

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**

Marisa Daniele Scherer

**Caracterização óptica do diesel, biodiesel, óleo e suas
misturas: Desenvolvimento de uma metodologia
alternativa para a quantificação do teor de biodiesel na
mistura diesel/biodiesel.**

Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental

**Dourados/MS
Fevereiro/2011**

Marisa Daniele Scherer

Caracterização óptica do diesel, biodiesel, óleo e suas misturas: Desenvolvimento de uma metodologia alternativa para a quantificação do teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires
Co-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 Ciência Ambiental.

Dourados/MS
Fevereiro/2011

Dedicatória...

Pela eterna dedicação e apoio, dedico este trabalho a Deus, ao meu pai que mesmo ausente sei que onde estiver está me protegendo e me iluminando, e a minha mãe que nesses últimos tempos foi meu pai e minha mãe e sempre me apoiou,

Almiro Arnaldo Scherer

e

Silvia Koch Scherer.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me dado ao longo de toda jornada acadêmica saúde, coragem, força, ânimo, perseverança e, acima de tudo, a sabedoria necessária para chegar até aqui.

Aos meus amados pais, Almiro Arnaldo Scherer e Silvia Koch Scherer, pelo exemplo de dedicação e amor a família, os quais sempre me incentivaram a estudar e a nunca desistir dos meus sonhos. Finalmente, agradeço a eles por ter me dado à oportunidade de sempre continuar estudando, oportunidade esta, que agora se reflete na conclusão da pós-graduação.

Pela confiança em mim, pelo respeito para comigo, pelos conhecimentos que comigo compartilhou, pela amizade, pelo companheirismo, e principalmente, pela orientação desde meus anos de graduação até agora agradeço ao Prof. Dr. Anderson Lima Rodrigues Caires.

Ao prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira.

Ao Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade e ao Prof. Dr. Sandro Márcio Lima, pelo empréstimo do equipamento de espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio - FTIR para realizações das medidas.

Agradeço a Prof. Dra. Maria Inês Basso Bernarde do Grupo Crescimento e desenvolvimento de Materiais da USP pela ajuda na realização das medidas de viscosidade.

Ao Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero e ao Prof. Dr. José Ezequiel de Souza.

Aos companheiros do Grupo de Óptica Aplicada (GOA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), em especial ao Tiago Andrade Chimenez e ao William Falco, amigos e companheiros de grupo, e aos amigos do mestrado e parceiros de encontros, Carol, Keurisson e Virgílio.

Aos técnicos de laboratório da FACET que sempre me ajudaram no que precisei, William, Priscilla, Ana Cristina, Klerrison, Wesley e Marcos.

A minha irmã, Cristiane Silvana Scherer, e ao meu cunhado, Jackson Miliorini de Freitas, pela amizade e companheirismo. Agradeço aos meus amigos, os quais nunca me deixaram na mão, irmãos que Deus me deixou escolher e preservar. Aos meus familiares, por ter sempre me cativado a estudar.

Agradeço as agências de fomento desta pesquisa – CNPq e Fundect – pelo apoio financeiro, sem o qual ficaria difícil realizar este trabalho.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que de uma forma direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui. Obrigada!

Lista de figuras

Figura 1: Distribuição das matérias-primas oleaginosas para produção de biodiesel no território brasileiro.....	6
Figura 2: Esquema da transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos).....	8
Figura 3: Algumas vibrações típicas das moléculas	14
Figura 4: Transições eletrônicas possíveis durante a excitação de uma molécula.....	16
Figura 5: Configuração energética de uma molécula orgânica e suas transições eletrônicas.....	18
Figura 6: Fluxograma referente à produção do biodiesel metílico de soja.....	22
Figura 7: Esquema do preparo das misturas estudadas neste trabalho.....	23
Figura 8: Estufa de secagem esterilização com circulação de ar da marca SOLAB, do LABPAM, utilizada no processo de degradação térmica das amostras em diferentes temperaturas.....	24
Figura 9: Espectrofotômetro de absorção molecular modelo CARY-50 Varian.....	25
Figura 10: Espectrofluorímetro Cary Eclipse – Varian.....	26
Figura 11: Espectrofluorímetro portátil - USB 2000-FL - Ocean Optics.....	27
Figura 12: Espectros de absorção do óleo de soja, do biodiesel e do diesel na faixa do infravermelho médio.....	29
Figura 13: Espectro de absorção UV-vis de 240 a 400 nm do óleo de soja, do biodiesel e do diesel diluído em diclorometano.....	30
Figura 14: Espectros de fluorescência do óleo de soja, do biodiesel e do diesel sob excitação em 260 nm e emissão de 280 a 800 nm.....	32
Figura 15: Espectros de absorção da MBO na faixa do infravermelho médio. A inserção mostra a dependência do pico de absorção de vibrações de C=O em torno de 1746 cm ⁻¹ da mistura MBO de 0 a 10%.....	34
Figura 16: Intensidade de absorção na região de 1746 cm ⁻¹ em função do teor de biodiesel na MBO.....	35
Figura 17: Espectros de absorção da MDO na faixa do infravermelho médio. A inserção mostra a dependência do pico de absorção de vibrações de C=O em torno de 1746 cm ⁻¹ da mistura MDO de 0 a 10%.....	36

Figura 18: Intensidade de absorção na região de 1746 cm^{-1} em função do teor de biodiesel na MDO.....	37
Figura 19: Espectros de absorção da MDB na faixa do infravermelho médio. A inserção mostra a dependência do pico de absorção de vibrações de C=O em torno de 1746 cm^{-1} da mistura MDB de 0 a 10%.....	38
Figura 20: Intensidade de absorção na região do éster em função do teor de biodiesel na MDB.....	39
Figura 21: Espectro de absorbância na região do UV-Vis da MBO diluído em diclorometano.....	40
Figura 22: Absorção em 260 nm em função do teor de óleo de soja na MBO.....	41
Figura 23: Espectro de absorbância na região do UV-Vis da MDO diluído em diclorometano.....	42
Figura 24: Absorção em 260 nm em função do teor de óleo de soja no MDO.....	43
Figura 25: Intensidade de absorção de 240 a 400 nm em função do teor de biodiesel na MDB.....	44
Figura 26: Intensidade de absorção em 260 nm em função do teor de biodiesel no MDB.....	45
Figura 27: Espectros de fluorescência obtidos com excitação em 260 nm da MBO de 0 a 10%.....	46
Figura 28: Área de fluorescência (δ) em função da concentração de biodiesel na MBO.....	47
Figura 29: Espectros de fluorescência da MDO sob excitação em 260 nm.....	48
Figura 30: Área de fluorescência (δ) em função da concentração de óleo de soja no diesel.....	49
Figura 31: Espectros de fluorescência obtidos com excitação em 260 nm da MDB de 0 a 10%.....	50
Figura 32: Área de fluorescência (δ) em função da concentração de biodiesel na MDB.....	51
Figura 33: Intensidade de fluorescência medida pelo sistema portátil da MBO com excitação em 405 nm.....	53

Figura 34: Teor de óleo de soja na MBO com excitação em 405 nm. Onde δ indica a variação do percentual de óleo de soja na mistura MBO. A área abaixo da curva foi calculada na região de fluorescência entre 415 e 800 nm.....	54
Figura 35: Intensidade de fluorescência medida pelo sistema portátil da MDO com excitação em 405 nm.....	55
Figura 36: Teor de biodiesel no MDO com excitação em 405 nm. Onde δ indica a variação do percentual de óleo de soja. A área abaixo da curva foi calculada na região de fluorescência entre 415 e 800 nm.....	56
Figura 37: Intensidade de fluorescência usando espectrofluorímetro portátil com excitação na região de 405 nm na MDB de 0 a 10%.....	57
Figura 38: Teor de biodiesel no MDB com excitação em 405 nm. Onde δ indica a variação do percentual de biodiesel. A área abaixo da curva foi calculada na região de fluorescência entre 415 e 800 nm.....	58
Figura 39: Espectros de fluorescência de 280 a 800 nm., com teor de 5% teor de biodiesel na mistura MDB, 5% de óleo de soja na MDO e 5% de óleo de soja na MBO, quando submetidas a termo degradação.....	59
Figura 40: Área de fluorescência de 0 a 10% das misturas MDB, MDO e MBO, onde o δ indica a variação da área de fluorescência das misturas quando submetidas a 70°C...	61
Figura 41: Espectros das misturas MDB, MDO e MBO, β versus temperaturas de degradação.....	62
Figura 42: Espectros de absorção de 240 a 400 nm, com teor de 5% teor de biodiesel na mistura MDB, 5% de óleo de soja na MDO e 5% de óleo de soja na MBO, quando submetidas a termo degradação.....	63
Figura 43: Área de absorção em 260 nm das misturas MDB, MDO e MBO de 0 a 10% quando submetidas a todas as temperaturas.....	64

Resumo

Atualmente, misturas contendo diesel e biodiesel estão sendo cada vez mais usadas em todo mundo devido suas vantagens ambientais, econômicas e sociais. Vários países utilizam misturas de diesel/biodiesel em diferentes proporções. Diante disso, para garantir o cumprimento da legislação é necessário desenvolver e/ou aprimorar metodologias para quantificar o teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. A técnica óptica baseada na absorção de luz na região do infravermelho médio tem obtido êxito na quantificação do biodiesel. No entanto, essa metodologia apresenta alguns desafios que devem ser superados. Portanto, este trabalho teve como objetivo principal propor um método alternativo, baseado na espectroscopia de fluorescência, para determinar o teor de biodiesel no diesel. Objetivando conhecer melhor as amostras, também foi realizada a caracterização óptica do óleo de soja, do diesel e do biodiesel e de suas respectivas misturas, e foi estudado o comportamento das mesmas quando submetidas à termo degradação. A espectroscopia de fluorescência destaca-se por ter a potencialidade de permitir a realização de medidas *in loco*, uma vez que sistemas portáteis já estão disponíveis no mercado. Este estudo mostra que a espectroscopia de fluorescência pode ser aplicada no processo de quantificação do percentual de biodiesel e óleo de soja nas misturas diesel/biodiesel (MDB), mistura diesel/óleo de soja (MDO) e mistura biodiesel/óleo de soja (MBO). Além disso, os resultados mostraram que este método possui uma maior sensibilidade que o método padrão.

Palavras-chave: Espectroscopia, fluorescência, diesel, biodiesel, óleo, mistura, quantificação.

Abstract

Nowadays, blends of biodiesel and diesel are increasingly being used in the world due to its environmental, economical, and social benefits. Several countries are using diesel/biodiesel blends (DBB) in different ratios. Therefore, to ensure the correct DBB ratio it is necessary to develop and/or improve methods to quantify biodiesel content in the DBB. Optical techniques based on the absorption of light in the mid-infrared have been used successfully in the quantification this biodiesel content. However, this technique has some challenges that must be overcome. So, this work aimed to propose an alternative method, based on fluorescence spectroscopy for the determination of the biodiesel content in the DBB. It was also performed the optical characterization of soybean oil, diesel and biodiesel and their mixtures; it also studied the behavior of them when they are submitted to thermal degradation. This proposed technique also has the potentiality to perform the measurements *in situ*, since portable systems are already available the market. The present study established the applicability of the fluorescence method in the quantification of biodiesel content in the DBB, soybean oil content in the diesel/soybean blend (DOB) and soybean oil content in the biodiesel/soybean oil blend (BOB). Besides, the results demonstrated that this method has more sensibility than the adopted standard optical methods.

Keywords: Spectroscopy, fluorescence, diesel, biodiesel, oil, mixtures, quantification.

Sumário

Dedicatória.....	ii
Agradecimentos	iii
Lista de figuras.....	iv
Resumo	vii
Abstract.....	viii
Sumário.....	ix
Capítulo 1.....	1
Introdução	1
Capítulo 2.....	3
Revisão de Literatura	3
2.1. Histórico sobre o uso de óleos e gorduras como combustível no Brasil.	3
2.2. Matérias-primas para produção de biodiesel	5
2.3. O processo de produção de Biodiesel.....	7
2.4. Vantagens do Biodiesel.....	9
2.5. Estudo da degradação térmica dos óleos	10
2.6. Técnicas de Caracterização óptica	13
2.6.1. Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier FTIR.....	13
2.6.2. Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....	15
2.6.3. Espectroscopia de Fluorescência	17
Capítulo 3.....	20
3.1. Objetivos geral.....	20
3.2. Objetivos específicos.....	20
Capítulo 4	21
Materiais e métodos.....	21
4.1. Produção do Biodiesel	21
4.2. Preparo das misturas	22
4.3. Degradação térmica	23
4.4. Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	24
4.5. Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	25
4.6. Espectroscopia de Fluorescência – Sistema de bancada.....	26
4.7. Espectroscopia de Fluorescência - Sistema portátil.....	27
Capítulo 5.....	28
5. Resultados e Discussões.....	28
5.1. Caracterização óptica do óleo de soja, do biodiesel e do diesel.....	28
5.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier.....	28
5.1.2 . Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível.....	29
5.1.3. Espectroscopia de fluorescência.....	31
5.2. Caracterização óptica das misturas.....	32
5.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier.....	33
5.2.1.a. Mistura Biodiesel-Óleo de Soja (MBO).....	33
5.2.1.b. Mistura Diesel-Óleo de Soja (MDO).....	35
5.2.1.c. Mistura Diesel-Biodiesel (MDB).....	37
5.2.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível.....	39
5.2.2.a. Mistura Biodiesel-Óleo de Soja (MBO).....	39

5.2.2.b. Mistura Diesel-Óleo de Soja (MDO).....	41
5.2.2.c. Mistura Diesel-Biodiesel (MDB).....	43
5.2.3. Espectroscopia de fluorescência - sistema de bancada.....	45
5.2.3.a. Mistura Biodiesel-Óleo de Soja (MBO).....	45
5.2.3.b. Mistura Diesel-Óleo de Soja (MDO).....	47
5.2.3.c. Mistura Diesel-Biodiesel (MDB).....	49
5.2.4. Espectroscopia de fluorescência - sistema de portátil.....	52
5.2.4.a. Mistura Biodiesel-Óleo de Soja (MBO).....	52
5.2.4.b. Mistura Diesel-Óleo de Soja (MDO).....	54
5.2.4.c. Mistura Diesel-Biodiesel (MDB).....	56
5.3. Estudos da degradação térmica das misturas.....	58
5.3.1. Espectroscopia de fluorescência.....	58
5.3.2. Absorção na região do UV-Vis.....	63
Capítulo 6.....	66
Considerações Finais.....	66
Capítulo 7.....	68
Referências Bibliográficas.....	68
Apêndice A.....	78

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais [1], o qual pode substituir total ou parcialmente o diesel derivado do petróleo [2]. As misturas de biodiesel e diesel estão sendo usadas em todo mundo em diferentes proporções, vários países como o Brasil, o Japão, os Estados Unidos e alguns países europeus, adotaram misturas de biodiesel devido às vantagens ambientais, econômicas e sociais. No Brasil atualmente tem regulamentado o uso obrigatório de 5% de biodiesel na mistura diesel/biodiesel (MDB) [3].

Para que seja garantido o cumprimento das normas estabelecidas é necessário desenvolver e/ou aprimorar métodos que realizem a quantificação do biodiesel na MDB. Diante disso, espera-se que a determinação do teor de biodiesel provenha de uma técnica que contemple os seguintes aspectos: baixo custo no processamento das análises, de fácil manejo e que forneça uma resposta rápida e precisa.

A técnica óptica baseada na absorção de luz na região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR) tem obtido êxito na quantificação do biodiesel e vem sendo largamente explorada pela comunidade científica [4,5]. Fundamentada no sucesso dessa técnica, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) publicou em 17 de Março de 2008 a norma ABNT NBR 15568 que estabelece as condições para determinação do teor de biodiesel – metílico e/ou etílico – na faixa de 0,5% (v/v) a 30,0% (v/v), em óleo diesel através do FTIR. A quantificação do biodiesel na mistura por FTIR é baseada nas vibrações associadas às ligações C=O, localizadas em torno de 1746 cm^{-1} , exclusivas devido às moléculas do biodiesel.

Apesar dos bons resultados obtidos pela espectroscopia de absorção no infravermelho médio, alguns desafios ainda devem ser superados, tais como a possibilidade da obtenção de resultados falseados devido à presença de contaminantes que contenham a ligação C=O e a dificuldade de aplicar esta metodologia em avaliações *in loco* dos combustíveis. Assim, uma variedade de outras técnicas analíticas têm sido desenvolvidas para quantificar o teor de biodiesel na MDB [6]. Vários métodos já foram relatados tais como: análise de radio carbono [7], o número de éster [8], o número de

saponificação [9], espectroscopia de infravermelho próximo [6,10,11], espectroscopia de absorção ultravioleta [10], cromatografia gasosa e líquida [12-14] e espectroscopia de ressonância magnética nuclear [6].

Apesar da existência dessas várias metodologias citadas, ainda se apresenta como desafio o desenvolvimento de uma metodologia que combine baixo custo, análises rápidas e precisas associada com a portabilidade. A portabilidade do método é desejada para permitir a sua aplicação diretamente nos postos de combustíveis, reduzindo o tempo e custos das análises.

Neste cenário, um método baseado na espectroscopia de fluorescência pode-se apresentar como uma alternativa promissora, uma vez que pode cumprir todos os requisitos previamente mencionados. A espectroscopia de fluorescência tem sido utilizada na caracterização de diferentes materiais e permite medições *in loco*, utilizando sistemas portáteis que já estão disponíveis no mercado [15].

No presente trabalho realizou-se a caracterização óptica do biodiesel, do diesel e de suas misturas, através da espectroscopia de fluorescência (EF), espectroscopia de absorção UV-Vis (UV-Vis) e espectroscopia de absorção no infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados foram usados para demonstrar a potencialidade da EF em quantificar o teor de biodiesel na MDB.

No Capítulo 2 desta dissertação irá mostrar a revisão de literatura usada como base para este trabalho. O capítulo 3 trará os objetivos desta dissertação, seguido do capítulo 4 que está abordando a forma que os experimentos foram conduzidos. Já no capítulo 5 trata-se dos resultados e as discussões e, por fim, as considerações finais estão abordadas no capítulo 6.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Histórico sobre o uso de óleos e gorduras como combustível no Brasil.

Em vista do crescimento na demanda energética mundial e de uma possível escassez de petróleo e seus derivados, novas fontes de energia estão sendo estudadas afim de evitar uma crise mundial. Ainda, o petróleo e seus derivados periodicamente passaram por quedas de produção e fornecimento, o que estimulou a busca por fontes alternativas de combustíveis [16-18]. Na busca por um combustível alternativo, competitivo economicamente, ambientalmente aceitável e de fácil disponibilidade, pesquisadores desenvolveram o biodiesel a partir de óleos vegetais e gordura animal [19,20]. Entretanto, o uso de óleos vegetais como combustível em motores de combustão interna remonta por volta de 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim como combustível em seus motores [20].

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por triacilglicerídeos (três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol) e por constituintes em menores proporções, como os ácidos graxos livres, os mono e diglicerídeos, além de uma pequena quantidade de outros constituintes não glicerídicos, tais como tocoferóis, carotenóides, esteróis, etc [21].

Durante a década de 40, surgiram no Brasil às primeiras tentativas de uso de óleos e gorduras como fonte de energia. Diversos são os registros de estudos acerca do uso de óleos vegetais puros em motores [22], ou de hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico de triglicerídeos [23]. Durante a 2ª Guerra Mundial, a exportação de óleo de algodão foi proibida para que houvesse queda no preço, de forma a favorecer seu uso como combustível em trens [24], o que caracterizou, provavelmente, o primeiro programa governamental de incentivo ao uso de biocombustíveis.

As crises posteriores do petróleo nas décadas de 70 e 90, bem como a crescente preocupação com as questões ambientais, renovaram o entusiasmo pela busca de fontes de combustíveis alternativos [17]. Nesses períodos de crise, foi criado o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, onde se esperava estabelecer a mistura de 30% de óleos

vegetais ou seus derivados ao diesel e, em longo prazo, uma substituição total do mesmo. Porém, após a queda nos preços do petróleo no mercado internacional, esse programa foi abandonado em 1986.

No final do Século XX, o governo federal retomou a discussão acerca do uso do óleo vegetal como combustível alternativo, e diversos estudos foram realizados por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa, onde a etanólise de óleos vegetais foi escolhida como a rota principal para iniciar um programa de substituição ao uso de diesel de petróleo, o Programa de Biodiesel (PROBIODIESEL). Inicialmente sugeriu-se uma substituição do diesel consumido no Brasil por B5 (uma mistura de 5 % biodiesel e 95 % diesel) até 2005, e num período de 15 anos a substituição chegará até o percentual B20 (uma mistura de 20 % biodiesel e 80 % diesel) teor permitido sem modificações no motor [25].

Atualmente, devido às crescentes preocupações ambientais e as pressões do mercado mundial de petróleo, a busca de uma alternativa energética retoma a agenda brasileira fortemente. Assim sendo, no dia 6 de dezembro de 2004 lançou-se um marco regulatório que estabeleceu as condições legais para a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel [26]. Esse programa visa a implantação do biodiesel no Brasil de modo sustentável, isto é, apoiando-se nos pilares ambiental, econômico e social, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda [27].

O uso de biocombustíveis não é somente uma alternativa economicamente vantajosa onde seu desenvolvimento irá reduzir a dependência energética brasileira, mas também envolve aspectos sociais e ambientais: (i) o biodiesel é biodegradável; (ii) é produzido a partir de matérias primas renováveis; (iii) não contém enxofre; (iv) diminui a emissão de materiais particulados; (v) as emissões de CO₂ são quase completamente absorvidas durante o cultivo da fonte oleaginosa; (vi) o biodiesel não contém os carcinogênicos (vii) não é considerado um material perigoso; (viii) aumenta a vida útil do motor graças à sua capacidade superior de lubrificação quando usado até 20% [16-18,28].

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biocombustível como sendo: *“Combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia,*

que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” [2]. Já para o Biodiesel, a definição na mesma lei foi: “Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. O uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, com potencial promissor nos setores sociais, ambientais e tecnológicos [29].

2.2. Matérias-primas para produção de biodiesel

No mundo e no Brasil as alternativas renováveis estão sendo cada vez mais estudadas, e o biodiesel, entre outros biocombustíveis, tem sido anunciado como uma alternativa para a redução de gases do efeito estufa [30]. Podem ser transformados em biodiesel os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, caroço de algodão, grão de girassol, baga de mamona, semente de colza, entre muitos outros vegetais na forma de sementes ou polpas.

A viabilidade de utilização de cada tipo de oleaginosa vai depender de sua competitividade técnica, econômica, sócio-ambiental e principalmente viabilidade agrônômica. A viabilidade agrônômica envolve o teor de óleo dos vegetais, a produtividade por unidade de área, o ciclo da planta e a sua adaptação territorial, atendendo as diferentes condições de clima e solo [31].

Desse modo, a escolha da matéria-prima é de grande importância no processo de produção, uma vez que se leva em conta a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o seu desempenho como combustível [32]. Na União Européia, por exemplo, emprega-se, para a produção de biodiesel, os óleos de colza e girassol, e nos Estados Unidos o óleo de soja e as gorduras animais [33].

O Brasil, devido a sua diversidade climática e de ecossistemas, permite uma gama de possibilidades de oleaginosas para produção de biodiesel. Teixeira em 2005 apresentou as principais oleaginosas cultiváveis no Brasil que poderiam ser utilizadas para a fabricação de biodiesel: Soja (*Glycine max*), Algodão (*Gossypium spp. L.*), Girassol (*Helianthus annuus*), Mamona (*Ricinus communis*), Dendê (*Elaeis guineensis*), Nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e Pinhão-manso (*Jatropha curcas*) [34].

No Brasil, a produção de biodiesel tem sido ajustada de acordo com a

possibilidade de oleaginosas em cada região. Desse modo, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e outros institutos de pesquisas têm realizado vários estudos procurando determinar as melhores opções de oleaginosas para cada região. A figura abaixo mostra a variedade de matérias-primas e como essas culturas estão distribuídas pelo mapa geográfico brasileiro.

Atlas do Biodiesel - Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais
Biodiesel Atlas - Brazil's potential for production and consumption of vegetable fuel

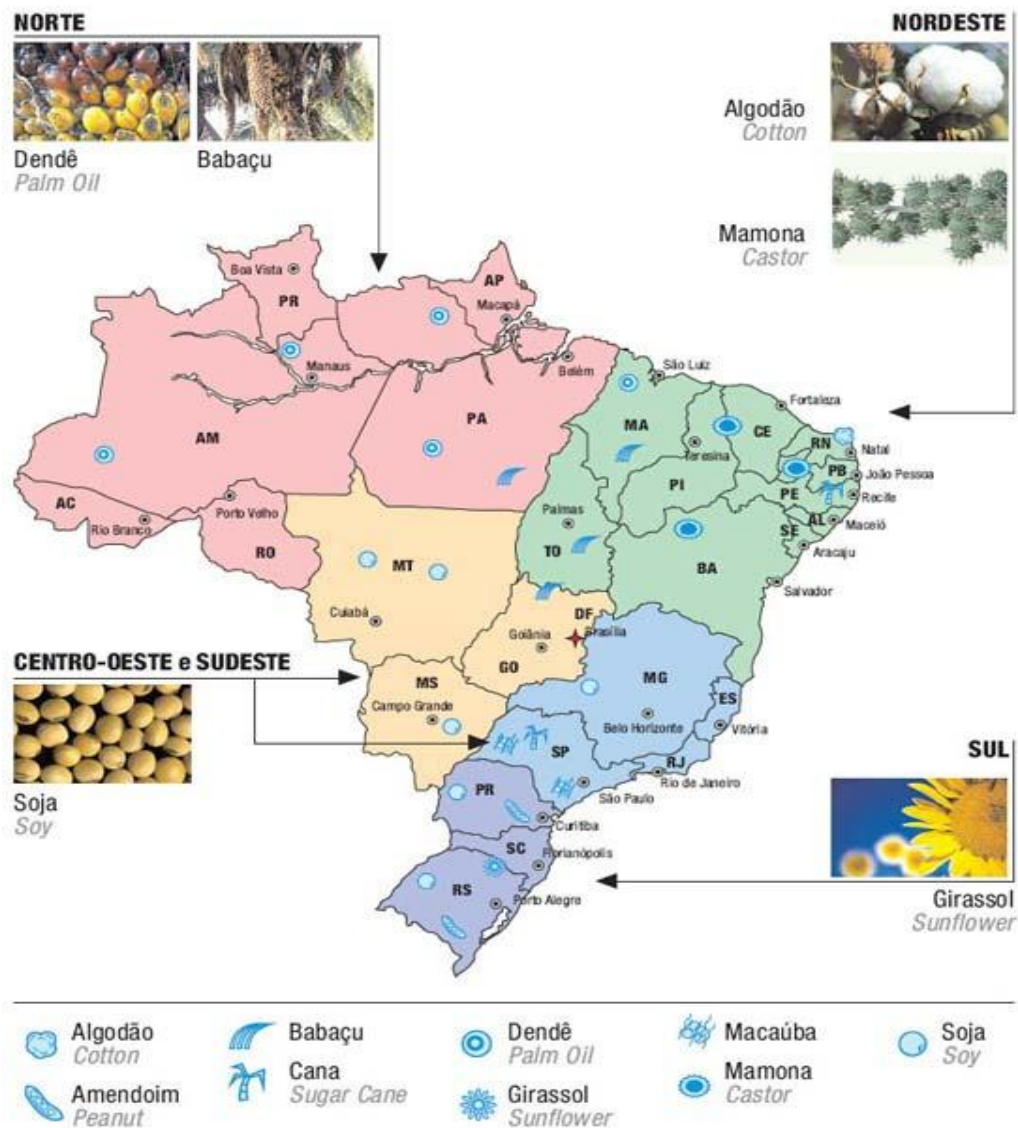


Figura 1: Distribuição das matérias-primas oleaginosas para produção de biodiesel no território brasileiro. Fonte: Revista Biodieselbr, 2009 [35].

