



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HUMBERVÂNIA REIS GONÇALVES DA SILVA

**DETERMINAÇÃO RÁPIDA DA CONCENTRAÇÃO DE
BIODIESEL EM DIESEL (BXX) ATRAVÉS DE
ESPECTROFLUORIMETRIA E ANÁLISE COVARIANTE DE DADOS**

Salvador-Ba

2012

HUMBERVÂNIA REIS GONÇALVES DA SILVA

**DETERMINAÇÃO RÁPIDA DA CONCENTRAÇÃO DE
BIODIESEL EM DIESEL (BXX) ATRAVÉS DE
ESPECTROFLUORIMETRIA E ANÁLISE COVARIANTE DE DADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Salvador

2012

Sistema de Bibliotecas - IQ/UFBA

Silva, Humbervânia Reis Gonçalves da.
Determinação rápida da concentração de biodiesel em diesel (BXX) através de
espectrofluorimetria e análise covariante de dados / Humbervânia Reis Gonçalves da Silva.
- 2012.
116 f.: il.

Orientadora: Profª. Drª. Cristina M. Quintella.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Combustíveis. 2. Biodiesel. 3. Diesel. 4. Fluorescência. 5. Espectrofluorimetria.
I. Quintella, Cristina M. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD -541
CDU -544.17:665.753

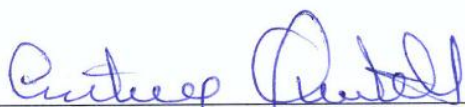
HUMBERVÂNIA REIS GONÇALVES DA SILVA

**DETERMINAÇÃO RÁPIDA DA CONCENTRAÇÃO DE BIODIESEL EM
DIESEL (BXX) ATRAVÉS DE ESPECTROFLUORIMETRIA E ANÁLISE
COVARIANTE DE DADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Química como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em 24 de Setembro de 2012

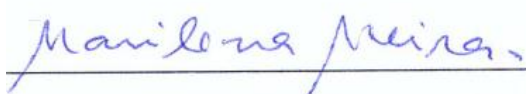
Banca Examinadora



Prof^a Dr^a Cristina M. Quintella,
Universidade de Sussex,
Inglaterra.UFBA. Orientadora



Prof^a Dr^a Martha Pantoja, UNICAMP.
UFRRJ. Examinador



Prof^a Dr^a Marilena Meira, UFBA. IFBA.
Co-orientadora



Dr. Ângelo Vieira. UFBA.
PETROBRÁS. Examinador

Dedico essa dissertação

A Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientadoras pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que todos os dias de minha vida me deu forças para nunca desistir.

A minha orientadora profa. Cristina M. Quintella e Co-orientadora profa. Marilena Meira pelo incentivo, apoio, auxílio e especial atenção nas revisões e sugestões, fatores fundamentais, sem elas a conclusão deste trabalho não seria possível.

Aos professores e colegas do programa de pós-graduação que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Aos professores que destinaram parte do seu tempo para participarem desta pesquisa.

Aos meus pais Vânia e Humberto, irmãos Vanessa e Beбето e ao meu namorado Rogério, aos quais amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

As minhas colegas, amigas e companheiras, Alessandra, Gabriela, Pamela e Saionara, pela amizade, companheirismo e momentos intensos de estudos importantes para nossa formação.

Aos Amigos do LabLaser, em especial a Pati e Landson, pelo apoio, amizade e momentos de diversão e distração .

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todos que torceram por mim, transmitindo força, energia e pensamento positivo.

RESUMO

A monitoração da qualidade dos combustíveis é importante, não apenas em decorrência do desempenho dos veículos, mas também devido ao impacto ambiental das emissões de poluentes. Combustíveis adulterados resultam em aquecimento e aceleração do motor, além de aumentarem o consumo de combustível, a emissão de material particulado e de gases de exaustão. No Brasil, na década de 90 houve várias experiências de produção e uso de biodiesel a partir de diversas matérias-primas de origem vegetal ou animal, assim como de óleo residual. No entanto, apenas com a Portaria Nº 310 de 27/12/2001, a ANP estabeleceu as especificações para comercialização de óleo diesel e sua mistura com 2% de biodiesel e definiu obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do biocombustível. O trabalho visa simplificar os testes utilizados para caracterizar as misturas de biodiesel e diesel, de B00 (0%v/v de biodiesel no diesel) até B100 (100%v/v de biodiesel puro). Foi utilizada a técnica de espectrofluorimetria total 3D em combinação com Análise do Componente Principal (PCA) para identificar adulteração de bicomcombustível, pela mudança dos valores de concentrações de biodiesel em diesel. Os espectros de emissão fluorescente das amostras foram realizadas em um espectrofluorímetro, onde a emissão foi detectada de 230 a 800 nm em intervalos de 0,5 nm enquanto as moléculas presentes na amostra sofriam excitação em comprimentos de onda fixos na faixa de 200 a 775 nm. Outros espectros de emissão fluorescente das amostras foram obtidos excitando-se as amostras com LED de 365 nm e capturando-se a emissão na faixa de 385 a 1000 nm com incremento de 1 nm. Foram preparadas 76 amostras, todas foram analisadas através da Espectroscopia de Fluorescência Total associada à PCA e foi possível identificar adulterações de diesel em decorrência do excesso de biodiesel, ultrapassando os valores permitidos por lei.

Palavras chave: Biodiesel. Diesel. Fluorescência. Espectrofluorimetria.

ABSTRACT

Monitoring of fuel quality is important, not only because of the performance of vehicles, but due to the environmental impact of emissions of pollutants. Adulterated fuels result in heating and acceleration of the motor, besides increasing the fuel consumption, emissions and particulate matter exhaust gas. In Brazil, in the 90s there were several experiences of production and use of biodiesel from various raw materials of vegetable or animal origin, as well as residual oil. However, only with Ordinance No. 310, 27/12/2001, ANP established specifications for commercialization of diesel and its mixture with 2% biodiesel and defined obligations of economic agents about the quality control of the biofuel. The work aims to simplify the tests used to characterize mixtures of biodiesel and diesel, B00 (0% v / v biodiesel in C) to B100 (100% v / v of pure biodiesel). We used the technique of spectrofluorimetry full 3D in combination with PCA to identify adulteration of biofuel, by changing the values of concentrations of biodiesel in diesel. The fluorescence emission spectra of the samples were performed in a spectrofluorometer where the emission was detected at 230-800 nm in steps of 0.5 nm while the sample suffered excitation in wavelengths fixed at 200-775 nm. Other fluorescent emission spectra of the samples were obtained by exciting the sample with LED of 365 nm and capturing the emission in the range 385 to 1000 nm with an increment of 1 nm. Have been prepared 76 samples, all were analyzed by Fluorescence Spectroscopy Total associated with PCA and were able to identify adulteration of diesel fuel due to the excess biodiesel, exceeding the values allowed by law.

Keywords: Biodiesel. Diesel. Fluorescence. Spectrofluorometer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1 Fruto da Soja.....	26
Figura 3.2 Flor do Girassol.....	27
Figura 3.3 Algodoeiros em flor.....	28
Figura 3. 4 Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	31
Figura 3. 5. Equações da reação de transesterificação do triacilglicerídeo com metanol em meio básico.....	33
Figura 3. 6 Mecanismo da reação de transesterificação.....	34
Figura 3. 7 Métodos de fotoluminescência: radiação incidente absorvida pelo analito e emissão de radiação.....	37
Figura 3. 8 Espectro de fluorescência do biodiesel de algodão em diesel.....	37
Figura 3. 9 Diagrama de níveis de energia mostrando algumas alterações de energia que ocorrem durante a absorção. Relaxação não-radiativa e fluorescência por uma espécie molecular.....	39
Figura 3. 10 Partes de um espectrofluorímetro.....	41
Figura 4.1 Evolução anual de depósito de patentes.....	47
Figura 4.2 Evolução anual de depósito de artigos.....	47
Figura 4.3 Número de patentes por inventores.....	48
Figura 4.4 Número de artigos por pesquisadores.....	48
Figura 4.5 Países que mais depositam patentes.....	49
Figura 4.6 Depositantes com maior número de patentes.....	50
Figura 4.7 Pesquisadores com maior número de artigos.....	51
Figura 4.8 Inventores com maior número de patentes.....	51
Figura 4.9 Número de patentes por invenção.....	52
Figura 4.10 Patentes por código de classificação internacional.....	53
Figura 4.11 Número de Patentes por métodos.....	54
Figura 4.12 Mapa de relacionamento entre depositantes.....	55

Figura 4.13 Mapa de relacionamento entre depositantes e inventores.....	56
Figura 4.14 Mapa de relacionamento entre inventores.....	57
Figura 6.1 Fluorescência em unidades arbitrárias das misturas de biodiesel de girassol em diesel nas concentrações de 0 a 30% em função dos comprimentos de onda de emissão e de excitação.....	70
Figura 6.2 Fluorescência em unidades arbitrárias das misturas de biodiesel de soja A (metílico) em diesel nas concentrações de 0 a 30% em função dos comprimentos de onda de emissão e de excitação.....	71
Figura 6.3 Fluorescência em unidades arbitrárias das misturas de biodiesel de soja B em diesel nas concentrações de 0 a 30% em função dos comprimentos de onda de emissão e de excitação.....	72
Figura 6.4 Misturas do diesel com biodiesel de girassol, biodiesel de soja A e biodiesel de soja B em diferentes concentrações.....	76
Figura 6.5 Loadings da PC1 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de girassol, biodiesel de soja A e biodiesel de soja B em diferentes concentrações.....	77
Figura 6.6 Loadings da PC2 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de girassol, biodiesel de soja A e biodiesel de soja B em diferentes concentrações.....	77
Figura 6.7 Comprimento de onda de emissão em função da intensidade das amostras de biodiesel de soja em diesel.....	79
Figura 6.8 Comprimento de onda de emissão em função da intensidade das amostras de biodiesel de algodão em diesel.....	79
Figura 6.9 Análise de componentes principais, PC1 em função da PC2 para misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.....	81
Figura 6.10 Ampliação da análise de componentes principais, PC1 em função da PC2 para misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0 a 40%v/v.....	82
Figura 6.11 Loadings da PC1 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de soja, em diferentes concentrações.....	83
Figura 6.12 Loadings da PC2 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de soja, em diferentes concentrações.....	83
Figura 6.13 Análise de componentes principais, PC3 em função de PC1 para misturas de biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.....	85
Figura 6.14 Ampliação da análise de componentes principais, PC3 em função da PC1 para misturas de biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0 a 10%v/v.....	86
Figura 6.15 Loadings da PC1 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do	

diesel com biodiesel de algodão, em diferentes concentrações.....	86
Figura 6.16 Loadings da PC3 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de algodão, em diferentes concentrações.....	87
Figura 6.17 PCA das misturas do diesel com biodiesel de soja e misturas do diesel com biodiesel de algodão.....	88
Figura 6.18 Loadings da PC1 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de algodão e do diesel com biodiesel de soja, em diferentes concentrações.....	89
Figura 6.19 Loadings da PC3 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de algodão e do diesel com biodiesel de soja, em diferentes concentrações.....	89
Figura 6.20 Modelo PLS de concentração predita em função da concentração de referência para misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0 a 100%.....	91
Figura 6.21 Modelo PLS de concentração predita em função concentração de referência para misturas de biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0 a 100 % v/v.....	93
Figura 6.22 Viscosidade em função concentração das misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.....	95
Figura 6.23 Viscosidade em função concentração das misturas de biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Viscosidade de alguns exemplos de óleos.....	23
Tabela 3.2 Principais óleos vegetais e teor de óleo das suas sementes ou frutos..	24
Tabela 3.3 Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	24
Tabela 3.4 Características físico-químicas do biodiesel de varias espécies vegetais e do óleo diesel convencional.....	30
Tabela 4.1 Pesquisa por palavra chave e por classificação internacional.....	44
Tabela 5.1 Excitação em função da Emissão cujas intensidades foram zeradas.....	61
Tabela 5.2 Concentrações das misturas de 0 a 30% v/v de biodiesel de girassol e biodiesel de soja metílico e etílico em diesel.....	63
Tabela 5.3 Concentrações, de 0 a 100% v/v, das misturas, biodiesel de soja e de biodiesel de algodão em diesel.....	63
Tabela 5.4. Volumes pipetados de biodiesel para 25 mL de amostra.....	64
Tabela 6.1 Comprimentos de onda de emissão e de absorção dos Principais HPAs.....	73
Tabela 6.2 Possíveis fluoróforos encontrado no biodiesel.....	74
Tabela 6.3 Percentual de variância do PCA dos mapas espectrofluorimétricos das misturas de biodiesel em diesel.....	75
Tabela 6.4 Percentual de variância da PCA dos mapas de espectrofluorimétricos das misturas de biodiesel de soja em diesel.....	81
Tabela 6.5 Percentual de variância da PCA dos mapas de espectrofluorimétricos das misturas de biodiesel de algodão em diesel.....	84
Tabela 6.6 Valores de referências (V_r), valores preditos (V_p) e Δ para as misturas de biodiesel de soja em diesel.....	90
Tabela 6.7 Valores de referências (V_r), valores preditos (V_p) e Δ para as misturas de biodiesel de algodão em diesel.....	93

SUMÁRIO

Palavras chave: Biodiesel. Diesel. Fluorescência. Espectrofluorimetria.....	7
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1 MATÉRIAS PRIMAS PARA COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS.....	22
3.1.1 Principais Fontes para Produção de Combustíveis Renováveis	22
3.1.2 Óleo de Soja.....	25
3.1.3 Óleo de Girassol.....	26
3.1.4 Óleo de Algodão.....	28
3.2 O BIODIESEL.....	29
3.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	31
3.3.1 Álcool Metílico e Etílico	35
3.3.2 Catalisador.....	35
3.4 ABSORÇÃO E EMISSÃO DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS UV-VIS POR MOLÉCULAS.....	36
3.4.1 Fluorescência Molecular.....	38
3.5 INSTRUMENTOS PARA FLUORIMETRIA.....	40
3.6 ESPECTROFLUORIMETRIA ASSOCIADA À ANÁLISE MULTIVARIADA.....	41
4. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA	45
4.1 ESCOPO	45
4.2. EVOLUÇÃO ANUAL DE DEPÓSITO DE PATENTES E ARTIGOS	46
4.3 NÚMEROS DE PATENTES E ARTIGOS POR INVENTORES.....	48
4.4 NÚMEROS DE PATENTES DEPOSITADAS POR PAÍS	49
4.5 NÚMEROS DE PATENTES POR DEPOSITANTES.....	50
4.6 DEPOSITANTES COM MAIOR NÚMERO DE PATENTES.....	50
4.7 INVENTORES COM MAIOR NÚMERO DE PATENTES	51
4.8 NÚMEROS DE PATENTES POR TIPO DE INVENÇÃO.....	52
4.9 CÓDIGOS DE CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL DAS PATENTES DEPOSITADAS.....	53
4.10 NÚMERO DE PATENTES POR MÉTODOS PARA IDENTIFICAR ADULTERAÇÃO NOS COMBUSTÍVEIS	54
4.11 MAPA DE RELACIONAMENTO ENTRE EMPRESAS	55
4.12 MAPA DE RELACIONAMENTO ENTRE INVENTORES E EMPRESAS	56

4.13 MAPA DE RELACIONAMENTO ENTRE INVENTORES	56
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
5.1 SISTEMA EXPERIMENTAL	59
5.2.1 Descrição dos Parâmetros Utilizados no Espectrofluorímetro Perkin Elmer Ls55	59
5.2.2 Descrição dos Parâmetros Utilizados no Fluorímetro de Led.....	60
5.3 AMOSTRAS	61
5.3.1 Amostras Analisadas no Espectrofluorímetro Perkin Elmer	61
5.3.2 Amostras Analisadas no Fluorímetro de LED.....	61
5.4 PREPARO DAS MISTURAS DE BIODIESEL EM DIESEL	62
5.4.1 Amostras Analisadas no Espectrofluorímetro Perkin Elmer	62
5.4.2 Amostras Analisadas no Fluorímetro de LED.....	63
5.5 ESPECTROFLUORIMETRIA	65
5.6 ANÁLISE COVARIANTE	65
5.6.1 PCA das Misturas de 0 a 30%V/V	65
5.6.2 PCA das Misturas de 0 a 100%V/V	66
5.6.3 Modelo PLS	67
5.6.4 Caracterização do Biodiesel: Análise de Viscosidade Cinemática	67
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
6.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS NO ESPECTROFLUORÍMETRO PERKIN ELMER	69
6.1.1 Espectrofluorimetria.....	69
6.1.2 Análise Quimiométrica.....	74
6.1.2.1 Análise por Componentes Principais – PCA.....	74
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS NO FLUORÍMETRO DE LED.....	78
6.2.1 Espectrofluorimetria.....	78
6.2.2 Análise Quimiométrica.....	80
6.2.2.1 Análise por Componentes Principais – PCA.....	81
6.2.3 Modelo PLS	90
6.2.4 Caracterização do Biodiesel: Análise de Viscosidade	94
7. CONCLUSÕES.....	98
8. TRABALHOS FUTUROS.....	101
REFERÊNCIAS	104
ANEXO I.....	115

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A crise do petróleo, ocorrida em 1973 e 1974, provocada por fatores políticos e econômicos, afetou todos os países importadores desse produto fóssil inclusive o Brasil. Neste contexto, a busca por novas fontes alternativas de energia tem motivado a pesquisa científica e a busca de novas tecnologias, as quais permitam substituir gradualmente o combustível fóssil por fontes de energia renováveis. Outros motivos para o avanço acelerado dessas pesquisas incluem as alterações climáticas associada à liberação de gases da queima de combustíveis fósseis, o elevado preço internacional do petróleo e a preocupação com desenvolvimento sustentável (BIODIESELBR, 2011).

