



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS**

**MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA**  
**ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA NA REGIÃO DO**  
**INFRAVERMELHO PRÓXIMO-PRÓXIMO**

Warley Batista de Deus

Dourados/MS

Fevereiro/2017

**MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO VIA  
ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA NA REGIÃO DO  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO-PRÓXIMO**

**Acadêmico:** Warley Batista de Deus

**Orientador:** Prof. Dr. Sandro Márcio Lima

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais.”

Dourados/MS

Fevereiro/2017

D495m Deus, Warley Batista

Monitoramento da reação de transesterificação via  
espectroscopia de lente térmica na região do infravermelho  
próximo-próximo/Warley Batista de Deus. Dourados, MS:

UEMS, 2017

78 f.

Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais – Universidade Estadual de  
Mato Grosso do Sul, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Márcio Lima.

1. Biodiesel 2. Reação de transesterificação 3. Espectroscopia de lente  
térmica I. Título

CDD 23.ed. - 543.57

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo  
autor.

Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.

Para vocês, Nidiane, Amanda, Pedro Vinícius e Léo, deixo o meu legado de luta e conquista. Esta dissertação se materializa como uma prova do seu amor incondicional e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Prima facie, sou grato à Deus pela boa saúde e bem-estar que foram necessários para completar esta jornada. Agradeço aos meus orientadores, Dr. Sandro Márcio Lima e Dr. Luís Humberto da Cunha Andrade. Sem a orientação, assistência e envolvimento dedicado em cada passo ao longo desse processo, nunca teria realizado este trabalho. Muito obrigado pelo apoio e compreensão ao longo destes últimos anos.

Aproveito esta oportunidade para expressar minha gratidão a todos os membros do corpo docente do PGRN, o impacto do trabalho realizado por vocês se reflete na minha formação e é óbvia ao longo desta construção.

Ao Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF), ao qual faço parte desde março de 2012, que tem me proporcionado momentos altamente produtivos e uma experiência extraordinária de trabalho e pesquisa. Obrigado aos meus companheiros Júnior, Maryleide, Alex, Francylaine, Thaís, Francine, Cristiane, Cláudio, Ana Paula, Ana Kelly, Dinorah, Simone, Vítor, Guilherme, Paula e Mayara e aos agregados Márcio e Fábio que otimizaram este trabalho diário de alguma forma.

E claro, nada disso poderia ter acontecido sem a minha família. Minha mãe, que ofereceu seu incentivo através de telefonemas e mensagens semanais - apesar da minha limitação em correspondê-la. Meus irmãos, seria um eufemismo dizer que, como uma família, temos experimentado alguns altos e baixos nos últimos anos, porém seguindo firme no caminho do bem. À minha esposa, Nidiane, que tem dado apoio e incentivo incondicional ao longo desses cinco anos abdicando de tantas coisas em prol dessa minha realização. E, finalmente, aos meus filhos, Amanda, Pedro Vinícius e Léo, que nos momentos da minha ausência dedicada aos estudos, entenderam que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente!

“E aprendi que se depende sempre  
De tanta, muita, diferente gente  
Toda pessoa sempre é as marcas  
Das lições diárias de outras tantas pessoas

E é tão bonito quando a gente entende  
Que a gente é tanta gente onde quer que a gente vá  
E é tão bonito quando a gente sente  
Que nunca está sozinho por mais que pense estar”

(Gonzaguinha, 1982)

## RESUMO

Neste trabalho, a espectroscopia de lente térmica (ELT) foi utilizado para monitorar a reação de transesterificação na síntese de biodiesel. Diferentes comprimentos de onda de excitação na região do infravermelho próximo-próximo (*Near-near infrared*, NIR) foram testados para encontrar qual o mais adequado para avaliar a evolução da reação química. O comprimento de onda de excitação em 970 nm se mostrou o mais interessante, pois essa absorção está relacionada com o “overtone” da ligação química OH presente no álcool utilizado no processo que, por sua vez, está associado com a produção de ésteres de alquilo. Ainda, neste comprimento de onda de excitação, a intensidade do sinal de lente térmica é muito baixo em razão do coeficiente de absorção óptica tanto do óleo como do biodiesel serem baixos se comparados aos do etanol e do glicerol. Uma vez que a amplitude do sinal do efeito de lente térmica é proporcional à absorção do material, ele foi usado para investigar sua dependência com a concentração de álcool. A metodologia utilizada se mostrou adequada para otimizar o processo de produção, permitindo determinar o melhor tempo para cessar a reação de transesterificação. Com isto pode-se dizer que o presente estudo apresenta uma importante metodologia para monitorar a produção de biodiesel, culminando em uma minimização do tempo e conseqüentemente, em uma redução no consumo de energia elétrica dispendida para a produção do biocombustível.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Processo de transesterificação. Espectroscopia de lente térmica.

## ABSTRACT

In this work, the thermal lens technique was used to monitor the transesterification process in the biodiesel production. Different excitation wavelengths in the near-near infrared region were tested to find the most appropriate to control the chemical reaction. The excitation wavelength at 970 nm was chosen because at this position the absorption is related to an overtone of the molecule OH that is present in the used alcohol for production of alkyl ester. Besides, at this excitation wavelength the observed thermal lens signal for the biodiesel and oil can be neglected if compared to the ethanol and glycerol signals. Since the thermal lens signal amplitude is proportional to the absorption, it was used to investigate the alcohol concentration during the reaction. The used methodology shows to be very appropriated to optimize the biodiesel production process, contributing to indicate the better time to finish the transesterification reaction. With this, it is possible to conclude that the present study indicates an important methodology to monitor the biodiesel production, resulting in a minimization of the time production and consequently, in a reduction in the electric energy used to the biofuel production.

**Keywords:** Biodiesel. Transesterification process. Thermal lens technique.



## SUMÁRIO

SUMÁRIO	ix
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
ESTADO DA ARTE	1
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>4</b>
FUNDAMENTAÇÃO CONCEITUAL DO BODIESEL	4
<b>2.1. Biocombustíveis</b> .....	4
<b>2.2. Utilização do biodiesel</b> .....	6
<b>2.3. O cenário do biodiesel no Brasil</b> .....	7
<b>2.4. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil</b> .....	14
<b>2.5. A transesterificação</b> .....	16
<b>2.6. Cinética química da reação</b> .....	20
<b>2.7. A catálise</b> .....	24
<b>2.8. Análises qualitativas e monitoramento do biodiesel</b> .....	27
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>31</b>
MATERIAL E MÉTODOS	31
<b>3.1. Material de análise</b> .....	31
<b>3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio</b> .....	32
<b>3.3. Espectroscopia de Lente Térmica (ELT)</b> .....	35
<b>3.4. Determinação dos parâmetros geométricos do sistema</b> .....	40
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>46</b>
RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>67</b>
CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

# CAPÍTULO 1

## ESTADO DA ARTE

O surgimento de uma nova visão de mundo baseada na compreensão plena da limitação dos recursos naturais que o planeta pode prover e a percepção das consequências ambientais que o consumo desmedido provoca, e que podem claramente comprometer a qualidade da vida na Terra, tem despertado na sociedade a urgência na adoção de atitudes e práticas para mitigar os impactos causados pelo consumismo humano. Neste contexto, a alteração no perfil da demanda energética, a ampliação da eficiência na produção e no uso final de energia e a substituição de energias fósseis por energias renováveis, limpas, seguras e competitivas constituem desafios da maior relevância. A procura por essas novas formas de energia tem aumentando a demanda por recursos energéticos oriundos da biomassa ou de seus derivados. Pesquisadores em Centros de pesquisas do mundo todo têm concentrado esforços em encontrar tecnologias alternativas competitivas para suprir as necessidades de energia criadas por este estilo de vida adotado pela sociedade mundial.

Neste cenário, o biodiesel tem atraído atenção considerável nos últimos anos como um biocombustível que pode ajudar a reduzir a nossa dependência de combustíveis fósseis, se apresentando como uma excelente fonte de energia capaz de substituir parcial e/ou totalmente esses combustíveis, uma vez que o mesmo é um combustível biodegradável, produzido a partir de fontes renováveis de energia, que apresenta

benefícios ambientais, econômicos e tecnológicos, contribuindo para o avanço em todos os setores da sociedade. Grandes investimentos foram feitos em estudos que visam a produção de um biodiesel de qualidade e competitivo, preservando o meio ambiente e garantindo os direitos dos consumidores e um desenvolvimento sustentável para o país.

O grande obstáculo para a utilização direta do óleo vegetal em um motor diesel é a presença de glicerina no óleo vegetal. Este composto torna o óleo vegetal mais viscoso e necessita de maior temperatura para efetuar a queima completa sem deixar resíduos nocivos em dispositivos do motor, o que poderia prejudicar seriamente o seu funcionamento. Sendo assim, para evitar que esses dispositivos funcionem de maneira incorreta ou se danifiquem, é necessário que se diminua essa viscosidade e evite que a queima do combustível gere resíduos nocivos ao bom funcionamento do motor. O processo industrial mais utilizado para diminuir a viscosidade dos óleos vegetais é o da transesterificação com catalisadores alcalinos. Este apresenta bom rendimento na obtenção de biodiesel, reduzindo muito a viscosidade da solução e melhorando o desempenho do mesmo em motores movidos a diesel. No Brasil e na região Centro-Oeste, a soja tem sido a principal matéria prima utilizada na síntese do biodiesel, a qual proporciona maior rendimento se comparado ao óleo de milho. Nas condições brasileiras, verifica-se um balanço energético positivo para a soja, visto que, para cada 1 (uma) unidade de energia que entra no sistema, outras 3,95 unidades de energia são produzidas. Porém, esse balanço pode ser melhorado.<sup>1</sup>

Os métodos analíticos mais utilizados para monitorar o processo de conversão óleo-biodiesel são o cromatográfico e a ressonância magnética nuclear (RMN). Contudo, estes métodos vêm acompanhados de inconvenientes que podem dificultar a sua aplicação na indústria, como: necessidade do preparo das amostras, procedimentos de derivatização demorados e dispendiosos, calibrações complexas, tempo longo de análise, alto custo dos

instrumentos e material humano técnico qualificado para aquisição e interpretação de dados. O emprego de técnicas espectroscópicas vibracionais (NIR, FTIR e Raman) no monitoramento do controle de qualidade tem crescido rapidamente nos últimos anos devido às suas diversas qualidades: rápida medição; fácil manuseio; precisão; exatidão; reprodutibilidade; possibilidade de medição in situ através de sondas de fibra óptica, entre outras. Também, análises de regressão uni e multivariadas vem sendo bastante utilizadas no desenvolvimento de modelos de calibração baseados em dados de espectroscopia vibracional.<sup>2</sup>

Mesmo com este cenário, a comunidade científica vem se esforçando com o objetivo de desenvolver novos métodos de análise para monitorar e quantificar a reação de transesterificação no tempo, a fim de garantir uma diminuição nos custos de produção do biodiesel. A Espectrometria no Infravermelho com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR), a fluorescência no UV-Vis e medidas de índices de refração vem sendo estudadas e testadas no monitoramento temporal da reação com o intuito de ser empregado na indústria sem necessidade de alterar substancialmente a rotina de produção.

Visando otimizar ainda mais o processo de produção do biodiesel via rota de transesterificação, o “estado da arte” dessa dissertação foi monitorar, via espectroscopia de lente térmica (ELT) na região do infravermelho próximo-próximo, a reação de transesterificação, a fim de propor a utilização da metodologia diretamente na indústria para controle da produção de biodiesel, a qual poderá determinar o melhor momento para cessar a reação e assim minimizar os gastos desnecessários com energia elétrica na continuidade do processo.

É pertinente lembrar, que os inúmeros trabalhos realizados em biodiesel utilizando a ELT têm focado na sua caracterização com o objetivo de certificá-lo e não de monitorar a reação, mostrando o carácter inédito do estudo.<sup>43-54</sup>

# CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTAÇÃO CONCEITUAL DO BIODIESEL

### 2.1. Biocombustíveis

Os biocombustíveis, também conhecidos como combustíveis renováveis, são tipos de combustíveis de origem biológica ou natural. Trata-se de uma fonte renovável de energia que é utilizada por meio da queima da biomassa ou de seus derivados, tais como o etanol (álcool para combustível), o biogás, o bioetanol, o bioéter, o biodiesel, entre outros. Os biocombustíveis podem ser usados integralmente em veículos ou misturados com combustíveis fósseis.

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.<sup>3,4</sup> O combustível que trouxe uma solução para os problemas encontrados nos primeiros experimentos com óleo vegetal usado para funcionar motores dieiseis é hoje conhecido mundialmente como biodiesel. O biodiesel, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define-se como: “*Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil*”<sup>5</sup>.

Quimicamente, o biodiesel é definido pelo Art. 2º da resolução da ANP nº 207 de 19 de Março de 2008 como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão<sup>6</sup>.

Assim, o termo biodiesel pode ser empregado como um combustível que consiste de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos obtidos pela transesterificação de óleos a base de triacilgliceróis com um simples álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo.<sup>7,8</sup>

Acompanhando o movimento mundial, o Brasil dirigiu sua atenção no final da década de 1990 aos projetos destinados à pesquisa do biodiesel. Em 2002 foi lançado no Brasil o Programa Brasileiro de Biocombustíveis, com o objetivo de viabilizar a utilização do biodiesel, em virtude da contribuição ao equacionamento de questões fundamentais para o País, como geração de emprego e renda, inclusão social, redução das emissões de poluentes e da dependência de importações de petróleo, envolvendo, portanto, aspectos de natureza social, estratégica, econômica e ambiental.<sup>9</sup>

No entanto, foi a partir do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em dezembro de 2004, pelo Governo Federal, que o biodiesel

avançou significativamente, tornando-se um valioso instrumento de geração de riqueza e inclusão social.<sup>10</sup>

## **2.2. Utilização do biodiesel**

O uso do biodiesel apresenta algumas vantagens e desvantagens com relação aos combustíveis de origem fóssil.<sup>11,12,13,14,15,16,17</sup> Dentre as vantagens pode-se enumerar:

- i. Possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional: o biodiesel, com um ponto de fulgor em 423K e o do diesel à base de petróleo 337K<sup>18</sup> de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, o que proporciona uma maior segurança;
- ii. Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior tempo de vida do mesmo e também dos metais que compõe o motor;
- iii. É biodegradável e não tóxico;
- iv. Ausência de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão limpa e sem formação de SO<sub>2</sub> (gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- v. Possui elevado número de cetano (maior que 50) e conseqüentemente, grande poder de autoignição e combustão. Este fator é refletido na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;
- vi. Possui teor médio de oxigênio, em torno de 11%, e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa e eficiente, além de expelir quantidades menores de resíduos para a atmosfera.

Dentre as desvantagens pode-se citar:

- i. Possui menor poder calorífico quando comparado ao diesel convencional, em torno de 5%;
- ii. Pode cristalizar em baixas temperaturas: em clima muito frio, a viscosidade pode aumentar bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, impedindo o bom funcionamento do motor. Contudo, existem diversas precauções que podem ser tomadas para resolver tal problema, como por exemplo, usar aditivos ou uma mistura de biodiesel-diesel
- iii. De todas as partículas prejudiciais, a emissão de alguns gases é maior durante a combustão do biodiesel, como a de óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>), cuja soma aumenta em 2,6% na mistura B20 (20 % de biodiesel adicionado ao diesel) e em 13,3% no B100 (100% biodiesel), e a de ácido clorídrico (HCl), que aumenta em 2,8% no B20 e em 13,6% no B100. Os óxidos de nitrogênio são grandes responsáveis pela baixa qualidade do ar em grandes cidades, como São Paulo. Entretanto, o uso de aditivos ou alteração nos motores diminuem as emissões consideravelmente.<sup>19</sup>
- iv. Nos motores que sempre usaram diesel pode ocorrer, nos primeiros abastecimentos com biodiesel, a liberação de sujeiras e resíduos acumulados no tanque. Assim, é recomendada uma limpeza do tanque de combustível, a troca do filtro quando iniciar o uso do biodiesel e quando completar 100 horas uma nova troca de filtro de óleo, a fim de não prejudicar os bicos injetores. Embora, esta seja a princípio uma desvantagem, se deve ao fato das melhores características químicas do biodiesel.

### **2.3. O cenário do biodiesel no Brasil**

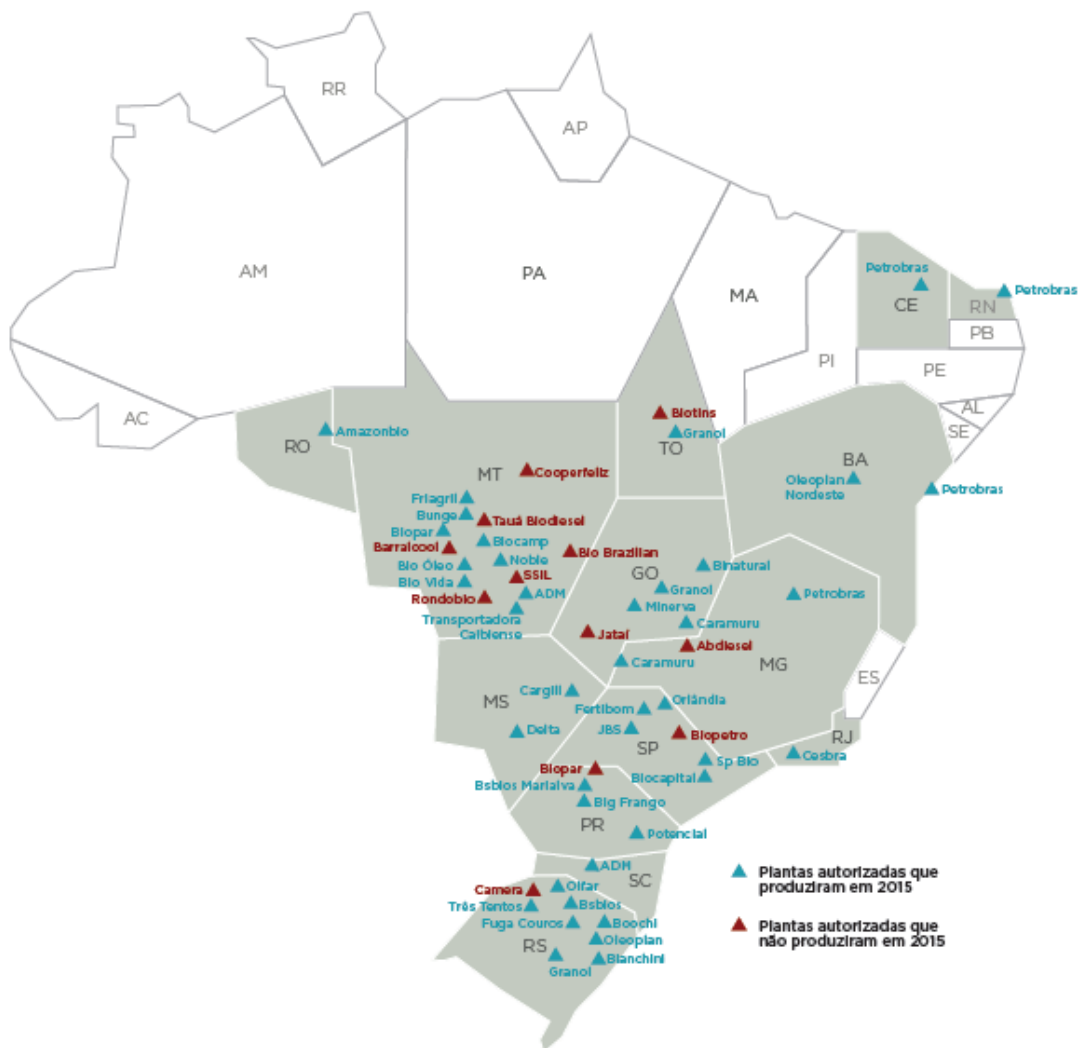
A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo e gás natural e de biocombustíveis no Brasil. Vinculada ao Ministério de Minas e Energia, é a autarquia



federal que executa a política nacional para o setor, com foco na garantia do abastecimento de combustíveis e na defesa dos interesses dos consumidores. A ANP tem como finalidades: *Regular*, estabelecendo as normas infralegais (resoluções, instruções normativas) para o funcionamento das indústrias e do comércio de petróleo, gás natural e biocombustíveis. *Contratar*, outorgando autorizações para as atividades dos setores regulados; promovendo licitações e assinando contratos em nome da União com os concessionários para atividades de exploração, desenvolvimento e produção. *Fiscalizar*, fazendo cumprir as normas nas atividades dos setores regulados, diretamente ou mediante convênios com outros órgãos públicos.<sup>20</sup>

A proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel passou a ser de 6% a partir de julho e de 7% a partir de novembro de 2014, conforme a Lei nº 13.033/2014.

Em 2015, existiam 58 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 7,4 milhões de m<sup>3</sup> (20,4 mil m<sup>3</sup>/dia), distribuídas conforme ilustrado na Figura 1. Entretanto, a produção nacional foi de 3,9 milhões de m<sup>3</sup>, o que correspondeu a 53,3% da capacidade total.



FONTE: ANP/SPD.

**Figura 1 – Mapa das plantas de biodiesel autorizadas por capacidade de produção.**

Em comparação a 2014, a produção de biodiesel (B100) foi 15,1% maior em 2015. A queda de 21,7% na produção da Região Norte foi mais que compensada pelas altas registradas nas regiões Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-Oeste de 35%, 9,1%, 11,3% e 18,8%, respectivamente, conforme Tabela 1, que mostra a produção de biodiesel, segundo grandes regiões e Unidades da Federação entre os anos de 2010-2015.