2.3. O processo de produção de biodiesel

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis alternativos foi alvo de diversos estudos nas últimas décadas [20,36-40]. Foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente devido a sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, os quais implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta do biocombustível [36,37,41]. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como, microemulsão, craqueamento-pirólise e reação de transesterificação com etanol ou metanol [36].

Pirólise é a conversão química causada pela adição de energia térmica, na presença de nitrogênio [42]. Embora o produto da pirólise seja similar ao diesel proveniente do petróleo, a remoção do oxigênio durante o processo térmico elimina qualquer benefício ambiental do produto [20].

As microemulsões são formadas por três tipos de componentes: óleo, álcool e um composto anfifílico. Os compostos anfifílicos são selecionados principalmente por sua capacidade de emulsificar as misturas de óleo/álcool, mas sua estrutura também contribui nas propriedades finais do combustível formulado. A formulação de um combustível híbrido, tal como as microemulsões, são geralmente mais baratas de se preparar do que o biodiesel, uma vez que se usa a simples tecnologia de misturar os componentes em temperatura ambiente. Todavia, apesar das microemulsões apresentarem boas características, no que diz respeito aos padrões de atomização, verificou-se que, em longo prazo, provocam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes [34].

A transesterificação é a mais comum e considerada a melhor rota para a utilização dos óleos vegetais e gorduras como alternativa ao diesel fóssil, pois confere ao produto (biodiesel) características como viscosidade e índice de cetano muito próximas das do diesel. Os óleos vegetais, quando submetidos ao processo de transesterificação, sofrem quedas bruscas nos valores do ponto de névoa e viscosidade, podendo, assim, com o combustível obtido, ser queimado diretamente em motores diesel sem a necessidade de adaptação [43].

Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor

opção, visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel [36,37,44-47].

A transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoxila [48]. Quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação é denominado alcoólise. Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes. Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma [48], conforme ilustrado no esquema abaixo.

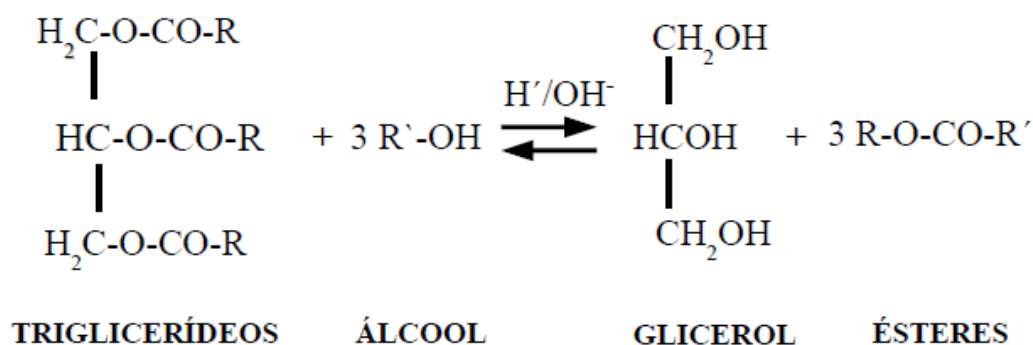


Figura 2: Esquema da transesterificação de triacilgliceróis (triglicerídeos), onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R', a cadeia carbônica do álcool reagente [49].

A transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico. Porém, Freedman e colaboradores demonstraram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor em água (4-6%) retarda a reação [50]. O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por simples decantação. E também observa-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos [51].

Os catalisadores mais usados na transesterificação incluem o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), carbonatos e alcóxidos [17]. O NaOH é o catalisador mais usado tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. Entretanto, vários estudos recentes mostram a possibilidade de se realizar à

alcoólise de triglicerídeos a partir do uso de catalisadores heterogêneos, como por exemplo, zeólitas básicas, óxidos e carbonatos de metais alcalino-terrosos e enzimas, em particular lipases [17,52-58].

2.4. Vantagens do biodiesel

Como combustível o biodiesel possui algumas características que representam vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, ausência de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de carbono; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis [58,59].

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo, sendo um mercado que cresce aceleradamente. Em primeiro lugar devido a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. E em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo [59-63].

Assim, países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia vêm investindo significativamente na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades [59,61,64]. Pode-se dizer também que o Brasil está com uma tecnologia bastante adequada, devido à disponibilidade de óleo de soja e de álcool etílico derivado da cana-de-açúcar. No entanto, a comercialização do biodiesel ainda apresenta alguns gargalos tecnológicos, surgindo como obstáculos para sua comercialização o preço da matéria-prima e os custos operacionais [65,66]. Por exemplo, um dos principais problemas técnicos está relacionado com a qualidade de ignição do biodiesel em relação ao diesel convencional, para isso, aminas e amidas terciárias de ácidos graxos são usados como aditivos para poderem essa deficiência, quando utilizados como aditivos [67].

2.5. Estudo da degradação térmica dos óleos

Os óleos vegetais apresentam-se como fonte para produção de biodiesel, que pode ser utilizado em motores de combustão. Sendo um recurso renovável de origem vegetal ou animal, sua implementação implica em vantagens nos aspectos ambientais, sociais e econômicos e pode ser considerado como um importante fator de viabilização do desenvolvimento sustentável. E é de suma importância manter a qualidade dos biocombustíveis para o sucesso de sua comercialização.

A estabilidade à oxidação dos óleos é um parâmetro importante para determinar por quanto tempo as características do produto final serão preservadas. Sob diferentes condições de armazenagem, como: altas temperaturas, umidade, presença de traços de metais e a natureza do tanque de armazenamento. As razões para auto-oxidação do biodiesel estão relacionadas à presença de ligações duplas nas cadeias dos ésteres. Essas reações de oxidação ocorrem em diferentes velocidades, dependendo do número e da posição dessas duplas ligações. Estudos comprovaram que altas temperaturas, presença de metais, luz e ar facilitam o processo de oxidação, sendo a estrutura do ácido graxo o fator mais influente sobre a propriedade oxidativa do biodiesel. Para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel, Tang e seus colaboradores, investigaram a influência de antioxidantes como o alfa-tocoferol, o butirato de hidroxianisole (BHA), o butirato de hidroxitolueno (BHT) e verificaram que a ação do antioxidante aumenta juntamente com a sua concentração, e que o local reservado para armazenagem do biodiesel é de crucial importância na manutenção das suas propriedades por um maior período de tempo [68].

Os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: os glicerídeos que são definidos como produtos da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos, e os não-glicerídeos onde em todos os óleos e gorduras, encontramos pequenas quantidades de componentes não-glicerídeos [69]. Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas [22]. Dentre os glicerídeos, os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados, quando saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Já os ácidos graxos

insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico; são mais reativos e mais suscetíveis a termoxidação [70]. Sabe-se que alimentos contendo óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido a auto-oxidação. Mas quando eles são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa [71,72]. Isto também pode ser observado durante as fases de refino dos óleos vegetais [73]. Segundo Hellín as modificações e alterações dos óleos e gorduras podem ser classificadas como [74]:

- a) auto-oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C;
- b) polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300°C, na ausência de oxigênio;
- c) oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização);
- d) modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas;
- e) modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;
- f) modificações químicas, que podem ser de três tipos [75]:
 - hidrólise dos triacilgliceróis: resulta na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos;
 - oxidação: ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas;
 - polimerização: extensa condensação de monômeros de ácidos graxos polinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

Nos últimos anos, aumentou o interesse sobre os efeitos fisiológicos dos óleos e gorduras aquecidos a elevadas temperaturas, principalmente na presença de ar [76]. O óleo pode ser exposto a três agentes que causam mudanças em sua estrutura: água, que leva a alterações hidrolíticas; oxigênio, que entra em contato com o óleo e a partir de sua superfície leva a alterações oxidativas e finalmente, a temperatura em que o processo ocorre, resultando em alterações térmicas, como isomerização e reações de cisão (aldeídos e cetonas), formando diversos produtos de degradação, como epóxidos e hidroperóxidos [69]. Portanto, as formas de deterioração de óleos vegetais são a hidrólise, a oxidação, e a polimerização [77].

Um dos principais fatores que determinam a estabilidade de uma substância é a sua estrutura molecular [78]. Nos óleos vegetais, as insaturações presentes na cadeia

carbônica são um alvo de ataque importante de agentes oxidantes como radicais livres, enzimas, metais que atuam como catalisadores de processos oxidativos e da foto-oxidação [64].

Dependendo das condições de aquecimento ocorre a formação de polímeros. Há duas classes de polímeros: os polímeros oxidativos e os polímeros térmicos, formados por degradação térmica, que indicam degradação dos óleos vegetais [79].

Dentre os fatores que influenciam as alterações que surgem nos óleos durante o aquecimento, alguns têm maior influência:

- a) o efeito da temperatura: em temperaturas superiores a 200°C há decomposição máxima dos óleos;
- 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 dos óleos;
- c) efeito da razão superfície/volume: quanto maior a superfície de contato do óleo com o ar, maior será a sua deterioração;
- d) efeito da adição de óleo fresco: ao se colocar óleo fresco sobre o óleo de fritura, acelera sua decomposição [74, 80].

Diversos métodos analíticos foram desenvolvidos para avaliar a qualidade dos óleos e gorduras. Os métodos volumétricos foram os primeiros métodos a serem utilizados, no controle de qualidade de óleos vegetais. Dentre estes métodos, a determinação da acidez revela o estado de conservação do óleo, assim como a decomposição dos triacilgliceróis é acelerada pelo aquecimento e luz.

Uma técnica bastante utilizada para a determinação da estabilidade térmica e oxidativa de óleos é a Análise Térmica, termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [81]. A análise térmica tem sido empregada para o estudo de óleos vegetais e frações de óleos, como exemplo, citam-se as gorduras, triacilgliceróis, óleos totais e misturas de óleos e gorduras.

As técnicas de análise térmica mais empregadas compreendem a análise termogravimétrica (TG ou TGA), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termo-mecânica (TMA), análise dilatométrica

(DIL), análise dínamo-mecânica (DMA) e análise do flash de luz ou laser (LFA). Mais recentemente, as técnicas instrumentais mais usadas para análises são: a análise térmica, a espectroscopia de ultravioleta, visível e infravermelho; a espectrometria de massa e ressonância magnética nuclear (RMN).

2.6. Técnicas de caracterização óptica

O princípio básico das técnicas espectroscópicas é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e, finalmente, as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo [82].

2.6.1. Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia Óptica na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (*Fourier Transform by Infrared Spectroscopy* - FTIR) consiste em uma técnica particularmente bastante sensível para a identificação de compostos orgânicos em uma ampla gama de aplicações, sejam eles sólidos, líquidos, pós ou géis [83,84], e também pode ser utilizada para quantificar componentes de uma mistura desconhecida. A técnica do FTIR se baseia no fato de que a maioria dos materiais absorvem luz na região do infravermelho do espectro eletromagnético de 4000 a 400 cm^{-1} , e essa absorção corresponde particularmente às ligações presentes nos materiais, envolvendo transições de energias associadas aos níveis vibracionais. Nessa região do espectro a energia dos fótons não é suficiente para excitar os elétrons, porém pode induzir movimentos vibracionais de átomos e grupos ligados por meio de ligações covalentes.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em: vibrações de deformação axial (estiramento) e vibrações de deformação angular (*bending*), como mostra a figura 3. Os estiramentos são oscilações axiais ao eixo de ligação entre os núcleos dos elementos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações, que podem ser classificadas de duas formas: deformação assimétrica (fora do plano que contem as ligações); ou deformação simétrica (ocorrem no plano que contém as ligações e um plano de referência) [66, 22].



Figura 3: Algumas vibrações típicas de moléculas. Os sinais + e - significam vibrações perpendiculares ao plano do papel [85].

As induções de transições entre os níveis vibracionais são resultados de variações de momento dipolar em moléculas, causado pela alteração na distribuição eletrônica ao redor das ligações (isso ocorre para a aplicação de campos elétricos com energias específicas). Havendo uma fase entre a oscilação do dipolo e a radiação incidente ocorre uma transferência de energia, o que resulta em uma transição conhecida como vibracional, na qual as forças das ligações e as massas dos elementos envolvidas são responsáveis pelas vibrações, sendo requerida, por exemplo, mais energia para estirar e/ou comprimir uma ligação que para deformá-la [86].

Nos espectros de infravermelho a intensidade das bandas é dada em termos de transmitância ou absorbância, em função do número de onda (cm^{-1}), que é o inverso do comprimento de onda. Já o número de bandas é uma função da quantidade de interações que levam a combinação de modos vibracionais. Assim, no caso de ligações simples as bandas de absorção ocorrem em frequências entre $1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, já que suas energias são semelhantes. Os casos de interações fortes ocorrem entre ligações vizinhas, onde as bandas de absorção são compostas por vários tipos de interações e dependem da estrutura geral da molécula [87].

A partir de um espectro de infravermelho a identificação de um composto orgânico se inicia com a determinação dos grupos funcionais mais prováveis, seguida da comparação detalhada do espectro do composto com fichas de correlação. Pequenas

diferenças na estrutura de uma molécula resultam em mudanças na distribuição das bandas de absorção, o que resulta nem sempre em uma interpretação exata dos espectros, dada a suas altas complexidades; por outro lado, essa complexidade conduz à individualização e conseqüentemente se torna extremamente útil para propósitos de caracterização de um determinado composto [87].

2.6.2. Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A técnica espectroscópica de absorção na região do UV-Vis envolve transições eletrônicas relacionadas à absorção de radiação eletromagnética. Está compreendida no intervalo de 200 a 800 nm (200-400 nm compreende a região do ultravioleta e de 400-800 nm a região do visível). Nesta região espectral, os fótons (a luz) possuem energia suficiente para promover transições eletrônicas, possibilitando a técnica ser utilizada para identificação e determinação de espécies inorgânicas e orgânicas [84]. Desta forma, a absorção na região do UV-Vis é usada também para determinar quantitativamente a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação. Em geral quando as moléculas absorvem radiação, esta acaba sendo dissipada na forma de calor e a molécula volta ao seu estado fundamental.

Na figura a seguir está representada a posição relativa dos níveis de energia e os prováveis tipos de transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas [88]. Sendo que as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ podem ocorrer com maiores frequências, pois necessitam de menor quantidade de energia para sua ocorrência [89].

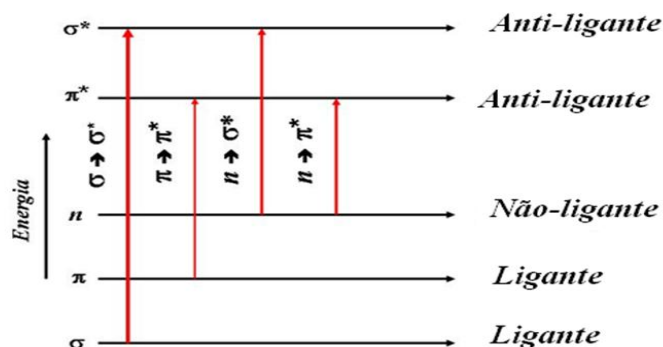


Figura 4: Possíveis transições eletrônicas durante a excitação de uma molécula.

Transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ apresentam uma menor probabilidade de ocorrência de acordo com as regras de seleção, e podem ocorrer em moléculas com ligações insaturadas com oxigênio ou enxofre, através da radiação na região do ultravioleta. Já as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ podem ocorrer cerca de 100 vezes mais que as do tipo $n \rightarrow \pi^*$, devido ao maior entrelaçamento dos orbitais. Esta transição se apresenta em compostos aromáticos, e em qualquer molécula com ligações π .

A lei de Lambert-Beer, diz que a fração de radiação absorvida pela amostra depende da radiação incidente, onde é estabelecido que a quantidade de radiação absorvida pela amostra é diretamente proporcional à quantidade de moléculas absorvedoras presentes na amostra em baixas concentrações.

Para ser observável uma determinada amostra precisa ter estruturas moleculares com ligações insaturadas, ligações π (duplas ou triplas). Quando essa amostra é observável e sofre algum tipo de radiação, a parcela de radiação absorvida em um determinado comprimento de onda deixará de ser observada pelo detector, indicando a frequência de absorção de radiação específica para esta amostra.

2.6.3. Espectroscopia de fluorescência

A espectroscopia de fluorescência tem sido bastante usada em métodos que definem um comprimento de onda de excitação e um de emissão, e partindo daí se utiliza para determinar uma série de grandezas, concentrações, acompanhar

modificações em materiais etc. Essa técnica pode ser aplicada em três modos diferentes de obtenção dos espectros: modo de emissão, de excitação e com varredura sincronizada [90- 94].

O espectro de emissão de uma amostra é obtido quando se mantém fixo o comprimento de onda de excitação e coleta a fluorescência em função do comprimento de onda. Já os espectros de excitação são obtidos quando se mede a intensidade de fluorescência, fixando o comprimento de onda de emissão e variando o comprimento de onda da luz de excitação. Quando se combina os dois modos, variando os comprimentos de onda tanto de emissão quanto excitação simultaneamente, mantendo uma diferença constante entre eles, obtém-se os espectros de varredura sincronizada. Nesta configuração é possível aumentar a resolução espectral e permitir a identificação de bandas adicionais.

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica bastante seletiva, pois os comprimentos de onda, tanto de excitação quanto de emissão, estão correlacionados com a estrutura molecular do material. Sendo assim, a intensidade de fluorescência tem sido relacionada com o tamanho molecular e o grau de policondensação de estruturas aromáticas [95]. Outra análise é a estrutural nos compostos aromáticos, os substituintes receptores dos elétrons, como hidroxilas e aminas, reduzem a intensidade, e os substituintes doadores, como grupos carboxílicos, a aumentam. Por outro lado, substituintes do tipo carbonila, hidroxila, álcoois e aminas tendem a deslocar a fluorescência para comprimentos de onda maiores [91]. Alguns fatores estruturais como a linearidade na condensação de anéis aromáticos derivam-se numa baixa intensidade de fluorescência com deslocamentos a comprimentos de onda longos [96].

As moléculas quando se encontram com seus elétrons no estado fundamental ocupam o mesmo orbital, sendo distribuídos com os elétrons emparelhados no orbital ($\uparrow\downarrow$). Com isso o spin total S será zero ($-1/2 + 1/2 = 0$) e a multiplicidade, dada por $2S+1$, será 1, sendo chamados de estados singleto. Já quando os spins se encontram em orbitais diferentes e são paralelos ($\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$), o spin total será +1 ou -1 com multiplicidade igual a 3 (estado tripleto).

Na figura 5, tem-se os processos de absorção de energia entre o estado fundamental S_0 e os estados singletos S_1 , S_2 , S_3 , etc. e os mecanismos de dissipação da mesma. O processo de volta dos elétrons ao nível de menor energia pode ocorrer de forma radioativa ou não. A absorção de energia possui um tempo de 10^{-15} segundos, resultando

na transição de um estado vibracional estável para um instável. Como consequência, depois de 10^{-12} segundos ocorre a dissipação de energia via não radiativa na qual a energia de excitação é transferida na forma de vibração, rotação e translação molecular.

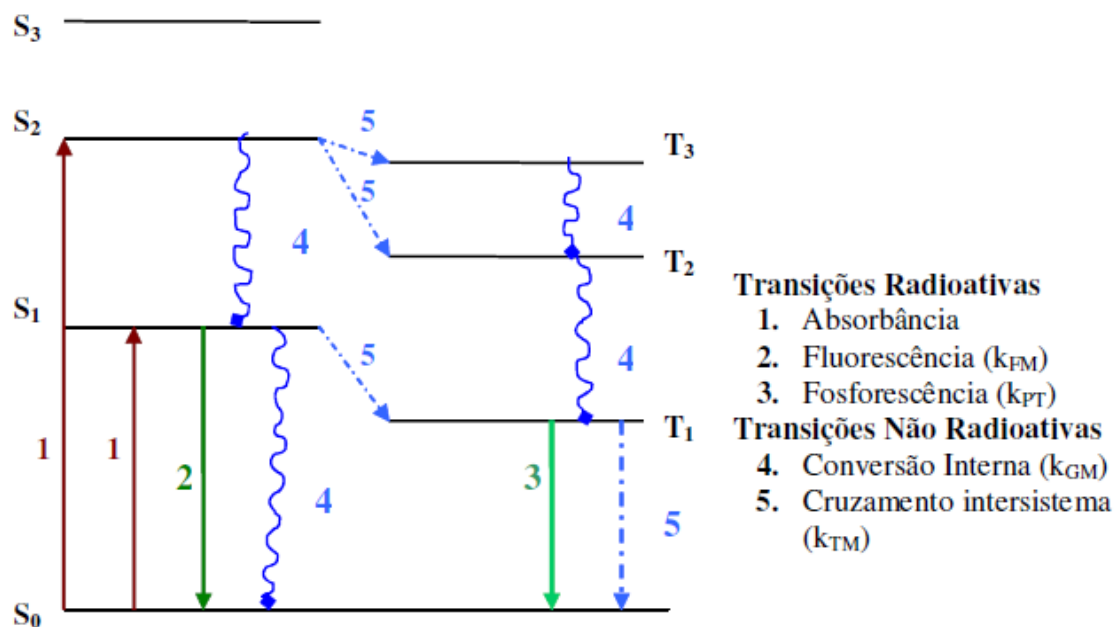


Figura 5: Configuração energética de uma molécula orgânica e suas transições eletrônicas [97].

Porém, existem também transições radioativas que envolvem emissão de energia na forma de radiação. Esta emissão é chamada de fluorescência, que terá sempre uma menor magnitude que a energia de excitação da molécula, embora possa ser produzida a partir de qualquer dos estados excitados singleto S₁, S₂ e S₃. O processo de fluorescência ocorre a partir do menor estado excitado singleto S₁, cujo tempo de vida deste estado é da ordem de 10^{-9} segundos. As transições radioativas a partir de níveis superiores S₂, S₃, etc. são pouco prováveis devido à competição do processo de conversão interna entre S₂ e S₃. Por outro lado, transições eletrônicas entre estados tripleto e estados singleto são proibidas pelas regras de seleção da mecânica quântica [98].

No processo de fluorescência, os processos não radiativos também desenvolvem um papel importante, entre eles pode-se citar a conversão interna ou desativação colisional e cruzamento intersistemas. A conversão interna resulta em um mecanismo não radiativo para a relaxação do estado excitado. Em geral, solvatação, temperatura, flexibilidade molecular, podem fazer com que aumente a interação das moléculas com seu meio, e assim acelera a taxa de conversão interna por desativação colisional [91].

Em um cruzamento intersistemas, resultado da mudança do estado de spin da molécula, por exemplo; converta $\uparrow\downarrow$ em $\uparrow\uparrow$, envolve uma transferência não radiativa de energia do estado singleto para o estado tripleto e vice-versa, como ilustra a figura 5, de S1 para T1. Quando uma molécula excitada sofre este tipo de transição, ela tende a descartar sua energia, descendo os níveis vibracionais do estado tripleto de T3 para T2, pois possuem menor energia que o estado singleto correspondente (regra de Hund). Ao atingir o nível vibracional de menor energia do estado molecular eletronicamente excitado (T1) a transição para o estado singleto fundamental a princípio não seria permitida, pois quebra uma regra de seleção. Portanto, devido à proximidade entre os estados singleto e tripleto, pode ocorrer uma conversão entre eles seguida da relaxação vibracional.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O principal objetivo desta dissertação é desenvolver uma metodologia que possibilite a quantificação do teor de biodiesel na MDB. Entretanto, com o intuito de se conhecer melhor a respeito das propriedades ópticas da mistura MDB, serão investigadas as características ópticas do óleo vegetal, do biodiesel, do diesel e de suas misturas através de espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio e espectroscopia de absorção UV-Vis. Além disso, essas técnicas ópticas serão aplicadas para acompanhar o processo de degradação térmica dessas amostras.

3.2. Objetivos específicos

=> Caracterizar as propriedades ópticas do óleo diesel, do biodiesel e do óleo de soja por métodos espectroscópicos;

=> Avaliar as propriedades ópticas das misturas diesel/biodiesel (MDB), diesel/óleo de soja (MDO) e biodiesel/óleo de soja (MBO);

=> Estudar o processo de termo degradação do óleo diesel, do biodiesel e do óleo de soja a estresse térmico durante 1 hora para cada temperatura no intervalo de 40°C – 210 °C;

=> Investigar as alterações ocorridas nas misturas termo degradadas por métodos espectroscópicos.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

As seções a seguir destinam-se a apresentar o procedimento experimental utilizado no estudo e caracterização óptica do óleo de soja, do biodiesel e do diesel e de suas misturas, além do estudo da degradação térmica.

4.1. Produção do Biodiesel

Para a produção do biodiesel a ser utilizado nas misturas, optou-se pelo óleo de soja (*Glycine max*), com base no foco real do programa do biodiesel brasileiro. O biodiesel usado nas misturas, uma parte foi produzida no Laboratório de Óptica e outra obtida junto a Petrobrás Biodiesel S.A. O biodiesel produzido no Laboratório de Óptica foi obtido através do processo de transesterificação, pela rota metílica a partir do óleo de soja refinado (comercial, Marca Soya), na proporção óleo: metanol de 1:6 mol. Como catalisador no processo foi utilizado o hidróxido de Sódio (NaOH), com concentração 0,4% em relação a massa do óleo.

Inicialmente, o NaOH foi previamente dissolvido no metanol, e em seguida esta solução foi adicionada ao óleo de soja refinado comercial pré-aquecido a 60 °C, onde esta mistura foi agitada durante 60 minutos. Posteriormente, a mesma foi colocada em um funil de decantação por 24 h para separação da glicerina. Após esta etapa, iniciou-se o processo de rotaevaporação a 70°C e pressão reduzida para eliminação de resíduos de metanol no biodiesel. O processo de lavagem foi realizado em agitação do produto éster metílico e 1/3 de seu volume de água destilada e o processo de decantação foi realizado por 30 minutos. Este procedimento de lavagem foi repetido por quatro vezes. A figura 6 mostra o esquema da metodologia de produção do biodiesel.

