

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Física

Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas

Marcio da Silva Figueiredo

Orientador: Prof. Dr. Flávio Aristone

Co-orientador: Prof. Dr. Sandro Marcio Lima

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física Aplicada CCET-UFMS, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada.

Campo Grande/MS
Junho de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

*À minha esposa Simone, minha
filha Manoelle e aos meus pais
Idalício e Maria de Fátima.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus que é AMOR, por ser o grande autor e responsável por todas as maravilhas que aconteceram, acontece e que acontecerão em minha vida. Glórias a Ti ó Pai!

A meus pais pelo amor, força, cobrança e incentivo que me deram em todos os meus estudos, e, portanto, também responsáveis por mais esta conquista. Vocês são os melhores pais do Mundo! Muito Obrigado!

Aos meus irmãos Mauricio e Marcos pelo incentivo e apoio que sempre me deram.

*A minha querida Simone, pelo amor, carinho, confiança e apoio a mim depositado.
Te Amo!*

Aos Professores Dr. Sandro Marcio Lima e Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade pela orientação, incentivo, apoio, conselhos e amizade. Deus coloca pessoas em nossa vida para serem nossos anjos nas conquistas que Ele quer nos dar. Vocês são os meus. Sempre vou ser grato por tudo o que os senhores fizeram por mim.

Ao Prof. Dr. Flávio Aristone pela orientação e ensinamentos transmitidos durante nossos encontros.

Aos Professores Dr. Anderson e Dr. Samuel da Universidade Federal da Grande Dourados por permitirem a utilização do Espectrômetro e Fluorímetro UV-Vis na realização das medidas espectroscópicas.

Aos colegas do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica - GEOF, Bruna, Patrícia, Júnior, Anderson, Maryleide, Tatiane e Gustavo pelas ajudas diretas e indiretas que me deram na realização deste trabalho.

Aos colegas da UFMS, Fábio Alencar, Rafael Mendonça e Renato Vitalino pelo apoio, ajuda, companheirismo e amizade que demonstraram durante todo este período de mestrado. Vocês são amigos de verdade.

As minhas tias Cida e Marilac que me ajudaram em todos os momentos que precisei. Muito obrigado.

Aos meus queridos avós Jair e Leonida, que são meus padrinhos de batismo, pelos exemplos, experiências e ensinamentos transmitidos os quais irão servir para toda minha vida. Amo muito vocês.

Aos meus tios Miguel e Hilda e todos os seus familiares que amorosamente me acolheram em sua casa, no "Recanto das Rochas". Que Deus os recompense em dobro.

E finalmente, a FUNDECT e a CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

No presente trabalho, amostras de biodiesel provenientes da transesterificação metílica e etílica com óleos de soja, girassol e bocaiúva, via catálise homogênea básica, foram preparadas em laboratório e avaliadas do ponto de vista de suas propriedades ópticas e termo-ópticas, tais como absorção, fluorescência, índice de refração e difusividade térmica. As metodologias utilizadas foram: espectroscopias de absorção UV-Vis, infravermelho médio, luminescência visível, Raman, interferometria óptica (índice de refração) e espectrometria de lente térmica. Misturas biodiesel-diesel e biodiesel-óleo foram avaliadas a fim de apontar a potencialidade das metodologias supracitadas na indicação do composto de menor concentração presente no biodiesel. Também foi realizado um estudo de monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de lavagem ao final da transesterificação, avaliando principalmente o comportamento da difusividade térmica das amostras. Os resultados de absorção no infravermelho médio e no UV-Vis nas misturas biodiesel-óleo mostraram as diversas transformações ocorridas nos óleos vegetais devido à reação de transesterificação metílica ou etílica, independente da fonte oleaginosa estudada. Os valores do índice de refração das misturas biodiesel-diesel (B0 até o B5) diminuem linearmente (~ 2,44%) com a adição de biodiesel na mistura, indicando que a interferometria é uma metodologia capaz de indicar a presença de pequenas quantidades do biodiesel no diesel. Finalmente, os resultados de lente térmica mostraram uma diferença de aproximadamente 20% entre os valores da difusividade térmica para o biodiesel não-lavado e o lavado, mostrando que esse parâmetro pode monitorar a qualidade do biodiesel durante o processo de lavagem.

Abstract

At the present work, samples of biodiesel obtained from methylic and ethylic transesterification of bocaiuva, soybean and sunflower oil, using basic homogeny catalysis, had been prepared in laboratory and evaluated of the point of view of its thermo-optical properties and absorption of spectroscopic, fluorescence and refractive index. The used methodologies had been: UV-Vis and infrared absorption spectroscopy, visible fluorescence, Raman, optic interferometry (refractive index) and thermal lens spectrometry (thermal diffusivity). The blends biodiesel-diesel and biodiesel-oil had been evaluated in order to point the potentiality of the above-mentioned methodologies in the indication of the made up of lesser present concentration in biodiesel. Also a study of monitoring of the quality of biodiesel during the washing process after transesterificação was carried through, evaluating mainly the behavior of the thermal diffusivity (D) of the samples. The results of medium infrared and UV-Vis absorption in the mixtures biodiesel/oil had shown the diverse occurred transformations in vegetal oils due to reaction of independent methylic or ethylic transesterification of the studied oil source. The values of the refractive index of the mixtures biodiesel/diesel decrease linearly ($\sim 2.44\%$) with the addition of biodiesel in the mixture. The value found for diesel pure (B0), $n = 1,473$, is in agreement with the found one in literature, and the B5 (5% of biodiesel in the mixture) assumes the value $n = 1.437$. Finally, the LT results had approximately shown a difference of 20% between the values of D for biodiesel unwashed and the washed one.

Índice

Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas	xiii
1. Apresentação	1
2. Introdução.....	3
2.1. Óleos Vegetais	3
2.1.1. <i>Óleo de Bocaiúva</i>	4
2.2. Biodiesel	7
2.3. Referências bibliográficas.....	11
3. Materiais e Métodos.....	13
3.1. Preparação das Oleaginosas.....	13
3.2. Preparação do biodiesel	14
3.3. Preparação das misturas.....	17
3.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio.....	18
3.5. Espectroscopia Raman	21
3.6. Espectroscopia óptica no UV-Vis.....	25
3.6.1. <i>Absorção no UV-Vis</i>	25
3.6.2. <i>Fluorescência no UV-Vis</i>	27
3.7. Interferometria Óptica.....	28
3.8. Espectrometria de Lente Térmica	34
3.8.1. <i>Introdução</i>	34

3.8.2. <i>Desenvolvimento teórico</i>	34
3.8.3. <i>Arranjo Experimental da LT</i>	36
3.9. Referencias bibliográficas.....	37
4. Resultados e Discussão.....	39
4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio.....	39
4.2. Espectroscopia Raman	57
4.3. Espectroscopia de absorção no UV-Vis.....	63
4.4. Espectroscopia de fluorescência visível.....	66
4.5. Caracterização óptica: índice de refração	68
4.6. Caracterização termo-óptica: espectrometria de lente térmica	70
4.7. Referências Bibliográficas	79
5. Considerações Finais.....	80
5.1. Produção bibliográfica	80
5.1.1. <i>Artigos publicados em Periódico Internacional</i>	82
5.1.2. <i>Artigo submetido em Periódico Internacional</i>	82
5.1.3. <i>Resumos em anais de congressos</i>	82
6. Apêndice A.....	84

Índice de Figuras

Figura 2.1. Estrutura molecular do triacilglicerídeo (a), constituído de ácido graxo (b) e glicerol (c). R, R' e R'' são os radicais hidrocarbonetos dos óleos.....	3
Figura 2.2. Foto do fruto da palmeira da Bocaiúva (a) e seu corte transversal (b).....	5
Figura 2.3. Estrutura molecular dos ácidos linoléico (a) e láurico (b).	7
Figura 2.4. Separação das fases biodiesel de bocaiúva (superior) e glicerina (inferior).	10
Figura 2.5. Representação molecular da reação de esterificação. R's representam os radicais.	11
Figura 3.1. Aparato experimental usado na extração do óleo vegetal da castanha da bocaiúva (a), composto por um evaporador rotativo e um extrator tipo soxhlet (b).....	14
Figura 3.2. Fotos da água residual utilizada no processo de lavagem do biodiesel após 1ª lavagem (a), após 2ª lavagem (b) e após 3ª lavagem (c).....	16
Figura 3.3. Ilustração do funcionamento de um espectrofotômetro interferométrico infravermelho por transformada de Fourier.....	20
Figura 3.4. (a) Níveis de energia dos estados vibracional e virtual de energia. (b) Espectro de espalhamento Raman (linhas Stokes e anti-Stokes) para uma amostra de CCl ₄ excitado por radiação laser em 435.9nm em função da diferença entre o número de onda incidente e o espalhado [7].....	22
Figura 3.5. Configuração experimental utilizada nas medidas de espalhamento Raman. E's representam os espelhos, F's os filtros, L a lente e OA a objetiva acromática.	24
Figura 3.6. Ilustração do funcionamento de um espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis.....	26
Figura 3.7. Representação do funcionamento de um Fluorímetro.....	27
Figura 3.8. (a) Interferômetro de Michelson. (Laser: Fonte luminosa; E ₁ e E ₂ : Espelhos; D.F.: divisor de feixes; d ₁ e d ₂ : tamanho dos braços (distância dos espelhos ao divisor de feixes); D: detector). (b) Franjas de interferência.....	29

Figura 3.9. Configuração experimental para medidas de índice de refração usando um interferômetro de Michelson modificado.	31
Figura 3.10. Incidência de um feixe de radiação laser com um ângulo θ em relação à normal a superfície de uma cubeta. Com d sendo a espessura das faces da cubeta, n_c o índice de refração da cubeta, n o índice de refração da amostra depositada no interior da cubeta e L a espessura da amostra.	32
Figura 3.11. Esquema da posição geométrica do feixe de laser próximo a amostra. Com Z_0 sendo a distância focal, w_0 o raio na cintura do feixe, Z_c a distância confocal, Z_1 a distancia entre a cintura do feixe e a amostra e w o raio do feixe na amostra.	35
Figura 3.12. Configuração experimental da técnica de lente térmica resolvida no tempo com feixe único. E's representam os espelhos.	37
Figura 4.1. Espectros FTIR/ATR do OB, OS e OG. Observe que ocorre uma descontinuidade de escala da abscissa entre 2750 e 1800cm^{-1}	40
Figura 4.2. Representação dos Modos vibracionais característicos de radiação na região do infravermelho.	43
Figura 4.3. Espectro de absorção no infravermelho médio para as amostras de biodiesel de bociáúva (BB), Soja (BS) e Girassol (BG).	44
Figura 4.4. Espectros FTIR das misturas biodiesel/óleo a partir das fontes bociáúva (a), soja (b) e girassol (c).	47
Figura 4.5. Absorbância normalizada obtida pela subtração entre os espectros de absorção das misturas Biodiesel/Óleo e o óleo da Bociáúva (a), o óleo de Soja (b) e o óleo de Girassol (c).	48
Figura 4.6. Estrutura molecular do triacilglicerídeo (a) e do Biodiesel etílico (b).	49
Figura 4.7. Intensidade da absorbância em 1373 cm^{-1} em função da concentração de biodiesel na mistura biodiesel/óleo.	50
Figura 4.8. Estrutura molecular do triacilglicerídeo (a) e do Biodiesel etílico (b).	52
Figura 4.9. Absorbância em 1142 cm^{-1} das misturas biodiesel/óleo em função da concentração percentual de biodiesel na mistura.	52
Figura 4.10. Intensidade de absorbância em 1181 cm^{-1} (a) e 1035cm^{-1} (b) devido à vibração molecular do grupo funcional C-C-O em função do percentual de biodiesel na mistura.	54

Figura 4.11. Espectros de FTIR dos ésteres etílicos e metílicos de Bocaiúva (a), Soja (b) e Girassol (c).....	56
Figura 4.12. Espectros Raman dos óleos de bocaiúva (OB), soja (OS) e girassol (OG) e seus respectivos ésteres etílicos (BB, BS e BG). Ocorre uma descontinuidade de escala da abscissa entre 2500 e 1800cm ⁻¹	58
Figura 4.13. Espectros Raman das misturas biodiesel/óleo das três fontes oleaginosas (bocaiúva (a), soja (b) e girassol (c)) na região entre 3100 e 2650cm ⁻¹	60
Figura 4.14. Intensidade do espalhamento Raman no pico centrado em 2930cm ⁻¹ em diferentes concentrações de biodiesel na mistura.	61
Figura 4.15. Espectros de Raman da água residual utilizada no processo de purificação do biodiesel após 1 ^a , 2 ^a , 3 ^a , 4 ^a e 5 ^a lavagem (R1L, R2L, R3L, R4L e R5L, respectivamente).	62
Figura 4.16. Comportamento da área da banda entre 640 e 175 cm ⁻¹ em função dos resíduos após lavagens do biodiesel.....	63
Figura 4.17. Espectros de absorção das amostras de óleo, éster etílico e misturas óleo/biodiesel para as fontes de bocaiúva (a), soja (b) e girassol (c) na região entre 240 e 450 nm.	65
Figura 4.18. Fluorescência das misturas biodiesel/óleo das fontes oleaginosas bocaiúva (a), soja (b) e girassol (c), com comprimento de onda de excitação fixado em 400nm.....	66
Figura 4.19. Área da banda de fluorescência centrada em 466nm em função do percentual de biodiesel na mistura da Figura 4.18.	67
Figura 4.20. Curva experimental para obtenção do valor do índice de refração do óleo diesel puro (B0).....	69
Figura 4.21. Comportamento do índice de refração em função da porcentagem de biodiesel na mistura biodiesel/diesel.....	70
Figura 4.22. Transientes do sinal de LT para as amostras de biodiesel de soja não lavado (BSNL) e lavado 5 vezes (BS5L).	71
Figura 4.23. Comportamento do parâmetro θ em função das lavagens do biodiesel de soja.	72
Figura 4.24. Absorbância das amostras de biodiesel de soja não lavado (BSNL), após a primeira lavagem (BS1L) e lavado cinco vezes (BS5L) entre 580 e 680 nm.	73

Figura 4.25. Difusividade térmica das amostras de óleo de soja purificado e do biodiesel em função das cinco lavagens.....	75
Figura 4.26. Transientes do sinal de LT para as amostras de óleo de soja purificado (OSP) e refinado (OSR). A linha sólida representa a curva de ajuste. Os dados experimentais da curva da amostra OSP foi dividido por 2 para facilitar a visualização.....	77
Figura 4.27. Transientes do sinal de LT para o BS5L antes e depois do tratamento térmico. A linha sólida representa a curva de ajuste.....	78
Figura 6.1. Esquema do Interferômetro de Michelson: A luz de uma fonte qualquer é dividida e recombinada formando um padrão de interferência	85
Figura 6.2. Gráfico de uma função seno semelhante a equação (6.23), percebe-se que quanto maior for o $x_{máx}$ mais rapidamente o interferograma converge para zero, e a intensidade permanece constante	91

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Composição percentual dos ácidos graxos presentes nos óleos de bociúva, soja e girassol. Ca:b indica o número de carbonos (a) e o número de duplas ligações (b).	5
Tabela 2.2. Reação de transesterificação através das rotas metílica e etílica. R, R' e R'' representam os ácidos graxos presentes na cadeia dos óleos vegetais.	10
Tabela 3.1. Razão molar e quantidades de catalisador (KOH) utilizadas na obtenção do biodiesel pelas rotas metílica e etílica. *Percentual referente à massa do óleo.	15
Tabela 3.2. Volumes das amostras obtidas pelas misturas biodiesel/óleo com volume total de 15 mL.	17
Tabela 3.3. Volumes das amostras obtidas pelas misturas biodiesel/diesel.	18
Tabela 4.1. Identificação dos picos de absorção óptica infravermelho para as amostras de OB, OS e OG. Para o OS e OG ocorrem deslocamentos dos grupos funcionais de 8cm^{-1} correspondendo a 1230cm^{-1} (i) e 12cm^{-1} correspondendo a 1099cm^{-1} (ii):.....	42
Tabela 4.2. Número de ondas, grupos funcionais e modo de vibração das intensidades dos picos dos espectros de biodiesel.	45
Tabela 4.3. Resultados dos coeficientes linear e angular obtidos através do ajuste das retas das absorções em 1373cm^{-1}	51
Tabela 4.4. Resultados dos coeficientes linear e angular obtidos pelo ajuste das retas das absorções em 1142cm^{-1}	53
Tabela 4.5. Resultados das equações lineares obtidas pelo ajuste das retas das absorções em 1035 e 1181cm^{-1}	55
Tabela 4.6. Identificação dos números de onda, grupo funcional e modo de vibração presentes nos espectros Raman dos óleos e biodiesel mostrado na Figura 4.12.	58
Tabela 4.7. Resultados das equações lineares obtidas pelo ajuste das retas do espalhamento Raman (ER) em 2930cm^{-1} em função da concentração percentual de biodiesel (B).	61
Tabela 4.8. Resultados dos coeficientes linear e angular obtidos pelo ajuste das retas na Figura 4.19. IF corresponde intensidade de fluorescência do pico em 466nm	67

1. Apresentação

A tentativa de usar combustíveis renováveis a partir dos óleos vegetais teve início no final do século XIX na França, pela companhia Otto, que apresentou, na Exposição Universal de Paris, em 1900, um protótipo de motor acionado com óleo de amendoim. Embora os motores do ciclo diesel funcionassem muito bem com este combustível, sua aplicação direta no motor apresentava alguns problemas indesejáveis, tais como, elevada viscosidade, baixa volatilidade, formação de goma, dentre outras. Mesmo assim, Rudolf Diesel acreditava que, futuramente, esses problemas seriam resolvidos e tornar-se-ia possível utilizar os óleos vegetais como combustível para motores de combustão interna.

"O motor Diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso predizer com inteira convicção que esse modo de emprego do motor Diesel pode, num dado tempo, adquirir uma grande importância"
Dr. Rudolph Diesel (1911).

O combustível que trouxe uma solução para os problemas encontrados nos primeiros experimentos com óleo vegetal usado para funcionar motores diesel, o qual Rudolph Diesel previa, é hoje conhecido mundialmente como biodiesel, sendo este oriundo principalmente da transesterificação dos óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras e gorduras residuais. É um produto biodegradável, de níveis de emissão de poluentes baixos e com propriedades químicas muito semelhantes às do óleo diesel mineral.

No Brasil, desde a criação da lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005 através do Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico Biodiesel (PROBIODIESEL), o biodiesel tem ocupado posição de destaque. Foi introduzido na matriz energética brasileira após autorização da adição do biodiesel no diesel, que inicialmente foi de

2%, mistura conhecida como B2, e posteriormente, a partir de 1º de julho 2008, o óleo diesel passou a conter, obrigatoriamente 3% de biodiesel (B3). Está previsto que até 2013 será estabelecido o uso do B5, 5% de biodiesel adicionado ao diesel. Esta ação do Governo Federal ocasionou uma intensificação na busca pelo desenvolvimento científico e tecnológico da produção, qualificação e certificação desse biocombustível.

Diante deste contexto, nesta dissertação foram produzidos biodieseis a partir de três fontes oleaginosas diferentes: Bociuíva, Soja e Girassol. No caso específico da Bociuíva, o óleo foi extraído da castanha para posteriormente ser preparado o biodiesel. As demais fontes serviram como padrão, por serem bastante exploradas na literatura como fontes para produção do biodiesel. Utilizando técnicas espectroscópicas de absorção UV-Vis, infravermelho médio, luminescência no visível e Raman, além da interferometria óptica, e espectrometria de lente térmica, as amostras foram estudadas no intuito de avaliar a qualidade do biodiesel produzido. Concentrou-se o estudo na identificação de adulterantes ou impurezas no biodiesel, como óleo vegetal puro e diesel. Além disso, a qualidade do biodiesel produzido foi avaliada durante o processo de lavagem do biodiesel que sucede o processo de transesterificação.

O Capítulo 2 desta dissertação expõe algumas considerações gerais da constituição dos óleos vegetais e gorduras animais e também as principais rotas utilizadas no país para a produção de biodiesel. Em seqüência, o Capítulo 3 mostra os modos de preparo utilizados na obtenção dos óleos vegetais e seus respectivos biocombustíveis, bem como o preparo das misturas de biodiesel com óleo e de biodiesel com diesel, além da descrição das técnicas utilizadas na caracterização óptica e termo-óptica dessas amostras. Os resultados obtidos a partir dos experimentos acima mensurados são apresentados no Capítulo 4 juntamente com a discussão. Por fim, as considerações finais referentes ao trabalho realizado são apresentadas no Capítulo 5.

2. Introdução

2.1. Óleos Vegetais

Os óleos e gorduras são substâncias pertencentes à classe química dos lipídeos, podendo ser de origem animal, vegetal ou microbiana. Sua estrutura é constituída por uma mistura de diversos compostos químicos, tendo o triacilglicerídeo, os ácidos graxos livres e os fosfatídeos como os mais importantes. [1,2] O triacilglicerídeo (Figura 1a), substância de maior percentual dos óleos vegetais, foi primeiramente estudado pelo cientista francês Michel-Eugène Chevreul no início do século XIX [3]. Em suas pesquisas pôde, através da hidrólise dos óleos e gorduras, constatar a composição deste éster, constituído de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos, Figura 1b) e glicerol (Figura 1c) [4].

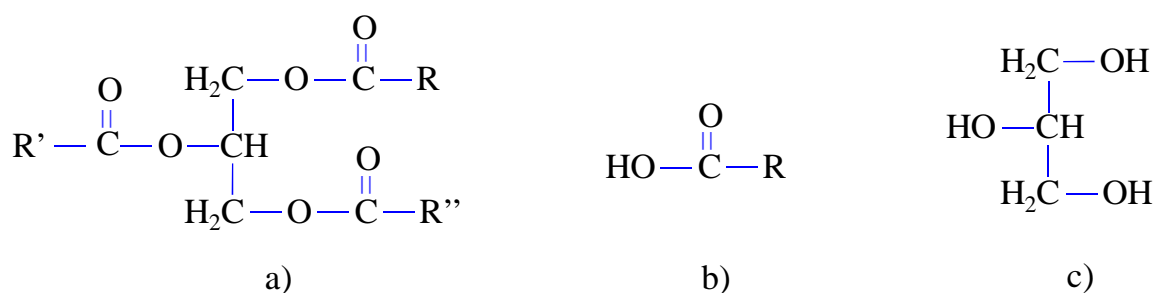


Figura 2.1. Estrutura molecular do triacilglicerídeo (a), constituído de ácido graxo (b) e glicerol (c). R, R' e R'' são os radicais hidrocarbonetos dos óleos.

As propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras estão diretamente relacionadas à estrutura dos ácidos graxos constituintes do triacilglicerídeo [5,6], que são ácidos orgânicos lineares que diferem uns dos outros de acordo com o comprimento e o número de duplas ligações da cadeia carbônica. Os ácidos graxos sem duplas ligações são

conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de monoinsaturados (quando apresentam apenas uma dupla ligação) ou poliinsaturados (aqueles cuja cadeia carbônica possui mais de uma dupla ligação).

Além dos triacilglicerídeos, os óleos vegetais possuem em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres e fosfatídeos. Ambos estão presentes em grande parte dos óleos brutos, resultantes do processo de extração. A remoção dessa substância é realizada no processo de refino durante a etapa de degomagem, que consiste de uma lavagem aquosa do óleo bruto, a qual antecede as etapas de branqueamento e desodorização dos óleos vegetais. O processo de refino também apresenta outras finalidades, como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, polímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas tais como cálcio, silicatos e fosfatos livres [7].

2.1.1. Óleo de Bocaiúva

A bocaiúva (*Acrocomia aculeata*), também conhecida popularmente como macaúba, pertence à família das palmeiras nativas das florestas tropicais, cujos frutos amadurecem, principalmente, entre os meses de setembro e janeiro [8]. Seus frutos de forma esférica possuem grande potencial energético e nutricional, apresentam diâmetro variando entre 2,5 e 5,0 cm, dividido mesocarpo, endocarpo e castanha. A Figura 2.2 mostra o fruto da bocaiúva (a) e um corte transversal (b). O mesocarpo, a parte mais externa também chamada de polpa, apresenta coloração amarela quando maduro e é comestível. Além disso, é fibroso com sabor adocicado e é rico em glicerídeos. A parte central, chamada de endocarpo é dura,

escura e fortemente aderida à polpa, o qual pode ser aplicada na produção de carvão vegetal devido ao seu alto poder calórico [9]. A parte mais interior do fruto, comestível e revestida de uma fina camada de tegumento, é a castanha. Uma amêndoa oleaginosa com teor de aproximadamente 50% de óleo. A maior composição são os ácidos láurico (38,9%), de cadeia saturada com 12 carbonos, ácido palmítico (17,4%), também cadeia saturada, mas com 16 carbonos, e o ácido oléico (22,6%), que é insaturado com cadeia de 18 carbonos. [10-14].



Figura 2.2. Foto do fruto da palmeira da Bocaiúva (a) e seu corte transversal (b).

A Tabela 2.1 mostra a composição percentual dos ácidos graxos presentes nos óleos da castanha da bocaiúva em comparação com os óleos de soja e girassol, todos encontrados na literatura e determinados por Cromatografia Gasosa acoplado com espectrômetro de massa – GC/MS [15].

Tabela 2.1. Composição percentual dos ácidos graxos presentes nos óleos de bocaiúva, soja e girassol. Ca:b indica o número de carbonos (a) e o número de duplas ligações (b).

Ácido graxo	Óleo vegetal		
	Bocaiúva	Soja	Girassol
Caprílico – C8:0	2,1	-	-
Cáprico – C10:0	3,7	-	-

Láurico – C12:0	38,9	-	-
Mirístico – C14:0	11,0	0,1	0,1
Palmítico – C16:0	17,4	10,5	7,9
Estearico – C18:0	4,3	3,2	3,1
Oléico – C18:1	22,6	22,3	13,9
Linoléico – C18:2	-	54,5	73,7
Linolênico – C18:3	-	8,3	0,1
Araquídico – C20:0	-	0,2	0,2
Eicosenóico – C20:1	-	0,9	0,1
Behênico – C22:0	-	-	0,7
Erúcico – C22:1	-	-	0,2

Como se pode notar, o óleo da castanha da bocaiúva é monoinsaturado, pois possui o ácido oléico em sua estrutura como o único ácido graxo insaturado, porém, o maior componente em sua estrutura molecular corresponde ao ácido láurico (38,9%), que é um ácido saturado constituído de 12 carbonos, também conhecido como ácido dodecanóico (Figura 2.3-b). Por outro lado, os óleos de soja e girassol, considerados polinsaturados, possuem em suas estruturas o ácido linoléico como componente de maior percentual: 54,5% e 73,7% respectivamente. Este ácido, também chamado de ácido 9,12octadecadienóico, é formado por 18 carbonos, sendo 2 ligados por duplas ligações, conforme mostrado na Figura 2.3-a.

Os ácidos insaturados, como o ácido linoléico, constituído de duplas ligações em sua estrutura, estão presentes em grandes quantidades nos óleos de soja e girassol, os quais representam 86% e 88%, respectivamente. Esse percentual é bastante significativo, e pode ser usado como parâmetro para diferenciar estes dois óleos do óleo de bocaiúva, que possui

apenas 22,6% de ácido graxo com cadeia insaturada, proveniente do ácido oléico. Isso mostra que os óleos de soja e girassol são bastante próximos em termos de estrutura química, e consideravelmente diferentes do óleo da castanha da bocaiúva.

