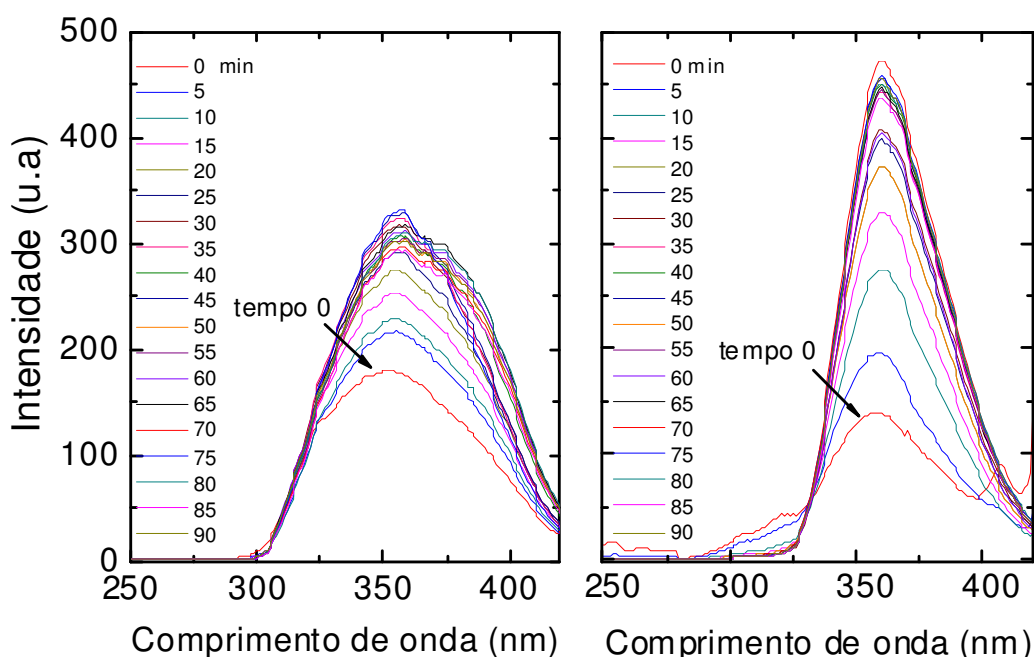


Figura 5.10 – Espectros de excitação das misturas reacionais para produção de biodiesel de (a) girassol e (b) soja a partir do tempo 0 (início da reação) até 90 minutos. Medidas obtidas monitorando a emissão em 430 nm.

Os espectros da Figura 5.10 não evidenciam mudanças significativas no perfil das bandas em função do tempo de reação, apenas um aumento nas intensidades. Essa intensificação pode ser atribuída à redução do espalhamento da fluorescência fazendo com que uma intensidade maior de fluorescência fosse monitorada pelo fotodetector do equipamento.

5.3 ESTABILIDADE TÉRMICA

Biodiesel de soja e girassol foi obtido para o estudo da estabilidade em função do tratamento térmico utilizando espectroscopia de absorção e fluorescência. A obtenção e purificação do biodiesel foram realizadas conforme procedimento descrito na seção 4.1. O tratamento térmico das amostras foi realizado em uma estufa em atmosfera oxidativa. Cada amostra foi submetida às temperaturas de 40, 70, 90, 120, 135, 150, 170, 190 e 210°C durante 1 hora. Após cada etapa (temperatura) uma alíquota de amostra foi retirada para realizar as medidas de absorção e fluorescência molecular.

Os espectros de absorção na região UV–Vis das amostras de biodiesel em função da temperatura de tratamento são exibidos na Figura 5.11. A técnica de absorção no UV–Vis tem sido utilizada para determinação de tempos de indução oxidativo do biodiesel, identificando produtos secundários de oxidação (produtos aldeídos cetônicos α , β etilênicos) (100).

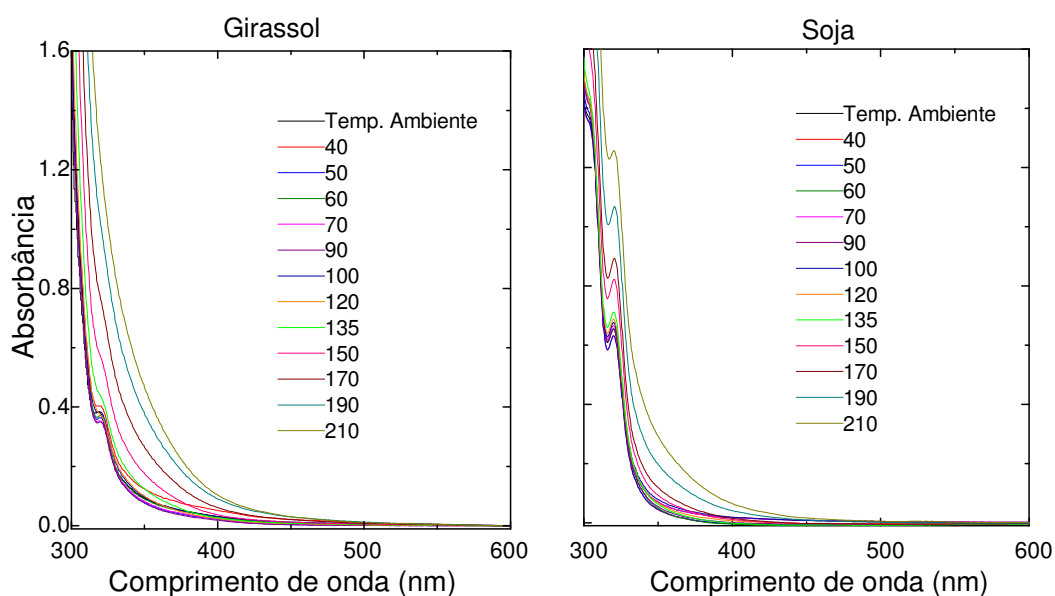


Figura 5.11 – Espectros de absorbância na região UV–Vis das amostras do biodiesel de soja e girassol em função da temperatura de tratamento.

Os espectros evidenciam um aumento sistemático na absorbância das amostras a partir de 450 nm. A Figura 5.12 mostra que a absorbância em 320 nm em função da temperatura aumenta de forma significativa a partir de 120 °C indicando a formação de compostos associados decorrentes do processo de termo-oxidação do biodiesel.