A primeira tentativa de se encontrar um combustível alternativo ao diesel ocorreu no final do século XIX, em 1898, na Feira Mundial de Paris, quando Rudolf Diesel, inventor do motor a diesel, utilizou, com sucesso, apenas óleo de amendoim em seu motor (SUAREZ *et al.*, 2007).

Contudo, foi constatado que a aplicação direta do óleo vegetal no motor a diesel apresentava alguns problemas, tais como, o acúmulo de resíduos gordurosos, baixa volatilidade e elevada viscosidade. Mesmo assim Rudolf diesel acreditava que, futuramente, estes problemas seriam resolvidos e poderia ser possível utilizar os óleos vegetais como combustíveis.

Quando o crítico cenário energético mundial estimulou a reduzir a dependência de petróleo importado, foi dado novo incentivo na realização de pesquisas sobre óleos vegetais.

No Brasil, na década de 90 houve várias experiências de produção e uso de biodiesel a partir de diversas matérias-primas de origem vegetal ou animal, assim como de óleo residual. No entanto, apenas com a Portaria Nº 310 de 27/12/2001, a ANP estabeleceu as especificações para comercialização de óleo diesel e sua mistura com 2% de biodiesel e definiu obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do biocombustível.

A ampliação da produção e, conseqüentemente, o maior consumo de biodiesel no País visa substituir gradativamente o diesel importado, além de agregar

valor às matérias-primas oleaginosas de origem nacional, além de contribuir para a inclusão da agricultura familiar. De acordo com a Lei nº 11.097/05, a mistura com 5% de biodiesel em diesel (B5) entraria em vigor apenas no ano de 2013. No entanto, a mistura foi antecipada para janeiro de 2010 em razão do bem sucedido Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010 e DUARTE, 2009).

Para o sucesso deste programa a monitoração da qualidade dos combustíveis é um item de importância visando detectar a adulteração. Esta prática ocorre pela substituição de um produto por outro mais barato, visando enriquecimento ilícito, provocando piora do desempenho dos veículos, com aquecimento e aceleração do motor, além de maior consumo de combustível. O uso de combustível adulterado provoca um impacto negativo para o meio ambiente em função do aumento na emissão de material particulado e de gases de exaustão (KALLIGEROS *et al*, 2003, CORGOZINHO *et al*, 2008, MEIRA *et al*, 2011).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) criou procedimentos padrões para avaliação de qualidade de combustíveis, bem como, normas para comercialização da mistura diesel-biodiesel (CARTILHA DO POSTO REVENDEDOR DE COMBUSTÍVEIS, 2010). No entanto, rotineiramente estes testes são restritos às características como aspecto, cor e massa específica. Estas características não estão relacionadas à qualidade química do combustível e podem ser facilmente adulteradas para indicarem uma falsa conformidade do combustível. Conseqüentemente, é possível que a adulteração não seja identificada, pois, apenas os combustíveis que não passaram pelos testes preliminares serão submetidos às análises químicas ou então, quando considerados suspeitos pelo consumidor. Com relação às análises químicas, em geral são utilizados métodos invasivos e destrutivos, com retirada de alíquotas. São, em geral, métodos demorados além de terem alto custo analítico, equipamentos caros e com necessidade constante de calibração e aferição.

Existem diversos métodos analíticos que são usados para avaliar o percentual de biodiesel que é adicionado ao diesel. Entre estes métodos, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) associada à Análise das Componentes Principais (PCA) tem sido utilizada para analisar a qualidade das misturas de

biodiesel com diesel (MONTEIRO *et al*, 2009). A espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho médio e próximo foi empregada em associação com PCA e Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para diferenciar óleo diesel puro das suas misturas com biodiesel e com óleo vegetal (PIMENTEL *et al*, 2006), bem como, para determinar o teor de biodiesel em diesel na faixa de 0% (B00) a 100% de biodiesel (B100) (ALISKE *et al*, 2007). A técnica de Espectrometria de Massas por *Easy Ambient Sonic-Spray Ionization* (EASI-MS) hifenada com Cromatografia em Camada Delgada de Alta Performance (HPTLC) foi empregada para identificação e quantificação de óleo vegetal no biodiesel (B100) e para determinar o teor de biodiesel em diesel (EBERLIN *et al.*, 2009).

Em trabalhos prévios foi desenvolvido um método utilizando Espectrofluorimetria Total 3D e PCA além de um dispositivo sensor para monitorar a qualidade de biocombustíveis (GUIMARÃES *et al.*, 2006 e MEIRA *et al.*, 2009), identificado adulterações nas misturas de biodiesel-diesel pelo uso de óleo de soja utilizando Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das componentes Principais (PCA) (QUINTELLA *et al.*,2009^b). Foi desenvolvido método para prever propriedades químicas e físico-químicas de óleos utilizando análise multivariada associada a espectrofluorimetria (MEIRA *et al*, 2010^c), desenvolvido também um método e dispositivo de controle de qualidade para processos de produção de combustível (QUINTELLA *et al.*,2010). Foi identificada adulteração de biocombustível por espectrofluorimetria e PCA (MEIRA *et al*, 2011^a), utilizada espectrofluorimetria e calibração multivariada para determinar a estabilidade oxidativa e de óleos (MEIRA *et al*, 2011^b). Foi Desenvolvido e testado um equipamento amplo e versátil, o QUIMIS ESPECTROFLUORIMETRO que foi lançado no mercado, e cujo método e protótipo foram patenteados pela equipe, este trabalho utilizou como base o trabalho que ganhou o prêmio Petrobrás de Tecnologia 2006 (MEIRA *et al*, 2011^c; MEIRA *et al*, 2011^d). Foi utilizado a espectrofluorimetria e calibração multivariada para predição das propriedades das misturas biodiesel-diesel (MEIRA *et al*, 2012).

O trabalho atual visa simplificar os testes utilizados para caracterizar tais combustíveis. Foi utilizada a técnica de espectrofluorimetria total 3D em combinação com PCA para identificar adulteração de bicomcombustível, pela mudança dos valores de concentrações de biodiesel em diesel.

E também tem como objetivo localizar gargalos na ciência, tecnologia e inovação do diesel e biodiesel. A prospecção tecnológica é importante para orientação dos próximos experimentos, pois contribui significativamente na geração de estratégia e de planos, e na fundamentação para pesquisa, desenvolvimento e inovação. Em trabalhos prévios foram desenvolvidas algumas prospecções como: Prospecção tecnológica sobre biocombustíveis de segunda geração com ênfase em gaseificação de biomassa (MEIRA *et al*, 2010^a); Prospecção tecnológica de patentes sobre microalgas como matéria-prima para a produção de biocombustíveis (MEIRA *et al*, 2010^b) o qual recebeu o prêmio de segundo melhor trabalho de prospecção tecnológica pelo INPI; A química na produção de biocombustíveis de 2^a geração: prospecção tecnológica de gaseificação baseada em patentes (FERRER *et al*, 2010); Métodos e aparelhos para análise de adulteração de diesel (GONÇALVES *et al*, 2010); Prospecção tecnológica de patentes para determinação de massa específica e viscosidade de óleos, biocombustíveis e combustíveis por métodos ópticos (SILVA *et al*, 2011); Prospecção tecnológica sobre métodos para determinação da oxidação de óleos e biocombustíveis com ênfase em métodos ópticos (MEIRA *et al*, 2011); Prospecção tecnológica como uma ferramenta Aplicada em ciência e tecnologia para se chegar à inovação (QUINTELLA *et al.*,2011); Prospecção tecnológica de patentes para determinação de métodos utilizados para análise de matéria-prima na produção de biodiesel (LUNA, *et al*, 2012).

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Localizar gargalos na ciência, tecnologia e inovação do biodiesel e diesel, e desenvolver procedimento para determinação rápida da concentração de biodiesel em diesel (BXX) através de espectrofluorimetria e análise covariante de dados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

✓ Realizar pesquisa, no banco de patentes *espacenet*, sobre biodiesel em relação ao uso (combustível), em relação à técnica (espectrofluorimetria) e ao método (Fluorescência).

✓ Fazer mapas estatísticos sobre as pesquisas desenvolvidas no estudo de misturas de Diesel com Biodiesel, de métodos e aparelhos já existentes para detectar tais misturas além de um levantamento de quais empresas e países que mais investem na tecnologia.

✓ Desenvolver procedimento para determinação rápida da concentração de biodiesel em diesel (BXX) através de espectrofluorimetria e análise covariante de dados.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MATÉRIAS PRIMAS PARA COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS

A biomassa tem atraído muita atenção nesses últimos anos, por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentável não provocar danos ao meio ambiente. Biomassa é definida como todo material orgânico, não fóssil, que tenha conteúdo de energia química no seu interior, o que inclui todas as vegetações aquáticas, ou terrestres, árvores, lixos orgânicos, resíduos de agricultura, esterco de animais e outros tipos de restos industriais (OMACHI *et al.*, 2004).

Os óleos vegetais têm sido priorizados dentre os tipos de biomassas disponíveis e consideradas adequadas para consolidação de programa de energia renovável, por representarem alternativa para geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio ambientais de difícil solução (DEMIRBAS, 2003; RAMOS, 2003).

3.1.1 Principais Fontes para Produção de Combustíveis Renováveis

As fontes de matérias-primas para produção de combustíveis renováveis são bem variadas, entretanto as principais fontes para produção de biodiesel são os óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais.

Essas matérias-primas são compostas por triacilglicerídeos, proveniente de fontes de lipídios renováveis. Logo, podem ser usados puros ou em misturas com o diesel. Entretanto segundo estudos de Knothe e Steidley (2005) e Meher *et al.* (2006), os óleos vegetais *in natura*, não são indicados para uso de aplicação direta ao motor por apresentar não conformidade do tipo de formação de depósito de carbono no sistema de injeção, diminuição na eficiência de lubrificação, diluição parcial do combustível no lubrificante, comprometimento da durabilidade do motor,

aumento no custo de manutenção do veículo. A Tabela 3.1 mostra a viscosidade de alguns óleos.

Algumas soluções foram propostas para tentar reduzir tais problemas, diluição de óleos vegetais com o diesel fóssil e reações de transesterificações (ZAGONEL *et al.*, 2000).

Tabela 3.1 Viscosidade de alguns exemplos de óleos*

Tipo de óleo	Viscosidade a 30°C (mPa.s)
Soja	41,2
Milho	47,4
Girassol	41,3
Algodão	47,3
Diesel	2,0 – 4,3

*BROCK *et al* 2008

Dentre as fontes para produção de biodiesel tem-se os chamados óleos fixos, que são constituídos por triglicerídeos de ácidos graxos, como os óleos vegetais, que são obtidos a partir de plantas oleaginosas, tais como, soja, girassol, canola (ou colza), milho, mamona, amendoim, algodão, palma e babaçu. Geralmente são obtidos a partir das sementes, amêndoas ou das polpas.

Os chamados óleos voláteis ou óleos essenciais, tais com, óleo de casca de laranja, óleo da casca de caju, óleo de pinho, entre outros, não são óleos adequados para produção de biodiesel, por serem constituídos por misturas de substâncias aromáticas como terpenos e fenóis e não por triglicerídeos (SILVA, 2005).

A Tabela 3.2 apresenta os principais óleos vegetais e do teor de óleo de suas sementes ou frutos.

Óleos vegetais são constituídos por triglicerídeos (chamados também de triacilgliceróis e triacilglicerídeos), que são ésteres formados a partir de ácidos graxos (ácidos carboxílicos) de cadeias longas e glicerol. Apresentam também em sua composição ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis. Os ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos mais comuns apresentam 12, 14, 16 e 18 átomos de carbono. Mas outros ácidos graxos com menor ou maior número de

carbono ou constituído por função álcool podem ser encontrados em vários óleos e gorduras (COSTA NETO et al., 2000).

Os óleos vegetais apresentam vantagens para serem utilizados como combustíveis, como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em sua composição e são de origem renovável.

Tabela 3.2 Principais óleos vegetais e teor de óleo das suas sementes ou frutos (SIDIBÉ et al., 2010)

Família	Nome botânico	Nome comum	Óleo/ semente%
Monocotiledôneas			
Palmaceae	Cocos nucifera	Coco	60
Palmaceae	Elaeis guineensis	Palma	20 e 50
Palmaceae	Orbignya eprciosa	Babaçu	60
Dicotiledôneas			
Juglandaceae	Juglan regia	Nogueira	50
Papilionaceae	Brassica compestris	Colza	41
Linaceae	Arachis hypogaeasis	Amendoim	50
Compositae	Linium usitatissimun	Linho	38
Euphorbiaceae	Carthamus tinctorius	Cártamo	35
Euphorbiaceae	Aleurites fordii	Tungue	60
Euphorbiaceae	Ricinus communis	Mamona	49
Euphorbiaceae	Jatropha curcas	Pinhão Manso	25
Malvaceae	Gossypium hirsutum	Algodão	36
Buxaceae	Simmondsia	Jjoba	60
Pedaliaceae	Sesamum indicum	Gergelim	52
Compositae	Heliantus annuus	Girassol	40
Papilionaceae	Glycine max	Soja	25

Na escolha do óleo vegetal para produção do biodiesel, devem ser levados em conta além do tipo de oleaginosa economicamente nativa da região, o percentual do óleo da semente e a sua produção por hectare.

A Tabela 3.3 representa a composição de ácido graxo de alguns óleos vegetais (PINTO et al., 2005; GRIMALDI et al., 2005).

Tabela 3.3 Composição de ácidos graxos de alguns óleos vegetais

Óleo vegetal	Palmítico (16:0)	Esteárico (18:0)	Oléico (18:1)	Linoléico (18:2)
Algodão	29	1	13	57
Milho	6	2	44	48
Soja	14	4	24	52
Girassol	6	3	18	73

Óleo vegetal	Palmítico (16:0)	Esteárico (18:0)	Oléico (18:1)	Linoléico (18:20)
Palma	41	5	42	10
Piqui	40	2	47	4

As gorduras animais também podem ser utilizadas para a produção de biodiesel. Entre estas, podem ser citadas o sebo bovino, peles de galinha, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco. A principal desvantagem das gorduras animais em relação aos óleos vegetais é a presença de elevado teor em ácidos graxos saturados nas gorduras, o que aumenta o ponto de névoa e conseqüentemente leva ao entupimento do filtro a frio. Por outro lado, o biodiesel produzido de gorduras animais apresenta maiores números de cetano e poder calorífico (LEBEDEVAS *et al.*, 2006).

Os óleos e gorduras residuais também podem ser utilizadas para a produção de biodiesel. Podem ser resultantes de frituras domésticas, de lanchonetes e cozinhas industriais e águas residuais de processos de indústrias alimentícias, entre outros.

A utilização do óleo residual é uma alternativa para a redução de custos, considerando que cerca de 70 a 95% do custo de produção de biodiesel é devido às suas matérias-primas (ZHANG *et al.*, 2003). No entanto, as propriedades do óleo residual são bastante diferentes daquelas dos óleos virgens, principalmente no que se refere à maior concentração de ácidos graxos livres, que é um fator negativo quando a catálise é alcalina, além de maiores valores de viscosidade cinemática, calor específico e tensão superficial (PENG *et al.*, 2006).

3.1.2 Óleo de Soja

A soja (Figura 3.1) possui como nome científico *Glycine Max (L.) Merrill*. É uma planta da classe dicotiledônea, da família Leguminosinae, subfamília Papilionoideae, gênero *Glycine* (EMBRAPA, 2012).



Figura 3. 1 Fruto da Soja. Fonte: <http://sojaambiental.blogspot.com.br/>

A soja possui boa capacidade de adaptação e é bem semelhante ao cultivo de feijão, se adapta melhor em terras sílico-argilosas férteis ao invés de terras úmidas e ácidas. O grão da soja apresenta uma textura macia, sabor amargo, teores elevados de ácido ascórbico e β -caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17 a 19% de proteínas e 30 a 40% de gordura (SIMONNE *et al.*, 2000; MARQUES, 2006; EMBRAPA SOJA, 2007).

Atualmente existem 60 plantas autorizadas pela ANP para produção de biodiesel, mesmo assim 82% da produção nacional provém do óleo de soja, uma das matérias-primas mais caras desse mercado (CIÊNCIA HOJE, 2012) e que possui baixo rendimento em óleo segundo a ANP (Tabela 3.2).

No óleo de soja, cerca de 90% dos triacilglicerídeos tem composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2), e linolênico (18:3). Ainda existem algumas quantidades de componentes não glicerídicos, como fitoesteróis, ceras, carotenoides, tocoferóis e fosfatídeos (COSTA NETO *et al.*, 2000).

3.1.3 Óleo de Girassol

O óleo de girassol é extraído industrialmente a partir das sementes da oleaginosa. O processo consiste inicialmente na secagem e retirada das cascas das sementes. A seguir as sementes são moídas e extraídas com solvente orgânico. Obtém-se o produto com a evaporação do solvente. O óleo é ainda submetido ao processo de refino, que incluem processos físico e químicos, tais como,

branqueamento, degomagem e retirada do odor. A flor do girassol está representada na Figura 3.2.



Figura 3.2 Flor do Girassol. Fonte: <http://www.crismenegon.com.br>.

O girassol possui o nome científico de *Helianthus annuus L.* É uma cultura agronomicamente favorável com ciclo curto, elevada qualidade e ótimo rendimento em óleo. Do girassol são obtidos dois produtos, a ração animal e o óleo que é usado na alimentação humana. Este óleo também pode ser utilizado na produção do biodiesel. Atualmente no Brasil, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), cultiva-se girassol em cerca de 69,8 mil hectares com produção de aproximadamente 101,6 mil toneladas apenas no mês de janeiro de 2011 (CONAB, 2012).

O cultivo do girassol é considerado uma alternativa para o semiárido brasileiro considerando que esta é uma cultura com boa tolerância a seca e ao calor e esta região não dispõe de uma boa infraestrutura agrícola. Como grande parte da população do semi-árido sobrevive de agricultura familiar, o plantio do girassol pode contribuir para aumentar a renda familiar e contribuir para a permanência da população nas áreas rurais (EMBRAPA, 2012).