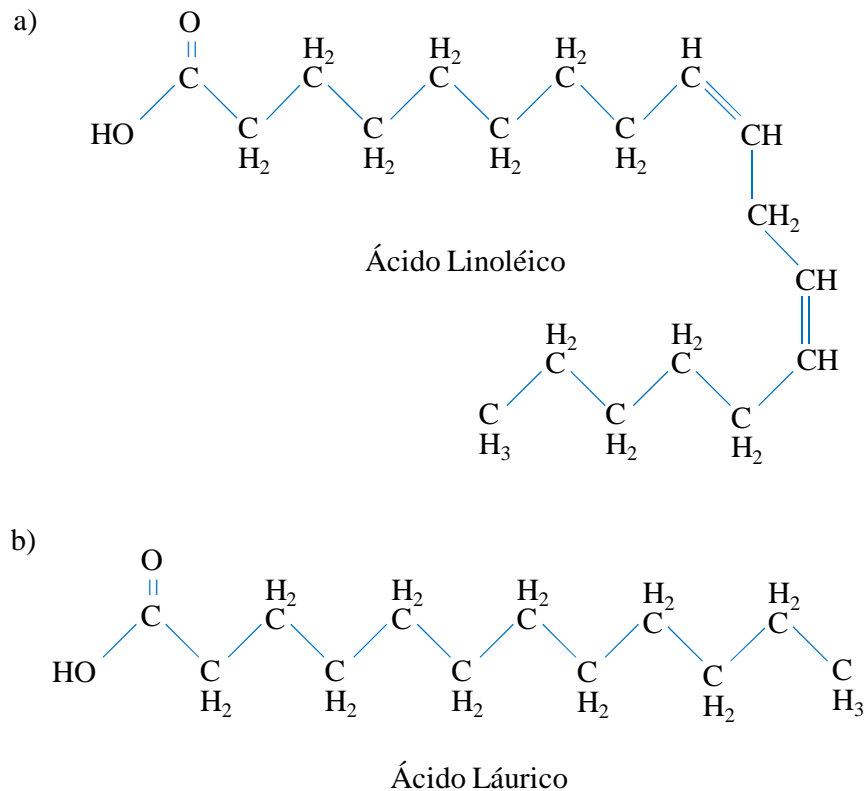


Figura 2.3. Estrutura molecular dos ácidos linoléico (a) e láurico (b).

2.2. Biodiesel

Biodiesel é um combustível proveniente de fontes lipídicas renováveis, ou seja, óleos e gorduras de origem vegetal, animal ou microbiana, que venha a substituir totalmente ou parcialmente (através de misturas) o óleo diesel mineral em motores do ciclo diesel. Esta substituição somente é possível porque o biodiesel apresenta propriedades físico-químicas

muito semelhantes às do combustível derivado do petróleo. Esse biocombustível, definido pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) na resolução 042, de 24/11/2004 como sendo combustível composto de alqui-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, quando comparado com o óleo diesel mineral, além de vantagens ambientais, devido à redução na emissão de poluentes, também se destaca por ser biodegradável, ter maior ponto de fulgor e maior lubrificidade. [16].

Existem vários métodos diferentes utilizados no Brasil para a obtenção do biodiesel a partir dos óleos vegetais, mas é bem sabido que a reação de transesterificação é a mais comumente empregada, principalmente devido às vantagens que apresenta sobre as demais [17]. Além dessa, pode-se também obter biodiesel através de craqueamento térmico e reação de esterificação.

A transesterificação consiste basicamente em reagir um óleo vegetal, ou gordura animal, com um álcool de cadeia curta em excesso, na presença de um catalisador. Após a reação tem-se o biodiesel e glicerol como subproduto.

Uma melhor conversão do óleo vegetal em biodiesel depende de vários parâmetros diretamente relacionados à reação de transesterificação. Por exemplo, o tipo e as razões molares de óleo vegetal, álcool e catalisador a serem empregados, bem como o tempo e a temperatura a serem utilizados na reação, sendo que uma otimização na conversão óleo-biodiesel depende do uso adequado de todas estas variáveis.

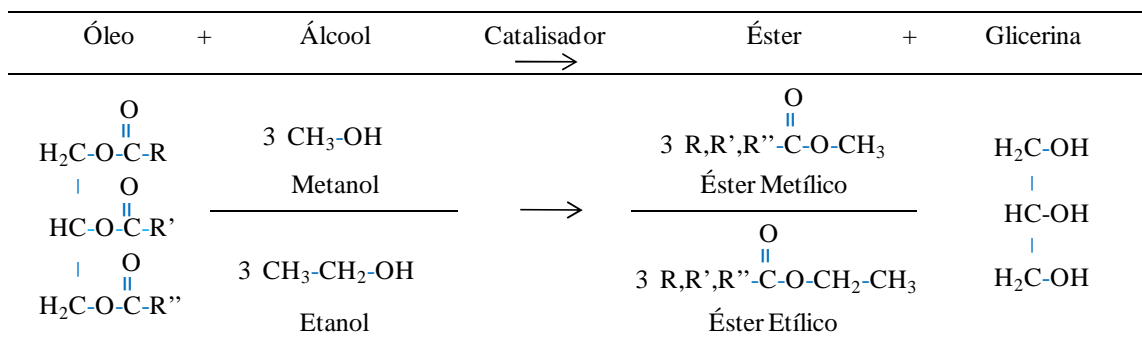
Os óleos vegetais utilizados para a produção de biodiesel podem ser das mais variadas fontes possíveis. Neste contexto, o Brasil possui uma excelente vantagem quando comparado a outros países, pois sua ampla extensão territorial agriculturável e seu clima favorável possibilitam o cultivo de várias fontes oleaginosas diferentes, sem que haja um impacto

econômico devido à utilização do óleo vegetal na obtenção desta fonte renovável de energia em concorrência com o mercado alimentício.

Os reagentes alcoólicos tipicamente utilizados na reação de transesterificação são o metanol e o etanol, tendo como produto os ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. A catálise utilizada nesta reação pode ser tanto homogênea quanto heterogênea. Quando utilizada a catálise homogênea, após a reação há uma separação da solução em duas fases: a superior corresponde ao biodiesel produzido juntamente com o catalisador, de forma que é necessário separá-los através do processo de purificação do biodiesel, que é conseguida com a lavagem feita na seqüência; a parte inferior é principalmente composta de glicerina, excessos de álcool e também catalisador que podem estar presentes.

Os catalisadores básicos alcalinos, como os hidróxidos de Potássio (KOH) e de Sódio (NaOH), e também os ácidos, como os ácidos clorídrico (HCl) e Sulfúrico (H₂SO₄), são os mais utilizados nesse modo de catálise. Em contrapartida, a catálise heterogênea, cujo produto final ocupa fase diferente do catalisador, possui uma grande vantagem se comparada à outra, pois o catalisador pode ser facilmente retirado e, portanto, pode ser reutilizado após a reação, diminuindo assim outras etapas de purificação do biodiesel e conseqüentemente ocasionando uma diminuição nos custos de produção. O esquema dessa reação pelas rotas metílica e etílica está esquematizado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Reação de transesterificação através das rotas metílica e etílica. R, R' e R'' representam os ácidos graxos presentes na cadeia dos óleos vegetais.



A Figura 2.4 mostra uma fotografia do biodiesel produzido com óleo de bociáúva no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica, na qual é evidente a separação do produto e subproduto, que ocorre logo após a remoção do excedente de álcool etílico ou metílico utilizado. Podem-se ver duas fases distintas; a superior é constituída do éster, ou biodiesel, que posteriormente é lavado para retirada de resíduos do catalisador, sabões e ácidos graxos livres; a inferior é a glicerina.



Figura 2.4. Separação das fases biodiesel de bociáúva (superior) e glicerina (inferior).

Na reação de esterificação, esquematizada na Figura 2.5, obtém-se o biodiesel ao reagir o ácido graxo livre com o álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) produzindo ésteres alquílicos de ácidos graxos e água, sem a formação do subproduto glicerol. Com isso evita-se assim a emulsão ou saponificação ocorrida na transesterificação, principalmente quando o óleo utilizado na reação possui um elevado índice de ácido graxo livre ou as condições ambientes são desfavoráveis.

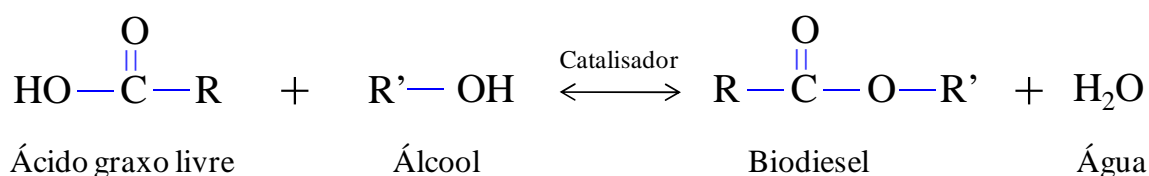


Figura 2.5. Representação molecular da reação de esterificação. R's representam os radicais.

A reação de esterificação é reversível e o catalisador, que geralmente é ácido inorgânico, tanto contribui para que ocorra a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster) [18].

O processo de esterificação ocorre preferencialmente com alcoóis de baixo peso molecular, sendo o metanol o mais utilizado. Quando o reagente alcoólico usado na reação de esterificação for o etanol, não há necessidade deste ser anidro, uma vez que geralmente a água pode ser retirada do sistema reacional. [19].

2.3. Referências bibliográficas

- [1] GARCIA, C. M., **Transesterificação de óleos vegetais**, Dissertação de mestrado, UNICAMP, (2006)
- [2] Moretto, E.; Fett, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, (1989).
- [3] F.D. Gunstone; **An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and their Glycerides**, Chapman & Hall, London (1967)

- [4] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower; **Introduction to Organic Chemistry**, 4 ed., Macmillan, New York (1992).
- [5] Karleskind, A.; **Oils and Fats: Manual**, Lavoisier Publishing: Paris, vol. 2, p. 1432-1572, (1996).
- [6] Grampone, M. A.; **Óleos & Grãos** (1993).
- [7] RAMOS, L.P., Domingos, A.K., Kucek, K.T., Wilhelm, H.M., *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento* 31 (2003).
- [8] LORENZI, G. M. A. C.; NEGRELLE, R. R. B. **Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart. : aspectos ecológicos, usos e potencialidades**. *Visão acadêmica*, v. 7, (2006).
- [9] SILVA, J. C. et al., **Endocarpos de Babaçu e de macaúba comparados a madeira de Eucalyptus grandis para a produção de carvão vegetal**, *IPEF*, n.34, p.31-34, (1986).
- [10] Sherwin, E. R. **Oxidation and antioxidants in fat and oil processing**. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 55, p. 809-814, (1978).
- [11] Ramalho, V. C.; Jorge, N., **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. *Quim. Nova.*, v. 29, n. 4, p. 755-760, (2006).
- [12] Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B., **Óleos e gorduras: aplicações e implicações**. *Ver. Analytica*, n. 27, fev/mar, (2007).
- [13] Moretto, E.; Fett, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, p. 150, (1998).
- [14] VALE, C. M. and ZAMBLIAZI, R. C. **Stability prediction of the vegetable oils through neural networks**, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* [online], v. 20, n.3, p. 342-348, (2000).
- [15] FORTES, I.C.P., BAUGH, P.J., **Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (Acrocomia sclerocarpa M) via GC/MS**, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 10, n. 6, p. 469-477, (1999)
- [16] URIOSTE, D. ; **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com alcoóis de cadeia curta**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, (2004).
- [17] SCHUCHARDT, R., **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 199, (1998).
- [18] YU,W.; HIDAJAT, K.; RAY, A. K., **Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst**. *Applied Catalysis A: General*, v. 260, p. 191–205, (2004).
- [19] ARANDA et al., **Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids**, *Catal Lett*, v. 122, p. 20-25, (2008).

3. Materiais e Métodos

3.1. Preparação das Oleaginosas

Os óleos utilizados para a produção de biodiesel foram: o óleo de bociúva (OB), também conhecido como macaúba, o óleo de soja (OS) e o óleo de girassol (OG). O OB foi estudado com intuito de apresentar uma fonte oleaginosa alternativa para a produção de biodiesel, uma vez que a bociúva é uma palmeira abundante no estado de Mato Grosso do Sul e com grande potencial na produção de biodiesel por apresentar um alto teor de óleo em sua castanha, aproximadamente 50% de sua massa. Este óleo foi obtido através de extração química via solvente, no caso etanol, em um extrator tipo Soxhlet [1], cuja imagem com aparato montado para se obter o óleo pode ser visualizada na Figura 3.1-a.

Primeiramente fez-se uma coleta do fruto na região de Dourados, onde possui várias plantas nativas desta palmeira, e após a quebra da casca utilizou-se apenas a castanha (amêndoa) para a obtenção do óleo, devido a esta parte do fruto reter a maior quantidade de óleo. A castanha foi inicialmente triturada, a fim de aumentar a superfície de contato com o solvente. Em seguida, foi pesada e separada uma massa de aproximadamente 50g para ser extraído o óleo. Posteriormente, a massa foi depositada no extrator de Soxhlet por um período de 4 horas com um volume de aproximadamente 300mL de álcool etílico em refluxo, como ilustrado na Figura 3.1-b. Obteve-se, portanto, em cada extração, uma massa de aproximadamente 25 g de óleo (21,8mL) que foi armazenado em um refrigerador para posteriormente ser utilizado como reagente no preparo do biodiesel.

Os demais óleos utilizados neste trabalho, a partir da soja e do girassol, foram adquiridos em um supermercado na cidade de Dourados, sendo óleos refinados das empresas Sadia S.A. e Salada – Bunge Alimentos S.A., respectivamente.

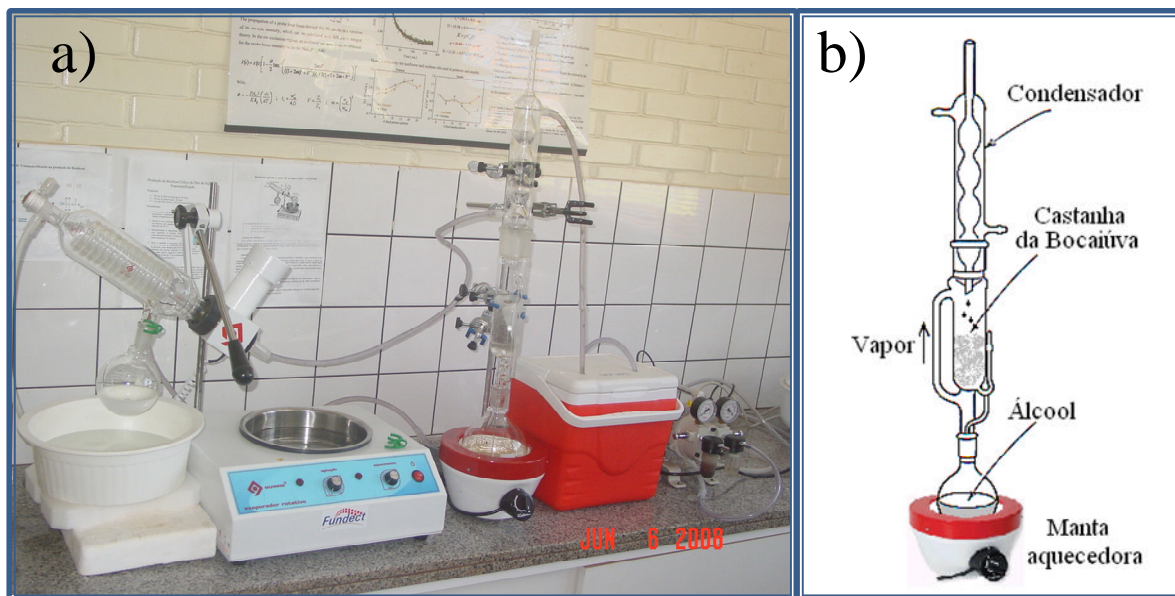


Figura 3.1. Aparato experimental usado na extração do óleo vegetal da castanha da bocaiúva (a), composto por um evaporador rotativo e um extrator tipo soxhlet (b).

3.2. Preparação do biodiesel

A partir das fontes oleaginosas descritas no item anterior, foram produzidas amostras de biodiesel de bocaiúva (BB), de soja (BS) e o de girassol (BG). Utilizaram-se as reações de transesterificação metílica e etílica, tendo como catalisador básico o hidróxido de potássio (KOH). A razão molar álcool:óleo e as quantidades de catalisador utilizada nas reações estão dispostas na Tabela 3.1. O intuito de preparar biodiesel por rotas diferentes foi verificar se as metodologias aqui exploradas também são capazes de identificarem qual rota o biocombustível foi produzido. Isso é relevante tendo em vista que o interesse do país é a

produção via rota etílica, o que não corresponde a um processo de transesterificação tão fácil quanto pela rota metílica [2,3].

Tabela 3.1. Razão molar e quantidades de catalisador (KOH) utilizadas na obtenção do biodiesel pelas rotas metílica e etílica. *Percentual referente à massa do óleo.

	Rota Metílica		Rota Etílica	
	Razão molar	KOH* (%)	Razão molar	KOH* (%)
	álcool:óleo		álcool:óleo	
Bocaiúva	17:1	1,2	12:1	1,5
Soja	24:1	0,6	16:1	0,75
Girassol	24:1	0,6	17:1	0,75

A quantidade de catalisador necessária para se ter a reação de transesterificação foi determinada após estabelecer o índice de acidez dos óleos estudados, através de prévia titulação potenciométrica. A estimativa da massa da base alcalina (KOH) é necessária para neutralizar a acidez do óleo e contribuir para que a reação aconteça. Também foram realizados ensaios com diferentes concentrações de catalisador, sendo que os melhores rendimentos, em termos de conversão óleo-biodiesel, foram utilizados neste trabalho.

Para ambas as rotas o reagente alcalino KOH foi previamente dissolvido no álcool (metanol ou etanol) e a mistura adicionada ao óleo (Bocaiúva, soja ou girassol) pré-aquecido a 60°C. A solução resultante foi misturada em um agitador magnético durante 80 minutos para que ocorresse a reação de transesterificação, conforme discutido anteriormente. Após a reação, a amostra foi destilada em um evaporador rotativo a baixa pressão para retirada do excesso de álcool. Posteriormente, o produto foi depositado em um funil de decantação por 24h para separação das fases biodiesel e glicerina.

O biodiesel retirado após decantação foi submetido ao processo de lavagem para eliminar resíduos resultantes da reação de transesterificação, como impurezas provenientes de ácidos graxos livres, di-glicerídeos, catalisador e glicerina residual.

O biodiesel obtido através do óleo de soja pela rota etílica foi submetido a cinco lavagens, sendo que após cada etapa uma amostra foi separada para análise, desde aquele resultante da decantação (denominada biodiesel de soja não-lavado (BSNL)) e as demais, os quais foram denominadas de biodiesel de soja lavado 1, 2, 3, 4 e 5 vezes (BS1L, BS2L, BS3L, BS4L e BS5L), respectivamente. O limite de cinco lavagens foi determinado pela transparência da água destilada após este processo. Como visto na Figura 3.2, pode-se observar que nas primeiras lavagens a água residual é translúcida, como resultado das impurezas que ficam dissolvidas na água, e em função das lavagens vai se tornando mais transparente.

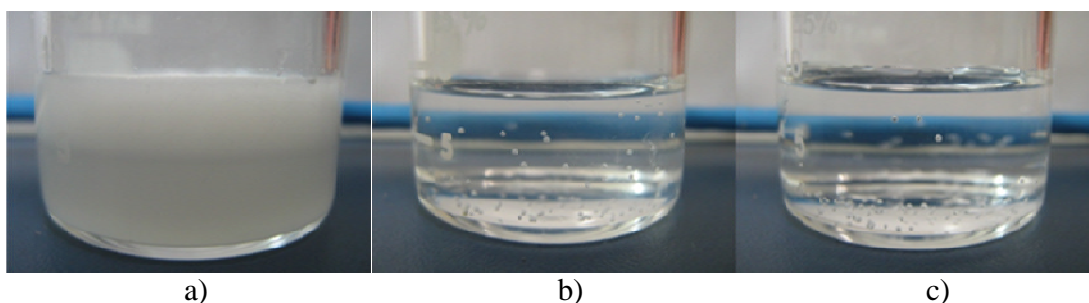


Figura 3.2. Fotos da água residual utilizada no processo de lavagem do biodiesel após 1ª lavagem (a), após 2ª lavagem (b) e após 3ª lavagem (c).

As águas residuais utilizadas no processo de purificação do biodiesel também foram separadas, nomeadas pelas siglas R1L, R2L, R3L, R4L e R5L, referindo-se aos resíduos da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª e 5ª lavagem, respectivamente, e submetidas para análise espectroscópica por Raman, a qual será mostrada no Capítulo 4.

3.3. Preparação das misturas

A fim de identificar a presença de óleo no biodiesel foram preparadas amostras em várias proporções volumétricas de biodiesel misturado ao óleo vegetal utilizado como matéria prima na obtenção do éster. As três fontes oleaginosas, bociáúva, soja e girassol foram misturadas ao biodiesel nas proporções mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Volumes das amostras obtidas pelas misturas biodiesel/óleo com volume total de 15 mL.

Fonte Oleaginosa	Nomenclatura da Mistura	Óleo (ml)	Biodiesel Etílico (ml)
Óleo de Bociáúva	OB	15	0
	0,2 BB + 0,8 OB	12	3
	0,4 BB + 0,6 OB	9	6
	0,6 BB + 0,4 OB	6	9
	0,8 BB + 0,2 OB	3	12
	BB	0	15
Óleo de Soja	OS	15	0
	0,2 BS + 0,8 OS	12	3
	0,4 BS + 0,6 OS	9	6
	0,6 BS + 0,4 OS	6	9
	0,8 BS + 0,2 OS	3	12
	BS	0	15
Óleo de Girassol	OG	15	0
	0,2 BG + 0,8 OG	12	3
	0,4 BG + 0,6 OG	9	6
	0,6 BG + 0,4 OG	6	9
	0,8 BG + 0,2 OG	3	12
	BG	0	15

Com o intuito de verificar a potencialidade da interferometria óptica na determinação do índice de refração das misturas biodiesel-diesel, um conjunto de misturas foram preparadas com amostras de biodiesel e diesel fornecidas ao GEOF-UEMS pela Distribuidora Petrobrás de Campo Grande-MS. As proporções das misturas estão sumarizadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Volumes das amostras obtidas pelas misturas biodiesel/diesel.

Amostra	Biodiesel (mL)	Óleo Diesel (mL)
B0	0,0	20,0
B1	0,2	19,8
B2	0,4	19,6
B3	0,6	19,4
B4	0,8	19,2
B5	1,0	19,0

3.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio

A espectroscopia óptica na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (*Fourier Transform by Infrared Spectroscopy* - FTIR) consiste em uma técnica espectroscópica muito utilizada na caracterização de diversos materiais, sejam eles sólidos, líquidos, pós ou géis [4,5]. A aquisição de espectros para esses tipos de amostras pelo método convencional de transmissão, geralmente é muito difícil, no mínimo, devido ao espalhamento da amostra. Além disso, amostras líquidas precisam ser depositadas em células específicas que possuam alta transmissão na faixa do infravermelho médio, o que não é facilmente encontrado. No caso dos pós, por exemplo, há necessidade de a amostra ser preparada com KBr para se obter uma boa transmissão da amostra. Para estudo em pós o acessório de

refletância total atenuada pode ser o mais indicado, juntamente com a fotoacústica, ambos usados acoplados ao espectrofotômetro FTIR.

A espectroscopia FTIR difere fundamentalmente da tecnologia convencional em razão dela ser baseada na interferometria, a qual faz uso de toda faixa espectral da fonte luminosa simultaneamente. As vantagens desta técnica sobre outros métodos incluem a rapidez na aquisição dos espectros, uma melhora sistemática da relação sinal-ruído, alta energia luminosa na amostra, alta resolução espectral, determinação exata do comprimento de onda, além de ser um método não destrutivo.

O aparato experimental utilizado neste trabalho consiste em um acessório de refletância total atenuada (ATR) acoplado a um espectrofotômetro por transformada de Fourier (Nexus 670 – Thermo Nicolet), com intervalo de frequência da fonte de bombeio entre 4000 e 650 cm^{-1} (2,5 - 15,4 μm). Neste intervalo de frequência compreende a conhecida região de impressão digital, localizada entre 650 e 1500 cm^{-1} .

A Figura 3.3 ilustra o esquema do funcionamento deste espectrofotômetro FTIR, que apresenta uma fonte de radiação no infravermelho médio, constituída de uma cerâmica ou óxido metálico aquecido a uma temperatura próxima a 1500K, um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel e um divisor de feixe, composto de um cristal de KBr.

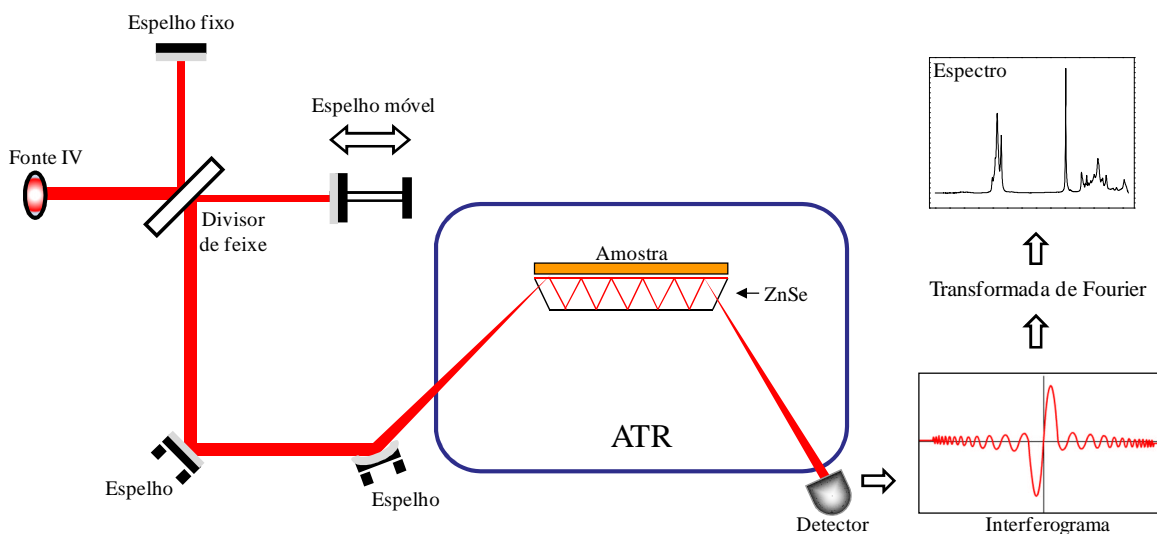


Figura 3.3. Ilustração do funcionamento de um espectrofotômetro interferométrico infravermelho por transformada de Fourier.

A radiação oriunda da fonte infravermelha é dividida pelo espelho semi-prateado (divisor de feixe), percorrendo dois caminhos distintos e perpendiculares entre si, um dos feixes é transmitido e viaja até ao espelho fixo, e o outro, refletido, viaja até o espelho móvel. Ambos retornam ao divisor de feixe e se recombina, através de interferências construtivas e destrutivas, e é direcionado ao acessório ATR. De acordo com a posição do espelho móvel se tem como máxima interferência construtiva uma determinada frequência, tal que no intervalo de espaço percorrido pelo espelho, todas as frequências entre 650 e 4000 cm^{-1} assumem o máximo da interferência ao menos uma vez.

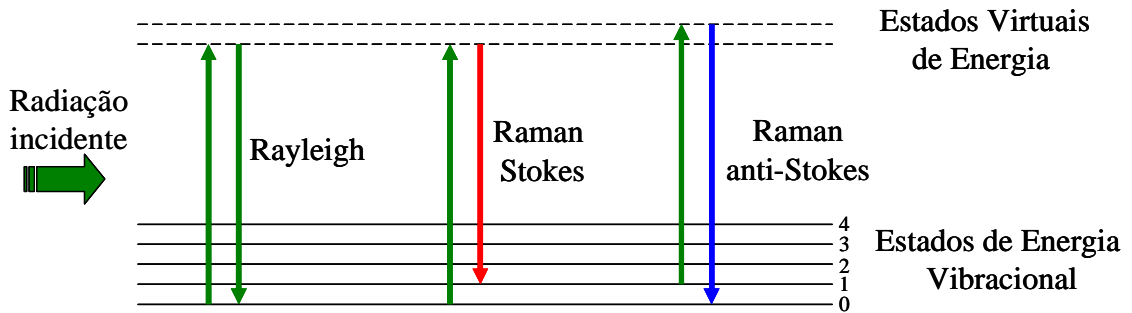
Após incidir na amostra, o feixe é direcionado ao detector fotossensível, conhecido como MCT, constituído de um semicondutor de Mercúrio, Cádmio e Telúrio, que irá captar o sinal luminoso e transformá-lo em um interferograma (um gráfico de intensidade de energia em função do deslocamento do espelho, vide Fig. 3.3). O gráfico de absorção em função do número de onda é obtido após a transformação de Fourier, que converte o sinal visto no detector, o interferograma, em um espectro de absorção óptica infravermelha. A dedução

matemática desta obtenção de espectros infravermelhos por Transformada de Fourier encontra-se em anexo a esta dissertação.