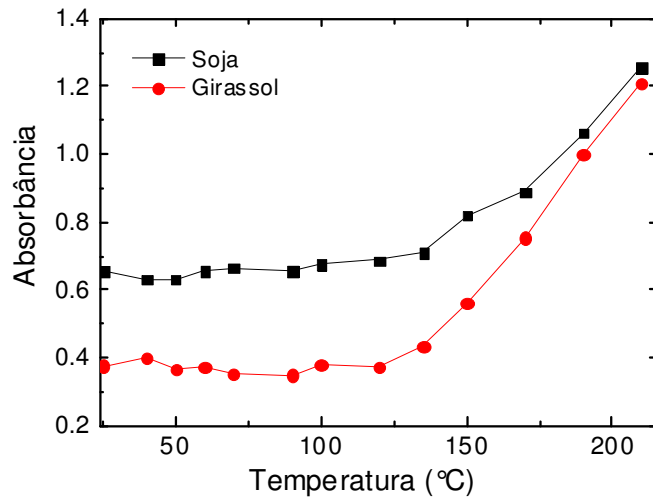


Figura 5.12 – Absorbância em 320 nm das amostras de biodiesel de soja e girassol em função da temperatura de tratamento térmico.

A Figura 5.13(a) e (b) apresenta os espectros de fluorescência das amostras de biodiesel de soja e girassol lavadas 3 vezes em função da temperatura de tratamento. As curvas indicam uma intensa banda de fluorescência localizada em torno de 430 nm. Além disso, estes espectros mostram uma sistemática diminuição da intensidade de emissão à medida que a temperatura de tratamento das amostras aumenta. Comportamento análogo foi observado tanto no biodiesel não lavado quanto nas amostras lavadas uma e duas vezes.

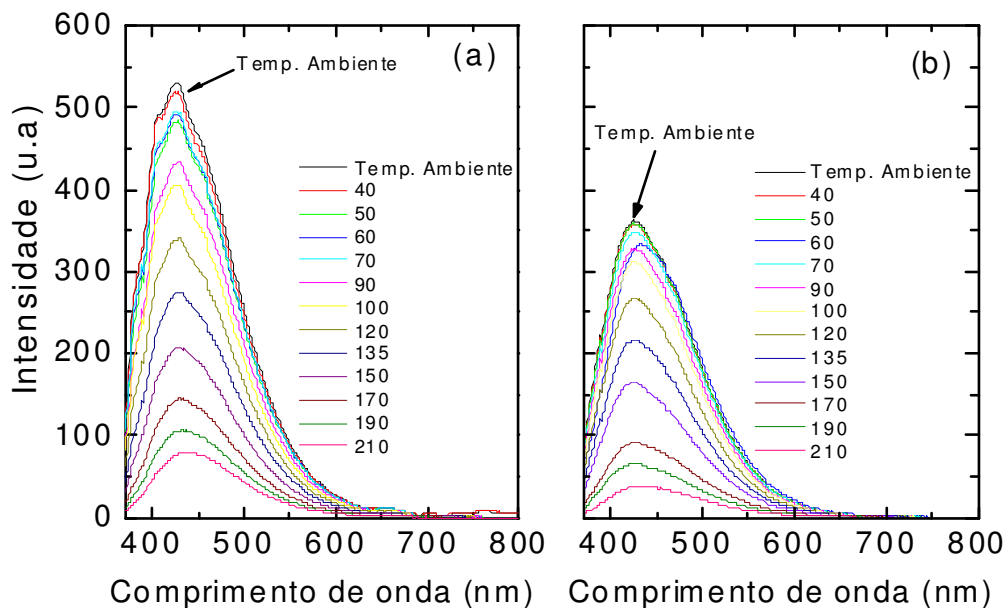


Figura 5.13 – Espectros de fluorescência das amostras de biodiesel de (a) soja e (b) girassol em função do tratamento térmico. Comprimento de onda de excitação = 350 nm.

As curvas de fluorescência dos fluoróforos (tocoferóis, carotenóides e clorofila) indicam que alterações químicas ocorreram no biodiesel tratado termicamente em virtude do aumento da reatividade de cadeias carbônicas dos compostos contidos nos lipídios. Clorofila, tocoferóis e carotenóides – antioxidantes naturais – presentes nas amostras oleaginosas são os primeiros compostos a sofrerem oxidação (93,94). Portanto, a redução da fluorescência desses compostos demonstra a ocorrência de processos oxidativos no biodiesel conforme ocorre aumento na temperatura.

Similar comportamento da intensidade de emissão em função da temperatura foi observado nas amostras de biodiesel não lavado e lavado 1 e 2 vezes. As intensidades de emissão em 430 nm para as amostras de biodiesel de soja e girassol não lavado, 1ª lavagem, 2ª lavagem e 3ª lavagem em função do tratamento térmico são exibidos na Figura 5.14(a) e (b).

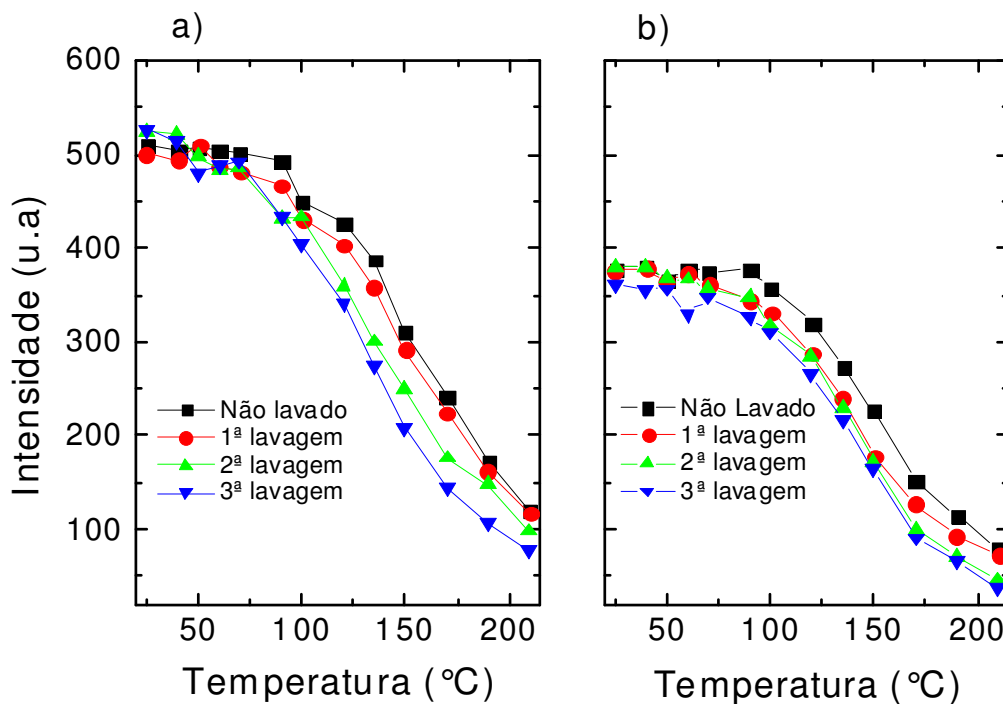


Figura 5.14 – Intensidade de fluorescência em 430 nm das amostras de biodiesel de (a) soja e (b) girassol em função da temperatura.