**Tabela 1 - Produção de Biodiesel<sup>1</sup> (B100), segundo grandes regiões e Unidades da Federação – 2010-2015.**

GRANDES REGIÕES E UNIDADES DA FEDERAÇÃO	PRODUÇÃO DE BIODIESEL (B100) - m <sup>3</sup>						14/15 %
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	
<b>BRASIL</b>	<b>2.386.399</b>	<b>2.672.760</b>	<b>2.717.483</b>	<b>2.917.488</b>	<b>3.419.838</b>	<b>3.937.269</b>	<b>15,13%</b>
<b>Região Norte</b>	<b>95.105</b>	<b>103.446</b>	<b>78.653</b>	<b>62.240</b>	<b>84.601</b>	<b>66.225</b>	<b>-21,72%</b>
Rondônia	6.190	2.264	8.406	13.553	10.997	4.140	-62,35%
Pará	2.345	..	..	..	..	..	..
Tocantins	86.570	101.182	70.247	48.687	73.604	62.085	-15,65%
<b>Região Nordeste</b>	<b>176.994</b>	<b>176.417</b>	<b>293.573</b>	<b>278.379</b>	<b>233.176</b>	<b>314.717</b>	<b>34,97%</b>
Maranhão	18.705	..	..	..	..	..	..
Ceará	66.337	44.524	62.369	84.191	72.984	87.434	19,80%
Rio Grande do Norte	..	..	..	..	..	1.799	..
Bahia	91.952	131.893	231.204	194.188	160.192	225.484	40,76%
<b>Região Sudeste</b>	<b>420.328</b>	<b>379.411</b>	<b>255.733</b>	<b>261.373</b>	<b>270.890</b>	<b>295.435</b>	<b>9,06%</b>
Minas Gerais	72.693	76.619	80.100	88.020	83.283	92.258	10,78%
Rio de Janeiro	20.177	7.716	17.046	8.891	17.262	18.704	8,35%
São Paulo	327.458	295.076	158.587	164.462	170.345	184.473	8,29%
<b>Região Sul</b>	<b>675.668</b>	<b>976.929</b>	<b>926.611</b>	<b>1.132.405</b>	<b>1.358.949</b>	<b>1.512.485</b>	<b>11,30%</b>
Paraná	69.670	114.819	120.111	210.716	319.222	363.689	13,93%
Santa Catarina	..	..	..	38.358	68.452	34.489	-49,62%
Rio Grande do Sul	605.998	862.110	806.500	883.331	971.275	1.114.307	14,73%
<b>Região Centro-Oeste</b>	<b>1.018.302</b>	<b>1.036.559</b>	<b>1.162.913</b>	<b>1.183.092</b>	<b>1.472.242</b>	<b>1.748.407</b>	<b>18,76%</b>
Mato Grosso	7.828	31.023	84.054	188.897	217.297	207.484	-4,52%
<u>Mato Grosso do Sul</u>	<u>568.181</u>	<u>499.950</u>	<u>477.713</u>	<u>418.480</u>	<u>611.108</u>	<u>845.671</u>	<u>38,38%</u>
Goiás	442.293	505.586	601.146	575.715	643.837	695.252	7,99%

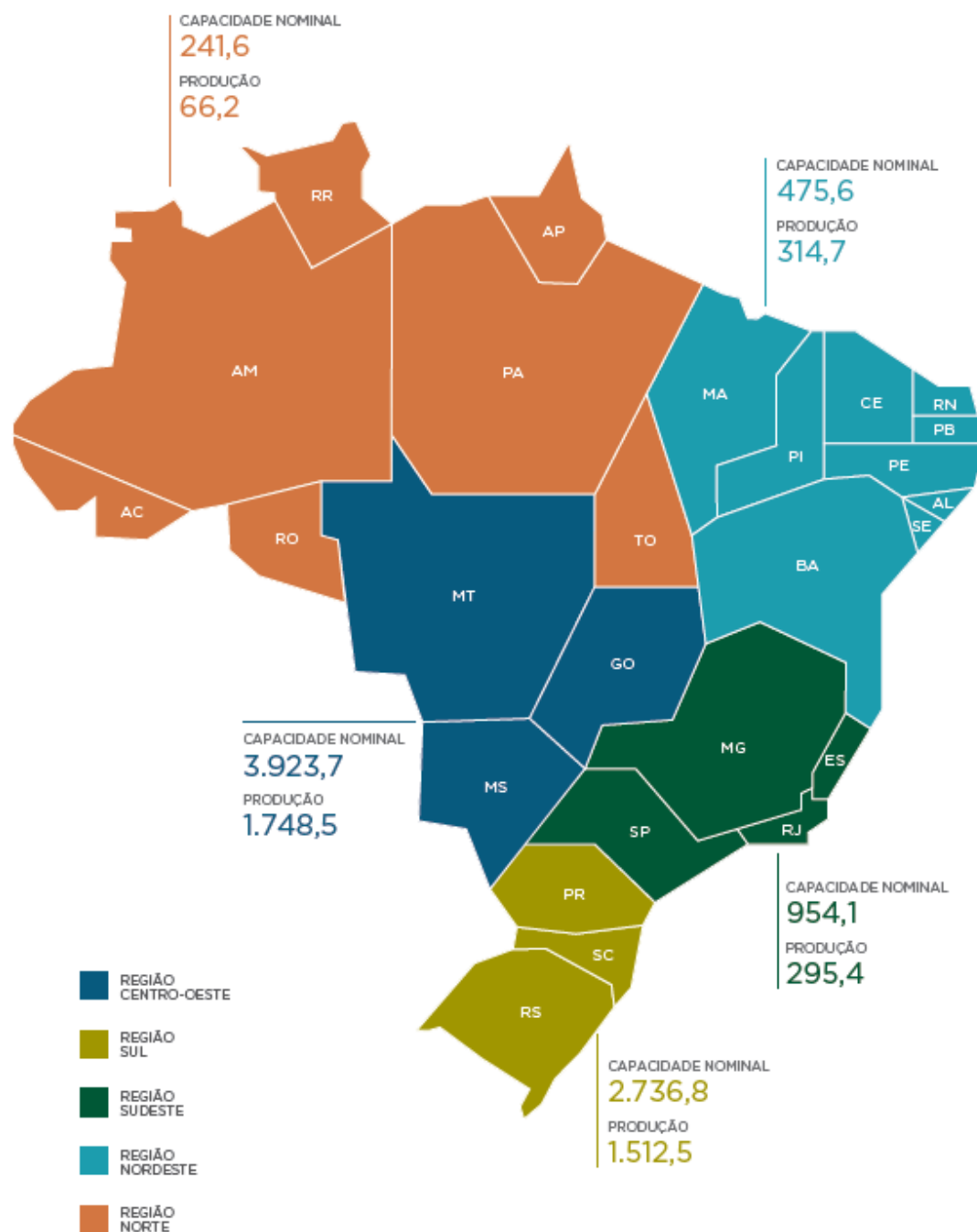
Fonte: ANP/SPD, conforme Resolução ANP n° 17/2004. <sup>1</sup> Biodiesel (B100), conforme Resolução ANP n° 14/2012.

Ainda na Tabela 1, pode-se perceber que a Região Centro-Oeste permaneceu como a maior produtora de biodiesel, com volume de cerca de 1,7 milhão de m<sup>3</sup>, equivalente a 44,4% da produção nacional. Em seguida veio a Região Sul, com uma produção de 1,5 milhão de m<sup>3</sup>, 38,4% do total nacional.

Por estado, o Rio Grande do Sul continuou como o maior produtor de biodiesel, com um volume de 1,1 milhão de m<sup>3</sup>, equivalente a 28,3% do total nacional, após uma alta de 14,7% da sua produção. Em seguida veio Mato Grosso, com 845,7 mil m<sup>3</sup> (21,5% do total nacional), um aumento de 38,4% da sua produção.<sup>21</sup>

O Mato Grosso do Sul, segundo maior produtor de biodiesel no ano de 2010, viu sua produção cair no triênio de 2011, 2012 e 2013, conseguindo recuperação em 2014 e 2015, tendo nesse biênio um aumento de 38,38%. Salienta-se a evolução e o aumento significativo no que tange o plantio da soja da região Centro-Oeste, principal matéria prima utilizada para a produção de soja na região e no cenário nacional.

Na Figura 2, é possível observar que a demanda compulsória de biodiesel para o ano de 2015 está bem abaixo da capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP. Ou seja, a produção tem ficado significativamente abaixo da capacidade de produção das indústrias. Pelas estimativas da ANP, essa capacidade instalada hoje no Brasil, de 8,33 milhões de m<sup>3</sup>, é suficiente para atender mais que o dobro da produção de biodiesel observada em 2015. Nota-se o fraco desempenho da Região Norte, com uma produção de 66,2 mil m<sup>3</sup>/ano, mostrada na Figura 2. Porém, é válido lembrar que a região tem algumas características peculiares, apesar de ter a maior extensão territorial do país, possui grande parte do seu território coberto por floresta nativa - a exceção é o Estado de Tocantins, além das áreas de cerrado nos Estados de Rondônia, Pará e Roraima.



**Figura 2 - Capacidade nominal e produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões (mil m³/ano) – 2015. Fonte: ANP/SPD.**

A necessidade de ampliação da produção de biodiesel na região amazônica é oportuna e estratégica uma vez que a maior parte da energia elétrica utilizada na região é oriunda do óleo diesel e do óleo combustível. O custo do transporte desse óleo para localidades remotas é excessivamente elevado, podendo chegar a três vezes o custo do

próprio combustível nos grandes centros, caracterizando-a como forte dependente em relação ao óleo diesel para a alimentação de geradores estacionários, bem como de embarcações fluviais. Portanto, a produção de biocombustíveis na região poderia abastecer pequenas unidades industriais, conferindo autosuficiência local em energia, constituindo o que se poderia conceituar de “ilhas energéticas”.

A vantagem da Amazônia é a concentração de uma grande variedade de espécies nativas, inclusive palmáceas, que podem contribuir para a redução da dependência em relação ao diesel a partir da organização produtiva das comunidades locais, seja em regime de extrativismo simples ou de exploração agroflorestal. Além disso, a Região dispõe de uma área, já desmatada, superior a 5 milhões de hectares, com aptidão para o cultivo da palma africana ou dendê. Um desafio é a produção descentralizada de biodiesel, para abastecimento direto das comunidades isoladas, que produziriam a matéria-prima e efetuariam a transformação.<sup>22</sup>

A região Centro-Oeste é a grande produtora nacional de grãos, destacando-se a cultura da soja. Também tem sido a maior produtora de biodiesel, com 1748,5 mil m<sup>3</sup>/ano, e tem a maior capacidade nominal, 3923,7 mil m<sup>3</sup>/ano. No entanto, o processo de transesterificação, o mais utilizado, ainda pode ser melhorado, aumentando essa capacidade nominal e diminuindo os custos. Daí a importância de estudos que colaborem com a melhoria dos processos de utilização dessa matéria-prima que possam minimizar os custos, e sendo ainda necessários, para tanto, estudos e publicações que alcancem tais objetivos, levando em consideração o respeito aos recursos naturais.

A Figura 3 mostra com melhor clareza o crescimento da produção de biodiesel anualmente, desde 2006 até 2015 - o ano de 2006 é marcado como o primeiro em que os números reais de produção puderam ser obtidos. É perceptível o crescimento da produção acontecendo em um ritmo bastante significativo durante esse período.



**Figura 3 - Evolução anual da produção de biodiesel (B100) 2006-2015, em milhões de metros cúbicos. Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ANP.**

#### **2.4. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil**

O Brasil encontra-se em uma posição privilegiada quando se trata de oleaginosas, oferecendo vantagens na biodiversidade, já que o território nacional é permeado por diversas latitudes que interferem nas características climáticas das regiões, na boa qualidade do solo e na disponibilidade de água doce para irrigação em escala industrial, facilitando o aparecimento de espécies distintas em cada região. Entretanto, o país utiliza a soja de forma predominante. Segundo levantamento do Ministério da Agricultura, é possível contar no país com uma centena de culturas que podem fornecer matéria-prima para este combustível verde. Dessas, pelo menos dez apresentam um bom potencial para cultivo e exploração comercial do óleo com fins energéticos.

A viabilidade de cada oleaginosa dependerá da sua competitividade técnica, econômica e socioambiental, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta.<sup>23</sup>

**Tabela 2 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil – 2010-2015.**

MATÉRIAS PRIMAS	MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (B100) (M <sup>3</sup> )						14/15 %
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	
<b>TOTAL</b>	<b>2.387.640</b>	<b>2.672.771</b>	<b>2.719.897</b>	<b>2.921.006</b>	<b>3.415.466</b>	<b>3.938.873</b>	<b>15,32</b>
<b>Óleo de soja</b>	1.980.346	2.171.113	2.105.334	2.231.464	2.625.558	3.061.027	16,59
<b>Óleo de algodão</b>	57.054	98.230	116.736	64.359	76.792	78.840	2,67
<b>Gordura animal<sup>1</sup></b>	302.459	358.686	458.022	578.427	675.861	738.920	9,33
<b>Outros materiais graxos<sup>2</sup></b>	47.781	44.742	39.805	46.756	37.255	60.086	61,28

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados da ANP/SPD, conforme Resolução ANP nº 17/2004.

A Tabela 2 descreve o quantitativo de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil, no período de 2010 a 2015, bem como o seu crescimento percentual de 2014 para 2015. A soja vem se destacando ao longo dos anos como principal fonte oleaginosa na produção nacional do biodiesel no país, ainda que essa matéria-prima tenha sido mais utilizada para produção do óleo de cozinha, do farelo e do grão para exportação, deixando o biodiesel em quarto lugar na sua cadeia produtiva. Essa posição pode ser melhorada, uma vez que existem alternativas para aumentar a

<sup>1</sup> Inclui gordura bovina, gordura de frango e gordura de porco.

<sup>2</sup> Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.



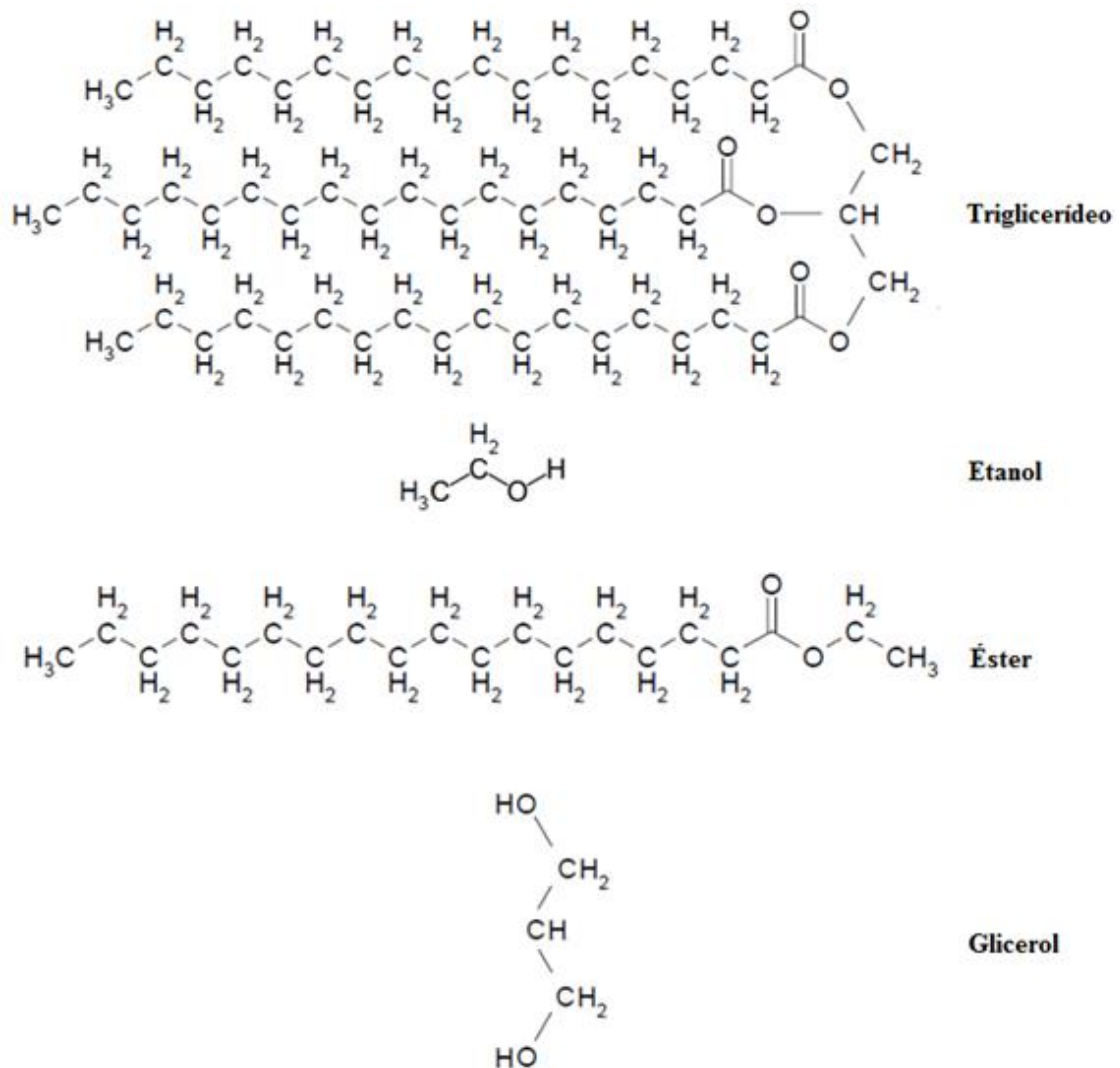
disponibilidade de óleo de soja para as usinas de biodiesel antes mesmo de se cogitar o melhoramento genético. A primeira delas é o aumento do esmagamento de grãos no Brasil - atualmente, quase a metade da soja que produzimos é exportada sem beneficiamento. Assim, agrega-se valor ao produto e ainda é possível disponibilizar o óleo gerado no processo de esmagamento para a produção de biodiesel. E, ainda assim, há a possibilidade de aumentar a produtividade das variedades já disponíveis no mercado investindo no manejo.<sup>24</sup>

## **2.5. A transesterificação**

Existem processos alternativos para produção de biodiesel, tais como o craqueamento, a esterificação ou a transesterificação (alcoólise), que pode ser etílica (etanólise), mediante o uso do álcool comum (etanol) ou metílica (metanólise), com o emprego do metanol. Neste estudo foi usado o processo de transesterificação via etanol.

A transesterificação nada mais é do que a separação da glicerina do óleo vegetal, formado por três moléculas de ácidos graxos ligadas a uma molécula de glicerol (glicerina), o que faz dele um triglicerídeo, conforme pode ser visto na Figura 4. Os ácidos graxos, constituintes dos triglicerídeos, são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos, sendo que os mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras. Devido à enorme variedade de ácidos graxos, fica evidente que os óleos e gorduras são compostos de muitos tipos de triglicerídeos com diferentes graus de insaturações (ligações duplas entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica ou ainda por algum grupo funcional na cadeia carbônica. Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool, na presença de um catalisador, que ataca a carbonila, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico

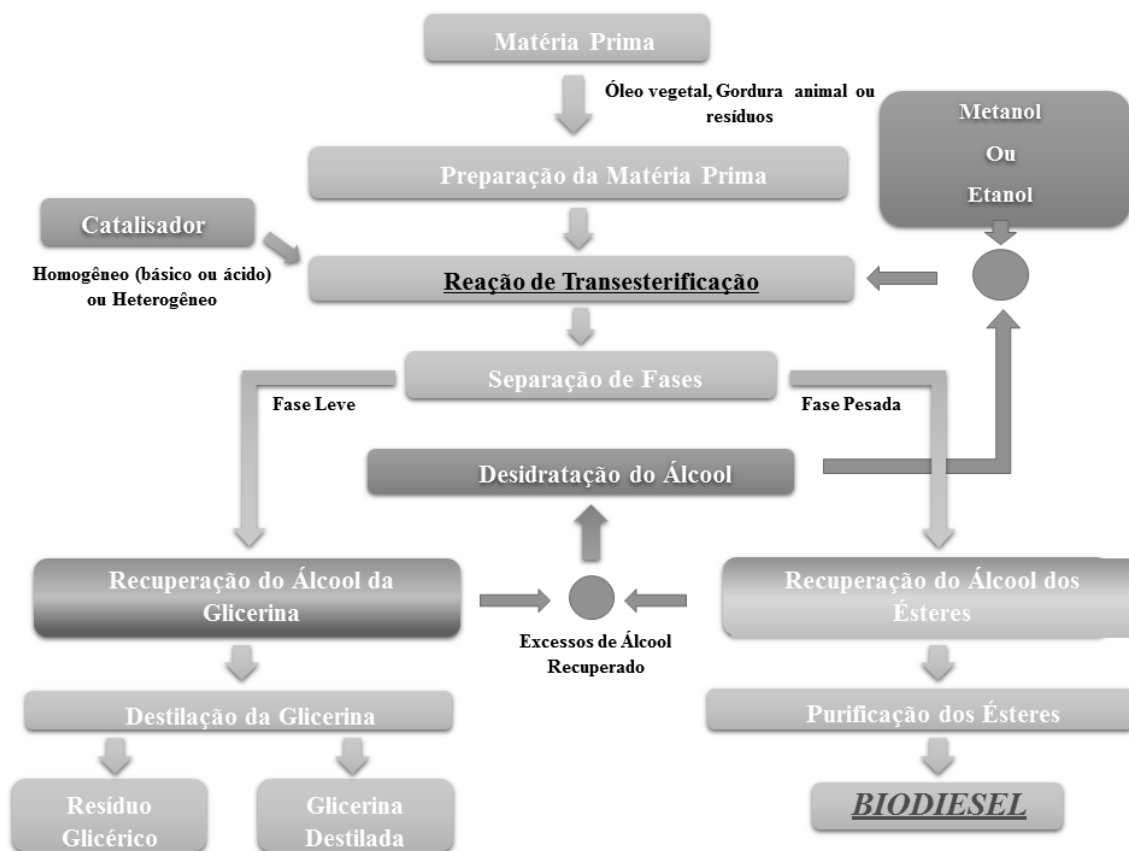
do álcool. Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intermolecular, o que permite a eliminação do diglicerídeo (grupo abandonador). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado. Isso produz uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol



**Figura 4 - Estrutura molecular do triglicerídeo, etano e glicerol, respectivamente.**

O esquema ilustrado na Figura 5 mostra a cadeia do processo produtivo do biodiesel, desde a matéria prima, que pode ser bem variada, até o produto final, biodiesel e seu subproduto, a glicerina (glicerol). A reação química envolvida na fabricação do

biodiesel fornece o produto de interesse e a glicerina, visto que cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por esta molécula. A fabricação do biodiesel é relativamente simples do ponto de vista técnico, o que permite construir pequenas unidades de produção descentralizadas sem custos adicionais excessivos. Isso representa uma vantagem, limitando o transporte da matéria prima e permitindo iniciar a produção com instalações de tamanhos modestos.