3.5. Espectroscopia Raman

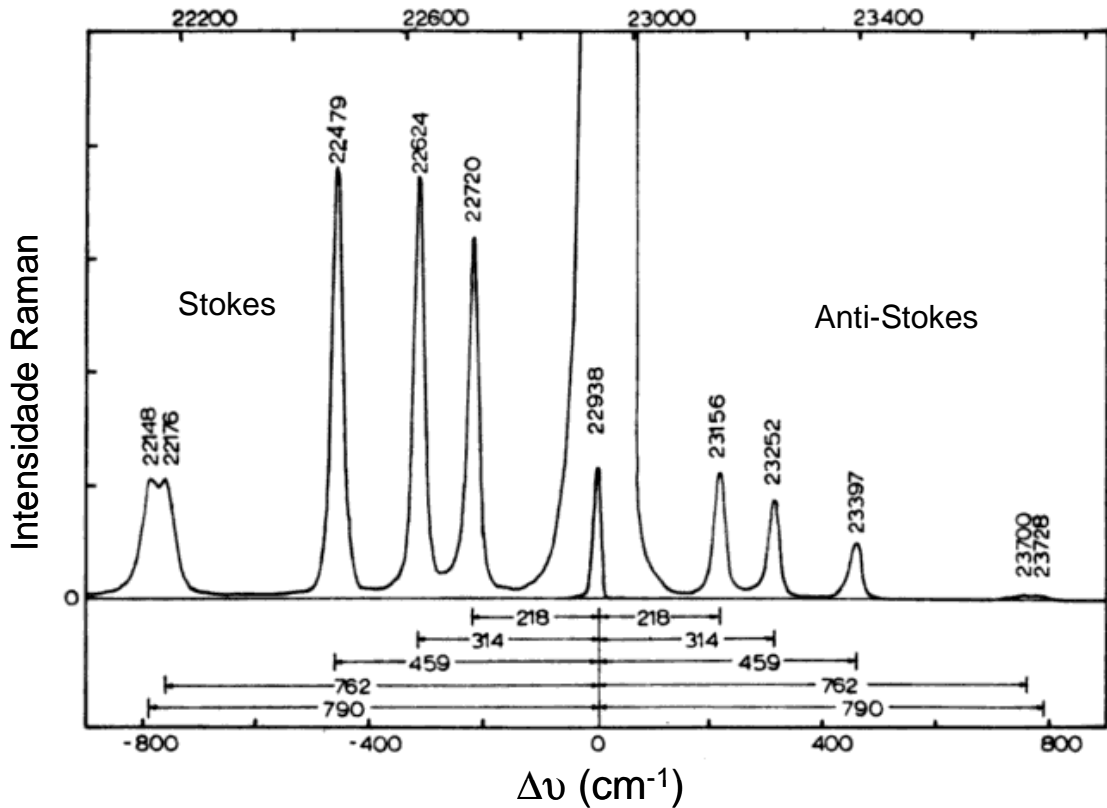
A espectroscopia Raman consiste em uma técnica fotônica de alta resolução muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares em compostos orgânicos ou inorgânicos [6]. A nível molecular a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, e este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico, observado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, é chamado de espalhamento Raman. A análise mediante espectroscopia Raman baseia-se na incidência de luz com frequência ν_0 em uma amostra cujas características moleculares se deseja analisar, observando a parcela de luz espalhada inelasticamente (frequência diferente da incidente), o qual pode ser espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes.

A Figura 3.4-(a) mostra os níveis de energia e 3.4-(b) o espectro característico dos espalhamentos Rayleigh e Raman. O último refere-se a um gráfico de intensidade de radiação espalhada em função do número de onda em cm^{-1} , formado por uma banda principal, o espalhamento Rayleigh, e outras bandas secundárias, situadas simetricamente a esta, correspondentes aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes.



(a)

Número de Onda - ν (cm^{-1})



(b)

Figura 3.4. (a) Níveis de energia dos estados vibracional e virtual de energia. (b) Espectro de espalhamento Raman (linhas Stokes e anti-Stokes) para uma amostra de CCl_4 excitado por radiação laser em 435.9nm em função da diferença entre o número de onda incidente e o espalhado [7].

O espalhamento Raman ocorre quando o campo magnético oscilante de uma radiação eletromagnética provoca em uma molécula um momento de dipolo induzido (μ_{ind}),

devido à atração do núcleo pelo pólo negativo do campo elétrico e dos elétrons pelo pólo positivo [7]. Este momento de dipolo induzido é proporcional a intensidade do campo e a constante de proporcionalidade, α , chamada de polarizabilidade da molécula, definido por:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E. \quad (3.1)$$

O campo elétrico oscilante em certo ponto do espaço pode ser descrito através da seguinte equação:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (3.2)$$

onde E_0 é o valor máximo do campo, ν é a frequência, e t é o tempo. Logo, introduzindo a equação (3.2) em (3.1), pode-se definir o momento de dipolo induzido nesta oscilação como sendo:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t. \quad (3.3)$$

Como a polarizabilidade (α) é uma propriedade molecular que varia com a oscilação da molécula, uma banda de estiramento de 1.10^{-10} m da posição de equilíbrio é diferente da polarizabilidade de compressão da mesma banda em 1.10^{-10} m da posição de equilíbrio. Portanto, α varia na frequência vibracional natural da banda pela relação:

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.4)$$

onde α_0 é a polarizabilidade de equilíbrio, $\Delta\alpha$ é sua variação máxima e ν_0 é a frequência vibracional natural. Unindo as equações (3.4) e (3.3), tem-se:

$$\mu_{\text{ind}} = [\alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi \nu_0 t] [E_0 \cos 2\pi \nu t] \quad (3.5)$$

o qual pode ser rearranjada para:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + (1/2) \Delta\alpha E_0 [\cos 2\pi (\nu + \nu_0) t + \cos 2\pi (\nu - \nu_0) t] \quad (3.6)$$

A equação (3.6) descreve o momento de dipolo oscilante com componentes das frequências ν , $\nu + \nu_0$ e $\nu - \nu_0$, o qual referem-se aos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes respectivamente.

A configuração experimental usada para a obtenção dos espectros de espalhamento Raman é mostrado na Figura 3.5, utilizando-se uma potência incidente de aproximadamente 300mW, para as medidas nas amostras das misturas biodiesel-óleo, e de 700mW, nas amostras das águas residuais do processo de lavagem do biodiesel, de um laser de Argônio na excitação, cuja radiação foi sintonizada para uma emissão no comprimento de onda de 514,5nm.

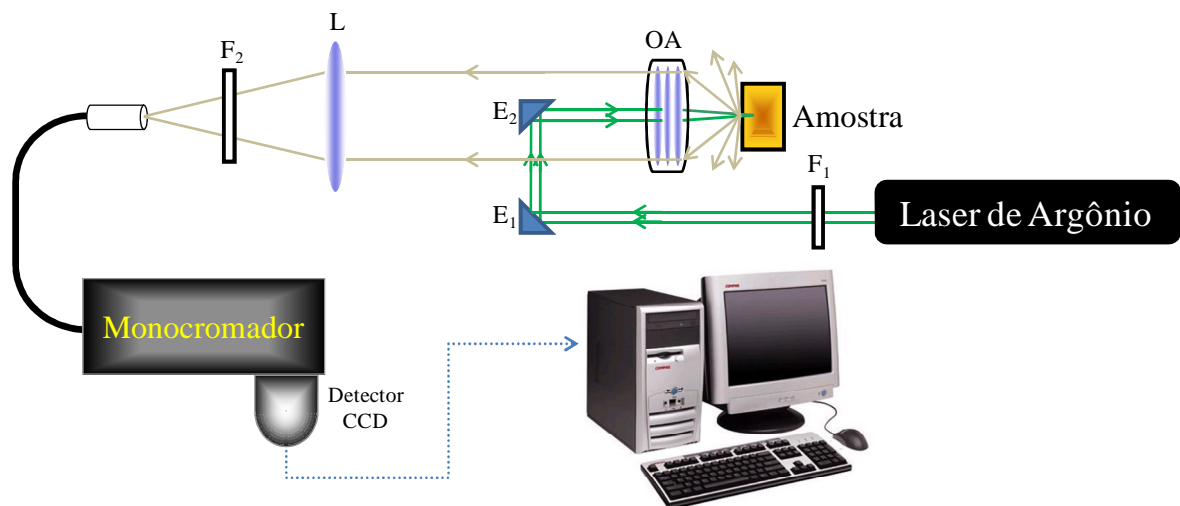


Figura 3.5. Configuração experimental utilizada nas medidas de espalhamento Raman. E 's representam os espelhos, F 's os filtros, L a lente e OA a objetiva acromática.

A radiação incidente inicialmente passa por um filtro (F_1) de linha estreita (menor que 5nm), o qual possui transmitância somente em 514nm, não permitindo desta forma que outras linhas de emissão do laser incidam na amostra. Posteriormente, o feixe de laser é direcionado por espelhos até uma objetiva acromática (OA) de foco igual a 0,5cm que focaliza a radiação na amostra, cuja parcela por ela espalhada radialmente é direcionada pela OA até uma lente (L) de foco igual a 5cm que focaliza o feixe espalhado em uma fibra óptica ligada a

um monocromador iHR-320 da Jobin-Yvon de 320mm de comprimento focal, com rede holográfica de 300 ranhuras /mm, blaze 500nm. Antes, porém, a radiação é selecionada por um filtro em 514,5 nm passa-alta, para que somente a parcela de menor energia, linha Stokes, seja detectada pela câmara CCD signature 1024 pixel PDA. Foram utilizadas na obtenção dos espectros, uma abertura de fenda de 0,1mm em uma exposição de 10s, sendo realizadas 5 médias para cada espectro.

Neste estudo, a espectroscopia Raman foi utilizada como metodologia complementar à espectroscopia no infravermelho médio, uma vez que se considera uma transição Raman ativa se a polarizabilidade da molécula mudar durante a vibração. Já na espectroscopia infravermelha, somente ocorre uma transição vibracional ativa se ocorrer uma variação no momento de dipolo da molécula durante a vibração.

3.6. Espectroscopia óptica no UV-Vis

3.6.1. Absorção no UV-Vis

A espectroscopia de absorção no ultra-violeta e visível (UV-Vis) foi utilizada neste trabalho para determinar os espectros de absorção molecular das amostras de biodiesel, obtidos no intervalo de radiação com comprimento de onda entre 200 e 800 nm. Na aquisição dos gráficos de absorção UV-Vis foi utilizado um espectrofotômetro CARY 50 (Varian), do Grupo de Óptica Aplicada (GOA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD). Este é composto de uma fonte de emissão, um monocromador, que seleciona os comprimentos de onda que irão incidir na amostra e um detector. A Figura 3.6 mostra uma ilustração do funcionamento desse equipamento. Durante as medidas de absorção foi utilizada uma cubeta

de quartzo, do fabricante Hellma, com espessura de 0,5 mm e a taxa de obtenção dos valores de absorção foi de 300 nm/min, tendo uma resolução de 0,5nm.

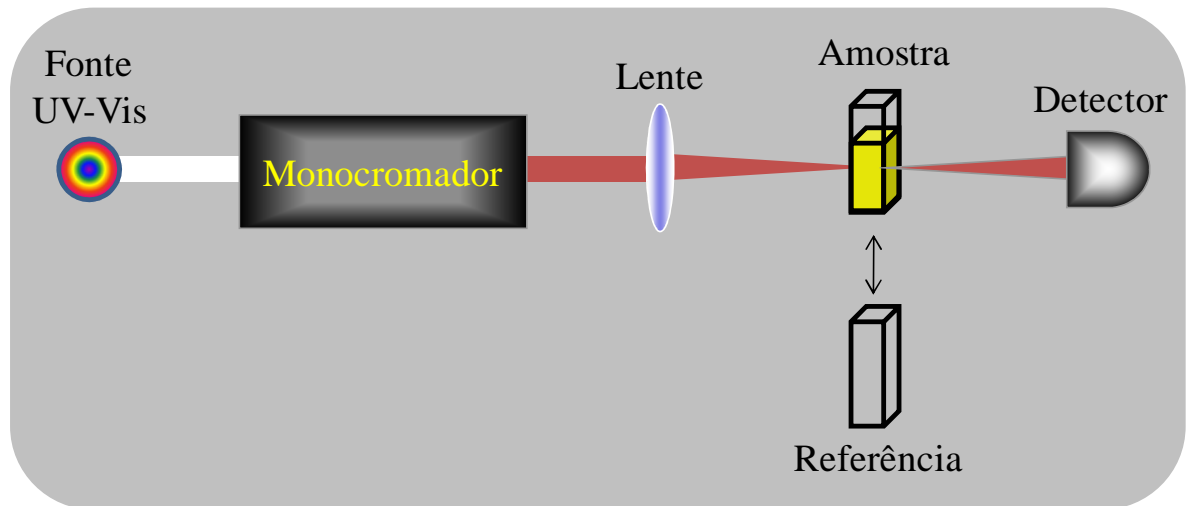


Figura 3.6. Ilustração do funcionamento de um espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis

O espectro de absorção obtido através desse equipamento fornece os valores da absorbância (A) para cada comprimento de onda fazendo uso da lei de Beer-Lambert, na qual a absorbância é definida como sendo dependente da razão das intensidade de radiação incidente, obtida através da referência (cubeta vazia), e da intensidade transmitida pela amostra, ou seja, [8]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (3.7)$$

com I_0 sendo a intensidade de radiação incidente e I a intensidade da radiação transmitida pela amostra.

3.6.2. Fluorescência no UV-Vis

Os espectros de fluorescência foram obtidos à temperatura ambiente (≈ 295 K) através do espectrofluorímetro CARY ECLIPSE (Varian), instalado no GOA-UFGD. Este equipamento possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz) com a largura a meia altura do pulso de aproximadamente $2 \mu\text{s}$ e potência de pico equivalente a 75 KW. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 3.7, o qual é constituído de dois monocromadores, sendo um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda de emissão. A detecção da intensidade de emissão oriunda da amostra é feita através de um tubo fotomultiplicador (R928).

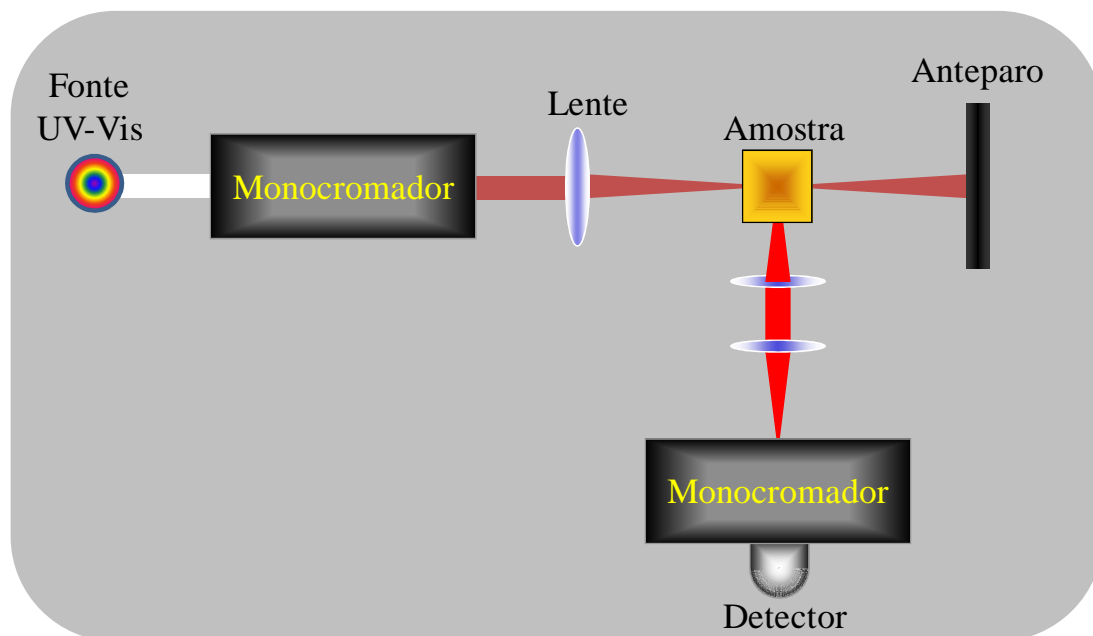


Figura 3.7. Representação do funcionamento de um Fluorímetro.

As análises de fluorescência foram realizadas com o comprimento de onda de excitação fixado em 400 nm e a emissão foi detectada no intervalo entre 420 e 720 nm. A tensão na fotomultiplicadora foi ajustada para 600 V e a taxa de varredura foi de 600 nm/min.

3.7. Interferometria Óptica

A interferometria óptica é um ramo da física que utiliza-se do fenômeno da interferência luminosa para determinar grandezas físicas. O interferômetro de Michelson é um dos principais, por possibilitar o uso em diversas aplicações, tais como na determinação do índice de refração em materiais sólidos ou líquidos, o qual foi utilizado neste trabalho. Também pode ser usado na medição de comprimentos de onda e frequências ópticas, medição de pequenas distâncias e deslocamentos, testes de componentes ópticos, sensores interferométricos, medições de velocidades e deslocamentos pelo efeito Doppler, medições a escala estelar e espectroscopia [9,10].

No interferômetro de Michelson, um feixe de luz é separado em dois feixes perpendiculares, por meio de um divisor de feixe (beam-splitter) que reflete parte da radiação e deixa passar outra parte. Os dois feixes, provenientes da mesma fonte, são refletidos por dois espelhos fazendo com que regressem novamente ao divisor de feixe, recombina-se para produzir um padrão de interferência que pode ser observado, conforme esquematizado na Figura 3.8.

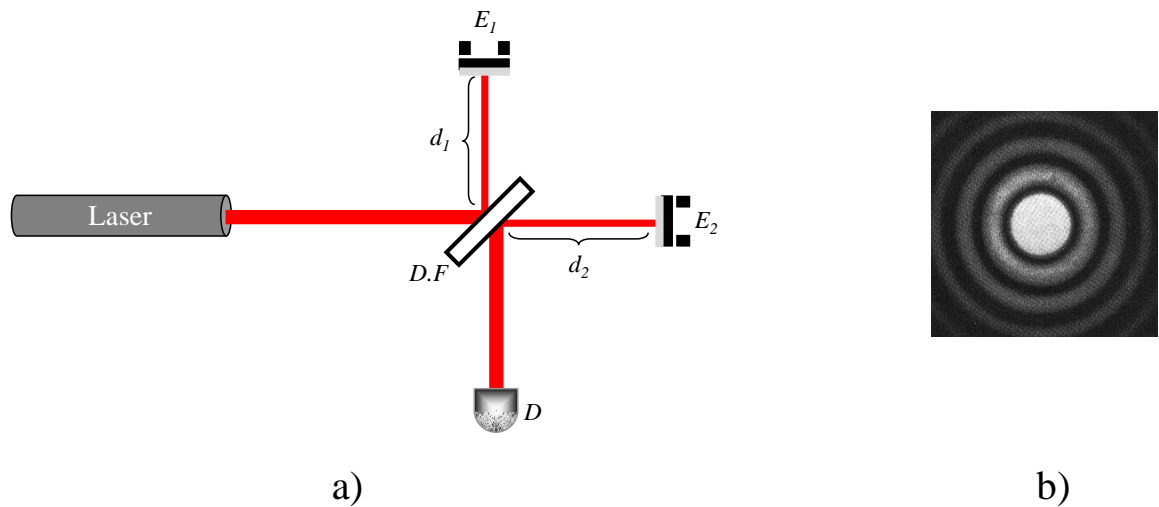


Figura 3.8. (a) Interferômetro de Michelson. (Laser: Fonte luminosa; E₁ e E₂: Espelhos; D.F.: divisor de feixes; d_1 e d_2 : tamanho dos braços (distância dos espelhos ao divisor de feixes); D: detector). (b) Franjas de interferência.

O interferômetro de Michelson possui excelente sensibilidade para pequenas variações no caminho óptico. Assim sendo, o mesmo pode ser usado para medir pequenas distâncias e o índice de refração de materiais transparentes no comprimento de onda da fonte utilizada.

Para o cálculo do índice de refração o material a ser analisado é colocado em um dos braços do interferômetro, sendo este alinhado de forma a visualizar o padrão de interferência em um anteparo. Para determinação do índice de refração do material em estudo, a amostra é girada sobre seu eixo, de modo a variar o caminho óptico sobre a mesma e alterar o padrão de interferência. Assim, contando o número de franjas à medida que a amostra é girada, o índice de refração do material pode ser determinado.

A Figura 3.8 (a) mostra um esboço do interferômetro de Michelson e a Figura 3.8 (b) as franjas de interferências que surgem através da interferência entre o feixe que percorre a

distância d_1 e o feixe que percorre a distância perpendicular a d_1 , d_2 . A relação matemática que descreve estas franjas de interferência é dada pela equação (3.8):

$$\Delta S = m\lambda, \text{ sendo } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ (para os máximos de interferência)} \quad (3.8)$$

sendo λ o comprimento de onda da luz e, $\Delta S = |d_2 - d_1|$ a diferença de caminho óptico.

O caminho óptico percorrido pelo laser em um meio com índice de refração n é dado por:

$$S = nL \quad (3.9)$$

com L sendo o caminho geométrico da luz no meio. Para determinar o índice de refração do material que foi colocado em um dos braços do interferômetro como mostra a Figura 3.9, é preciso calcular a diferença de caminho óptico que ocorre ao girar a amostra para um ângulo θ com relação a um ponto de referência, que em nosso caso, será o ponto no qual θ é igual a zero com relação à normal. Após a rotação da amostra, observa-se a variação no padrão de franjas de interferência, e a equação 3.8 tornar-se-á igual a:

$$\Delta S_\theta - \Delta S_0 = N\lambda \quad (3.10)$$

com ΔS_θ sendo a variação do caminho óptico (com relação ao ar) para um ângulo θ de incidência com relação a normal, ΔS_0 a variação do caminho óptico (com relação ao ar) para $\theta=0$ com relação a normal e N o número de franjas.

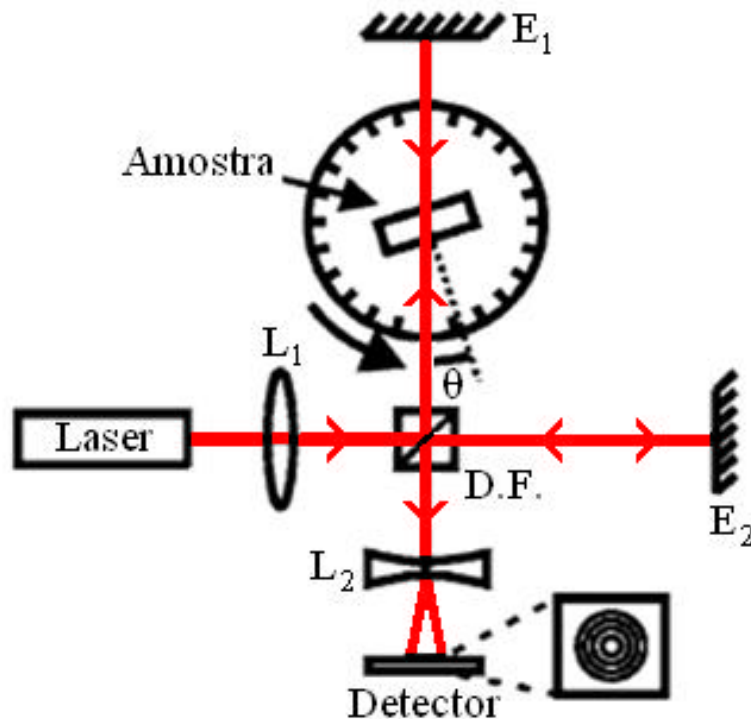


Figura 3.9. Configuração experimental para medidas de índice de refração usando um interferômetro de Michelson modificado.

Quando a amostra é girada em um ângulo θ , o feixe de radiação laser não mais incide perpendicularmente a mesma, ocasionando uma variação do caminho óptico correspondente a esse ângulo, que é dado pela diferença entre o caminho óptico da amostra ($S_{amostra}$) e o caminho óptico na ausência da amostra ($S_{referência}$), como está definido na equação (3.11):

$$\Delta S_{\theta} = S_{amostra} - S_{referência} \quad (3.11)$$

A Figura 3.10 mostra o comportamento do feixe de radiação laser ao incidir em uma cubeta de faces paralelas idênticas com uma amostra líquida em seu interior.

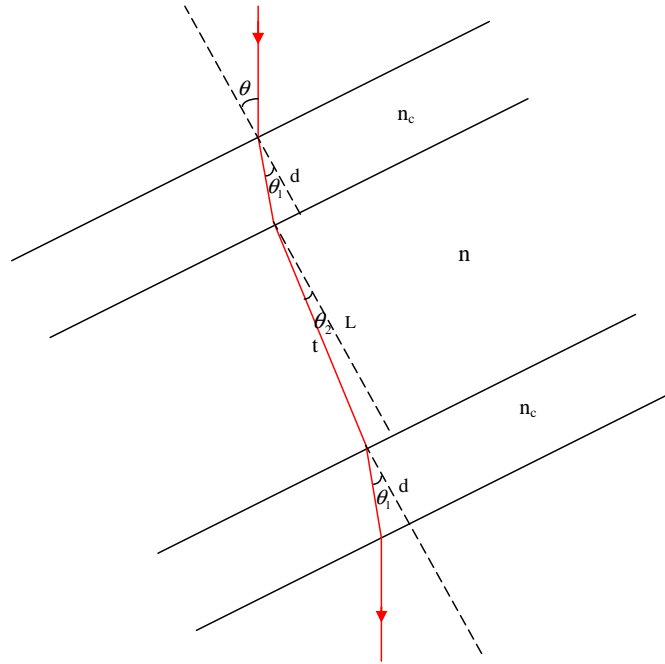


Figura 3.10. Incidência de um feixe de radiação laser com um ângulo θ em relação à normal a superfície de uma cubeta. Com d sendo a espessura das faces da cubeta, n_c o índice de refração da cubeta, n o índice de refração da amostra depositada no interior da cubeta e L a espessura da amostra.