À medida que o biodiesel vai sofrendo degradação oxidativa, originam-se diversos compostos que podem possuir propriedades físicas e químicas distintas, por exemplo, as cadeias de ácidos graxos oxidados podem romper, produzindo ácidos de cadeia curta e aldeídos (101).

Medidas de fluorescência 3D das amostras de biodiesel foram realizadas a fim de verificar se a formação de novos compostos além de provocar variação de intensidade, também causa deslocamentos nos espectros de excitação. As Figuras 5.15 e 5.16 mostram os gráficos de fluorescência 3D para o biodiesel de soja e girassol em diferentes estágios.

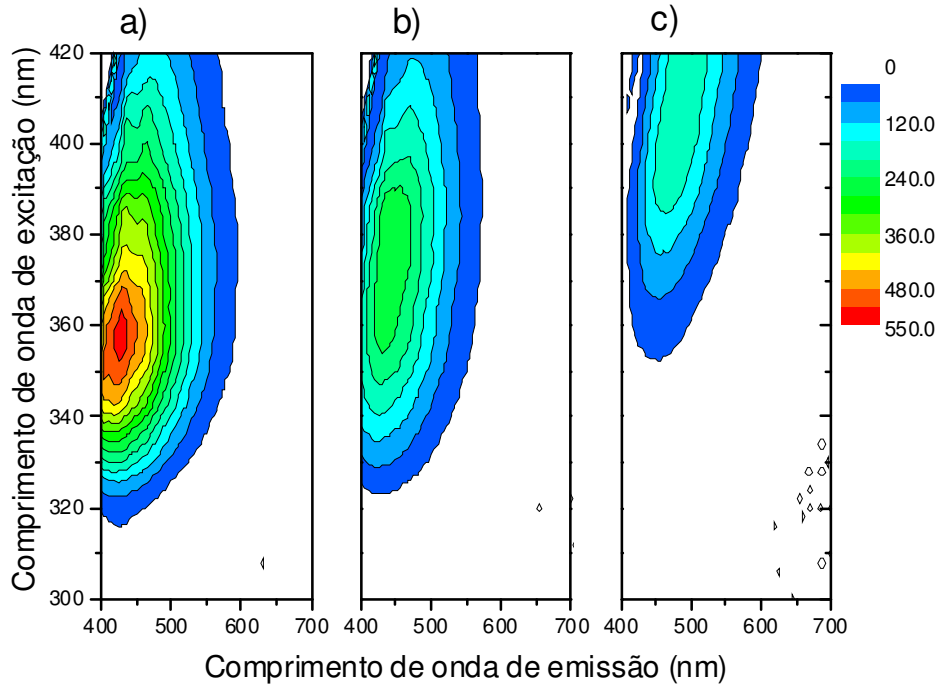


Figura 5.15 – Espectros de fluorescência 3D do biodiesel de soja tratado nas temperaturas (a) ambiente, (b) 135°C e (c) 210°C.

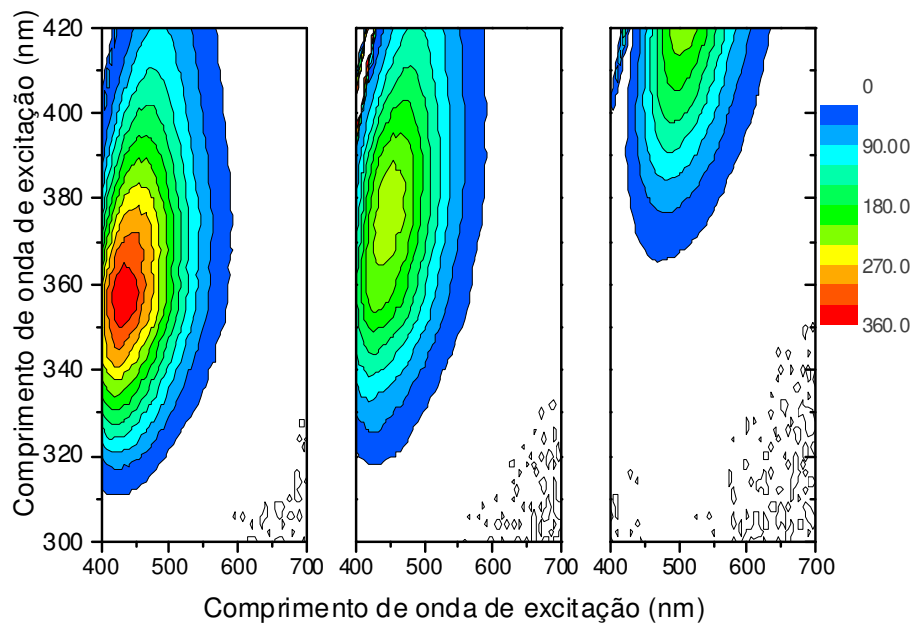


Figura 5.16 – Espectros de fluorescência 3D do biodiesel de girassol tratado nas temperaturas (a) ambiente, (b) 135°C e (c) 210°C.

Os gráficos evidenciam um deslocamento do comprimento de onda de excitação que produz o máximo de fluorescência à medida que a temperatura de tratamento das amostras para comprimentos de onda maiores. Além disso, observa-se um decréscimo da fluorescência em função da temperatura, como observado previamente. O comportamento observado sugere a formação de novos compostos uma vez que as características espectrais e estabilidade das amostras dependem da temperatura.

Durante a degradação, devido a processos de polimerização foi possível observar a formação de gomas entre as temperaturas 120 e 150 °C, porém elas desapareceram quando o biodiesel foi submetido a temperaturas superiores a 170 °C. A degradação oxidativa resulta numa grande formação de hidroperóxidos, que são suscetíveis a degradação e inter-reações com radicais livres, formando produtos secundários de oxidação, como água e oligômeros de alto peso molecular (102). Portanto a avaliação da qualidade do biodiesel pode ser relacionada aos espectros de absorção, fluorescência e fluorescência 3D, pois fatores que alterem as propriedades químicas do produto causam distorções nos espectros, sendo possível detectar processos degradativos de forma não destrutiva, *in loco* e em tempo real (103).