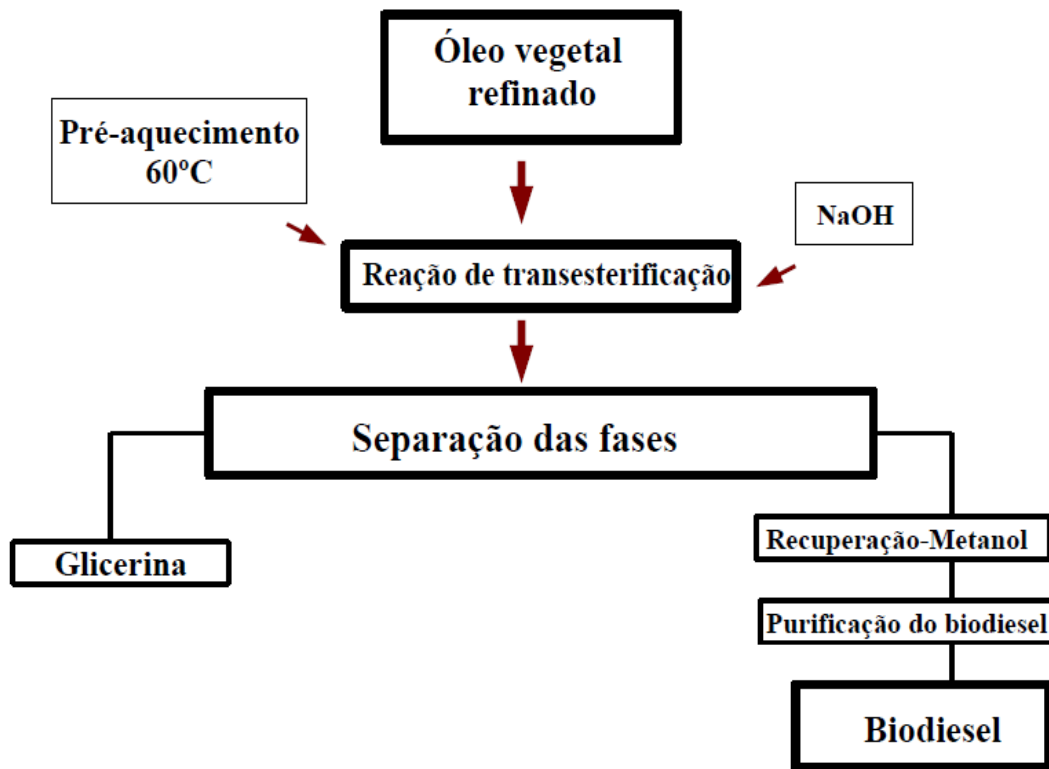


Figura 6: Fluxograma referente à produção do biodiesel metílico de soja.

4.2. Preparo das misturas

O diesel utilizado para obter a mistura diesel/biodiesel (MDB-90% de diesel e 10% de biodiesel) foi fornecido pela Petrobrás. E o biodiesel foi produzido no Laboratório de Óptica. Também foram preparadas misturas de diesel com óleo de soja comercial (MDO-90% de diesel e 10% de óleo de soja) e de biodiesel com óleo de soja (MBO-90% de biodiesel e 10% de óleo de soja), essas misturas variaram em percentual de 0% a 10% em passos de 1%. A figura 7 mostra o esquema do preparo das misturas.

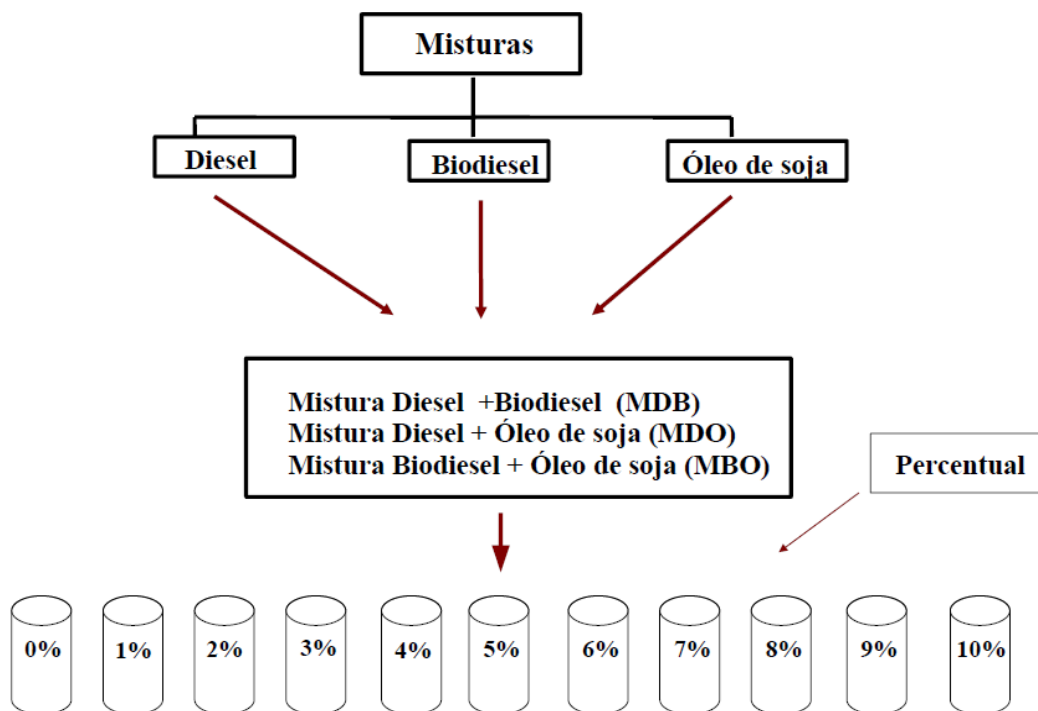


Figura 7: Esquema do preparo das misturas estudadas neste trabalho.

4.3. Degradação térmica

A degradação térmica do óleo de soja, do diesel, do biodiesel e de suas misturas foi realizada em uma estufa de secagem e esterilização com circulação de ar da marca SOLAB do Laboratório de Preparo de Amostras (LABPAM) da Universidade Federal da Grande Dourados, como mostra a figura 8. Foram termo estressados 20 ml de amostra de diesel, biodiesel, óleo de soja e das misturas em frasco de vidro refratário, a uma temperatura de 40°C por 1 h. Em seguida, esperou-se que as amostras voltassem a temperatura ambiente para serem realizadas as medidas ópticas. Esse procedimento foi repetido para as temperaturas 50°C, 60°C, 70°C, 90°C, 100°C, 120°C, 135°C, 150°C, 170°C, 190°C e 210°C.

A degradação térmica do óleo diesel, óleo de soja, do biodiesel e das misturas foi monitorada por espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de absorção UV-Vis.



Figura 8: Estufa de secagem esterilização com circulação de ar da marca SOLAB, do LABPAM, utilizada no processo de degradação térmica das amostras em diferentes temperaturas.

4.4. Espectroscopia na região do infravermelho médio

Para as amostras os espectros foram coletados utilizando um espectrômetro da marca Thermo Nicolet (modelo 670), entre 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e a velocidade do espelho de $1,27\text{ cm/s}$, equipado com um acessório de reflectância total atenuada (Smart ARK) de Seleneto de Zinco (ZnSe). Neste sistema foi utilizado nitrogênio líquido para refrigerar o detector e um sistema de ar seco para purgar o espectrofotômetro. Este sistema consiste de um compressor de ar e de um secador de ar acoplados com filtros de adsorção e de carvão para eliminar impurezas do ar comprimido. Os espectros foram coletados registrando primeiramente um “background” antes das medidas nas amostras. Os sinais foram coletados utilizando o “software” do próprio equipamento (software OMNIC). Foram efetuadas 64 varreduras (“scans” ou número de medidas) para cada espectro (número de medidas igual a 64 foi escolhido para que os espectros apresentassem uma melhor razão sinal/ruído).

Entre as medidas, a placa de ZnSe foi limpada com acetona P.A e seca com papel

absorvente, pois a amostra era depositada diretamente na superfície da placa. Para padronizar a quantidade de amostra a ser colocada na placa, foi utilizada uma micropipeta de Marca DIGIPET (10-100 μ L), onde se usou 30 μ L para cada medida de modo a preencher a área da placa. Estas medidas foram realizadas no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF) da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul.

4.5. Espectroscopia de absorção UV-Vis

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos na região espectral entre 240 e 400 nm (região do UV-Vis), obtidos por meio de um espectrofotômetro de absorção molecular modelo CARY 50 – Varian, mostrado na figura 9, do Laboratório de Espectrometria e Cromatografia Aplicada (LECA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD). Este sistema é composto por uma fonte de emissão (lâmpada), um monocromador, o qual seleciona os comprimentos de onda que irão incidir na amostra, e um detector que captura os sinais de absorbância em função do comprimento de onda em nanômetros.



Figura 9: Espectrofotômetro de absorção molecular modelo CARY 50 – Varian.

Para efetuar as medidas de absorção foi empregada uma cubeta de quartzo 6Q – Varian 10 mm e com espessura de 1 cm de 2 lados polidos, e a taxa de variação do comprimento de onda foi de 300 nm/min, tendo uma resolução 1 nm. Para a realização

das medidas de absorção UV-Vis foi necessário diluir as amostras em diclorometano P.A. (CH_2CL_2), onde 10 μl de cada amostra foram diluídas em 50 ml de reagente.

4.6. Espectroscopia de Fluorescência – Sistema de bancada

Os espectros de fluorescência foram obtidos a temperatura ambiente através do espectrofluorímetro Cary Eclipse - Varian do Grupo de Óptica Aplicada (GOA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), que possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz), com a largura a meia altura do pulso de aproximadamente 2 μs e potência de pico equivalente a 75 KW. A figura 10 mostra o espectrofluorímetro usado para as medidas de fluorescência.



Figura 10: Espectrofluorímetro Cary Eclipse – Varian.

Este espectrofluorímetro 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. A detecção da fluorescência foi feita por um tubo fotomultiplicador (R928). As amostras foram excitadas em 260 nm e a emissão foi coletada entre 280 e 800 nm, a uma taxa de variação de 300 nm/min e resolução de 1 nm. As medidas foram realizadas em uma cubeta de quartzo 6Q de 1 cm de espessura de 4 lados polidos da marca Varian.

4.7. Espectroscopia de Fluorescência - Sistema portátil

As medidas de fluorescência também foram realizadas com o auxílio de espectrofluorímetro portátil. Esse sistema é constituído por um laser operando no comprimento de onda de 405 nm e outro em 532 nm, o qual possui um monocromador (USB 2000-FL - Ocean Optics), uma fibra óptica do tipo Y e interfaceados a um microcomputador. Em nossos estudos, a luz ultravioleta (405 nm) foi utilizada para excitar as amostras.



Figura 11: Espectrofluorímetro portátil - USB 2000-FL - Ocean Optics.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo estão apresentados os resultados e discussões referentes ao estudo das caracterizações ópticas do óleo de soja, do diesel, do biodiesel e de suas misturas, através das técnicas ópticas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de fluorescência. Essas mesmas técnicas foram utilizadas para estudar o comportamento óptico das misturas termo degradadas.

5.1. Caracterização óptica do óleo de soja, do biodiesel e do diesel

5.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier

A figura 12 apresenta os espectros normalizados do óleo, biodiesel e diesel. Como pode-se observar, o espectro do diesel possui aspecto diferente dos espectros do biodiesel e do óleo de soja. Isto ocorre porque os compostos presentes no diesel são misturas de hidrocarbonetos, e não possuem substâncias carboniladas, as quais estão presentes no biodiesel e no óleo de soja.

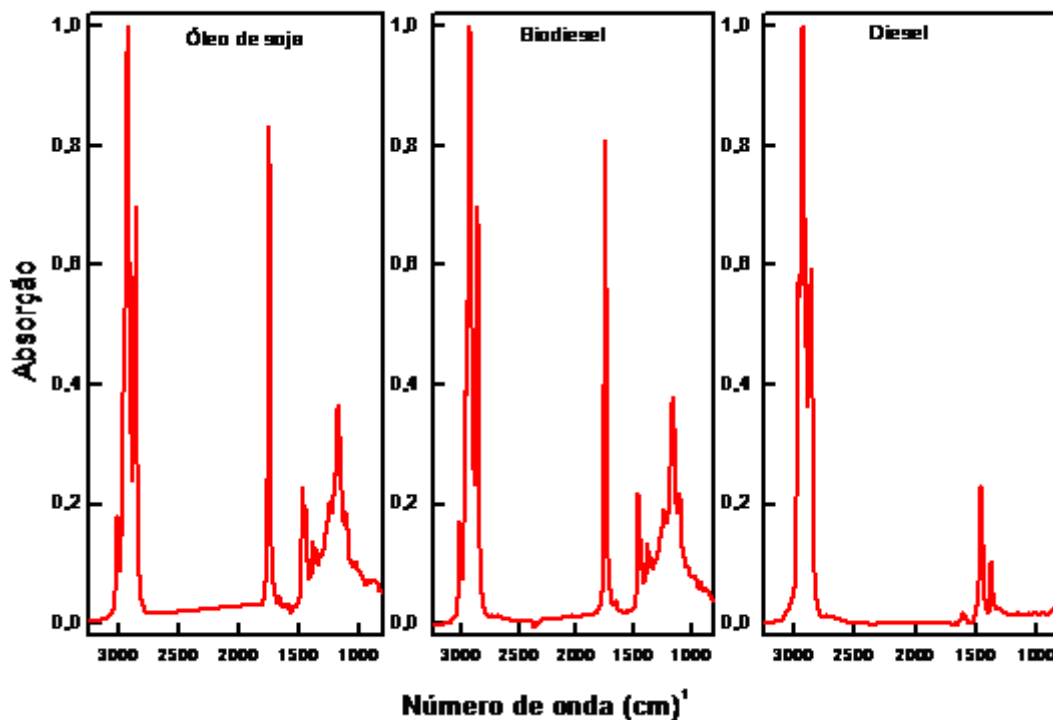


Figura 12: Espectros de absorção do óleo de soja, do biodiesel e do diesel na faixa do infravermelho médio.

Observa-se no espectro do óleo de soja e do biodiesel, os picos intensos característicos da deformação axial do éster a 1743 cm^{-1} (vibração C=O) e na faixa de $1240\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$ (vibrações C-O) são claramente identificados.

Ao comparar os espectros do óleo de soja e do biodiesel com o espectro do diesel, nota-se a ausência da banda na região de 1743 cm^{-1} . Ainda, observa-se que o diesel não apresenta absorção na região de $1240\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$, como no caso do óleo de soja e o biodiesel. Pode-se notar em todas as amostras absorções na região compreendida entre $3100\text{ e }2750\text{ cm}^{-1}$ a qual corresponde à faixa de radiação onde ocorrem vibrações de estiramento do tipo carbono-hidrogênio (C-H), e também na região de $1470\text{ a }1370\text{ cm}^{-1}$, os quais fazem parte da estrutura orgânica dos compostos analisados.

5.1.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Na figura 13 observa-se a absorção na região do ultravioleta do óleo de soja, do biodiesel e do diesel. Como se pode observar, as três amostras apresentam absorção na

mesma região espectral. Entretanto, a absorção do diesel é aproximadamente 10 vezes mais intensa que as observadas para o óleo e o biodiesel. Além dessa diferença em relação à intensidade, os grupos moleculares responsáveis pela absorção da luz são distintos. No caso do óleo de soja e do biodiesel, a presença de uma banda entre 250 a 320 nm é atribuída aos cromóforos (dienos, aldeídos cetônicos) característicos do óleo vegetal. As bandas que aparecem tanto para o óleo vegetal quanto para o biodiesel são devido às duplas ligações isoladas carbono-carbono presentes nos ácidos graxos, revelando transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondentes a componentes ou grupos cromóforos [99].

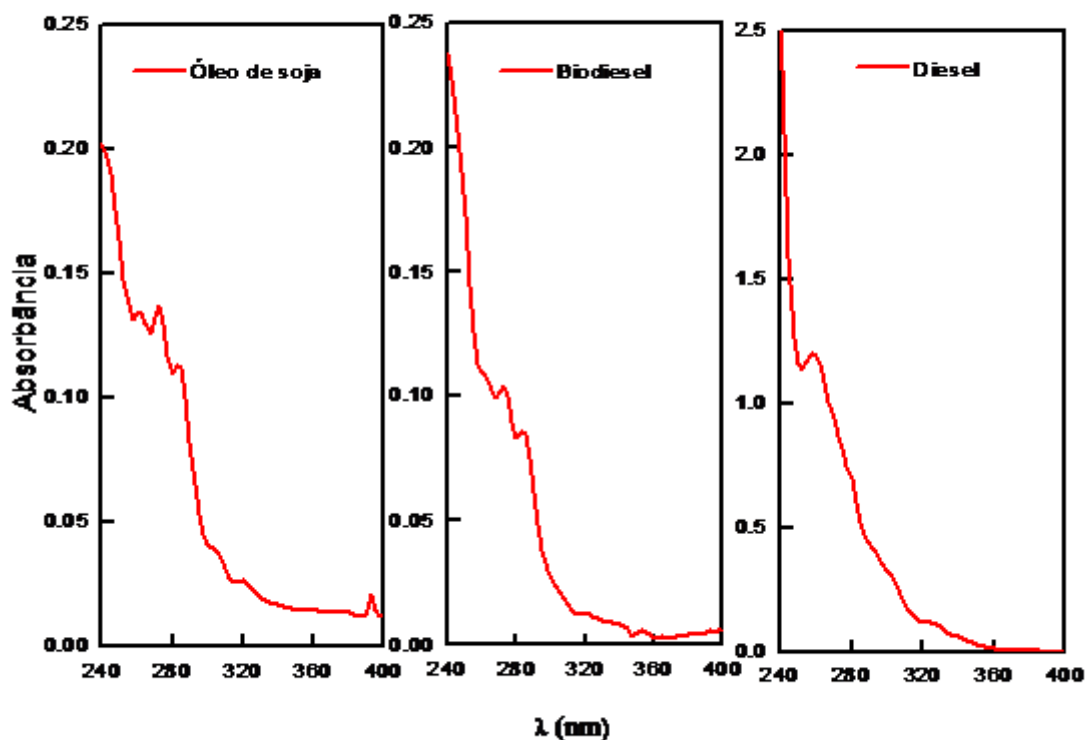


Figura 13: Espectro de absorção UV-vis de 240 a 400 nm do óleo de soja, do biodiesel e do diesel diluído em diclorometano.

Já no caso do diesel, a absorção na região do ultravioleta (entre 240 e 320 nm) é devido principalmente aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no diesel, que apresenta uma banda de absorção bem definida em torno de 260 nm [12], as bandas de absorção destas moléculas também estão associadas ao sistema de elétrons π . Os espectros de absorção no ultravioleta revelaram transições $\pi \rightarrow \pi^*$ decorrente da conjugação de anéis benzênicos [100].

5.1.3. Espectroscopia de fluorescência

O diesel, o biodiesel e o óleo de soja apresentam fluorescência na mesma região espectral. Entretanto, com características distintas. A mais evidente é referente à intensidade de emissão; o biodiesel possui uma intensidade de fluorescência inferior a 10 vezes a emissão do diesel. Já quando comparado com o óleo, a emissão do biodiesel é aproximadamente a metade. A outra diferença é em relação aos cromóforos responsável pela emissão, como explicitado a seguir.

O biodiesel e o óleo de soja apresentaram duas bandas de fluorescência, uma em torno de 445 nm e outra centrada em torno de 670 nm. Como mostra a figura 14, a banda mais intensa é em torno de 445 nm e tem sido atribuída à emissão de tocoferóis, carotenóides e tocotrienóis [101]. Já a banda entre 640 a 700 nm (menos intensa) é característica da fluorescência de pigmentos de clorofila, que inclui clorofilas a e b [101]. Tocoferóis (α , β , γ , δ) estão presentes nos óleos em quantidades variáveis, 70-1900 mg/kg, dependendo o tipo de óleo, os pigmentos da clorofila ocorrem principalmente em óleos brutos obtidos diretamente pela extração de sementes oleaginosas, e posteriormente uma parte é removido durante o processo de purificação e refino [102]. Como pode ser visto no espectro do biodiesel alguns traços de pigmentos de clorofila permanecem mesmo após o processo de transesterificação. Estes compostos têm uma grande influência sobre a qualidade dos óleos. Por exemplo, tocoferóis e carotenóides afetam a estabilidade oxidativa dos óleos, enquanto que as clorofilas são responsáveis pela foto-oxidação [102].

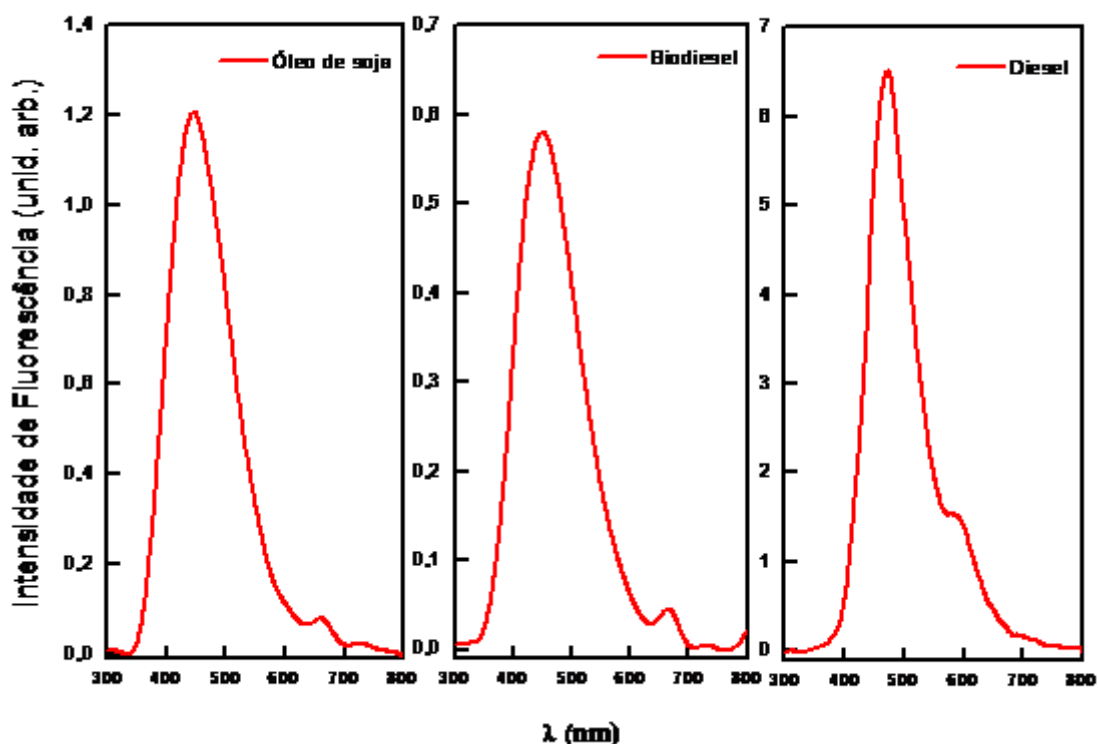


Figura 14: Espectros de fluorescência do óleo de soja, do biodiesel e do diesel sob excitação em 260 nm e emissão de 280 a 800 nm.

Quando analisado o espectro do diesel, é notável que o mesmo também apresenta duas bandas de fluorescência, uma em torno de 475 e a outra em 585 nm. Essas emissões podem ser atribuídas aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-HPAs, [103-107], e o que difere as moléculas que contribuem para a emissão de uma banda ou de outra, é basicamente o tamanho das moléculas de HPAs (número de anéis aromáticos). Entretanto, traços de asfaltenos ou porfirinas no diesel também podem contribuir para a fluorescência na região entre 600 e 750 nm [100].

5.2. Caracterização óptica das misturas

Nesta secção serão apresentados os resultados referente à caracterização ópticas das misturas derivadas do óleo, biodiesel e diesel. Todas as amostras foram analisadas através das técnicas de FTIR, absorção UV-Vis e fluorescência.

5.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier

5.2.1.a. Mistura Biodiesel-Óleo de Soja (MBO)

A figura 15 mostra o espectro de absorção das misturas MBO. Como se observa, algumas regiões podem ser usadas para identificar a presença de óleo na MBO, pois substâncias carboniladas, especificamente ésteres, apresentam duas absorções característica que têm origem nos estiramentos da ligação C=O (são bastante intensas) e C-O (razoavelmente intensas).

As vibrações de estiramento da ligação C=O de ésteres ocorrem entre 1750 e 1735 cm^{-1} e as da ligação C-O de ésteres que são, na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: C-C(=O)-O e O-C-C, ocorrem entre 1300 e 1000 cm^{-1} [108]. Porém, as correlações feitas com a vibração do estiramento da ligação C-O são menos confiáveis que as feitas com o estiramento da ligação C=O, porque compostos que contenham hidrocarbonetos podem apresentar absorções na região em que ocorrem os estiramentos da ligação C-O (o que poderia causar uma alteração da sensibilidade). Assim, foi escolhida a região de absorção de C=O para a análise da mistura. Como se pode notar na figura 15, o eixo da abscissa foi interrompido entre 2700 e 2000 cm^{-1} por não apresentar picos de absorção relevante.

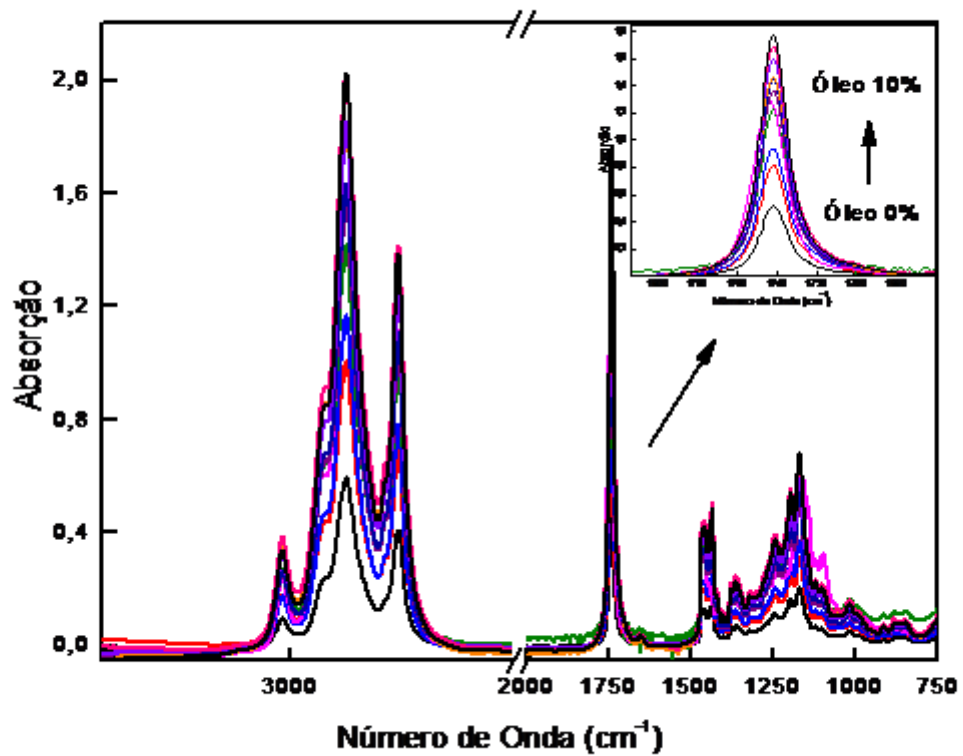


Figura 15: Espectros de absorção da MBO na faixa do infravermelho médio. A inserção mostra a dependência do pico de absorção de vibrações de C=O em torno de 1746 cm^{-1} da mistura MBO de 0 a 10%.

O resultado obtido mostra que com o aumento da concentração de óleo de soja na MBO há um aumento na absorção da banda de C=O. Como esse aumento é linear, como mostra a figura 16, é possível determinar a exata concentração de óleo de soja misturado ao biodiesel através de uma curva de calibração. A partir de um ajuste linear dos dados, obteve-se uma correlação entre os pontos de R^2 0,9902 e um o coeficiente angular β de $0,0938 \pm 0,0041$.