Assim, utilizando-se de algumas propriedades geométricas e relações trigonométricas, pode-se escrever a eq.(3.11) como sendo:

$$\Delta S_{\theta} = \left[2n \frac{L}{\cos \theta_2} + 4n_c \frac{d}{\cos \theta_1} \right] - \left[2n_o \frac{L \cos(\theta - \theta_2)}{\cos \theta_2} + 4n_o \frac{d \cos(\theta - \theta_1)}{\cos \theta_1} \right] \quad (3.12)$$

com n_o sendo o índice de refração no interior da cubeta vazia ($n_o \approx 1$), ou ainda,

$$\Delta S_{\theta} = \frac{2L}{\cos \theta_2} [n - \cos(\theta - \theta_2)] + \frac{4d}{\cos \theta_1} [n_c - \cos(\theta - \theta_1)]. \quad (3.13)$$

Finalmente, considerando a variação do caminho óptico para $\theta = 0$ em relação à normal, pode-se encontrar:

$$\Delta S_0 = 2L[n-1] + 4d[n_c - 1]. \quad (3.14)$$

Agora, substituindo (3.13) e (3.14) em (3.10), temos:

$$N(\theta, \theta_2) = \frac{2L}{\lambda} \left[\frac{n - \cos(\theta - \theta_2)}{\cos \theta_2} - n + 1 \right] + \frac{4d}{\lambda} \left[\frac{n_c \cos(\theta - \theta_1)}{\cos \theta_1} - n_c + 1 \right]. \quad (3.15)$$

Pela lei de Snell pode-se determinar $\theta_1(\theta)$:

$$\theta_1 = \arcsen \left[\frac{\text{sen} \theta}{n_c} \right]. \quad (3.16)$$

Usando algumas propriedades trigonométricas juntamente com a lei de Snell pode-se determinar os valores de $\cos \theta_2$ e $\cos(\theta - \theta_2)$ como sendo:

$$\cos \theta_2 = \frac{\sqrt{n^2 - \text{sen}^2 \theta}}{n}; \quad \cos(\theta - \theta_2) = \cos \theta \frac{\sqrt{n^2 - \text{sen}^2 \theta}}{n} + \frac{\text{sen}^2 \theta}{n}; \quad (3.17)$$

portanto, substituindo (3.17) em (3.15) encontra-se a seguinte equação:

$$N(\theta) = \frac{2L}{\lambda} \left(1 - n - \cos \theta + \sqrt{n^2 - \text{sen}^2 \theta} \right) + \frac{4d}{\lambda} \left[\frac{n_c - \cos(\theta - \theta_1)}{\cos \theta_1} - n_c + 1 \right]. \quad (3.18)$$

Assim, conhecidos os valores de L , λ , d e n_c da equação (3.18), determina-se o valor do índice de refração dos materiais líquidos através do ajuste com esta equação de um gráfico do número de franjas em função do ângulo θ .

3.8. Espectrometria de Lente Térmica

3.8.1. Introdução

A espectrometria de lente térmica (LT) é uma técnica óptica altamente sensível, capaz de detectar pequenas absorções em amostras líquidas (10^{-8} cm^{-1}) e de fornecer informações sobre as propriedades termo-ópticas de sólidos, líquidos e gases [11]. As vantagens deste método de análise estão na sua rapidez, agilidade e confiabilidade, além do fato de não ser destrutivo. Dentre as propriedades termo-ópticas estudadas pelo método, merece destaque a difusividade térmica (D), que está diretamente relacionada com a estrutura e composição da amostra analisada, além de ter relação direta com a viscosidade do meio material [12]. A técnica de LT foi recentemente usada para determinar D em diferentes amostras de biodiesel e óleos vegetais. Neste estudo observou-se uma pequena variação entre os valores de D obtidos em amostras preparadas com etanol ou metanol; e nos óleos vegetais, D mostrou variação em função da oxidação do óleo usado na fritura de alimentos [13]. Nesta dissertação a metodologia foi usada a fim de monitorar a qualidade do biodiesel formado na etapa de lavagem que sucede o processo de transesterificação, conforme descrito anteriormente.

3.8.2. Desenvolvimento teórico

A espectrometria de LT consiste na observação do calor gerado na amostra quando esta é submetida a um aquecimento provocado por um laser de perfil de intensidade gaussiano. A energia absorvida provoca no material uma variação de temperatura, que será maior no centro

que na borda do feixe, seguindo o perfil de distribuição de intensidade do laser. Isto resulta em um gradiente de índice de refração na amostra, que pode ser mensurado avaliando a resposta temporal da intensidade do laser transmitida pela amostra e no campo distante. A parte central do feixe de laser sofre mudança devido à variação de fase provocada pela LT podendo ser convergente ou divergente, dependendo do material. O modelo proposto por Shen [14] para quantificar esta mudança de fase do feixe de laser, para uma configuração experimental de feixe único, é dada por:

$$I(t) = I_o \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2V}{(9 + V^2)t_c / 2t + 3 + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.19)$$

na qual $I(t)$ é o sinal transiente, $I(0)$ é o sinal quando t ou θ for zero, $V = Z_l/Z_c$, Z_l é a distância do plano focal à posição da amostra, como mostrado na Figura 3.11 e $Z_c = \pi w_o^2/\lambda$, w_o é o raio do feixe no plano focal e λ é o comprimento de onda do laser, θ é a amplitude do efeito e está relacionada com a diferença de fase induzida na frente de onda plana do laser, após este passar pela região aquecida da amostra.

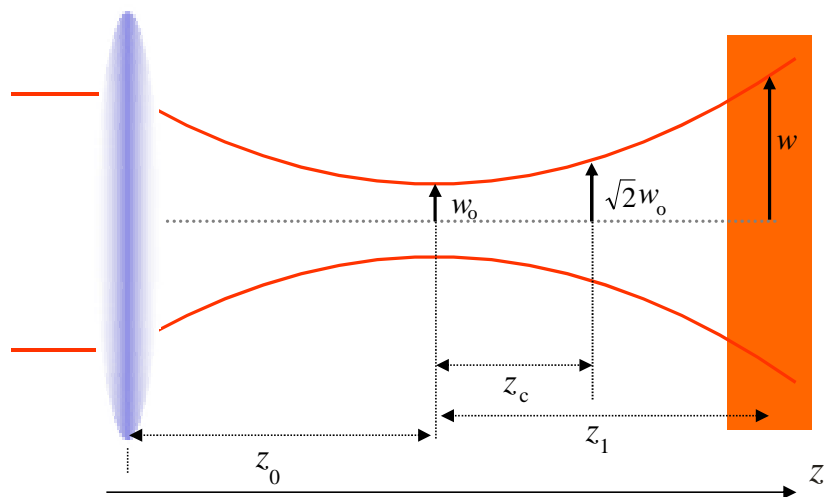


Figura 3.11. Esquema da posição geométrica do feixe de laser próximo a amostra. Com Z_0 sendo a distância focal, w_0 o raio na cintura do feixe, Z_c a distância confocal, Z_1 a distancia entre a cintura do feixe e a amostra e w o raio do feixe na amostra.

Quanto maior for a absorção da radiação, maior será o calor gerado na amostra e conseqüentemente maior θ . Isto fica claro analisando a dependência de θ [14, 15]:

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{K\lambda} \varphi \frac{dn}{dT} \quad (3.20)$$

na qual $P_{abs} = P_oAL$ é a potência absorvida pela amostra, P_o é a potência incidente, A é o coeficiente de absorção, L é a espessura da cubeta, K é a condutividade térmica, λ é comprimento de onda do laser, dn/dT é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura e φ é a fração de energia absorvida e convertida em calor pela amostra.

Através do ajuste da curva experimental também é possível obter t_c , que é a constante de tempo característica de formação da LT, que por sua vez, permite encontrar um parâmetro importantíssimo na caracterização do biodiesel, a difusividade térmica, expressa por: $D = w^2/t_c$, com w sendo o raio do feixe na amostra.

3.8.3. Arranjo Experimental da LT

O arranjo experimental da técnica de LT resolvida no tempo com feixe único, utilizada neste trabalho, pode ser visto na Figura 3.12. O feixe utilizado nesta configuração foi de um laser de HeNe, cuja radiação é emitida no comprimento de onda de 632,8nm, (região visível de cor vermelha) com uma potência incidente média de 16,4mW.

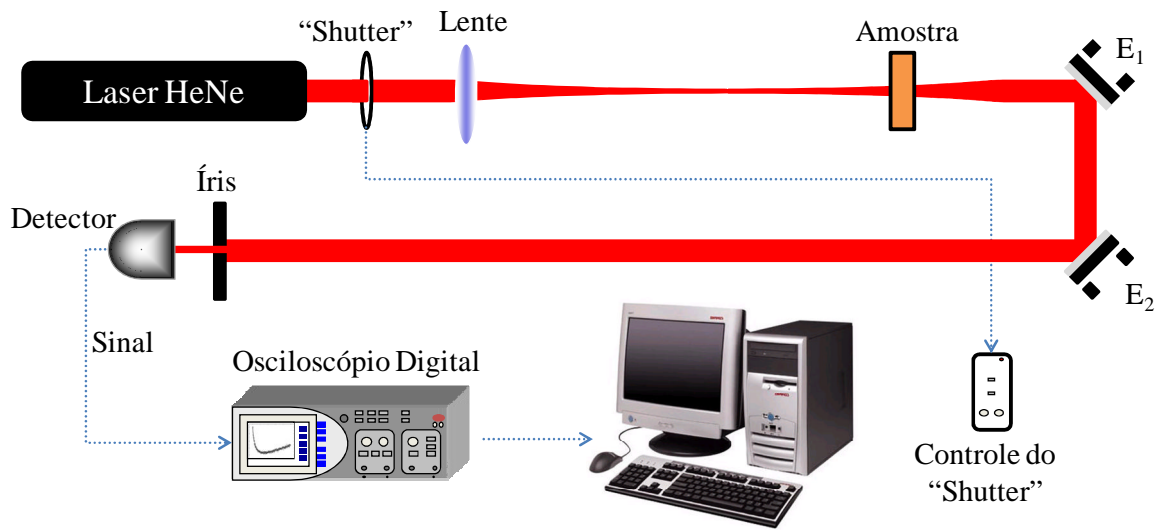


Figura 3.12. Configuração experimental da técnica de lente térmica resolvida no tempo com feixe único. E's representam os espelhos.

A lente nesta configuração experimental serve para focar o feixe em uma determinada posição, de forma que seu plano focal esteja deslocado de uma distância Z_l da amostra e o "Shutter", servindo como um diafragma, para controlar o tempo de exposição do feixe laser na amostra (neste caso, 1s). Os espelhos E_1 e E_2 direcionam o feixe até o detector com um sinal maximizado, antes passando por uma íris, para que apenas a intensidade no centro do laser seja observada.

3.9. Referencias bibliográficas

- [1] GARCIA, J.L.L., CASTRO, M.D.L., **Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expedite approach for solid sample treatment Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds**, *Journal of Chromatography A*, v. 1034, p. 237–242, (2004).
- [2] FELIZARDO, P. M. G.; **produção de biodiesel a partir dos óleos usados em frituras**, Lisboa (2003)
- [3] MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F.; **Possible methods for biodiesel production**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p. 1300-1311, (2007).

- [4] SMITH, A. L.; **Applied Infrared Spectroscopy**, John Wiley & Sons: New York, p. 286, (1979).
- [5] SILVERSTEIN, R. M., et al.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, John Wiley & Sons: New York, p. 245, (1981).
- [6] SILVEIRA, E.S., **Espalhamento Raman do LiC_3SO_4 a pressão ambiente e a altas pressões**, Tese de Doutorado, Unicamp, (1993).
- [7] HARRIS, D. C. and BERTOLUCCI, D. M.; **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**, Courier Dover Publications, p. 95, (1989).
- [8] SMITH, Brian C., **Infrared Spectral interpretation: A Systematic Approach**, CRC Press LLC, Boca Raton FL, (1999).
- [9] CRUZ et al; **Michelson Interferometry applied on corrosion processes monitoring**, *Optical Society of América*, (2008)
- [10] MONTILLA, I. et al.; **Michelson wide-field stellar interferometry: principles and experimental verification**, *Applied Optics*, v. 44, p. 328-336, (2005).
- [11] LIMA, S. M. et al., **Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review**, *J. of Non-Cryst. Solids*, v. 273, p. 215-227, (2000).
- [12] LIMA, S. M. et al., **Evaluation of the thermal diffusivity of vegetable oils during frying by Thermal Lens Spectrometry**, *The European Physical Journal. Applied Physics*, v. 153, p. 531-534, (2008).
- [13] CASTRO, M.P.P. et al., **Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques**, *Chemical Physics Letters*, v. 411, p. 1822, (2005).
- [14] SHEN, J. et al., **A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry**, *Chem. Phys.*, v. 165, p. 385- 396, (1992).
- [15] BAESSO, M.L.; SHEN, J. SNOOK, R.D., **Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda-lime glass**, *Chemical Physics Letters*, v. 197, n. 3, p. 288-258, (1992).

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização óptica obtidos pelas técnicas espectroscópicas de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e infravermelho médio, espectroscopias Raman e de luminescência visível, bem como as propriedades termo-ópticas obtidas através da espectrometria de lente térmica, para as amostras de óleo e biodiesel de Bocaiúva, Soja e Girassol e também suas misturas.

4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio

Utilizou-se a espectroscopia de absorção no infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR) para identificar os grupos funcionais e os modos vibracionais dos óleos vegetais, biodiesel e suas misturas. Os espectros foram obtidos depositando 200 μL de óleo na janela de ZnSe do acessório ATR acoplado ao espectrofotômetro de FTIR. Cada espectro foi obtido na região espectral entre 4000 e 650 cm^{-1} com 64 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} e velocidade do espelho do interferômetro de 1,27 cm/s .

A Figura 4.1 mostra os espectros de absorção no infravermelho médio obtidos para as amostras OB, OS e OG. Como se pode notar, o eixo da abscissa foi interrompido entre 2750 e 1800 cm^{-1} por não apresentar pico de absorção relevante. Dentro da faixa espectral analisada foram identificados os grupos funcionais e os modos vibracionais dos 10 principais picos presentes nos espectros. Nota-se que os espectros de absorção do OS e OG são perfeitamente idênticos em toda faixa espectral e se distinguem consideravelmente do OB.

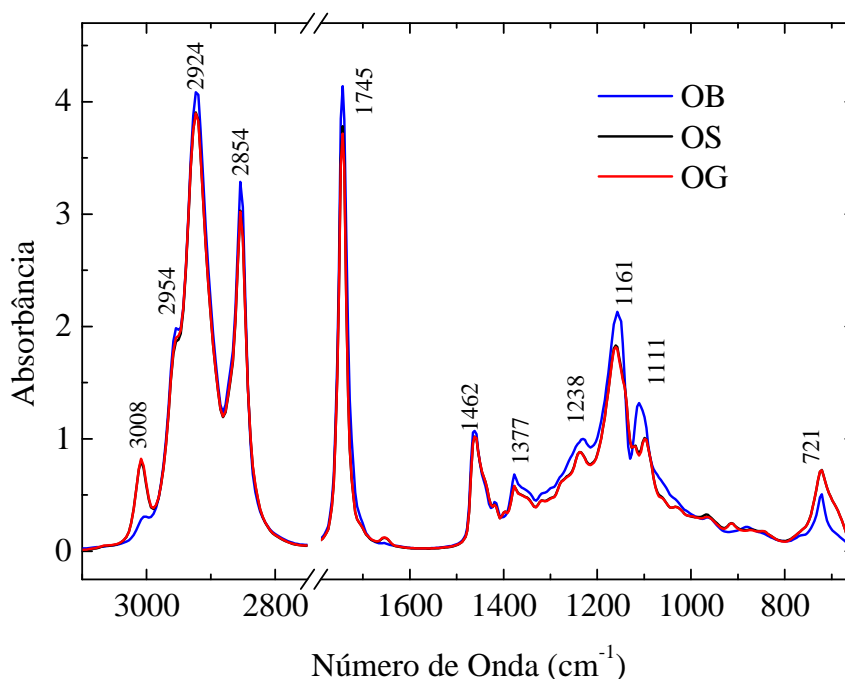


Figura 4.1. Espectros FTIR/ATR do OB, OS e OG. Observe que ocorre uma descontinuidade de escala da abscissa entre 2750 e 1800 cm^{-1} .

A região compreendida entre 3100 e 2750 cm^{-1} corresponde à faixa de radiação onde ocorrem vibrações de estiramento em ligações entre carbono-hidrogênio (C-H). Deste modo, pode-se perceber nesta região absorções provenientes da vibração de um grupo insaturado (=CH) em 3008 cm^{-1} , o qual constitui o parâmetro indicador do índice de insaturação destes óleos. A absorção deste grupo funcional é mais intensa nas amostras OS e OG, indicando uma maior insaturação destes óleos se comparados ao OB, que concorda perfeitamente com os dados de cromatografia encontrados na literatura e apresentados na Tabela 2.1 do Capítulo 2. Também se percebe nesta região vibrações do grupo funcional CH_3 observadas em 2954 cm^{-1} , e de CH_2 observadas em 2924 cm^{-1} , que vibram no modo de estiramento assimétrico, e em 2854 cm^{-1} , também de CH_2 , como estiramento simétrico. Percebe-se ainda que, diferentemente da absorção característica de insaturação em 3008 cm^{-1} , que é maior para as amostras OS e OG,

nos picos devido a CH₂, o óleo com maior intensidade desta ligação é o OB. Isto se deve ao fato que, quanto maior o número de duplas ou triplas ligações na cadeia do ácido graxo, menor é a quantidade de ligações CH₂ existentes, devido à propriedade de tetravalência do carbono. Isto reforça a característica saturada do OB mencionada anteriormente.

A absorvância em 1745cm⁻¹, proveniente de vibração de estiramento do C=O é característica dos óleos vegetais e, como se verá, é o pico de absorção utilizado para distinguir óleos de biodiesel. [1,2].

Na região entre 1500 e 650cm⁻¹, conhecida como região de “impressão digital” do sistema, é possível perceber mudanças significativas quanto ao número de onda e intensidade de absorção dos grupos funcionais presentes nas amostras estudadas. Dentre elas, pode-se destacar a ocorrência de alguns deslocamentos nas absorções das amostras OS e OG se comparadas ao OB. A vibração de C-O, por exemplo, ocorre em 1238cm⁻¹ para o OS e OG, que por outro lado, para o OB está em 1230cm⁻¹. Outro deslocamento refere-se à ligação C-O-C, que ocorre em 1111cm⁻¹ para o OS e OG e em 1099cm⁻¹ para o OB. Uma hipótese para explicar este comportamento de vibrações moleculares sendo deslocadas de uma amostra para outra, pode ser atribuída à constante k de ligação entre esses átomos, que assumem valores distintos entre o OB e as amostras de OS e OG. Isso porque o comprimento da cadeia média para essas amostras são muito diferentes, ocasionando essa alteração no valor de k e conseqüentemente no número de onda correspondente à vibração, pois,

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.1)$$

sendo ν o número de onda em cm^{-1} , c a velocidade da luz ($299,7924 \times 10^8 \text{cm/s}$) e μ a massa reduzida $\left(\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right)$, com m_1 e m_2 sendo as massas dos átomos ligados 1 e 2 respectivamente [3].

Os principais picos de absorbância na região de “impressão digital” enumerados na Figura 4.1 foram identificados, cujos modos vibracionais dos grupos funcionais característicos dos triacilglicerídeos, que corresponde à composição básica dos óleos vegetais, estão listados na Tabela 4.1, a qual foi elaborada com base no que se dispõe na literatura sobre espectroscopia de absorção no infravermelho médio. [3]

Tabela 4.1. Identificação dos picos de absorção óptica infravermelho para as amostras de OB, OS e OG. Para o OS e OG ocorrem deslocamentos dos grupos funcionais de 8cm^{-1} correspondendo a 1230cm^{-1} (i) e 12cm^{-1} correspondendo a 1099cm^{-1} (ii):

Número de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Modo de Vibração
1462	-C-H (CH_2 , CH_3)	Dobra tesoura
1377	- CH_3	Dobra simétrica
1238 ⁽ⁱ⁾	-C-O	Estiramento assimétrico
1161	-C-O	Estiramento
1111 ⁽ⁱⁱ⁾	C-O-C	Estiramento assimétrico
721	HC=CH-(cis)	Dobra balanço

A Figura 4.2 apresenta os sete principais modos vibracionais ocorridos nas moléculas das amostras OB, OS e OG ao serem submetidas à radiação na região do infravermelho. As vibrações dos modos “dobra” correspondem às distorções dos átomos de H ligados ao C, podendo ser de um movimento semelhante ao corte de uma tesoura, ou ao de um balanço, que é o movimento simultâneo dos átomos de H para o lado, conforme indicam as setas na figura.

As vibrações também podem ser de estiramentos, que conforme indicações das setas em negrito mostrados na figura podem ser simétricas ou assimétricas [4,5].

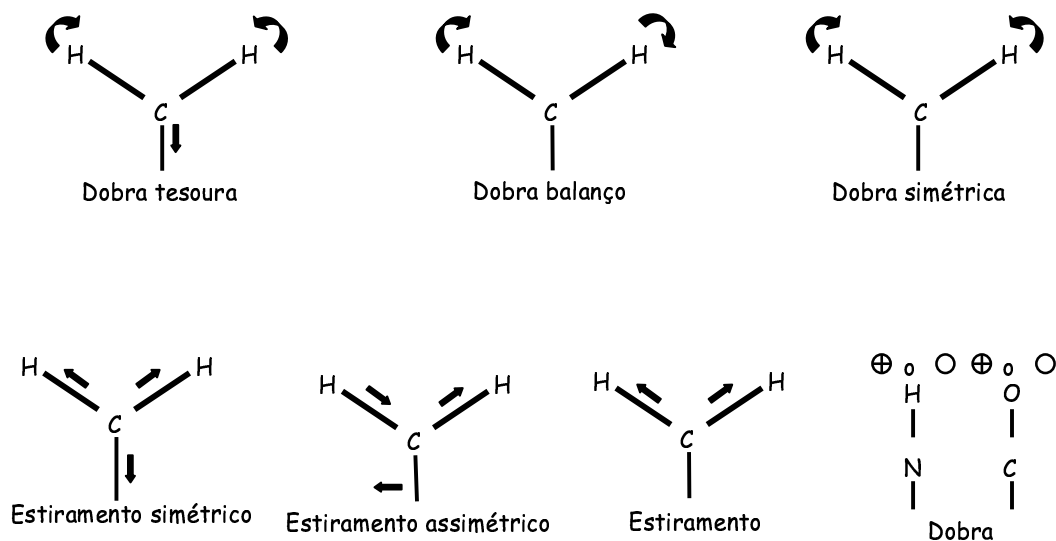


Figura 4.2. Representação dos Modos vibracionais característicos de radiação na região do infravermelho.

O biodiesel, da mesma forma como os óleos vegetais, é constituído de cadeias longas, sendo que os mesmos ácidos graxos, que nos óleos estão ligados quimicamente ao triacilglicerídeo, são percebidos no biodiesel e encontram-se ligados ao radical do álcool utilizado na reação de transesterificação. Portanto, muitas vibrações moleculares, pertencentes aos óleos e observadas através da espectroscopia infravermelha, também são encontradas nas amostras de biodiesel, juntamente com aquelas devido ao radical do álcool utilizado. Por exemplo, as absorções provenientes dos ácidos graxos, como a do grupo CH_2 em 2924cm^{-1} , vibrando no modo de estiramento assimétrico e em 2854cm^{-1} no modo de estiramento simétrico, são também observadas nos espectros das amostras de biodiesel.

Os espectros de absorção das amostras de biodiesel foram obtidos nas mesmas condições realizadas nos óleos. A Figura 4.3 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho médio para as amostras BB, BS e BG.

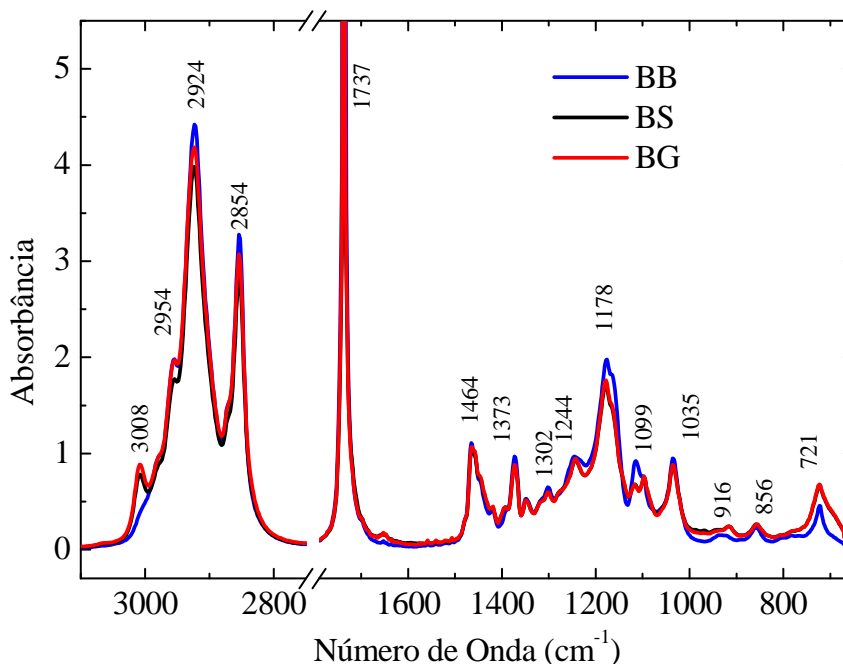


Figura 4.3. Espectro de absorção no infravermelho médio para as amostras de biodiesel de bociúva (BB), Soja (BS) e Girassol (BG).

Todas as amostras de biodiesel apresentaram um comportamento muito semelhante, principalmente entre o BS e o BG, diferenciando do BB em algumas regiões no aspecto de intensidade na absorbância, que é proporcional a concentração destes grupos funcionais na estrutura da molécula.

Entre as regiões 3100cm^{-1} e 2750cm^{-1} , percebem-se algumas diferenças entre os espectros que são devidas exclusivamente à fonte oleaginosa utilizada na produção do biodiesel. O pico em 3008cm^{-1} , característico da vibração do grupo HC=CH (cis), como visto no item anterior, possui maior intensidade nos óleos de soja e girassol se comparados ao óleo de bociúva, com isso, conseqüentemente, nas amostras BS e BG também são maiores se

comparadas a BB. Isso ocorre de modo semelhante nos picos em 2954 cm^{-1} , proveniente da vibração do grupo CH_3 e dos picos em 2924 e 2854cm^{-1} devido ao CH_2 , ocorrendo tanto no óleo quanto no biodiesel.

O pico do éster é bastante comum e muito intenso para todas as amostras de biodiesel, conforme pode se notar pela saturação da sua intensidade.

Na região de “impressão digital” pode-se perceber uma melhor definição dos picos de absorção encontrados nas amostras de biodiesel em relação aos dos óleos. A identificação destes picos nesta região para as amostras BB, BS e BG está disposta na Tabela 4.2, quanto ao número de onda, grupo funcional e modo de vibração.

Tabela 4.2. Número de ondas, grupos funcionais e modo de vibração das intensidades dos picos dos espectros de biodiesel.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Modo de Vibração
1464	-C-H (CH_2 , CH_3)	Dobra tesoura
1373	- CH_3	Dobra simétrica
1302	-C-O	Estiramento
1244	-C-O	Estiramento assimétrico
1178	C-C-O	Estiramento
1099	C-O-C	Estiramento assimétrico
1035	O-C-C	Estiramento
916	C-H	Dobra
856	C-O-C	Estiramento simétrico
721	HC=CH-(cis)	Dobra balanço

A fim de complementar as informações dos modos vibracionais e grupos funcionais dos óleos vegetais e dos bicompostíveis produzidos a partir deles, os espectros de espalhamento Raman para todas as amostras foram também determinados e serão mostrados e discutidos na próxima seção. Mas antes, porém, será feita uma análise dos espectros de absorção no infravermelho médio para as misturas de biodiesel com óleo.

Pretende-se com o estudo dos espectros no infravermelho médio das misturas de biodiesel com óleo identificar quais modos vibracionais podem indicar a presença do óleo no biodiesel. Isso é interessante tendo em vista que tem sido comum o uso de biodiesel em motores veiculares tendo óleo como “adulterante”.

Na transesterificação etílica dos óleos vegetais, os espectros de FTIR do reagente e do produto são semelhantes devido à similaridade existente entre os triacilglicerídeos e os respectivos ésteres etílicos formados. Entretanto, ocorrem algumas transformações que merecem destaque, as quais podem ser observadas nos espectros dos óleos, biodiesel e suas misturas, mostrados na Figura 4.4, provenientes das fontes bocaiúva (a), soja (b) e girassol (c), obtidos nas mesmas condições descritas anteriormente.