**Figura 5 - Processo industrial de produção do Biodiesel. Fonte: Revista do Biodiesel 2008.**

O esquema da Figura 5 mostra que a reação de transesterificação deve ser conduzida em um reator com agitação moderada. Uma agitação muito enérgica pode provocar a saponificação, resultando em uma emulsão de difícil separação. A temperatura do processo pode ser ambiente ou até 70°C. Temperaturas superiores a 70°C podem

ocasionar desprendimento do álcool por evaporação. Nesse intervalo, quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação. A indústria de produção de biodiesel costuma operar a transesterificação em temperaturas fixadas em 45° por atingirem bons rendimentos para o processo.<sup>25</sup>

Uma mistura entre o álcool e o catalisador deve ser preparada e adicionada ao óleo previamente aquecido (para sistemas que empregam aquecimento). O tempo reacional varia de acordo com a matéria-prima, álcool e catalisador utilizados, mas a reação é considerada completa quando há um retorno à coloração original após o escurecimento da mistura. Na indústria, a catálise alcalina pode acontecer em aproximadamente uma hora.

A decantação da mistura deve ser feita para que ocorra a separação dos produtos obtidos. A fase superior corresponde ao produto principal, o biodiesel, e na fase inferior encontram-se a glicerina (subproduto da reação), resíduo de catalisador, excesso de álcool que não reagiu, água, sabão formado durante a reação e alguns traços de ésteres e glicerídeos.

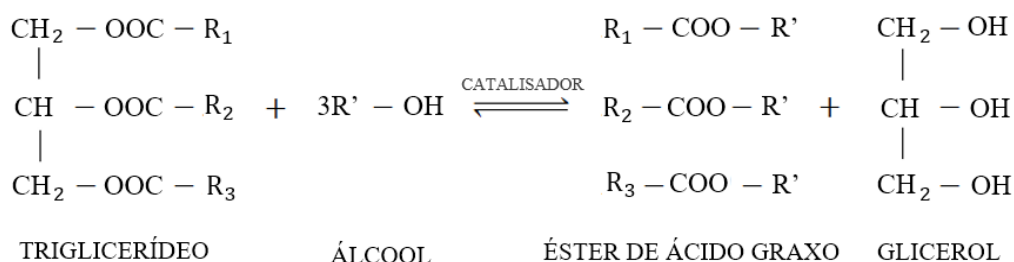
O biodiesel obtido deve ser purificado para remoção de resíduo de catalisador. Uma alternativa é a lavagem com água quente para a remoção de impurezas. Quando o catalisador utilizado é básico, a lavagem com água acidificada (0,5% HCl) neutraliza o catalisador. A fase aquosa pode ser separada dos ésteres por decantação e posterior aquecimento para secagem e remoção da umidade. A Figura 6 esquematiza o processo de produção através da reação de transesterificação.

No presente estudo teve-se a pretensão de intervir positivamente na etapa da transesterificação do processo de produção, visto que é possível cessá-lo em um tempo significativamente inferior a uma hora de reação, tempo utilizado industrialmente para a síntese do biodiesel.

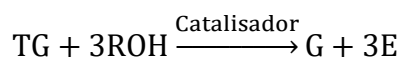
## 2.6. Cinética química da reação

A reação de transesterificação via etanol é semelhante a esterificação do ácido graxo pelo metanol, catalisada por hidróxido de sódio. Ela ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis: conversão de triglicerídeos (TG) em diglicerídeos (DG); de DG em monoglicerídeos (MG); e MG em glicerol total (G), sendo que em todas as etapas da reação há a produção de ésteres.<sup>26,27</sup> O termo G atribui-se à soma do teor de glicerol livre com o teor de TG, DG, e MG não transesterificados.<sup>15-28</sup> Nas Figuras 6 (a) e (b) estão descritos os esquemas da equação geral e das etapas da reação de transesterificação, em que E significa éster.<sup>29</sup>

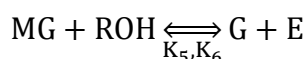
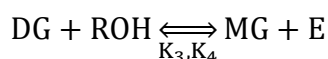
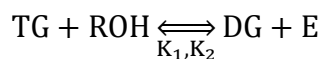
(a)



(b)



Esta reação ocorre em três passos:



**Figura 6 - Esquema da equação geral da reação de transesterificação, com R(1-3) representando os ácidos graxos e ROH o álcool; (b) Esquema das três etapas da reação de transesterificação, com E representando o éster e G o glicerol.**

As três etapas da reação de transesterificação são consecutivas e reversíveis e dependentes das condições de trabalho, do catalisador escolhido e da razão molar de álcool para óleo. As constantes cinéticas foram escritas como uma função do tempo de reação, usando a Eq. (1), onde  $k_n$  representa a constante de velocidade da reação.<sup>30, 31, 32</sup>

$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}][\text{ROH}] + k_2[\text{DG}][\text{E}] - k_7[\text{TG}][\text{ROH}]^3 + k_8[\text{ROH}][\text{GL}]^3 \quad (1 \text{ a})$$

$$\frac{d[\text{DG}]}{dt} = k_1[\text{TG}][\text{ROH}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] - k_3[\text{DG}][\text{ROH}] + k_4[\text{MG}][\text{E}] \quad (1 \text{ b})$$

$$\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k_3[\text{DG}][\text{ROH}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] - k_5[\text{MG}][\text{ROH}] + k_6[\text{GL}][\text{E}] \quad (1 \text{ c})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{E}]}{dt} = & k_1[\text{TG}][\text{ROH}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] + k_3[\text{DG}][\text{ROH}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] \\ & + k_5[\text{MG}][\text{ROH}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{ROH}]^3 - k_8[\text{GL}][\text{E}]^3 \end{aligned} \quad (1 \text{ d})$$

$$\frac{d[\text{ROH}]}{dt} = -\frac{d[\text{E}]}{dt} \quad (1 \text{ e})$$

$$\frac{d[\text{GL}]}{dt} = k_5[\text{MG}][\text{ROH}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{ROH}]^3 - k_8[\text{GL}][\text{E}]^3 \quad (1 \text{ f})$$

Sendo que  $[\varphi]$  significa a concentração molar da espécie  $\varphi$ , isto é, TG, ROH, DG, MG, E e GL. O sistema acima é resolvido para  $k_1$  a  $k_8$  seguindo as medições da evolução temporal de cada espécie. Na Eq. (1a), por exemplo, tem-se que:

$$\frac{d[\text{TG}]}{dt} = -k_1[\text{TG}][\text{ROH}] + k_2[\text{DG}][\text{E}] - k_7[\text{TG}][\text{ROH}]^3 + k_8[\text{ROH}][\text{GL}]^3$$

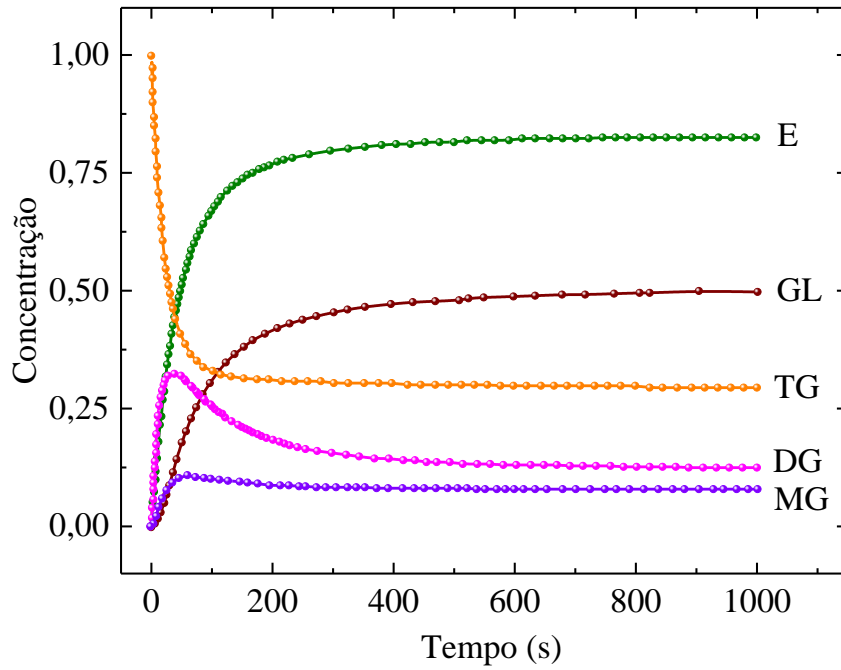
Com a cinética química da equação descrevendo a taxa de reações químicas. As equações de frequência são tipicamente escritas em termos das concentrações dos reagentes. Em outras palavras, esta equação diz que a taxa de TG em função do tempo de reação é proporcional ao desaparecimento do produto da concentração molar de TG pela concentração de ROH, somado ao aparecimento do produto da concentração molar de DG pela concentração de E, ao desaparecimento do produto da concentração molar de

TG pelo cubo da concentração de ROH e ao produto do aparecimento da concentração molar do cubo de GL pela concentração molar de ROH.

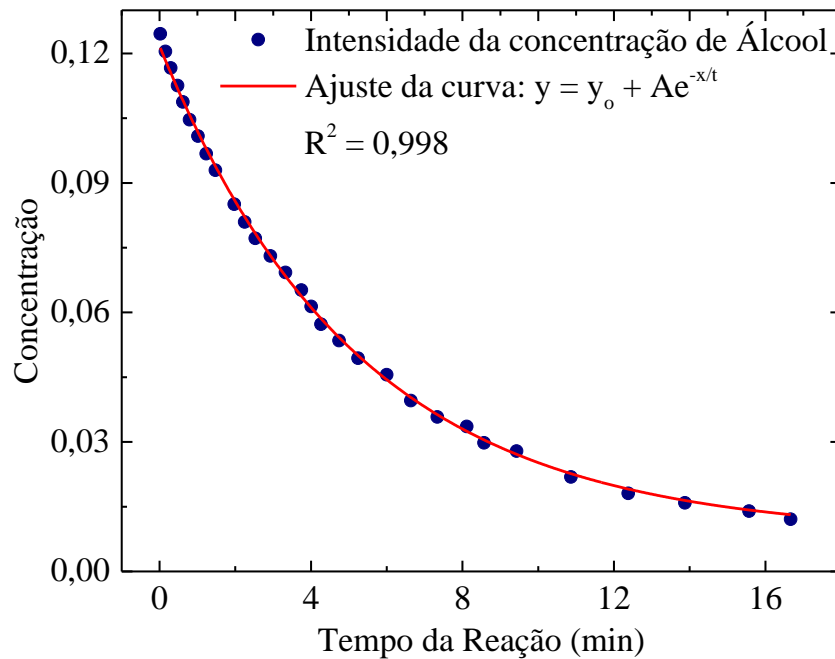
As reações diretas são ditas de segunda ordem, referindo-se à ordem geral do passo de reação direta proposto. Quando a razão molar de álcool para triglicérido é muito alta, então a concentração de álcool pode ser assumida constante. A taxa de reação é então dependente unicamente da concentração de triglicéridos, condição que Freedman<sup>74</sup> chamou de "pseudo-primeira ordem". Finalmente, quando os dados não se encaixam no modelo sequencial, Freedman propõe uma "reação shunt", na qual três álcoois atacam simultaneamente um triglicérido. A reação shunt é dita ser de quarta ordem, presumivelmente proporcional a

$$[\text{TG}][\text{ROH}]^3$$

Com base nesta equação, Turner *et al*<sup>33</sup> realizaram simulações que foram executadas utilizando os três conjuntos de constantes de velocidade ( $k_n$ ), com base no trabalho de Komers *et al.*<sup>32</sup> O resultado de uma das simulações com essas constantes é mostrado na Figura 7(a). Foi utilizado o programa "Bodkin" que simula a reação de transesterificação catalisada por base para biodiesel, usando equações de taxa de Komers *et al.* As constantes de taxa foram estendidas para considerar o efeito da temperatura, usando a equação de Arrhenius. O programa usa a integração Runge-Kutta de quarta ordem.<sup>33</sup> O programa é escrito em Fortran sendo que o teste utilizou uma razão molar de álcool a triglicérido de 2,0233 e uma razão molar de catalisador para triglicérido de 0,1225. A proporção de álcool está abaixo do valor estequiométrico de 3:1. Destaca-se na Figura 7 (b) somente o comportamento da intensidade da concentração do álcool que será um parâmetro adotado no monitoramento da reação.<sup>33</sup>



(a)



(b)

**Figura 7 - Constante de velocidade de reação pelo método Runge Kutta do comportamento da intensidade de concentração - (a) dos componentes presentes no processo de transesterificação (b) do álcool.<sup>33</sup>**



O sucesso de uma boa síntese do biodiesel através do processo de transesterificação do óleo, depende da eficiência da cinética química dessa reação, observando-se, dentre outros, as possíveis interações entre os glicerídios, os ésteres e a glicerina. O teor de glicerina livre refere-se ao glicerol presente no combustível devido à separação incompleta das fases após o término da transesterificação.<sup>27</sup>

Embora o glicerol seja insolúvel no biodiesel, esse subproduto pode permanecer suspenso no biodiesel ou ligeiramente solubilizado no combustível. Mono, di e triglicerídeos indicam que a reação de transesterificação foi incompleta. Como esses contaminantes são ésteres de glicerol, a soma dos três é denominada de glicerina ligada. Glicerina total é o somatório da glicerina livre e ligada.<sup>34</sup> Triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerina livre e glicerina total são parâmetros relativos à eficiência da rota sintética e purificação do biodiesel. Deste modo, as condições reacionais envolvidas na transesterificação devem ser muito bem otimizadas, bem como o emprego de etapas de lavagem do produto para garantir a remoção total desses contaminantes que produzem acroleína ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ), um poluente cancerígeno, durante a combustão do biodiesel.<sup>35</sup> Além disso, os mono, di e triglicerídeos interferem na viscosidade e nas propriedades de estabilidade a baixas temperaturas do combustível.

## **2.7. A catálise**

O tipo de catalisador é um fator determinante na velocidade da reação bem como na taxa de conversão e também pela possível reação entre o catalisador e ácidos graxos. Para que uma reação química ocorra de forma mais rápida junto com a temperatura e o excesso da concentração dos reagentes é necessário que esses reagentes tenham energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia de ativação ( $E_a$ ) e formar produtos, ou

seja, as moléculas colidentes devem ter uma energia cinética superior ou igual à energia de ativação. Na catálise, o aumento da velocidade é explicado pelo fato de o catalisador gerar um caminho alternativo para que a reação ocorra com menor consumo de energia. Em outras palavras, o catalisador torna a reação mais fácil. Lembrando que a energia de ativação é um obstáculo para a ocorrência da reação, fica evidente o principal papel do catalisador: ele facilita a reação porque diminui a energia de ativação.<sup>36</sup>

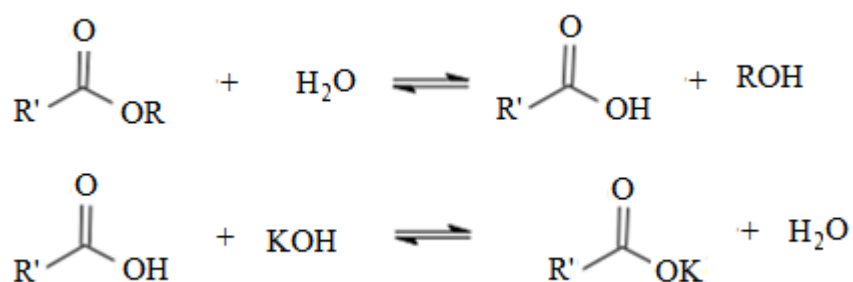
Portanto, os catalisadores cumprem a importante tarefa de fazer com que as moléculas presentes em uma reação reajam com uma velocidade maior. A velocidade de um grande número de reações é influenciada pela presença dessas substâncias. Elas aceleram a reação e não influenciam na composição e nem na quantidade do produto final da reação, isto é, permanecem quimicamente inalteradas no processo. No final do processo o catalisador é devolvido sem sofrer alteração permanente, ou seja, ele não é consumido durante a reação.

No que diz respeito a transesterificação, do ponto de vista cinético, ela pode ser conduzida em processos catalisados por ácidos, enzimas ou bases fortes. A catálise alcalina (básica) é, indiscutivelmente, a mais utilizada em todo mundo. A produção industrial de biodiesel é, em sua grande parte, acelerada por esta rota. Isso acontece, pois a transesterificação catalisada por bases de óleos vegetais é elevado e prossegue mais rapidamente do que a reação catalisada por ácido, e os catalisadores alcalinos, tais como alcóxidos e hidróxidos de metal alcalino, bem como carbonatos de sódio ou de potássio são menos corrosivos do que os compostos ácidos.

O hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio são bastante utilizados na catálise alcalina. As etapas de purificação dos produtos finais (biodiesel e glicerina) nesse processo exigem a recuperação do catalisador e a remoção dos produtos de saponificação que são gerados no meio. A separação dos produtos de saponificação é tanto mais difícil

quanto maior for a quantidade de catalisador necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais. Outro inconveniente da transesterificação catalisada por bases é a intolerância à água no meio reagente. O efeito negativo ocorre porque a água consome o catalisador, diminuindo sua eficiência no processo.

Os diglicérides e monoglicérides são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol. Os alcóxidos de metais alcalinos (como  $\text{CH}_3\text{ONa}$  para a metanólise) são os catalisadores mais ativos, uma vez que proporcionam rendimentos muito elevados (> 98%) em curtos tempos de reação (30 min), mesmo que sejam aplicados a baixas concentrações molares (0,5 mol%). No entanto, eles exigem a ausência de água o que os torna inadequados para processos industriais típicos. Os hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais baratos que os alcóxidos metálicos, mas menos ativos. No entanto, eles são uma boa alternativa, uma vez que podem dar as mesmas altas conversões de óleos vegetais apenas aumentando a concentração de catalisador para 1 ou 2% molar. No entanto, mesmo se for utilizada uma mistura de álcool/óleo sem água, é produzida alguma água no sistema pela reação do hidróxido com o álcool. A presença de água origina a hidrólise de alguns ésteres produzidos, com conseqüente formação de sabão, Figura 8. Esta reação de saponificação indesejável reduz os rendimentos de éster e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol devido à formação de emulsões.<sup>32</sup>



**Figura 8 - Reação de saponificação durante o processo de transesterificação com catalisador KOH.<sup>32</sup>**

## **2.8. Análises qualitativas e monitoramento do biodiesel**

A produção e distribuição de biodiesel de qualidade são imprescindíveis para garantir a satisfação dos consumidores, justificando assim a mistura de biodiesel ao diesel a um preço igual ou inferior ao diesel puro. Se a qualidade do biodiesel não atingir os limites técnicos necessários, pode obstruir o filtro, perder a fluidez no frio, causar danos ao motor por alto conteúdo de água, entre outros.<sup>37</sup> Assim, a atuação da ANP é imprescindível na avaliação da conformidade e na certificação do biodiesel produzido no Brasil, já que esse papel é de sua responsabilidade.

Sendo assim, fez-se necessário uma padronização do controle de qualidade para esse biocombustível, com o objetivo de garantir o bom desempenho do motor a diesel.

Os parâmetros de qualidade do biodiesel podem ser divididos em dois principais grupos: os gerais, que correspondem às características físico-químicas (índice de cetano, ponto de fulgor, viscosidade, destilação e outros), e o outro grupo que descreve a composição química e a pureza dos ésteres alquílicos (glicerina livre e total, índice de iodo, quantidade de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, entre outros). É importante mencionar que os valores limites das diferentes propriedades não são os mesmos para todos os países. Isto se deve essencialmente a dois fatores: o clima que existe em cada país e as matérias-primas utilizadas.<sup>13, 38, 39</sup>

Nota-se que diversos parâmetros são utilizados para monitorar a qualidade do biodiesel, sendo que as principais técnicas analíticas utilizadas são a cromatografia e a espectroscopia de absorção no infravermelho médio. Vale ressaltar que um dos principais parâmetros usados na verificação da qualidade do biodiesel é a constatação de formação de ésteres alquílicos. O método padrão imposto pela ANP na análise da produção de biodiesel segue a norma europeia (EN 14103), utilizando-se a técnica de cromatografia

gasosa com o detector de ionização de chama (GC-FID). Existem outros métodos, como medidas de viscosidade, que também possibilitam avaliar a formação do biodiesel.<sup>8, 13, 40, 41</sup>

Existem diversas técnicas espectroscópicas de grande interesse em análises químicas e físicas de materiais, sejam estes sólidos, líquidos ou gasosos. Dentre essas pode-se destacar a absorção no UV-Vis e no infravermelho médio, a fluorescência e o espalhamento Raman.<sup>42</sup> Uma das principais vantagens em se aplicar essas metodologias no estudo de materiais é que elas não exigem qualquer contato físico com a amostra e nem preparos especiais. Além disso, são metodologias que em alguns casos podem ser complementares. Recentemente, a espectroscopia de fluorescência com excitação no visível foi usada pelo GEOF-UEMS para monitoramento da síntese do biodiesel.<sup>43</sup> Neste trabalho, a espectroscopia de fluorescência foi utilizada para o monitoramento *on line* e *in situ* da reação de transesterificação de óleo de soja com etanol. Diferentes energias de excitação nas regiões ultravioleta e visível foram testadas para encontrar o comprimento de onda de excitação mais adequado para controlar a reação química. Os resultados mostraram que quando se utiliza um comprimento de onda de excitação de 532 nm, a fluorescência do glicerol total é significativamente mais intensa do que a do óleo ou biodiesel, sendo possível ser utilizada para monitorar a reação.