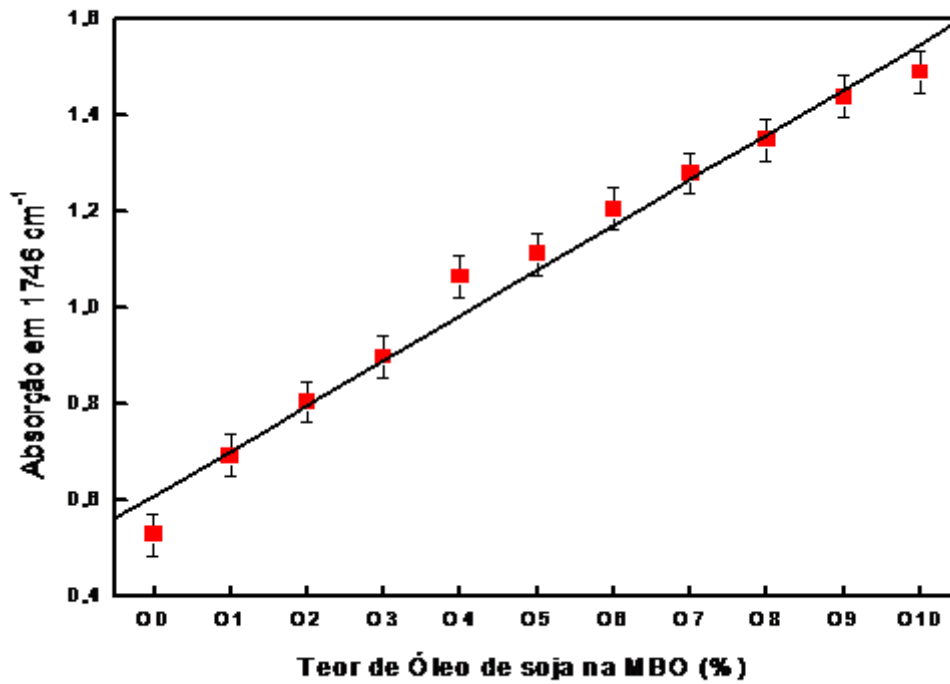


Figura 16: Intensidade de absorção na região de 1746 cm⁻¹ em função do teor de biodiesel na MBO.

Através desta curva de calibração é possível concluir que a mesma pode ser utilizada para quantificar o teor de óleo de soja na MBO em concentrações a partir de 0 % até 10 % de óleo de soja misturado ao biodiesel.

5.2.1.b. Mistura Diesel-Óleo de Soja (MDO)

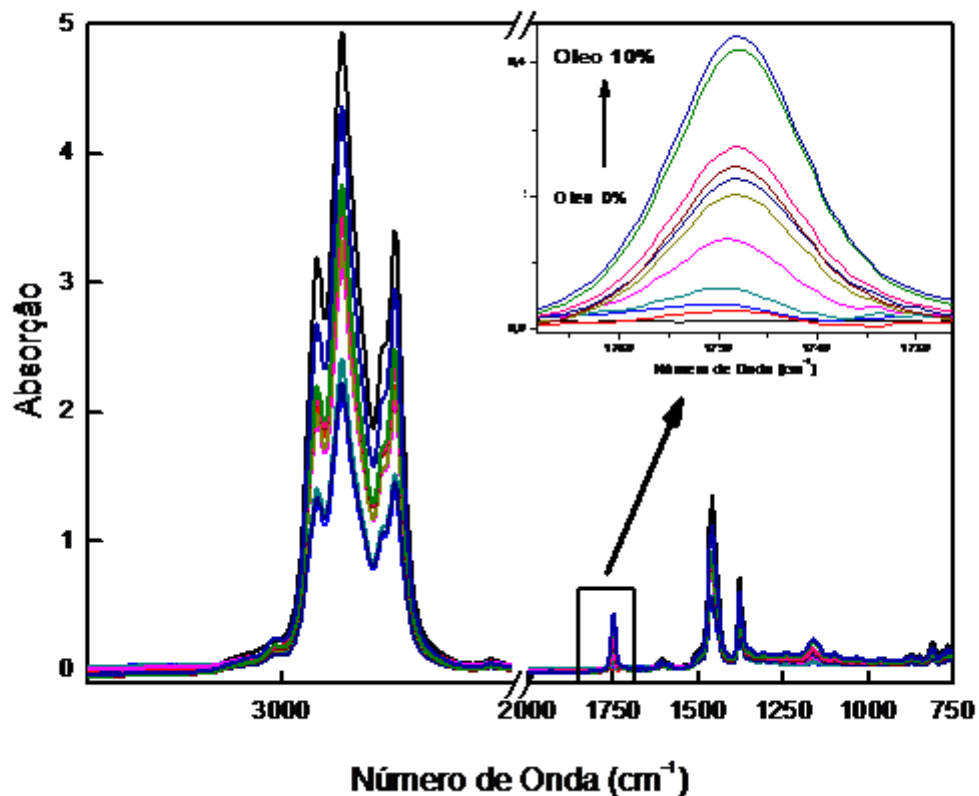


Figura 17: Espectros de absorção da MDO na faixa do infravermelho médio. A inserção mostra a dependência do pico de absorção de vibrações de C=O em torno de 1746 cm^{-1} da mistura MDO de 0 a 10%.

Pode-se notar na figura 17, que o eixo da abscissa foi interrompido entre 2700 e 2000 cm^{-1} por não apresentar picos de absorção relevante. Como já discutido anteriormente, o diesel não apresenta a banda de absorção em torno de 1746 cm^{-1} (atribuída à vibração C=O) e, portanto, essa banda também pode ser usada para caracterizar a presença de óleo na MDO. A figura 17 mostra como varia a absorção à medida que se acrescenta óleo na MDO. Essa variação é linear, onde a absorção em 1746 cm^{-1} aumenta em função do teor de óleo na mistura, como apresentado na figura 18, cuja coeficiente angular β obtido através do ajuste linear foi de $0,04019 \pm 0,0028$ e a correlação entre os pontos (R^2) de 0,9893.

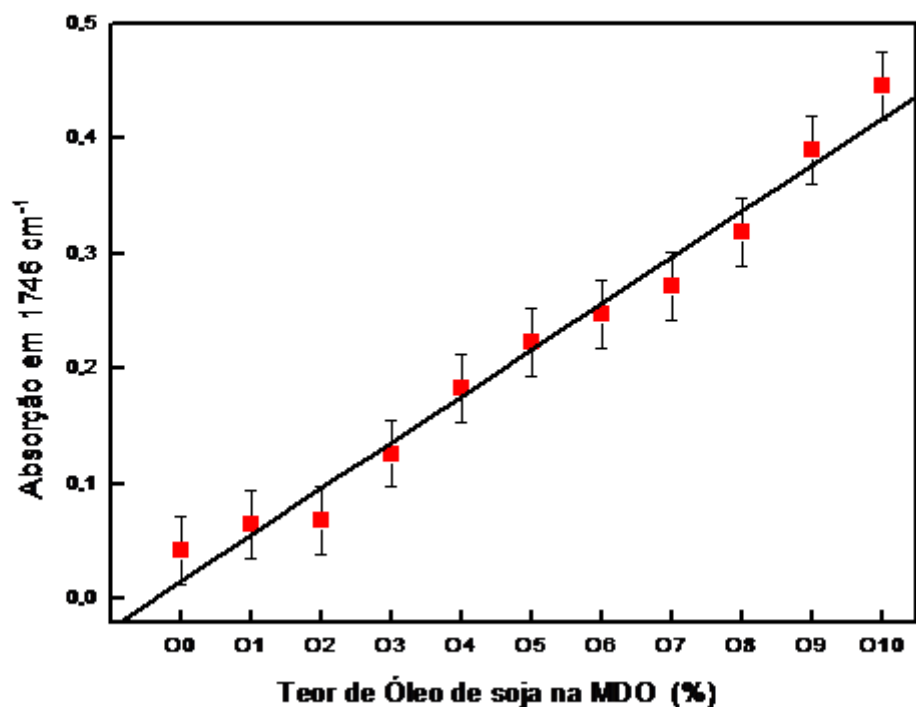


Figura 18: Intensidade de absorção na região de 1746 cm⁻¹ em função do teor de biodiesel na MDO.

5.2.1.c. Mistura Diesel-Biodiesel (MDB)

A espectroscopia na região do infravermelho médio é uma técnica adequada para a quantificação de biodiesel em mistura com diesel, pois a função carbonila dos ésteres metílicos ou etílicos do biodiesel é uma banda única, fina e absorve em região distinta do espectro de infravermelho do diesel. Por essas características, espectroscopia na região do infravermelho médio foi à técnica escolhida para quantificação de biodiesel no diesel pela ABNT.

Em nosso estudo, a MDB também foi avaliada pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio. Essa medida é de fundamental importância para que possamos usá-la como referência no processo de análise da técnica alternativa que será proposta no presente trabalho. A seguir a figura 19 mostra os espectros de FTIR da MDB para variação no teor de biodiesel de 0 a 10% em passos de 1%. Como já visto

nos resultados anteriores o diesel não apresenta nenhum composto que pode absorver na região entre 1750 e 1735 cm^{-1} .

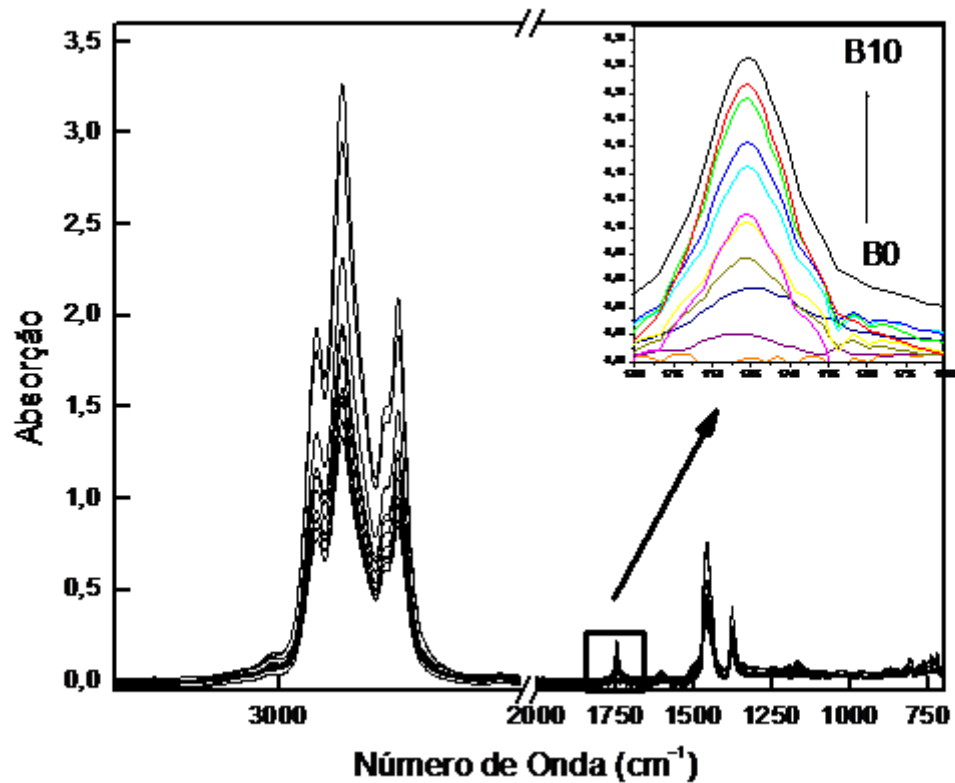


Figura 19: Espectros de absorção da MDB na faixa do infravermelho médio. A inserção mostra a dependência do pico de absorção de vibrações de C=O em torno de 1746 cm^{-1} da mistura MDB de 0 a 10%.

Na figura 19 mostra o eixo da abscissa interrompido entre 2700 e 2000 cm^{-1} . Como esperado, pois a técnica de FTIR já é utilizada como método padrão para a quantificação do teor de biodiesel na MDB, observou-se um comportamento linear da absorção devido as vibrações C=O em função da presença do biodiesel. Essa dependência está mostrada na figura 20, onde foi determinado um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9969 e o coeficiente angular (β) de $0,0225 \pm 0,0011$.

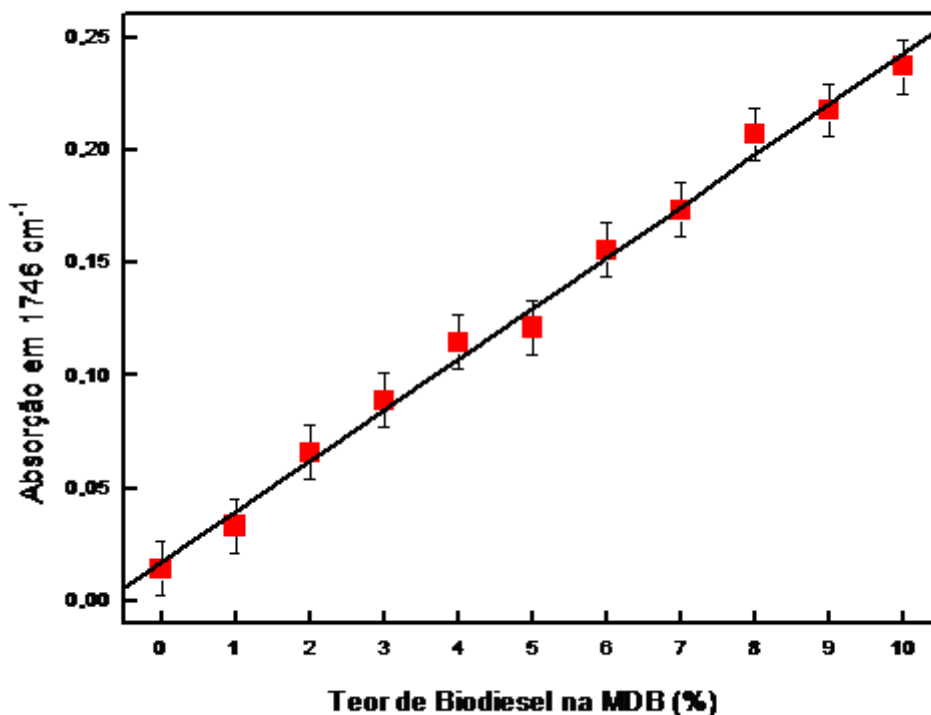


Figura 20: Intensidade de absorção na região do éster em função do teor de biodiesel na MDB.

5.2.2. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

5.2.2.a. Mistura Biodiesel-Óleo de Soja (MBO)

Inicialmente realizou-se a caracterização óptica das misturas MBO por espectroscopia de absorção na região UV-Vis para as misturas em proporções de 1-1% na faixa de 0 a 10 %. De acordo com os espectros de absorção das misturas MBO, como mostra a figura 21, pode ser evidenciada uma banda de absorção na região abaixo de 320 nm. Além disso, pode ser verificado que ao aumentar a concentração do óleo de soja na MBO induz um aumento da absorção.

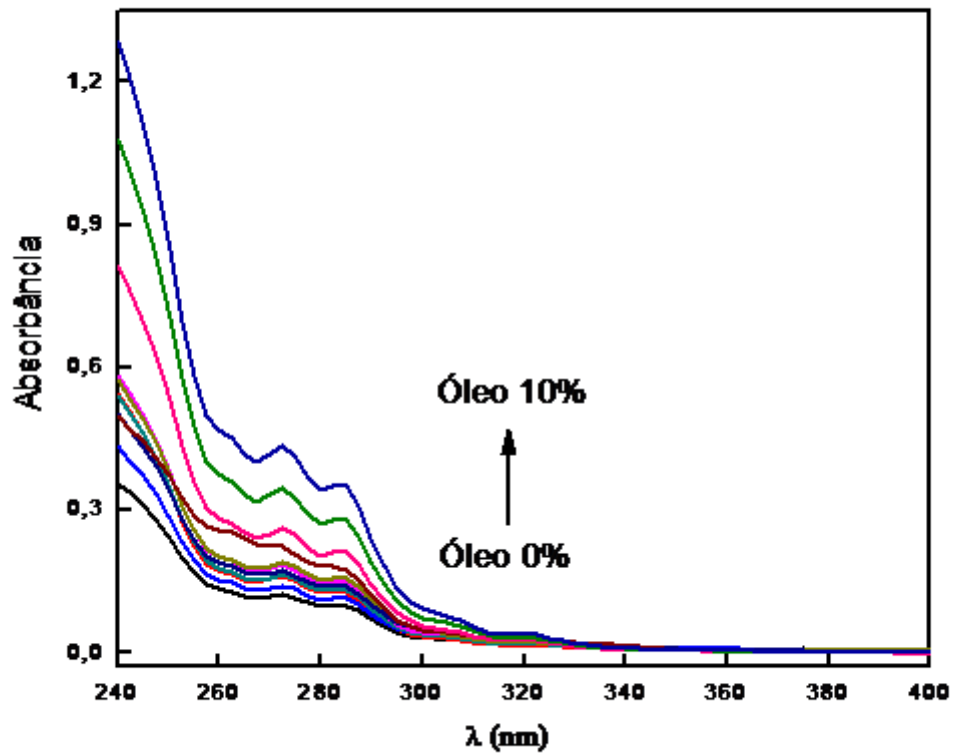


Figura 21: Espectro de absorvância na região do UV-Vis da MBO diluído em diclorometano.

A partir dessa observação foi possível determinar a relação entre o aumento da absorção e o teor de óleo na mistura. Medindo-se a intensidade da absorção em 260 nm, foi determinado uma dependência linear, como mostra a figura 22. Um coeficiente angular (β) de $0,02613 \pm 0,0021$ com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9790 foram obtidos por meio do ajuste linear dos pontos.

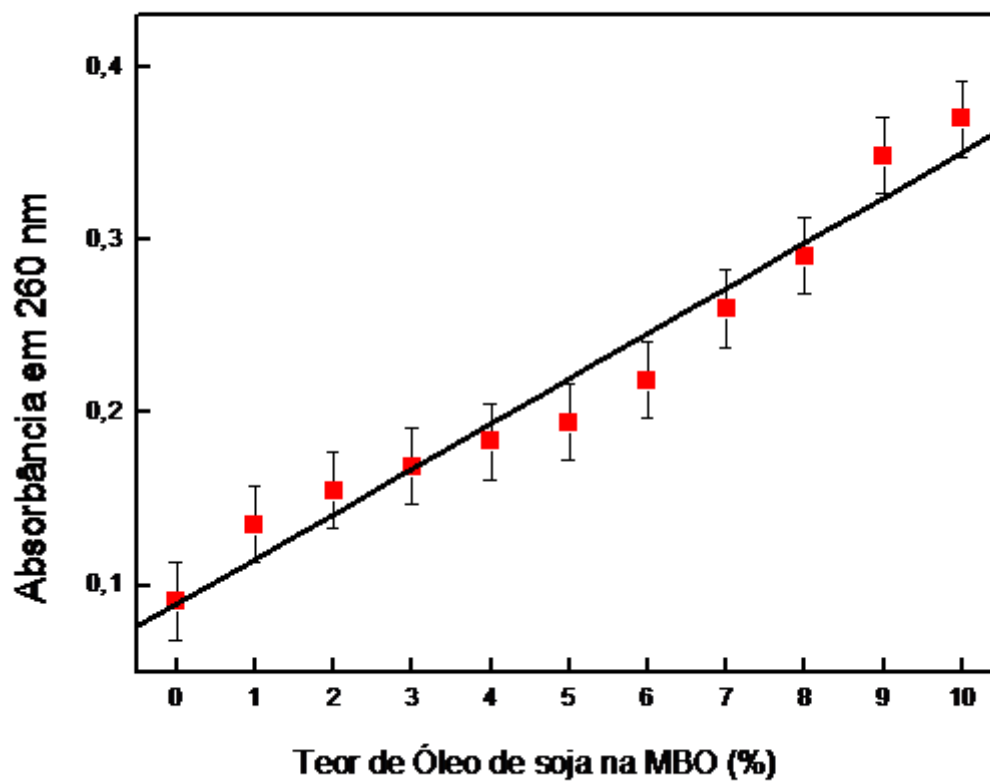


Figura 22: Absorção em 260 nm em função do teor de óleo de soja na MBO.

5.2.2.b. Mistura Diesel-Óleo de Soja (MDO)

Na seqüência realizou-se a caracterização óptica através da espectroscopia de absorção na região UV-Vis para as misturas de MDO em proporções de 1-1% de 0 a 10%. De acordo com os espectros de absorção das misturas MDO a banda de absorção na região em torno de 260 nm diminui à medida que foi adicionado óleo de soja na MDO.

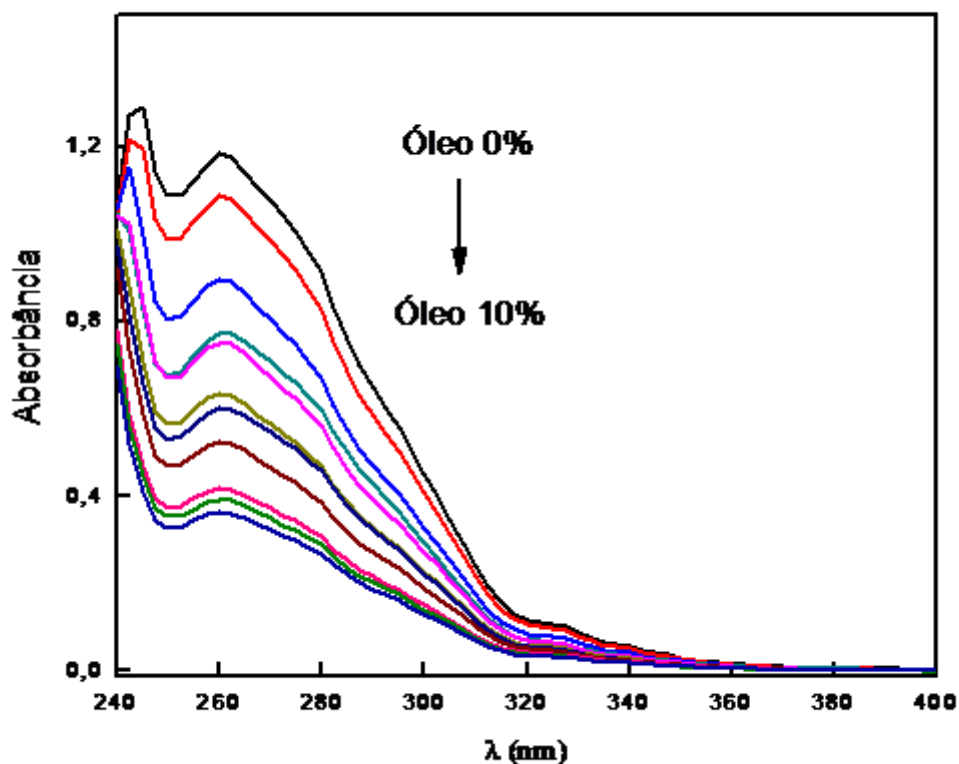


Figura 23: Espectro de absorvância na região do UV-Vis da MDO diluído em diclorometano.

Essa redução da absorção foi linear em função do aumento do teor de óleo, como mostra a figura 24 quando medido a intensidade da absorção em 260 nm. Os resultados indicam um coeficiente angular (β) de $-0,0806 \pm 0,0029$ e um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9897. Candeia e colaboradores sugerem que essa redução pode ser um forte indicativo da presença de hiperconjugação de duplas ligações (dienos), além da possível presença de compostos aldeídos cetônicos em torno de 260 nm [124].

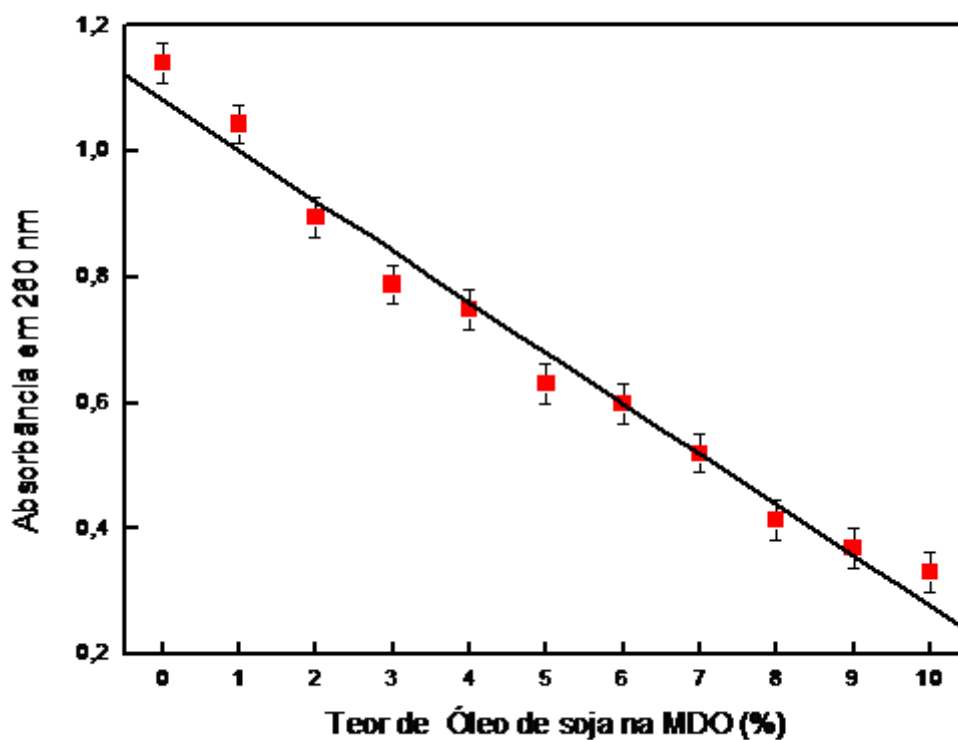


Figura 24: Absorção em 260 nm em função do teor de óleo de soja no MDO.

5.2.2.c. Mistura Diesel-Biodiesel (MDB)

Seguindo, realizou-se a medida de absorção UV-Vis nas misturas MDB. Semelhante ao observado para a MDO houve uma diminuição na intensidade de absorção em função do teor de biodiesel nas amostras e essa redução também apresentou um caráter linear, como se observa nas figuras 25 e 26.

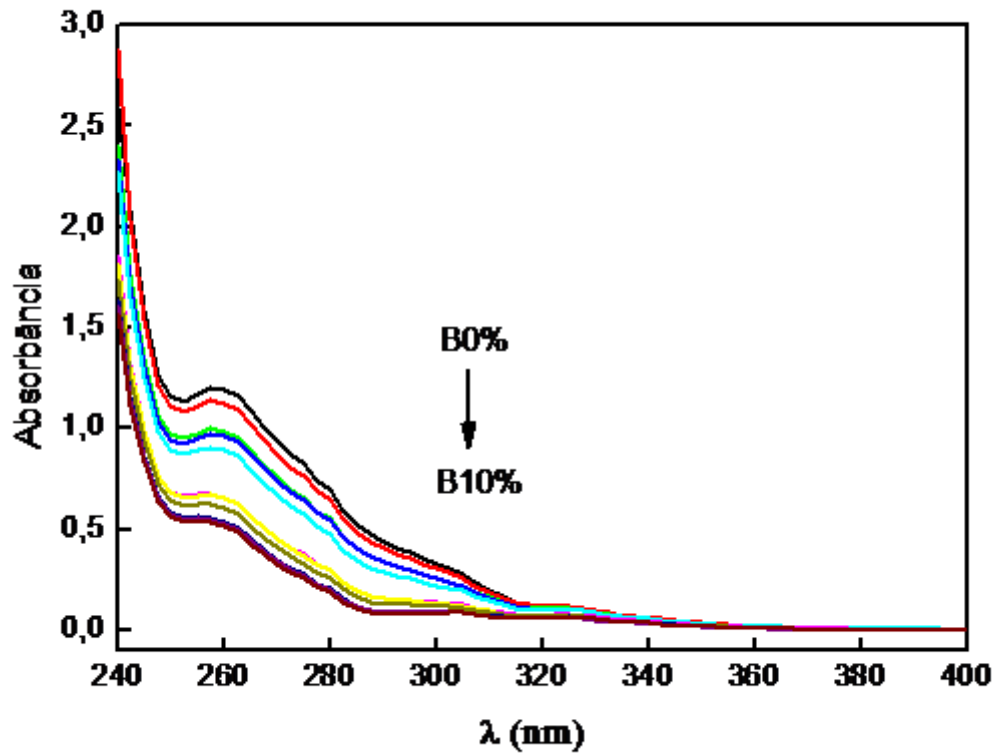


Figura 25: Intensidade de absorção de 240 a 400 nm em função do teor de biodiesel na MDB.