O principal problema associado à formação de sedimentos e gomas é o entupimento do filtro de combustível. Em decorrência da oxidação compostos ácidos podem ser formados causando a corrosão do sistema de combustível. Além disso, hidroperóxidos são compostos quimicamente muito instáveis e podem atacar elastômeros que revestem os tanques de armazenamento (55).

5.4 ESTABILIDADE FRENTE AO ARMAZENAMENTO

Biodiesel de soja foi obtido conforme procedimento descrito na seção 4.1. A estabilidade do biodiesel de soja frente ao armazenamento foi analisada avaliando 4 diferentes formas de armazenamento. O biodiesel foi (i) exposto a luz e atmosfera, (ii) exposto a luz e não exposto a atmosfera, (iii) não exposto a luz e exposto a atmosfera e (iv) não exposto a atmosfera e a luz. A Figura 5.17 mostra as amostras de biodiesel armazenadas sob diferentes condições.



Não Exposto



Exposto a Atmosfera



Exposto a Luz e Atmosfera



Exposto a Luz

Figura 5.17 – Biodiesel de soja armazenado sob diferentes condições.

A Figura 5.18 mostra os espectros de fluorescência do biodiesel, sob excitação em 350 nm, armazenado sob diferentes condições em função do tempo de armazenamento.

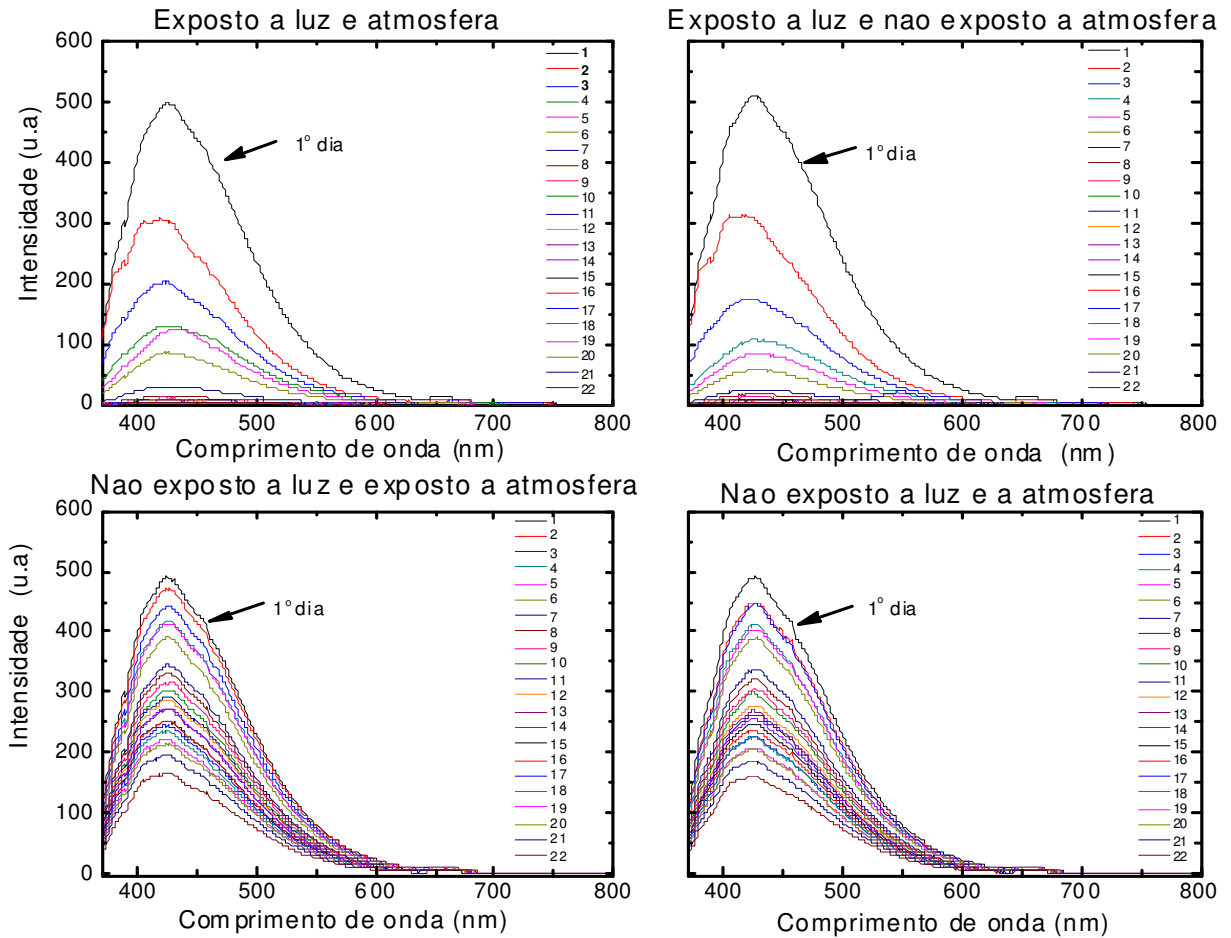


Figura 5.18 – Espectros de fluorescência das amostras de biodiesel de soja armazenadas sob diferentes formas em função do tempo de armazenamento. Os experimentos foram realizados utilizando como comprimento de onda de excitação 350 nm.

As curvas indicam uma redução da fluorescência em função do tempo de estocagem independente da condição de armazenamento. Além disso, observa-se uma diminuição na fluorescência mais rápida nas amostras que ficaram expostas a luz. A Figura 5.19 mostra as intensidades de fluorescência em 430 nm do biodiesel em função do tempo de estocagem.

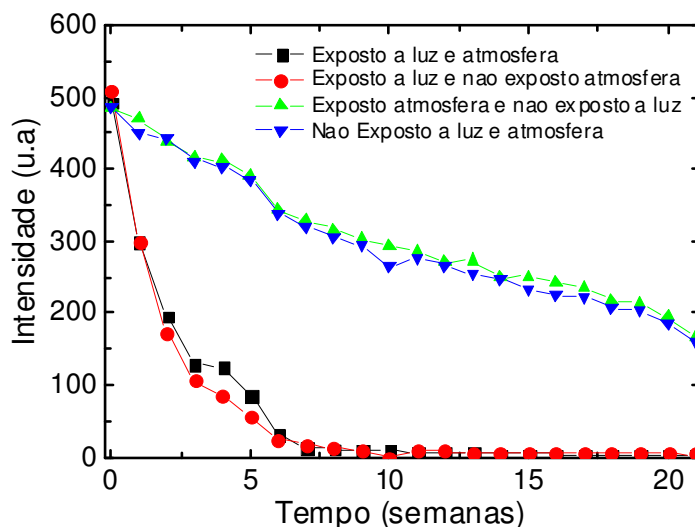


Figura 5.19 – Intensidade de fluorescência em 430 nm do biodiesel de soja armazenado sob diferentes condições em função do tempo de estocagem.