Outra técnica que tem sido explorada para diagnosticar qualidade de biodiesel através de suas propriedades termo-ópticas é a espectroscopia de lente térmica (ELT).<sup>44, 47</sup> As vantagens deste método de análise estão na sua rapidez, agilidade, confiabilidade, além de ser um método não destrutivo. Castro *et al.* usaram a ELT na determinação de difusividade térmica para diferentes amostras de biodiesel e óleo, produzidos pelas rotas etílica e metílica. Os valores absolutos da difusividade térmica foram determinados para amostras obtidas de óleos de soja, mamona, girassol e nabo. Os resultados sugeriram que

as técnicas empregadas podem ser úteis como métodos complementares para a certificação do biodiesel.<sup>48</sup> O GEOF-UEMS explorou a mesma metodologia em óleos vegetais, mostrando a variação da difusividade térmica em função da oxidação do óleo de fritura.<sup>49</sup> No trabalho de Lima *et. al.*, a ELT foi aplicada no estudo de biodiesel produzido com óleo de soja através da rota etílica. O intuito foi encontrar as propriedades termo-ópticas do biocombustível antes e depois do processo de lavagem da amostra. Observou-se inesperadamente um efeito divergente entre a curva experimental e a teórica para o modelo da ELT, sendo o efeito maior no óleo de soja refinado com antioxidante que nas amostras de óleo de soja purificado, sugerindo que se tratava da presença de impurezas no biodiesel. Ainda, o estudo mostrou que a ELT também é capaz de indicar presença de antioxidantes no biodiesel, o que não foi possível de se observar por espectroscopia de absorção convencional. Pode-se dizer que a ELT é uma ferramenta metodológica capaz de indicar a presença de antioxidante no biodiesel.<sup>46</sup> Mais recentemente, a mesma técnica foi utilizada na distinção de biodiesel e diesel no estudo de blends: os resultados mostraram que o método é capaz de fazer a distinção dos combustíveis, mesmo em misturas de baixa concentração.<sup>50</sup>

Nos processos de produção, armazenamento, distribuição e venda, a produção desempenha um papel importante no custo e qualidade final do produto. Pela experiência das grandes indústrias, pode-se dizer que as tecnologias devem ser melhoradas constantemente, além disso, devem-se integrar técnicas analíticas para ter um controle completo, não somente da qualidade do biodiesel, mas do monitoramento da sua produção.

Portanto, pesquisas e estudos do processo de produção de biodiesel que utilizam matéria oleaginosa são de importância fundamental para encontrar alternativas para

produção de biodiesel, cujas tecnologias devem ser revisadas a fim de obter um biodiesel que atinja as especificações ANP 07/2008 com o menor custo possível.

Neste contexto, pretende-se nessa dissertação explorar as propriedades ópticas e termo-ópticas dos componentes presentes na reação de transesterificação do óleo de soja, via ELT, além de propô-la, pela primeira vez, como metodologia adicional e eficiente no monitoramento de alíquotas da reação de transesterificação de biodiesel. Ademais, espera-se com o estudo indicar o momento de cessar a reação e conseqüentemente evitar gastos desnecessários na sua continuidade.

# CAPÍTULO 3

## MATERIAL E MÉTODOS

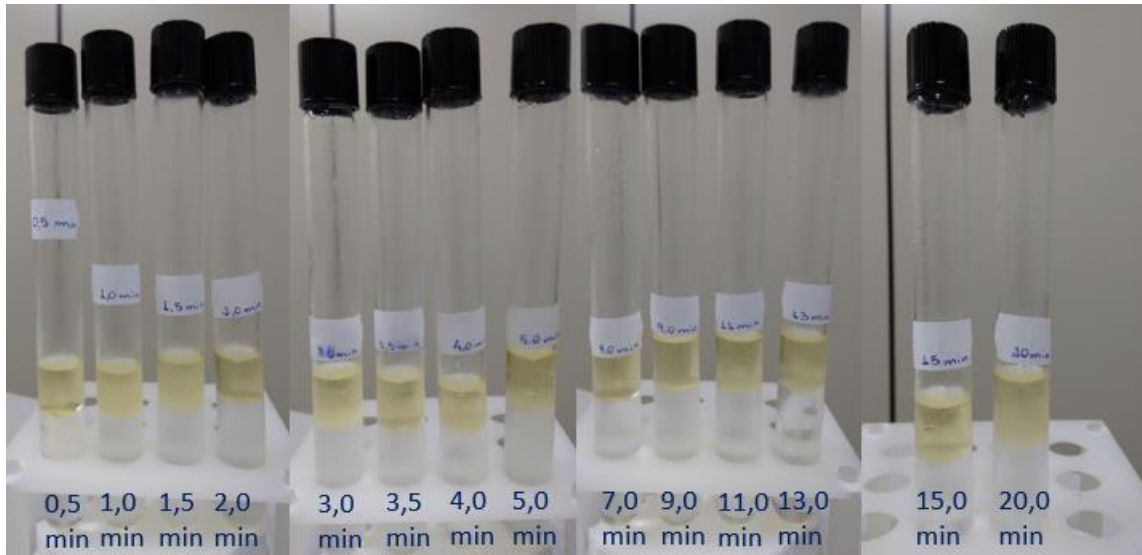
### 3.1. Material de análise

Como matéria prima para a reação de transesterificação foi utilizado o óleo de soja refinado da marca CONCÓRDIA® adquirido no comércio local. Os reagentes usados durante a síntese foram adquiridos em companhias locais, todos da marca Vetec: etanol 99.8% (Puro) e hidróxido de potássio (KOH) 85% (em pó). Para síntese do biodiesel foi utilizada a razão molar 20:1 de álcool com 0,75% de KOH.

As reações foram realizadas em torno de 60°C de temperatura, com agitação magnética de 600 rpm por 20 minutos. Na reação, o primeiro passo foi aquecer o óleo até 60°C, para em seguida adicionar a solução álcool+catalisador (etóxido de potássio e do catalisador) ao óleo já aquecido e com sua temperatura mantida constante. Durante a síntese foram feitas coletas do material, inicialmente de 30 em 30 segundos, até o 4º minuto, de 60 em 60 segundos, do 5º minuto ao 15º minuto e finalmente uma coleta no 20º minuto obtendo, portanto, um conjunto de amostras formados pelas alíquotas do processo de transesterificação de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0; 13,0; 15,0 e 20,0 minutos. Cada alíquota foi depositada em tubos com uma solução ácida, água e acidulante, para frear a reação. Na Figura 9 é possível observar cada alíquota retirada do processo e a formação de fase entre o biodiesel produzido e a solução ácida.



Nota-se que as alíquotas não são diferenciáveis visualmente, o que impossibilita uma avaliação da transesterificação do óleo por simples observação visual.



**Figura 9 - Alíquotas retiradas do processo de transesterificação do óleo mostrando a formação de fase entre o biodiesel e a solução ácida.**

Somando-se a estas alíquotas, as amostras de óleo, etanol, glicerol livre, biodiesel etílico e as misturas de óleo/etanol/KOH, etanol/KOH foram também estudadas para identificação do padrão de absorção para cada uma das partes que compõem a alíquota. Estes componentes foram analisados com a ELT e o melhor comprimento de onda a ser usado no estudo dos parâmetros termo-ópticos foi identificado pelo método.

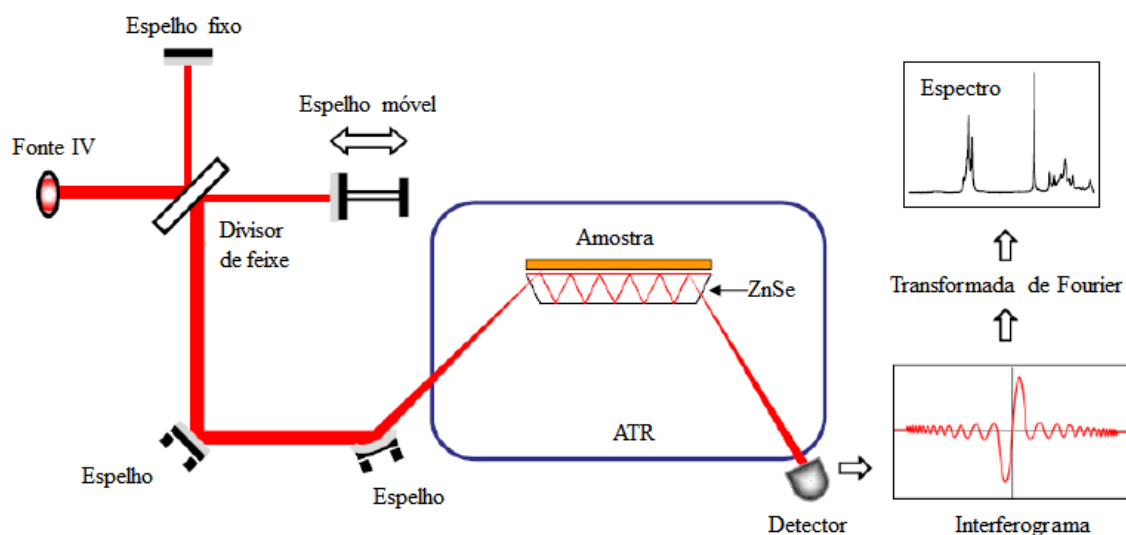
### **3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio**

A absorção óptica na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform by Infrared Spectroscopy*) compreende o estudo da interação da radiação com a matéria, sendo que a fonte de radiação emite na faixa do espectro eletromagnético com longos comprimentos de ondas, de 2500 a 25000 nm (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta técnica pode ser usada para identificar um composto ou investigar a

composição e a caracterização de diversos materiais, sejam eles sólidos, líquidos, pós ou géis. Nesse tipo de espectroscopia de absorção, a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula (chamados de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional. A energia dos fótons não é suficiente para excitar os elétrons, porém, induzem movimentos vibracionais de átomos e grupos ligados por meio de ligações covalentes. O uso do FTIR combinado com análise quimiométrica é constantemente explorado em estudos de reconhecimento de padrões de óleos vegetais comestíveis, na análise de parâmetros físico-químicos de qualidade e no estudo de autenticidade e adulteração desses óleos. O FTIR é uma técnica rápida e requer o mínimo necessário de preparo de amostras. Ela permite a análise qualitativa de compostos orgânicos. Sendo assim, um espectro de infravermelho geralmente contém mais informação do que apenas os valores de posição ou de absorção de alguns picos, atuando como uma impressão digital de uma dada amostra quando utilizado integralmente. Além disso, a espectroscopia FTIR é uma excelente ferramenta para análise quantitativa porque as intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração.<sup>51, 52, 53</sup>

O aparato experimental utilizado neste trabalho para a caracterização das blendas óleo-biodiesel consiste em um acessório de refletância total atenuada (ATR), feito de seleneto de zinco (ZnSe), acoplado ao espectrofotômetro por transformada de Fourier (Nexus 670 – Thermo Nicolet), disponível no GEOF-UEMS, com intervalo de frequência da fonte de bombeio entre 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$  (2500 - 15400 nm). Neste intervalo de frequência tem-se a região que apresenta as maiores diferenças espectrais na

caracterização das amostras, a conhecida região de impressão digital, localizada entre 1500 e 650  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 10 apresenta o esquema de funcionamento do aparato de FTIR-ATR, a luz sofrendo várias reflexões internas na placa de ZnSe, cristal de alto índice de refração onde é depositada a amostra. O aparato mede as alterações que ocorrem num feixe de luz infravermelho, utilizando uma propriedade de reflexão interna total, resultando uma onda evanescente. Um feixe infravermelho é dirigido em um certo ângulo para o cristal opticamente denso com elevado índice de refração. Esta reflectância interna cria uma onda evanescente que se estende para além da superfície do cristal penetrando a amostra depositada sobre o mesmo cristal. Pode ser mais fácil pensar nessa onda evanescente como uma bolha de infravermelho que fica na superfície do cristal. Esta onda evanescente sobressai apenas alguns micrometros (0,5 - 5  $\mu\text{m}$ ) para além da superfície deste cristal e para a amostra. Consequentemente, deve haver um bom contato entre a amostra e a superfície cristalina. Em regiões do espectro infravermelho onde a amostra absorve energia, a onda evanescente será atenuada ou alterada. A energia atenuada de cada onda evanescente é passada de volta para o feixe de infravermelho, que então sai da extremidade oposta do cristal e é direcionada para o detector no espectrômetro. O sistema então gera um espectro infravermelho. Para a realização das medidas das alíquotas da reação, depositou-se uma pequena porção de amostra na célula ATR (volume de 10  $\mu\text{L}$ ) através de uma micropipeta, em que a radiação refletida foi direcionada para um detector refrigerado com Nitrogênio líquido. Vale ressaltar, que todas as medidas foram feitas adicionando gota a gota, em que a cada gota adicionada fazia-se a leitura espectral, até um volume final de 30  $\mu\text{L}$  (três gotas) a fim de se ter uma melhor exatidão nos resultados espectrais. Para tal, utilizou-se uma resolução de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ , com uma velocidade no espelho de 0,6329  $\text{cm/s}$ , efetuando 16 varreduras (scans).<sup>45, 54</sup>



**Figura 10 - Esquema do funcionamento do aparato experimental FTIR utilizado nas medidas (Fonte: FIGUEIREDO, 2009).<sup>45</sup>**

### 3.3. Espectroscopia de Lente Térmica (ELT)

A espectroscopia de lente térmica (ELT) foi o primeiro método fototérmico a ser aplicado na análise química sensível de substâncias orgânicas. O efeito de lente térmica (LT) foi descoberto, acidentalmente, em 1964 quando Gordon e alguns pesquisadores, entre eles os brasileiros R. C. C. Leite e S. P. S. Porto, estavam estudando o comportamento de substâncias orgânicas e de vidros inseridos dentro de uma cavidade de um laser de He-Ne. Eles observaram um efeito de divergência não linear no feixe ao introduzir amostras de corante dentro da cavidade de um laser de HeNe. Tal efeito manifestava-se como um transiente da intensidade do laser e após um tempo, da ordem de segundos, o diâmetro de feixe era maior. Eles associaram este efeito a uma lente e a partir disto ficou conhecido como efeito de “Lente Térmica”.<sup>44, 55,</sup>

A ELT é uma técnica altamente sensível, capaz de detectar pequenas absorções em amostras líquidas, na ordem de  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ , fornecendo informações sobre as propriedades termo-ópticas de sólidos, líquidos e gases. Dentre essas propriedades, a mais relevante de ser destacada é a difusividade térmica ( $D$ ), que está diretamente associada

com a estrutura e composição do material analisado, além de ter relação direta com a viscosidade, parâmetro importante no estudo em biodiesel, óleo e diesel de petróleo, fazendo parte da especificação dos parâmetros físico-químicos impostos pela ANP.

O princípio básico da ELT consiste na observação do calor gerado na amostra quando esta é submetida a um aquecimento provocado por um laser de perfil de intensidade gaussiano. Porém, recentemente, B.C. Li e colaboradores apresentaram uma configuração experimental para a ELT pulsada utilizando-se um laser de excitação com perfil de intensidade tipo degrau (do inglês “top-hat”).<sup>56, 57</sup> No princípio básico da ELT, ao se analisar a resposta temporal do efeito gerado pelo aquecimento local é possível determinar as propriedades termo-ópticas dos materiais a serem analisados.<sup>44</sup> O efeito de LT é gerado quando uma radiação laser, com perfil de distribuição de intensidade do tipo Gaussiano com modo transversal eletromagnético fundamental ( $TEM_{00}$ ), incide em um material e a fração de energia absorvida produz uma variação de temperatura de forma radial  $\Delta T(r)$ . Essa variação de temperatura é maior no centro do feixe ( $r = 0$ ) do que na borda ( $r > 0$ ), seguindo o perfil de distribuição de intensidade do laser. Como resultado desse processo, o índice de refração da amostra também sofre uma variação radial que é proporcional a  $n(r) = n_o + (dn/dT) \Delta T(r)$ . A frente de onda plana do laser ao cruzar a região aquecida sofre uma variação de fase dependente do raio, provocando no feixe de laser uma divergência ou convergência, dependendo do material estudado, semelhante ao efeito provocado por uma lente esférica. Esta mudança de fase depende do coeficiente de absorção óptica ( $A$ ), do coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ) e do coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ).<sup>58</sup>

A modelagem teórica para a configuração descasada, usada neste trabalho, foi proposta em 1992 por Shen e colaboradores. Este tratamento foi realizado considerando-

se o laser de excitação com perfil de intensidade Gaussiano. Neste modelo, a intensidade do laser de prova no centro do detector, em um campo distante, é expressa por:<sup>59</sup>

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[ \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (2)$$

com  $I(t)$  sendo o sinal transiente,  $I(0)$  o sinal transiente quando  $t$  for zero, a constante de tempo característica de formação da LT ( $t_c$ ), sendo  $t_c = w_{oe}^2 / 4D$ , onde  $w_{oe}$  é o raio mínimo do feixe de excitação (no plano focal),  $D$  a difusividade térmica e os parâmetros  $m$  e  $V$  são variáveis dependentes da montagem da técnica, dados por:

$$m = \left( \frac{w_{1p}}{w_{oe}} \right)^2 \quad \text{e} \quad V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} + \frac{Z_{cp}}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_{cp}} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Como na configuração da ELT de feixe duplo o detector é colocado no campo distante

( $Z_2 \gg Z_{cp}$ ) a Eq. (3), nesse caso, assume a forma  $V = \frac{Z_1}{Z_{cp}}$ , com  $w_{1p}$  sendo o raio do feixe

de prova na posição da amostra,  $Z_1$  a distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova (modo descasado), e  $Z_{cp}$  o comprimento confocal do feixe de prova, que pode ser escrito como:  $Z_{cp} = \pi w_{op}^2 / \lambda_p$ , com  $\lambda_p$  sendo o comprimento de onda do laser de prova e  $w_{op}$  o raio do feixe de prova no plano focal.<sup>44, 45</sup>

É sabido que quanto maior for o valor de  $m$ , maior serão a amplitude do sinal e o tempo necessário para a LT atingir o estado estacionário. No entanto, ao aumentar o valor de  $m$ , variando apenas o diâmetro do feixe de prova, o tempo característico ( $t_c$ ) da LT não se altera, uma vez que ele depende apenas do diâmetro do feixe de excitação e da difusividade térmica da amostra ( $t_c = w_{oe}^2 / 4D$ ).

O parâmetro  $\theta$  corresponde à amplitude do efeito, relacionado com a diferença de fase induzida na frente de onda plana do laser, após este passar pela região aquecida da amostra. Assim, quanto maior for a absorção da radiação, maior será o calor gerado na amostra e conseqüentemente maior  $\theta$ . Isto fica claro analisando a dependência de  $\theta$ .<sup>45, 47</sup>

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{K\lambda} \varphi \frac{dn}{dT} \quad (4)$$

com  $P_{abs} = P_oAL$  sendo a potência absorvida do feixe de excitação 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,  $\lambda_p$  é comprimento de onda do laser de prova,  $dn/dT$  é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura e  $\varphi$  é a fração de energia absorvida e convertida em calor pela amostra.<sup>45, 59</sup>

Antes de ser adotado o estudo das amostras resolvidos no tempo, se fez necessário explorar os componentes individualmente, afim de se observar como elas absorviam na região do infravermelho próximo-próximo (IVPP). Este procedimento foi realizado no estado estacionário, condição em que se considera  $t = \infty$  na Eq. (2). Experimentalmente, a medida no estado estacionário é obtida aproximadamente um segundo após a formação da lente térmica.

Nas medidas no estado estacionário, a Eq. (2) pode ser reduzida a:

$$I(\infty) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \arctan \left[ \frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (5)$$

Nesta condição as medidas puderam ser realizadas com maior rapidez, uma vez que não foi necessária a obtenção do transiente da LT. Neste procedimento, apenas o valor inicial do sinal (anterior à formação da LT) e o valor final (quando a mesma já atingiu o seu estado estacionário) são registrados.<sup>60, 61</sup>

O arranjo experimental da ELT com feixe duplo no modo descasado pode ser visualizado na Figura 11. Nesta configuração, a amostra foi inserida em uma cubeta de vidro, de espessura igual a 1 mm, que foi então posicionada no foco do feixe de excitação, local de mínima cintura do feixe de um laser de titânio-safira, que pôde ser sintonizado para operar entre 860 e 980 nm (laser de excitação). O efeito de LT foi provado por um laser de HeNe em 632,8 nm com potência máxima de 15 mW (laser de prova). A intensidade  $I(t)$  do laser de prova no campo distante foi monitorada como uma função do tempo. Apenas o glicerol precisou ser medido usado uma cubeta com espessura de 0,5 mm, tendo em vista a alta absorção do mesmo e conseqüentemente alto efeito de LT.

Conforme a Figura 11,  $L_1$  e  $L_2$  são as lentes convergentes utilizadas para focar os lasers de prova e excitação, respectivamente.  $PD_1$  e  $PD_2$  são os detectores e  $E_1$  a  $E_6$  os espelhos, sendo  $E_5$  e  $E_6$  espelhos ajustáveis usados para aumentar o caminho óptico percorrido pelo feixe de prova após passagem pela amostra até atingir o detector  $PD_2$ . Para controlar o tempo de incidência da radiação do laser de excitação utilizou-se um obturador mecânico (“shutter”). O feixe de excitação que possui uma potência maior que o feixe de prova, quando liberado pelo obturador, é focalizado pela lente  $L_2$  e incide na amostra. O seu sinal é detectado por  $PD_1$  servindo de referência para o osciloscópio. O feixe de prova, de baixa potência, incide continuamente na amostra e após a incidência do feixe de excitação gera o efeito de LT. A radiação proveniente do feixe de prova passa por um colimador (pinhole), cuja abertura é bem menor que o raio do feixe, proporcionando que somente a parte central do feixe seja detectada. Por fim, o sinal detectado por  $PD_2$  é transferido para um osciloscópio digital conectado a um microcomputador onde os dados são armazenados para serem analisados.