O girassol é uma cultura que pode sobreviver com um nível de chuva menor que 500 mm anual como ocorre no semi-árido brasileiro, isto porque, a raiz da planta é bastante profunda (BIODIESELREVISTA, 2011).

As sementes desta oleaginosa possuem cerca de 40-54% de óleo o que permite a sua extração mecânica além da obtenção de torta com ótimo valor nutricional (BIODIESELBR, 2011).

O óleo de girassol possui cerca de 98-99% de triglicerídeos, sendo 83% de ácidos insaturados e destes menos que 0,2% de ácido linoléico. As variações na sua composição são devidas aos diferentes tipos de variedades e diferenças climáticas. O óleo de girassol possui em sua composição o alfa-tocoferol, enquanto que a maioria dos óleos vegetais possuem o gama-tocoferol. O alfa-tocoferol é um agente antioxidante com menor atividade a altas temperaturas, já o gama-tocoferol possui maior atividade antioxidante a temperaturas elevadas (CIENCIAVIVA, 2011).

Os sub-produtos do girassol são o farelo e a glicerina. O farelo contém proteínas e por isso é bastante utilizado em ração para animais, tais como, gado, aves e suínos. A glicerina é, em geral, vendida para a indústria de cosméticos (BIODIESELREVISTA, 2011).

3.1.4 Óleo de Algodão



Figura 3.3 Algodoeiro. Fonte: <http://www.ruralcentro.com.br>.

O algodão, nome científico *Gossypium hisutum*, teve origem na Índia, é do gênero *Gossypium* e da família *Malvacea*, sua semente contém em média 60% de caroço e 40% de fibra. A amêndoa liberada com a quebra das cascas possui de 30 a 40% de proteína e de 35 a 40% de lipídios. O óleo obtido da semente de algodão

possui cor escura devido à presença de pigmentos, além do gossipol, composto tóxico do algodoeiro (EMBRAPA, 2012).

A composição da semente de algodão é de aproximadamente 14-25% de óleo. Deste 1-2% é devido a ácido graxo mirístico, 1-2% de palmitoléico, 1-25% esteárico, 18-25% de palmítico, 17-38% de oléico e 45-55% de linoleico (SOLOMONS, 2002). Segundos dados da Embrapa, o índice de iodo do óleo de algodão é cerca de 100 a 110, o índice de acidez de 0,04 a 0,08, o índice de saponificação de 192 a 195 e o índice de refração de 1,4697 (EMBRAPA, 2012).

O algodão no Brasil representou no nordeste, nos séculos XIX e XX uma das bases do sistema de cultura de subsistência, sendo o produto vegetal que se constituía na principal fonte de geração de renda para agricultura familiar nordestina. O algodão se propagou nessa região, de clima semiárido e com pouca precipitação pluvial, devido a sua capacidade de resistir à seca e produzir pouca água (BELTRÃO, 2003).

3.2 O BIODIESEL

Biodiesel, derivado da matéria-prima renovável, é definido pela American Society of Testing and Materials (ASTM), como um combustível constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos produzidos a partir de fontes lipídicas, tais como óleos vegetais ou gorduras animais. O biodiesel é biodegradável e renovável e surgiu da necessidade de substituição dos combustíveis fósseis (KULKARNI *et al.*, 2006).

Segundo a literatura (MARCHETTI, 2011) o biodiesel possui algumas vantagens e desvantagens. As principais vantagens são: ausência de enxofre; tem um número de cetano superior a 50 (número elevado); elevado poder de auto-ignição e combustão, favorece uma combustão mais completa e também emite menos resíduo para atmosfera por possuir em média 11% de oxigênio e uma composição química homogênea. O biodiesel não é tóxico, é biodegradável e possui maior ponto de fulgor que o diesel, de modo que oferece maior segurança em condições de manuseio, armazenamento e transporte.

Como desvantagens: apresenta um menor poder calorífico, em torno de 5% em relação ao diesel convencional; cristaliza-se em temperaturas menores, em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel é bem elevada, assim como o diesel podem ocorrer formações de pequenos cristais, que impedem o bom funcionamento do motor, mas isso pode ser controlado de muitas maneiras dentre elas realizando misturas de biodiesel/ diesel (MA *et al.*, 1999).

Estas características citadas são importantes no aspecto ambiental, social, tecnológico e econômico, contribuindo com a redução de emissões de gases que colaboram com o efeito estufa. Em termos sociais o biodiesel ajuda na geração de mais empregos e rendas no campo, favorecendo a indústria nacional de bens e serviços, além de cooperar com a diminuição das importações, devido a substituição por parte do diesel mineral importado.

A Tabela 3.4 compara as características físico-químicas de diferentes tipos de biodiesel com as do óleo diesel convencional (COSTA NETO *et al*, 2000, modificada).

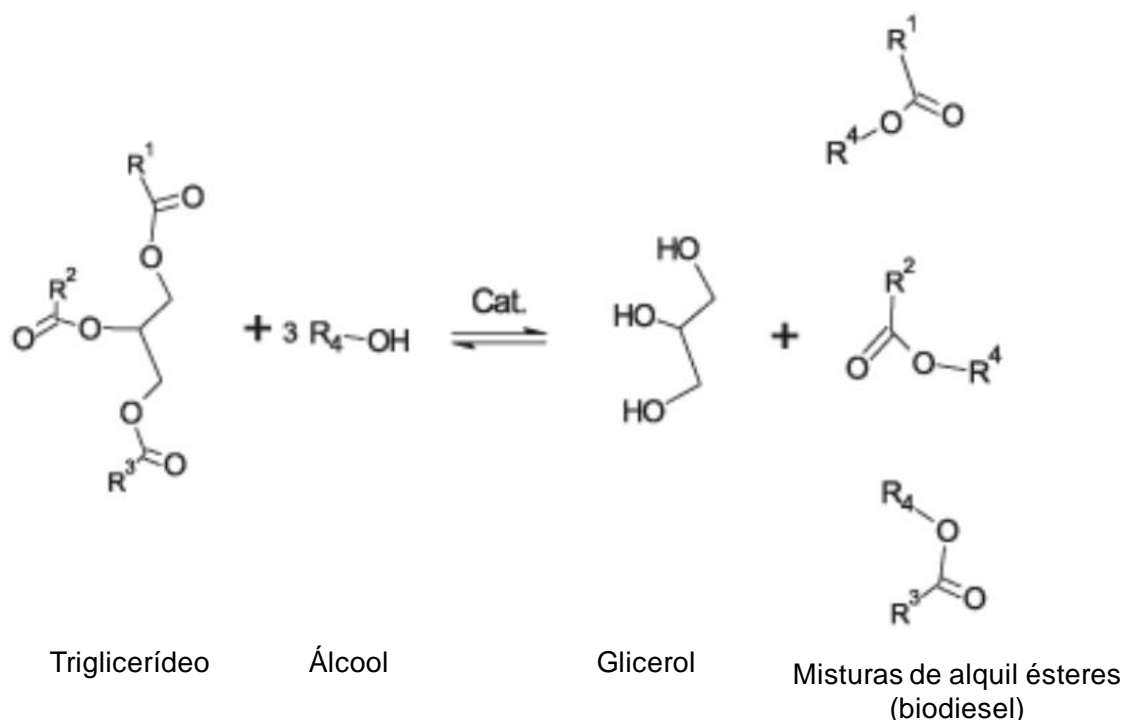
Tabela 3.4 Características físico-químicas do biodiesel de varias espécies vegetais e do óleo diesel convencional (COSTA NETO *et al*, 2000, modificada).

Características	Biodiesel					Óleo diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	Pequi	Algodão	
Pode Calorífico (Kcal/Kg)	9046	9440	9530	9590	9520	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	8	-	1
Índice de Cetano	-	65	-	60	57,5	45,8
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,9190	0,8865	0,8597	0,8650	0,8750	0,8497
Viscosidade a 37,8° (cSt)	26,1	3,9	6,4	5,2	6,0	3,04
Inflamabilidade (°C)	208	-	-	186	184	55
Ponto de fluidez (°C)	-30	-	-	5	-3	-
Corrosidade ao cobre	0	0	0	0	0,01	-
Teor de cinzas (%)	0,01	0,03	0,01	0,01	0	0,014
Teor de enxofre (%)	0	-	-	0	1	0,24
Cor (ASTM)	1,0	0	0,5	1,0	-	2,0

- = não determinado

3.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável para produção de biodiesel. Esta reação ocorre entre os triglicerídeos presentes nos óleos ou gorduras com alcoóis de cadeia curta, principalmente metanol e etanol. Esta reação pode ter catálise ácida, básica ou enzimática. Os produtos da reação de transesterificação são o glicerol e o biodiesel, sendo este a mistura dos ésteres alquílicos dos ácidos graxos. Para que a reação ocorra necessita de 3 mols de álcool para um mol de triacilglicerídeo, o excesso de álcool é necessário, pois aumenta o rendimento dos ésteres e este favorece o rendimento da reação (QUINTELLA *et al.*, 2009). A reação de transesterificação pode ser ilustrada de acordo com a Figura 3.4.



Sendo R¹, R², R³, cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R⁴ o grupo alquil do álcool.

Figura 3. 4 Reação de transesterificação de triglicerídeos. Fonte: LOBO *et. al*, 2009.

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é catalisada por ácidos, bases ou enzimas. Dentre esses os mais empregados são hidróxido de sódio e

hidróxido de potássio, por promoverem rendimentos satisfatórios e apresentarem menor custo.

O hidróxido de potássio é o mais amplamente usado como catalisador nessas reações, em função de que ao final da reação a mistura pode ser neutralizada com ácido fosfórico produzindo fosfato de potássio que pode ser utilizado como fertilizante (QUINTELLA *et al.*, 2009 e MOSER, 2009). É reconhecido na literatura que a catálise básica é inadequada quando a matéria-prima para a produção de biodiesel possui ácidos graxos livres em alto teor, porque ocorre a formação de sabões. Estes consomem parte do catalisador durante sua formação além de gerar emulsão que gera dificuldade na separação dos produtos, ésteres e glicerina, no final da reação. Ainda assim os catalisadores básicos são bastante utilizados pelas indústrias químicas, por seus produtos serem menos agressivos para o meio ambiente e por apresentarem atividade 4.000 vezes a mais do que as verificadas para os catalisadores ácidos.

As principais etapas da transesterificações dos óleos vegetais catalisadas por bases são apresentadas na Figura 3.5.

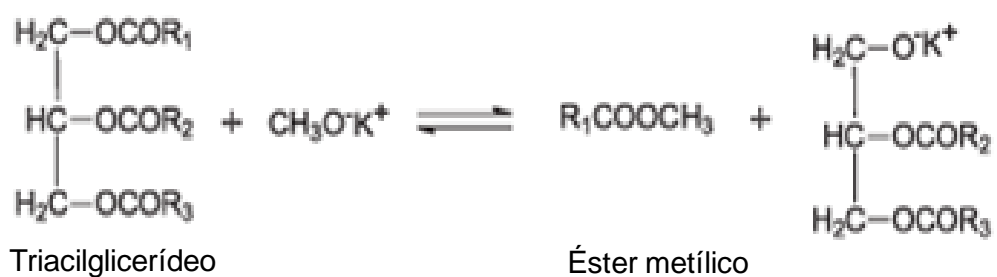
Na primeira etapa da reação (Figura 3.5) a base reage com o metanol, produzindo a base conjugada, o alcóxido, e o ácido conjugado, a água. Na segunda etapa o alcóxido age como base atacando o átomo de carbono do grupo carbonila do triacilglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico. No composto tetraédrico é rompida a ligação entre o átomo de carbono e oxigênio, assim são formados os ésteres metílicos e diacilglicerídeo. Diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a ésteres metílicos e liberando a glicerina como co-produto. A glicerina possui alto valor agregado, com importante aplicação comercial, nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (GERIS *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação deve ser completa provocando ausência de triglicerídeos remanescente, o biocombustível deve ser de alta pureza, livre de glicerina e de qualquer catalisador residual (LIMA *et al.*, 2004).

Etapa 1:



Etapa 2:



Etapa 3:

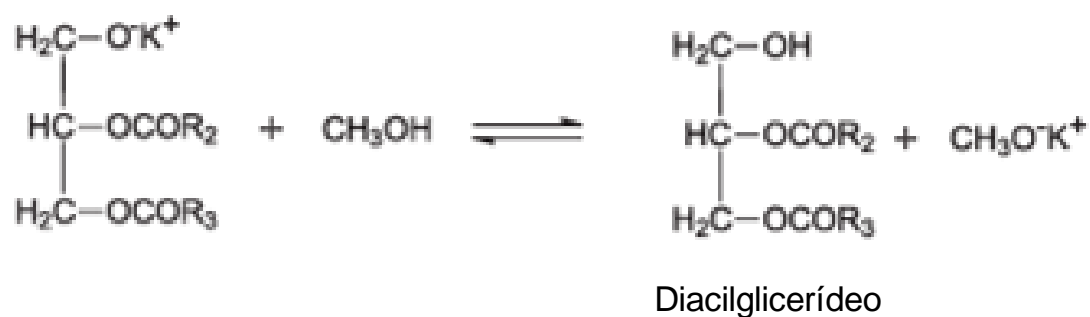


Figura 3. 5. Equa\u00e7\u00f5es da rea\u00e7\u00e3o de transesterifica\u00e7\u00e3o do triacilglicer\u00eddeo com metanol em meio b\u00e1sico. Fonte: <http://www.scielo.br/scielo.php>.

A figura 3.6 mostra oito etapas do mecanismo da rea\u00e7\u00e3o de transesterifica\u00e7\u00e3o.

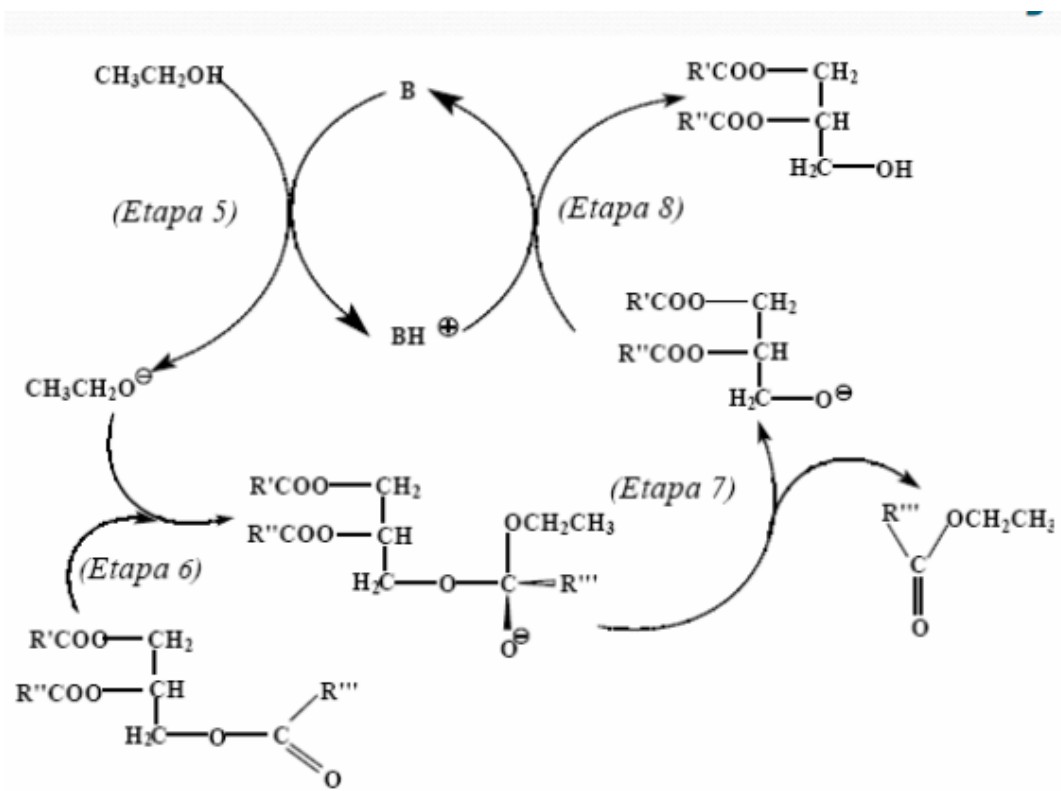
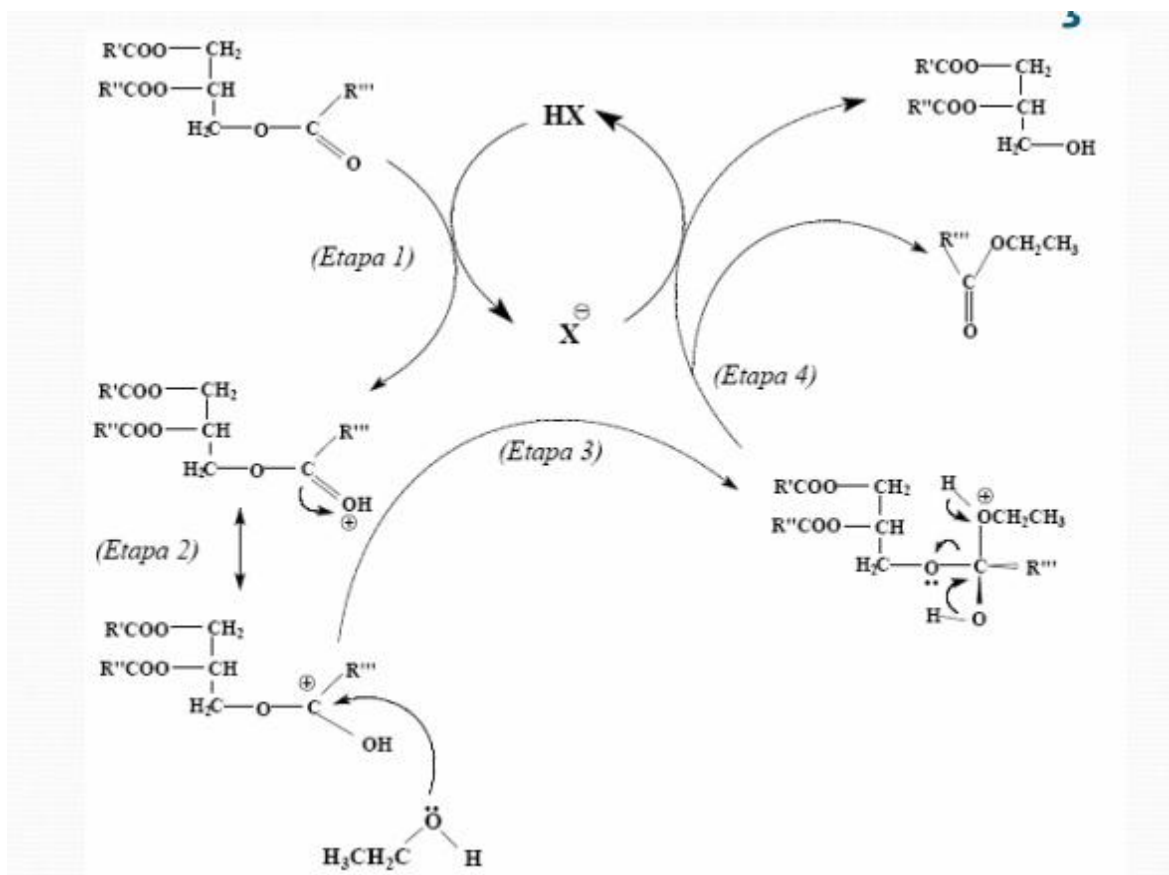


Figura 3. 6 Mecanismo da reação de transesterificação. Fonte: www.ctec.ufal.br.