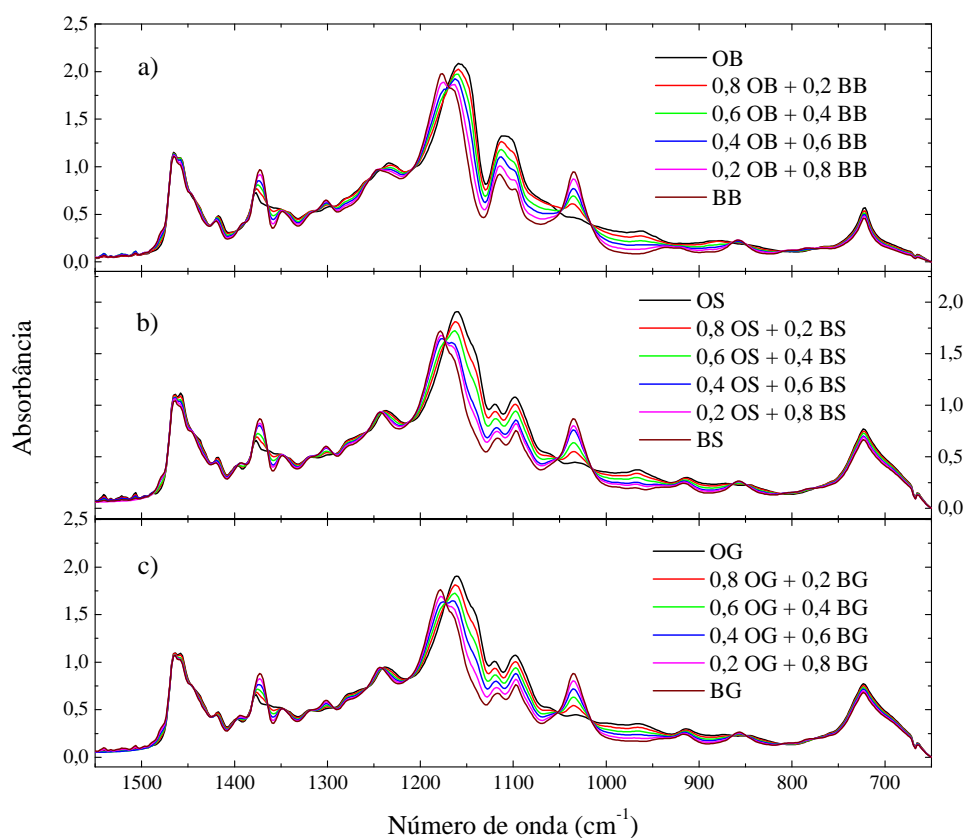


Figura 4.4. Espectros FTIR das misturas biodiesel/óleo a partir das fontes bocaiúva (a), soja (b) e girassol (c).

É evidente a semelhança nas transformações ocorridas nos espectros ao adicionar biodiesel no óleo. Independente da fonte oleaginosa utilizada no preparo da mistura, a adição do biodiesel ocasiona o aumento de intensidade de alguns picos de absorção, surgimento e deslocamento de outros, principalmente devido à conversão ocorrida no óleo durante a reação de transesterificação. Outra forma de visualizar essas alterações é construindo os gráficos das subtrações entre cada mistura de diferentes percentuais de biodiesel e o óleo puro, como mostrado nas Figuras 4.5 (a), (b) e (c) para amostras de bocaiúva, soja e girassol, respectivamente.

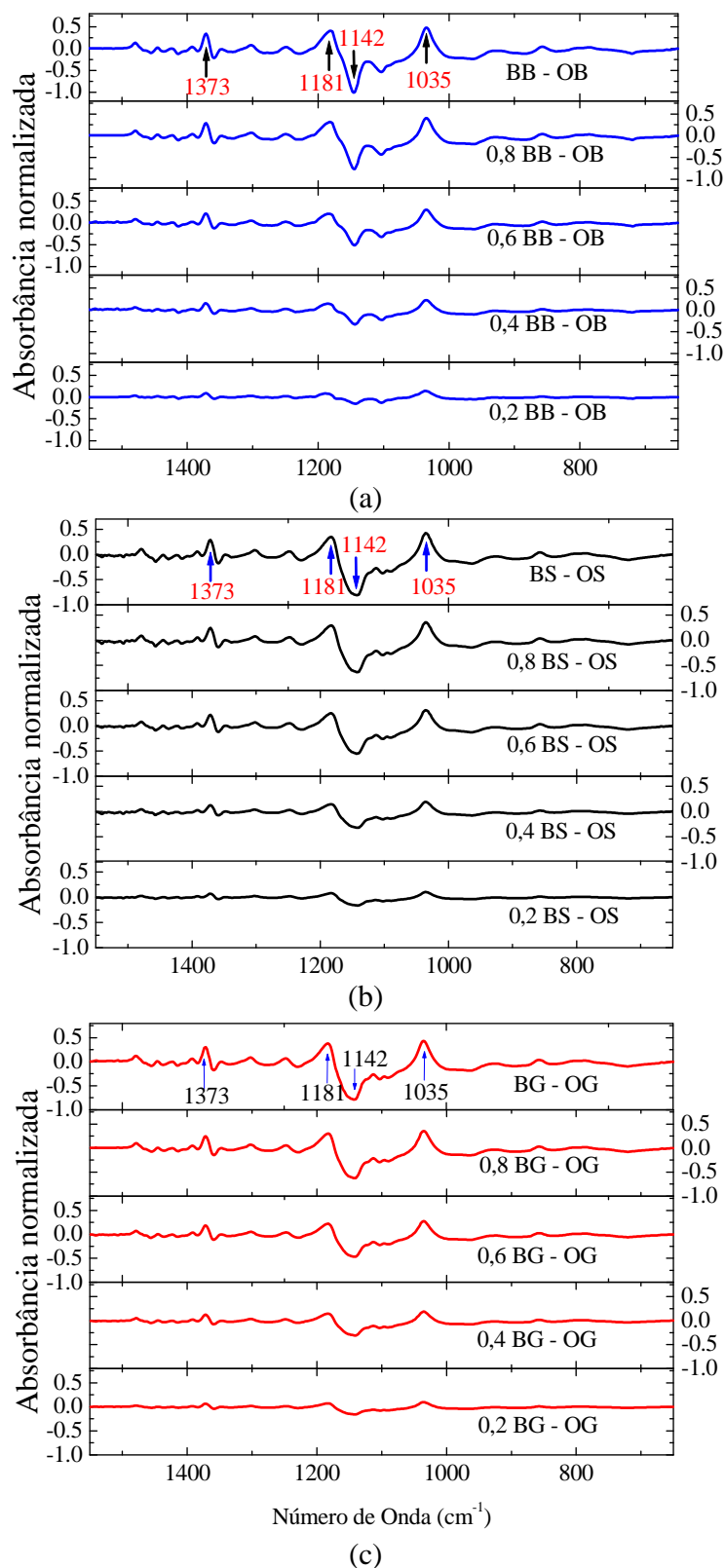


Figura 4.5. Absorbância normalizada obtida pela subtração entre os espectros de absorção das misturas Biodiesel/Óleo e o óleo da Bocaiúva (a), o óleo de Soja (b) e o óleo de Girassol (c).

Pode-se perceber que a técnica de FTIR é uma ferramenta sensível na percepção de alterações deste tipo, podendo, portanto, ser utilizada para indicar a presença de adulterações no biodiesel, devido a misturas deste combustível com o óleo vegetal. Em vista disto, foram selecionados dentre as diversas mudanças ocorridas nas misturas, 4 principais picos que podem ser utilizados na caracterização destas misturas, além de servirem como marcadores na identificação da presença de óleo no biodiesel.

O pico em 1373 cm^{-1} , característico da vibração do grupo funcional CH_3 , é encontrado nas três amostras dos óleos estudados. Porém, ao adicionar biodiesel na mistura, pode-se perceber que a intensidade de absorção desta radiação aumenta, ou seja, a molécula de biodiesel possui uma maior concentração deste grupo funcional comparado ao óleo vegetal. Isto pode ser entendido se for analisada sua estrutura molecular antes e após a transesterificação, como mostradas na Figura 4.6. É notório que a concentração de CH_3 aumenta após a transesterificação, sendo maior para o biodiesel que para o óleo, independente do tipo de óleo.

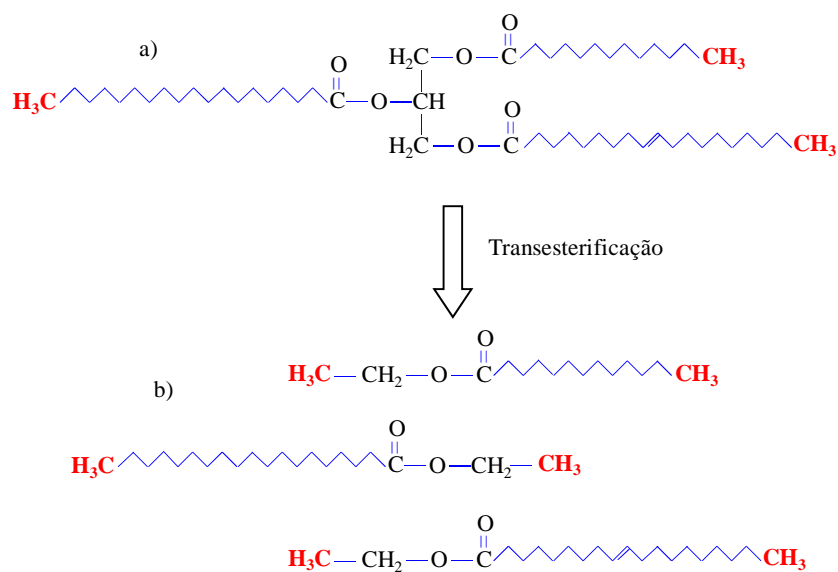


Figura 4.6. Estrutura molecular do triacilglicerídeo (a) e do Biodiesel etílico (b).

A fim de apresentar uma quantificação para a relação entre a absorbância (A) e a concentração de biodiesel (B) na mistura biodiesel/óleo, fez-se o gráfico de intensidade de absorção no pico em 1373cm^{-1} em função da concentração de biodiesel na mistura, como mostrado na Figura 4.7. Como esperado, percebe-se um aumento linear desta vibração em função da concentração percentual de biodiesel para todas as amostras oleaginosas. Ajustando os pontos experimentais pela equação linear foi possível encontrar seus coeficientes lineares e angulares, cujos valores obtidos são mostrados na Tabela 4.3, juntamente com o coeficiente de correlação R. Observa-se que a inclinação e o coeficiente linear para a amostra de bocaiúva são ligeiramente maiores que para os óleos de soja e girassol, que são bastantes próximos uns dos outros.

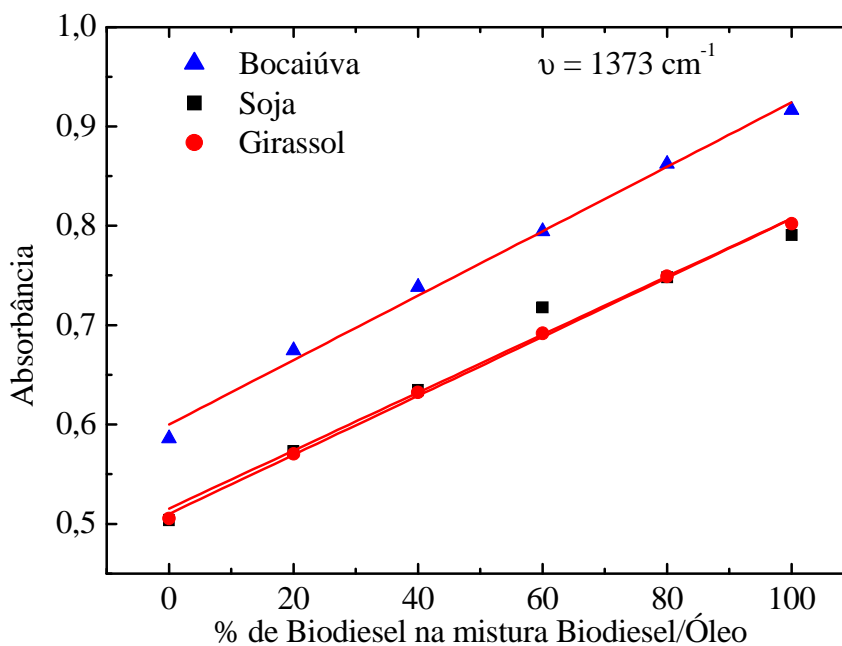


Figura 4.7. Intensidade da absorbância em 1373 cm^{-1} em função da concentração de biodiesel na mistura biodiesel/óleo.

Tabela 4.3. Resultados dos coeficientes linear e angular obtidos através do ajuste das retas das absorções em 1373cm⁻¹.

Óleo	Equação obtida	R
Bocaiúva	$A(1373\text{cm}^{-1}) = (0,600 \pm 0,008) + (0,0032 \pm 0,0001) \times (\% B)$	0,99708
Soja	$A(1373\text{cm}^{-1}) = (0,52 \pm 0,01) + (0,0029 \pm 0,0002) \times (\% B)$	0,99046
Girassol	$A(1373\text{cm}^{-1}) = (0,510 \pm 0,003) + (0,00297 \pm 0,00005) \times (\% B)$	0,99942

Os dados mostrados na Tabela 4.3 apresentam a absorbância do CH₃ em 1373cm⁻¹ como parâmetro bastante interessante para indicar a presença e a quantidade de óleo misturado ao biodiesel. O fato do coeficiente angular para os três tipos de óleos serem semelhantes, dentro da incerteza experimental da medida, potencializa ainda mais esta frequência de absorção como indicador, pois aparentemente independe do tipo de ácido graxo da composição básica do óleo precursor do biodiesel. Este comportamento é esperado, pois a concentração de CH₃ tende a aumentar após a reação de transesterificação, como mostrado na Figura 4.6.

Os outros três picos de absorção que podem ser indicadores da presença de óleo no biodiesel estão diretamente relacionados ao radical alcoólico utilizado. À medida que a absorção em 1142 cm⁻¹ diminui, o qual refere-se à vibração do C-O no óleo, os picos referentes à vibração de C-C-O e O-C-C em 1181 e 1035 cm⁻¹, respectivamente, aumentam. Esta observação é confirmada ao se analisar as estruturas moleculares do óleo e do biodiesel mostradas na Figura 4.8.

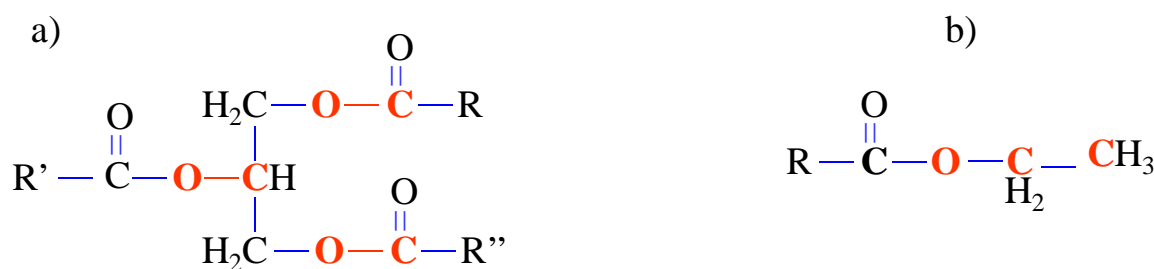


Figura 4.8. Estrutura molecular do triacilglicerídeo (a) e do Biodiesel etílico (b).

Fez-se também o gráfico da intensidade de absorção em 1142 cm^{-1} em função da concentração de biodiesel na mistura, como mostrado na Figura 4.9. Percebe-se um decréscimo linear desta vibração em função da concentração percentual de biodiesel para as três fontes oleaginosas. A vibração neste número de onda proveniente da ligação C-O é maior no óleo que no biodiesel.

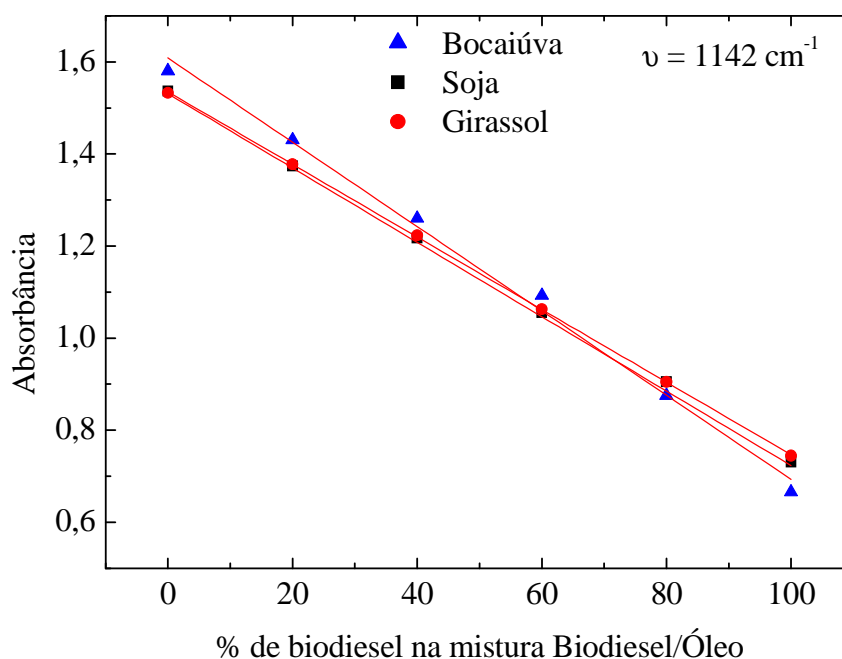


Figura 4.9. Absorbância em 1142 cm^{-1} das misturas biodiesel/óleo em função da concentração percentual de biodiesel na mistura.

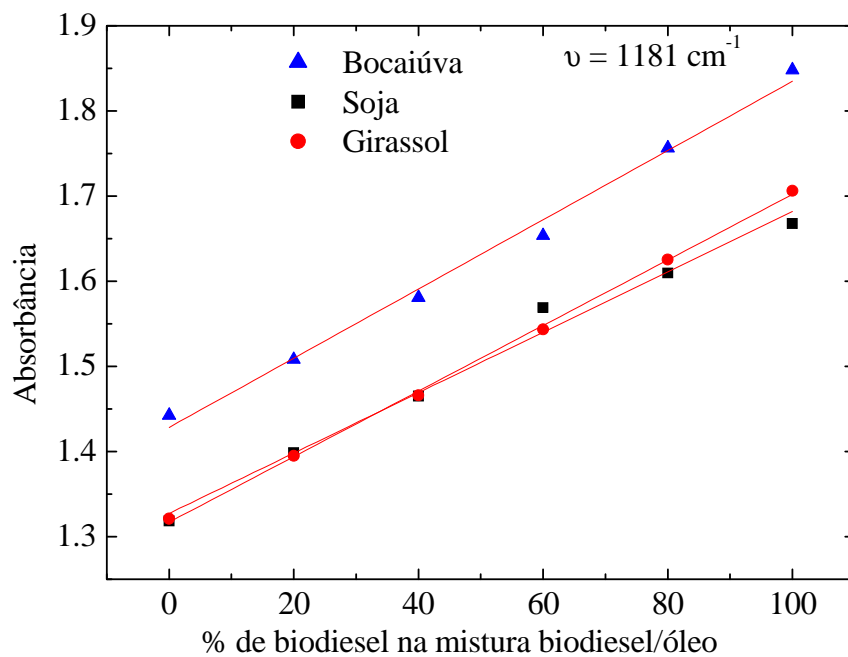
Através do ajuste das retas mostradas na Figura 4.9 foi possível encontrar os coeficientes lineares e angulares para cada uma das curvas, cujos valores são mostrados na

Tabela 4.4. As equações mostram novamente a semelhança entre os óleos de soja e girassol, tanto no coeficiente linear, que se refere à absorvância dos óleos puros em 1142 cm^{-1} , quanto no coeficiente angular, o qual é atribuído ao fator decaimento da absorvância neste número de onda ao se adicionar biodiesel na mistura. Já os dados obtidos para a bocaiúva para esta frequência não são tão semelhantes aos dos óleos de soja e girassol, o que de certa forma compromete o uso desta linha como indicação da presença de óleo em biodiesel. Tudo indica que esta frequência não poderia ser aplicada a vários tipos de fontes oleaginosas.

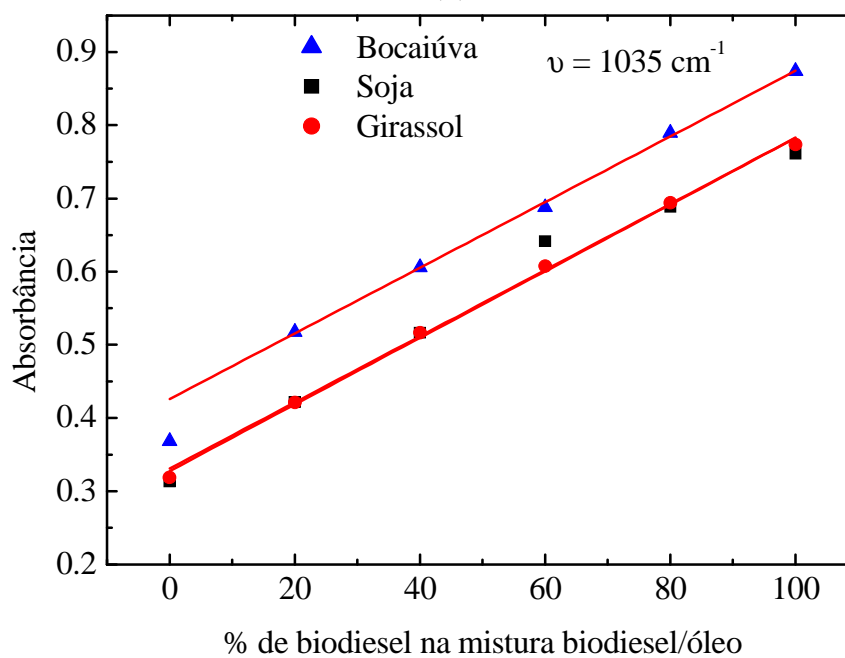
Tabela 4.4. Resultados dos coeficientes linear e angular obtidos pelo ajuste das retas das absorções em 1142cm^{-1} .

Óleo	Equação obtida	R
Bocaiúva	$A(1142\text{cm}^{-1}) = (1,61 \pm 0,02) - (0,0092 \pm 0,0003) \times (\% \text{ B})$	0,99745
Soja	$A(1142\text{cm}^{-1}) = (1,536 \pm 0,004) - (0,00800 \pm 0,00006) \times (\% \text{ B})$	0,99987
Girassol	$A(1142\text{cm}^{-1}) = (1,535 \pm 0,002) - (0,00788 \pm 0,00003) \times (\% \text{ B})$	0,99997

As Figuras 4.10 (a) e (b) mostram as intensidades de absorvâncias ocorridas em 1182 e em 1035cm^{-1} respectivamente, devido à vibração molecular do grupo funcional C-C-O em função do percentual de biodiesel na mistura.



(a)



(b)

Figura 4.10. Intensidade de absorbância em 1181 cm^{-1} (a) e 1035 cm^{-1} (b) devido à vibração molecular do grupo funcional C-C-O em função do percentual de biodiesel na mistura.

Através do ajuste das curvas mostradas nas Figuras 4.10 foi possível encontrar as equações lineares para cada um dos óleos apresentados na Tabela 4.5. Estas equações lineares

mostram novamente por meio do coeficiente linear a semelhança entre as amostras de soja e girassol e a divergência deste parâmetro na fonte de bociáúva, ou seja, a absorvância das amostras dos óleos de soja e girassol em 1182 cm^{-1} e em 1035 cm^{-1} são as mesmas que por sua vez são diferentes da bociáúva. Ao se analisar o coeficiente angular destas equações, percebe-se que em 1035 cm^{-1} as amostras das três fontes estudadas possuem os mesmos valores. Isso porque esta absorvância é elevada na mesma proporção ao adicionar biodiesel na mistura independente da fonte oleaginosa.

Tabela 4.5. Resultados das equações lineares obtidas pelo ajuste das retas das absorções em 1035 e 1181 cm^{-1} .

Óleo	Equação obtida	R
Bocaiúva	$A(1035\text{ cm}^{-1}) = (0,40 \pm 0,01) + (0,0049 \pm 0,0002) \times (\% B)$	0,99512
Soja	$A(1035\text{ cm}^{-1}) = (0,33 \pm 0,02) + (0,0045 \pm 0,0003) \times (\% B)$	0,99181
Girassol	$A(1035\text{ cm}^{-1}) = (0,328 \pm 0,006) + (0,0046 \pm 0,0001) \times (\% B)$	0,99908
Bocaiúva	$A(1181\text{ cm}^{-1}) = (1,43 \pm 0,01) + (0,0041 \pm 0,0002) \times (\% B)$	0,99639
Soja	$A(1181\text{ cm}^{-1}) = (1,33 \pm 0,01) + (0,0036 \pm 0,0002) \times (\% B)$	0,9936
Girassol	$A(1181\text{ cm}^{-1}) = (1,317 \pm 0,003) + (0,00385 \pm 0,00005) \times (\% B)$	0,9996

Os indicadores da presença de óleo no biodiesel mostrados anteriormente em 1181 , 1142 e 1035 cm^{-1} , são justificados através da mudança estrutural ocorrida no óleo durante a reação de transesterificação. Isto devido ao desligamento do glicerol junto ao ácido carboxílico e conseqüentemente ligação deste ao radical do álcool, como visto na Figura 4.8. É importante enfatizar que as absorções em 1035 e 1181 cm^{-1} , correspondentes a C-C-O, ocorrem exclusivamente devido à adição do radical do álcool etílico na cadeia do óleo. Logo, para o biodiesel produzido com álcool metílico não é possível perceber a absorção nesta região do espectro. Esta afirmação é confirmada ao se observar a Figura 4.11, o qual mostra os espectros

das amostras de biodiesel entre as regiões espectrais de 1600 e 650 cm^{-1} obtidos pelas rotas metílica e etílica a partir das três fontes oleaginosas estudadas nesta dissertação.

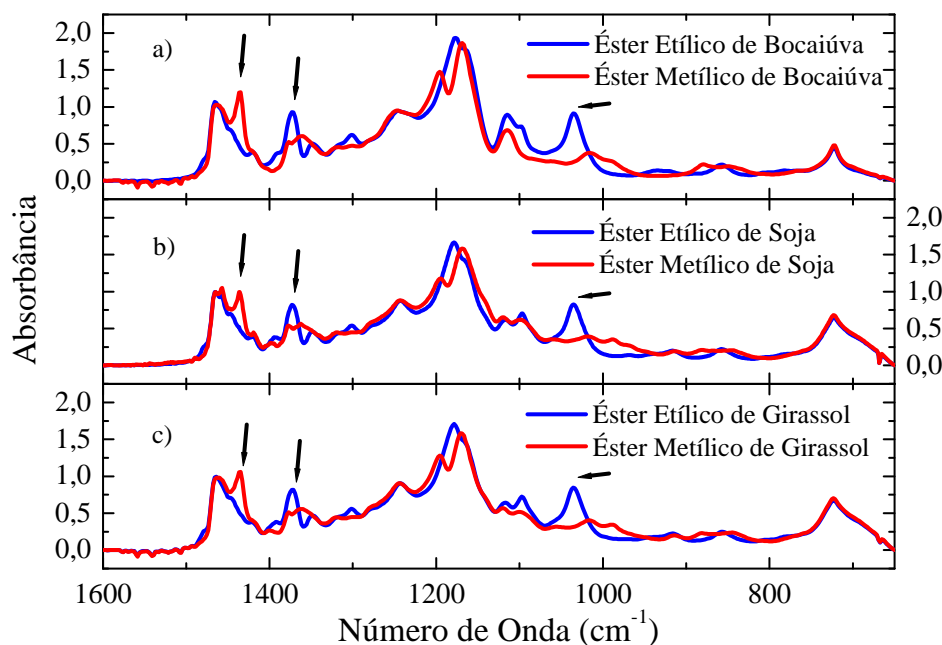


Figura 4.11. Espectros de FTIR dos ésteres etílicos e metílicos de Bocaiúva (a), Soja (b) e Girassol (c).