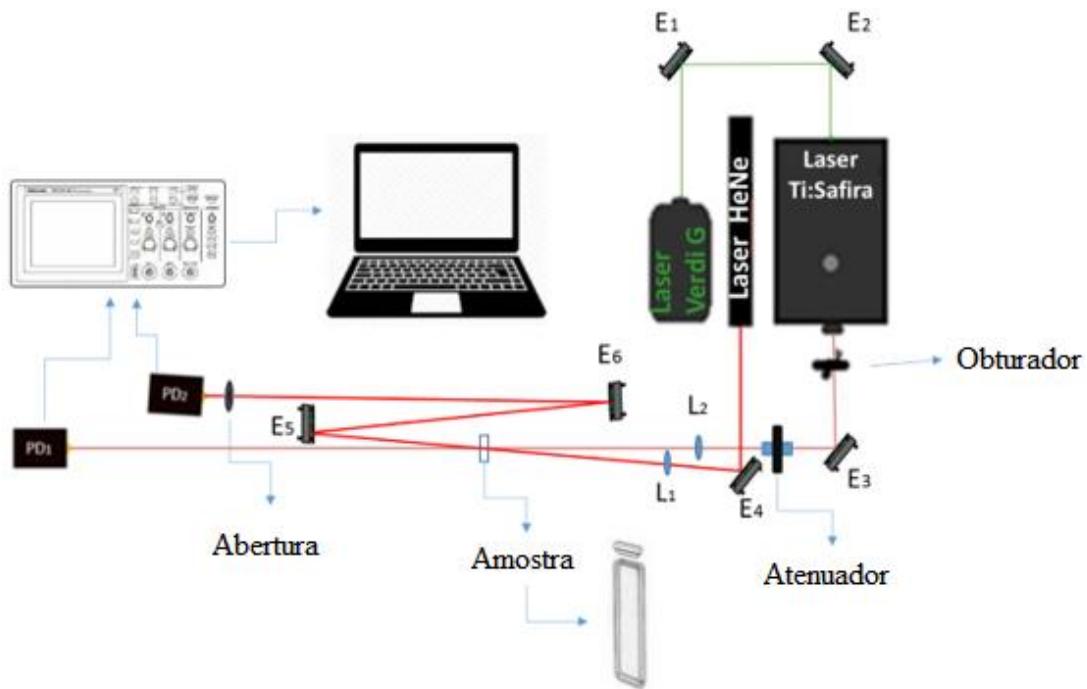
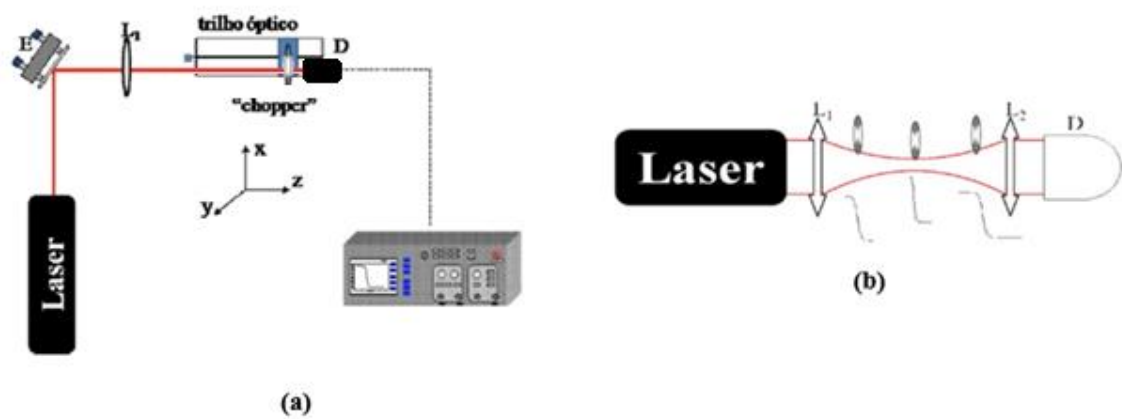


Figura 11 - Esquema do arranjo experimental da ELT na configuração de feixe duplo no modo descasado utilizado nas medidas das amostras.

### 3.4. Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

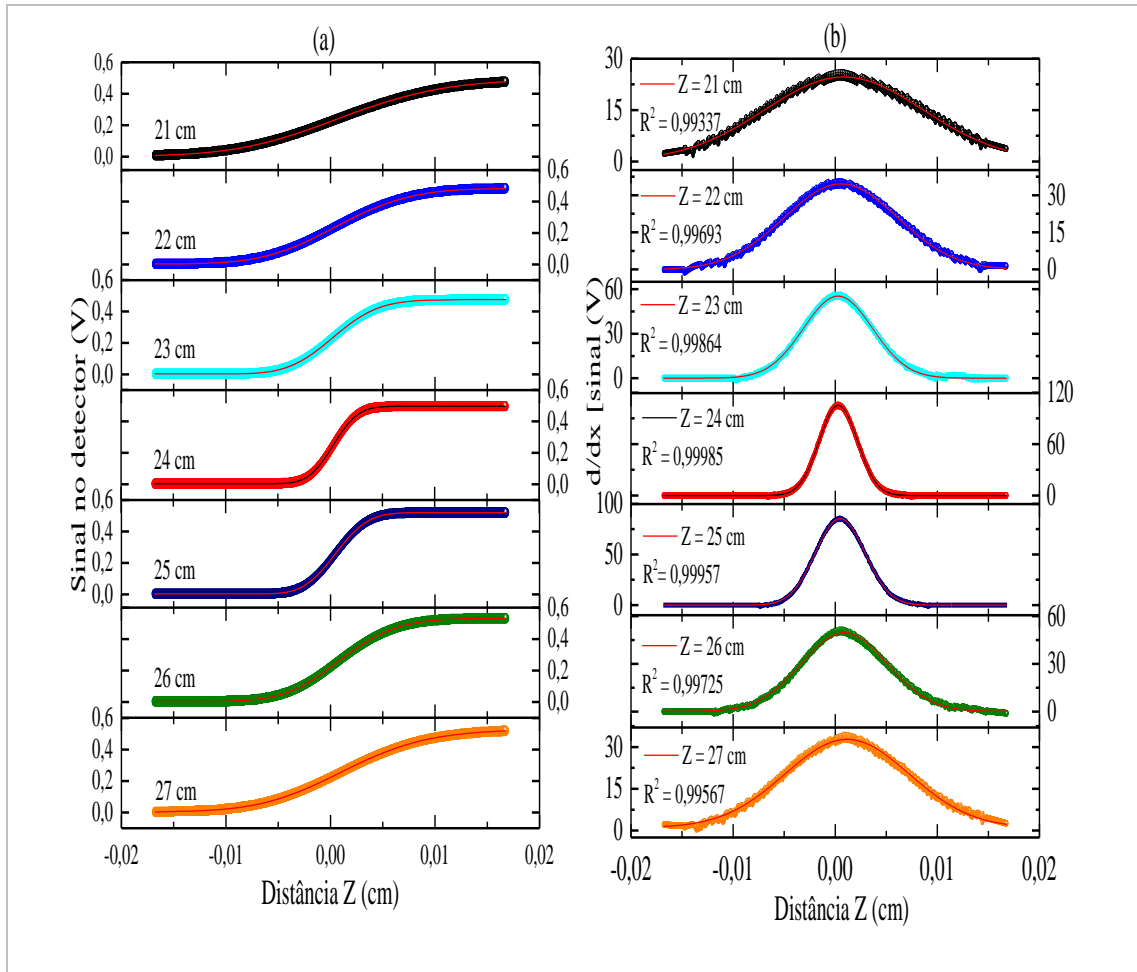
Na montagem do experimento da ELT é necessário conhecer alguns parâmetros da configuração experimental da técnica. Logo, além do perfil de intensidade dos lasers no modo  $TEM_{00}$  que eles devem apresentar, a posição da cintura do feixe e o seu raio, distância focal e confocal são valores requeridos para a determinação, por exemplo, dos parâmetros geométricos  $m$  e  $V$  presentes no modelo teórico descrito anteriormente. A Figura 12 mostra o esquema experimental para medidas do perfil de feixes laser gaussianos. Ao atravessar uma lente convergente de distância focal de 25 cm, o laser sofre a interferência de um modulador mecânico (“chopper”), posicionado sobre um trilho que varre o feixe ao longo de sua distância focal, monitorando a formação da cintura do laser em diferentes posições ao longo do eixo  $z$ . Um fotodetector é acoplado na frente do “chopper” e, deste modo, corta o feixe na sua seção transversal, e curvas sigmóides são

geradas em função do tempo. Com isso se torna possível determinar a cintura do laser  $w_0$ , a distância focal  $Z_0$  e a distância confocal  $Z_c$ .



**Figura 12 - (a) Representação do aparato experimental utilizado para obter o perfil do feixe do laser Gaussiano; (b) Representação das sigmóides obtidas ao longo da distância focal, quando o chopper corta o laser.**

A Figura 13a, representa as sigmóides obtidas, já em termos da posição, para alguns pontos em  $Z$ , enquanto a Figura 13b mostra os perfis gaussianos obtidos aplicando-se a 1ª derivada às respectivas sigmóides do laser de excitação Verdi G, que opera no comprimento de onda de 532 nm. Nota-se na Figura 13b de cima para baixo, que as larguras das Gaussianas diminuem até  $Z = 24$  cm e depois começam a aumentar novamente. O valor mínimo do raio em 24 cm é o ponto de cintura mínima do feixe do laser. O procedimento de medida da cintura do laser é o mesmo para ambos os lasers usados.

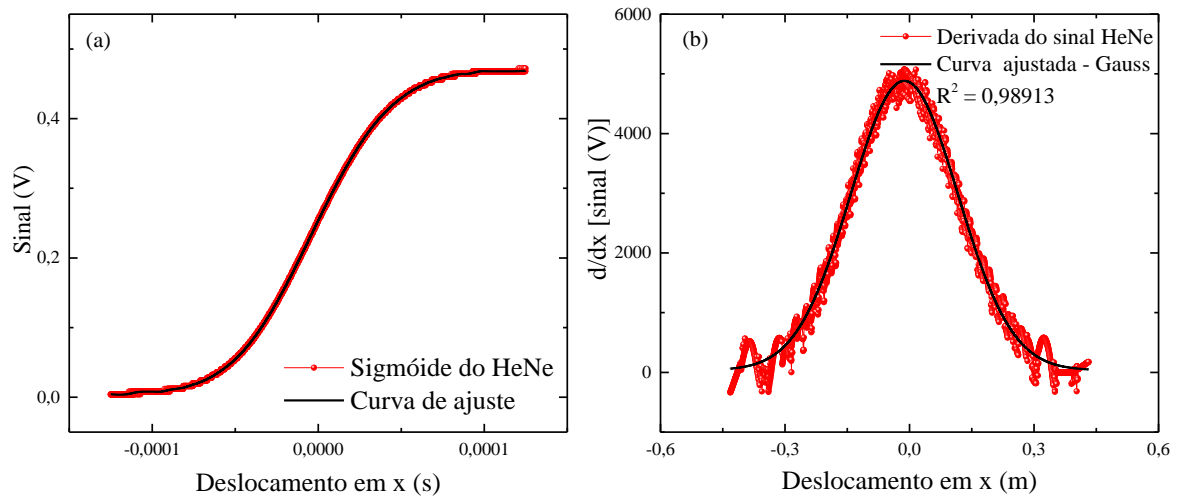


**Figura 13 - Em (a) dados obtidos para o laser de excitação Verdi-G ( $\lambda=532\text{nm}$ ) normalizados, e (b) seus respectivos perfis gaussianos.**

Como citado anteriormente, o mesmo procedimento utilizado para se obter a posição geométrica da cintura do feixe do laser de excitação também foi utilizado para se determinar a posição da cintura do feixe do laser de prova. Assim, a Figura 14 (a) apresenta uma curva sigmóide formada na posição igual à distância focal da lente atravessada pelo feixe do laser de HeNe, em  $Z = 25\text{cm}$ . Após obter as sigmóides, foram tomadas suas derivadas, e ajustadas pela Eq. (6) (modelo Gauss) através do software OriginPro 2016. Assim obtém-se os raios ( $w$ ) para cada ponto.

$$y = y_0 + \left( \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) e^{-2\left(\frac{x-xc}{w}\right)^2}, \quad (6)$$

para cada posição em  $Z$ . A Figura 14 (b) representa a derivada e o ajuste para a posição  $Z = 25\text{cm}$ .



**Figura 14 - (a) Sigmóide formada pela passagem do feixe de laser HeNe pelo "Chopper", (b) perfil de intensidade do laser após derivação do conjunto de sigmóides e (c) curva dos valores dos raios ( $w$ ) ao longo da distância ( $Z$ ) da cintura do laser de HeNe.**

Para um feixe gaussiano se define o parâmetro confocal (ou parâmetro de Rayleigh) do feixe como:

$$Z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (1)$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser. Esse parâmetro corresponde à região em torno da cintura do feixe. O valor do diâmetro nos extremos da distância confocal é  $2\sqrt{2}w_0$ , sendo  $w_0$  o raio da cintura do feixe. A relação entre o raio do feixe,  $w(z)$ , e a posição  $z$  é determinada pela teoria de feixes gaussianos, como:<sup>42, 62</sup>

$$w^2(z) = w_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{Z_c} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

A intensidade de um feixe laser gaussiano  $TEM_{00}$  ao longo do eixo  $z$  pode ser expressa pela seguinte equação:<sup>19,20</sup>

$$I(r) = \frac{2P}{\pi w_0^2} e^{-\left(\frac{2r^2}{w(z)^2}\right)}, \quad (8)$$

em que  $r$  é a coordenada radial,  $P$  é a potência do feixe laser no detector e  $w_0$  é o raio na cintura ( $Z=Z_0$ ). Substituindo  $Z$  por  $(Z-Z_0)$  na Eq. (6) se obtém:

$$w(Z - Z_0)^2 = w_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{Z-Z_0}{z_c} \right)^2 \right], \quad (9)$$

em que  $Z_0$  é a posição da cintura mínima da amostra.

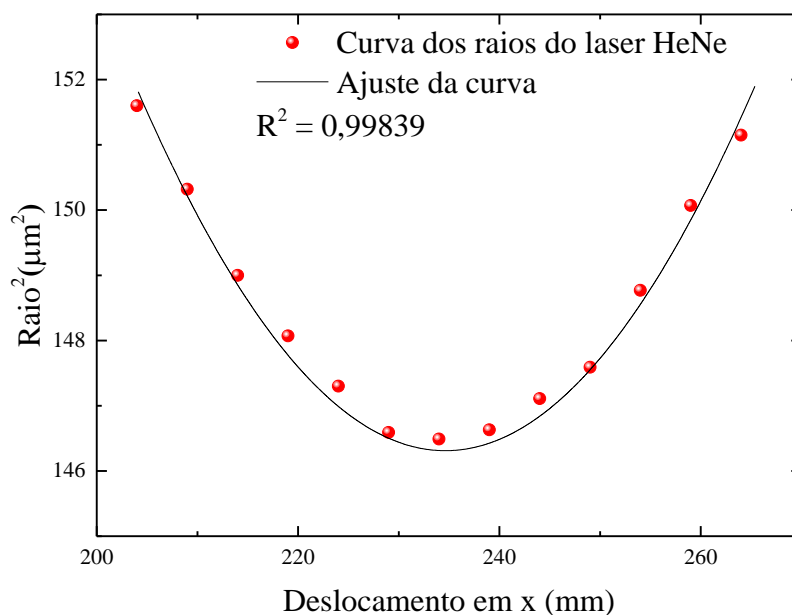
A partir desta equação pode-se determinar  $w_0$  e conseqüentemente os valores de  $w = w_{1P}$  (raio do feixe de prova na amostra) através da relação:

$$w_{1P} = w_{0P} \left[ 1 + \left( \frac{Z_{1P}}{z_{cP}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

em que  $Z_{1P}$  é a distância das cinturas mínimas dos lasers de prova e de excitação.

É importante lembrar que o mesmo procedimento é realizado com o laser de excitação a fim de encontrar os valores de  $m$  e  $V$ , através da Eq. (2).

Para se ter uma ideia do dado obtido com esse procedimento, na Figura 15 são apresentados os raios ( $w$ ) obtidos para cada posição em  $Z$  do laser de prova. A partir desta configuração, foi relacionado os parâmetros  $w_{0P}$  e  $w_P$  do perfil do feixe do laser de HeNe com os parâmetros encontrados para o laser de excitação. Por meio desses parâmetros, foram determinados os parâmetros geométricos  $m$  e  $V$ , sendo que o parâmetro  $m$ , Eq. (3), depende do raio do feixe de excitação sobre a amostra,  $w_e$ , já que corresponde à razão entre as áreas efetivas dos feixes de prova e de excitação. Dessa maneira, a utilização do parâmetro  $m$  requer uma correção quando ocorrem as mudanças nos valores do  $\lambda_e$ .



**Figura 15 - Valores dos raios ( $w$ ) ao longo da distância  $Z$  da cintura do laser de prova HeNe.**

A Tabela 3 mostra os parâmetros para a configuração do ELT utilizada neste trabalho.

**Tabela 3 - Parâmetros do sistema geométrico do Sistema Lente Térmica.**

$\lambda_{\text{HeNe}}$ (laser de prova)	632,8 nm
$\lambda_{\text{titânio:Safira}}$ (laser de excitação)	970 nm
Raio do feixe de prova na cintura ( $w_{0p}$ )	$149,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$
$Z$	$38,65 \pm 0,05 \text{ cm}$
$Z_{0P}$	$23,46 \pm 0,06 \text{ cm}$
$Z_{1P}$	$13,19 \pm 0,05 \text{ cm}$
$Z_{cP}$	$11,26 \pm 0,05 \text{ cm}$
Raio do feixe de excitação na amostra ( $w_{1e} = w_{0e}$ )	$101,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$
Raio do feixe de prova na amostra ( $w_{1p}$ )	$25,9 \pm 0,7 \mu\text{m}$
$V$	$1,2 \pm 0,1$
$m$	$4,62 \pm 0,01$

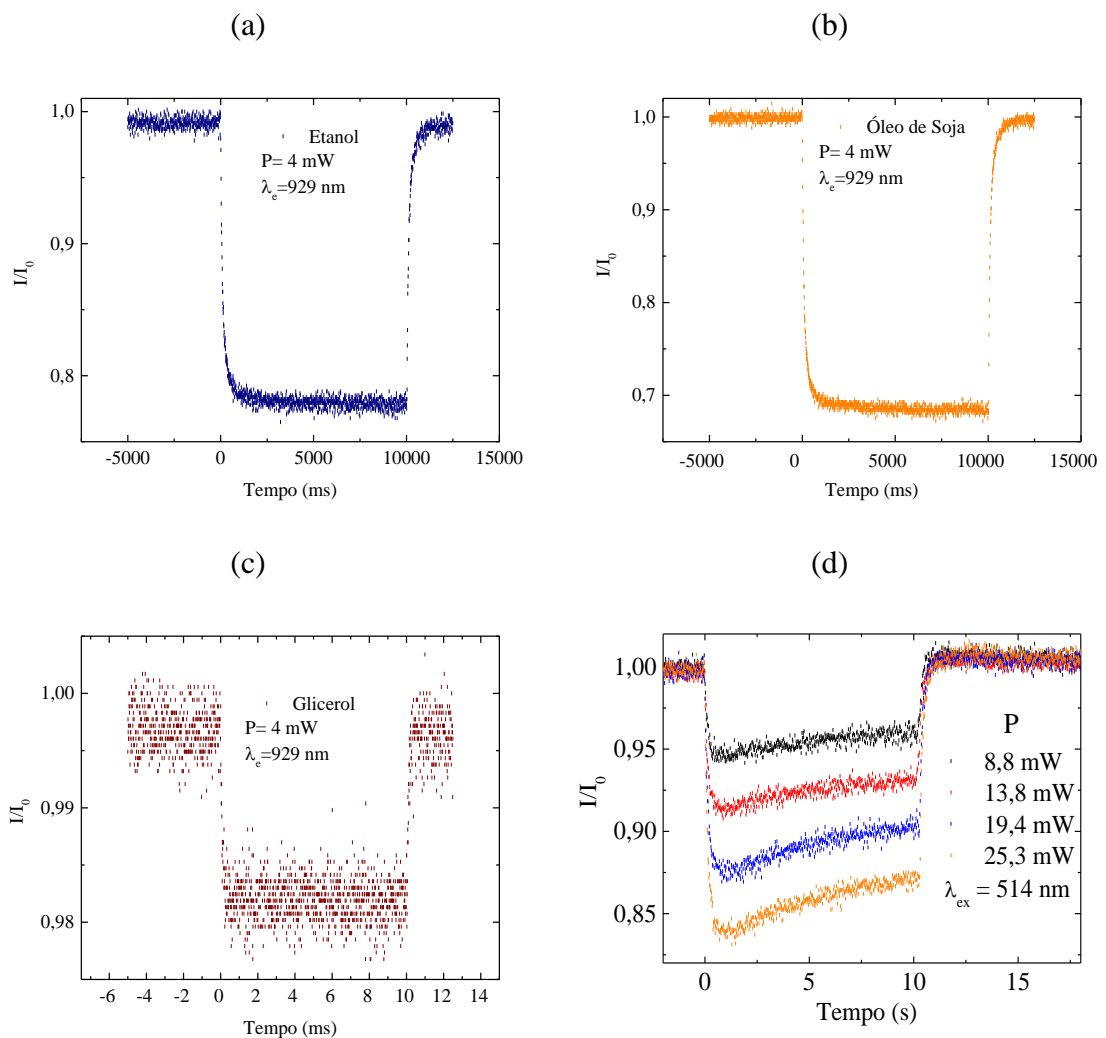
## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante este trabalho, com a finalidade de validar a utilização da ELT para monitorar a produção de biodiesel e mostrar que o método é confiável, podendo oferecer consistência e reprodutibilidade se aplicado na indústria. Assim, juntamente com amostras das alíquotas em função do tempo, foram também selecionadas amostras de cada componente presente no processo de transesterificação do óleo para inicialmente serem analisadas com a ELT. Esta análise preliminar serviu para avaliar o comportamento do sinal de LT destes componentes quando excitados em diferentes comprimentos de onda na faixa do IVPP. Fez-se também estudo em tempo longo de bombeio para verificar se havia efeitos de difusão de massa ou Soret sobrepostos ao efeito de LT.