3.3.1 Álcool Metílico e Etílico

O biodiesel utilizado em alguns países da Europa e dos Estados Unidos é produzido por rota metílica e é constituído de ésteres metílicos. A preferência pela rota metílica ao invés da rota etílica ocorre pelo fato do metanol ser mais acessível economicamente do que o etanol. Tem a vantagem também do processo de obtenção, o metanol é mais polar e possui uma cadeia mais curta, isto facilita o processo de separação entre ésteres e glicerina. Já o etanol possui uma cadeia mais longa, fazendo com que os ésteres etílicos sejam mais miscíveis na glicerina, tornando o processo de separação mais difícil. Deve-se ressaltar também que o metanol é muito tóxico, podendo trazer malefícios à saúde como o câncer e a cegueira.

Adicionalmente no Brasil faz-se uso do etanol anidro como combustível sendo produzido em larga escala para ser misturado a gasolina. O etanol possui um carbono a mais que o metanol, isso lhe dá algumas vantagens em relação ao metanol, por exemplo, um maior número de cetano, o que favorece uma melhor combustão no motores a diesel. Além disso, o etanol pode ser produzido a partir da biomassa e, dessa maneira, o processo torna-se independente do petróleo, promovendo uma produção do combustível completamente agrícola. (PENTEADO, 2005).

3.3.2 Catalisador

No processo de produção de biodiesel faz-se necessário o uso de catalisadores, que são espécies químicas que atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, reduzindo assim o tempo de reação. O catalisador é um importante fator para o bom rendimento da reação química. Dentre os catalisadores mais utilizados estão os catalisadores ácidos, ácidos sulfúricos e sulfônicos, e os catalisadores básicos, hidróxido de sódio e potássio, que atuam como precursores catalíticos para a espécie alcóxido que catalisa a reação (ASAKUMA et al, 2009).

Industrialmente, o biodiesel é produzido em meio alcalino e utiliza-se a catálise homogênea, pois são menos agressivos aos equipamentos. Para que o processo de produção de biodiesel tenha viabilidade a matéria-prima deve ter baixa concentração de ácidos graxos livres. A presença de maior concentração de ácidos graxos livre leva à formação de sabões, com isso consumindo o catalisador e assim reduzindo o rendimento em biodiesel. Além disso, ocorre a formação de emulsão estável que dificulta a separação da glicerina no final da reação. Outro fator importante é a quantidade de água no meio reacional, é necessário baixo teor de umidade. Isso porque a água leva a formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes (SCHUCHARDT *et al*, 1998).

Os ácidos também podem ser usados como catalisadores para produção do biodiesel, entretanto a cinética da alcoólise é muito mais lenta e frequentemente é necessário que a reação seja conduzida em temperaturas próximas a temperaturas de ebulição do álcool utilizado na transesterificação (DI SERIO *et al*, .2008; CORDEIRO *et al*, 2008).

A síntese do biodiesel pode ser realizada também por catálise heterogênea (GEORGOGIANNI *et al*, 2009). Este método oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois a purificação dos monoésteres é facilitada, e o catalisador sólido pode ser reciclado ao longo de sua vida útil reduzindo a geração de efluentes. Como exemplo de catalisadores heterogêneos, algumas classes de compostos se destacam, o óxidos de metais de transição, resinas trocadores de íons, catalisadores suportados em matrizes como sílica ou zeólitas (CANAKCI *et al*, 2009).

3.4 ABSORÇÃO E EMISSÃO DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS UV-VIS POR MOLÉCULAS

Obtêm-se informações sobre um tipo de amostra empregando interação da radiação com a matéria. A amostra, que se encontra no seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental, é geralmente estimulada aplicando-se energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por reações químicas. Esse estímulo faz com que a molécula sofra uma transição para o estado excitado, ou

seja, de maior energia. A Figura 3.7 exemplifica métodos de absorção, a absorção de radiação eletromagnética e a dissipação de energia por emissão da radiação. E a Figura 3.8 mostra um espectro de fluorescência resultante (SKOOG et al., 2005).

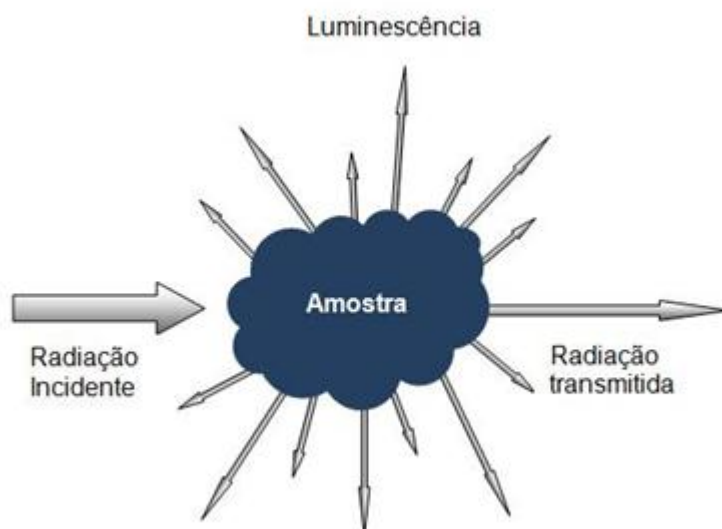


Figura 3. 7 Métodos de fotoluminescência: radiação incidente absorvida pelo analito e emissão de radiação.

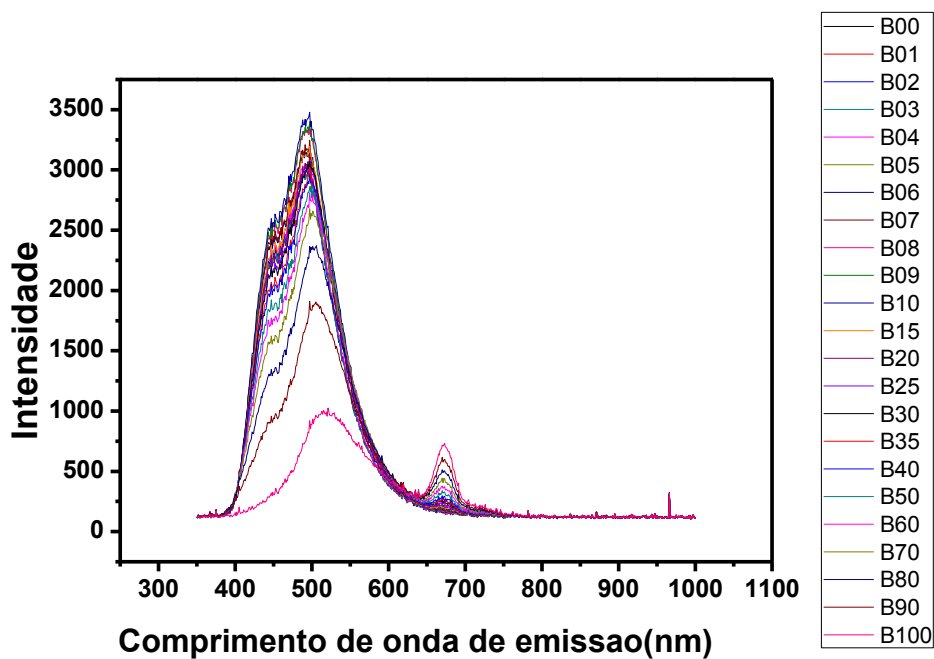


Figura 3. 8 Espectro de fluorescência do biodiesel de algodão em diesel obtido nesse trabalho.

A radiação eletromagnética, ou quantidade de radiação eletromagnética absorvida durante a excitação, é emitida quando esta molécula retorna ao seu estado fundamental, sendo detectado na região do visível, na região ultravioleta, ou na região do infravermelho. Além da mudança de energia eletrônica que segue a absorção de radiação, também ocorrem variações da energia vibracional dos átomos das moléculas e da energia rotacional. Essas medidas são apresentadas por meio de espectro, que é um gráfico da radiação em função do comprimento de onda (SKOOG et al., 2005).

3.4.1 Fluorescência Molecular

As moléculas ou átomos são excitados por absorção de radiação eletromagnética, por um processo chamado de fluorescência. A fluorescência pode ser definida como emissão de parte da energia absorvida sob forma de luz. A luz emitida tem comprimento de onda maior do que a luz absorvida (lei de Stokes). A absorção e a emissão na fluorescência ocorrem em um tempo extremamente curto da ordem de 10^{-12} a 10^{-9} segundos. Se esse tempo for maior do que 10^{-8} s é porque a transição é proibida (VOGEL et al., 2002).

A fluorescência, assim como, a fosforescência são casos particulares da fotoluminescência, que é um termo geral aplicado a fenômenos de emissão de luz.

Um tipo de fotoluminescência é a fluorimetria, que se diferencia das outras formas de fotoluminescência pelo fato da espécie excitada perder seu excesso de energia, relaxar e voltar ao estado fundamental imediatamente, seu excesso de energia é perdida como fótons. Dois desses mecanismos, a relaxação não-radiativa e a emissão fluorescente são ilustrados na Figura 3.9.

A relaxação vibracional é um tipo de relaxação não radiativa, neste tipo de relaxação as moléculas ao sofrerem colisões perdem energia para o meio. Estas colisões podem aumentar ou diminuir a depender da viscosidade do solvente. Uma outra forma da molécula perder energia é por conversão interna, a conversão interna ocorre quando a molécula do estado eletrônico excitado passa para o nível vibracional superior de outro estado eletrônico. A relaxação vibracional é um

processo mais favorável do que a conversão interna, sendo que o tempo de vida do estado excitado na relaxação vibracional é cerca de 10^{-15} s, enquanto que na conversão interna é cerca de 10^{-9} - 10^{-16} s. Esse dois tipos de relaxação não-radiativa são apresentados na Figura 3.9 (SKOOG *et al.* , 2007).

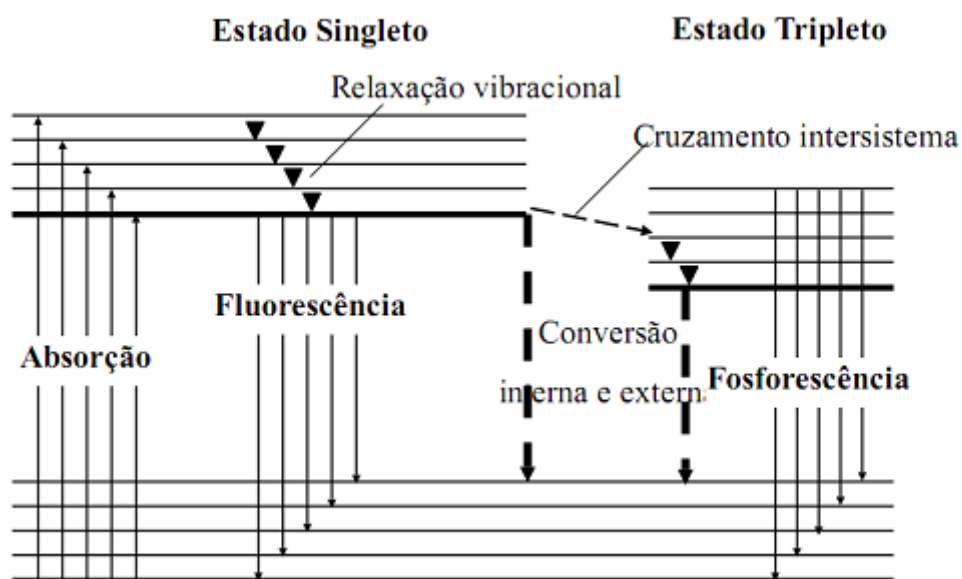


Figura 3. 9 Diagrama de níveis de energia mostrando algumas alterações de energia que ocorrem durante a absorção. Relaxação não-radiativa e fluorescência por uma espécie molecular. Fonte: SKOOG, 2007 (adaptado).

A capacidade fluorescente de algumas moléculas informa certa características dessas moléculas. A análise de moléculas através de técnicas de fluorescência é vantajosa por não ser destrutiva e por ter alta sensibilidade. A técnica de fluorescência é capaz de detectar um fóton com limites de detecção menor do que quando se utiliza técnicas de espectroscopia de absorção.

Contudo, nem todas as moléculas que absorvem radiação são capazes de reemiti-la. São poucas as moléculas que fluorescem, porque a fluorescência requer características estruturais que diminuam a velocidade da relaxação não-radioativos e que aumentem a velocidade da relaxação por fluorescência. Muitas moléculas sofrem relaxação não-radiativa a uma velocidade significativamente maior que a velocidade de relaxação radiativa, portanto a fluorescência não ocorre (SKOOG *et al.*, 2005).

Os espectros de emissão são produzidos com a excitação em comprimentos de onda fixo e o espectro é registrado como a intensidade da emissão em função do comprimento de onda da emissão. Os espectros de excitação são obtidos pela variação do comprimento de onda de excitação em função da medida da intensidade de fluorescência em um comprimento de onda fixo.

A intensidade de fluorescência pode sofrer variação em relação ao valor esperado. A fluorescência pode ser afetada pelo pH da solução, pela natureza do solvente, pela concentração dos reagentes adicionados, e às vezes, pela temperatura (HARRIS *et al.*, 2005).

Os instrumentos utilizados para medidas de fluorescências são os fluorímetros ou espectrofluorímetros.

3.5 INSTRUMENTOS PARA FLUORIMETRIA

Espectrofluorímetro é o instrumento utilizado para medir a fluorescência. Espectrofluorímetro simples contém fonte, lente, filtro primário, um recipiente para amostra, um filtro secundário, fotocélula e um dispositivo de medida da resposta do detector. A luz emitida por uma fonte UV passa por uma lente de condensação, um filtro primário, que seleciona a faixa de radiação necessária para a excitação da amostra, por um recipiente que contém a amostra, esse recipiente pode ser uma cubeta de quartzo, por um filtro secundário, que transmite a radiação de fluorescência, passa também pela fotocélula, que é colocada perpendicularmente ao feixe incidente, evitando que interferência da radiação primária e finalmente a luz chega ao dispositivo de medida da resposta do detector (VOGEL *et al.*, 2002).

Nos espectrofluorímetros mais complexos os espectros de fluorescência são automatizados e varrem uma faixa de comprimento de onda aproximadamente de 200 a 900 nm, sendo também operados em comprimentos de ondas fixos, porém é aplicado na detecção de substâncias orgânicas em pequenas concentrações. A Figura 3.10 mostra um esquema de um espectrofluorímetro.

O espectrofluorímetro funciona da seguinte maneira: uma fonte de luz branca incide sobre um monocromador que seleciona o comprimento de onda de

excitação desejado, essa radiação é então polarizada chegando na amostra que sofre excitação por absorção de fótons. As moléculas que foram excitadas emitem radiação eletromagnética quando retornam ao seu estado fundamental, essa radiação passa pelo polarizador e pelo monocromador que seleciona o comprimento de onda de emissão chegando ao detector.