Os resultados evidenciam que a exposição do biodiesel à luz acelera o seu processo de oxidação. Não foi possível identificar mudanças expressivas nas curvas de fluorescência entre o biodiesel exposto e não exposto a atmosfera. Isso se deve ao fato dos recipientes não permitirem a vedação adequada das amostras, permitindo conseqüentemente a entrada de ar.

A Figura 5.20 mostra os gráficos de excitação do biodiesel durante o armazenamento. É possível observar o deslocamento das bandas características do biodiesel para comprimentos de ondas menores, além da diminuição de intensidade com o aumento do tempo de estocagem. Essa mudança no perfil espectral pode ser atribuída à degradação do biodiesel, e conseqüente formação de novos compostos, como discutido na seção 5.3.

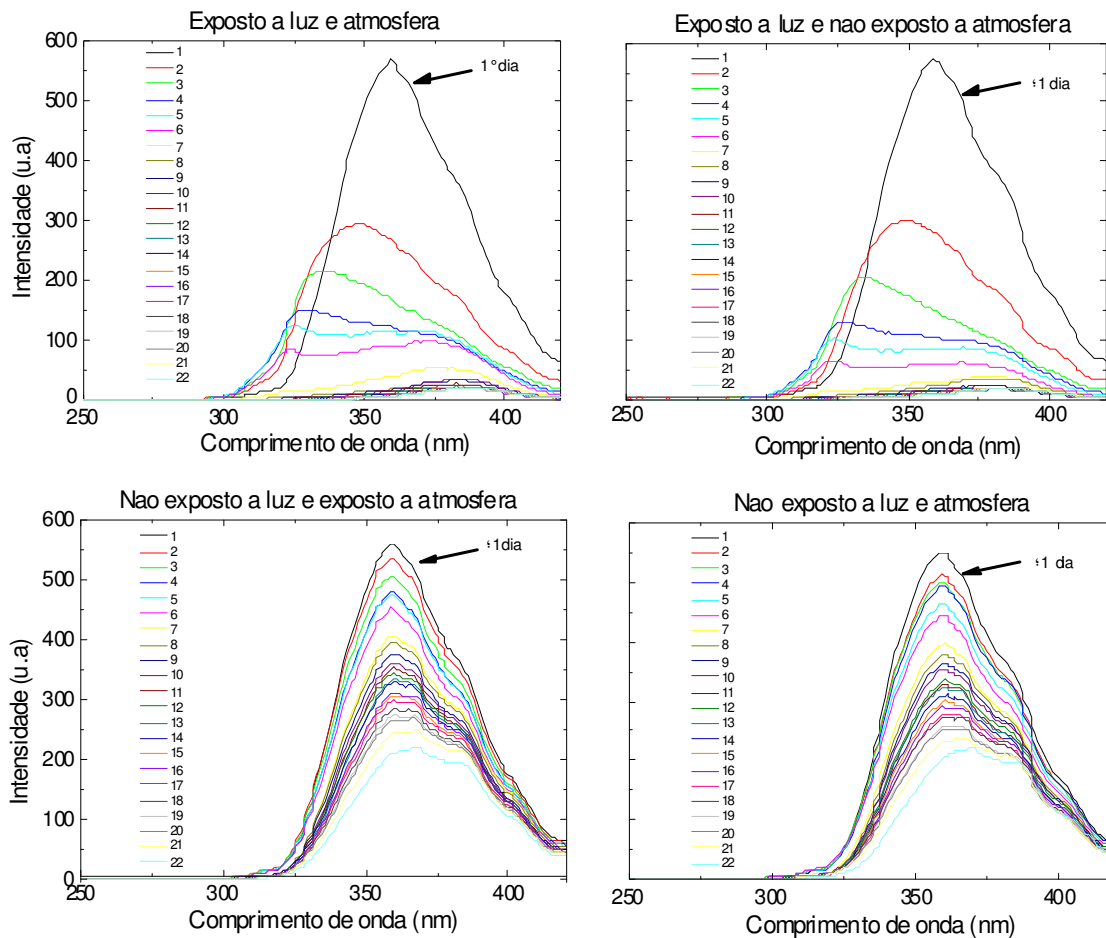


Figura 5.20 – Espectros de excitação das amostras de biodiesel de soja armazenadas sob diferentes formas. Comprimento de onda monitorado = 430 nm.

A degradação do biodiesel tem sido atribuída a processos de oxidação. Os ésteres de ácidos graxos insaturados sob condições de calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico, mesmo que por pouco tempo, podem ser induzidos a reações de formação de radicais livres, peroxidação, formando aldeídos, ácidos carboxílicos e polímeros (104,105). A radiação na região do UV-Vis favorece processos relacionados à foto-oxidação e também a auto-oxidação do biodiesel (106).

5.5 RESÍDUOS ASSOCIADOS À PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A Figura 5.21 (a) e (b) exibe os espectros de fluorescência das amostras de biodiesel em função das lavagens assim como os espectros das águas

provenientes da lavagem do biodiesel, respectivamente. Todos os espectros foram obtidos utilizando como comprimento de onda de excitação 350 nm.