Para todo comprimento de onda analisado por meio da ELT, foi elencado uma potência, de cada conjunto de transientes, para obter a sua medida em tempo longo (10 segundos para este estudo) e verificar as características do efeito de LT. A Figura 16 apresenta os transientes de LT em tempo longo para o etanol (a), óleo de soja (b) e glicerol (c) obtidos excitando as amostras em 929 nm, os quais demonstram comportamento de queda de intensidade do sinal típico do efeito de LT. Os transientes mostrados em (d) para o óleo de soja refinado comercial foram obtidos excitando a amostra em 514 nm, os quais exemplificam como seria o sinal caso a amostra apresentasse outros efeitos não térmicos,<sup>63</sup> como os efeitos conhecidos na literatura como Soret e difusão de massa. O efeito Soret

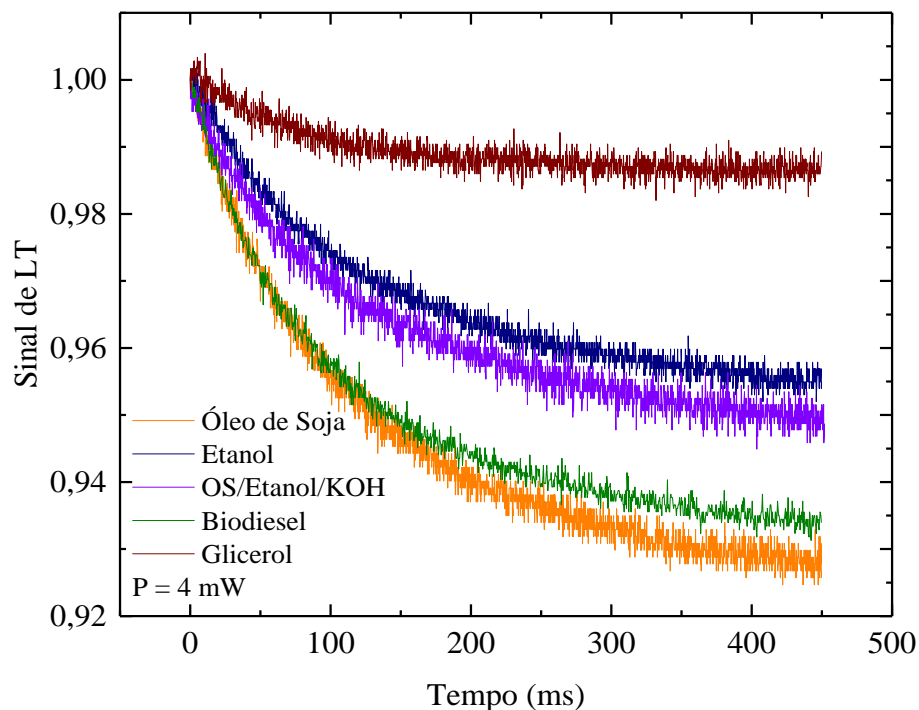
surge quando uma mistura de dois ou mais tipos de partículas se movimentam formando um gradiente de concentração induzido por uma variação de temperatura. Além disso, um processo de difusão de massa (provocado ou não por uma reação fotoquímica) pode ser induzida no volume iluminado e, como resultado, o número de espécies absorvedoras no líquido diminui nesta região, o que requer uma complementação no modelo de Shen para contemplar estes efeitos.<sup>64</sup> Pelo visto nas curvas com excitação no IVPP não há necessidade de qualquer mudança no modelo teórico para interpretar os dados e, portanto, o modelo de Shen pode ser perfeitamente empregado.



**Figura 16 - Transientes do sinal de LT dos componentes da reação de transesterificação (a) etanol, (b) óleo de soja, (c) glicerol. Em (d) se tem as curvas para o óleo de soja refinado comercial, em um longo intervalo de tempo (10 s), obtidas por Ventura *et al.***



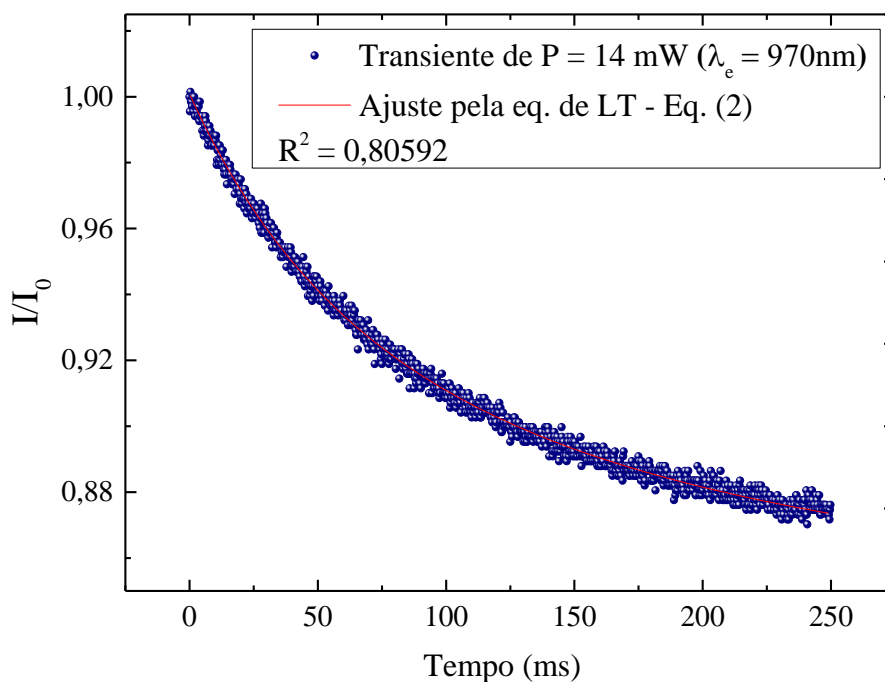
Após ser verificado que não há efeitos não térmicos nas amostras, foram geradas e analisadas as curvas características de LT no tempo curto para o óleo de soja, etanol, na mistura óleo de soja com etanol e KOH, além do biodiesel e do glicerol. Os resultados obtidos para uma potência de excitação de 4 mW e comprimento de onda de excitação em 929 nm são mostrados na Figura 17. O sinal do laser de prova é decrescente durante o transiente, revelando a formação de uma LT divergente, o que é esperado para uma amostra líquida. Em amostras líquidas, como as analisadas neste trabalho, a lente térmica divergente é o resultado da combinação de amostras com um coeficiente térmico de expansão volumétrica,  $\beta$ , maior do que o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica,  $\alpha$ , ou seja, a relação  $\alpha - \beta < 0$ , conforme citado na seção 3.3. do Capítulo 3.



**Figura 17 - Transientes dos componentes da reação excitados no comprimento de onda de 929 nm.**

Na Figura 17 é notável que as amplitudes dos sinais das amostras, que são proporcionais a  $\theta$  diferem entre si, indicando qualitativamente que os sinais obtidos podem ser úteis para o que se pretende neste trabalho.

Na Figura 18 tem-se o transiente característico da LT para o etanol, obtido com uma potência de excitação de 14 mW em 970 nm, na qual foi feito um ajuste com a Eq. (2). A partir do ajuste obtém-se os parâmetros  $t_c$  e  $\theta$ , que por sua vez, nos fornecem informações sobre a difusividade térmica e a absorção da amostra, respectivamente. O resultado, entretanto, depende criticamente da medida das cinturas dos feixes de excitação e prova, e suas respectivas posições. Os valores de  $\theta$  e  $t_c$  obtidos foram respectivamente:  $(0,229 \pm 0,007)$  rad e  $(23 \pm 2)$  ms. A partir do valor de  $t_c$ , a difusividade térmica desta amostra foi então obtida através da equação  $D = w_e^2/4t_c$ , em que o raio da cintura do laser de excitação utilizado foi  $(0,00904 \pm 0,00001)$  cm. Assim, o valor encontrado foi  $D = (0,87 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Repetindo-se o mesmo procedimento para todas as amostras dos componentes estudadas obteve-se os demais valores de  $D$  e encontrou-se o valor médio deste parâmetro para cada componente envolvido no processo de transesterificação. Embora os valores das difusividades térmicas independem do comprimento de onda de excitação, importante mencionar que uma provável fonte de erro na sua determinação está na imprecisão na medida do diâmetro do laser de excitação em cada comprimento de onda usado. Os resultados de  $D$  são mostrados na Tabela 4. Os valores obtidos apresentam bom acordo com os resultados da literatura, com uma margem de erro experimental chegando a 4%.



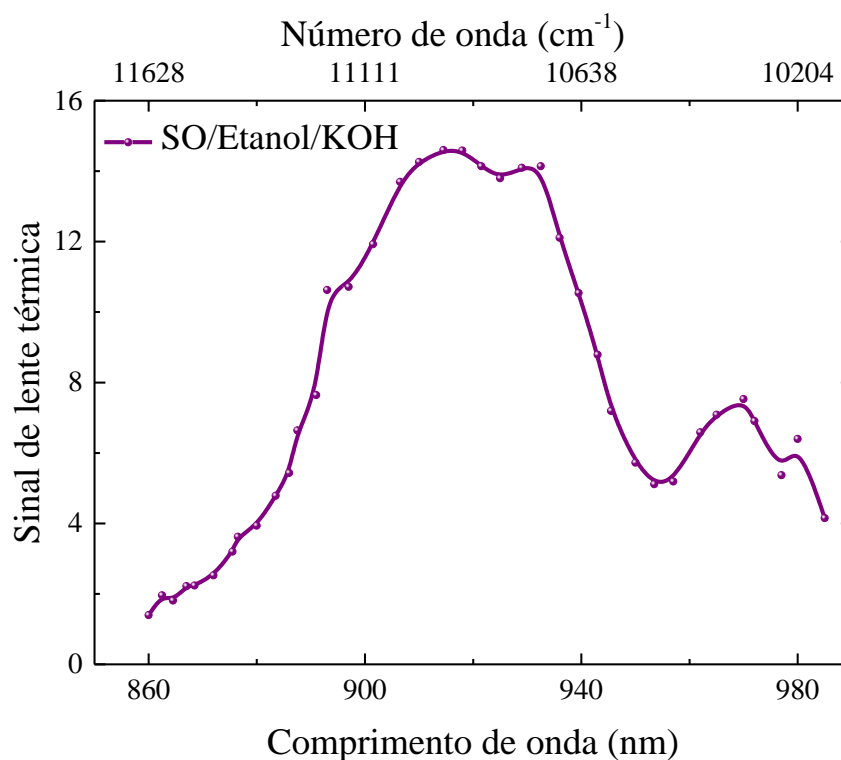
**Figura 18 - Sinal característico da LT para a amostra do componente etanol.**

**Tabela 4 - Valores da difusividade térmica dos componentes envolvidos no processo de reação de transesterificação do óleo de soja por via etílica.**

Componentes	Difusividade (D)		
	$10^{-3} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$		
	Experimental	Literatura	Referência
Óleo de Soja	$0,97 \pm 0,05$	$1,05 \pm 0,06$	27
Etanol	$0,89 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,04$	65
OS/Etanol/KOH	$0,86 \pm 0,04$	----	----
Biodiesel Etílico	$1,14 \pm 0,06$	$1,21 \pm 0,08$	23

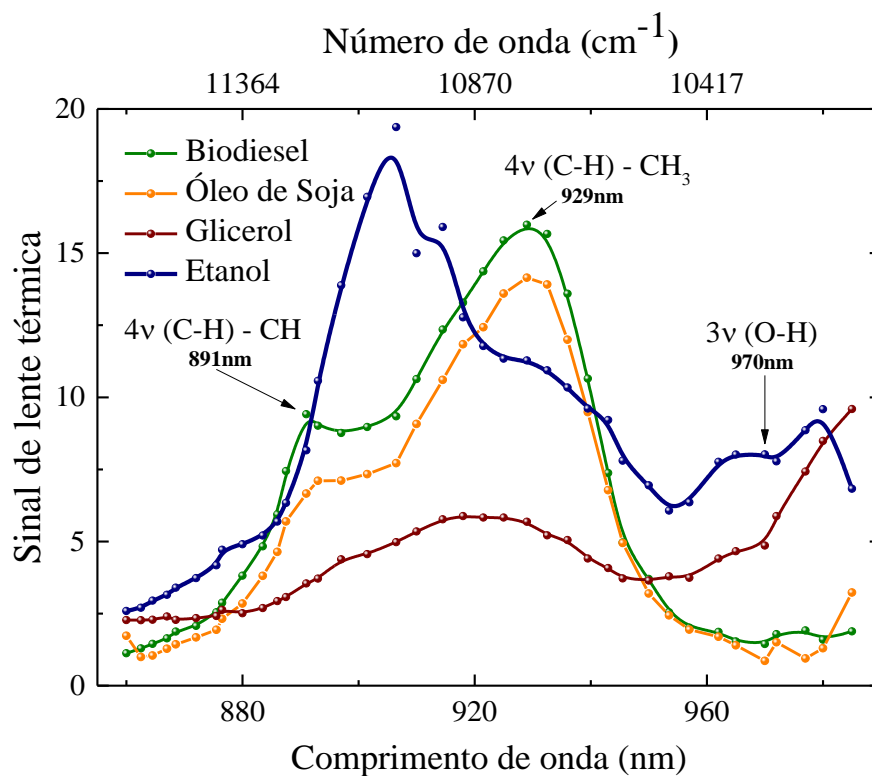
Destas análises preliminares se conclui que é possível ampliar a aplicação da ELT, com certa segurança, para entender o comportamento individual de cada componente quando excitados entre os comprimentos de onda de 860 e 985 nm, utilizando 632,8 nm como comprimento de onda para o feixe de prova. Para isto fez-se um estudo com a ELT no estado estacionário, utilizando-se a Eq. (5) para determinar os valores de  $\theta$ . Este procedimento teve como objetivo saber como as amostras absorviam na região do IVPP, onde são predominantes a ocorrência dos “overtones” e bandas de combinação. No modelo do oscilador anarmônico, os níveis de energia não são igualmente espaçados, mas é o que melhor representa essas ligações e grupos funcionais de moléculas longas, prevendo a ocorrência de transições com  $\Delta v > \pm 2$  (“overtones”) e a existência de bandas de combinação.<sup>67</sup>

A Figura 19 mostra o sinal de LT em função do comprimento de onda de excitação para amostra do componente óleo/etanol/KOH. Quando se observa o espectro do componente óleo/etanol/KOH, é preciso lembrar que a cadeia química do triglicerídeo e do biodiesel são constituídas de cadeias longas e assimétricas, sendo que os mesmos ácidos graxos que estão quimicamente ligados ao glicerídeo e estão presentes no componente são percebidos no biodiesel e encontram-se ligados ao radical alcoólico utilizado na reação, conforme foi visto na Figura 4, item 2.5, Capítulo 2. Assim, várias vibrações moleculares pertencentes ao óleo, ao biodiesel e ao álcool também são encontradas na amostra do componente óleo/etanol/KOH. Por esse motivo sua presença não se fez necessária na análise comparativa dos espectros de absorção dos componentes da reação através da LT no estado estacionário.



**Figura 19 - Estudos do componente óleo/etanol/KOH, utilizado no processo de transesterificação através de LT no estado estacionário.**

O resultado espectral de LT obtido para os componentes da reação estão ilustrados na Figura 20, na qual pode-se observar em destaque os picos de absorção dos componentes ao excitar as amostras em 891, 929 e 970 nm.<sup>66,67</sup> Em destaque na Figura 20 são indicados os picos de absorção referentes ao terceiro “overtone” de (C-H) associado ao CH [4v (C-H) - CH] quando as amostras foram excitadas em 891 nm<sup>68</sup>, ao terceiro “overtone” de (C-H) associado ao CH<sub>3</sub> [4v (C-H) - CH<sub>3</sub>] em 929 nm e ao segundo “overtone” de (OH), [3v (O-H)] em 970 nm. É possível perceber que para cada um dos picos evidenciados, há mudanças significativas na intensidade de absorção de cada componente em função desses comprimentos de onda analisados.



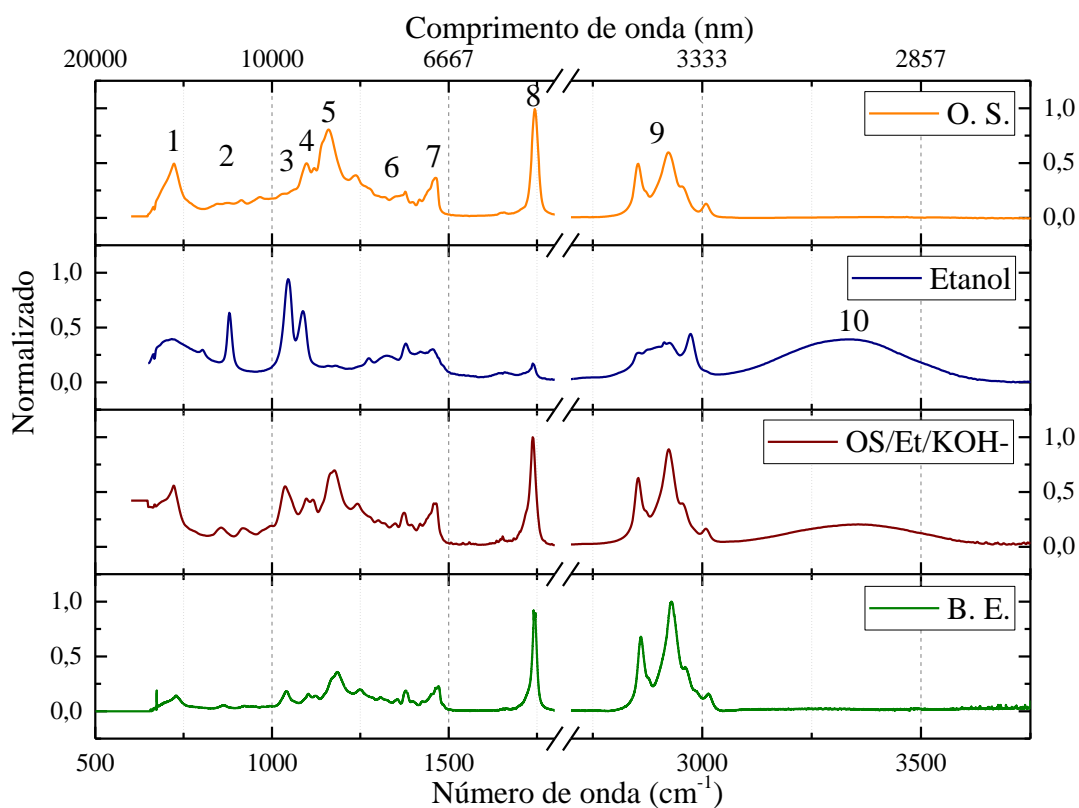
**Figura 20- Estudos dos quatro componentes mais expressivos utilizados no processo de Transesterificação através de LT no estado estacionário.**

Com excitação de 891 nm, ainda ilustrada na Figura 20, nota-se que há uma competição entre as intensidades de absorção do etanol, biodiesel e óleo. O que pode impossibilitar o uso dessa excitação para monitorar a reação, embora o glicerol absorva bem menos nessa excitação, quando comparado aos demais componentes. Ocorrência similar pode ser observada na excitação em 929 nm, porém, nessa excitação tem-se os picos máximos do óleo e do biodiesel e, em seguida, um aumento na intensidade do sinal do glicerol e uma diminuição para o etanol. No entanto, o pico do etanol ainda apresenta intensidade considerável, mesmo sendo de amplitude menor que a do biodiesel e óleo de soja neste mesmo comprimento. No entanto, ainda persiste a concorrência entre as intensidades de absorção do etanol e as do óleo de soja e biodiesel, o que também pode dificultar o monitoramento das alíquotas. Porém, o pico observado com excitação em 970 nm mostra que o glicerol e o etanol têm intensidades de absorção bem próximas,

entretanto, distintas e bem mais intensas que as intensidades do óleo de soja e do biodiesel: esses com absorções quase imperceptíveis nesse comprimento de onda, possibilitando uma análise bem mais acertiva quanto ao componente responsável pela absorção neste comprimento de onda.

Analisando o pico em 970 nm tem-se a ligação associada ao segundo overtone de (O-H) [ $3\nu$  (O-H)], como citado anteriormente, que está presente somente no álcool e no carboidrato glicerol. Dessa forma, afere-se que este grupo funcional provém do radical -OH do álcool (etanol) que está ligado a carbonos saturados e, também, presentes no glicerol. Portanto, pode se esperar um decréscimo na curva de absorção neste comprimento de onda, partindo do conhecimento de que parte desse álcool será consumido na reação de transesterificação do óleo de soja, indicando um parâmetro elegível para se monitorar a reação de transesterificação observando o comportamento de dados de alíquotas coletadas sucessivamente durante o processo de produção do biodiesel.

Para se certificar que as atribuições dos “overtones” no IVPP realmente estavam corretas, fez-se uma análise nas amostras dos componentes envolvidos na reação com a espectroscópica no infravermelho. A Figura 21 mostra os espectros de absorção no infravermelho médio obtidos para as amostras de óleo de soja (OS), etanol (E), mistura de óleo de soja/etanol/hidróxido de potássio, (OS/Et/KOH) e biodiesel etílico (BE). Na região compreendida no intervalo de frequência  $600-4000\text{ cm}^{-1}$  é perceptível as mudanças quanto ao número de onda e intensidade de absorção dos grupos funcionais presentes nas amostras dos componentes estudados. Observando a figura pode-se notar que o espectro do OS/Et/KOH é, praticamente, uma mescla do espectro do biodiesel etílico e do óleo de soja. Logo avaliar individualmente o óleo de soja, o etanol e o biodiesel etílico se mostrou suficiente.