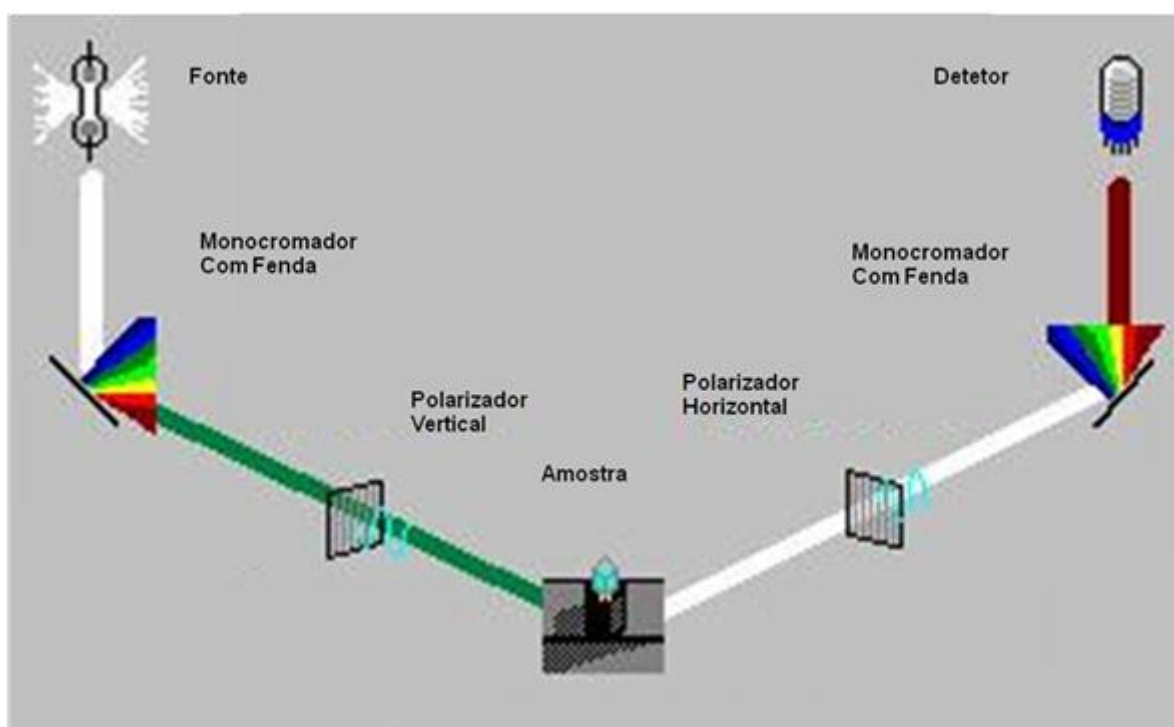


Figura 3. 10 Partes de um espectrofluorímetro. Fonte: Perkin Elmer LS55, Firmware: F1, Serial Number: 73809

3.6 ESPECTROFLUORIMETRIA ASSOCIADA À ANÁLISE MULTIVARIADA

A técnica de espectrofluorimetria vem se destacando por ser uma técnica simples, de análise rápida, sensível e seletiva. Esta técnica é muito utilizada na análise de fluidos fluorescentes naturais e apresenta como vantagem a necessidade de dispensar a preparação da amostra com adição de solventes fluorescentes. No entanto quando as análises são realizadas em um único comprimento de onda de emissão/excitação, as medidas obtidas para misturas complexas são muito

limitadas, por haver sobreposição de sinais. Para compensar esta limitação, a análise das misturas, sem a necessidade de realizar a separação dos seus constituintes, pode ser realizadas pela associação da quimiometria com as técnicas de Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada, onde se obtém simultaneamente a excitação e a emissão mantendo uma diferença de comprimento de onda fixo. E a Espectroscopia de Fluorescência Total denominada também Espectroscopia Total ou ainda Fluorescência de Matriz Excitação-Emissão que consiste em varrer a emissão enquanto a amostra sofre excitação em comprimentos de onda fixos (DIVYA et al., 2007).

A análise covariante ou quimiometria ou análise multivariada baseia-se em efetuar tratamentos matemáticos em conjunto de dados resultantes de diversas áreas tais como Química, Física, entre outras, visando análise exploratória, calibração e classificação dos dados bem como, planejamento e otimização de um experimento. Alguns exemplos de técnicas quimiométricas são: a Análise das Componentes Principais (PCA), Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS), Regressão das Componentes Principais (PCR), Vizinhos mais Próximos (kNN), Análise por Discriminante Linear (LDA), Análise Paralela de Fatores (PARAFAC), Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) (QUINTELLA *et al.*, 2009), lógica fuzzy, entre outras.

Alguns métodos foram propostos para identificar adulterações do diesel, utilizando a espectrofluorimetria associada a análise multivariada, em trabalhos realizados pela equipe. Foi feita a identificação de adulterações das misturas de diesel com óleo de soja ao invés do biodiesel dentro da faixa de 2 a 50%, utilizando o método de espectrofluorimetria associada a análise dos componentes principais (PCA) (GUIMARÃES *et al.*, 2006). Foi desenvolvido método para monitorar a qualidade de combustíveis em processo de obtenção (QUINTELLA *et al.*, 2009^b). Desenvolvido e patenteado um método para predizer propriedades químicas e físico-químicas de óleos por análise multivariada associada a espectrofluorimetria, utilizando análise por mínimos quadrados parciais (PLS) (MEIRA *et al.*, 2010^c). A espectrofluorimetria total 3D em combinação com PCA foi utilizada para discriminar amostras de diesel puro, óleos vegetais, óleos residuais, bem como identificar adulteração do biocombustível pela adição do óleo residual ao diesel e também pela mudança dos valores da concentração do biodiesel no diesel (MEIRA *et al.*, 2011^a).

Foi utilizada espectrofluorimetria e calibração multivariada para determinar a estabilidade oxidativa de biodiesel e de óleos. No trabalho de Meira *et al.* foram construídos dois modelos de calibração para dois tipos de óleos e a estabilidade oxidativa foi determinada (MEIRA *et al.*, 2011^b). Foi desenvolvido um método e dispositivo sensor para monitorar a qualidade dos processos de identificação de óleos utilizando também a espectrofluorimetria 3D e análise de componentes principais (MEIRA *et al.*, 2011^c), e outro método para identificação de amostras de óleos utilizando análise espectral e quimiometria (MEIRA *et al.*, 2011^d). Foi utilizado a espectrofluorimetria e calibração multivariada para predição das propriedades físico-químicas das misturas biodiesel-diesel, como viscosidade, massa específica e estabilidade (MEIRA *et al.*, 2012).

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

4. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

4.1 ESCOPO

Na elaboração da prospecção tecnológica foi feita uma pesquisa no banco de dados do espacenet em novembro de 2011 e foram utilizados termos em relação ao uso (combustível), em relação à técnica (espectrofluorimetria) e ao método (Fluorescência) utilizado, como pode ser observado na Tabela 4.1. As palavras chave truncadas em inglês utilizadas na busca foram: adulteration, diese*, biodies*, utilizando o conectivo and, também foi utilizada códigos internacionais: G01 (measuring) B01 (physical or chemical processes or apparatus in general). Inicialmente foram encontradas 158 resumos de patentes. Ao retirar as famílias de patentes restaram 127. 5 das patentes encontradas só disponibilizaram o título.

Tabela 4.1. Pesquisa por palavra chave e por classificação internacional (novembro 2011)

Adulter*	Biodies*	Diese*	Fuel*	Oil*	Spectrofluorimet*	Fluores*	*G01	*B01	Total
x		x	x						2
x	x	x	x						0
x	x		x		x				0
			x			x			200
				x		x			1324
x	x	x			x				0
	x	x							328
x	x	x							0
	x				x				0
		x			x				0
	x	x					x		7
		x					x		500
		x				x	x		10
		x	x				x		3
x		x					x		4
x		x							8
	x						x		19
		x					x	x	134
	x					x			0
	x					x	x		0

*G01 MEASURING

*B01 PHYSICAL OR CHEMICAL PROCESSES OR APPARATUS IN GENERAL

As patentes foram importadas para o programa de mineração de texto Vantage Point®, e os dados foram tratados aplicando “thesaurus” e lógica Fuzzi.

Também foi feita uma pesquisa no banco de dados de artigos do scopus com as palavras-chave biodies* and diese* e refinada para fuel e energy and fuels e foram encontrados 194 artigos.

4.2. EVOLUÇÃO ANUAL DE DEPÓSITO DE PATENTES E ARTIGOS

Ao se analisar a evolução das patentes a partir da década de 80 (Figura 4.1), observa-se duas bandas de crescimento nos depósitos de patentes, a primeira com 7 patentes em 1996, esse crescimento foi atribuído ao aumento das demandas globais de energia (total e elétrica), e a segunda também com 7 patentes em 2001 e 2004, o que pode ter ocorrido devido ao crescimento do mercado, principalmente das indústrias e clientes. Isto pode ser atribuído ao fato de que a partir da década de 90, várias ações nacionais e internacionais passaram a procurar soluções de modo mais intenso para a problemática expressa internacionalmente com as mudanças climáticas, como o protocolo de Kyoto em 1997.

A falta de documentos a partir de 2010 se dá devido ao fato de não se dispor de informações completas por causa do período de sigilo de patentes que é de 18 meses.

O desenvolvimento científico dessa tecnologia é recente (Figura 4.2), tendo sido iniciado no ano de 1996. O número de publicações de artigos começou a aumentar a partir do ano de 2005, mantendo-se crescente até hoje. Isso pode estar associado à preocupação da sociedade com as alterações climáticas associada à liberação de gases da queima de combustíveis fósseis, ao elevado preço internacional do petróleo e à preocupação com desenvolvimento sustentável.

O percentual de artigos começou a crescer sensivelmente partir de 2002 e veio crescendo a cada ano. Como pode ser observado na Figura 4.2.

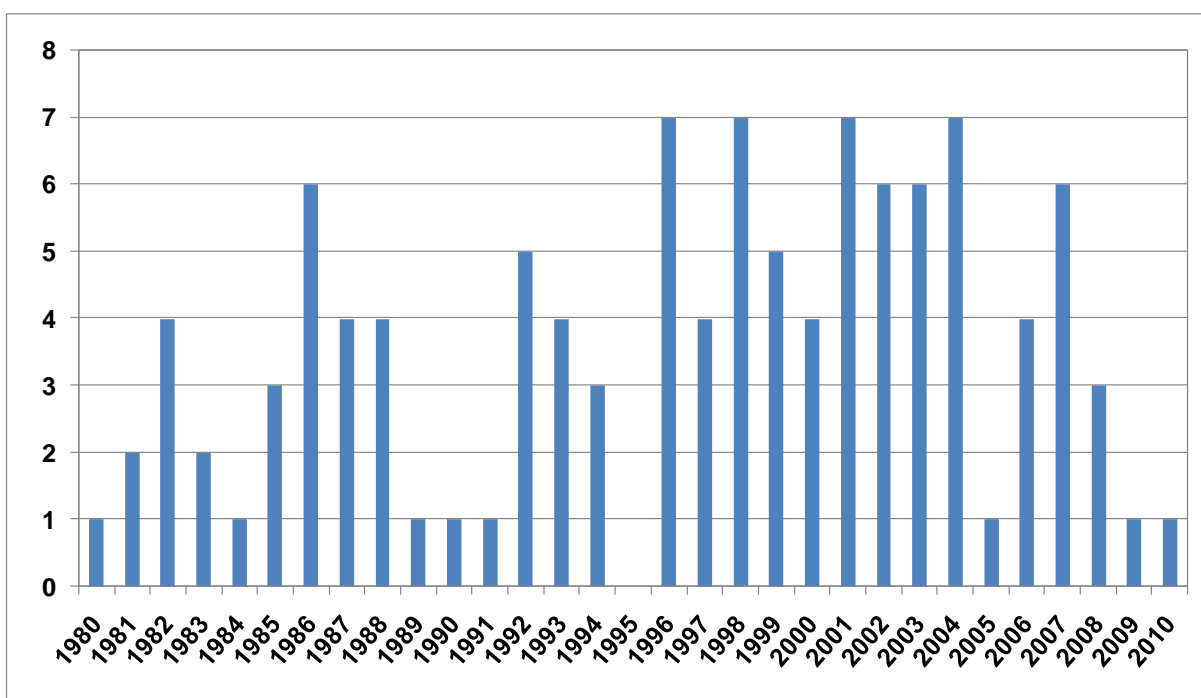


Figura 4.1 Evolução anual de depósito de patentes. Fonte: Própria.

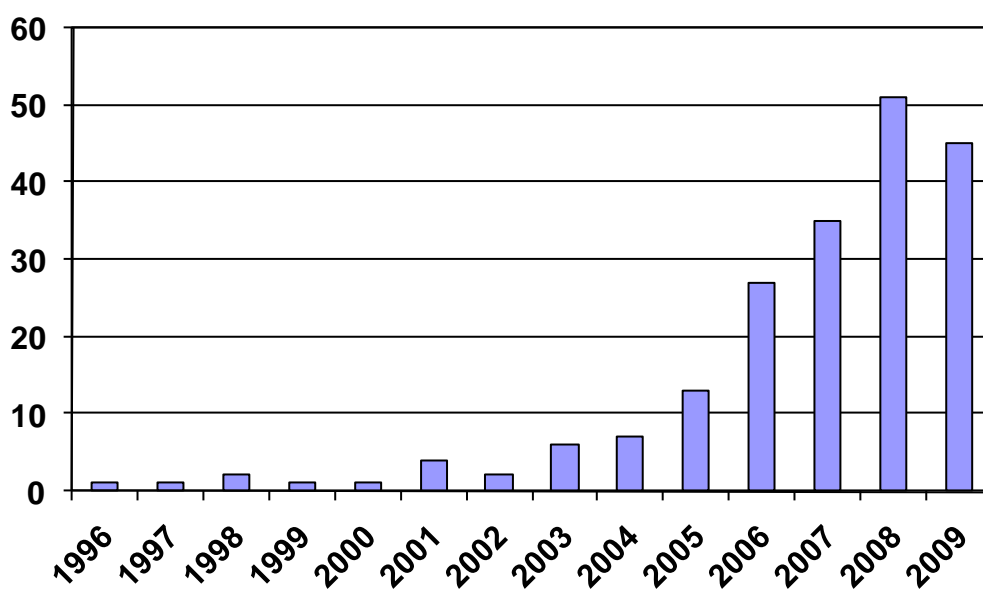


Figura 4.2 Evolução anual de depósito de artigos. Fonte: Própria.

4.3 NÚMEROS DE PATENTES E ARTIGOS POR INVENTORES

Observa-se na Figura 4.3 que 92% inventores tem apenas uma patente e 8% inventores têm 2 patentes. Notavelmente há mais publicações por número de pesquisadores como se pode observar na Figura 4.4.

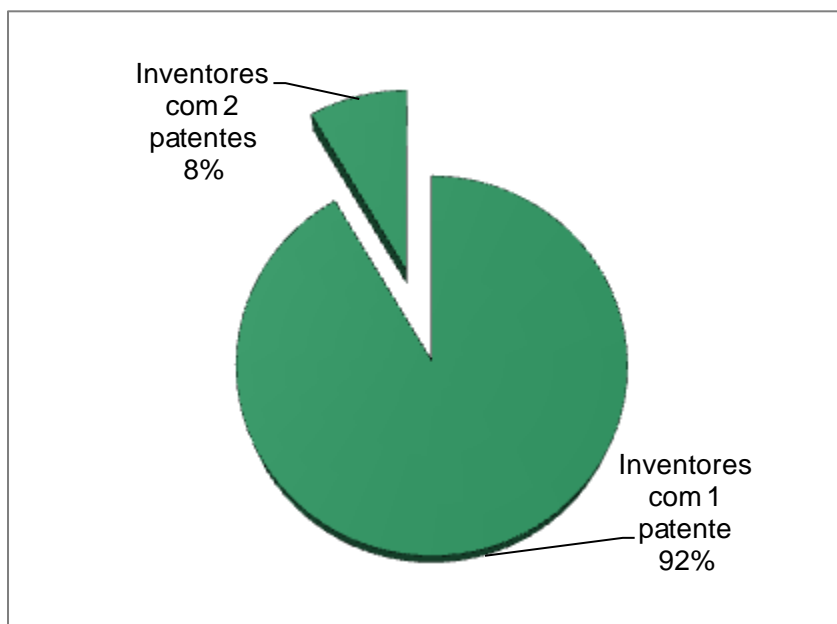


Figura 4.3 Número de patentes por inventores. Fonte: Própria.

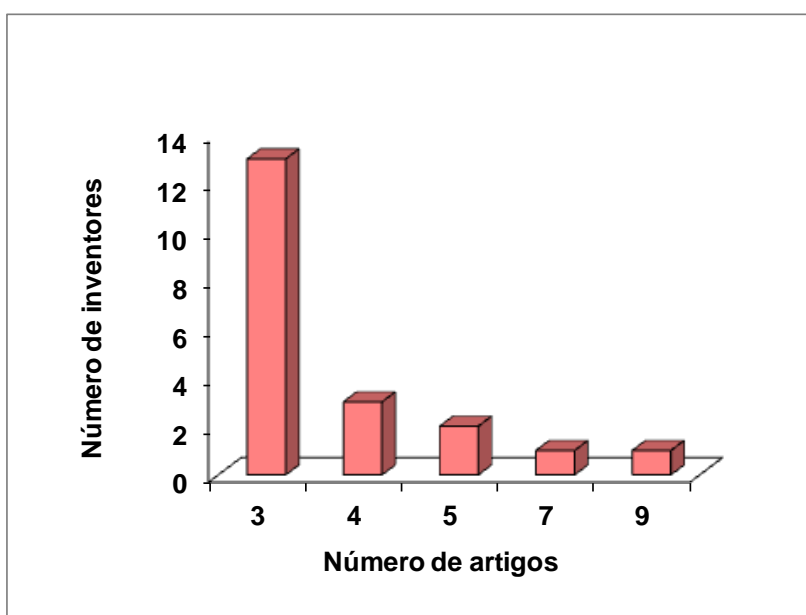


Figura 4.4 Número de artigos por pesquisadores. Fonte: Própria.

4.4 NÚMEROS DE PATENTES DEPOSITADAS POR PAÍS

O país que mais se destacou no domínio tecnológico foi o Japão (Figura 4.5).

Os países que além do Japão (46 patentes), também se destacaram no depósito de patentes foram: Estados Unidos com aproximadamente 34 patentes, Alemanha com 23 patentes e França com 7 patentes como pode ser observado na Figura 4.5. Os Estados Unidos é o segundo país que mais deposita patentes. O maior consumidor de petróleo do mundo está em busca de fontes de energia baratas, renováveis e menos poluentes. Diante deste fato, os Estados Unidos (EUA) demonstram grande interesse nos biocombustíveis. O biodiesel pode ser a solução para diminuir a dependência norte-americana do combustível fóssil do Oriente Médio e da Venezuela. Alemanha e Japão investiram no campo de pesquisa e da tecnologia com objetivo de ajudar economias em expansão como China e Índia, a reduzir suas emissões dos gases do efeito estufa.