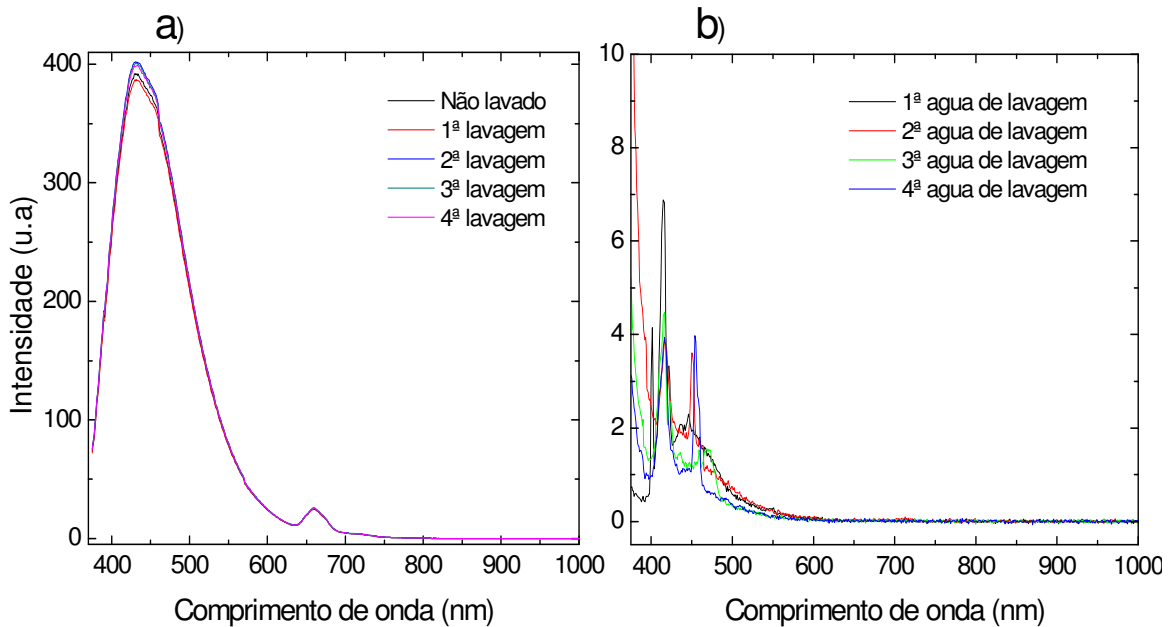


Figura 5.21 – Espectros de fluorescência das amostras de (a) biodiesel e (b) água oriundas das diferentes lavagens.

As curvas de fluorescência das amostras de biodiesel não revelam diferença significativa tanto na intensidade quanto no perfil espectral. Vale apontar que essa observação reforça os resultados apresentados na seção 5.1, indicando que o processo de lavagem não remove fluoróforos do biodiesel. Embora fluorescência tenha sido observada nas amostras de água retiradas após as lavagens, nenhum comportamento sistemático foi observado em função do número de lavagens. Diante desses resultados, podemos concluir que estudos mais detalhados precisam ser conduzidos no sentido de avaliar se o método adotado pode ser aplicado para detecção/identificação de resíduos (catalisador, álcool e glicerina) na água de lavagem.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Os espectros de fluorescência das amostras de biodiesel não lavado e após várias lavagens não indicaram diferenças significativas nos espectros observados, logo a metodologia adotada não pode ser utilizada na detecção de resíduos inerentes a produção do biodiesel;
- O processo de obtenção de biodiesel foi confirmado utilizando a técnica de absorção no infravermelho médio e a técnica de calorimetria exploratória diferencial;
- A determinação da conversão de óleo em biodiesel, independente da fonte oleaginosa, é possível através da utilização da espectroscopia de fluorescência;
- O monitoramento da reação de transesterificação do biodiesel de soja e girassol através da técnica de espectroscopia de fluorescência apresentou resultados similares aos obtidos com a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência;
- O processo de tratamento térmico do biodiesel de soja e girassol resultou em mudanças na fluorescência do biodiesel devido à degradação termo-oxidativa;
- Espectroscopia de fluorescência pode ser utilizada na avaliação da integridade do biodiesel em função das condições de estocagem e tempo de armazenamento, pois diferenças são observadas no perfil espectral das amostras, sendo que as amostras expostas a luz foram as que apresentaram as mudanças mais significativas.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Saint Marc, P. Socialização da Natureza; apud: Biblioteca Salvat de Grandes Temas: A Poluição, (1979).
2. Degobert, P. Automobiles and Pollution; SAE Society of Automotive Engineers, Warrendale: United States of America, (1995).
3. Braun, S.; Gorenstin, L. A.; Schmal, M. Química Nova. 27: 472-482, (2003).
4. Dermibas, A. Prog. Energy Combust. 31:66–487 (2005).
5. Meher, L. C.; **et al.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. 10: 248–268, (2006).
6. Madras, G.; Kolluru, C., Kumar, R. Fuel, 83: 2029-2033, (2004).
7. Angelo C. P.; **et al** J. Braz. Chem. Soc. 16: 1313-1330, (2005).
8. Ma, F.; Hanna, M. A. Bioresour. Technol. 70:1 (1999).
9. Meher, L.; Sagar, V. D.; Naik, S. N. Renew Sustain Energy Rev 10:248–68, (2006).
10. Fangrui, M.; Milford, H.; Biodiesel production: a review. Bioresour Technol. 70:1–15, (1999).
11. Hideki, F.; Akihiko, K.; Hideo, N.; J Biosci Bioeng. 92:405–16, (2001).
12. Gemma, V.; Mercedes, M.; Jose, A. Bioresour Technol. 92:297–305, (2004).
13. Pinto, A. C.; et all.; J. Braz. Chem. Soc. 16: 1313-1330, (2005).
14. Shantha, N. C.; Napolitano, G. E.; J. Chromatogr. A. 624:37-66, (1992).
15. Carelli, A. A.; Cert, A.; J. Chromatogr. A. 630:213, (1993).
16. Oliveira, J.S.; **et al.**; Talanta. 69:1278, (2006).
17. Zagonel, G.F. **et al**, Talanta. 63:1021, (2004).
18. EPA.; Clean Air Act. Disponível na internet via: <http://www.epa.gov/air/caa/>. Acessado em novembro de 2010.
19. NBB. Biodiesel Definitions. Disponível na internet via: <http://www.biodiesel.org/resources/definitions/>. Acessado em novembro de 2010.
20. EBB. Production of biodiesel in the EU. Disponível na internet via: <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php>. Acessado em novembro de 2010.
21. Dunn, R.O.; Energy & Fuels. 22: 657–662 (2008).
22. Knothe, G.; Dunn, R. O. Oleochemical Manufacture and Applications. 106–163, (2001).
23. Graboski, M. S.; McCormick, R. L. Prog. Energy Combust. Sci. 24:125–164, (1998).
24. Sá Filho, H. L.; **et al**; Informativo do INT. 12, 29, (1979).
25. Pinto, A. C.; **et al**; J. Braz. Chem. Soc. 16:1313, (2005).
26. Parente, E. J. S., Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, Ceará: Tecbio, 66p, (2003).
27. Dabdoub, M.; Projeto Biodiesel Brasil. Disponível na internet via: <http://dabdoub-labs.com.br/pdf/probiodiesel.pdf>, acessado em Junho de 2010.