Tendo em vista as similaridades entre o óleo e biodiesel, o mesmo pressuposto apresentado por Candeia e colaboradores, no caso da MDO, podem estar associados às interações ocorridas entre as moléculas do diesel e do biodiesel [124]. Através do ajuste experimental, foi determinado um coeficiente angular (β) de $-0,0599 \pm 0,0040$ com coeficiente de correlação (R^2) do ajuste linear de 0,9853.

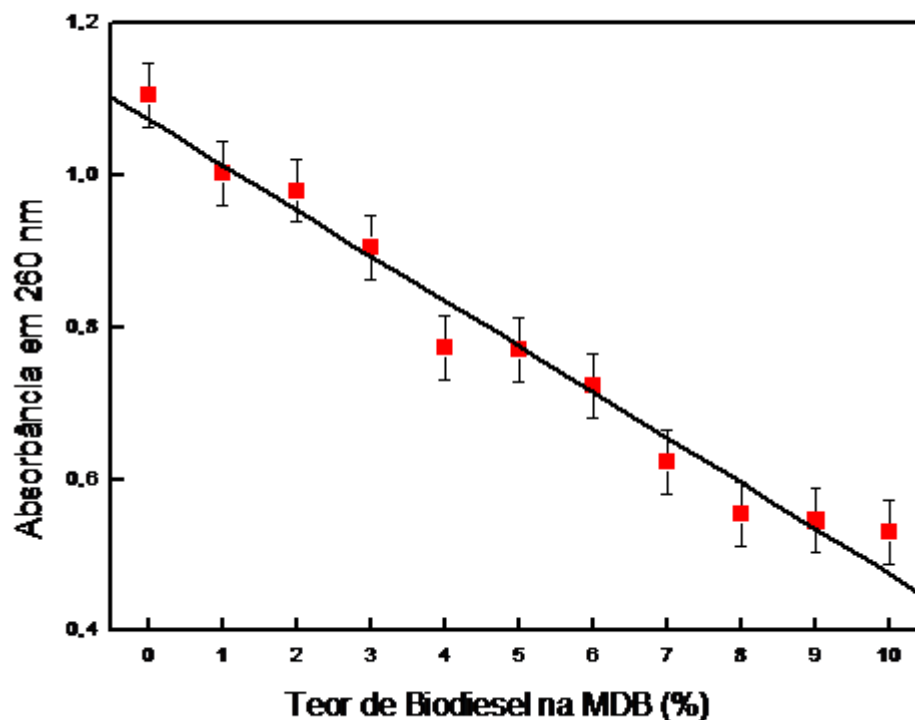


Figura 26: Intensidade de absorção em 260 nm em função do teor de biodiesel no MDB.

Sendo assim, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis demonstra-se como uma ferramenta analítica importante na avaliação de misturas, pois os resultados mostraram que é possível quantificar o teor biodiesel na MDB. Entretanto, a técnica apresenta uma dificuldade nesse processo de análise, que é a necessidade do pré-preparo das amostras de dissolver com diclorometano, pois, para que não haja saturação do sinal de absorção é preciso diluir a amostra em diclorometano ou em outro solvente que faça essa função [10].

5.2.3. Espectroscopia de fluorescência - sistema de bancada

5.2.3.a. Mistura Biodiesel-Óleo de Soja (MBO)

Diante da necessidade atual do desenvolvimento de novas metodologias analíticas capazes de avaliar misturas, buscou-se neste trabalho estabelecer uma metodologia viável economicamente e de rápida operação, através da técnica de espectroscopia de fluorescência. Tendo em vista que as misturas apresentam uma boa intensidade de

absorção em torno 260 nm, foi avaliado o comportamento da fluorescência emitida pela MBO através do sistema de bancada quando excitadas em 260 nm. A figura 27 mostra os espectros de fluorescência da MBO na região entre 280 e 800 nm.

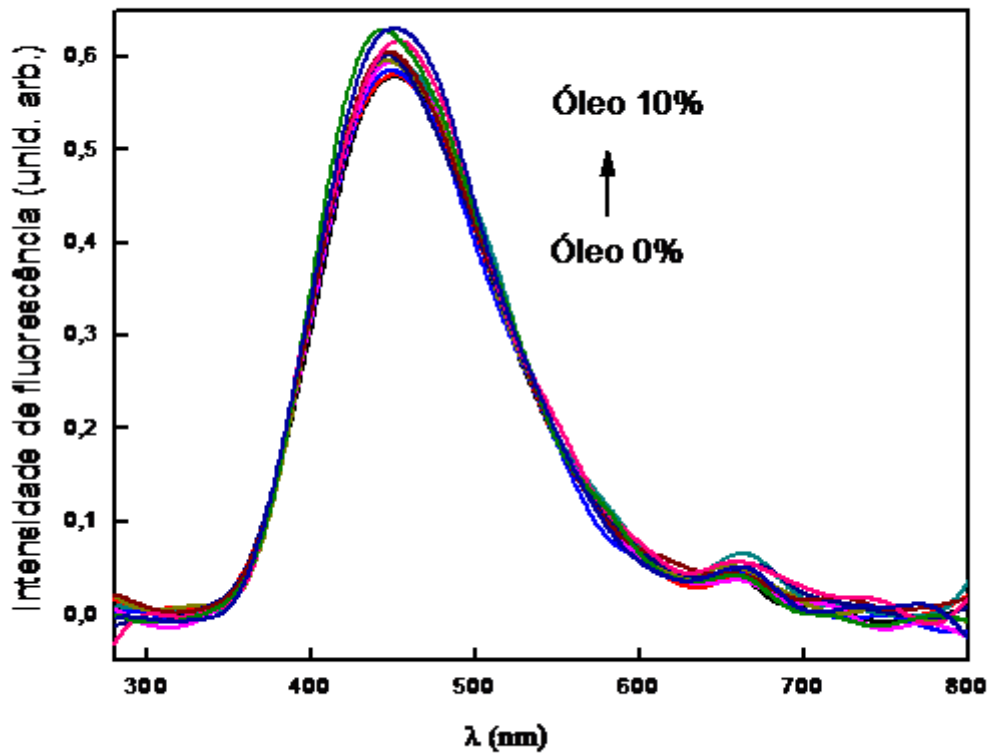


Figura 27: Espectros de fluorescência obtidos com excitação em 260 nm da MBO de 0 a 10%.

Para analisar a variação da fluorescência das misturas à medida que o óleo de soja foi adicionado ao biodiesel, determinou-se a área abaixo da curva dos espectros de fluorescência entre o intervalo de 280 até 800 nm. A área obtida para a fluorescência de cada amostra (A) foi normalizada pela área da fluorescência da amostra de biodiesel (A_0), pela relação $\delta = [(A-A_0)/A_0] \times 100\%$, onde δ indica a variação da área de fluorescência em função da concentração óleo de soja no biodiesel. Como mostra a figura 28, δ apresentou um crescimento linear em função do teor de óleo na mistura. Essa linearidade possui um coeficiente angular (β) de $0,9555 \pm 0,00259$ com uma correlação (R^2) entre os pontos experimentais e o ajuste teórico de 0,9942.

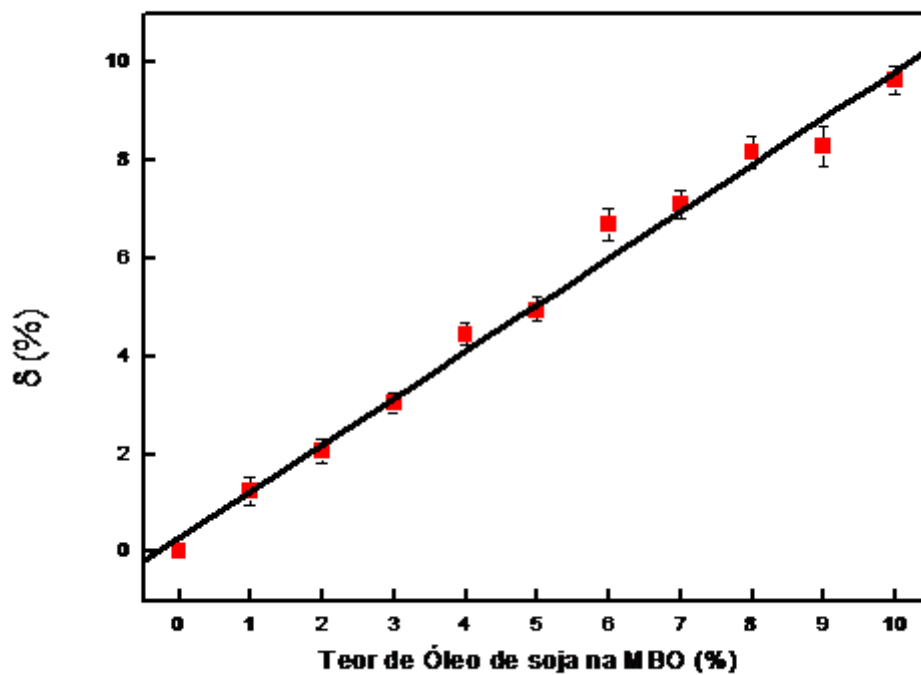


Figura 28: Área de fluorescência (δ) em função da concentração de biodiesel na MBO.

5.2.3.b. Mistura Diesel-Óleo de Soja (MDO)

A fim de se conhecer o comportamento da fluorescência do óleo de diesel quando adicionado óleo de soja, foi realizada a caracterização óptica da MDO pela espectroscopia de fluorescência. A figura 29 mostra a emissão observada no intervalo de comprimento de onda de 280 a 800 nm e a amostra foi excitado em 260 nm.

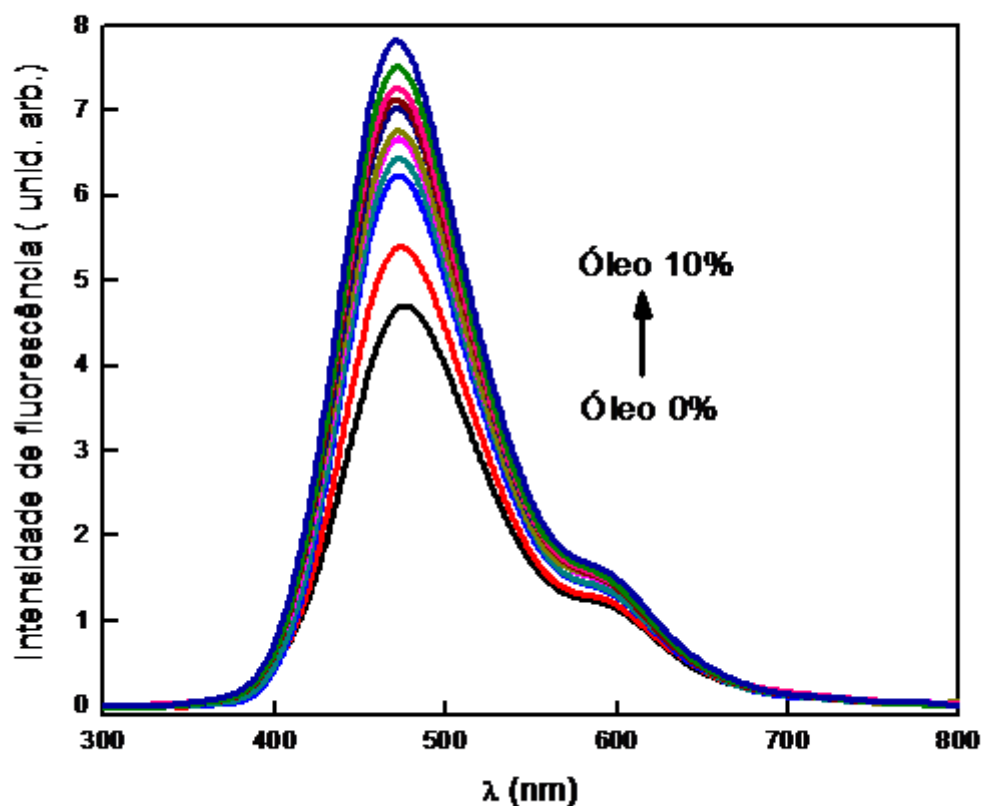


Figura 29: Espectros de fluorescência da MDO sob excitação em 260 nm.

Para analisar a variação da fluorescência da MDO à medida que o óleo de soja foi adicionado ao diesel, também foi determinada a área abaixo da curva dos espectros de fluorescência entre o intervalo de 280 até 800 nm. A área obtida para a fluorescência de cada amostra (A) foi normalizada pela área da fluorescência da amostra de diesel (A_0), pela relação $\delta = [(A-A_0)/A_0] \times 100\%$, onde δ indica a variação da área de fluorescência em função da concentração óleo de soja misturado ao diesel. A correlação entre os pontos (R^2) foi de 0,9873 e o coeficiente angular da reta (β) de $5,23 \pm 0,28008$.

Apesar de ser observado uma redução da absorção da MDO em 260 nm em função do teor de óleo, a análise da área abaixo dos espectros de fluorescência e os picos de fluorescência da MDO apresentam um comportamento inverso, ou seja, um aumento da intensidade de fluorescência em função do teor de óleo. De maneira linear, como mostra a figura 30. Esse efeito do aumento da intensidade de fluorescência da MDO pode estar associado com a mudança de viscosidade da mistura em função da adição de óleo na mesma. É sabido que a viscosidade é um parâmetro que afeta o

rendimento quântico de fluorescência de compostos fluoróforos. Alexandre e colaboradores citam que as propriedades físicas e composição química desempenham um papel importante na intensidade de fluorescência e no perfil espectral [103]. Além da estrutura química do óleo de soja ser diferente do óleo diesel, a viscosidade do óleo de soja é maior que a do diesel, já que ele é mais polar devido à presença de oxigênio em sua estrutura, e como consequência a viscosidade da mistura aumenta à medida que aumenta o teor de óleo de soja.

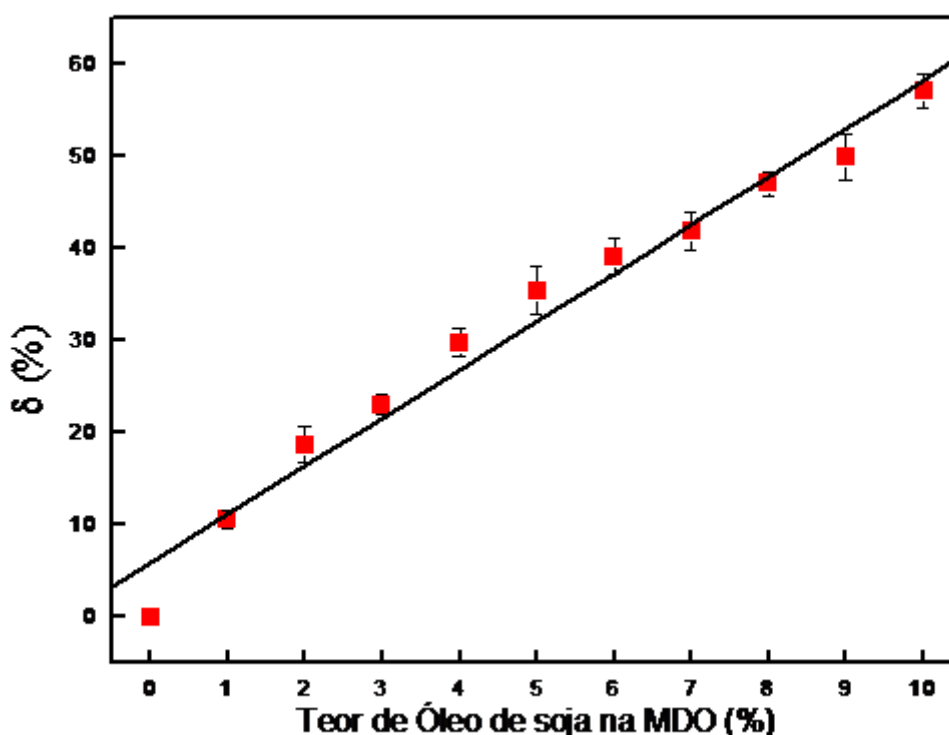


Figura 30: Área de fluorescência (δ) em função da concentração de óleo de soja no diesel.

5.2.3.c. Mistura Diesel-Biodiesel (MDB)

A figura 31 mostra o espectro da caracterização óptica pela espectroscopia de fluorescência da mistura MDB de 0 a 10% em passos de 1% no intervalo de comprimento de onda de 280 a 800 nm quando excitado em 260 nm.

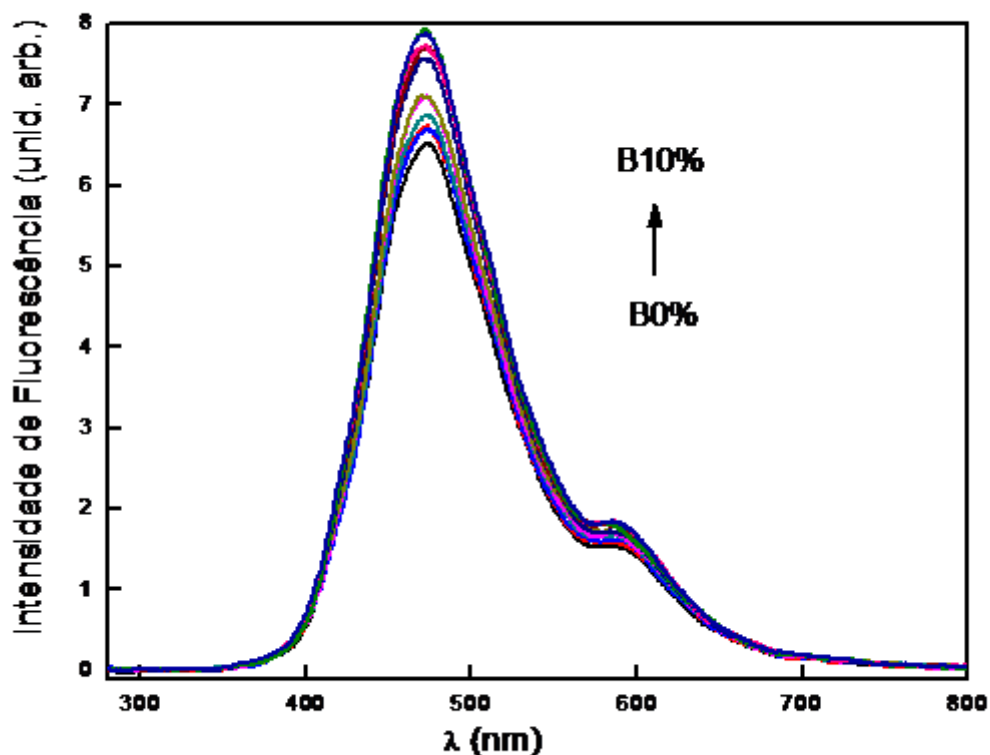


Figura 31: Espectros de fluorescência obtidos com excitação em 260 nm da MDB de 0 a 10%.

Como nos casos anteriores, a análise da variação da intensidade de fluorescência foi determinada a partir da área abaixo da curva dos espectros entre o intervalo de 280 até 800 nm. A área obtida para a fluorescência de cada amostra (A) foi normalizada pela área da fluorescência da amostra de diesel (A_0), pela relação $\delta = [(A-A_0)/A_0] \times 100\%$, onde δ indica a variação da área de fluorescência em função da concentração de biodiesel no diesel. A partir do ajuste linear apresentado na figura 32, a correlação entre os pontos (R^2) obtida foi de 0,9872 e o coeficiente angular da reta (β) determinada foi de $2,30 \pm 0,1239$.

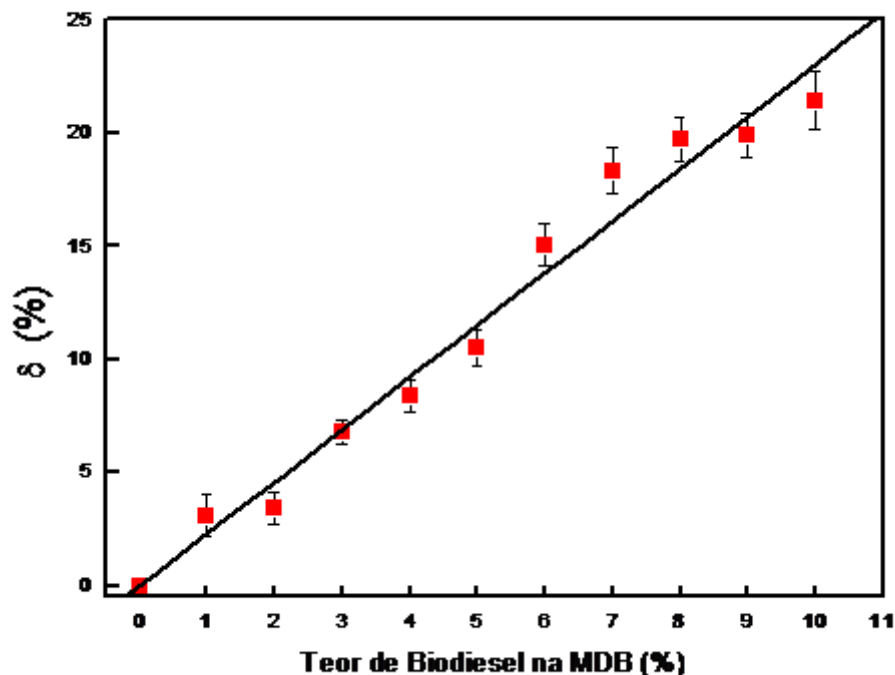


Figura 32: Área de fluorescência (δ) em função da concentração de biodiesel na MDB.

Da mesma forma que no caso da MDO, a MDB apresenta um comportamento inverso no que se refere a absorção em 260 nm e a fluorescência emitida quando excitada em 260 nm. Ao contrário da absorção, que diminui linearmente em função do teor de biodiesel, a fluorescência aumenta linearmente em função da quantidade de biodiesel adicionada a MDB. Neste caso, também acreditamos que o aumento da fluorescência está relacionado com a variação da viscosidade da mistura em função do percentual do teor de biodiesel na mistura. Pois as propriedades físicas (viscosidade e densidade óptica) e composição química (a concentração de fluoróforos) desempenham um papel importante na intensidade de fluorescência e no perfil espectral [103]. Por exemplo, a intensidade de fluorescência e o tempo de vida dos óleos mais densos é em geral menor do que as observadas em óleos mais leves [126,127]. Além da estrutura química do biodiesel ser diferente do óleo diesel, a viscosidade do biodiesel é maior que a do diesel, porque ele é mais polar devido à presença de oxigênio em sua estrutura. Conseqüentemente a viscosidade da mistura aumenta quando aumenta o teor de biodiesel como mostrado por Kulkarni e colaboradores [130].

Com o intuito de confirmar a dependência da viscosidade em função do teor de

óleo e/ou biodiesel nas nossas amostras, foi realizado um experimento, complementar ao estudo óptico, onde mostramos o aumento linear da viscosidade das misturas MBO, MDO e MDB em função da quantidade de óleo ou biodiesel presente nas misturas. Os detalhes desse estudo estão apresentados no apêndice A neste trabalho.

Um aumento na viscosidade da mistura leva a uma redução na frequência de colisão das moléculas, aumentando a probabilidade das moléculas no estado excitado retornarem ao estado fundamental via processos radioativos e, assim aumentando a intensidade de fluorescência da mistura. Em um ambiente altamente 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 radioativa [128,129].

5.2.4. Espectroscopia de fluorescência - sistema portátil

Conforme determinado nos estudos anteriormente relatados, sabe-se que a espectroscopia de fluorescência é uma técnica capaz de quantificar conteúdo de óleo e/ou biodiesel no intervalo de 0 a 10% presentes nas misturas MBO, MDO e MBO. Além disso, através dos coeficientes angulares obtidos para as amostras com as diferentes técnicas ópticas, a espectroscopia de fluorescência se mostrou a mais sensível à detecção das substâncias adicionadas, pois foi a que apresentou os maiores coeficientes angulares nas curvas de calibrações determinadas. Entretanto, até o presente momento, o estudo realizado no processo de caracterização e quantificação nas misturas foi realizado utilizando um sistema de bancada. Todavia, além da maior sensibilidade, outra grande vantagem que a espectroscopia de fluorescência pode oferecer é a possibilidade de realizar medidas e análises *in situ*. Portanto, nesta etapa do estudo nós iremos investigar a possibilidade da realização do processo de quantificação através de um sistema portátil de fluorescência disponível comercialmente.

5.2.4.a. Mistura Biodiesel-Óleo de Soja (MBO)

A figura 33 mostra os espectros de fluorescência característicos da MBO no intervalo de 0 a 10 % obtida através do sistema portátil, no qual se utilizou o comprimento de onda de excitação em 405 nm.

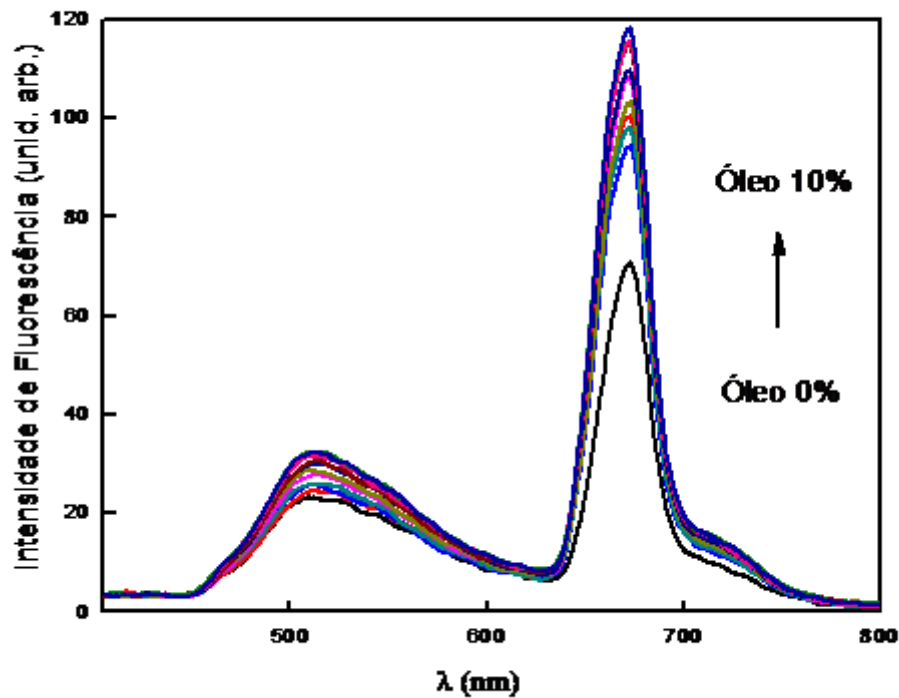


Figura 33: Intensidade de fluorescência medida pelo sistema portátil da MBO com excitação em 405 nm.