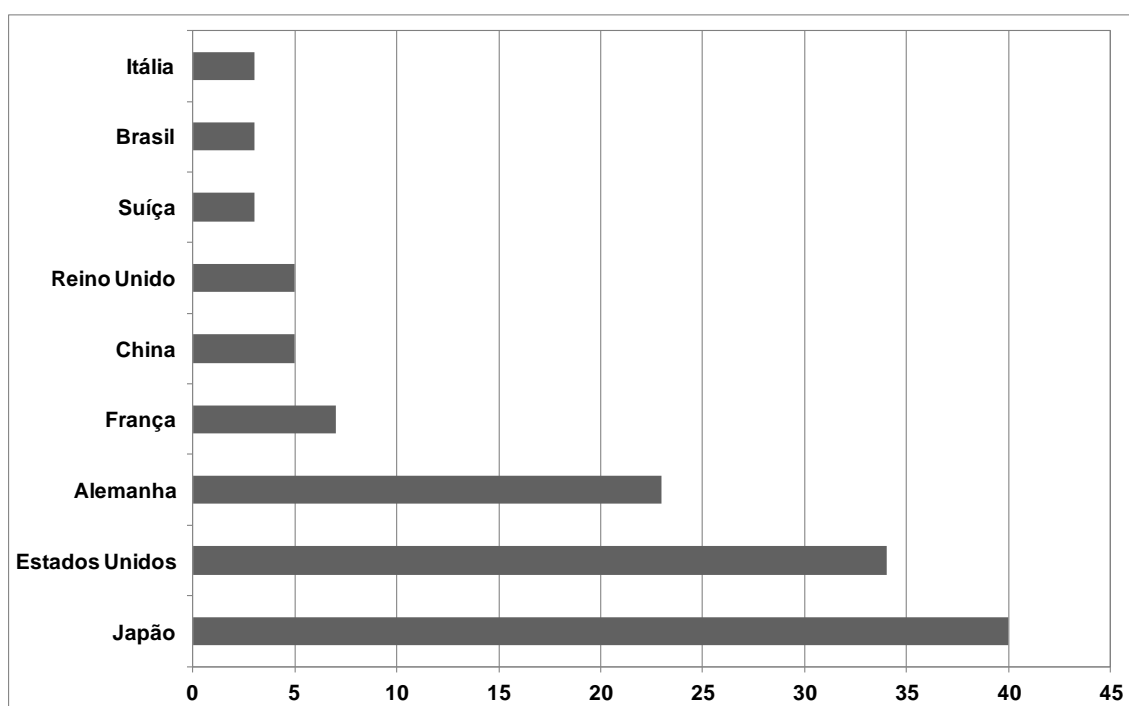


Figura 4.5 Países que mais detêm patentes. Fonte: Própria.

4.5 NÚMEROS DE PATENTES POR DEPOSITANTES

As patentes são depositadas principalmente por empresas, neste caso detém 73% das patentes. A participação de academias é pequena, aparecendo com 4% dos depósitos de documentos de patentes (Figura 4.6).

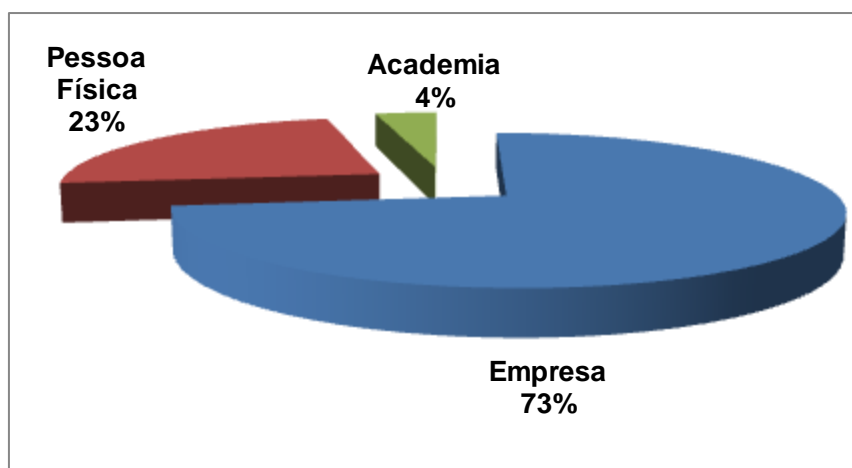


Figura 4.6 Depositantes com maior número de patentes. Fonte: Própria.

4.6 DEPOSITANTES COM MAIOR NÚMERO DE PATENTES

O Japão se destaca com maior número de empresas depositantes (Figura 4.5) de pedidos de patente, totalizando 21 pedidos depositados (Figura 4.7).

Essa figura também evidencia que as empresas Japonesas TOYOTA MOTOR CO LTD e NISSAN, encontra-se no ranking dos maiores depositantes de pedidos de patentes, 7 e 6 pedidos depositados respectivamente. A TOYOTA é neste momento o terceiro maior fabricante de automóveis mundial. Foi fundada em 1919, no entanto depositou sua primeira patente na área de emissões em 1987. O número de patentes vem crescendo devido a preocupação e aumento da consciência da necessidade de uma vida sustentável que diminua a emissões de gases poluentes. Na década de oitenta cresce a produção global da Toyota.

O Japão começou a investir nessa tecnologia por causa das ações imediatas (protocolo de Kyoto) que foram tomadas para minimizar e retardar o processo de degradação ambiental em que se encontrava o planeta e reduzir as emissões dos

gases causadores do efeito estufa responsáveis pelo aquecimento do planeta. O protocolo de Kyoto foi concluído em Dezembro de 1997 em Kyoto (Japão).

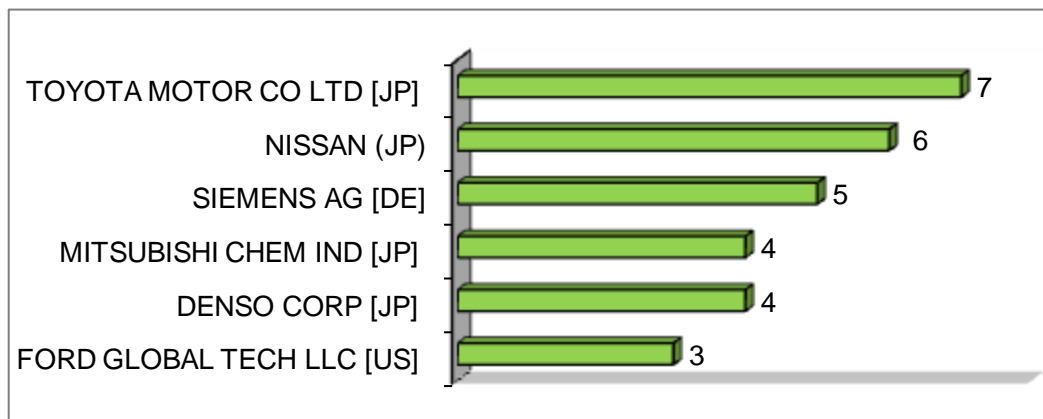


Figura 4.7 Depositantes com maior número de patentes. Fonte: Própria.

4.7 INVENTORES COM MAIOR NÚMERO DE PATENTES

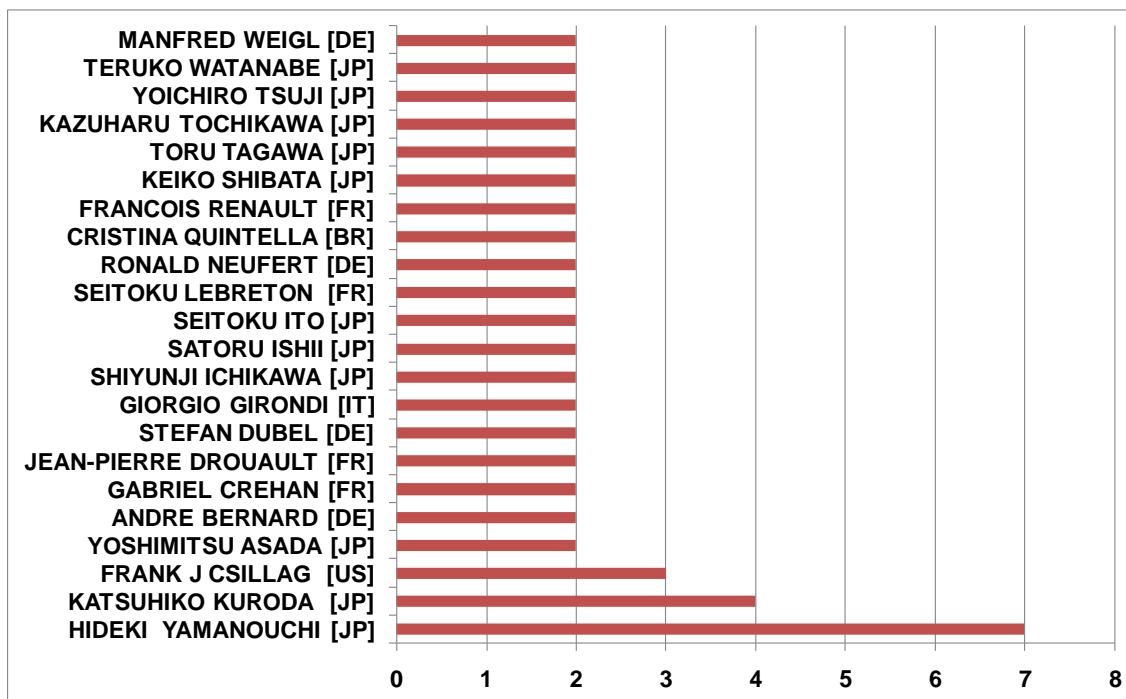


Figura 4.8 Inventores com maior número de patentes. Fonte: própria.

As patentes são em sua grande maioria representadas por inventores do Japão (Figura 4.8), o que está de acordo com o fato de o Japão possuir 40

documentos de patentes depositados (Figura 4.5). Três inventores se destacaram com maior número de patentes depositadas. O inventor Hideki Yamanouchi, do Japão, se destacou com 7 documentos de patentes depositados. Em seguida Kat Suhiko Kuroda também do Japão com 4 documentos de patentes depositados e Frank Csillag dos Estados Unidos apareceu com 3 depósitos de patentes. Também se pode notar a presença de uma patente representada por uma inventora do Brasil, Cristina Quintella, com 2 documentos de patentes depositados nessa área (Figura 4.8).

4.8 NÚMEROS DE PATENTES POR TIPO DE INVENÇÃO

A maioria das invenções são em aparelhos como sensores, válvulas de separação e eletrodos e em métodos para identificar adulteração nos combustíveis como diesel, como pode ser representado na Figura 4.9. As invenções em aparelho e método apareceram em 38 das patentes cada uma, 11 das invenções eram equipamentos e 7 dispositivos. As demais não especificaram o tipo da invenção.

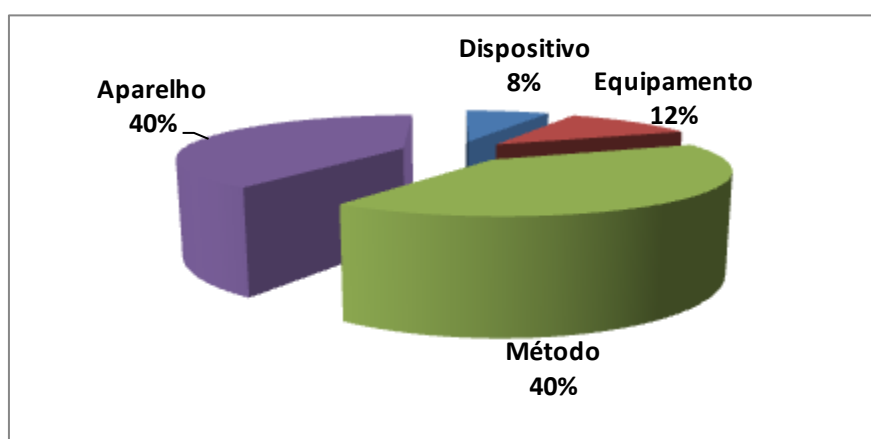


Figura 4.9 Número de patentes por invenção. Fonte: Própria.

4.9 CÓDIGOS DE CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL DAS PATENTES DEPOSITADAS

A Figura 4.10 apresenta os códigos de classificação internacionais mais relevantes das patentes. Esse código é utilizado para classificar e separar as patentes pelo assunto de interesse. São utilizados termos alfanuméricos para facilitar a sua manipulação.

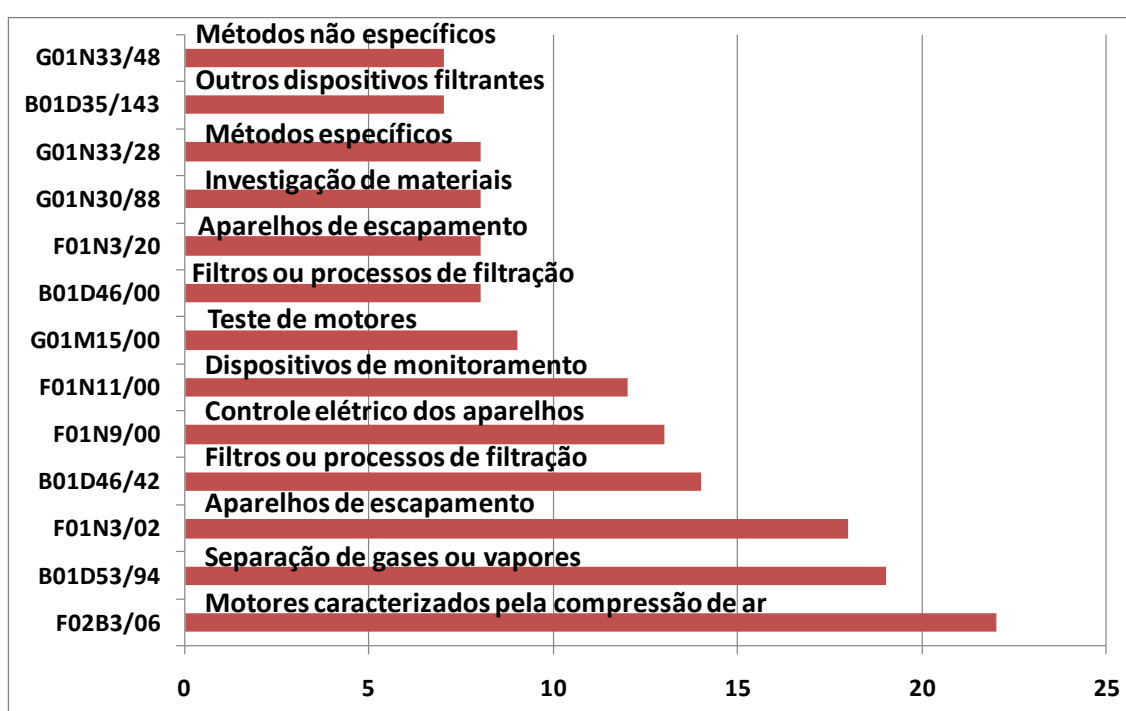


Figura 4.10 Patentes por código de classificação internacional.
Fonte: Própria.

A maioria das patentes em métodos e aparelhos para análise de biocombustíveis se encontra na seção F, que se refere à engenharia mecânica; iluminação, aquecimento, armas, explosão. Classificadas em F02, que se refere a motores de combustão. Seguida da seção B, que se refere a processos e transportes, classificadas em B01, que se refere a processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral.

Dentre os subgrupos de F02, predomina F02B3/06 com 22 patentes, que trata exclusivamente de motores caracterizados pela compressão de ar e

subsequente adição de combustível. E dentre os subgrupos de B01, predomina B01D53/94, com 19 patentes, que trata exclusivamente de processos de separação de gases ou vapores; recuperação de vapores de solventes voláteis a partir dos gases; purificação química ou biológica de gases de exaustão, por exemplo, gases de exaustão de motores, fumaças, fumos ou gases de exaustão, aerossóis.

4.10 NÚMERO DE PATENTES POR MÉTODOS PARA IDENTIFICAR ADULTERAÇÃO NOS COMBUSTÍVEIS

Catálise e cromatografia se destacaram por serem os métodos mais utilizados para identificar adulteração em combustíveis como diesel. Sendo que 14 das patentes, que disponibilizaram o resumo, não especificou o método utilizado. Observa-se que possivelmente não há invenções que utiliza métodos espectrofluorimétricos 3D para identificar adulteração em combustíveis, especificamente o diesel. Assim é confirmado que vale a pena investir e continuar pesquisando nessa área, já que não existe ainda apropriação em método baseado em espectroufluorimetria 3D para determinar adulteração do diesel, como pode ser observado na Figura 4.11.

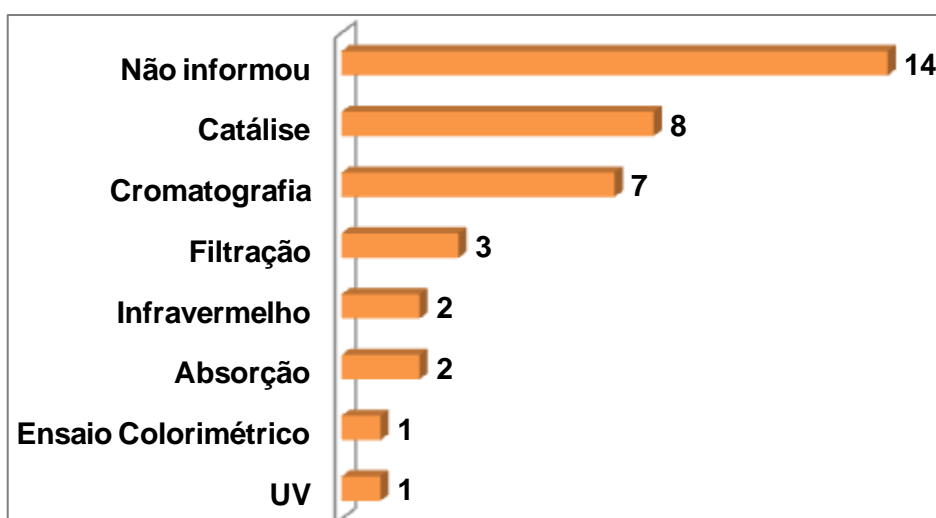


Figura 4.11 Número de Patentes por métodos. Fonte: Pópria.