A absorção em 1373cm^{-1} , como já mencionado, proveniente da vibração de estiramento do grupo CH_3 , também pode ser utilizado como um indicador da rota alcoólica usada na reação de transesterificação. Pode-se notar pela Figura 4.11 uma maior intensidade de absorção deste grupo funcional no biodiesel quando em sua produção usa-se como produto alcoólico o etanol. Esta constatação possivelmente deve-se ao fato de que o CH_3 do radical do biodiesel obtido do álcool etílico é ligado ao grupo CH_2 , enquanto o biodiesel obtido pela rota metílica, o grupo CH_3 é ligado diretamente ao oxigênio advindo do glicerol.

4.2. Espectroscopia Raman

Pretende-se com a utilização da espectroscopia Raman Stokes complementar os estudos mostrados anteriormente para as misturas de biodiesel com o óleo, identificando quais espalhamentos podem indicar a presença do óleo no biodiesel. Além disso, tal metodologia também foi utilizada para monitorar a qualidade do biodiesel produzido avaliando a água residual resultante do processo de purificação.

A Figura 4.12 mostra os espectros Raman obtidos para as amostras dos óleos de bociúva (OB), soja (OS) e girassol (OG), bem como seus respectivos ésteres etílicos (BB, BS e BG), normalizados pela área do pico em 3014cm^{-1} ($=\text{C-H}$). Como se pode notar, o eixo da abscissa foi interrompido entre 2500 e 1800cm^{-1} por não apresentar picos de espalhamento Raman relevantes. Note que na região entre 1800 e 650cm^{-1} os espectros dos três óleos analisados são praticamente idênticos a seus ésteres, porém entre 3100 e 2750cm^{-1} , região onde pode-se notar vibrações entre C-H, percebe-se algumas alterações significativas entre os óleos antes e após sua transesterificação (biodiesel), principalmente no pico em 2930cm^{-1} , o qual refere-se a vibração do grupo CH_2 no modo de estiramento assimétrico.

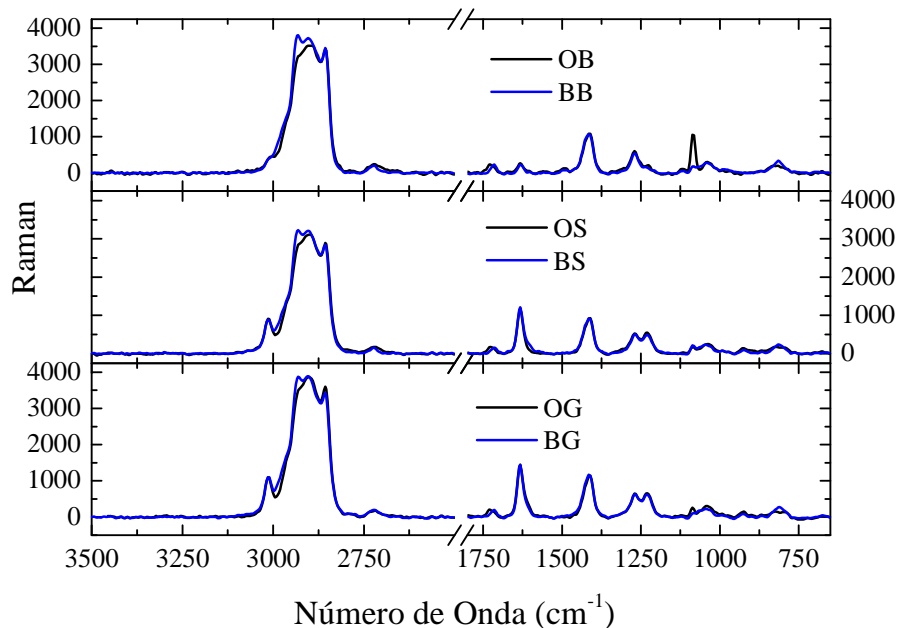


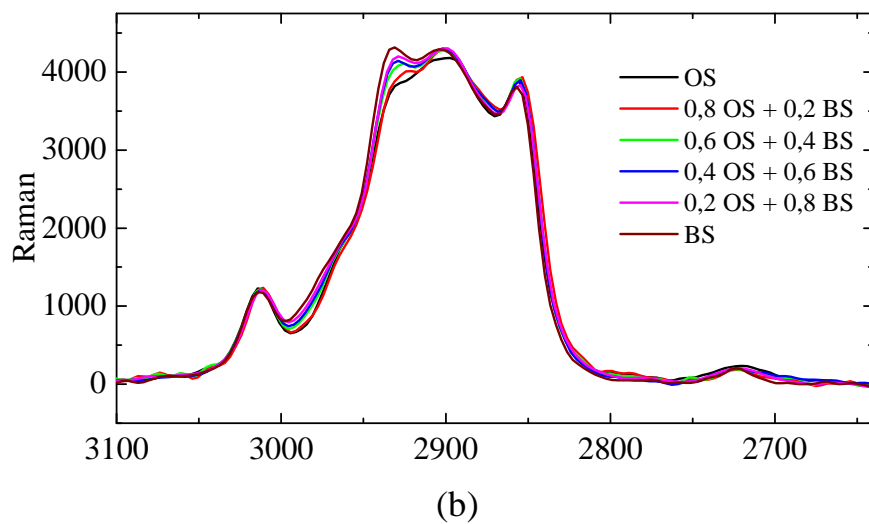
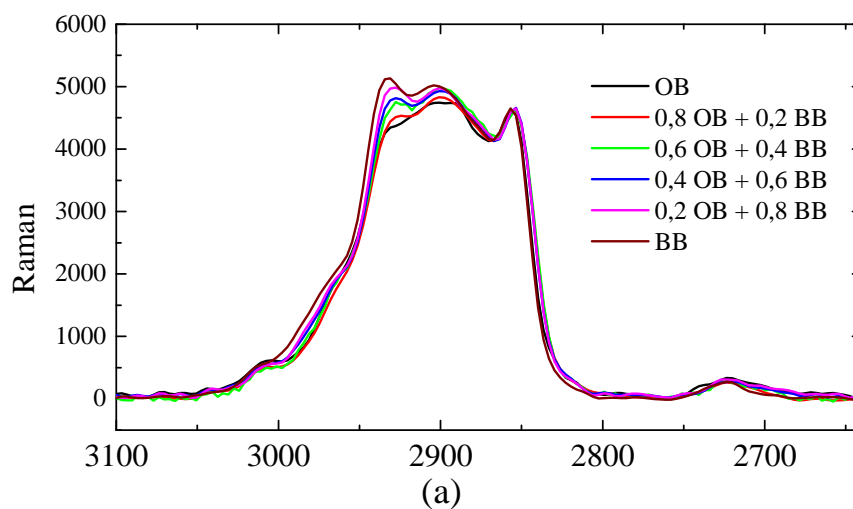
Figura 4.12. Espectros Raman dos óleos de bociúva (OB), soja (OS) e girassol (OG) e seus respectivos ésteres etílicos (BB, BS e BG). Ocorre uma descontinuidade de escala da abscissa entre 2500 e 1800 cm^{-1} .

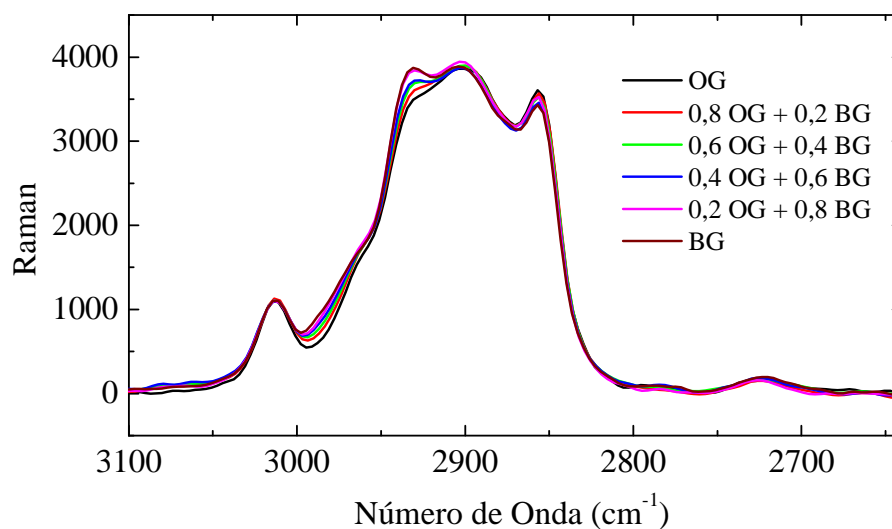
A Tabela 4.6 mostra os grupos funcionais e modos de vibração das bandas presentes nos espectros Raman dos óleos e biodiesel, mostrados na Figura 4.12 entre as regiões de 3100 e 2750 cm^{-1} .

Tabela 4.6. Identificação dos números de onda, grupo funcional e modo de vibração presentes nos espectros Raman dos óleos e biodiesel mostrado na Figura 4.12.

<i>Número de onda (cm^{-1})</i>	<i>Grupo Funcional</i>	<i>Modo de Vibração</i>
3014	=C-H	Estiramento
2930	CH ₂	Estiramento Assimétrico
2900	CH ₃	Estiramento Simétrico
2860	CH ₂	Estiramento Simétrico
2720	C-H	Estiramento

Os espectros Raman das misturas biodiesel com óleo foram obtidos e analisados na região entre 3100 e 2650cm^{-1} e são mostrados na Figura 4.13. Como já observado nos espectros de absorção dos óleos e do biodiesel, mostrados anteriormente, a principal indicação da presença de óleo no biodiesel refere-se à diminuição do pico centrado em 2930cm^{-1} .





(c)

Figura 4.13. Espectros Raman das misturas biodiesel/óleo das três fontes oleaginosas (bocaiúva (a), soja (b) e girassol (c)) na região entre 3100 e 2650cm⁻¹

A fim de apresentar uma quantificação para a relação entre o espalhamento Raman e a concentração de biodiesel na mistura biodiesel/óleo, fez-se o gráfico de intensidade de Raman no pico em 2930cm⁻¹ em função da concentração de biodiesel na mistura, como mostrado na Figura 4.14. Como esperado, percebe-se um aumento linear desta vibração em função da concentração percentual de biodiesel para todas as amostras oleaginosas.

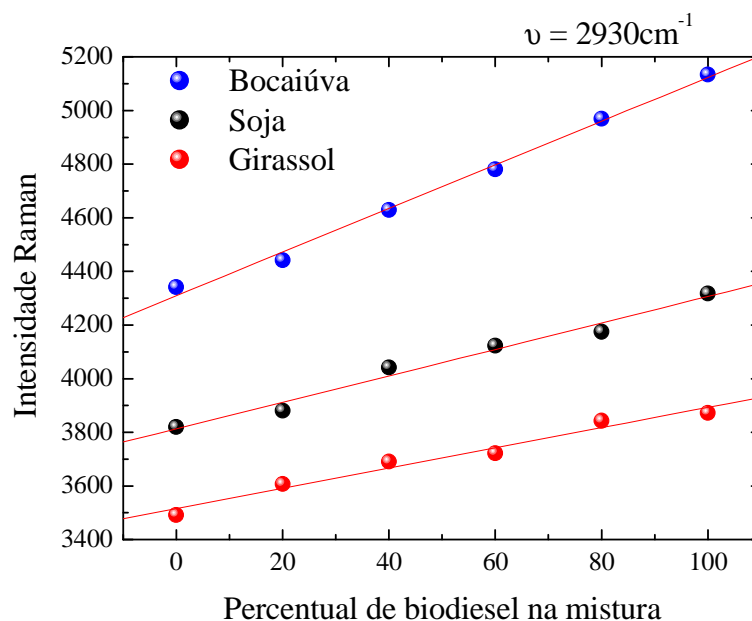


Figura 4.14. Intensidade do espalhamento Raman no pico centrado em 2930cm^{-1} em diferentes concentrações de biodiesel na mistura.

Ajustando os pontos experimentais pela equação linear foi possível encontrar seus coeficientes lineares e angulares, cujos valores obtidos são mostrados na Tabela 4.7, juntamente com o coeficiente de correlação R. Observa-se que a inclinação e o coeficiente linear para as três amostras são diferentes, sendo ligeiramente mais próximos os resultados das misturas do biodiesel com os óleos de soja e girassol.

Tabela 4.7. Resultados das equações lineares obtidas pelo ajuste das retas do espalhamento Raman (ER) em 2930cm^{-1} em função da concentração percentual de biodiesel (B).

Óleo	Equação obtida	R
Bocaiúva	$ER(2930\text{cm}^{-1}) = (4309 \pm 18) + (8,1 \pm 0,3) \times (\% B)$	0,99736
Soja	$ER(2930\text{cm}^{-1}) = (3813 \pm 21) + (4,9 \pm 0,3) \times (\% B)$	0,99017
Girassol	$ER(2930\text{cm}^{-1}) = (3516 \pm 19) + (3,8 \pm 0,3) \times (\% B)$	0,98573

A Figura 4.15 mostra os espectros Raman das águas residuais coletadas após procedimento de lavagem do biodiesel normalizadas pela área da banda dupla centrada em 3260 e 3415cm^{-1} . Pode-se perceber que o espectro do resíduo retirado após primeira lavagem (R1L) é muito diferente dos demais, que está em comum acordo com a imagem mostrada na Figura 3.2. Com o decorrer das lavagens, as bandas centradas em 2930 e 350cm^{-1} , referentes as vibrações do CH_2 e do KOH , respectivamente, a intensidade do espalhamento diminui consideravelmente. Este fato deve-se a retirada dos ácidos graxos livres e do catalisador residual do biodiesel resultante da reação de transesterificação [6].

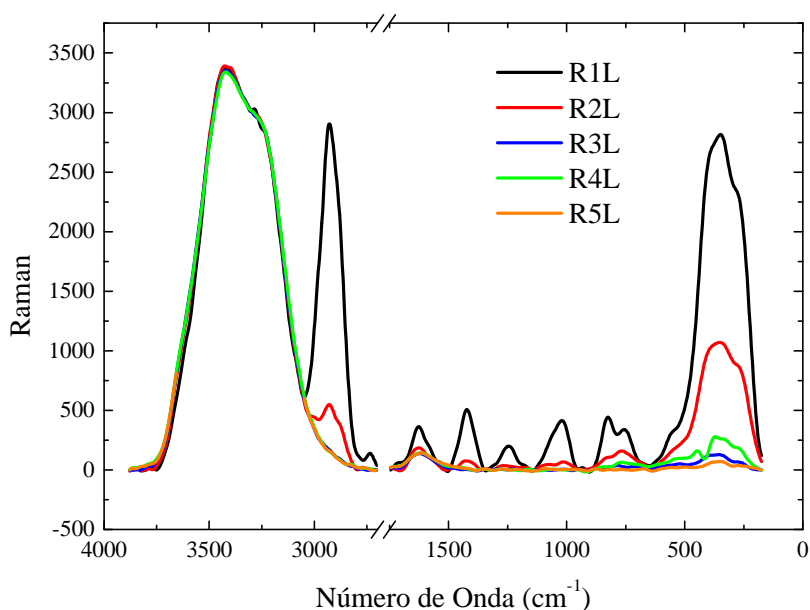


Figura 4.15. Espectros de Raman da água residual utilizada no processo de purificação do biodiesel após 1^a, 2^a, 3^a, 4^a e 5^a lavagem (R1L, R2L, R3L, R4L e R5L, respectivamente).

As áreas da banda na região entre 640 e 175cm^{-1} para as amostras das águas destiladas utilizadas na lavagem do biodiesel foram determinadas, cujos resultados podem ser vistos na Figura 4.16. Note que até a 3^a lavagem, a área da banda diminui rapidamente, porém, após esta fase, a mesma permanece praticamente constante, mostrando que a purificação do

biodiesel ocorre principalmente nas primeiras lavagens, onde são retiradas as principais impurezas provenientes da reação de transesterificação, e deduz-se, portanto, que o biodiesel retirado após 3ª lavagem já apresentava um considerável grau de purificação. Importante destacar que a água residual do processo de lavagem não foi avaliada por espectroscopia de absorção no infravermelho tendo em vista a grande absorção do OH da água, o que dificulta a visualização dos demais picos de absorção.

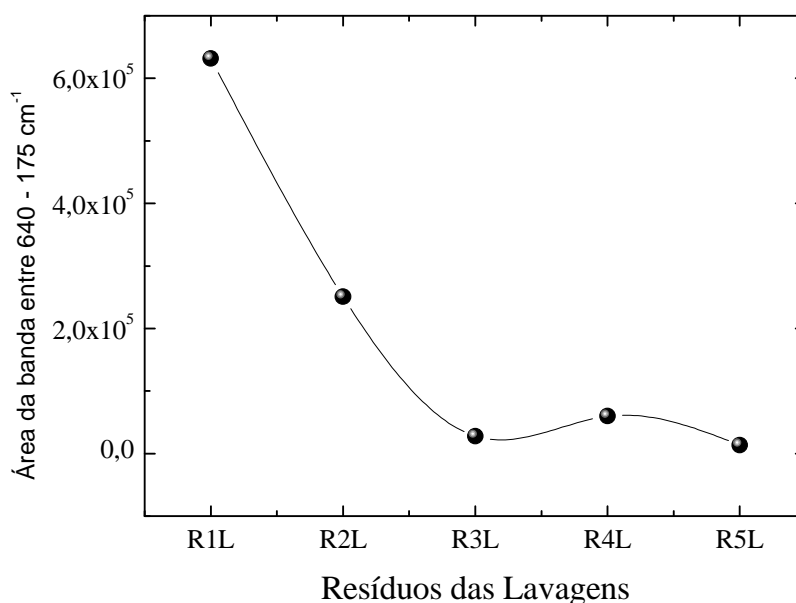


Figura 4.16. Comportamento da área da banda entre 640 e 175 cm⁻¹ em função dos resíduos após lavagens do biodiesel.

4.3. Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Utilizou-se a espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível como uma ferramenta adicional na caracterização dos óleos vegetais de bociúva, soja e girassol, bem

como seus ésteres etílicos e suas misturas biodiesel/óleo, no intuito de denotar pequenas adulterações no biocombustível devido à inserção do óleo vegetal.

Os espectros de absorção no UV-Vis dos óleos de bociáúva (OB), soja (OS) e girassol (OG), bem como seus respectivos ésteres etílicos (BB, BS e BG) e suas misturas, estão dispostos na Figura 4.16, respectivamente. Os resultados mostram uma alta banda de absorção na região do UV para todas as amostras estudadas, sendo finalizada em 260 nm para as amostras do óleo, misturas e biodiesel de bociáúva e em 375 e 340 nm para as amostras das fontes de soja e girassol, respectivamente. Em contra partida, nenhuma das amostras apresentaram absorção significativa na região do visível. Tais absorções ocorridas no UV podem ser atribuídas principalmente ao grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes do triacilglicerídeo, mais especificamente, ao número de duplas ligações ocorridas na cadeia carbônica do ácido carboxílico [7]. Aqueles que apresentam apenas uma dupla ligação em sua cadeia são chamados de ácidos monoenos, como os ácidos Oléico, Eicosenóico e Erúico, o qual apresentam banda de absorção centrada em 190 nm. Os dienos, cuja cadeia carbônica apresenta duas duplas ligações em sua estrutura, possuem absorção centrada em 230 nm, o qual o exemplo mais conhecido deste tipo de formação é o ácido Linoléico.

O óleo de bociáúva, como mostrado na Tabela 2.1, é um triacilglicerídeo monoinsaturado, pois apresenta apenas um composto insaturado em sua estrutura, o qual refere-se à presença do ácido oléico (C18:1), classificado como um monoeno, portanto responsável pela alta absorção das amostras do óleo, biodiesel e misturas desta fonte oleaginosa na região do UV.

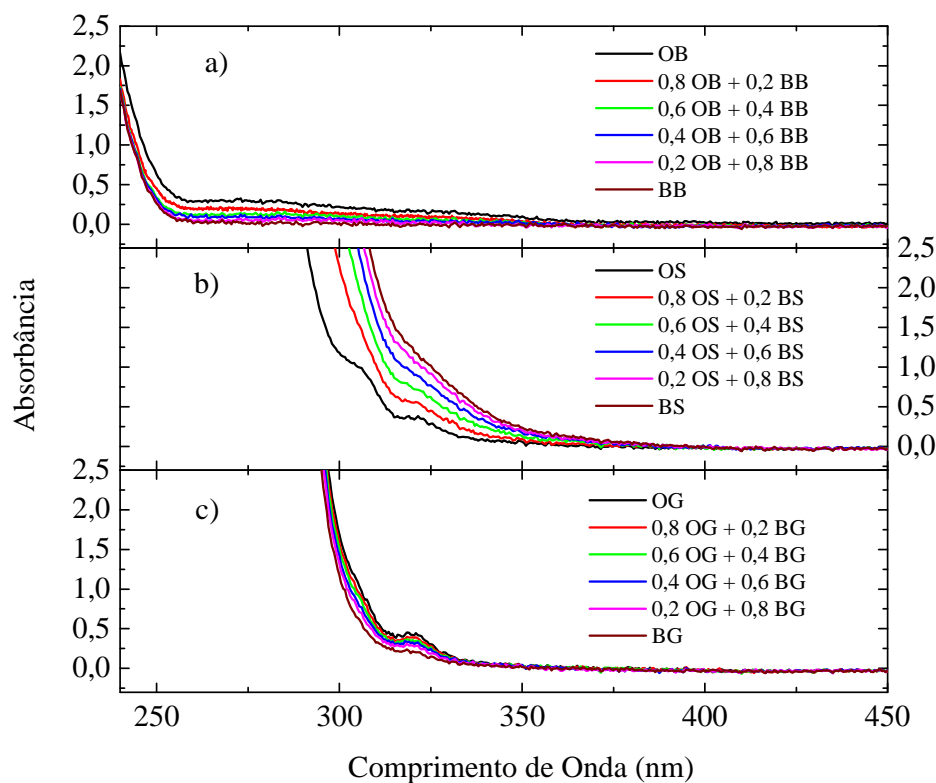


Figura 4.17. Espectros de absorção das amostras de óleo, éster etílico e misturas óleo/biodiesel para as fontes de bocaiúva (a), soja (b) e girassol (c) na região entre 240 e 450 nm.

Os óleos de soja e girassol, diferentemente do óleo de bocaiúva, como mostrado na Tabela 2.1, são triacilglicerídeos compostos essencialmente de ácido Linoléico (C18:2), o qual apresentam em sua estrutura carboxílica duas duplas ligações, portanto classificado como um ácido dieno, responsável pela alta absorção dessas amostras na região do UV, sendo uma banda mais deslocada para a região do visível.

Pela análise dos espectros de absorção dos óleos e seus respectivos biocombustíveis, é muito difícil quantificar a presença de óleo como impureza no biodiesel, diferentemente do que se observou anteriormente para os dados de absorção no infravermelho e Raman.

4.4. Espectroscopia de fluorescência visível

A Figura 4.18 mostra os espectros de fluorescência das misturas de biodiesel com óleo de bociáúva (a), soja (b) e girassol (c) obtidas com excitação em 400nm. Esta excitação foi selecionada por apresentar maior fluorescência para todas as amostras. Na figura nota-se que tanto os óleos quanto o biodiesel, e conseqüentemente suas misturas, apresentam fluorescência em duas bandas características, uma centrada em 466nm e a outra em 660nm, porém a intensidade desta emissão para os óleos vegetais são muito maiores que as do biodiesel, independente da fonte oleaginosa.

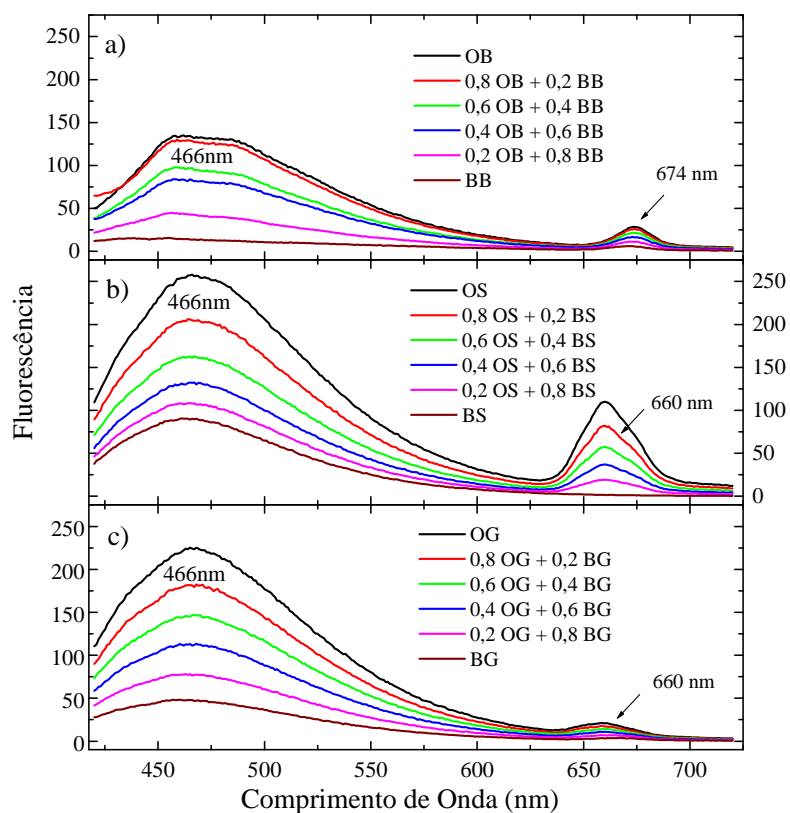


Figura 4.18. Fluorescência das misturas biodiesel/óleo das fontes oleaginosas bociáúva (a), soja (b) e girassol (c), com comprimento de onda de excitação fixado em 400nm.

Com o intuito de avaliar o comportamento da intensidade da fluorescência em função da concentração de biodiesel misturado ao óleo, determinou-se as áreas dos espectros entre 420 e 625nm. O valor obtido da área da banda em função do percentual de biodiesel na mistura é mostrado na Figura 4.19. A linha vermelha corresponde ao ajuste com uma função linear, cujos valores dos coeficientes lineares e angulares e a correlação entre os pontos (R) é mostrado na Tabela 4.8.

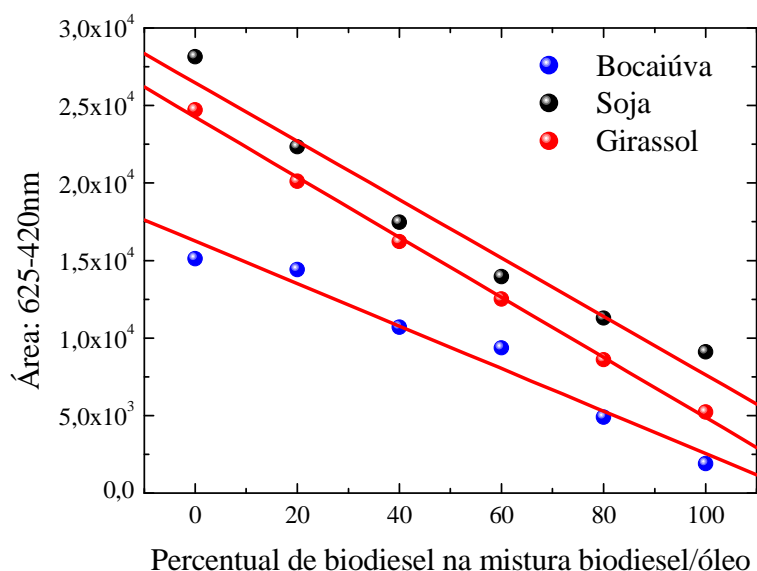


Figura 4.19. Área da banda de fluorescência centrada em 466nm em função do percentual de biodiesel na mistura da Figura 4.18.