28. ANP. Biodiesel – Introdução, disponível na internet via:
<http://www.anp.gov.br/?id=470>, acessado em Julho de 2010.
29. Balat, M. Energy Sources Part A. 29:895–913, (2007).
30. MCT. Fomento ao Desenvolvimento Tecnológico e à Inovação no Âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, disponível na internet via:
http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/acao_transversal/editais/Chamada_Publica_MCT_FINEP_Acao_Transversal_BIODIESEL%2011_2005.PDF, acessado em dezembro de 2010.
31. Lehninger, A.; Nielson, D.L.; Cox, M.M. Bioquímica, 3.ed. New York: Worth Publisher, 1152, (1995).
32. Faria, A. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M., et al. Ecl. Quím, São Paulo; 27: 111-119, (2002).
33. Hidalgo, F. J.; Zamora, R. Trends in Food Science & Technology; 14: 499 – 506, (2003).
34. Giese, J.; Fats, Oils, and Fat Replacers. Food Technology - Especial Report, (1996).
35. Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. São Paulo: Varela, 150p, (1998).
36. Solomons, G.T.W. Química Orgânica. 6 ed. Rio de Janeiro, (1996).
37. Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. Ver. Analytica, No. 27, fev/mar, (2007).
38. Moretto, E.; Fett, R.; Gonzaga, L.V. et al. Introdução à Ciência de Alimentos. Florianópolis: UFSC, 255p, (2002).
39. Del Ré, P. V., Comportamento de Óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. Dissertação de mestrado apresentado ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, UNESP, São José do Rio Preto, SP, (2003).
40. Faria, A. A.; Leles, M. I. G.; Ionashiro, M., *et al.* Eclética Química, São Paulo, 27:111-119, (2002).
41. Patent Application Publication. Method of Making Alkyl Esters. Luxen F. J.; Troy, W. M. United States, Pub No. Us 2004/02544387 A1. Pub Date: Dec. 16, (2004).
42. Costa Neto *et al* Química Nova 23:531-537, (2000).
43. Patent Application Publication. Fuel additive compsn. useful in bio-diesel fuels - comprises fatty acid alkyl ester(s), glyceryl ether(s) and tri-glyceride(s). Bradin, D. S. United States, Pub No. Us 1996/ 5578090 A1. Pub Date: Jul. 06, (1996).
44. Sonntag, N.O.V. Reactions of fats and fatty acids. Bailey's industrial oil and fat products, vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D; p. 99. (1979).
45. Weisz, P.B., Haag, W.O., Rodeweld, P.G. Science 206:57-58, (1979).
46. Giridhar, M.; Chandana, K.; Rajnish, K.; Fuel. 83:2029–33, (2004).
47. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; J. Am. Oil Chem. Soc. 63: 1375, (1986).
48. Wiggers, V. R.; *et al.* Biodiesel Alternativo a Partir de Resíduos Gordurosos III RBTB Brasília, novembro (2009).
49. Schwab, A.W.; *et al.* JAOCS 65:1781-1786, (1988).
50. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; J. Am. Oil Chem. Soc. 63: 1375, (1986).

51. Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 37: 3768, (1998).
52. Ma, F.; ***et al.*** *Bioresource Technology* 70:1-15, (1999).
53. Wright, H.J.; Segur ***et al.*** *Oil and Soap* 21:145-148, (1944)
54. Lotero, E.; ***et al.***; *Ind Eng Chem Res.* 44:5353–63, (2005).
55. Lin, C. Y.; Chiu, C. C.; *Energy & Fuels.* 23:3285–3289, (2009).
56. Gunstone, F. D.; Norris, F. A.; *Biochemistry and Technology.* Oxford: Pergamon Press. 1-14, (1983).
57. Frankel, E. N.; *J. Sci. Food Agric.* 54: 495-511, (1991).
58. Gunstone, F. D.; Norris, F. A. Oxford: Pergamon Press, p. 1-14., (1983).
59. Ramalho, V. C.; Jorge, N., *Quimica Nova*, 29:755-760, (2006).
60. Lin, S. S. *AOCS.* 12: 211-231, (1991).
61. Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B. *Ver. Analytica*, 27, fev/mar, (2007).
62. Berger, K. G.; Hamilton, R. J. London: Chapman & Hall. 7:192-204, (1995).
63. Frankel, E. N., *J. Sci. Food Agric.*, 54:495-511, (1991).
64. Dobarganes, M. C. *Grasas y Aceites.* 41: 432-439, (1990).
65. Billek, G. Chichester: Ellis Horwood. 12:163-172, (1985).
66. Takeoka, G. R.; Full, G. H.; Dao, L. T. *Am. Oil Chem. Soc.*, 45:3244-3249, (1997).
67. Dobarganes, M. C.; Márquez-Ruiz, G. *Grasas y Aceites.* 49:331-335, (1998).
68. Mittelbach, M.; Gangl, S. J. *Am. Oil Chem. Soc.* 78: 573, (2001).
69. Monyem, A.; Van Gerpen, J.; Canakci, M. *Trans. ASAE.* 44, 35, (2001).
70. Ferrari, M.A. ***et al.***, *Scientia Agrícola.* 62:291, (2005).
71. Filippis, P. C.; Giavarini, M.; Scarsella, M. Sorrentino.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72:1399, (1995).
72. Tan, C. P.; Che Man, Y. B.; Selamat, J.; Yusoff, M. S. A.; *Food Chemistry.* 76:385-389, (2002).
73. Velasco, J.; Andersen, M. L.; Skibsted, L. H.; *Food Chemistry.* 85:623-632, (2004).
74. Silverstein, R. M.; Bassler, G.; Morrill, T. C. *Identificação espectroscópica de compostos orgânicos.* Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan. 387 p, (1994).
75. Zúñiga, U. F. R. *Avaliação da Influência de Fatores Ambientais na Estrutura, Dinâmica e Propriedades Ópticas das Substâncias Húmicas Aquáticas do Rio Negro.* Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, (2006).
76. Rothatgi-Mukherjee, K. K. *Fundamentals of Photochemistry.* New Delhi: Willey Eastern, 347 p, (1992).
77. Garbin, José Roberto. *Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas.* 2004. 90 f. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, (2004).
78. Korshin, G. V.; Li, C. W.; Benjamin, M. M. *Water Research.* 31:1787-1795, (1997).
79. Stuart, B. *Modern infrared spectroscopy: analytical chemistry by open learning.* New York: John Willey, 179 p, (1996).