**Figura 21 - Espectro no infravermelho das amostras de óleo de soja (OS), etanol (E), mistura de óleo de soja/etanol/hidróxido de potássio, (OS/Et/KOH) e biodiesel etílico (BE).**

Os principais picos e bandas de absorvância na região de impressão digital, enumerados na Figura 21, foram identificados com seus grupos funcionais e os modos vibracionais que são característicos da composição química básica dos triglicerídeos e biodieseis, como listados na Tabela 5. Para fazer essa classificação foi usada como base informações da literatura sobre espectroscopia de absorção no infravermelho.<sup>54, 69</sup>



**Tabela 5 - Região espectral do infravermelho médio das amostras de óleo de soja (OS), etanol (E) e biodiesel etílico (BE).**

Picos	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Modo Vibracional	Estrutura
1	724	CH	deformação angular	BE
2	845-965	C-O-C	estiramento	OS, BE
3	1035	O-C-C	estiramento	E, BE
4	1080-1130	C-O-C	estiramento assimétrico	OS, E, BE
5	1160-1245	C-C-O	estiramento assimétrico	OS, BE
6	1302	C-O	estiramento	BE
6	1320	C-O	estiramento	OS
7	1363-1461	CH <sub>3</sub>	dobra	E, OS, BE
8	1725-1750	C=O	estiramento simétrico	E, OS, BE
9	2800-3010	CH	estiramento	E, BE
10	3650	OH	estiramento	E

É possível perceber que, nas bandas de absorção que caracterizam a cadeia química do triglicerídeo e do biodiesel, ambos são constituídos de cadeias longas e assimétricas. Os mesmos ácidos graxos que estão quimicamente ligados ao glicerídeo, estão presentes no biodiesel e encontram-se ligados ao radical alcoólico utilizado na reação. Desse modo, muitas vibrações moleculares pertencentes ao óleo também são encontradas no biodiesel, simultaneamente àquelas devido ao radical do álcool utilizado. Os picos de absorção, mostrados na Figura 21 e na Tabela 5, foram analisados e relacionados com os seus picos correspondentes (“overtones”), quando existentes. Esta análise, dos picos de 1 a 10, é descrita a seguir.<sup>53, 69</sup>

O pico 1 demonstra uma deformação angular ("rocking") do CH. Já a banda de absorção 2 e a 4 (Tabela 5), ambas correspondem ao grupo funcional C-O-C que está presente tanto no triglicerídeo quanto no éster (biodiesel). Este grupo funcional no óleo é consequência do fragmento da molécula que tem a carbonila ligada ao CH da estrutura principal do triglicerídeo, enquanto no biodiesel, essa ligação corresponde ao fragmento da molécula que apresenta a carbonila ligada ao radical alcoólico usado na reação.

O pico 3 refere-se à ligação O-C-C, presente no etanol e no biodiesel etílico, sendo característico exclusivamente do etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) que caracteriza o éster etílico (biodiesel), indicando a rota de produção. Assim, nota-se que a região de impressão digital é de grande importância na análise do biodiesel, sendo capaz de indicar a rota de produção do biocombustível.<sup>69</sup>

A banda de absorção 5, que vai de  $1160$  a  $1245\text{ cm}^{-1}$ , representa as ligações C-C-O, em que esse grupo funcional desloca-se em frequência, do óleo não transesterificado para o biodiesel. Esse deslocamento em frequência ocorre devido à assimetria das cadeias químicas, provocando a diferença entre as frequências de vibrações das moléculas de cada uma das amostras, fazendo com que se tenha as mesmas ligações, porém em posições diferentes da cadeia. As ligações deste grupo funcional são provenientes dos ácidos graxos, presentes tanto no triglicerídeo quanto no biodiesel.

Da mesma forma, a ligação C-O referente ao pico 6 está presente em torno de  $1302\text{ cm}^{-1}$  no biodiesel etílico e em torno de  $1320\text{ cm}^{-1}$  para o óleo de soja e também para as amostras do biodiesel metílico e certificado. Essa região possui o mesmo grupo funcional, porém se distingue pelo deslocamento em frequência, que é consequência da assimetria das cadeias de ligação química.

A banda de absorção 7, característica da vibração do radical  $\text{-CH}_3$ , está presente tanto nos triglicerídeos, no etanol e no biodiesel, se distinguindo pelo deslocamento em frequência, que é uma consequência da assimetria da molécula. Além disso, é possível notar que a intensidade de absorção no óleo de soja é menor com relação à absorção deste grupo funcional no biodiesel. Isso ocorre devido às moléculas que compõem o biodiesel possuírem maior concentração deste radical ( $\text{-CH}_3$ ) se comparado ao óleo vegetal. Isto pode ser entendido ao analisar a estrutura molecular antes e após a transesterificação. É perceptível que a concentração de  $\text{-CH}_3$  aumenta após a transesterificação, decorrente

tanto dos ácidos graxos quanto do radical alcoólico, sendo maior para o biodiesel que para o óleo.

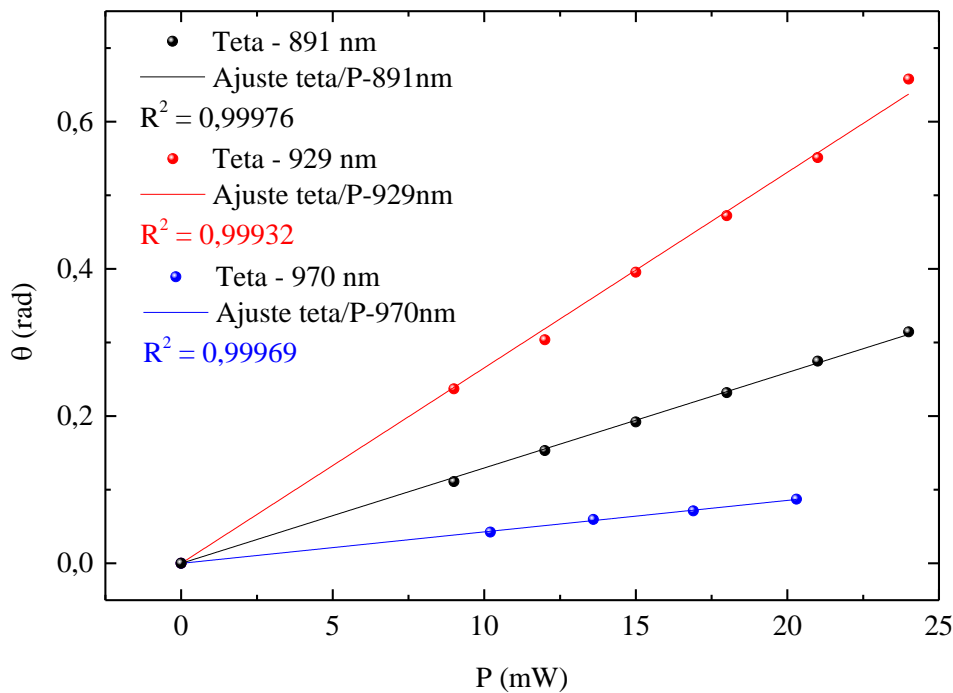
Já a banda de picos 8, que vai de 1725-1750  $\text{cm}^{-1}$ , representa as ligações C=O, em que esse grupo funcional tem absorção sujeita a efeitos de conjugação e efeito indutivo em aldeídos, como o álcool, e ésteres, como o biodiesel.

A banda de absorção 9, característica da vibração do radical -CH está presente tanto nos triglicerídeos, no etanol e no biodiesel. As absorções entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  são compatíveis com os estiramentos C-H referentes ao terceiro overtone de (C-H) associado ao CH [4v (C-H) - CH], em 891 nm (11223  $\text{cm}^{-1}$ ) e em 929 nm (10764  $\text{cm}^{-1}$ ), referente ao terceiro overtone de (C-H) associado ao CH<sub>3</sub> [4v (C-H) - CH<sub>3</sub>].

Na banda 10 observa-se o estiramento OH em 3340  $\text{cm}^{-1}$  como uma banda larga e intensa sendo associado, de fato, ao seu segundo “overtone” de OH, [3v (O-H)], situado em 970 nm (10309  $\text{cm}^{-1}$ ), como mencionado anteriormente.

Nesta etapa do trabalho analisou-se os dados experimentais, via técnica de LT resolvido no tempo, das 15 alíquotas coletadas durante o processo de transesterificação, utilizando-se como comprimentos de onda de excitação 891, 929 e 970 nm. A Figura 22 mostra os valores de  $\theta$  em função da potência da alíquota do processo de transesterificação no tempo de reação igual a 11 minutos (alíquota 11min) para os três comprimentos de onda escolhidos. As curvas de  $\theta/P$  configuram parâmetros que se relacionam com a absorção das amostras. Logo, como se observa, há uma diferença notável na inclinação da curva, indicando que há uma variação da absorção da amostra para cada comprimento de onda de excitação. Este parâmetro  $\theta$ , que também é obtido a partir do ajuste teórico com a Eq. (2), está diretamente relacionado com o  $dn/dT$  da amostra, Eq. (4), podendo ser determinado a partir da medida de LT no modo transiente ou no estado estacionário. Nas medidas a partir do estado estacionário a equação para  $I(t)$  utilizada fica

reduzida à Eq. 5. É importante observar o comportamento linear de  $\theta$  em função de  $P$ , o que garante um melhor coeficiente angular para o parâmetro  $\theta/P$ . Os valores das razões  $\theta/P(t)$  foram determinados para todas as alíquotas de maneira semelhante à descrita para a alíquota 11 minutos.<sup>44, 55, 58, 70</sup>

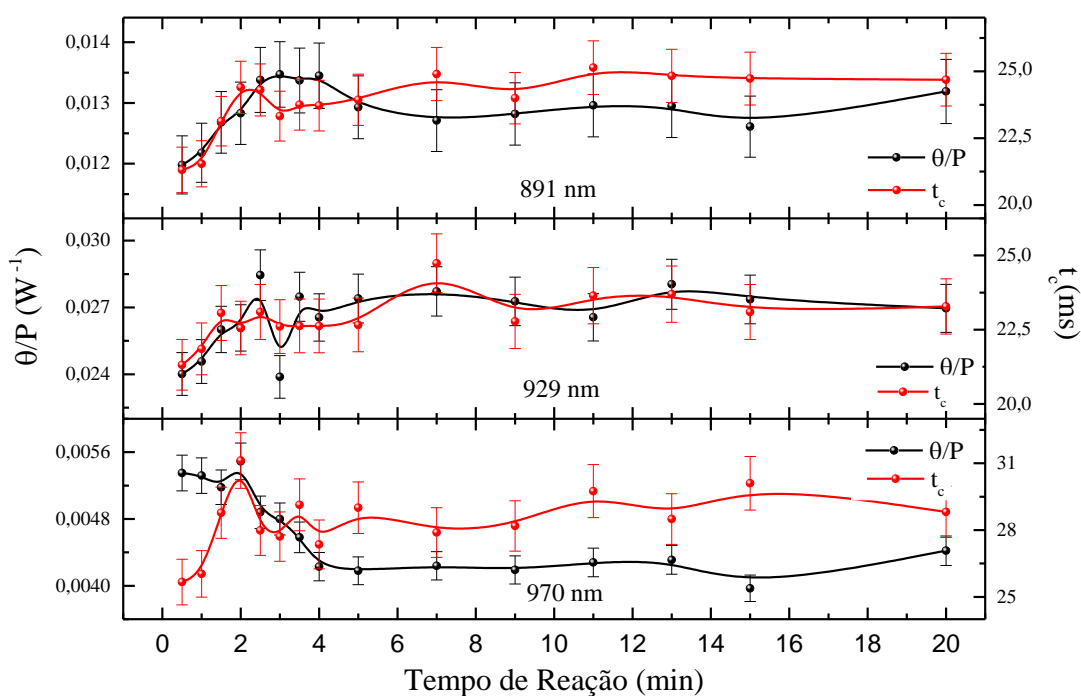


**Figura 22 - Valores de  $\theta$  obtidos para a amostra do processo de transesterificação no tempo de reação igual a 11 minutos (alíquota 11min), plotados em função da potência de excitação. A linha sólida representa a curva de ajuste.**

A Figura 23 ilustra a curva de comportamento de  $\theta/P(t)$ , bem como o comportamento de  $t_c(t)$ , o tempo característico de formação da LT, em função do tempo de reação, para os três comprimentos de onda de excitação. Os valores de  $t_c$  foram diferentes para cada excitação, por isso, foi feita a correção pelos raios dos feixes relativos ao comprimento de onda de excitação na amostra ( $w_{0e}$ ). Pode-se observar que a variação de  $t_c$  entre as alíquotas, isoladamente, são insuficientes para uma conclusão segura do

comportamento temporal da reação. Porém, os dados são importantes para fundamentar o conjunto de dados obtidos pelo método.

As curvas, ainda na Figura 23, mostram uma dependência dos comportamentos de  $t_c$  e  $\theta/P(t)$  para os comprimentos de excitação de 891 nm e 929 nm e não mostram variações relevantes que possam caracterizar matematicamente o comportamento da curva, o que era de se esperar, já que sua associação foi feita com a concentração de CH, presente em todos os componentes envolvidos na reação. Esta dependência, citada para as curvas de 891 e 929 nm, não se reproduz em 970 nm, onde as curvas são bem distintas. Neste comprimento de onda o comportamento da curva gerada pelos dados é associado à molécula de OH que sofre alteração em sua concentração em função do tempo de reação.



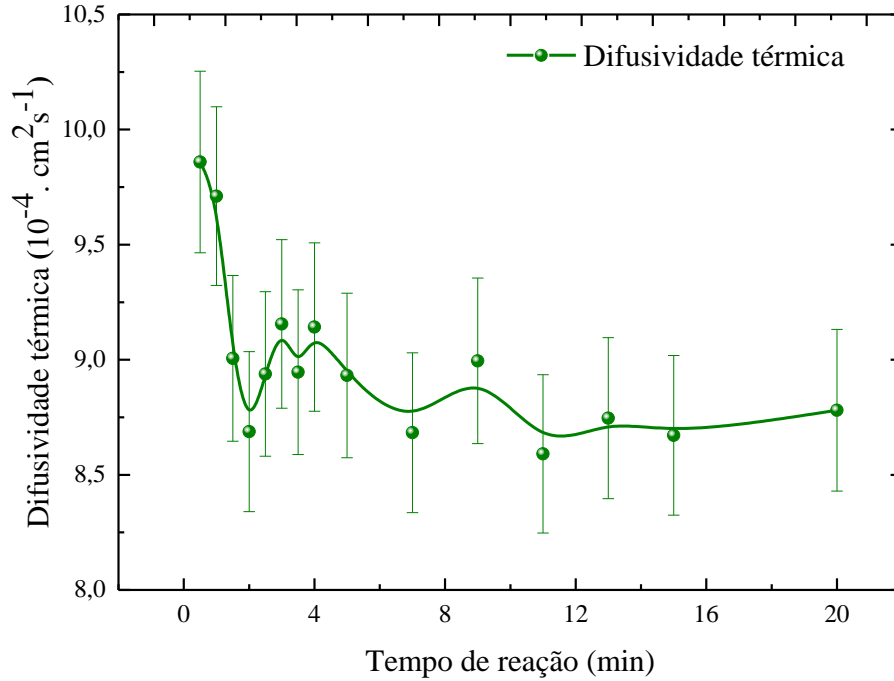
**Figura 23 -  $\theta/P$  e tempo característico da formação da lente térmica em função do tempo de reação de transesterificação.**

Nota-se que, como observado no comportamento das curvas na Figura 23, para todos os comprimentos de onda de excitação, tanto  $\theta/P(t)$  como  $t_c$  tiveram flutuações ao

longo do tempo que podem ter sido provocadas pela reversibilidade da reação de transesterificação do óleo. Como mencionado anteriormente na Figura 6(b), item 2.6, do Capítulo 2, estas oscilações podem ser de responsabilidade, em alguns momentos da reação, de processos endo e exotérmicos que acontecem quando ocorre uma reação química. Processos semelhantes de trocas de calor foram observados e estudados em materiais vítreos.<sup>71, 72</sup>

A partir dos valores de  $t_c$ , fazendo uso da equação  $t_c = w_{oe}^2 / 4D$  foi possível encontrar a difusividade térmica em função do tempo de reação, que está mostrada na Figura 24. O comportamento de  $D$  em função do tempo de reação deveria ser bem semelhante ao da viscosidade. A curva se mostra decrescente para os valores de  $D$  em aproximadamente 13%, o que poderia indicar um aumento na viscosidade das alíquotas em função do tempo de reação, o que é estranho, pois como vimos anteriormente, o processo de transesterificação do óleo torna o seu produto, o biodiesel, mais fino, com menor viscosidade. No entanto, é necessário lembrar que as alíquotas não passaram por processos de lavagem e ainda apresentam “excesso” de álcool e glicerol. O glicerol se caracteriza por sua viscosidade elevada e a presença de etanol promove sua maior

dispersão na mistura. Isso pode diminuir a velocidade com que a amostra reage às mudanças de temperatura, portanto, diminuir a sua difusividade  $D$ .



**Figura 24 - Difusividade térmica da reação em função do tempo.**

Utilizando-se os valores experimentais obtidos de  $\theta/P$  e  $D$ , das constantes  $L$  e  $\lambda_p$ , e como não há emissão das alíquotas com excitação no IVPP, ou seja  $\varphi = 1$ , e como  $K = \rho C D$ , sendo  $C$  o calor específico, a partir da Eq. (5), tem-se:

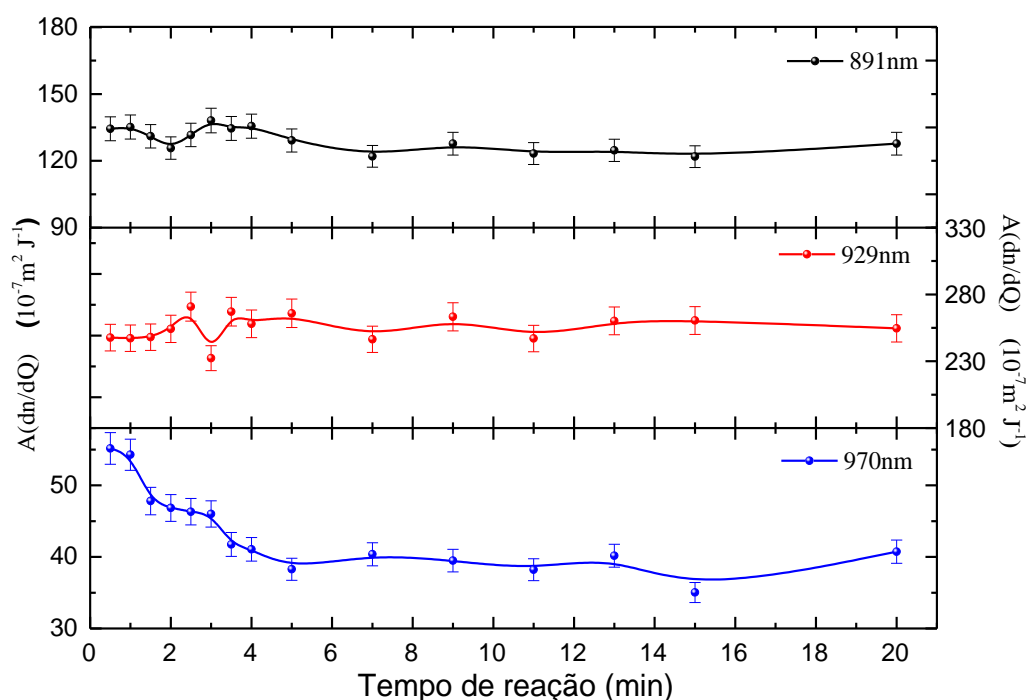
$$\frac{\theta}{PL} D = \frac{A}{\lambda_p \rho C} \frac{dn}{dT} \quad (13)$$

Sendo  $dQ = \rho C dT$ , tem-se que:

$$\frac{\theta}{PL} \lambda_p D = A \frac{dn}{dQ} \quad (14)$$

Assim, foi possível determinar o parâmetro termo-óptico  $A \frac{dn}{dQ}$ , no qual  $\frac{dn}{dQ} = \frac{1}{\rho C} \frac{dn}{dT}$  é definido para mostrar como ocorre a mudança do índice de refração em função do calor

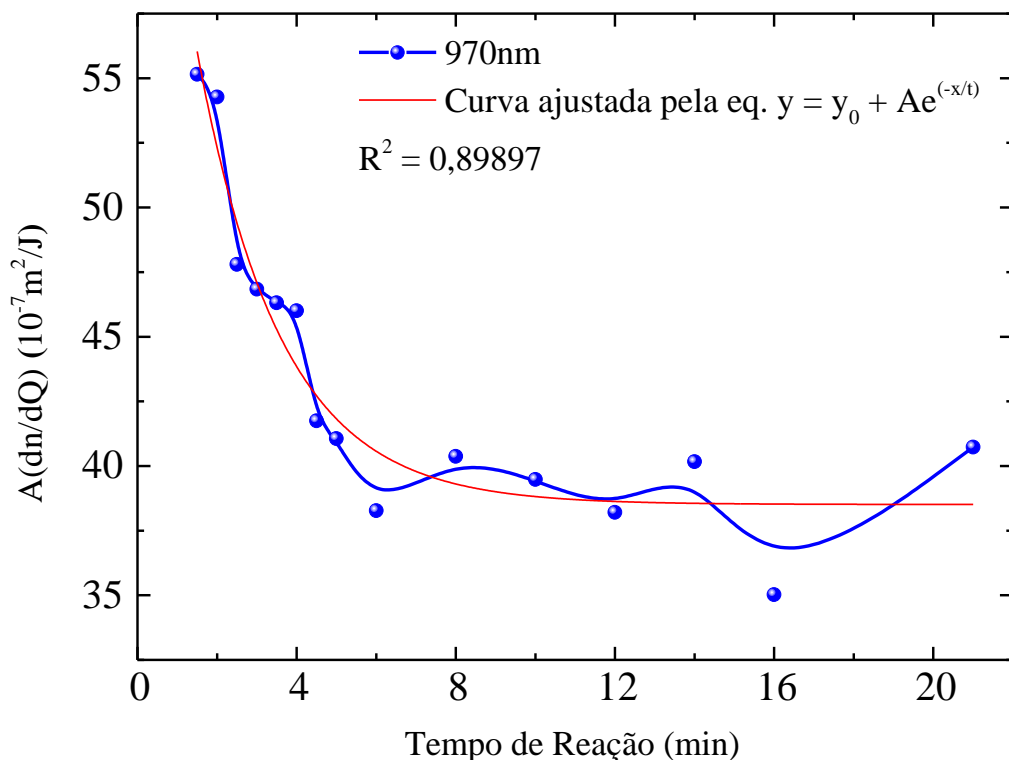
dissipado por unidade de volume. Na Figura 25 são mostrados os valores de  $Adn/dQ$  quando as alíquotas foram excitadas nos comprimentos iguais a 891, 929 e 970 nm. Pode-se perceber que a mudança deste parâmetro termo-óptico é muito discreta para as excitações de 891 e 929 nm, estando na mesma ordem de grandeza do erro. Desta forma, é possível confirmar o que foi previsto anteriormente, que estas excitações são inapropriadas para o monitoramento da reação de transesterificação. Porém estas excitações são interessantes para mostrar um indicativo da reversibilidade da reação, principalmente nos primeiros minutos da reação. Pode-se dizer que  $dn/dQ$  não é responsável pelo comportamento mostrados na Figura 25, pois este parâmetro independe do comprimento de onda de excitação. Logo, o responsável majoritário pelo comportamento das curvas é o parâmetro  $A$ .