A fim de avaliar o aumento do sinal de fluorescência, foi determinada a área abaixo da curva dos espectros de fluorescência entre o intervalo de 405 até 800 nm. Da mesma forma que nas situações anteriores, a área abaixo da curva de fluorescência de cada amostra (A) foi normalizada pela área da fluorescência da amostra do biodiesel (A_0), pela relação $\delta = [(A-A_0)/A_0] \times 100\%$, onde δ indica a variação da área de fluorescência em função da concentração de óleo de soja no biodiesel.

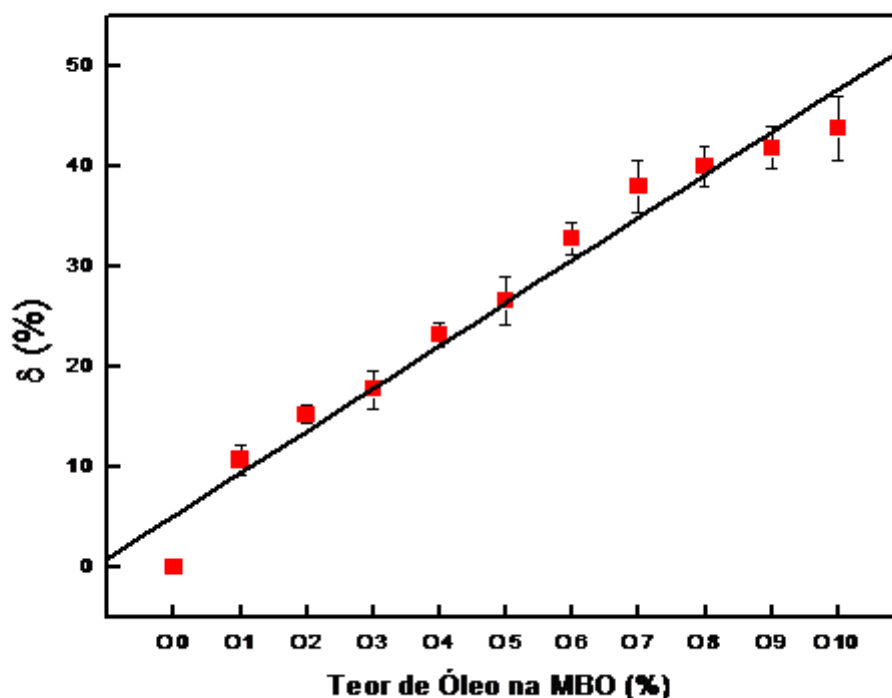


Figura 34: Teor de óleo de soja na MBO com excitação em 405 nm. Onde indica a variação do percentual de óleo de soja na mistura MBO. A área abaixo da curva foi calculada na região de fluorescência entre 415 e 800 nm.

Nota-se através da figura 34 que o valor de δ é diretamente proporcional ao teor de óleo na MBO, um aumento de 10% de óleo de soja na mistura ocasiona um acréscimo de aproximadamente 45% na intensidade de fluorescência. Através do ajuste teórico obtivemos um coeficiente de correlação R^2 de 0,9840 e um coeficiente angular β de $4,24 \pm 0,3665$.

5.2.4.b. Mistura Diesel-Óleo de Soja (MDO)

Com intuito de verificar a aplicabilidade do sistema em misturas com diesel, utilizou-se a espectroscopia de fluorescência (sistema portátil) para a caracterização da MDO, o comprimento de onda de excitação da amostra foi 405 nm. A figura 35 mostra o espectro da MDO entre 0 a 10% de óleo na mistura. Nota-se que à medida que se aumenta o teor de óleo de soja na MDO, a intensidade de fluorescência também aumenta linearmente, como explicitado na figura 36. Novamente foi determinada à área

abaixo da curva dos espectros de fluorescência entre o intervalo de 405 até 800 nm. A área obtida para a fluorescência de cada amostra (A) foi normalizada pela área da fluorescência da amostra de diesel (A_0), pela relação $\delta = [(A-A_0)/A_0] \times 100\%$, onde δ indica a variação da área de fluorescência em função da concentração de óleo de soja no diesel. Um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9854 e um coeficiente angular de $0,87 \pm 0,0925$ foram obtidos através do ajuste da curva apresentada na figura 36.

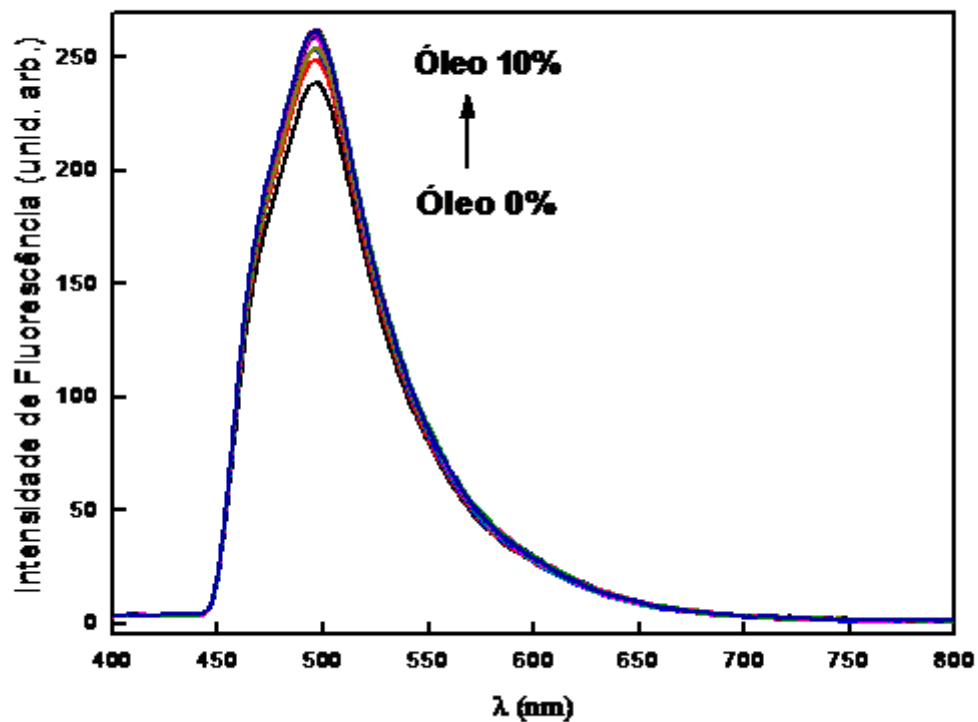


Figura 35: Intensidade de fluorescência medida pelo sistema portátil da MDO com excitação em 405 nm.

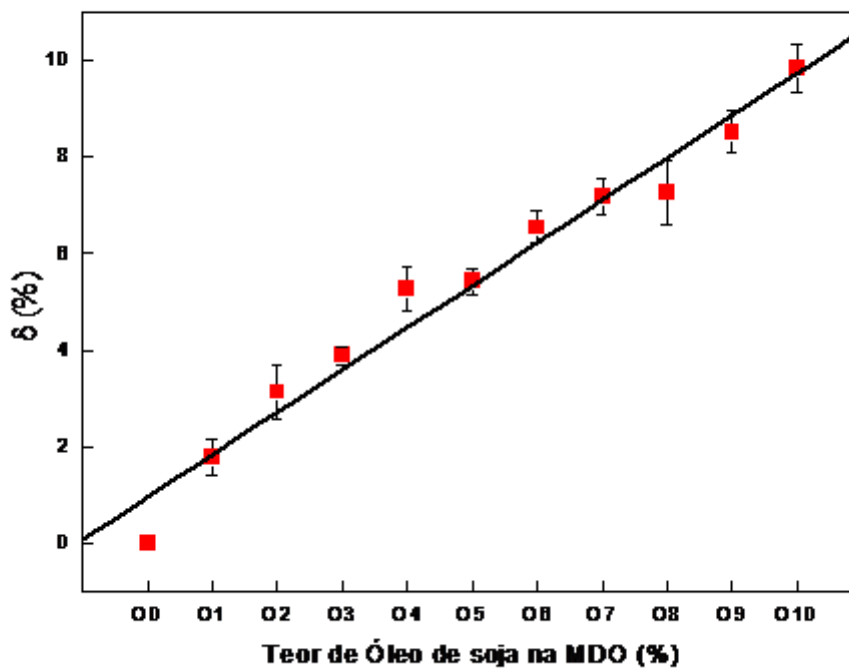


Figura 36: Teor de óleo de soja na MDO com excitação em 405 nm. Onde indica a variação do percentual de óleo de soja. A área abaixo da curva foi calculada na região de fluorescência entre 415 e 800 nm.

5.2.4.c. Mistura Diesel-Biodiesel (MDB)

Com o objetivo de avaliar o potencial da técnica de espectroscopia de fluorescência utilizando o sistema portátil na quantificação do teor de biodiesel no diesel, realizou-se a caracterização óptica da MDB no intervalo de 0 a 10%, excitando as amostras em 405 nm. A figura 37 mostra os espectros de fluorescência da MDB obtidos a partir do sistema de fluorescência portátil.

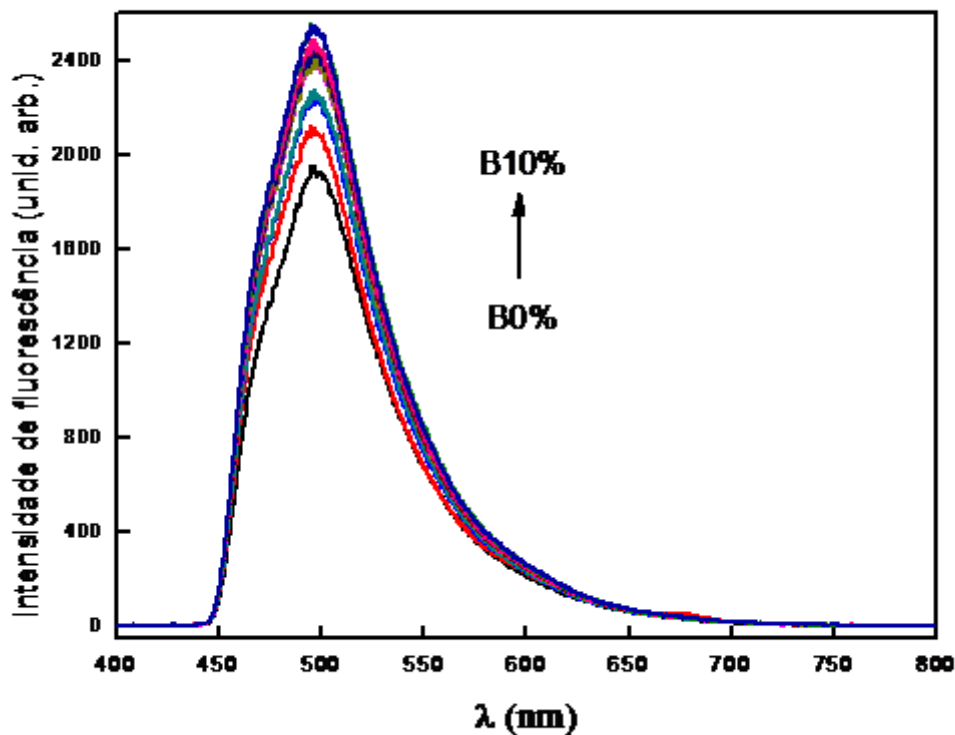


Figura 37: Intensidade de fluorescência usando espectrofluorímetro portátil com excitação na região de 405 nm na MDB de 0 a 10%.

Observando os espectros da MDB, nota-se o mesmo comportamento quando caracterizadas pelo sistema de fluorescência de bancada, no qual à medida que aumentou a concentração de biodiesel no diesel houve um aumento na intensidade de fluorescência. Entretanto, o aumento foi mais significativo quando utilizamos o sistema portátil. Através da análise δ foi confirmado o aumento linear do sinal de fluorescência em relação ao teor de biodiesel, como pode ser observado na figura 38. O coeficiente angular (β) foi de $3,11 \pm 0,1599$ e a correlação entre os pontos (R^2) de 0,9903.

Os resultados mostram que houve um aumento do sinal de fluorescência de aproximadamente 33% para uma variação de 10% do teor de biodiesel. O δ foi obtido através da área abaixo da curva dos espectros de fluorescência entre o intervalo de 405 até 800 nm. A área obtida para a fluorescência de cada amostra (A) foi normalizada pela área da fluorescência da amostra de diesel (A_0), pela relação $\delta = [(A - A_0) / A_0] \times 100\%$, onde δ indica a variação da área de fluorescência em função da concentração de biodiesel no diesel.

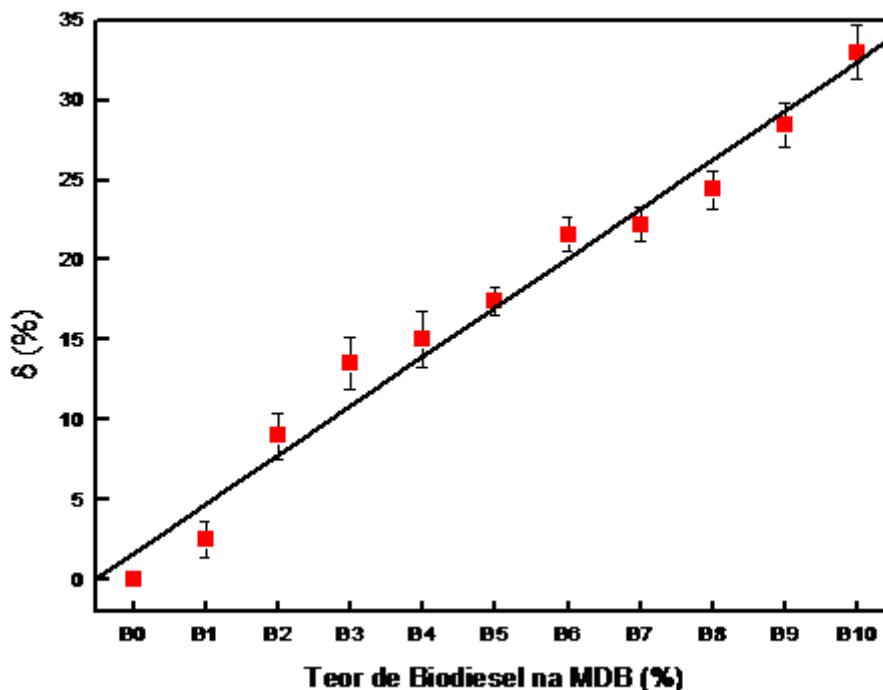


Figura 38: Teor de biodiesel no MDB com excitação em 405 nm. Onde indica a variação do percentual de biodiesel. A área abaixo da curva foi calculada na região de fluorescência entre 415 e 800 nm

Desta forma, nossos estudos de caracterização óptica através da espectroscopia de fluorescência (portátil) dos compostos do óleo de soja, do biodiesel, diesel e suas misturas, apresentaram resultados bastante promissores, e demonstra que essa técnica é capaz de quantificar o teor de óleo e/ou biodiesel nas misturas MBO, MDO e MDB. No caso específico da MDB, em que existe uma legislação que regulamenta um percentual mínimo de biodiesel na mistura, a espectroscopia de fluorescência se apresenta como uma técnica bastante promissora, pois além de possuir uma maior sensibilidade que a técnica padrão normatizada (FTIR) para quantificar o teor biodiesel na MDB, ela possui a potencialidade de se aplicada para realizar a quantificação do teor de biodiesel diretamente nos pontos de distribuição e venda de combustíveis.

5.3. Estudos da degradação térmica das misturas

5.3.1. Espectroscopia de fluorescência

Inicialmente realizou-se uma caracterização óptica das misturas MDB, MDO e MBO pela espectroscopia de fluorescência das proporções de 0 a 10%, submetidas a diferentes temperaturas. A figura 39 mostra os espectros das misturas, as quais possuem um teor de 5% de biodiesel na mistura MDB, 5% de óleo de soja na MDO e 5% de óleo de soja na MBO e pode-se notar que à medida que aumenta a temperatura da termo degradação ocorre uma supressão da intensidade de fluorescência das amostras.

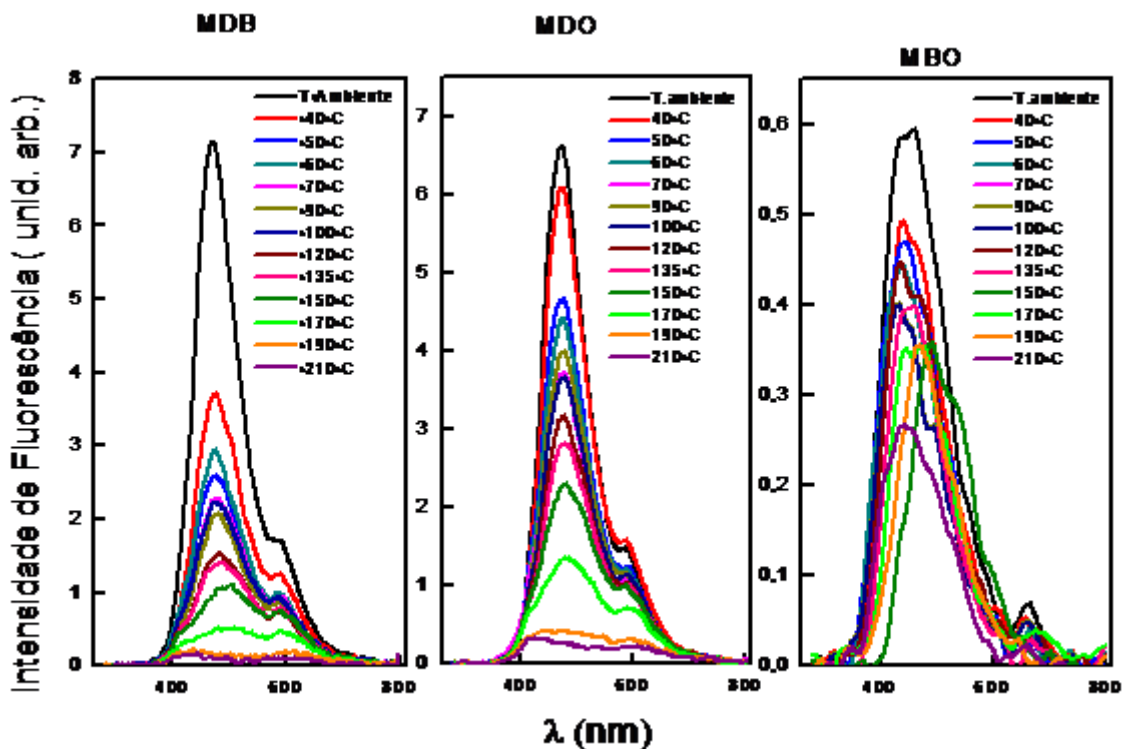


Figura 39: Espectros de fluorescência de 280 a 800 nm., com teor de 5% teor de biodiesel na mistura MDB, 5% de óleo de soja na MDO e 5% de óleo de soja na MBO, quando submetidas a termo degradação.

Essa diminuição da fluorescência está associada a uma transformação química das misturas oriundo da termo degradação [128]. À medida que as misturas são submetidas a altas temperaturas ocorre a quebra das ligações químicas e/ou degradação dos grupos fluoróforos de cada mistura. Esses fenômenos podem induzem uma diminuição da intensidade de fluorescência dos materiais.

Os espectros das misturas termo degradadas observados pela espectroscopia de fluorescência indicam que alterações químicas nos grupos fluoróforos (tocoferóis,

carotenóides e clorofila, HPAs) ocorreram nas misturas quando submetidas a diferentes temperaturas, isso ocorre devido ao aumento da reatividade de cadeias carbônicas dos compostos contidos nos lipídios [69]. Esse grupo de fluoróforos quando em amostras oleaginosas são os primeiros compostos a sofrerem oxidação, são considerados antioxidantes naturais [125]. Portanto, a redução da fluorescência desses compostos demonstra a ocorrência de processos oxidativos nas misturas, conforme o aumento na temperatura. À medida que os compostos das misturas vão 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 [66].

Outra possibilidade para também explicar a redução de fluorescência é a presença de uma fração polar nas misturas, com emissão característica na faixa entre 400 e 450 nm. Devido à presença de heteroátomos, principalmente o enxofre que pode ser facilmente oxidado quando exposto ao intemperismo, alterando assim a fluorescência do material analisado [132].

Em seguida com o intuito de avaliar o comportamento da fluorescência das misturas de 0 a 10 % em função da temperatura, determinou a área abaixo da curva dos espectros de fluorescência de cada amostra das misturas MDB, MDO e MBO quando submetidas a 70°C, entre o intervalo de 280 até 800 nm. A área obtida para a fluorescência de cada amostra (A) foi normalizada pela área da fluorescência da amostra de teor 0% (A₀), pela relação $\delta = [(A-A_0)/A_0] \times 100\%$, onde δ indica a variação da área de fluorescência em função da temperatura, como mostra a figura 40.

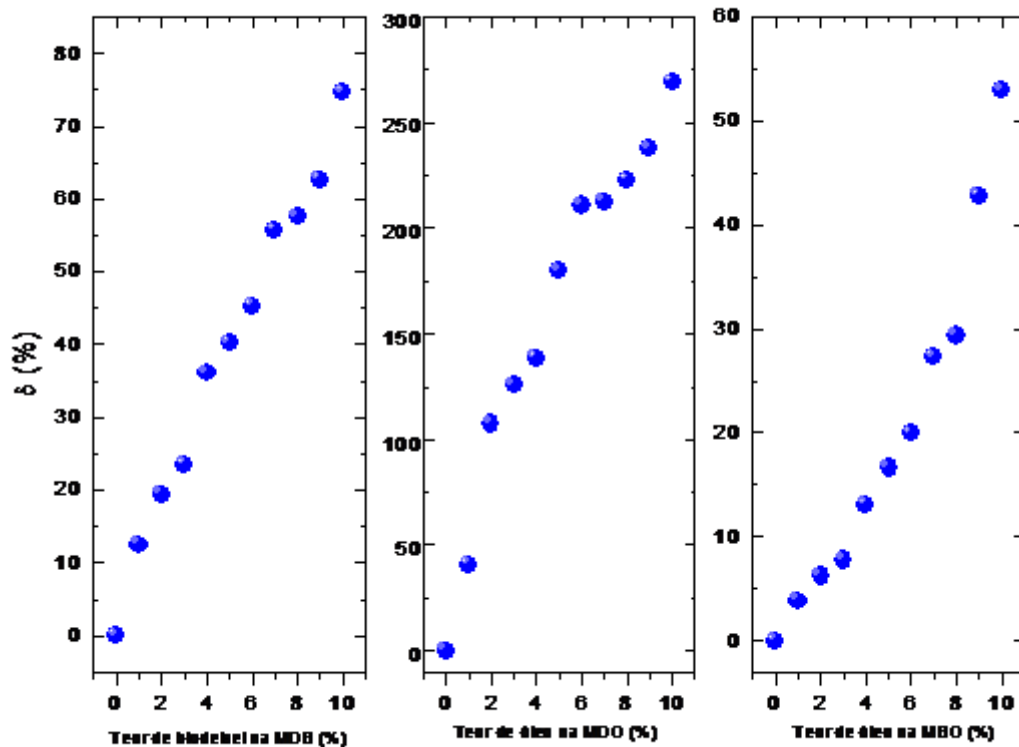


Figura 40: Área de fluorescência de 0 a 10% das misturas MDB, MDO e MBO, onde o δ indica a variação da área de fluorescência das misturas quando submetidas a 70°C.

Observando os espectros das misturas termo degradadas a 70°C mostrado na figura 40, nota-se que mesmo após o processo de termo degradação, a intensidade de fluorescência das misturas ainda se comporta de forma linear em função da concentração de biodiesel na mistura MDB e óleo de soja nas misturas MDO e MBO.

Quando as misturas foram submetidas ao estresse térmico, a intensidade de fluorescência das misturas diminuiu à medida que aumentou a temperatura da termo degradação. Para cada temperatura em que as misturas foram degradadas, calculou-se o coeficiente angular (β) para as misturas estudadas. Para obter esses valores de β , foi calculado a área abaixo de cada amostra e determinado o valor δ em função do teor de óleo ou biodiesel nas misturas. Como mostra a figura 41, β diminui em função da temperatura de degradação. Essa diminuição da intensidade da fluorescência determinada a partir de β possui uma dependência aproximadamente linear para as misturas MDO e MBO. Entretanto, o valor de β para a MDB possui um redução não linear, e sim exponencial.

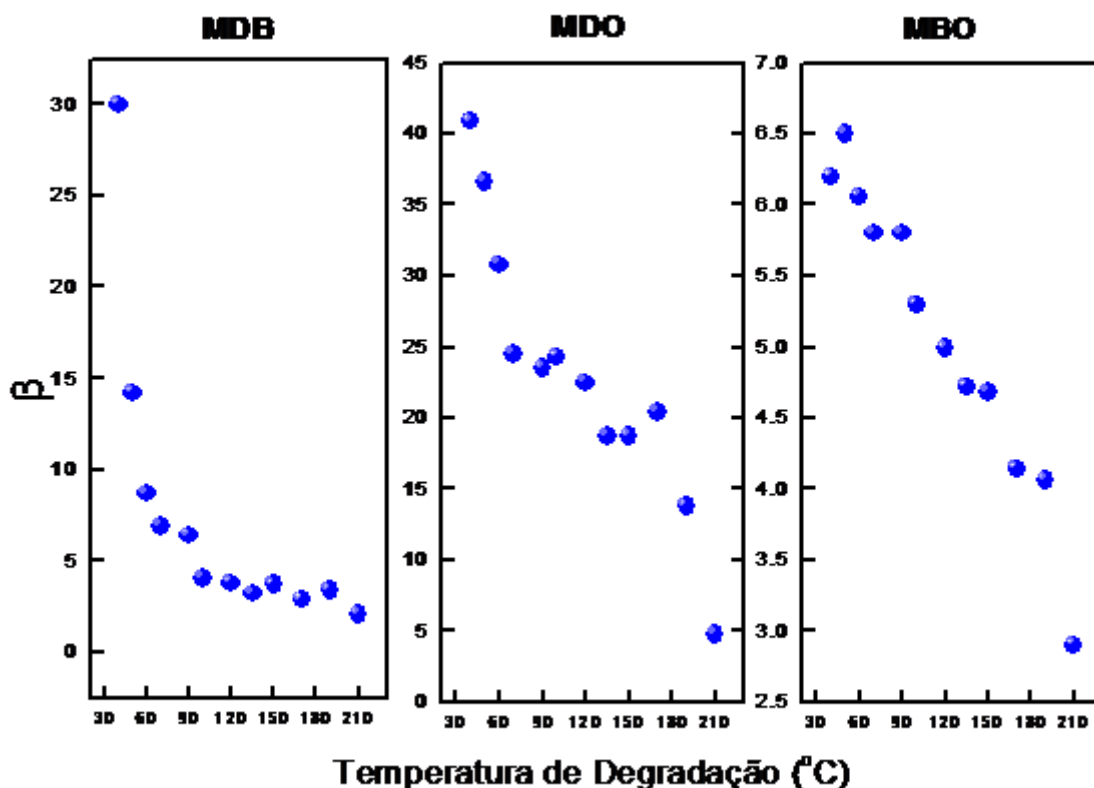


Figura 41: Espectros das misturas MDB, MDO e MBO, β versus temperaturas de degradação.