80. Skoog, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Análise instrumental*. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 836 p, (2002).
71. Lumb, M.D. *Luminescence Spectroscopy*. New York: Academic Press. 375p, (1978).
82. Senesi, N. *Analytica Chimica Acta*. 232: 77-106, (1990).
83. Stewart, A. J.; Wetzel, R.G. *Limnology and Oceanography*, 26:590–597, (1981).
84. Zsolnay, A.; **et al.** *Chemosphere*. 38:45-50, (1999).
85. Kalbitz, K.; Geyer, W.; Geyer, S. *Biogeochemistry*. 47:219-238, (1999).
86. Milori, D. M. B. P.; **et al.** *Soil Science*. 167: 739-749, (2002).
87. Chen, J.; **et al.** *Chemosphere*. 50: 639-647, (2003).
88. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd edition, Springer, 63–67, (2006).
89. Coble, P. G. *Marine Chemistry*. 51: 325– 346, (1996).
90. Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo, Editora: Artliber, (2002).
91. Albuquerque, G. A. *Obtenção E Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (Brassica Napus)*. Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, (2006).
92. Zagonel, G. F.; Peralta-Zamora, P.; Ramos, L. P.; *Talanta*. 63:1021, (2004).
93. Sikorska,.; E. **et al.**; *Food Chemistry* 89:217–225, (2005).
94. Sikorska.; E. **et al.**; *Journal of Fluorescence*. 14:1053-0509, (2004).
95. Akers, W.; Haidekker, M. A. *Trans ASME*. 126:340–345, (2004).
96. Kung, C. E.; Reed, J. K.; *Biochemistry*. 25:6114–6121, (1989).
97. Iwaki, T.; Torigoe, C.; Noji, M.; Nakanishi, M.; *Biochemistry*. 32:7589–7592, (1993).
98. Rinaldi, R.; **et al.**; *Química Nova*. 30: 1374-1380, (2007).
99. Arzamendi, G.; Arguiñarena, E.; Campo, I.; Gandía, L.M. *Chemical Engineering Journal*. 122: 31–40, (2006).
100. Silva, A. L. *III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: Caracterização*. Brasília, 9 a 11 de novembro de 2009. Brasília,DF: MCT/MBC, (2009).
101. Williard, D. E.; Kaduce, T. L.; Harmon, S. D.; Spector, A. A. J. *Lipid Res*. 39: 978–986, (1998).
102. Clark, S. J.; Wagner, L.; Schrock, M. D.; Piennaar, P. G. J. *Am. Oil Chem. Soc.* 61:1632 (1984).
103. *Pedido Mundial de Propriedade Intelectual. Método para Monitorar Qualidade em Processos de Obtenção de Combustíveis e Dispositivo Sensor para sua Operação*. Universidade Federal da Bahia. Brasil, Pub No WO2010/081212A1. Pub date 19/01/2009.
104. Frankel, E. N.; *Trends Food Sci. & Technol.* 4:220, (1993).
105. Berset, C.; Cuvelier, M.-E.; *Sciences des Aliments*. 16:219, (1996).
106. Dantas, M. B. ; *III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: Armazenamento*. Brasília, 9 a 11 de novembro de 2009. Brasília,DF: MCT/MBC, (2009).

ANEXO

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. “*Monitoramento da Degradação Térmica do Biodiesel Através da Espectroscopia de Fluorescência*”. 6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Montes Claros (2009), p. 1-7.
2. “*Desenvolvimento de um Método Alternativo para Quantificar o Teor de Biodiesel na Mistura Diesel/Biodiesel*”. 6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Montes Claros (2009), p. 1-7.
3. “*Espectroscopia Óptica Aplicada no Estudo da Degradação Termo-Oxidativa do Biodiesel*”. 3º Encontro de Extensão e Iniciação Científica e 2º Encontro de Pós-graduação da UFGD, Dourados (2009).

Resumos publicados em anais de congressos

1. “*A Espectroscopia De Fluorescência Como Ferramenta No Estudo Da Estabilidade Fotoquímica De Aminopolicarboxilatos, Apcs, Utilizados Para Controle De Larvas Do Aedes Aegypti*”. 50º Congresso Brasileiro de Química, Cuiabá (2010).
2. “*Analysis of the transesterification of oil to biodiesel using fluorescence spectroscopy*”. 19th International Laser Physics Workshop, Foz do Iguaçu (2010).
3. “*Fluorescence spectroscopy applied the study of thermal stability of Biodiesel*”. 19th International Laser Physics Workshop, Foz do Iguaçu (2010).
4. “*Luminescence as a probe of the effects caused by storage time and conditions on the stability of biodiesel.*” 19th International Laser Physics Workshop, Foz do Iguaçu (2010).

5. "Optical investigation of aminopolycarboxylate chelates and Cu^{2+} and Fe^{3+} complexes used in the control of *Aedes Aegypti* (larvae)." 19th International Laser Physics Workshop, Foz do Iguaçu (2010).
6. "Fluorescence as an Analytical tool for Characterization of Biodiesel." XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia (2010).
7. "Evaluation of Storage Stability of Biodiesel by Fluorescence Spectroscopy". XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia (2010).
8. "Fluorescence spectroscopy applied to the study of thermal stability of biodiesel." XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia (2010).
9. "Caracterização Óptica das Misturas Diesel/Biodiesel, Diesel/Óleo e Biodiesel/Óleo: Aplicação da Espectroscopia de Fluorescência e UVVIS". III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília (2009).
10. "Avaliação do Efeito do Tempo de Transesterificação na Obtenção do Biodiesel de Soja Através da Fluorescência". III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília (2009).
11. "Fluorescência como Indicador Óleo/Biodiesel." III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília (2009).

Apresentação de Trabalho

1. "Optical investigation of aminopolycarboxylate chelates and Cu^{2+} and Fe^{3+} complexes used in the control of *Aedes Aegypti* (larvae)." 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
2. "Fluorescence spectroscopy applied the study of thermal stability of biodiesel." 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

3. "Analysis of the transesterification of oil to biodiesel using fluorescence spectroscopy". 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
4. "Luminescence as a probe of the effects caused by storage time and conditions on the stability of Biodiesel". 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
5. "Monitoramento da Degradação Térmica do Biodiesel Através da Espectroscopia de Fluorescência." 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
6. "Fluorescência como Indicador Óleo/Biodiesel." 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
7. "Avaliação do Efeito do Tempo de Transesterificação na Obtenção do Biodiesel de Soja Através da Fluorescência". 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
8. Espectroscopia Óptica Aplicada no Estudo da Degradação Termo-oxidativa do Biodiesel. 2009. (Apresentação de Trabalho/Outra).

Artigos em Fase de Redação

1. Tiago A. Chimenez, A. R. L. Oliveira, S. L. Oliveira, "*Fluorescence as an analytical tool for characterization of the conversion of oil into biodiesel*".
2. Tiago A. Chimenez, A. R. L. Oliveira, S. L. Oliveira, "*Luminescence as a probe of the effects caused by storage conditions and temperature on the stability of biodiesel*".
3. Tiago A. Chimenez, A. R. L. Oliveira, S. L. Oliveira, "*Analysis of the transesterification of vegetable oils during biodiesel production using fluorescence spectroscopy*".