Observa-se que o coeficiente linear para as três amostras são diferentes, mas o coeficiente angular para as misturas biodiesel com óleos de soja e girassol apresentam, mais uma vez, uma semelhança dentro do erro experimental e distinguem consideravelmente das misturas com óleo de bocaiúva.

Tabela 4.8. Resultados dos coeficientes linear e angular obtidos pelo ajuste das retas na Figura 4.19. IF corresponde intensidade de fluorescência do pico em 466nm.

Óleo	Equação obtida	R
Bocaiúva	$IF(466nm) = (163 \pm 8) \times 10^2 - (137 \pm 13) \times (\% B)$	0,9835

Soja	$IF(466nm) = (260 \pm 9) \times 10^2 - (188 \pm 18) \times (\% B)$	0,98928
Girassol	$IF(466nm) = (242 \pm 3) \times 10^2 - (194 \pm 4) \times (\% B)$	0,99901

4.5. Caracterização óptica: índice de refração

O uso do interferômetro de Michelson na determinação do índice de refração das misturas de biodiesel com diesel foi utilizado para obter os valores deste parâmetro em diferentes percentuais de misturas na intenção de perceber pequenas concentrações de biodiesel no diesel. A Figura 4.19 mostra a curva padrão obtida para a amostra de diesel puro. Ajustando os dados experimentais pela Eq. (3.12) mostrada no Capítulo 3, encontrou-se o valor de $n = 1,473 \pm 0,002$, o qual está em bom acordo com o valor encontrado na literatura [8]. Este mesmo procedimento foi adotado para as demais amostras de mistura de Biodiesel com Diesel, e o valor obtido para n em função das misturas, desde B0 até o B5, são mostrados na Figura 4.20.

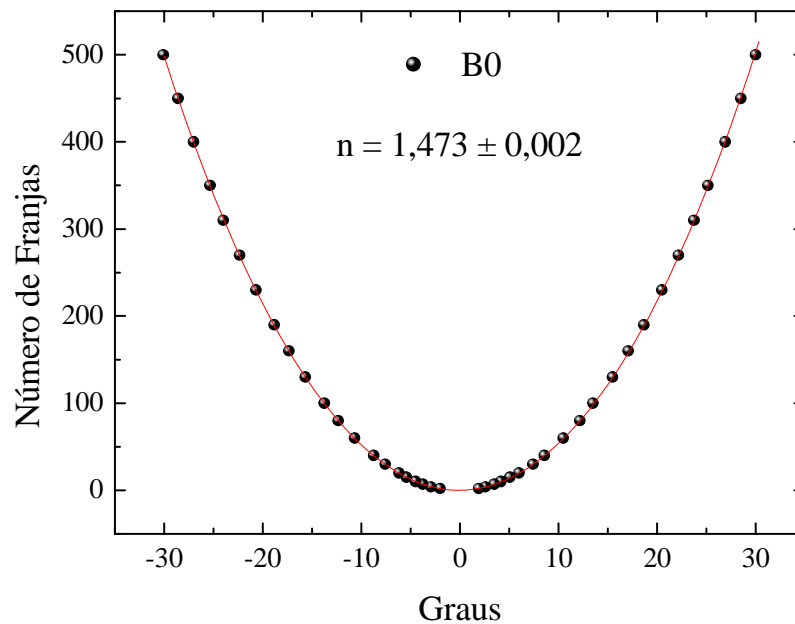


Figura 4.20. Curva experimental para obtenção do valor do índice de refração do óleo diesel puro (B0).

O comportamento linear decrescente em função do acréscimo de biodiesel ao diesel pode ser entendido se for levado em conta que são soluções com colorações bastante distintas: biodiesel amarelado e diesel avermelhado. Ajustando a curva experimental por uma teórica linear foi possível encontrar para os coeficientes linear e angular os valores $(1,474 \pm 0,001)$ e $(0,0074 \pm 0,0004)$, respectivamente, com $R = 0,99535$. Isso indica que o índice de refração, e conseqüentemente o método de interferometria óptica, pode ser utilizada como padrão na determinação de porcentagem de misturas de biodiesel no diesel.

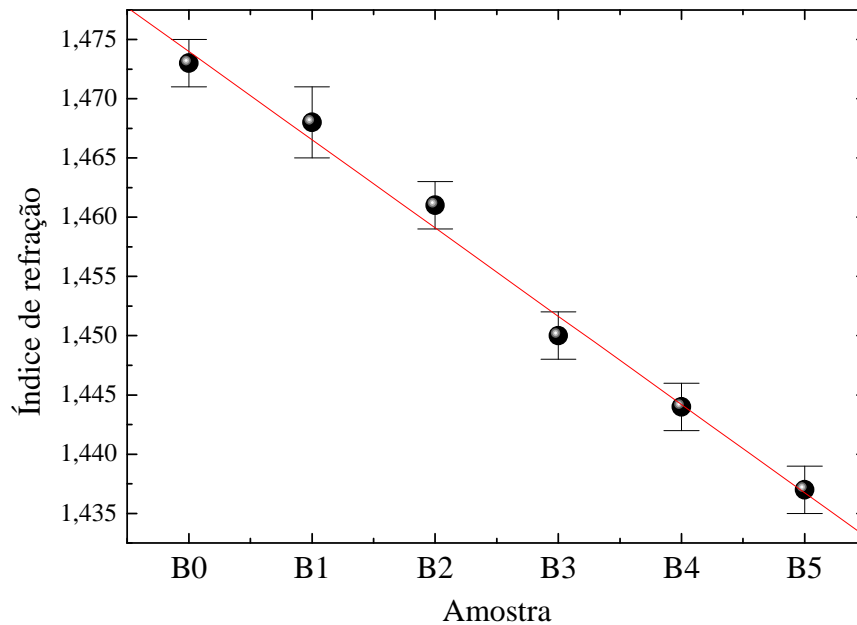


Figura 4.21. Comportamento do índice de refração em função da porcentagem de biodiesel na mistura biodiesel/diesel.

4.6. Caracterização termo-óptica: espectrometria de lente térmica

Usou-se espectrometria de lente térmica para monitorar a qualidade do biodiesel durante o processo de lavagem através da obtenção das propriedades termo-ópticas, como difusividade (D) e condutividade (K) térmica.

A Figura 4.22 mostra os transientes característicos do efeito da lente térmica para as amostras de biodiesel de soja lavado 5 vezes (BS5L) e não-lavado (BSNL). Elas foram obtidas com uma potência incidente do laser de HeNe em $\lambda = 632,8\text{nm}$ de $P_o = (16,40 \pm 0,05) \times 10^{-3}\text{W}$. As linhas sólidas se referem às curvas teóricas obtidas com a Eq. (3.19), ajustadas no intervalo de tempo de 0 a 0,3s e extrapoladas até 1,0s, tornando visível sua divergência com respeito à curva experimental. Pela figura também está claro que a amplitude do sinal normalizado $I(t)/I_o$ para o BSNL é maior do que a observada para o BS5L. Para ficar mais didática a apresentação

da discussão dos resultados, inicialmente será explorado o aumento da amplitude do sinal de LT e posteriormente a divergência observada.

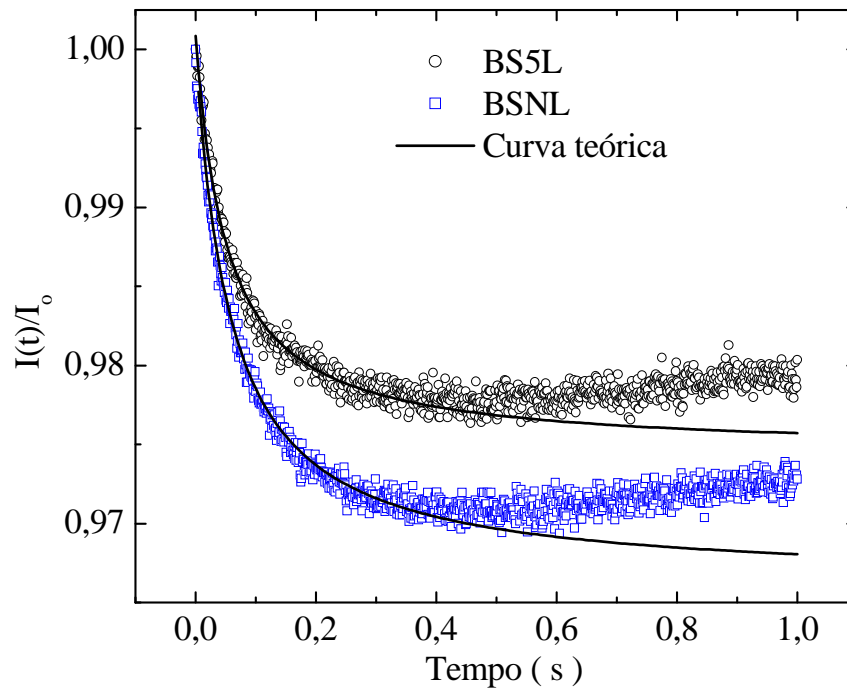


Figura 4.22. Transientes do sinal de LT para as amostras de biodiesel de soja não lavado (BSNL) e lavado 5 vezes (BS5L).

Pelo ajuste das curvas da Figura 4.22 foi possível determinar os valores dos parâmetros θ das amostras BSNL e BS5L: $\theta = (0.066 \pm 0.002)\text{rad}$ e $(0.049 \pm 0.001)\text{rad}$, respectivamente. A Figura 4.23 mostra o comportamento de θ em função das lavagens. Observa-se uma redução em θ de aproximadamente 26% do biodiesel lavado comparado ao não lavado. Através do modelo teórico da técnica de LT, a amplitude do efeito está relacionada com a diferença de fase induzida na frente de onda plana do laser, (Eq. (3.20)), após este passar pela região aquecida da amostra. Quanto maior for a absorção da radiação, maior será o calor gerado na amostra e conseqüentemente maior θ . Isto fica claro analisando a dependência de θ mostrado na equação 3.20 [9]. Vale destacar que são conhecidos os valores da potência incidente ($P_0 = 14,6 \text{ mW}$), espessura da cubeta ($L=1\text{mm}$) e o comprimento de onda do laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$).

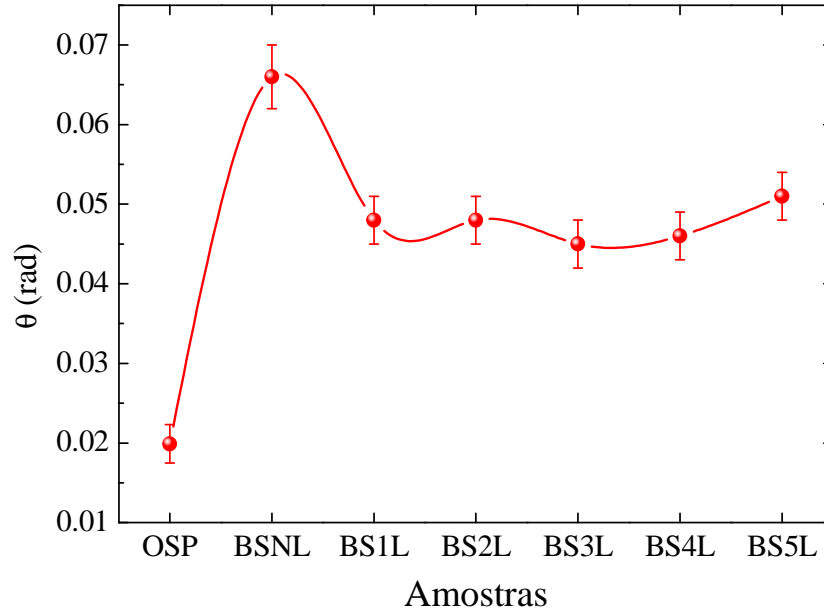


Figura 4.23. Comportamento do parâmetro θ em função das lavagens do biodiesel de soja.

A fração de energia absorvida e convertida em calor para todas as amostras de biodiesel estudadas assumem o mesmo valor, $\phi = 1$, pois o biodiesel não apresenta fluorescência quando excitado em 632,8nm. Quanto ao parâmetro dn/dT , foi encontrado na literatura o valor $(-3,7 \times 10^{-4})K^{-1}$ para o biodiesel, independente da fonte oleaginosa e da rota etílica ou metílica usada na transesterificação [10]. Como $dn/dT \propto (\phi - \beta)$, com ϕ sendo o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica e β o coeficiente de expansão térmica volumétrica da amostra, pode-se dizer que ele depende da base molecular de maior concentração presente nos óleos, que são os ácidos graxos. Em outras palavras, dn/dT independe de moléculas presentes em menor porcentagem de concentração, como antioxidantes em óleos e impurezas em biodiesel. Neste contexto, assumi-se que o valor de dn/dT das amostras BSNL e BS5L são iguais, e a variação de 26% observada em θ deve-se

exclusivamente à razão A/K , uma vez que os demais parâmetros foram todos determinados e utilizados para todas as amostras.

Com o intuito de aferir estas contribuições em θ foram determinados os espectros de absorção das amostras BSNL, BS1L e BS5L na região em torno do comprimento de onda de incidência usado na técnica de LT, entre 580 e 680 nm, conforme mostrado na Figura 4.23. Nota-se pelos espectros que o BSNL apresenta uma banda de absorção centrada em 646 nm, que diminui após a primeira lavagem (BS1L) e chega a praticamente zero de absorção após cinco lavagens (BS5L). Esta banda de absorção se deve a impurezas presentes na amostra BSNL que são resíduos do processo de transesterificação, como por exemplo, catalisador, glicerina e álcool. Estes devem ser retirados do biodiesel durante o processo de lavagem, conforme mostrado nos espectros de absorção no infravermelho médio dos resíduos [11].

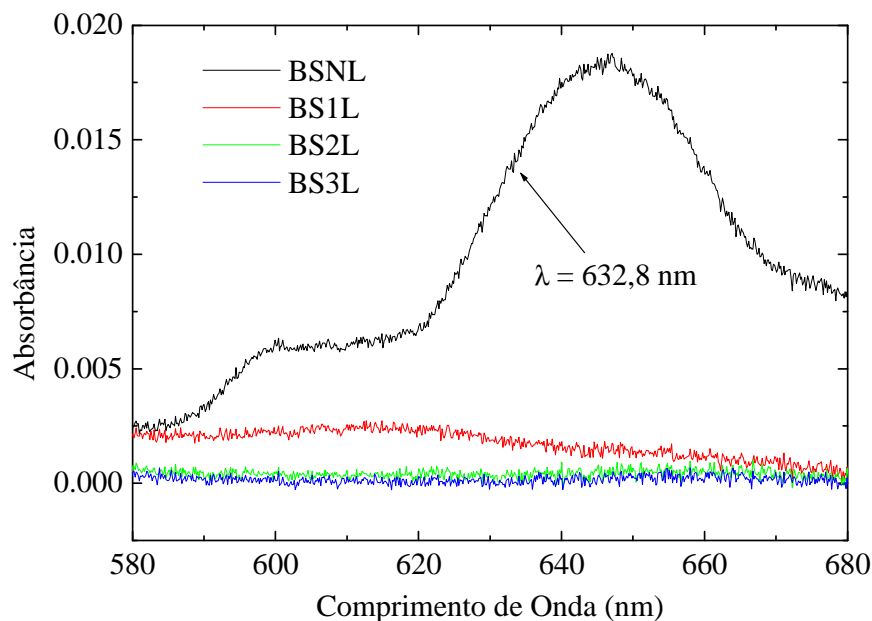


Figura 4.24. Absorbância das amostras de biodiesel de soja não lavado (BSNL), após a primeira lavagem (BS1L) e lavado cinco vezes (BS5L) entre 580 e 680 nm.

A quantificação do coeficiente de absorção pelo espectro, que usa a relação de Beer-Lambert ($I = I_0 e^{-AL}$, com $I(I_0)$ sendo a intensidade da radiação transmitida(absorvida) pela

amostra, A o coeficiente de absorção e L a espessura da amostra), não considera o fator de espalhamento provocado pelas impurezas e por isso não será usado. Ademais, em 632,8 nm o coeficiente de absorção de biodiesel é da ordem de 10^{-2} cm^{-1} , valor muito difícil de ser determinado por medidas espectroscópicas convencionais [10]. Para se ter uma idéia, a razão entre as potências da radiação laser transmitida (P) e incidente (P_o) para a amostra BSNL foi medida sendo $P/P_o = 1,02$, resultando em um improvável valor para o coeficiente de absorção ($A < 0$). Uma boa alternativa é determinar o coeficiente de absorção das amostras pela técnica de LT, mas para isto é preciso conhecer o valor de K para as amostras.

Através dos ajustes da Figura 4.21 também determinou-se os valores para o tempo característico de formação da LT (t_c) das amostras, $t_c^{BSNL} = (0,073 \pm 0,002)\text{s}$ e $t_c^{BS5L} = (0,058 \pm 0,002)\text{s}$. Comparando os valores observa-se uma diminuição de aproximadamente 20,5% em função das lavagens, que pela relação $t_c = w^2/4D$, com $w = 0,017 \pm 0,002\text{cm}$ sendo o raio do feixe de laser na posição da amostra e D a difusividade térmica, indica um aumento em D de mesma ordem: $D^{BSNL} = (0,96 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ e $D^{BS5L} = (1,21 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$. O valor D^{BS5L} é semelhante ao encontrado na literatura para o biodiesel de soja obtido pela rota do etanol ($(1,16 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$) [10]. A Figura 4.24 mostra o comportamento da difusividade térmica do biodiesel em função das lavagens. Note que após a 3ª lavagem do biodiesel os valores da difusividade térmica mantêm-se praticamente constantes, em torno de $1,2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$, indicando que este processo de purificação já havia sido satisfeito na amostra BS3L, não havendo portanto, a necessidade de prosseguir com o procedimento de lavagem.

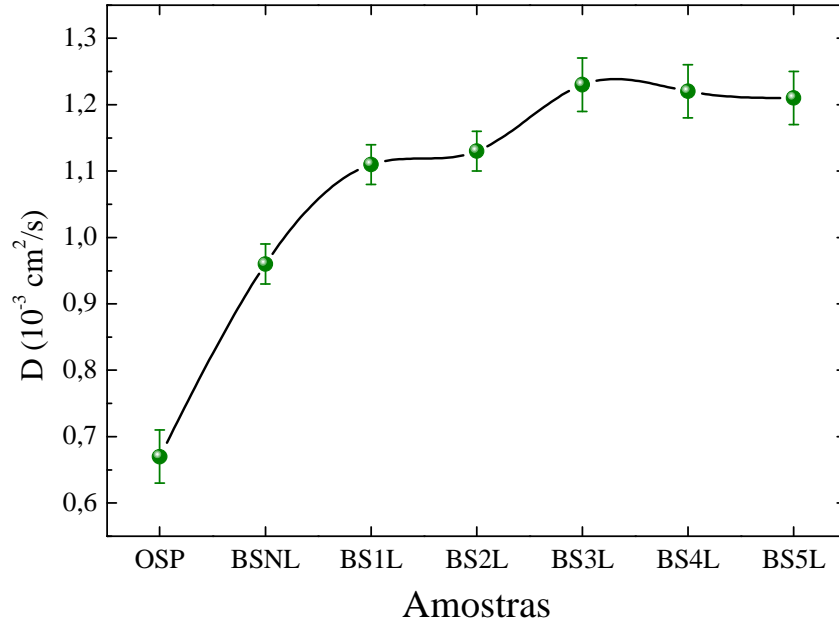


Figura 4.25. Difusividade térmica das amostras de óleo de soja purificado e do biodiesel em função das cinco lavagens.

O menor valor de D encontrado para o BSNL é justificado pela sua maior viscosidade, que, após as lavagens vai diminuindo e conseqüentemente aumentando a difusividade. Lembrando que $K = \rho CD$, com ρ sendo a densidade e C o calor específico, vê-se que o aumento observado em D se reflete em mesma proporção no valor de K , pois da literatura sabe-se que o produto $\rho C = (1,6 \pm 0,1)\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$ independe do tipo de biodiesel [10]. Deste modo, os valores de K obtidos para as amostras de biodiesel foram $K^{BSNL} = (1,6 \pm 0,4) \times 10^{-3}\text{W}/\text{Kcm}$ e $K^{BS5L} = (1,9 \pm 0,4) \times 10^{-3}\text{W}/\text{Kcm}$, estando em bom acordo com os encontrados na literatura ($1,75 \times 10^{-3}\text{W}/\text{Kcm}$) [10].

Usando estes valores de K na Eq. (3.20), juntamente com os valores de θ , P_o , L , dn/dT , φ e λ discutidos acima, pode-se determinar os coeficientes de absorção das amostras como sendo $A^{BSNL} = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$ e $A^{BS5L} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-2}\text{cm}^{-1}$. Nota-se uma diminuição

de 9% em A , reforçando que, conforme previsto anteriormente, a variação observada em θ em função das lavagens do biodiesel deve-se à combinação do aumento em K e da diminuição em A . Pode-se dizer que, entre os parâmetros A e K (ou D), K pode ser melhor empregado para indicar se o biodiesel contém ou não resíduos provenientes da transesterificação, ou seja, se está ou não lavado, pois sua variação é da ordem de 20% entre o biodiesel não lavado e o lavado.

No que diz respeito à divergência observada entre as curvas teórica e experimental da Figura 4.21, para tempos maiores de 0,3s, têm-se duas hipóteses: i) a energia absorvida pela amostra que resulta em calor contribui para uma reação química (efeito fotoquímico), comum em alguns tipos de soluções [12]; ii) ou, a energia térmica criada provoca na amostra um efeito de difusão de massa, denominada efeito “Soret” [13]. Neste caso, moléculas de uma dada mistura podem absorver a radiação, enquanto outras não. Estas por sua vez são deslocadas de suas posições devido às ondas térmicas criadas com o aquecimento da amostra pelas moléculas absorvedoras, e que no tempo longo (até 1,0s), elas retornam para a parte central do feixe de laser e contribuem para uma nova variação na frente de onda do laser. Nenhuma das hipóteses são descartadas, porém, uma tentativa de explicação será apresentada a seguir.

Com o intuito de explorar o comportamento da curva de LT para tempos superiores a 0,3s, procurou-se analisar, com a técnica de LT, a amostra de óleo de soja refinado (OSR), a mesma utilizada para preparar o biodiesel, e a amostra de soja purificada (OSP). Esta passou por um processo de purificação em coluna de alumínio para retirar qualquer tipo de antioxidante, natural ou não, presente no óleo refinado e que não estivesse ainda ligado às moléculas do óleo. As curvas obtidas, nas mesmas condições usadas nas amostras de biodiesel, são mostradas na Figura 4.25. Observa-se que o OSR tem um comportamento

semelhante ao mostrado para as amostras de biodiesel, enquanto a curva para o OSP é perfeitamente térmica, coincidindo muito bem com a curva teórica. Portanto, pode-se dizer que o efeito de divergência observado nas curvas de LT para as amostras de OSR, BSNL e BS5L se devem exclusivamente à presença do antioxidante não ligado quimicamente às moléculas do óleo ou biodiesel. Isto não implica dizer que as hipóteses do efeito fotoquímico ou efeito de Soret devam ser descartados, apenas reforça que ambos os efeitos têm forte dependência com o antioxidante do óleo usado para produzir o biodiesel.

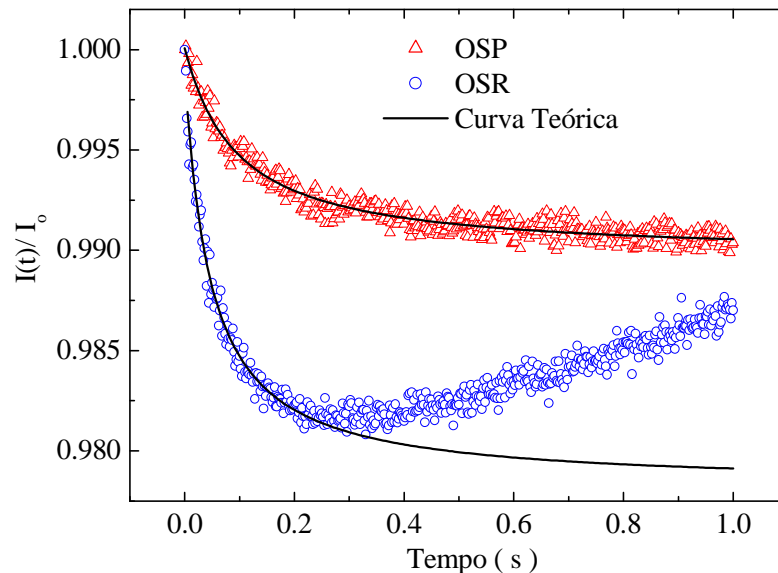


Figura 4.26. Transientes do sinal de LT para as amostras de óleo de soja purificado (OSP) e refinado (OSR). A linha sólida representa a curva de ajuste. Os dados experimentais da curva da amostra OSP foi dividido por 2 para facilitar a visualização.

É sabido que durante o processo de oxidação, as moléculas dos antioxidantes presentes na solução vão se ligando quimicamente às dos ácidos graxos livres, não permitindo a degradação do líquido. Porém, devido à baixa concentração do antioxidante no óleo, chegará

um momento em que todo antioxidante estará ligado quimicamente, facilitando o processo de oxidação. Com o intuito de comprovar tal afirmação, a amostra BS5L passou por um tratamento térmico para ser termo-oxidada, sendo aquecida a uma temperatura média de 105°C durante 4 horas. Esta amostra foi submetida à análise com a técnica de LT e a curva característica encontrada é mostrada na Fig. 4.26 juntamente com a curva da amostra BS5L. Nota-se que de fato a divergência desaparece, indicando que a quantidade de antioxidante livre presente na solução reduz com a oxidação, confirmando a hipótese apresentada.

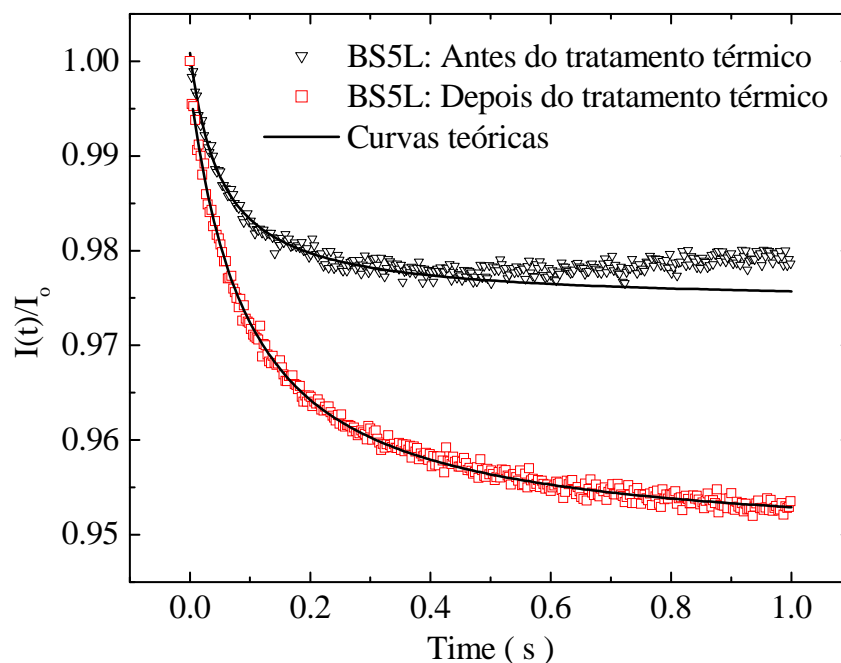


Figura 4.27. Transientes do sinal de LT para o BS5L antes e depois do tratamento térmico. A linha sólida representa a curva de ajuste.

O aumento observado na amplitude de sinal de LT é uma indicação do nível de degradação do óleo. Recentemente notou-se que o tempo de uso do óleo em fritura de alimentos provoca degradação, que é refletida na curva de LT pelo aumento da sua amplitude

e conseqüente diminuição em D . No caso da amostra BSSL tratada termicamente, a difusividade encontrada foi de $(0,7 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, ~ 42% menor que o valor da amostra antes da termo-oxidação.