Analisando os espectros das misturas na figura acima, observa-se que à medida que se aumenta a temperatura da degradação ocorre uma redução da fluorescência das misturas. Além disso, os resultados mostram que essa redução da fluorescência é maior quanto maior a temperatura do tratamento térmico, ou seja, quanto maior a tempo de degradação maior será a supressão da fluorescência.

Os resultados são contundentes em demonstrar a capacidade da espectroscopia de fluorescência em diferenciar amostras não degradadas de amostras termo degradadas. Além do mais, esta técnica é capaz de diferenciar estágios de tempo de degradação. Portanto, a técnica baseada na espectroscopia de fluorescência possui a potencialidade de acompanhar o processo de degradação térmica das blendas MDB, MDO e MBO.

5.3.2. Absorção na região do UV-Vis

Também foi analisado o comportamento das misturas quando submetidas a diferentes temperaturas pela técnica de absorção na região UV-Vis. A técnica de absorção no UV-Vis tem sido muito utilizada para determinação de tempos de indução oxidativo dos óleos, identificando produtos secundários de oxidação (produtos aldeídos cetônicos α , β etilênicos) [133].

Os espectros de absorção no UV-Vis das misturas são mostrados na figura 42, os mesmos foram obtidos a partir das 3 misturas termo oxidadas, com percentual de 5% teor de biodiesel na mistura MDB, 5% de óleo de soja na MDO e 5% de óleo de soja na MBO, quando submetidas ao estresse térmico em diferentes temperaturas.

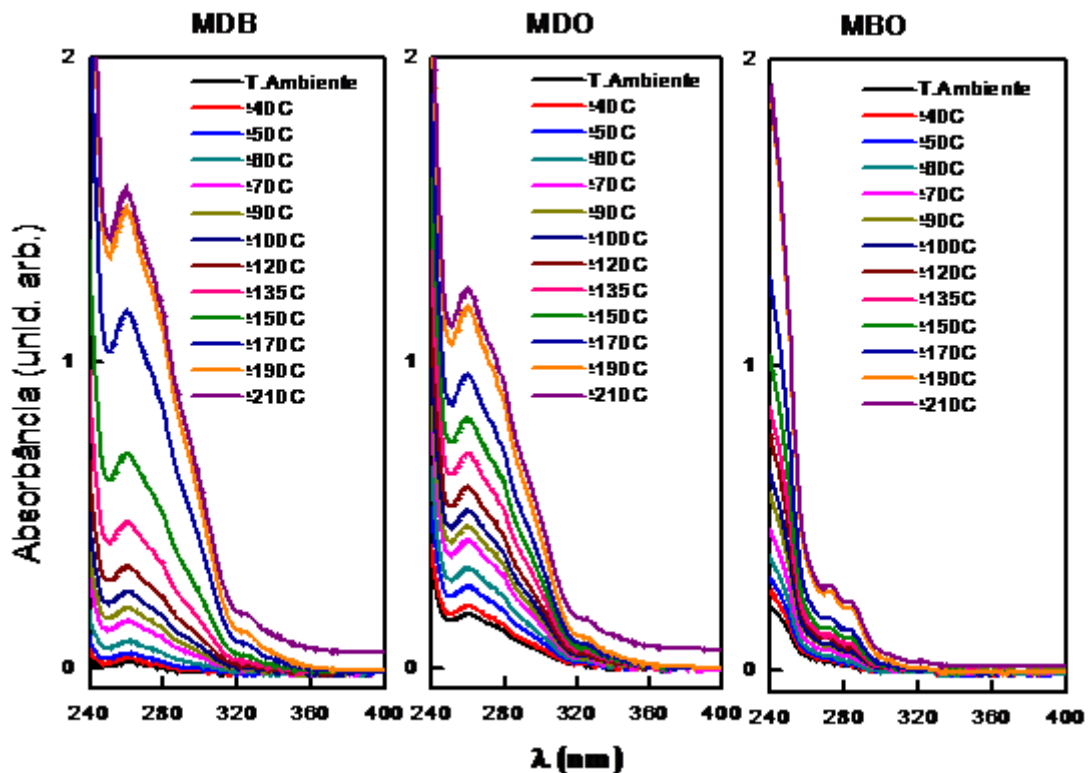


Figura 42: Espectros de absorção de 240 a 400 nm, com teor de 5% teor de biodiesel na mistura MDB, 5% de óleo de soja na MDO e 5% de óleo de soja na MBO, quando submetidas a termo degradação.

Pelos espectros pode-se notar uma alta absorção na região espectral compreendida entre 240 e 320 nm, a qual aumenta em função da termo oxidação dos óleos. Tais regiões de absorção podem ser atribuídas a alguns dos produtos da oxidação dos óleos nas misturas, uma vez que os compostos primários deste processo apresentam centros absorvedores em torno de 240 e 320 nm (dienos conjugados). Além disso, os compostos secundários (trienos, aldeídos, cetonas α , β -insaturada, conjugada)

apresentam picos de absorção em torno de 280 e 320nm [134].

Os espectros da figura 42, especificamente a região de alta absorção dos óleos, indicam a presença de transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondentes a compostos ou grupos cromóforos, ou seja, grupos funcionais que contêm elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas, os quais geram um aumento na intensidade de absorção em função do tempo de aquecimento [135,83]

Em seguida, com o intuito de avaliar o comportamento da absorção das misturas de 0 a 10 % em função das diferentes temperaturas submetidas, determinou o valor de absorção em 260 nm, para cada amostra em todas as temperaturas.

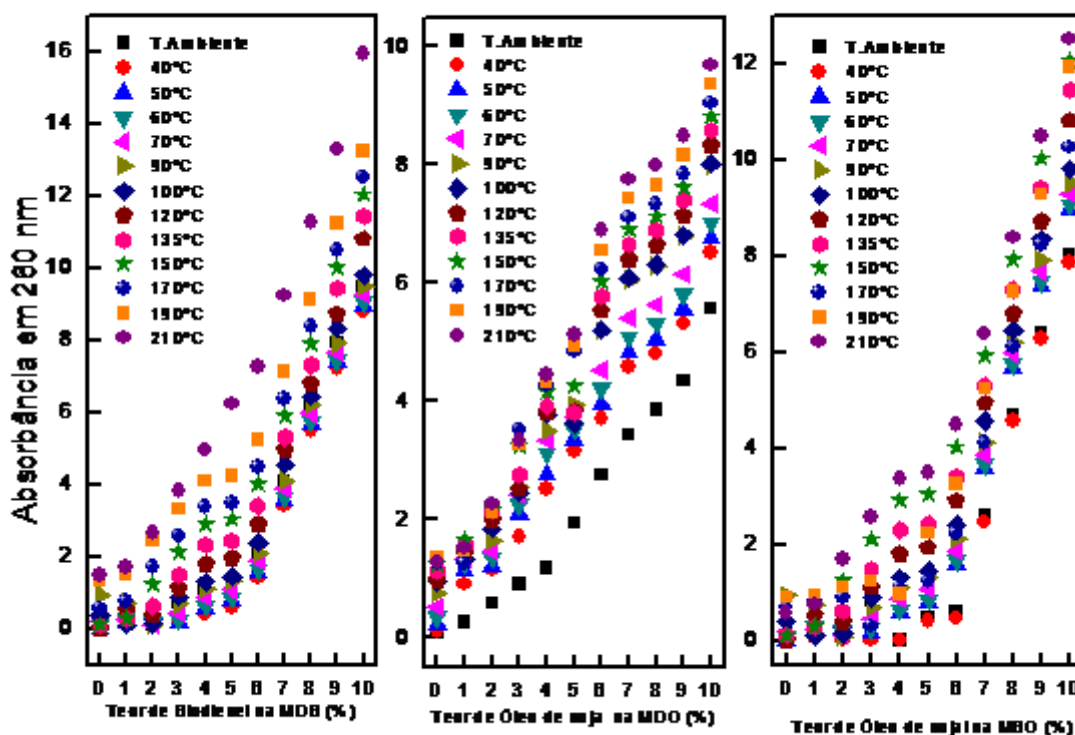


Figura 43: Área de absorção em 260 nm das misturas MDB, MDO e MBO de 0 a 10% quando submetidas a todas as temperaturas.

Os espectros evidenciam um aumento na absorbância das misturas. Esse aumento pode indicar a formação de compostos associados ao processo de termo degradação das misturas. Os principais produtos 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, e essa, tende a

aumentar a viscosidade do biodiesel, favorecendo a formação de espuma e, portanto, a sua deterioração.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Objetivando um melhor entendimento das amostras de óleo de soja, biodiesel, diesel e suas misturas, foram usadas as técnicas de absorção na região do UV-Vis, absorção na região do infravermelho médio e espectroscopia de fluorescência para caracterizá-las e avaliar o potencial das técnicas no processo de identificação dos teores de óleo e/ou biodiesel nas misturas MDB, MDO e MBO. Os resultados mostraram que as três técnicas avaliadas possuem a capacidade de serem utilizadas para avaliar possíveis contaminações dos combustíveis (diesel e biodiesel) por óleo vegetal. Essa avaliação foi realizada pois o óleo de soja não submetido a transesterificação está sendo muito utilizado como adulterantes em misturas, por ser de fácil miscibilidade aos combustíveis em questão.

No caso da MDB, após as caracterizações através da espectroscopia de fluorescência, pode-se concluir que tanto o sistema de bancada quanto o sistema portátil foram capazes de determinar o percentual de biodiesel na mistura, assim como os métodos baseados em FTIR e espectroscopia de absorção de UV-Vis. No entanto, o método de fluorescência tem a vantagem de ser uma técnica portátil, permitindo que os testes sejam realizados diretamente nos postos de gasolina. Além disso, esta técnica permite a quantificação do teor de biodiesel, sem o preparo de amostra, como já é necessário no método de espectroscopia de absorção de UV-Vis, pois neste caso o preparo de amostra (diluição) é preciso para não saturar o sinal de absorção. Os resultados também mostraram que o método de fluorescência foi mais sensível (135 vezes mais intenso) que a técnica de FTIR no processo de determinação do percentual de biodiesel de 0 a 10% da MDB.

A aplicabilidade da espectroscopia de fluorescência está fundamentada na ocorrência de um aumento na intensidade de fluorescência das misturas em função do teor do biodiesel na mistura MDB, e o teor de óleo de soja na MDO e MBO. Após realizado as medidas de viscosidade nos óleos, verificou-se que o óleo de soja e o biodiesel são mais viscosos que o diesel, e que a viscosidade da mistura aumenta linearmente em função do teor de óleo e/ou biodiesel nas misturas. Fundamentado nesses resultados, acreditamos que o aumento da intensidade da fluorescência esteja

relacionado com o aumento da viscosidade das misturas à medida que aumenta o teor de biodiesel e óleo de soja. É sabido que o aumento na viscosidade da mistura leva a uma redução significativa na frequência de colisão das moléculas, aumentando assim a probabilidade de que as moléculas no estado excitado retornem para o estado fundamental através do processo de radiação, portanto aumentando a intensidade de fluorescência das misturas.

No estudo referente à degradação das misturas, os resultados demonstraram a capacidade da espectroscopia de fluorescência em diferenciar amostras não degradadas de amostras termo degradadas e diferenciar estágios de termo degradação.

De forma geral, no presente trabalho, além de ser desenvolvido um nova metodologia capaz de quantificar o teor de biodiesel na MDB através da espectroscopia de fluorescência, foi mostrado a potencialidade da espectroscopia de fluorescência em estudos envolvendo avaliação de contaminação dos combustíveis, bem como no acompanhamento do processo de degradação térmica das misturas MDB, MDO e MBO.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel: 2006. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br>. Acesso em: 1 agosto 2010.
- [2] ANP. Petróleo e Derivados. Agência Nacional do Petróleo, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 27 julho 2010.
- [3] Ministério de Minas e Energia, Lei n.º11097 (2009) e do Conselho Nacional de Política Energética, Resolução 6 (2009).
- [4] M.A. Aliske, G.F. Zagonel, B.J. Costa, W. Veiga, C.K. Saul. **Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture.** Fuel 86 (2007) 1461–1464.
- [5] L.L.N. Guarieiro, A.C. Pinto, P.A. Aguiar, N.M. Ribeiro. **Determination of biodiesel percentage in biodiesel:diesel mixtures using mid-infrared spectroscopy** Química Nova 31 (2008) 421–426.
- [6] G. Knothe. **Analyzing biodiesel: Standards and other methods.** J. Am. Oil Chem. Soc. 83 (2006) 823–833.
- [7] C.M. Reddy, J.A. Demello, C.A. Carmichael, E.E. Peacock, L. Xu, J.S. Arey. **Determination of biodiesel blending percentages using natural abundance radiocarbon analysis: testing the accuracy of retail biodiesel blends.** Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 2476–2482.
- [8] A. Birova, E. Svajdlenka, J. Cvenegros, V. Dostalíková, **Determination of the mass fraction of methyl esters in mixed fuels.** Eur. J. Lipid Sci. Technol. 104 (2002) 271–277.
- [9] G.S.R. Sastry, A.S.R. Krishna Murthy, P.R. Prasad, K. Bhuvaneshwari, P.V. Ravi, **Identification and determination of bio-diesel in diesel.** Energy Source, Part A, 28 (2006) 1337–1342.
- [10] J.S. Oliveira, R. Montalvão, L. Daher, P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim, **Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR.** Talanta 69 (2006) 1278–1284.
- [11] M.F. Pimentel, G.M.G.S. Ribeiro, R.S. da Cruz, L. Stragevitch, J.G.A.P. Filho, L.S.G. Teixeira, **Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration.** Microchem. J. 82 (2006) 201–206.
- [12] A. Zawadzki, D.S. Shrestha, B. He. **Biodiesel blend level detection using ultraviolet absorption spectra.** Transactions of the ASABE, 50 (2007) 1349-1353.

- [13] P. Bondioli, L. Della Bella, **The evaluation of biodiesel quality in commercial blends with diesel fuel**. Riv. Ital. Sostanze Grasse 80 (2003) 173–176.
- [14] T.A. Foglia, K.C. Jones, J.G. Phillips, **Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuels by LC**. Chromatographia 62 (2005) 115–119.
- [15] E. C. C. C. Lins. **Espectroscopia de fluorescência na citricultura**. 2009. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- [16] G. Zanin, C.C. Santana, E.P.S. Bon, Jordano, R.C.L., F.F. Moraes, S.R. Andrietta, C.C. Carvalho Neto, I.C. Macedo, D.Lahr Filho, L.P. Ramos, J. Fontana. **Brasilian Bioethanol Program**. Appl. Biochem. Biotechnol. 84-86, 1147-1161, 2000.
- [17] U. Schucharddt, R. Serchel. Vargas, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**. J. Bras. Chem. Soc., vol. 9, no. 1, 199-210, 1998.
- [18] J.V. Gerpen. 2005. **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology. 86: 1097-1107.
- [19] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, S. N. Naik. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v.10, p. 248 – 268, 2006.
- [20] F. Ma, M. Hanna. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, v.70, p.1-15, 1999.
- [21] E.A. Faria, M.I.G. Leles, M. Ionashiro, T.O. Zuppa, N.R. Antoniosi Filho. 2002. **Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA**. Eclética Química, 27: 10-14.
- [22] .P. Borges. **Aproveitamento de Óleos Vegetais Brasileiros como Combustíveis**. Anais Assoc. Quím. Brasil. 3, 206-209, 1944.
- [23] R.B. Otto. **Gasolina derivada dos óleos vegetais**. Bol. Div. Inst. Óleos. 3, 91-99, 1945.
- [24] Chemical & Metallurgical Engineering, 1943.
- [25] R.Vigliano. **Combustível socialmente correto**. Brasil Energia. 274, 54-55, 2003.
- [26] PNPB - Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel: “O Programa”, 2005. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>. Acesso em: 15 junho 2010.
- [27] PNPB - Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel. Biodiesel: o novo combustível do Brasil, 2005a. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/PNPB_LancRede.pdf. Acesso em: 25 junho 2010.
- [28] L. P. Ramos, A. K. Domingos, K. T. Kucek, H. M. Wilhelm. 2003. **Biodiesel: um**

projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, São Paulo, v. 31, p. 28-37

[29] J.R. Oliveira Lima *et. al.* **Biodiesel de Babaçu obtido por via etanólica.** Quim. Nova, Vol. 30, No. 3, 600-603, 2007.

[30] Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Plano Nacional de Agroenergia – 2006 – 2011. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2005a. 118 p.

[31] Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Ministério da Ciência e Tecnologia. Ministério de Minas e Energia, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Diretrizes de política de agroenergia. Brasília, 2005b. 123 p.

[32] A. Duarte. **O peso da matéria prima.** Biodieselbr, v.9, p.19, 2009.

[33] KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel.**, 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

[34] L.C. Teixeira. **Potencialidades de oleaginosas para produção de biodiesel.** Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 18-27, 2005a.

[35] Revista: Biodieselbr, 2009.

[36] J. M. Encimar, J. F. González, E. Sabio, M. J. Ramiro. **Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 38, p. 2927-2931, 1999.86

[37] J. M. Encimar, J. F. González, J. J. Rodríguez, A. Tejedor. **Biodiesel fuels from vegetable oils: *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol.** Energy and Fuels, v. 16, p. 443-450, 2002.

[38] M. P. Dourado, E. Ballesteros, F. J. López, M. Milttelbach. **Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica Carinata oil for biodiesel production.** Energy and Fuels, v. 18, p. 77-83, 2004.

[39] G. Knothe, K.R, Steidley. **Kinetic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds.** Fuel, v. 84, p. 1059-1065, 2005.

[40] K. Piyaporn, N. Jeyashoke, K. Kanit. **Survey of seed oils.** Journal of the American Oil Chemists Society, v. 73, p. 471-474, 1996.

[41] A. K. Agarwal, L. M. Das. J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME 2001, 123, 440.

[42] GROSSLEY, T. D.; HEYES, T. D.; HUDSON, B. J. F. **The effect of heat on pure triglycerides.** Journal American Oil Chemists' Society, v.39, p.9-14, 1962.

- [43] FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils- Review**. Journal Bioscience and Bioengineering, v.92, n.5, p.405-416, 2001.
- [44] H. Noureddini, D. Harkey, V. A. Medikonduru. J. Am. Oil Chem. Soc. 1998, 75, 1775.
- [45] R. O. Dunn. **Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel)**. J. Am. Oil Chem. Soc., v.79, p.915- 920, 2002.
- [46] M. P. Dorado, J. M. Arnal, J. Gómez, A. Gil, F. J. Lopez. **The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance**. Trans. ASAE, v.45, p.525-529, 2002.
- [47] M. P. Dorado, E. Ballesteros, J. M. Arnal, J. Gómez, F. J. L. Gimenez. **Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine**. Energy & Fuels, v.17, p.1560-1565, 2003
- [48] R. Geris, N. Santos, L. Amaral, B. Maia, I. Castro, V. Carvalho. **Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica**. Química Nova, Salvador – BA, vol. 30, Nº05. 1369-1373, 2007.
- [49] RAMOS, L. P.; In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina, PR, 17 a 20 de maio, 1999; p. 233
- [50] FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. **Transesterification kinetics of soybean oil**. Journal of American Oil Chemists' Society, v.63, n. 10 p.1375-1380, 1986.
- [51] H. Noureddini, V. Medikonduru. J. Am. Oil Chem. Soc. 1997, 74, 419
- [52] PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An overview**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.16, n.6, p.1313-1330, 2005.
- [53] ROZYCKI, K.; KIJENSKI, J. A.; WALISIEWICZ-NIEDBALSKA, W.; LIPKOWSKI, A. W. **Use of enzymatic catalysis for making biodiesel**. Przemysl Chemiczny , v. 85, p. 1592-1593, 2006.
- [54] AKOH, C. C.; CHANG, S.; LEE, G.; SHAW, J. **Enzymatic approach to biodiesel production**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 55, n. 22, p. 8995–9005, 2007.
- [55] M. J. Haas, K. M. Scott, T. L. Alleman, R. L. Mc Cormick. Energy Fuels 2001, 15, 1207.
- [56] R. A. Ferrari, V. S. Oliveira. O & G Alimentos 2003, mar/abr, 28.

- [57] R. A. Ferrari, V. S. Oliveira, R. S. Leone, A. Scabio. Anais do Simpósio Tendências e Perspectivas da Oleoquímica e Petroquímica, Rio Grande, Brasil, 2002
- [58] M. Canakci, J. Van Gerpen. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids**. Trans. ASAE, v.44, p1429-1436, 2001.
- [59] A. Monyem, J. H. Van Gerpen. Biomass & Bioenergy 2001, 20, 317.
- [60] A. Monyem, J. H. Van Gerpen, M. Canakci. Trans. ASAE 2001, 44, 35.
- [61] HERRERA, C. G. Grasas y Aceites 1995, 46, 121.
- [62] HARTEN, B. A&G 2003, 13, 98.
- [63] MASJUK, H. , SAPUAN, M. S. J. Am. Oil Chem. Soc. 1995, 12, 609
- [64] KNOTHE, G. A&G 2002, 12, 222.
- [65] STOUMAS, S., LOUIS, E., SERDARI, A.. J. Am. Oil Chem. Soc. 1995, 12, 436.
- [66] MA, F., CLEMENTS, L. D., HANNA, M. A.. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 3768.
- [67] FREEDMAN, B.; BAGBY, M. O. **Diesel engine fuels from vegetable oils**. Journal American Oil Chemists' Society, v.66, p.1601, 1989-a.
- [68] TANG, H.; WANG, A.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. N. **The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability**.
- [69] MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. 150p.
- [70] GIESE, J. Fats. **Oils, and Fat Replacers**. Food Technology - Especial Repot, 1996
- [71] KOWALSKI, B. **Evaluation of the Stability of Some Antioxidants for Fat-Based Foods**, Thermochimica Acta, Warsaw, v.177, p. 9-14, may. 1990.
- [72] DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RIZ, G. **Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura**, Grasas y Aceites, v.1, p.35 – 38, 1989.
- [73] GOMES, T.; CAPONIO, F.; DELCURATOLO, D.; **Fate of Oxidized Triglycerides during Refining of Seed Oils**, J. Agric. Food Chem., v.51, n.16, p.4647 – 4651, 2003.
- [74] HELLÍN, L.C.; CLAUSELL, M. P.R. **Incidencia de la Fritura en la Composición**

de La Fracción Lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro País, Anal. Bromatol., v.36, n.1, p.5 – 31, 1984.

[75] ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 2.ed. Viçosa: UFV, 1999. 416p.

[76] PÉREZ–CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ RUIZ, G.; SALGADO RAPOSO, A., *et al.* **Alteración de grasas usadas en fritura. Correlación entre índices analíticos y métodos de evaluación directa de compuestos de degradación**, Grasas y Aceites, v.39, n.2, 1998.

[77] MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. *et al.* **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002. 255Pp.

[78] MINN, J. **Determination of Oxidative Stability of Rosin Products by High-Pressure Differential Scanning Calorimetry**, Thermochemica Acta, Amsterdam, v.91, p.87-94, março 1985.

[79] WALKING, A.E.; SEERY, W.E.; BLEFFERT, G.W. **Chemical Analysis of Polymerization Products in Abused Fats and Oils**. AOCS, set. 1972.

[80] VARELA, G.; MOREIRAS–VARELA, O.; RUIZ–ROSO, B. **Utilización de algunos aceites em frituras repetidas. Câmbios em las grasas y análisis sensorial de los alimentos fritos**, Grasas y Aceites, v.34, fasc.2, p.101 – 107, 1983.

[81] BERGER, K.G.; AKEHURST, E.E.; 1966. **Some applications of differential thermal analysis to oils and fats**, F. Fd Technol., London, v. 1, p. 237-247, 1966.

[82] HASSEL R.L. **Thermal analysis – Alternative method of measuring oil stability**. Journal of the American Oil Chemist's Society, v. 53, n 5, 179-181, 1976.

[83] SKOOG, D. A.; Holler, J.; Nieman, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição. Tradução de Inês Caracelli. Porto Alegre, RS. Bookman, 2002. Capítulos 13 e 14.

[84] SMITH, A. L.; **Applied Infrared Spectroscopy**, John Wiley & Sons: New York, p. 286, (1979).

[85] SILVERSTEIN, R. M., *et al.*; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, John Wiley & Sons: New York, p. 245, (1981).

[86] STUART, B. **Modern infrared spectroscopy: analytical chemistry by open learning**. New York: John Willey, 179 p, (1996).

[87] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.; MORRIS, T. C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan. 387 p, (1994).

[88] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Análise instrumental**. 5 ed. Porto

Alegre: Bookman, 836 p, (2002).

[89] ROTHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of Photochemistry**. New Delhi: Willey Eastern, 347 p, (1992).

[90] STEWART, A. J.; WETZEL, R.G. *Limnology and Oceanography*, 26:590–597, (1981).

[91] SENESI, N. *Analytica Chimica Acta*. 232: 77-106, (1990).

[92] ZSOLNAY, A.; *et al.* *Chemosphere*. 38:45-50, (1999).

[93] KALBITZ, K.; Geyer, W.; Geyer, S. *Biogeochemistry*. 47:219-238, (1999).

[94] MILORI, D. M. B. P.; *et al.* *Soil Science*. 167: 739-749, (2002).

[95] CHEN, J.; *et al.* *Chemosphere*. 50: 639-647, (2003).

[96] COBLE, P. G. *MARINE Chemistry*. 51: 325– 346, (1996).

[97] 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).

[98] LUMB, M.D. *Luminescence Spectroscopy*. New York: Academic Press. 375p, (1978).

[99] REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B., **Óleos e gorduras: aplicações e implicações**. Ver. *Analytica*, No. 27, fev/mar, (2007).

[100] TAROZO, R. **Photochemical process of fossil fuel and biodiesel degradation**. 2005. Dissertação (Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina.

[101] SIKORSKA E., ROMANIUK A., KHMELINSKII I.V., HERANCE R., BOURDELANDE J.L., SIKORSKI M., KOZIOL J., **Characterization of edible oils using total luminescence spectroscopy**. *J. Fluorescence*, 2003 (in press).

[102] DEMAN, J. M. *Principles of Food Chemistry*, 3º ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.

[103] ALEXANDRE, K.G. *et al.* **Avaliação da oxidação de misturas de biodiesel e diesel em função do tempo de estocagem através de mapas espectrofluométricos e PCA**. Anais III RBTB, Brasília, 2009. p 43.

[104] WAKEMAN, S.G., 1977. **Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in lacustrine sediments**. *Environ. Sci. Technol.* 11, 272–276.