4.11 MAPA DE RELACIONAMENTO ENTRE EMPRESAS

A Figura 4.12 mostra o mapa de correlação entre as empresas parceiras e as empresas que trabalham individualmente.

A empresa MITSUBISHI tem um documento de patente depositado juntamente com a empresa TERUMO CORP. A empresa NIPPON SOKEN também um documento de patente depositado juntamente com TOYOTA MOTOR. As demais empresas, como DAIMLER CHRYSLER AG, BOSCH, SIEMENS, NISSAN, ISUZU MOTOR E GEN ELECTRIC são empresas que trabalham individualmente nessa área de biocombustíveis.

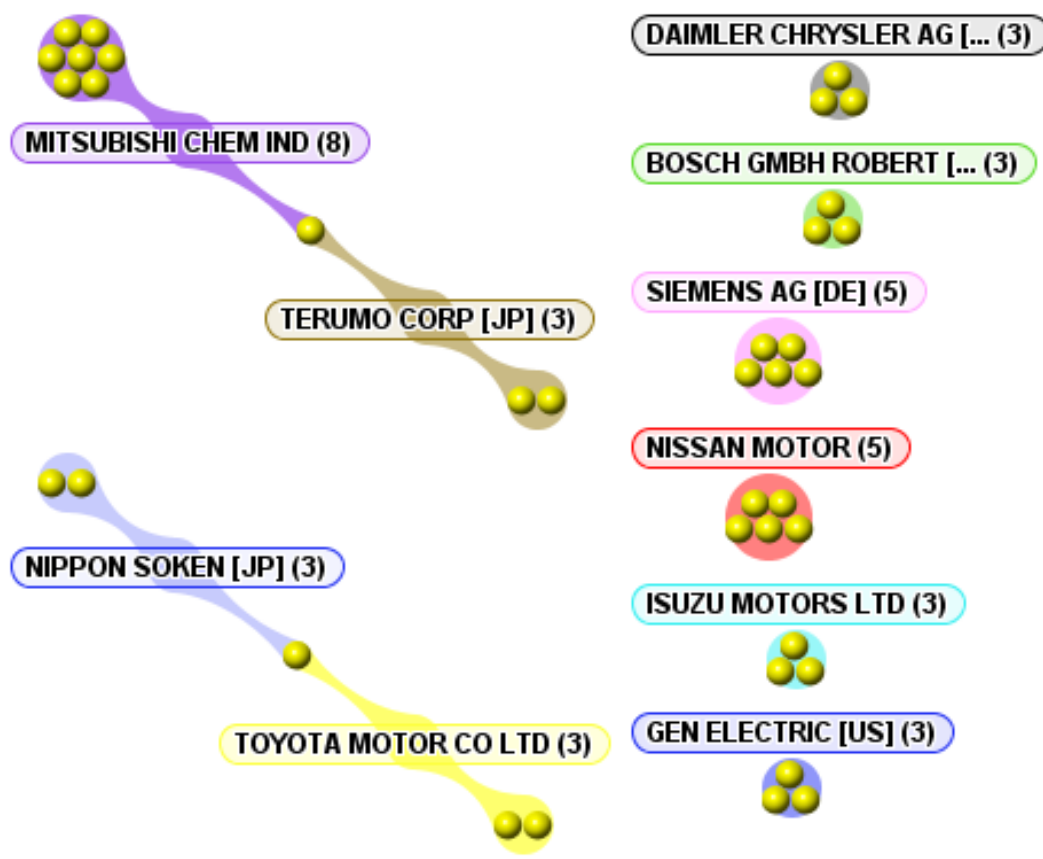


Figura 4.12 Mapa de relacionamento entre depositantes

4.12 MAPA DE RELACIONAMENTO ENTRE INVENTORES E EMPRESAS

A Figura 4.13 mostra a parceria entre inventores e empresas, o inventor Yamanouch Hideki tem associação tanto com a empresa MITSUBISHI quanto com a empresa TERUMO CORP. Os demais se relacionam apenas com uma empresa.

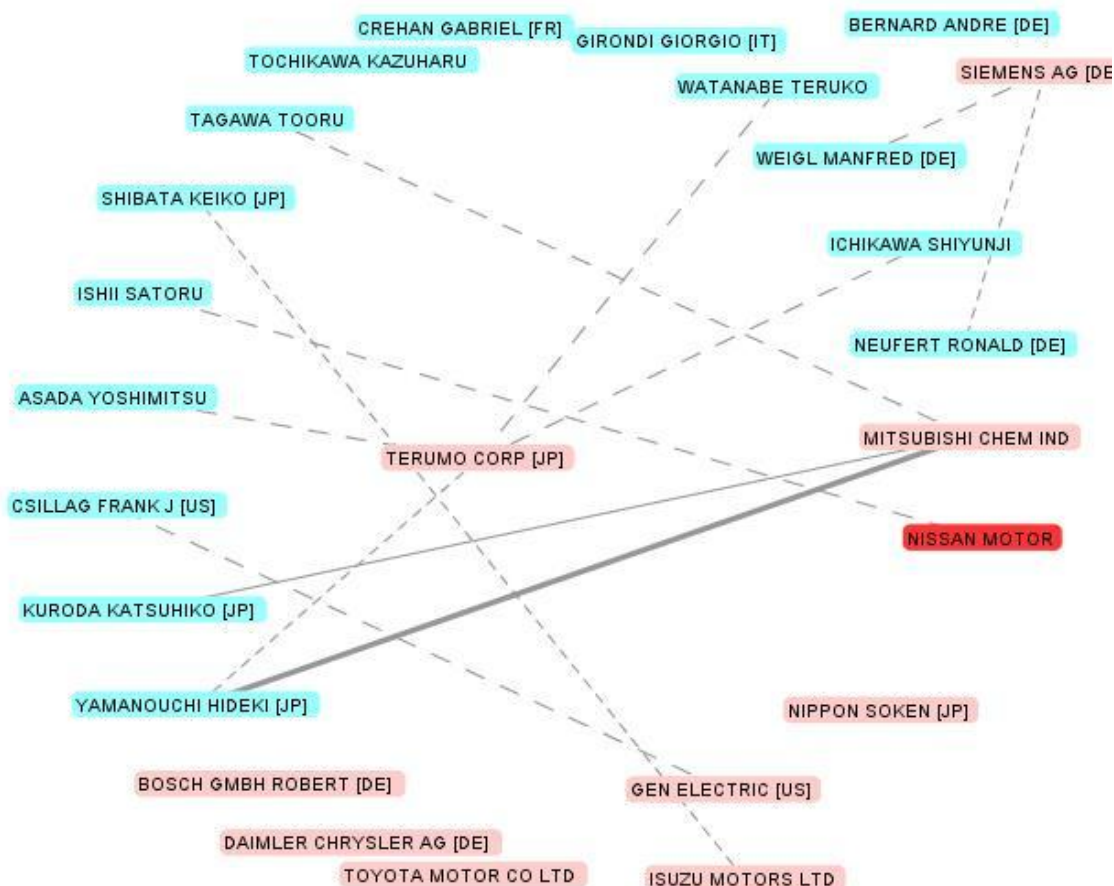


Figura 4.13. Mapa de relacionamento entre depositantes e inventores.

A Petrobrás apropria usando terminologia diferente da definida no escopo aqui apresentada.

4.13 MAPA DE RELACIONAMENTO ENTRE INVENTORES

A Figura 4.14, mostra o mapa de relacionamento entre inventores parceiros. O japonês Yamanouchi Hideki tem 4 patentes depositadas juntamente com o inventor Kuroda Katsuhiko, que também é do Japão e possui 2 documentos de

patentes em parceria com Tagava e Tsuji. Ichikawa Shiyunji, Asada Yoshimitsu e Watanabe Teruko possuem 2 documentos de patentes depositados em parceria. Nesta Figura 4.14 também aparecem inventores que não fazem parceria com outros.

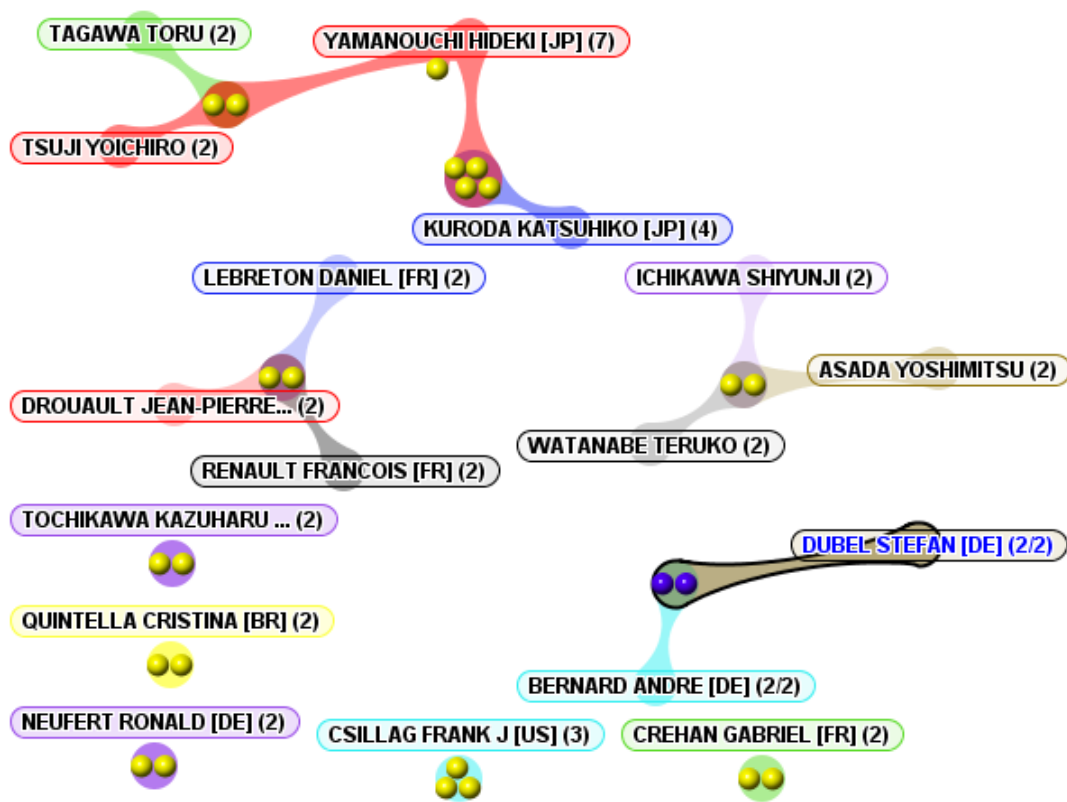


Figura 4.14. Mapa de relacionamento entre inventores.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 SISTEMA EXPERIMENTAL

O instrumento utilizado para medir a fluorescência foi o espectrofluorímetro.

Espectrofluorímetro é um instrumento utilizado para medir a fluorescência, que contém fonte, lente, rede de difração primária, um recipiente para amostra, uma rede de difração secundária, fotocélula e um dispositivo de medida da resposta do detector. A luz emitida por uma fonte UV-VIS passa por uma lente de condensação, um filtro primário, que seleciona a faixa de radiação necessária para a excitação da amostra, por um recipiente que contém a amostra (esse recipiente pode ser uma cubeta de quartzo), por um filtro secundário, que transmite a radiação de fluorescência, passa também pela fotocélula, que é colocada perpendicularmente ao feixe incidente, evitando que ocorra interferência da radiação primária, e finalmente a luz chega ao dispositivo de medida da resposta do detector.

Nos espectrofluorímetros complexos, os espectros de fluorescência são automatizados e varrem uma faixa de comprimento de onda aproximadamente de 200 a 900 nm, sendo também operados em comprimentos de ondas fixos. A Figura 3.10 mostra um esquema de um espectrofluorímetro.

O espectrofluorímetro funciona da seguinte maneira: uma fonte de luz branca incide sobre um monocromador que seleciona o comprimento de onda de excitação desejado, essa radiação é então polarizada chegando na amostra que sofre excitação por absorção de fótons. As moléculas que foram excitadas emitem radiação eletromagnética quando retornam ao seu estado fundamental, essa radiação passa pelo polarizador e pelo monocromador que seleciona o comprimento de onda de emissão chegando ao detector.

5.2.1 Descrição dos Parâmetros Utilizados no Espectrofluorímetro Perkin Elmer Ls55

Os espectros de emissão fluorescente das amostras foram realizadas em um espectrofluorímetro da marca Perkin Elmer LS55, equipado com lâmpada de

tungstênio, cubetas de quartzo, caminho óptico de 1 cm, software FL WinLab, utilizando fenda com resolução de 2,5 nm e velocidade de scan de 1200 nm/min. Detectando a emissão de 230 a 800 nm em intervalos de 0,5 nm enquanto a amostra sofria excitação em comprimentos de onda fixos na faixa de 200 a 775 nm, com incremento de 25 nm, perfazendo um total de 24 comprimentos de onda de excitação e 1142 comprimentos de onda de emissão.

Após as leituras de fluorescência de cada amostra os dados foram importados no Origin® Pro 8 e agrupados em uma matriz. Nas colunas encontram-se os valores de fluorescência para comprimentos de onda de excitação variando de 200nm a 775 nm com um $\Delta\lambda$ de 25 nm. Nas linhas estão os valores de fluorescência para os comprimentos de onda de emissão variando de 230 nm a 800 nm com um $\Delta\lambda$ de 0,5nm, originando uma matriz $A_{24 \times 1142}$. Os espectros também foram corrigidos considerando um $\Delta\lambda$ de 30 nm entre emissão e excitação, sendo substituídas por zero as intensidades obtidas neste intervalo, como mostrado na Tabela 5.2. Deste modo foram retiradas as intensidades correspondentes à lâmpada.

5.2.2 Descrição dos Parâmetros Utilizados no Fluorímetro de Led

Outros espectros de emissão fluorescente das amostras foram obtidos excitando-se as amostras com LED de 365 nm e capturando-se a emissão na faixa de 385 a 1000 nm com incremento de 1 nm, perfazendo um total de 1 comprimento de onda de excitação e 615 comprimentos de onda de emissão. As leituras foram feitas com tempo de integração de 1s.

Tabela 5.1 Excitação em função da emissão cujas intensidades foram zeradas.

EXCITAÇÃO (nm)	EMIÇÃO (nm)
200	200 a 230
225	225 a 255
250	250 a 280
275	275 a 305
300	300 a 330
325	325 a 355

Tabela 5.1 Excitação em função da emissão cujas intensidades foram zeradas.

EXCITAÇÃO (nm)	EMIÇÃO (nm)
350	350 a 380
375	375 a 405
400	400 a 430
425	400 a 455
450	400 a 480
475	400 a 505
500	400 a 530
525	400 a 555
550	400 a 580
575	400 a 605
600	400 a 630
625	625 a 655
650	650 a 680
675	675 a 705
700	700 a 730
725	725 a 755
750	750 a 780
775	775 a 805

5.3 AMOSTRAS

5.3.1 Amostras Analisadas no Espectrofluorímetro Perkin Elmer

As amostras utilizadas foram diesel, biodiesel de soja metílico, biodiesel de soja etílico e biodiesel de girassol. O biodiesel de girassol foi fornecido pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) em outubro de 2008, as demais amostras foram fornecidas pela Petrobrás em janeiro de 2010.

5.3.2 Amostras Analisadas no Fluorímetro de LED

As amostras utilizadas na análise do fluorímetro de LED foram diesel, biodiesel de soja e biodiesel de algodão.

As amostras de biodiesel de soja, biodiesel de algodão e diesel foram fornecidas pela Petrobrás.

5.4 PREPARO DAS MISTURAS DE BODIESEL EM DIESEL

5.4.1 Amostras Analisadas no Espectrofluorímetro Perkin Elmer

As amostras das misturas de biodiesel em diesel foram analisadas sem qualquer tratamento prévio, utilizando a fluorescência natural dos fluidos. Com auxílio de uma bureta de 25 mL, ao diesel foi preparado soluções com concentrações variando de 0 a 30% v/v, 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, de cada tipo de biodiesel.

Na Tabela 5.2, encontram-se as concentrações das misturas das amostras utilizadas, biodiesel de girassol (etílico), biodiesel de soja metílico (soja A), biodiesel de soja etílico (soja B).

Das misturas de biodiesel em diesel que foram analisadas no Espectrofluorímetro Perkin Elmer Ls55 foram analisadas misturas de até 30% v/v de biodiesel em diesel (B30).

Tabela 5.2 Concentrações das misturas de 0 a 30% v/v de biodiesel de girassol e biodiesel de soja metílico e etílico em diesel.

Nº Amostra	Concentrações %v/v	Tipo de Óleo
1	B00	Diesel
2	B01	Biodiesel de girassol
3	B03	Biodiesel de girassol
4	B05	Biodiesel de girassol
5	B07	Biodiesel de girassol
6	B10	Biodiesel de girassol
7	B15	Biodiesel de girassol
8	B20	Biodiesel de girassol
9	B25	Biodiesel de girassol
10	B30	Biodiesel de girassol
11	B00	Diesel
12	B01	Biod. de soja metílico
13	B03	Biod. de soja metílico
14	B05	Biod. de soja metílico
15	B07	Biod. de soja metílico
16	B10	Biod. de soja metílico
17	B15	Biod. de soja metílico
18	B20	Biod. de soja metílico

Tabela 5.2 Concentrações das misturas de 0 a 30% v/v de biodiesel de girassol e biodiesel de soja metílico e etílico em diesel.