4.7. Referências Bibliográficas

- [1] ZAGONEL, G. F. et al., **Multivariate monitoring of soybean oil ethanolsis by FTIR**, *Talanta* 63, p. 1021–1025, (2004).
- [2] GUARIEIRO, L.L.N. et al., **Determination of biodiesel percentage in biodiesel:diesel mixtures using mid-infrared spectroscopy**, *Química Nova*, v. 31, p. 421-426, (2008).
- [3] SMITH, Brian C., **Infrared Spectral interpretation: A Systematic Approach**, *CRC Press LLC*, Boca Raton FL, (1999).
- [4] Sherman, C. P.; Hsu; Ph.D. **Infrared Spectroscopy**. *Separation Sci., Research and Product Development*, Mallinckrodt Baker Division, Chap. 15.
- [5] Guillén, M. D.; Cabo, N., **Infrared Spectroscopy in the Study of Edible Oils and Fats**, *J. Sci. Food Agric*, v. 75, p. 1-11, (1997).
- [6] KANNO, H. and HIRAISHI, J.; **A Raman study of aqueous KOH solution in glassy state**, *The Chemical Society of Japan.*, v. 58, p. 2701-2702, (1985).
- [7] Rovellini et al., (1997)
- [8] ROY, S.; **Fiber optic sensor for determining adulteration of petrol and diesel by kerosene**, *Sensors and Actuators B*, v. 55, p. 212-216, (1999).
- [9] SHEN, J. et al., **A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry**, *Chem. Phys.*, v. 165, p. 385- 396, (1992).
- [10] CASTRO, M.P.P. et al., **Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques**, *Chemical Physics Letters*, v. 411, p. 18-22, (2005).
- [11] LIMA, S. M. et al., **Analysis of biodiesel and frying vegetable oils by means of FTIR photoacoustic spectroscopy**, *The European Physical Journal. Special Topics*, v. 153, p. 535-537, (2008).
- [12] ALBUQUERQUE, T.A.S. et al., *Rev. Sci. Instrum.* v. 74, p. 694, (2003).
- [13] GEORGES, J. et al., *Anal. Chim. Acta*, v. 386, p. 287, (1999).

5. Considerações Finais

Nesta dissertação, as propriedades ópticas e termo-ópticas de amostras de biodiesel preparados com os óleos de soja, girassol e bociúva foram avaliadas através de técnicas de espectroscopia óptica e fototérmica. Misturas biodiesel-óleo e biodiesel-diesel foram também avaliadas com metodologias espectroscópicas e fototérmicas no intuito de avaliar a potencialidade dos métodos para diagnosticar pequenas adulterações destes compostos no biodiesel. Dentre as técnicas utilizadas estão as espectroscopias de absorção UV-Vis, infravermelho médio, luminescência visível, Raman e interferometria óptica, além da espectrometria de lente térmica. Fez-se ainda um estudo monitorando o processo de purificação do biodiesel. Os resultados mostraram as potencialidades das metodologias empregadas nas análises das amostras supracitadas.

A espectroscopia de absorção por FTIR possibilitou estabelecer 4 principais indicadores da presença do óleo vegetal no biodiesel, independente da fonte oleaginosa estudada. Percebeu-se um aumento linear nas intensidades das absorções em 1373, 1181 e 1035 cm^{-1} , provenientes das vibrações dos grupos CH_3 , C-C-O e O-C-C, respectivamente, devido a adição do biodiesel na mistura biodiesel-óleo. Em contra partida, a absorção em 1142 cm^{-1} devido à ligação C-O também diminuiu linearmente à medida em que o percentual de biodiesel na mistura foi aumentado. A espectroscopia de espalhamento Raman mostrou um aumento linear da vibração do grupo CH_2 em 2930 cm^{-1} com a adição de biodiesel na mistura, o que não fora possível de ser observado pela espectroscopia infravermelho.

O resultado de absorção no UV-Vis para as amostras de óleo, biodiesel e suas misturas mostraram uma alta banda de absorção no ultravioleta, a qual se deve principalmente a

composição dos ácidos graxos dos óleos. Os espectros das amostras de bocaiúva apresentaram uma banda centrada em aproximadamente 190nm devido ao ácido oléico (monoinsaturado). As demais amostras, como possuem ácidos poliinsaturados em suas cadeias, apresentaram uma banda de absorção mais deslocada para o visível. Os espectros de fluorescência mostraram que, tanto para os óleos quanto para o biodiesel, e conseqüentemente suas misturas, duas bandas são características, uma centrada em 466nm e a outra em 660nm, porém as intensidades destas emissões para os óleos vegetais são muito maiores que as do biodiesel, independente da fonte oleaginosa. Tanto os espectros de absorção quanto os de fluorescência não apresentam picos que poderiam ser utilizados como referência para avaliar a qualidade das amostras, contrariamente os que foram observados nos espectros do infravermelho médio e de espalhamento Raman.

Os valores do índice de refração das misturas biodiesel-diesel (B0 até o B5) diminuíram linearmente (~ 2,44%) com a adição de biodiesel na mistura, indicando que a interferometria óptica é uma metodologia capaz de indicar com precisão o teor de biodiesel na mistura com diesel mineral.

Finalmente, o monitoramento do processo de purificação do biodiesel feito nas amostras durante as lavagens, realizado pelo emprego das técnicas de lente térmica e Raman, se mostrou muito eficiente. Notou-se uma diferença de aproximadamente 20% entre os valores da difusividade térmica para o biodiesel não-lavado e o lavado, mostrando que esse parâmetro pode monitorar a qualidade do biodiesel durante o processo de lavagem. A espectroscopia Raman foi utilizada para a análise da água residual utilizada no processo de lavagem e percebeu-se um aumento da banda entre 3750 e 3000cm^{-1} , devido ao grupo O-H e uma redução dos picos de absorção em 2930 e 350cm^{-1} , provenientes dos resíduos retirados do biodiesel após a reação de transesterificação.

5.1. Produção bibliográfica

5.1.1. Artigos publicados em Periódico Internacional

LIMA, S. M. ; IZIDA, T. ; FIGUEIREDO, M. S. ; Andrade, L.H.C. ; RE, P. V. ; JORGE, N. ; BULBA, E. ; ARISTONE, F. **Analysis of biodiesel and frying vegetable oils by means of FTIR photoacoustic spectroscopy.** *The European Physical journal - Special Topics*, v. 153, p. 535/121-537, 2008.

ANDRADE, L.H.C.; FREITAS, P. G.; MANTOVANI, B. G.; FIGUEIREDO, M. S.; LIMA, R. A.; LIMA, S. M.; RANGEL; MUSSURY, R.M. **Detection of soybean rust contamination in soy leaves by FTIR photoacoustic spectroscopy.** *The European Physical Journal, Special Topics*, v. 153, p. 539/122-541, 2008

5.1.2. Artigo submetido em Periódico Internacional

LIMA, S.M.; FIGUEIREDO, M.S.; ANDRADE, L.H.C.; CAÍRES, A.R.L.; OLIVEIRA, S.L.; ARISTONE, F.; **Effects of Residue and Antioxidant on Thermo-Optical Properties of Biodiesel.** *Applied Optics*, submetido em 2009.

5.1.3. Resumos em anais de congressos

FIGUEIREDO, M. S.; ARISTONE, F.; SOUZA, T. R.; SILVA, M. V.; VALENTE, G. T.; Andrade, L.H.C.; LIMA, S. M. **Monitoramento da qualidade do biodiesel durante a produção com a técnica de lente térmica.** In: *XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Águas de Lindóia, MG. Apresentação de pôster, Anais, 2008

FIGUEIREDO, M. S.; LIMA, S. M.; ARISTONE, F.; SILVA, M. V.; VALENTE, G. T.; Andrade, L.H.C.; CAIRES, A. R. L.; OLIVEIRA, S. L. **Uso da Técnica de Lente Térmica na Detecção de Resíduos e Antioxidante em Biodiesel.** In: *5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, Lavras, MG. Livro de Resumos, 2008.

CAIRES, A. R. L.; CRUZ, I. K. H.; SILVA, M. V.; FIGUEIREDO, M. S.; Andrade, L.H.C.; LIMA, S. M.; OLIVEIRA, S. L. **Aplicação da Espectroscopia de Fluorescência na Determinação do Teor de Biodiesel na Mistura Diesel/Biodiesel.** In: *5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, Lavras, MG. Livro de Resumos, 2008.

CAIRES, A. R. L.; GOMES, L. A.; SILVA, M. V.; FIGUEIREDO, M. S.; Andrade, L.H.C.; LIMA, S. M.; OLIVEIRA, S. L. **Avaliação da Presença de Resíduos no Biodiesel Através**

da Espectroscopia de Fluorescência. In: *5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, Lavras, MG. Livro de Resumos, 2008.

LIMA, S. M.; IZIDA, T.; FIGUEIREDO, M. S.; Andrade, L.H.C.; RE, P. V.; JORGE, N. **Analysis of Biodiesel Frying Vegetable Oils by means of FTIR Photoacoustic Spectroscopy.** In: *International Conference on Photoacoustic and Phototherma Phenomenal*, Cairo, Egito, 2007.

ANDRADE, L.H.C.; FREITAS, P. G.; MANTOVANI, B. G.; FIGUEIREDO, M. S.; LIMA, R. A.; LIMA, S. M.; RANGEL, R. M.; **Detection of Soybean Rust Contamination in Soy Leafs by FTIR Photoacoustic Spectroscopy.** In: *International Conference on Photoacoustic and Phototherma Phenomenal*, Cairo, Egito, 2007.

6. Apêndice A

Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier

A espectroscopia infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR), diferentemente de outros métodos dispersivos, permite que todos os comprimentos de onda da fonte IV incidam simultaneamente na amostra, sendo que a distinção das faixas espectrais por ela absorvidas é obtida através do uso da Transformada de Fourier, uma ferramenta matemática utilizada na decodificação do sinal visto pelo detector. Esta espectroscopia faz uso de espectrofotômetros interferométricos, cujos componentes ópticos principais utilizados são: uma fonte de radiação IV na faixa espectral desejada, um interferômetro de Michelson e um detector.

O interferômetro de Michelson é um interferômetro de divisão de amplitude mais comumente utilizado em experimentos de interferometria, o qual também foi empregado na determinação do índice de refração das amostras de biodiesel mostradas neste trabalho, sua configuração é conforme esquematizado na Figura 6.1. A luz oriunda de uma fonte é dividida por um espelho semiprateado E, percorrendo dois caminhos distintos e perpendiculares entre si, um dos feixes viaja até ao espelho fixo E_1 , e o outro viaja até o espelho móvel E_2 . Ambos retornam ao divisor e porções destes dois feixes recombina-se viajando até o ponto de observação, formando assim um padrão de interferência.

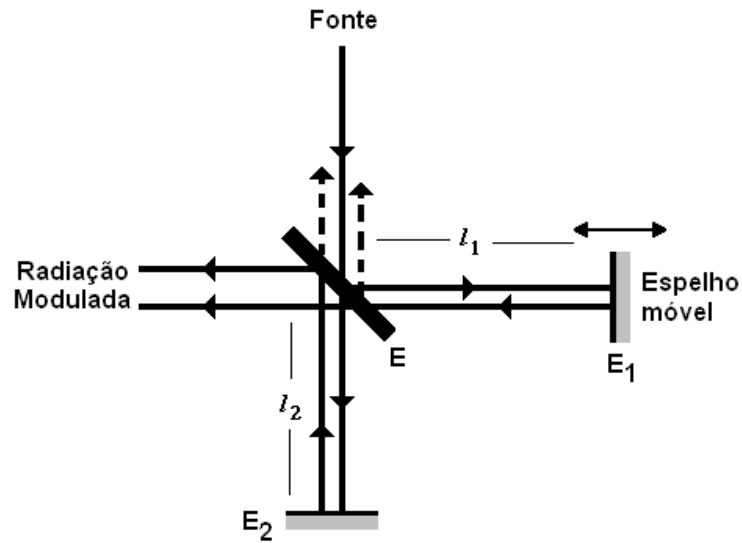


Figura 6.1. Esquema do Interferômetro de Michelson: A luz de uma fonte qualquer é dividida e recombinada formando um padrão de interferência

A irradiância ou intensidade de radiação após a recombinação dos feixes medida pelo detector devido aos dois braços do interferômetro é proporcional à média no tempo do quadrado do Campo Elétrico, dada por:

$$I(x) = \langle E(x,t)^2 \rangle_T \quad (6.1)$$

ou,

$$I(x) = \langle [E_1(x,t) + E_2(x,t)]^2 \rangle_T$$

$$I(x) = \langle E_1(x,t)^2 + E_2(x,t)^2 + 2E_1(x,t).E_2(x,t) \rangle_T$$

sendo $E_1(x,t)$ e $E_2(x,t)$ os campos elétricos devido aos dois braços do interferômetro. Logo,

$$I(x) = I_1 + I_2 + I_{12}$$

$$\text{onde: } I_1 = \langle E_1(x,t)^2 \rangle_T, \quad I_2 = \langle E_2(x,t)^2 \rangle_T \quad \text{e} \quad I_{12} = 2\langle E_1(x,t).E_2(x,t) \rangle_T. \quad (6.2)$$

Como $\langle f(t) \rangle_T = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) dt$, sendo $f(t)$ uma função qualquer e considerando

$E(x, t) = A \cos(kx - \omega t + \delta)$, sendo: A = a amplitude real da onda, $k = 2\pi/\lambda$, $\omega = 2\pi \cdot f$ e δ a

constante de fase da onda, logo as equações (6.2) reduzem-se a:

$$I_1 = \frac{A_1^2}{2}, I_2 = \frac{A_2^2}{2} \text{ e } I_{12} = A_1 \cdot A_2 \cos(k_1 x - k_2 x + \delta_1 - \delta_2) \text{ ou}$$

$$I_{12} = 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos(k_1 x - k_2 x + \delta_1 - \delta_2) \quad (6.3)$$

Finalmente, a irradiância total se resume em:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \theta \quad (6.4)$$

onde $\theta = k_1 x - k_2 x + \delta_1 - \delta_2$ e representa a diferença de fase entre as ondas provenientes dos dois lados do interferômetro.

O campo elétrico também pode se escrito em função da frequência, como segue:

$$\vec{E}(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{B(\nu)} \cdot e^{2\pi i(\nu + x\sigma)} d\nu \quad (6.5)$$

$\sqrt{B(\nu)}$ representa a amplitude da frequência da componente ν , e $\sigma = \nu/c$ é a direção de propagação.

O feixe de saída do interferômetro tem como campo elétrico resultante, a soma das componentes provenientes dos dois espelhos:

$$\vec{E}_{saída}(x, t) = \frac{\vec{E}(x, t)}{2} + \frac{\vec{E}(x, t + \tau)}{2} \quad (6.6)$$

com τ sendo a diferença no tempo de propagação dos dois feixes.

Sabendo a expressão do campo elétrico de saída do interferômetro mostrado na Eq. (6.6), pode-se considerar a intensidade de saída, como sendo:

$$I_{Saída} = \left\langle \left[\frac{\vec{E}(x,t)}{2} + \frac{\vec{E}(x,t+\tau)}{2} \right]^* \cdot \left[\frac{\vec{E}(x,t)}{2} + \frac{\vec{E}(x,t+\tau)}{2} \right] \right\rangle_T \quad (6.7)$$

ou,

$$I_{Saída} = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \left[\frac{\vec{E}(x,t)^* \cdot \vec{E}(x,t)}{2} + \frac{\vec{E}(x,t)^* \cdot \vec{E}(x,t+\tau)}{2} + \frac{\vec{E}(x,t+\tau)^* \cdot \vec{E}(x,t)}{2} + \frac{\vec{E}(x,t+\tau)^* \cdot \vec{E}(x,t+\tau)}{2} \right] dt \quad (6.8)$$

Os termos $\frac{\vec{E}(x,t)^* \cdot \vec{E}(x,t)}{2}$ e $\frac{\vec{E}(x,t+\tau)^* \cdot \vec{E}(x,t+\tau)}{2}$ se tornam iguais no limite quando

$T \gg \tau$. Resolvendo a integral para esses termos teremos:

$$I_{Saída} = \frac{I_0}{4} + \frac{I_0}{4} + \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \left[\frac{\vec{E}(x,t)^* \cdot \vec{E}(x,t+\tau)}{2} + \frac{\vec{E}(x,t+\tau)^* \cdot \vec{E}(x,t)}{2} \right] dt \quad (6.9)$$

Substituindo a equação (6.5) na equação (6.9) podemos expressar a intensidade de saída também em termos da frequência:

$$I_{Saída} = \frac{I_0}{2} + \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\sqrt{B(\nu)} \cdot e^{-2\pi i(\nu+x\sigma)}}{2} \cdot \frac{\sqrt{B(\nu)} \cdot e^{2\pi i(\nu(t+\tau)+x\sigma)}}{2} + \frac{\sqrt{B(\nu)} \cdot e^{-2\pi i(\nu(t+\tau)+x\sigma)}}{2} \cdot \frac{\sqrt{B(\nu)} \cdot e^{2\pi i(\nu t+x\sigma)}}{2} \right] d\nu dt \quad (6.10)$$

$$I_{Saída} = \frac{I_0}{2} + \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\nu)}{4} \left[e^{-2\pi i(\nu+x\sigma)} \cdot e^{2\pi i(\nu(t+\tau)+x\sigma)} + e^{-2\pi i(\nu(t+\tau)+x\sigma)} \cdot e^{2\pi i(\nu t+x\sigma)} \right] d\nu dt \quad (6.11)$$

Podemos resumir as exponenciais sabendo que o produto delas corresponde a exponencial da soma dos expoentes, temos:

$$I_{Saída} = \frac{I_0}{2} + \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\nu)}{4} \left[e^{2\pi i\nu\tau} + e^{-2\pi i\nu\tau} \right] d\nu dt \quad (6.12)$$

A forma real se resume em:

$$I_{Saida} = \frac{I_0}{2} + \frac{I}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\nu)}{4} [\cos(2\pi\nu\tau) + \cos(-2\pi\nu\tau)] d\nu d\tau \quad (6.13)$$

Como o cosseno é uma função par, podemos reescrever a equação:

$$I_{Saida} = \frac{I_0}{2} + \frac{I}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\nu)}{2} \cos(2\pi\nu\tau) d\nu d\tau \quad (6.14)$$

$$I_{Saida} = \frac{I_0}{2} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\nu)}{2} \cos(2\pi\nu\tau) d\nu \quad (6.15)$$

$B(\nu)$ agora representa a densidade espectral da radiação incidente, e é justamente o que queremos medir.

Afim de simplificar a expressão chamaremos, $C(\tau) = I_{Saida} - \frac{I_0}{2}$, então a (6.15) resulta

em :

$$C(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\nu)}{2} \cos(2\pi\nu\tau) d\nu \quad (6.16)$$

Para obter a densidade espectral é necessário realizarmos a T.F. inversa do cosseno na função acima. Sabe-se que para uma função $f(x)$ tal que:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n e^{i(n\pi x/L)} \quad (-L < x < L) \quad (6.17)$$

Pode-se obter a função c_n multiplicando a equação (6.17) por $e^{-i(n\pi x/L)}$ e somar para todos os valores possíveis de x :

$$c_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(x) e^{-i(n\pi x/L)} dx.$$

Analogamente, pode-se obter $B(\nu')$ da equação (6.16):

$$B(\nu') = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} C(\tau) \cos(2\pi\nu'\tau) d\tau \quad (6.18)$$

A intensidade de radiação de saída do interferômetro é obtida em função da diferença no tempo de propagação da radiação, através dos dois braços do interferômetro. Para obter a exata representação do espectro, esta função da intensidade, chamado de interferograma, precisa ser determinada para todos os atrasos temporais positivos τ .

Em espectroscopia é comum expressar a densidade de potencia espectral em termos do inverso do comprimento de onda (cm^{-1}). Os espectros nesta unidade podem ser conseguidos se expressarmos o interferograma em termos de caminho óptico retardado x , ao invés de atrasos temporais τ . Sabendo que: $\sigma = \nu/c$ e $x = c\tau$, onde c é a velocidade da luz, teremos:

$$B(\sigma) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} C(x) \cos(2\pi\sigma x) dx \quad (6.19)$$

A expressão acima especificada exprime muito bem a base matemática da espectroscopia de Fourier para um modelo teórico. Entretanto para um caso prático existem algumas limitações sobre esta técnica. Uma delas é que seria impossível mover o espelho do interferômetro de menos infinito a mais infinito como mostra a integral. Outra limitação pratica da equação (6.19) é que estamos sempre limitados a intervalos definidos de Δx . Iremos contornar esse problema buscando algumas bases matemáticas.

O caminho x é variado pelo movimento da posição do espelho móvel. Sabendo do nosso problema prático, de forma que não podemos mover o espelho infinitamente, mas somente dentro de uma região em que o interferograma é uma função quase simétrica, então somente pequenos valores negativos de x são necessários. Assim x irá variar entre um valor $-\Delta x$ e $x(\text{máx})$.

Com esta limitação em x , temos uma aproximação do espectro de potência $B'(\sigma)$:

$$B'(\sigma) = 4 \int_0^{x_{\text{máx}}} C(x) \cos(2\pi x \sigma) dx \quad (6.20)$$

É importante observar que o intuito de medir de 0 a $-\Delta x$ é apenas para verificar a simetria de $C(x)$.

O espectro da equação acima consiste numa distribuição infinitesimal de funções deltas, representando o espectro real.

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma') \delta(\sigma - \sigma') d\sigma' \quad (6.21)$$

Da mesma forma o espectro na equação (6.20) consiste da distribuição de finitas funções de pulsos.

$$B'(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma') D(\sigma - \sigma') d\sigma' \quad (6.22)$$

No caso da determinação de $B'(\sigma)$ pelo caminho da equação (6.20), $D(\sigma - \sigma')$ terá a seguinte forma:

$$D(\sigma - \sigma') = 2x_{\text{máx}} \frac{\text{sen}[2\pi(\sigma - \sigma')x_{\text{máx}}]}{2\pi(\sigma - \sigma')x_{\text{máx}}} \quad (6.23)$$

Sendo assim, a largura a meia altura do máximo da equação anterior é $1.2 / 2x_{\text{máx}} \text{ cm}^{-1}$. Dessa forma, quando o interferograma é limitado a região $0 \leq x < x_{\text{máx}}$, os detalhes no espectro separados por uma largura menor que a da função acima, não serão distinguíveis. Assim nossa resolução será limitada a $1.2 / 2x_{\text{máx}} \text{ cm}^{-1}$. Sendo assim, quanto mais movermos o espelho do interferômetro maior resolução do nosso espectro teremos.

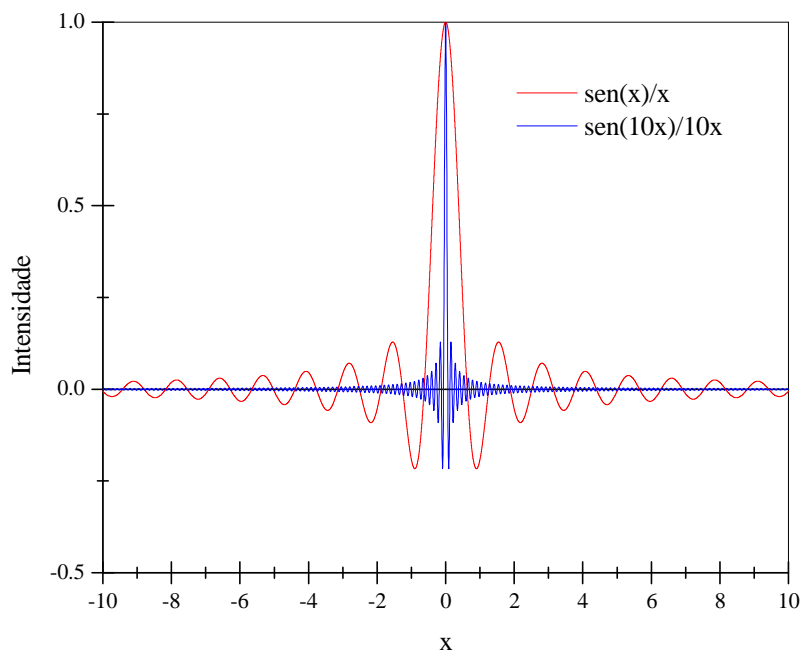


Figura 6.2. Gráfico de uma função seno semelhante a equação (6.23), percebe-se que quanto maior for o $x_{máx}$ mais rapidamente o interferograma converge para zero, e a intensidade permanece constante

A aproximação do espectro verdadeiro obtido pela transformada de Fourier de um interferograma finito consiste da distribuição de finitas funções de pulso, como descrito nas equações anteriores. A forma dos pulsos é dado pela equação (6.23).

Estas funções de pulso possuem um pico central de meia largura igual a $1.2 / 2x_{máx}$, contudo esta também possui muitos picos positivos e negativos, os quais diminuem a medida que nos afastamos do pico central. Assim a identificação de uma linha espectral estreita pode se tornar confusa com essas oscilações adicionais.

As oscilações nas funções de pulso são conseqüências do interferograma convergir rapidamente para zero quando x for máximo, isso é chamado de fenômeno Gibbs. Fazendo o interferograma convergir lentamente para zero em $x_{máx}$, as oscilações secundárias são reduzidas e a função de pulso fortemente localizada. Sabendo que a convergência lenta

aplicada atua em uma região menor que o $x_{máx}$, e a largura relativa do pico central é aumentada e como consequência teremos uma queda na resolução.

O interferograma envolve uma mudança contínua na intensidade quando movemos o espelho e observamos a saída do interferômetro. Um procedimento aplicável seria mover o espelho a uma velocidade constante, de modo que a variação da intensidade em função da posição do espelho esteja abaixo do limite de tempo de resposta do detector, tornando essas variações observáveis.

O sinal analógico obtido, formando o interferograma, deve ser integrado sob o peso da função cosseno na frequência desejada para obter a amplitude espectral desejada. A transformada de Fourier completa requer muitas funções cosseno e o processo de integração age de forma simultânea a abranger todo o espectro.

Acreditamos ser considerada como sendo um passo crítico no processo a transformação de um sinal analógico para uma representação numérica discreta do interferograma. Assim, assumindo valores discretos desta conversão para a amplitude como para o deslocamento do espelho, separados por uma distancia Δx , ambos finitos e limitados, deverão ser armazenados.

A transformada de Fourier discreta de um conjunto de amplitudes, representa uma função contínua e simétrica, escrita da forma:

$$B(\sigma) = \sum_{n=1}^{\infty} C(n\Delta x) \cos 2\pi n\Delta x + \frac{1}{2} C(0) \quad (6.24)$$

onde Δx é a mudança no caminho óptico entre as amostras.

Como podemos notar também, a função dada é par em σ , ou seja: $B(\sigma) = B(-\sigma)$.

Dessa forma substituindo σ por $\sigma + \frac{m}{\Delta x}$ na equação anterior resulta na mesma amplitude de espectro. Assim temos:

$$B(\sigma) = B\left(\sigma + \frac{m}{\Delta x}\right) = B\left(-\sigma + \frac{m}{\Delta x}\right) \quad (6.25)$$

Para todos os valores inteiros das franjas m , decorre da equação anterior que:

$$\cos 2\pi\left(\sigma + \frac{m}{\Delta x}\right)n\Delta x = \cos(2\pi\sigma n\Delta x + 2\pi mn) = \cos(2\pi\sigma n\Delta x) \quad (6.26)$$

Esta equação envolve todos os valores de n da soma da equação (6.24) e não altera esta expressão. Em consequência, temos que o período de invariância de nosso espectro é de

$2\left(\frac{m}{\Delta x}\right)$, isso implica que nosso valor de σ deve estar compreendido entre $\frac{m}{2\Delta x} < \sigma < \frac{(m+1)}{2\Delta x}$,

fora deste intervalo, teremos novamente a repetição do espectro.

Podemos notar então que quanto menor for o intervalo de deslocamento do espelho Δx , maior será o nosso limite de análise espectral.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)