- [105] VON DER DICK, H., KALKREUTH, W., 1985. **Synchronous excitation and threedimensional fluorescence spectroscopy applied to organic geochemistry.** *Adv. Org. Geochem.* 10, 633–639.
- [106] BIDDLEMAN, T.F., CASTLEBERRY, A.A., FOREMAN, W.T., ZARANSKI, M.T., WALL, D.W., 1990. **Petroleum hydrocarbons in the surface water of two estuaries in the southeastern United States.** *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 30, 91–109.
- [107] PATRA, D., MISHRA, A.K., 2002. **Total synchronous fluorescence scan spectra of petroleum products.** *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 304–309.
- [108] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânico**, 6º ed, LTC: Rio de Janeiro, 1998.
- [109] ROY, S. **Fiber optic sensor for determining adulteration of petrol and diesel by kerosene.** *Sensors and Actuators B*, vol. 55, p. 212-216, 1999.
- [110] PATRA, D.; MISHRA, A. K. **Study of diesel fuel contamination by excitation emission matrix spectral subtraction fluorescence.** *Analytica Chimica Acta*, vol. 454, p. 209-215, 2002.
- [111] PATRA, D.; MISHRA, A. K. **Effect of sample geometry on synchronous fluorimetric analysis of petrol, diesel, kerosene and their mixtures at higher concentration.** *Analyst*, vol. 125, p. 1383-1386, 2000
- [112] PATRA, D.; MISHRA, A. K., **Concentration Dependent Red Shift: Qualitative and Quantitative Investigation of Motor Oils by Synchronous Fluorescence Scan.** *Talanta*, vol. 53, p. 783-790, 2001.
- [113] TAKSANDE, A.; HARIHARAN, C. **Synchronous fluorescence method to check adulteration of petrol and diesel by kerosene.** *Spectroscopy Letters*, vol 39, p. 345-356, 2006.
- [114] DIVYA, O.; MISHRA, A. K., **Combining synchronous fluorescence spectroscopy with multivariate methods for the analysis of petrol-kerosene mixtures.** *Talanta*, vol. 72 (1), p. 43-48, 2007.
- [115] JOHN, P.; SOUTAR, I., **Identification of crude oils by synchronous excitation spectrofluorimetry.** *Analytical Chemistry*, vol. 48, no 3, p. 520-524, 1976.
- [116] ABBAS, O.; RÉBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J.; AZEVEDO, D. A., **Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils.** *Fuel*, vol. 85, p. 2653-2661, 2006.
- [117] LI, J.; FULLER, S.; CATTLE, J.; WAY, C. P.; HIBBERT, D. B., **Matching fluorescence spectra of oil spills with spectra from suspect sources.** *Analytica Chimica Acta*, 514, p.51-56, 2004.

- [118] SIKORSKA, E.; SWIGŁO, A. G. S.; KHMELINSKII, I.; SIKORSKI, M. **Synchronous Fluorescence Spectroscopy of Edible Vegetable Oils. Quantification of Tocopherols.** J. Agric. Food Chem., vol. 53, no 18, p. 6988-6994, 2005.
- [119] SIKORSKA, E.; GÓRECKI, T.; KHMELINSKII, I. V.; SIKORSKI, M.; KOZIOL, J. **Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy.** Food Chemistry, 89, p.217-225, 2005.
- [120] POULLI, K. I.; MOUSDIS, G. A.; GEORGIU, C. A., **Classification of edible and lampante virgin oil based on synchronous fluorescence and total luminescence spectroscopy.** Analytica Chimica Acta, 542, p.151-156, 2005.
- [121] GUIMET, F.; BOQUÉ, R.; FERRÉ, J. **Cluster analysis applied to the exploratory analysis of commercial spanish olive oils by means of excitation-emission fluorescence spectroscopy.** J. Agric. Food Chem., 52, p. 6673-6679, 2004.
- [122] GUIMET, F.; BOQUÉ, R.; FERRÉ, J.; RIUS, F. X. **Application of unfold principal component analysis and parallel factor analysis to the exploratory analysis of olive oils by means of excitation-emission fluorescence spectroscopy.** Analytica Chimica Acta, 515, p.75-85, 2004.
- [123] GUIMET, F.; BOQUÉ, R.; FERRÉ, J. **Application of non-negative matrix factorization with Fischer's linear discriminant analysis for classification of olive oil excitation-emission fluorescence spectra.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 81, p. 94-106, 2006.
- [124] CANDEIA, R. A ; ROSENHAIM, R ; ALBUQUERQUE, G. A ; SILVA, M. C. D. , BICUDO, T. C. ; SANTOS, I. M. G. ; SOUZA, A. G. **Determinação da Concentração de Biodiesel em Misturas Binárias (Biodiesel/Diesel) por Espectrofotometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível.** Paraíba, Brasil.
- [125] SIKORSKA.; E. *et al.*; **Journal of Fluorescence.** 14:1053-0509, (2004).
- [126] DOWNARE, T.D., MULLINS, O.C.. **Visible and rear-infrared fluorescence of crude oils.** Appl. Spectrosc. 49 (1995) 754–764.
- [127] RALSTON, C.Y., WU, X., MULLINS, O.C. **Quantum yields of crude oils.** Appl. Spectrosc. 50 (1996) 1563–1568.
- [128] AKERS, W.; HAIDEKKER, M. A. Trans ASME. 126:340–345, (2004).
- [129] KUNG, C. E.; REED, J. K.; Biochemistry. 25:6114–6121, (1989).
- [130] KULKARNI, B.M., PULJAR, B.G., SHANMUKHAPPA, S.. **Investigation of acid oil as a source of biodiesel,** Indian J. Chem. Technol. 15 (2008) 467–471.
- [131] SIKORSKA E, ROMANIUK A, KHMELINSKII IV, HERANCE R, BOURDELANDE JL, SIKORSKI M, KOZIOL J. 2004. **Characterization of edible oils using total luminescence spectroscopy.** J. Fluoresc. 14, 25-35.

[132] BURWOOD, R., SPEERS, G. C. “**Photo-oxidation as a factor in the environmental dispersal of crude oil**”, Estuarine Coastal Marine Science, 2: 117-135, 1974.

[133] FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; J. Am. Oil Chem. Soc. 63: 1375, (1986).

[134] CELLA, R.C.F.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; and Spoto, M.H.F. **Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal**. Ciência e Tecnologia em Alimentos, 22(2): p. 111-116, (2002).

[135] VECCHI, C. C. C.; TAROZO, R.; PINTO, J. P.; FACCIONE, M.; GUEDES, C. L. B., **Processo térmico e fotoquímico na degradação de biodiesel do óleo de soja**, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, (2004).

APÊNDICE A

Estudo da viscosidade

A viscosidade pode ser usada como um parâmetro para o controle da reação de biodiesel, confirmando a conversão dos óleos vegetais ou gorduras animais em ésteres pela redução acentuada da sua viscosidade [1].

Conforme Toledo [2] viscosidade é a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação. A variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas caracteriza um escoamento [3]. Segundo Gasparetto [4], chama-se viscosidade a resistência ao escoamento. Isaac Newton introduziu o conceito de viscosidade através do seu "Princípio", em 1642-1727, atestando para os líquidos e apresentou hipóteses associadas ao escoamento simples de fluidos; esta viscosidade pode ser definida como a propriedade física dos fluidos, o qual caracteriza a sua resistência ao escoamento.

A viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação; é, portanto, função das dimensões da molécula e de sua orientação, ou seja, aumenta a hidrogenação [5].

A viscosidade relativamente alta dos óleos, superior à da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. Em geral, as viscosidades dos óleos decrescem ligeiramente com o aumento da insaturação, pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade [6].

Os óleos que contêm ácidos graxos de baixo peso molecular são ligeiramente menos viscosos que os com alto peso molecular, mas como em outros líquidos, nos óleos, também a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, havendo uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e o da temperatura. Segundo Castro, ao estudar a viscosidade do óleo de babaçu verificou as viscosidades decrescerem consideravelmente a altas temperaturas [7].

Os fluidos podem ser classificados, reologicamente, como newtonianos e não-newtonianos, porém não existem, naturalmente, fluidos perfeitos, cujo comportamento se aproxima do newtoniano, como é o caso de líquidos puros, soluções verdadeiras diluídas e poucos sistemas coloidais [8].

No escoamento de um fluido newtoniano em regime laminar, existe uma relação

linear entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, nos quais a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. São exemplos de fluidos newtonianos, o ar, a água, os óleos finos e seus derivados. Já os fluidos não newtonianos são caracterizados pela maneira como a viscosidade de um fluido se modifica, em resposta, às variações na taxa de cisalhamento.

A viscosidade é uma importante propriedade para os combustíveis para motores de ignição por compressão, pois ela influencia marcadamente o comportamento do combustível no sistema de injeção. Esta propriedade caracteriza a resistência do líquido ao escoamento e apresenta variações com a temperatura do fluido em uma proporção inversa, ou seja, quanto menor a temperatura maior a viscosidade. Deve ser mencionado que quanto maior a viscosidade, menor a eficiência do sistema de injeção de combustível, já que a atomização se torna grosseira, aumentando o tamanho das gotículas e diminuindo a área de contato com os gases pressurizados no interior da câmara de combustão. Isto, por sua vez, inibe a evaporação do combustível e favorece a queima incompleta [9].

Procedimento Experimental para o estudo da viscosidade

Com objetivo de mensurar a viscosidade do óleo diesel, do biodiesel e do óleo de soja, assim como de suas misturas utilizadas em nossos estudos, a viscosidade dos diferentes tipos de óleos foi determinada com o auxílio de um viscosímetro da marca Brookfield (Modelo LVDV-III+). O instrumento é equipado com cilindros de diâmetros diferentes (*spindles*), no qual se opta por utilizar o cilindro adequado conforme a viscosidade do fluido. Para os óleos utilizados neste trabalho foi utilizado um cilindro de diâmetro externo de 100 mm (*Spindle* de referência S-18). A seguir na figura 1 são mostrados os acessórios do viscosímetro usado.

O viscosímetro foi acoplado a um banho termostático, permitindo assim mensurar a viscosidade dos óleos a 25 °C, com precisão na temperatura de 0,5 °C. Uma vez que o software do viscosímetro fornece, além dos valores de viscosidade, os dados de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, estes foram utilizados para a caracterização reológica das amostras.

Cabe ressaltar que no viscosímetro de Brookfield são efetuadas leituras de viscosidade automaticamente a cada temperatura, variando-se a velocidade de rotação

do cilindro (torque) até o limite máximo estabelecido, e ao atingir o valor de topo desta variável, medidas são efetuadas com o decréscimo desta. Em outras palavras, os valores de viscosidade reportados neste trabalho referem-se de fato a valores médios, obtidos por triplicata de leitura do equipamento em cada valor de velocidade de rotação especificada. Estas medidas de viscosidade foram realizadas no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade Estadual de São Paulo (USP).



Figura 1: Acessórios do viscosímetro usado [10].

Resultados e discussões para estudo da viscosidade das misturas

O comportamento das misturas MDB, MDO e MBO em relação à taxa de cisalhamento foram avaliadas pela seguinte relação:

$$\sigma = \kappa \gamma^m$$

Aplicando-se o logaritmo, tem-se:

$$\log \sigma = \log \kappa + m \log \gamma$$

em que σ é a tensão de cisalhamento, γ a taxa de cisalhamento, κ a viscosidade e m é o índice de escoamento, adimensional e caracteriza o desvio em relação ao escoamento ao comportamento Newtoniano [11]. Os sistemas podem ser classificados quanto ao tipo de escoamento em pseudoplásticos ($m < 1$), newtonianos ($m = 1$) e dilatantes ($m > 1$).

Construindo-se o gráfico de $\log \sigma$ versus $\log \gamma$, determina-se o valor de m através do coeficiente angular da reta [12].

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é uma quantificação da fricção interna do mesmo. Quanto maior essa fricção interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia. Diz-se que uma mistura tem comportamento reológico de forma newtoniana quando a variação da taxa e tensão de cisalhamento for linear. Por intermédio desta curva foi possível medir o valor da viscosidade, o qual foi obtido pelo coeficiente angular da mesma.

Primeiro analisou a viscosidade do óleo de soja, biodiesel e óleo diesel puro. A viscosidade dos óleos pode ser observada na figura 2, em que apresenta a relação entre taxa de cisalhamento por tensão de cisalhamento. Para as amostras do óleo de soja, do biodiesel e do diesel foi encontrado um índice de escoamento foi menor que 1, o que implica que as mesmas apresentam um comportamento pseudoplásticos, onde o óleo de soja apresenta um coeficiente angular β de 0,9637 e o coeficiente de correlação foi de R^2 0,9999. Já para o biodiesel foi observado um coeficiente angular β de 0,8573 e o coeficiente de correlação R^2 0,9991 e para o diesel um coeficiente angular β 0,8508 e o coeficiente de correlação R^2 0,9989.

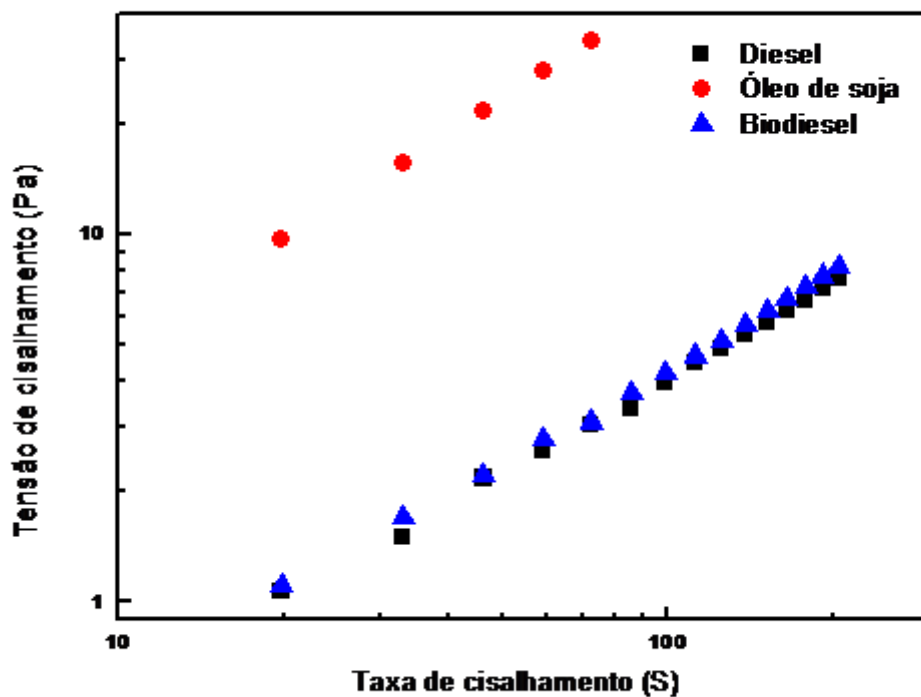


Figura 2: Comportamento do diesel, biodiesel e óleo de soja, tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.

Comparando o gráfico acima, onde mostra a tensão de cisalhamento em função da taxa das misturas, nota-se que o diesel e o biodiesel estão bem próximos, isso porque o óleo de soja é mais viscoso que o biodiesel e o diesel.

Em seguida foram realizadas as medidas de viscosidade das misturas, com 5% de biodiesel na MDB, 5% de óleo de soja na MDO e 5% de óleo de soja na MBO, onde foi feito o gráfico da variação da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento, e partindo desta curva foi obtido qual comportamento cada mistura tem através do coeficiente angular das mesmas.

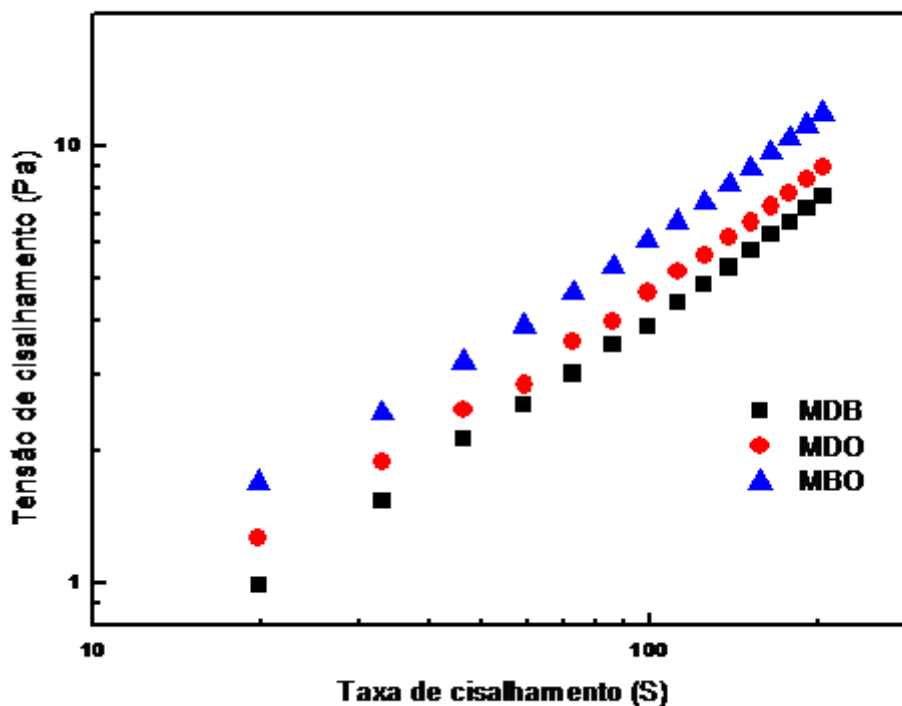


Figura 3: Tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento das misturas, com teor de 5% teor de biodiesel na mistura MDB, 5% de óleo de soja na MDO e 5% de óleo de soja na MBO.

Para um percentual de 5% das misturas MDB, MDO e MBO foram observados um comportamento reológico de forma pseudoplásticos, pois o índice de escoamento encontrado foi menor que 1 para as 3 misturas, onde para MDB seu coeficiente angular foi de 0,867 e coeficiente de correlação de 0,9995, já para MDO seu coeficiente angular foi de 0,839 e coeficiente de correlação de 0,9985 e para MBO seu coeficiente angular foi de 0,844 e coeficiente de correlação 0,9986.

Na figura a seguir mostra a viscosidade das 3 misturas e suas blendas de 0 a 10%.

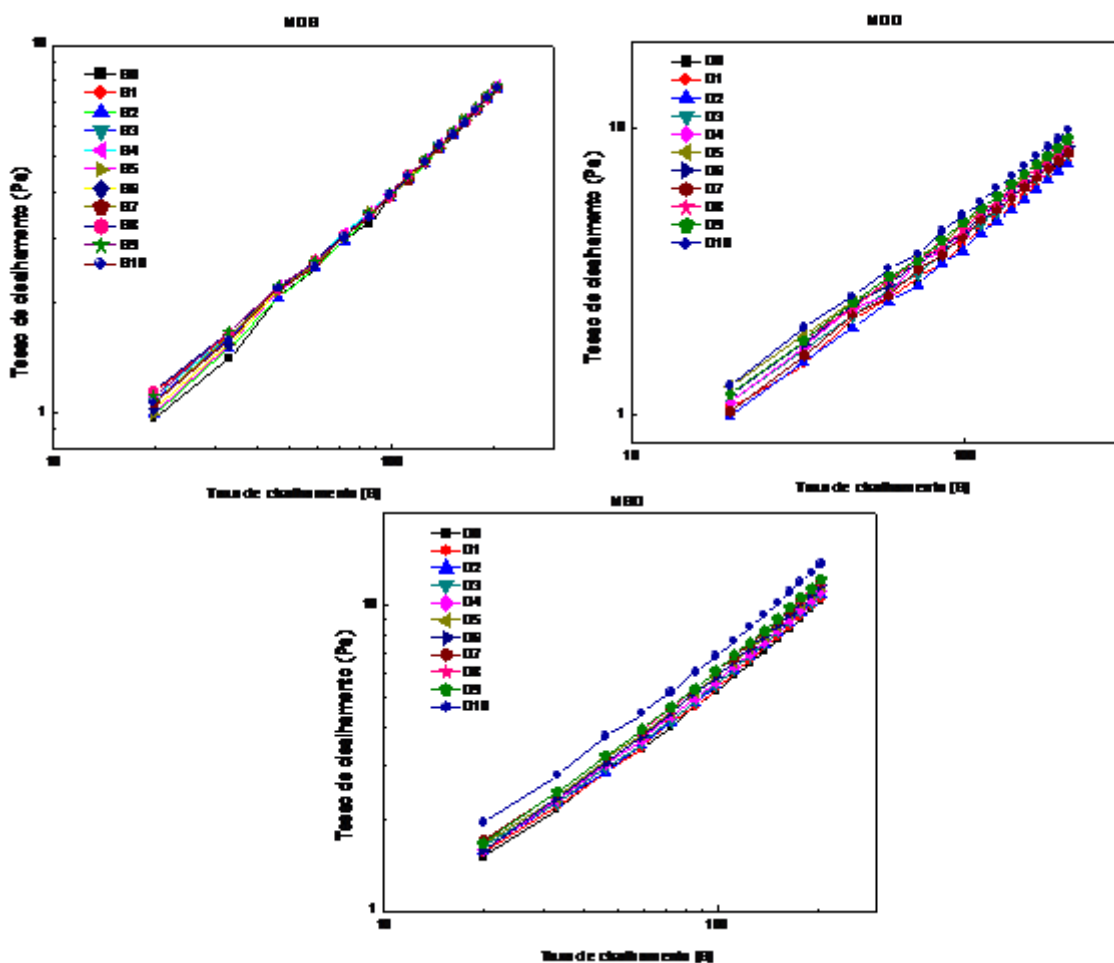


Figura 4: Tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento das misturas MDB, MDO e MBO com percentual de 0 a 10%.

Comparando as curvas das 3 misturas, nota-se que ao aumentar a concentração de óleo de soja e biodiesel nas misturas, a tensão de cisalhamento quanto a taxa de cisalhamento aumentam linearmente. Isso ocorre devido ao aumento da viscosidade das misturas, logo porque acrescentou-se o biodiesel e o óleo de soja que são mais viscosos que o diesel, como mostrado na figura 1.

Também foi analisada a viscosidade *versus* concentração nas misturas, como mostra a figura 5.

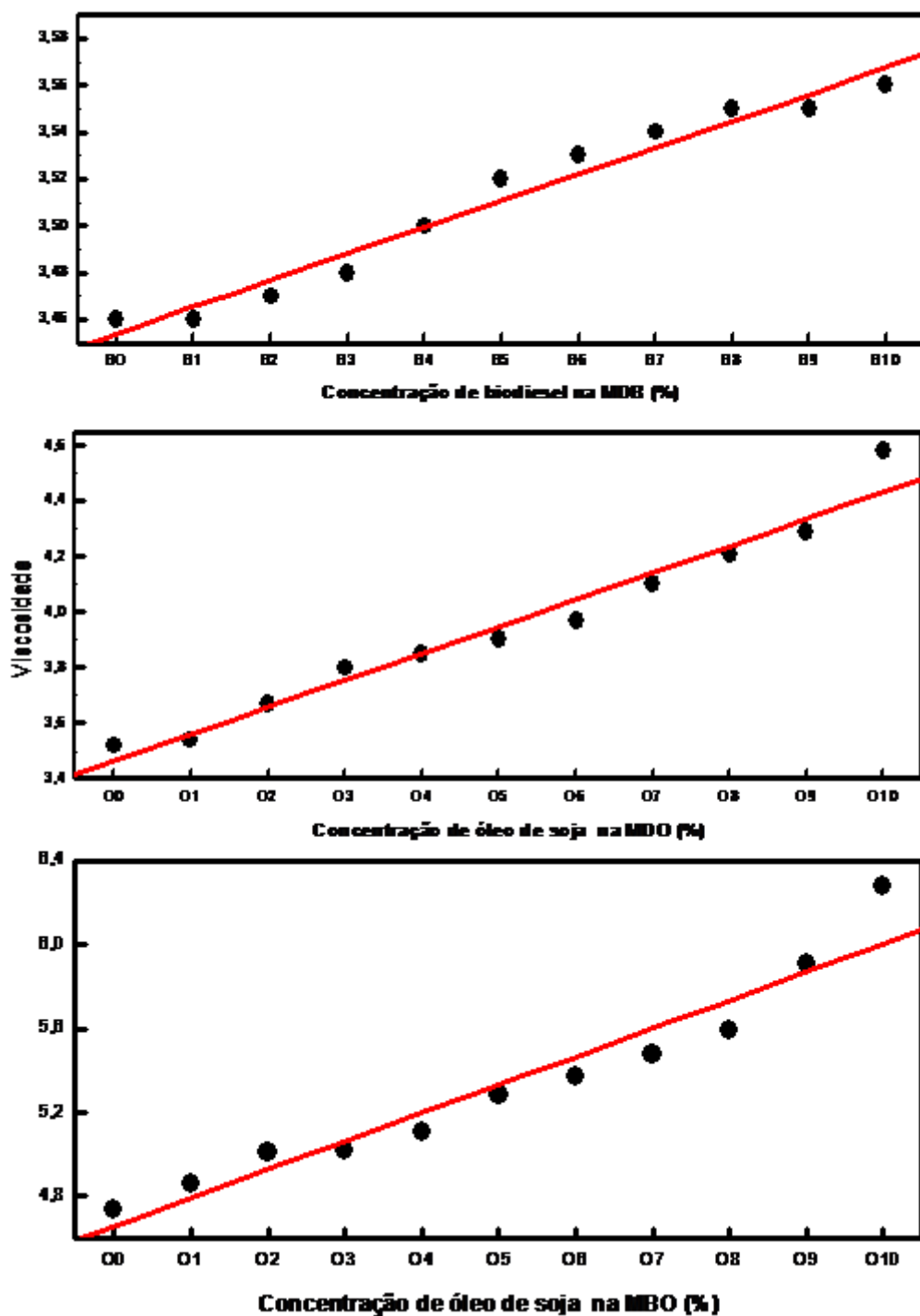


Figura 5: Viscosidade das misturas MDB, MDO e MBO *versus* concentração de 0 a 10%.

No gráfico acima foi encontrado para a mistura MDB um coeficiente de correlação R^2 de 0,9833 e um coeficiente angular β de 0,00735. Já para a MDO um coeficiente de correlação R^2 de 0,9810 e um coeficiente angular β de 0,09673, e para MBO um R^2 de 0,9639 e um β de 0,13473.

Observando os gráficos das misturas MDB, MDO e MBO é possível notar, que à medida que aumenta o teor de biodiesel na MDB e óleo de soja nas misturas MDO e MBO a viscosidade aumenta linearmente, isso acontece porque tanto o óleo de soja quanto o biodiesel são mais viscosos que o diesel.

Referencias bibliográficas

- [1] KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- [2] TOLEDO, R. T. **Fundamentals of of Food Processing Engineering**. Chapman & Hall Food Science Book. 2º ed., 1991. 602 p.
- [3] MACHADO, J. C. V. **Reologia, viscosidade e escoamento**. Petrobrás, SEREC/CENNOR, Rio de Janeiro, 1996. 89 p.
- [4] GASPARETTO, C. A.; GEHRKE, T. **Reologia**. Campinas, 1995. 80 p (Apostila).
- [5] MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo. Varela, 1998. 144 p.
- [6] ALVARADO, J. D. **Propriedades físicas de frutas. IV: Difusividad y condutividad térmica efectiva de pulpas**. Latin American Applied Research, Ambato, v. 24, n.1, p.41- 47, 2001.
- [7] CASTRO, A. A. **Extração, caracterização físico-química, nutricional e reológica do azeite do coco babaçu (*Orbignya spp*)**. 1999. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.
- [8] LEITE, J. T. C. **Obtenção de extrato de insulina de chicória (*Cichorium Intybus*) por abaixamento de temperatura e secagem por spray**. 2001. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [10] HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. McGraw-Hill Science, New York 1988, 930 p.
- [11] VISCOSIMETRO. Disponível
<<http://www.medidorestwilight.com/Viscosímetros/Adaptador-para-Viscosímetros-BGVR4955.html>> Acesso em: 18 dez.2010.
- [12] XHIAN-QUAN, S.; Journal of Food Engineering, 30: 147, 1996.
- [13] SANTOS, J.C.O; SANTOS I.M.G; CONCEIÇÃO, M.M.; PORTO, S.L.;

TRINDADE, M.F.S.; SOUZA A.G.; PRASAD, S.; FERNANDES, V.J.; ARAÚJO, A.S.;
Journal of thermal analysis and calorimetry, 75(2), 419, 2004.