**Figura 25 - Valores de  $Adn/dQ$  das alíquotas da reação de transesterificação em função do tempo, obtidos excitando em 891, 929 e 970nm.**

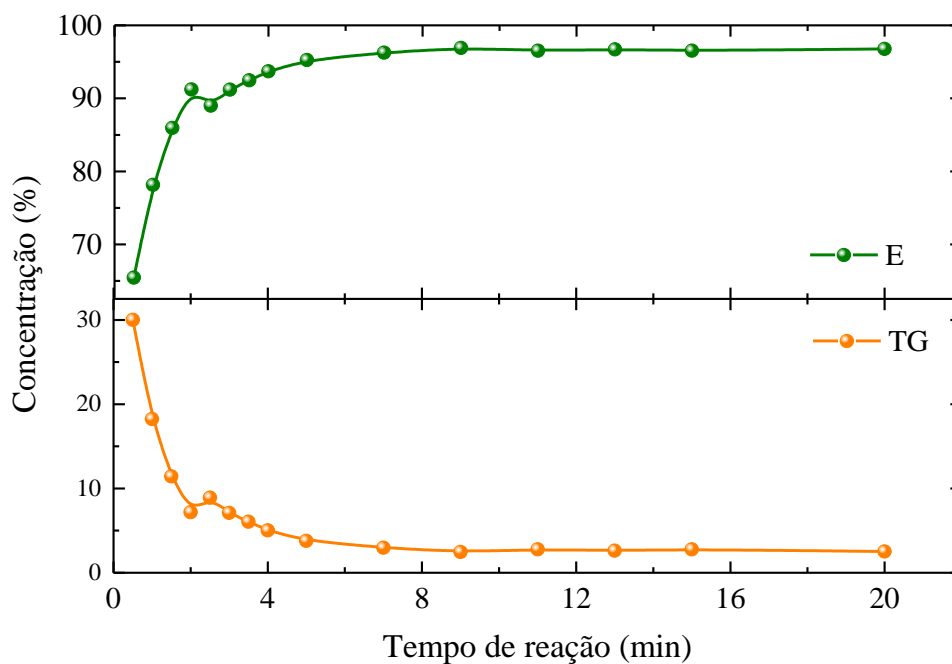


A curva de  $Adn/dQ$  das alíquotas obtidas com excitação em 970 nm foi reproduzida na Figura 26 para melhor discussão do dado. A curva demonstra um comportamento decrescente acentuado da absorção, maior que 30%, o que é uma amplitude de variação considerável. Os dados foram ajustados por uma curva exponencial simples, mostrando boa correlação ( $R^2 \sim 0,9$ ) com o comportamento da concentração de etanol durante o processo da reação de transesterificação, representado na Figura 7b, item 2.5, Capítulo 2. Deve-se lembrar também da contribuição do glicerol e da sensibilidade demonstrada pela ELT para indicar a reversibilidade da reação e processos endo e exotérmicos que ocorrem na solução durante o processo, ambos possivelmente responsáveis pelas oscilações demonstradas na curva.



**Figura 26 - Valores de  $Adn/dQ$  das alíquotas da reação de transesterificação em função do tempo e sua curva ajustada obtidos excitando em 970nm.**

Para se ter uma boa certeza da relação entre o sinal  $Adn/dQ$  com o consumo do álcool, verificou-se a relação da concentração de TG e E através da análise cromatográfica. As porcentagens de TG e E em função do tempo de reação estão mostradas na Figura 27. Os dados cromatográficos dos comportamentos de TG, sendo consumido, e E, sendo produzido, ambos durante o tempo de reação, mostraram-se semelhantes aos descritos na Figura 7a e concordam muito bem com as suas concentrações em função do tempo de reação. Uma vez que este resultado concorda com TG e E, por analogia, reforça que o sinal de  $Adn/dQ$  é útil para monitorar o consumo de álcool na reação.



**Figura 27 - Concentração de triglicerídeos na transesterificação do óleo obtido por cromatografia em função do tempo de reação.**

O conjunto de análises de resultados descritos neste trabalho, para a massa de KOH (5%) e reação na temperatura de 60°C, usando a relação molar 20:1 álcool/óleo, mostram que a transesterificação alcança o seu regime estacionário quando o processo

chega ao seu ápice, no intervalo entre 5 (cinco) e 10 (dez) minutos da reação.<sup>30,73</sup> Atualmente o tempo de produção de biodiesel referente à reação de transesterificação do óleo é estabelecido entre 01 (uma) e 02 (duas) horas, dependendo de algumas variáveis.<sup>12,74,75,76</sup> Uma técnica que possa garantir seguramente o momento de cessar o processo de transesterificação em um tempo de reação entre 5 (cinco) e 10 (dez) minutos representaria uma diminuição de cerca de 90% do tempo total e com uma economia de energia empregada na produção considerável.

# CAPÍTULO 5

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos é possível afirmar que o método de lente térmica no infravermelho próximo-próximo pode ser utilizado para monitorar e analisar a reação de transesterificação de biodiesel. A sensibilidade do método e a simplicidade no preparo das amostras são características que garantem o método para o estudo da reação

Assim, excitando a solução óleo de soja + etanol + hidróxido de potássio com comprimento de onda de excitação de 970 nm é possível avaliar a produção de biodiesel observando o comportamento da curva da LT em função do tempo de reação de transesterificação. Nesse comprimento de onda de excitação, o parâmetro termo-óptico  $Adn/dQ$  da alíquota da reação se mostrou com muito boa correlação quando comparada à concentração de álcool da reação e, por conseguinte, com a produção de éster. Assim, monitorar  $Adn/dQ$  permite conhecer o exato momento em que a reação pode ser interrompida, pois esse deve ser o ápice na produção de éster. Acredita-se que a presente metodologia pode otimizar o processo de produção e contribuir para a redução dos custos em energia consumida durante os processos industriais de produção de biodiesel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> GAZZONI, D. L.; FELICI, P. H. N.; CORONATO, R. M. S.; RALISCH, R. **Balanco energético das culturas de soja e girassol para produção de biodiesel.** *Biomassa & Energia*, v. 2, n. 4, p. 259-265. 2005.
- <sup>2</sup> SHARMA, Y.C.; SINGH, B; UPADHYAY, S.N. 2008. **Advancements in development and characterization of biodiesel.** *A review. Fuel*, 87: 2355–2373
- <sup>3</sup> GARCIA, C. M.. **Transesterificação de óleos vegetais**, Dissertação de mestrado, UNICAMP, 2006.
- <sup>4</sup> MORETTO, E. & FETT, R.. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais.** Rio de Janeiro-RJ, Ed. Varela, 1989.
- <sup>5</sup> SCHERER, M.D.; OLIVEIRA, S.L.; LIMA, S.M.; ANDRADE, L.H.C.; CAÍRES, A.R.L.. **Determination of the Biodiesel Content in Diesel/Biodiesel Blends: A Method Based on Fluorescence Spectroscopy**, *J. Fluoresc.*, v. 21, p. 1027–1031, 2011. See ANP :[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder\\_resolucoes/resolucoes\\_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml) for minimum percentage mandatory of biodiesel addition to dieselfuel marketed in Brazil.
- <sup>6</sup> CHIMENEZ, T. A.. **Espectroscopia de Fluorescência como Ferramenta para Caracterização de Biodiesel e Monitoramento de Processos de Degradação.** 2011. 66p. Dissertação (Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Ciência Ambiental)- Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS.

- 
- <sup>7</sup> KNOTHE, G. & STEIDLEY, K. R.. **Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures.** *Fuel*, v. 86, p. 2560, 2007.
- <sup>8</sup> ROBERT, O. D.. **Antioxidants for improving storage stability of biodiesel.** *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* v. 2, p. 304, 2008.
- <sup>9</sup> MIRAGAYA, J.C.G.. **Biodiesel: Tendências no mundo e no Brasil; Informe Agropecuário**, v.26, n.229, p.7-13, 2005.
- <sup>10</sup> MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME: **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.** setembro de 2016. Disponível em <[http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o\\_biodiesel.html](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html)> acessado em 28 de setembro de 2016.
- <sup>11</sup> KNOTHE, G.. **Biodiesel derived from a model oil enriched in palmitoleic acid, macadamia nut oil.** *Energy Fuels*. v. 24, p. 2098, 2010.
- <sup>12</sup> MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N.. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248–268, 2006.
- <sup>13</sup> KNOTHE, G.. **Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 10, p.823-833, 2006.
- <sup>14</sup> DEMIRBAS, A.. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** *Energy Convers. Manage.* 50:14-34, 2009.

---

<sup>15</sup> KERSCHBAUM, S. & RINKE, G.. **Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels.** *Fuel*, v. 83, p. 287, 2004.

<sup>16</sup> ANAND, K.; RANJAN, A. & MEHTA, P. S.. **Estimating the viscosity of vegetable oil and biodiesel fuels.** *Energy Fuels* v. 24, p. 664, 2009.

<sup>17</sup> DEMIRBAS, A.. **New biorenewable fuels from vegetable oils.** *Energy Sources, Part A* v. 32, p. 628, 2010.

<sup>18</sup> KRALOVA, I. & SJOBLUM, J.. **Biofuels;Renewable energy sources. A review.** *J. Dispersion Sci. Technol.* v. 31, p. 409, 2010.

<sup>19</sup> SILVA, P.R.F. da; ROCHA, A.B.. **Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível.** *Ciência Rural, Santa Maria*, v.38, n.3, p.843-851, mai-jun, 2008.

<sup>20</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP: **Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis.** Boletins ANP, maio de 2016. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=81043&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1467052218052>> acessado em 26 de junho de 2016.

<sup>21</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP: **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2016.** ANP, p.192, 2016.

<sup>22</sup> BIODIESELBR: **Biodiesel na Região Norte.** 28 Jan 2006 22:01h Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/regiao-norte.htm>> acessado em 26 de junho de 2016.

---

<sup>23</sup> RAMOS, L.P.; DOMINGOS, A.K.; KUCEK, K.T.; WILHELM, H.M. **Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.** *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*, v.31, p.28-37, 2003.

<sup>24</sup> ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL DO BRASIL - APROBIO: **Soja é a a matéria-prima de 82% do biodiesel produzido no Brasil.** Por APROBIO, 24 nov 2015, 11:00 h. Disponível em <<http://aprobio.com.br/2015/11/24/soja-e-a-materia-prima-de-82-do-biodiesel-produzido-no-brasil/>> acessado em 26 de junho de 2016.

<sup>25</sup> BARROS, T. D.; JARDINE, J. G.. **Transesterificação.** Agência Embrapa de Informação Tecnológica – EMBRAPA. Disponível em <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>> acessado em 23 de novembro de 2016.

<sup>26</sup> KUMAR, R.; TIWARI, P.; GARG, S.. **Alkai transesterification of linseed oil for biodiesel production.** *Fuel*, v. 104, p. 553-560, 2013.

<sup>27</sup> RICHARD, R.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L.. **Modelling the Kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microrestors.** *Chemical Engineering Science*, v. 87, p. 258-269, 2013.

<sup>28</sup> VALDEZ, H.C.; AMADO, R.S.; SOUZA, F.C.; D'ELIA, E.. **Determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel por método enzimático com detecção calorimétrica.** *Química Nova*, v. 35, p. 601-607, 2012.

<sup>29</sup> FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** *Journal of Biociencia and Bioengineering*, v. 92, p. 405-416, 2001.



---

<sup>30</sup>FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H.. **Tranesterification Kinetics of Soybean Oil.** *JAACS*, 63, pp. 1375-1380, 1986.

<sup>31</sup> NOUREDDINI, H.; ZHU, D.. **Kinetics of Tranesterification of Soybean Oil,** *JAACS*, 74, pp.1457-1463, 1997.

<sup>32</sup> KOMERS, K. et al (2002), **Kinetics and mechanism of the KOH - catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production,** *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 104(11), p. 728-737, 2002.

<sup>33</sup> TURNER, T.L. et tal. **Modeling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel Production.** p. 30-38. A thesis submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Science In Mechanical Engineering. Raleigh, NC, 2005.

<sup>34</sup> GERPEN, V; SHANKS, B; PRUSZKO, R; CLEMENTS, D; KNOTHE; G.. **Biodiesel Production Technology,** publicação do *National Renewable Energy Laboratory,* Golden, Colorado, 2004.

<sup>35</sup> SCHUCHARDT, U.L.F.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.. **Tranesterification of vegetable oils: a review.** *Journal of the Brazilian chemical society*, v. 9, p. 199-210, 1998.

<sup>36</sup> ATKINS, P.W.; JONES, L.. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.* 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 675-682 p, 2006.

<sup>37</sup> DEMIRBAS, A.. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** *Energy Conversion and Management*, v.50, p. 14–34, 2009.

- 
- <sup>38</sup> KNOTHE, G.. **Analytical Methods Used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel.** *American Society of Agricultural Engineers*, v. 44, n. 2, p.193 – 200, 2001.
- <sup>39</sup> MOSER, B. R.. **Biodiesel production, properties, and feedstocks.** *In Vitro Cell.Dev.Biol.-Plant*, v. 45, p.229–266, 2009.
- <sup>40</sup> MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.; LIÃO, L.M.; FERREIRA, A. G.. **Critical review on analytical methods for biodiesel characterization.** *Talanta*, v. 77, p. 593-605, 2008.
- <sup>41</sup> ALISKE, M.A.; ZAGONEL, G.F.; COSTA, B.J.; VEIGA, W.; SAUL, C.K.. **Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture.** *Fuel*, v. 86, p. 1461–1464, 2007.
- <sup>42</sup> SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. & NIEMAN, T.A.. *Princípios de Análise Instrumental.* 5ª edição. Porto Alegre-RS: Bookman, 2002.
- <sup>43</sup> IZIDA, T.. **On-line in situ monitoring of the soybean oil and etanol transesterification reaction by fluorescence spectroscopy,** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada)-Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. Dourados-MS, 71p., 2014.
- <sup>44</sup> BIALKOWSKI, S. E.. **Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis.** *New York: John Wiley & Sons*, 1996.
- <sup>45</sup> FIGUEIREDO, M.S.. **Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física

---

Aplicada)-Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande-MS, 106p., 2009.

<sup>46</sup> 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*, v. 48, n. 30, p. 5728-5732, 2009.

<sup>47</sup> SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D.. **A model for cw laser-induced mode-mismatched dual beam thermal lens spectrometry.** *Chemical Physics*, v. 165, n. 2, p. 385-396, 1992.

<sup>48</sup> CASTRO, M.P.P.; ANDRADE, A.A.; FRANCO, R.W.A.; MIRANDA, P.C.M.L.; SHEL, M.; VARGAS, H.; CONSTANTINO, R.; BAESSO, M.L.. **Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques.** *Chemical Physics Letters*, v. 411, p. 18–22, 2005.

<sup>49</sup> BANNWART, E.S.. **Avaliação da Termo-Oxidação de Óleos Refinados de Milho com e sem Antioxidante via Propriedades Térmicas, Ópticas e Termo-Ópticas.** Dissertação (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, 111p., 2009.

<sup>50</sup> VENTURA, M.; SIMIONATTO, E.; ANDRADE, L.H.C. and LIMA, S.M.. **Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends,** aceito para publicação no *Review of Scientific Instruments*, 2012.

<sup>51</sup> BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos.** Viçosa: UFV, 2007. 189p.

---

<sup>52</sup> HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: *Bookman*, 2009.1056p.

<sup>53</sup> SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. New York: CRC Press, 1999. 200p.

<sup>54</sup> PERKINELMER. **FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)**. *Technical Note*, PerkinElmer Life and Analytical Sciences, <[https://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH\\_FTIRATR.pdf](https://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf)>, acessado dia 13 de dezembro de 2016.

<sup>55</sup> FALCÃO, E. A.; EIRAS, J. A.; GARCIA, D.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L. **A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes**. *Cerâmica*, v. 55, p. 337-340, 2009.

<sup>56</sup> LI, B. C. and WELSCH, E.. **Probe-beam diffraction in a pulsed top-hat beam thermal lens with a mode-mismatched configuration**, *OSA Publishing: Applied Optics*, v. 38, p. 5241, 1999.

<sup>57</sup> LI, B. C.; XIONG, S. and ZHANG, Y.. **Fresnel diffraction model for mode-mismatched thermal lens with top-hat beam excitation**, *Springer: Applied Physics B*, v. 80, p. 527, 2005.

<sup>58</sup> BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. **Mode Mismatched Thermal Lens Determination of temperature coefficient of Optical Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths**. *Journal of Applied Physics*, v. 75, p. 3732-3737, 1994.

<sup>59</sup> OLIVEIRA, S. L.; ARISTONE, F. **Effects of residue and antioxidant on thermo-optical properties of biodiesel**. *Applied Optics*, v. 48, n. 30, p. 5728-5732, 2009.

---

<sup>60</sup> SHEN, J.; SOROKA, A. J.; SNOOK, R. D.. **Model for cw laser-induced mode-mismatched dual beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection.** *Journal.Applied Physics*, v. 78, n. 2, p. 700-708, 1995.

<sup>61</sup> SHEN, J.. **Theoretical modelling of photothermal lens spectrometry and its experimental applications.** Manchester: The University of Manchester Institute of Science and Technology, p. 166, 1993.

<sup>62</sup> DUARTE, A.R., **Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros Aluminato de Cálcio dopados com Nd2O3 através da Espectroscopia de Lente Térmica**, tese de mestrado apresentada ao Dep. de Física - UEM, 1999.

<sup>63</sup> VENTURA, M.; SIMIONATTO, E.; ANDRADE, L.H.C.; SIMIONATTO, E.L.; RIVA, D. and LIMA, S.M.. **The use of thermal lens spectroscopy to assess oil-biodiesel blends**, *Fuel*, v.103, p.506–511, 2013.

<sup>64</sup> MALACARNE, L. C.; ASTRATH, N. G. C.; MEDINA, A. N.; HERCULANO, L. S.; BAESSO, M. L.; PEDREIRA, P. R. B.; SHEN, J.; WEN Q.; MICHAELIAN, K. H. and FAIRBRIDGE, C.. **Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating**, Optical Society of America, *Optics Express*, / Vol. 19, No. 5, p. 4047, 2011.

<sup>65</sup> WANG, J. & FIEBIG, M.. **Measurement of the thermal diffusivity of aqueous solutions of alcohols by a laser-induced thermal grating technique**, *International Journal Thermophysics* v. 16, p 1353–1361, 1995.

<sup>66</sup> BLANCO, M.; VILLARROYA, I.. **NIR Spectroscopy: a rapid-response analytical tool.** *Trends in analytical chemistry*. **21: 240, 2002.**

- 
- <sup>67</sup> GROH, W.. **Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers.** *Makromol. Chem.* 189(12), p. 2861–2874, 1988.
- <sup>68</sup> WORKMAN, J.; WEYER, L.. **Practical guide to interpretative near infrared spectroscopy.** *New York: CRC Press*, 2008.
- <sup>69</sup> VENTURA; M.; LIMA, S.M.; ANDRADE, L.H.C.; SIMIONATTO, E.; FIGUEIREDO, M. S..**Identification of adulterant and alcohol route in biodiesel using MID infrared absorption spectroscopy.** *Independent Journal of Management & Production (IJM&P)*, v. 5, n. 1, 2014
- <sup>70</sup> CRUZ, R. A.. **Espectroscopia de Lente Térmica de alta sensibilidade.** Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Física Aplicada) Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 135, 2008.
- <sup>71</sup> SAMPAIO, J.A.; LIMA, S.M.; CATUNDA, T.; MEDINA, A.N.; BENTO, A.C.; BAESSO, M.L.. **Thermal lens versus DTA measurements for glass transition analysis of fluoride glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 304 p.315–321, 2002.
- <sup>72</sup> ROHLING, J.H.; MEDINA, A.N.; PEREIRA, J.R.D.; RUBIRA, A.F.; BENTO, A.C.; MIRANDA, L.C.M.; BAESSO, M.L.. **Thermal lens versus DSC measurements for glass transition analysis of polymer.** *Analytical Sciences*, v. 17, s103, 2001.
- <sup>73</sup> MITTELBAACH, M. and TRATHNIGG, B.. **Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil.** *Fat Science and Technology*, 92(4), p. 145-148, 1990.
- <sup>74</sup> FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H. and MOUNTS, T. L.. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** *JAACS*, 61 (10), p. 1638-1643, 1984.

---

<sup>75</sup> MA, F.; HANNA, A. M.. **Biodiesel production: a review.** *EUA. Biosource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

<sup>76</sup> KNOTHE, Gerhard, et al, *Manual do Biodiesel*, São Paulo: Edgard Blucher, 2006