N ^o Amostra	Concentrações %v/v	Tipo de Óleo
19	B25	Biod. de soja metílico
20	B30	Biod. de soja metílico
21	B00	Diesel
22	B01	Biodiesel de soja etílico
23	B03	Biodiesel de soja etílico
24	B05	Biodiesel de soja etílico
25	B07	Biodiesel de soja etílico
26	B10	Biodiesel de soja etílico
27	B15	Biodiesel de soja etílico
28	B20	Biodiesel de soja etílico
29	B25	Biodiesel de soja etílico
30	B30	Biodiesel de soja etílico

5.4.2 Amostras Analisadas no Fluorímetro de LED

Foram feitas misturas, utilizando uma bureta de 25 ml, de biodiesel de soja em diesel e biodiesel de algodão em diesel na concentração de 0 a 100% v/v a saber: (0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%).

Na Tabela 5.3, encontra-se as concentrações das misturas das amostras utilizadas, biodiesel de soja e biodiesel de algodão. Na Tabela 5.4 encontra-se os volumes de biodiesel adicionados ao diesel correspondente a cada concentração.

Tabela 5.3 Concentrações, de 0 a 100% v/v, das misturas, biodiesel de soja e biodiesel de algodão em diesel.

N ^o Amostra	Concentrações %v/v	Tipo de Óleo
1	B00	Diesel
2	B01	Biodiesel de soja
3	B02	Biodiesel de soja
4	B03	Biodiesel de soja
5	B04	Biodiesel de soja
6	B05	Biodiesel de soja
7	B06	Biodiesel de soja
8	B07	Biodiesel de soja
9	B08	Biodiesel de soja
10	B09	Biodiesel de soja
11	B10	Biodiesel de soja
12	B15	Biodiesel de soja
13	B20	Biodiesel de soja
14	B25	Biodiesel de soja

Tabela 5.3 Concentrações, de 0 a 100% v/v, das misturas, biodiesel de soja e biodiesel de algodão em diesel.

Nº Amostra	Concentrações %v/v	Tipo de Óleo
15	B30	Biodiesel de soja
16	B35	Biodiesel de soja
17	B40	Biodiesel de soja
18	B50	Biodiesel de soja
19	B60	Biodiesel de soja
20	B70	Biodiesel de soja
21	B80	Biodiesel de soja
22	B90	Biodiesel de soja
23	B100	Biodiesel de soja
24	B00	Biodiesel de algodão
25	B01	Biodiesel de algodão
26	B02	Biodiesel de algodão
27	B03	Biodiesel de algodão
28	B04	Biodiesel de algodão
29	B05	Biodiesel de algodão
30	B06	Biodiesel de algodão
31	B07	Biodiesel de algodão
32	B08	Biodiesel de algodão
33	B09	Biodiesel de algodão
34	B10	Biodiesel de algodão
35	B15	Biodiesel de algodão
36	B20	Biodiesel de algodão
37	B25	Biodiesel de algodão
38	B30	Biodiesel de algodão
39	B35	Biodiesel de algodão
40	B40	Biodiesel de algodão
41	B50	Biodiesel de algodão
42	B60	Biodiesel de algodão
43	B70	Biodiesel de algodão
44	B80	Biodiesel de algodão
45	B90	Biodiesel de algodão
46	B100	Biodiesel de algodão

Tabela 5.4. Volumes pipetados de biodiesel para 25 mL de amostra

Volume pipetado para 25 mL	Concentração
0	0
0,25	1
0,50	2
0,75	3
1,0	4
1,25	5
1,50	6
1,75	7
2,0	8
2,25	9
2,50	10
3,75	15

Volume pipetado para 25 mL	Concentração
5,00	20
6,25	25
7,50	30
8,75	35
10,00	40
12,50	50
15,00	60
17,50	70
20,00	80
22,50	90
25,00	100

5.5 ESPECTROFLUORIMETRIA

Após as leituras de fluorescência de cada amostra os dados foram importados no Origin® Pro 8 e agrupados em uma matriz. A partir das matrizes geradas foram plotados mapas de contorno de espectrofluorimetria 3D das amostras das misturas de biodiesel em diesel.

5.6 ANÁLISE COVARIANTE

5.6.1 PCA das Misturas de 0 a 30%V/V

As matrizes foram padronizadas utilizando o método de centrar na média.

Com as matrizes dos mapas de fluorescência foi feito a análise dos componentes principais. Para rodar a PCA das misturas selecionou-se a região dos espectros com comprimentos de onda de excitação de 400 a 625 nm (incremento de 25 nm) e com comprimentos de onda de emissão de 440 a 650 (incremento de 0,5 nm) perfazendo um total de 10 comprimentos de onda de excitação e 419 comprimentos de onda de emissão. Os espectros foram inicialmente organizados em um cubo com dimensões iguais a: 30 amostras x 419 comprimentos de onda de emissão x 10 comprimentos de onda de excitação.

Para isso as matrizes com dimensões 419x10 foram importadas para o software Matlab 7.2[®] e organizadas umas sobre as outras, formando um cubo, que apresentou dimensões 30x419x10.

A análise multivariada é feita em uma matriz, por isso foi necessário redimensionar o cubo, utilizando no MatLab 7.2[®], o comando “*unfoldm*” que organiza cada matriz (que anteriormente assumia uma camada do cubo) em uma linha. Deste modo, as matrizes do cubo foram reorganizadas em duas dimensões, formando uma matriz geral de dimensão 30X4190. Nesta matriz cada coluna representa uma das concentrações das amostras.

Essa matriz foi padronizada utilizando o método de centrar na média, que consiste em gerar uma nova matriz onde cada célula da coluna foi subtraída pela média de cada coluna.

A nova matriz foi submetida à análise dos componentes principais (PCA), onde se pôde obter o percentual de variância, os loading e escores.

5.6.2 PCA das Misturas de 0 a 100%V/V

Para o PCA das misturas selecionou-se a região dos espectros com comprimentos de onda de excitação de 365 nm e com comprimentos de onda de emissão de 385 a 1000 (incremento de 0,5 nm) perfazendo um total de 1 comprimento de onda de excitação e 651 comprimentos de onda de emissão. Os espectros foram inicialmente organizados em um cubo com dimensões iguais a: 23 amostras x 651 comprimentos de onda de emissão x 1 comprimento de onda de excitação. O cubo foi transformado pelo comando *unfoldm* do MatLab 7.2[®] para uma matriz geral com dimensões iguais a: 23 x 651. Esta matriz foi centralizada na média e, em seguida, submetida à análise multivariada com o MatLab 7.2[®].

O equipamento utilizado foi o Fluorímetro de LED. Esse equipamento foi desenvolvido e testado durante o período das análises e o protótipo (MEIRA et al, 2011) e processo já estão patenteados pela equipe (MEIRA et al, 2011).

5.6.3 Modelo PLS

Os espectros foram organizados em matrizes de 651x23, pré-processadas utilizando o método de centrar na média e em seguida submetidas a análise Partial Least Squares Regression (PLS). A análise PLS consiste em modelar a correlação entre dados medidos ou calculados independentes (46 espectros) e algumas propriedades (46 concentrações) das amostras. Encontrada a relação matemática é possível fazer predição de valores para a variável dependente quando se têm as variáveis independentes (MEIRA et al, 2010; MEIRA et al, 2012). O método de calibração por mínimos quadrados parciais (PLS) foi utilizado como uma ferramenta aplicada a espectros de fluorescência nas amostras de misturas de biodiesel em diesel.

A calibração PLS foi aplicada com a seleção de variáveis para se obter um modelo de quantificação das misturas.

As matrizes e mapas espectrofluorimétricos, foram gerados com auxílio do Origin® 8.0 (OriginLab, E.U.A., 2007). Os modelos de calibração foram construídos usando a técnica de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) com o software Unscrambler® 10.0.1 (CAMO). O número de variáveis latentes para o PLS foi determinado baseado no erro de validação usando o default do software.

5.6.4 Caracterização do Biodiesel: Análise de Viscosidade Cinemática

Foi feita análise de viscosidade das misturas de biodiesel de soja em diesel e biodiesel de algodão em diesel. As medidas de viscosidade destas misturas foram feitas utilizando o reômetro MCR 501 Anton Paar a uma temperatura de 25°C, com taxa de cisalhamento de 10-100 1/s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS NO ESPECTROFLUORÍMETRO PERKIN ELMER

6.1.1 Espectrofluorimetria

Durante a análise das amostras foram obtidos dados de comprimento de onda de emissão em função do comprimento de onda de excitação.

Com os dados obtidos, foram gerados gráficos de curvas de níveis de fluorescência, onde obteve-se os mapas de fluorescência para cada amostra. Os mapas de fluorescência das amostras de mistura de biodiesel de girassol em diesel de concentração de 0 a 30% (0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%) encontram-se na Figura 6.1. Os mapas de fluorescência de biodiesel de soja metílico em diesel de 0 a 30% encontram-se na Figura 6.2. Os mapas de fluorescência de biodiesel de soja etílico em diesel de 0 a 30% encontram-se na Figura 6.3.

Nos mapas apresentados, observam-se regiões mais escuras, indicando as regiões que as substâncias (fluoróforos) fluorescem mais. No biodiesel há substâncias fluorescentes como: esteróides, vitaminas como α -tocoferol, entre outras.

A análise detalhada dos mapas das misturas dos biodieseis em diesel mostra que ocorre um deslocamento da banda da região específica do diesel 100%v/v, ou seja 0% de biodiesel, para a região característica do biodiesel à medida que a concentração aumenta de 0 a 30%v/v de adição. Isto é atribuído à diminuição na concentração dos compostos aromáticos presentes no diesel e ao aumento gradativo da concentração dos fluoróforos presentes nas amostras dos biodieseis.

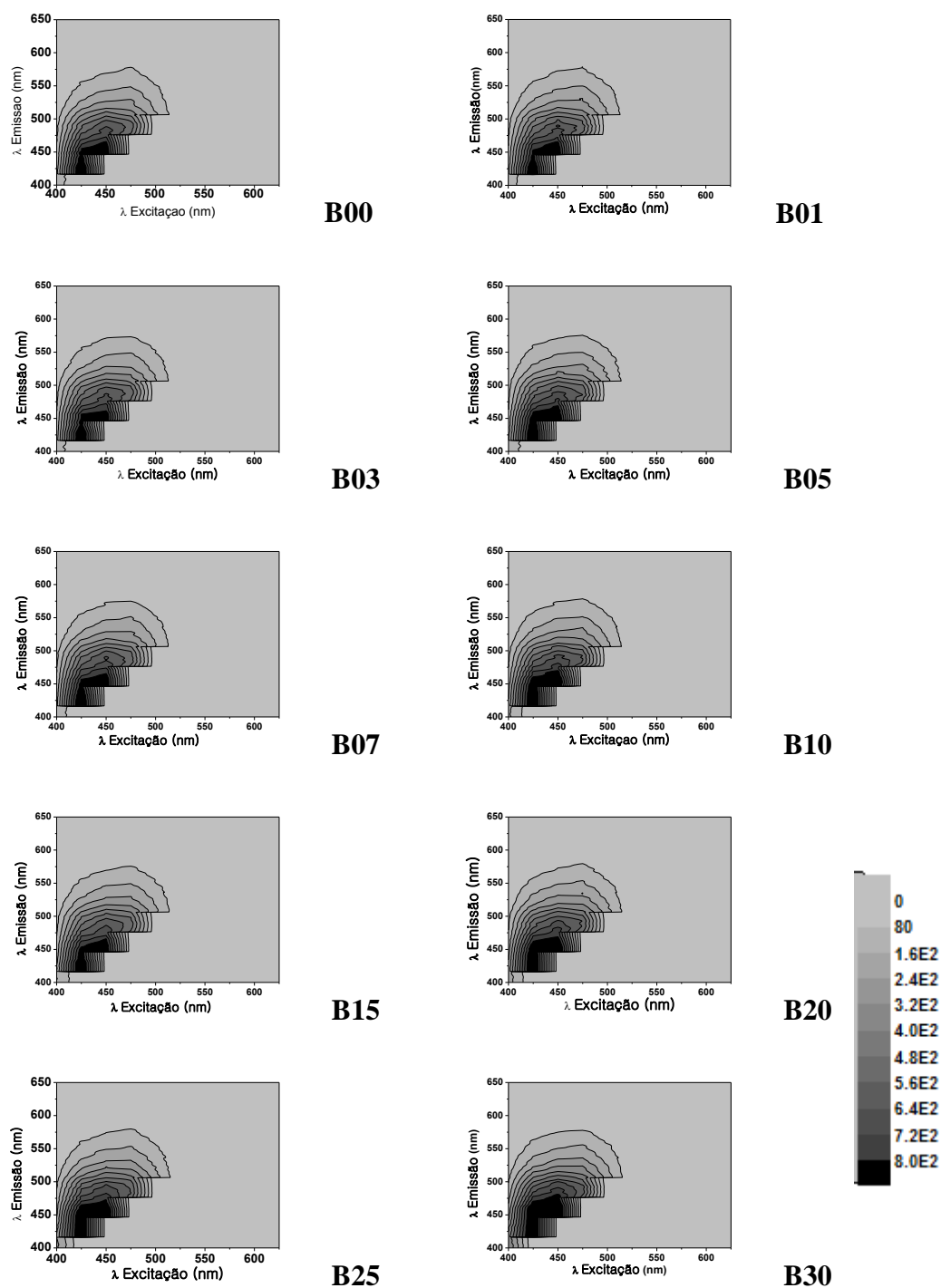


Figura 6.1 Fluorescência em unidades arbitrárias das misturas de biodiesel de girassol em diesel nas concentrações de 0 a 30% em função dos comprimentos de onda de emissão e de excitação.

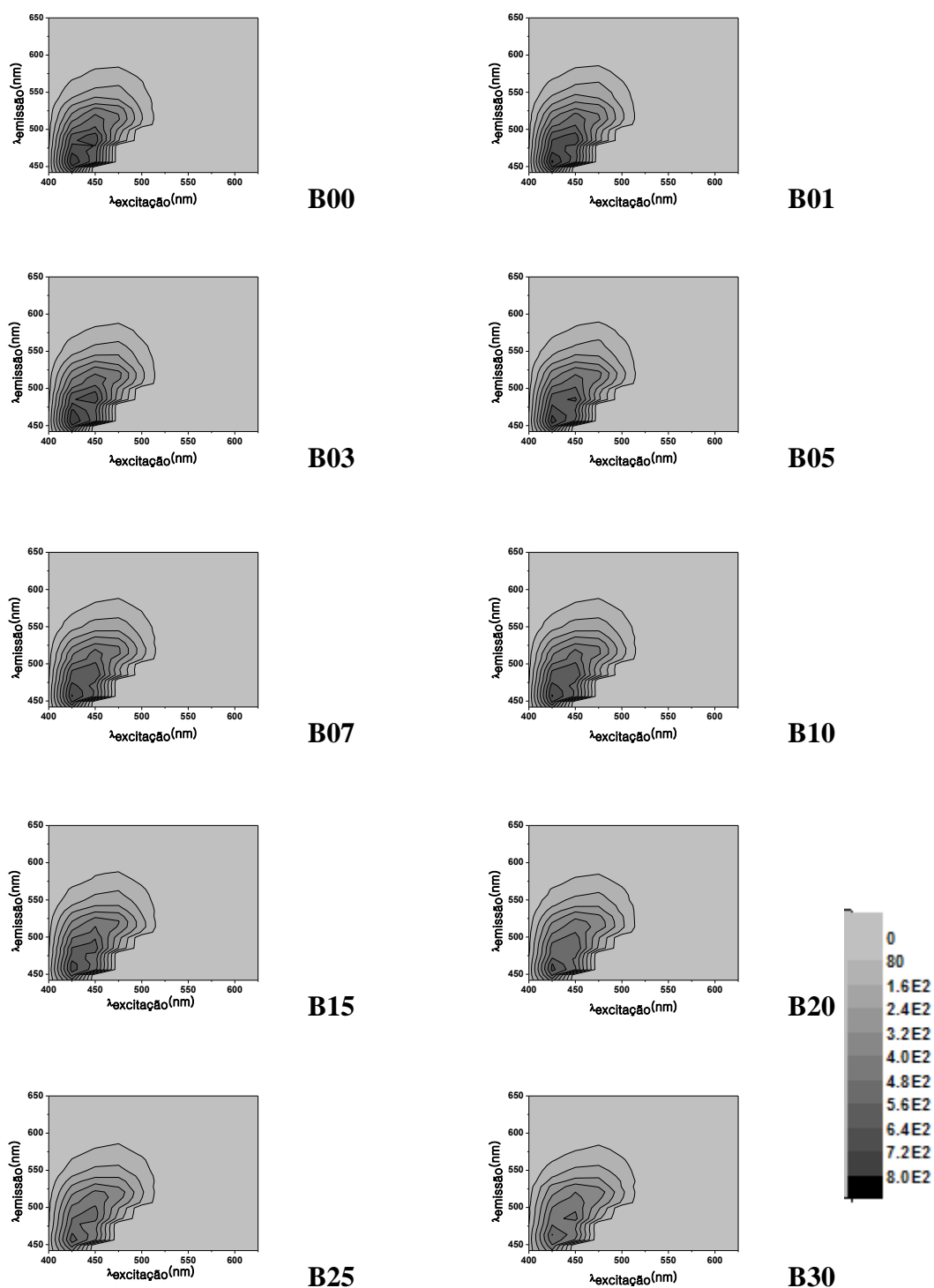


Figura 6.2 Fluorescência em unidades arbitrárias das misturas de biodiesel de soja A (metílico) em diesel nas concentrações de 0 a 30% em função dos comprimentos de onda de emissão e de excitação.

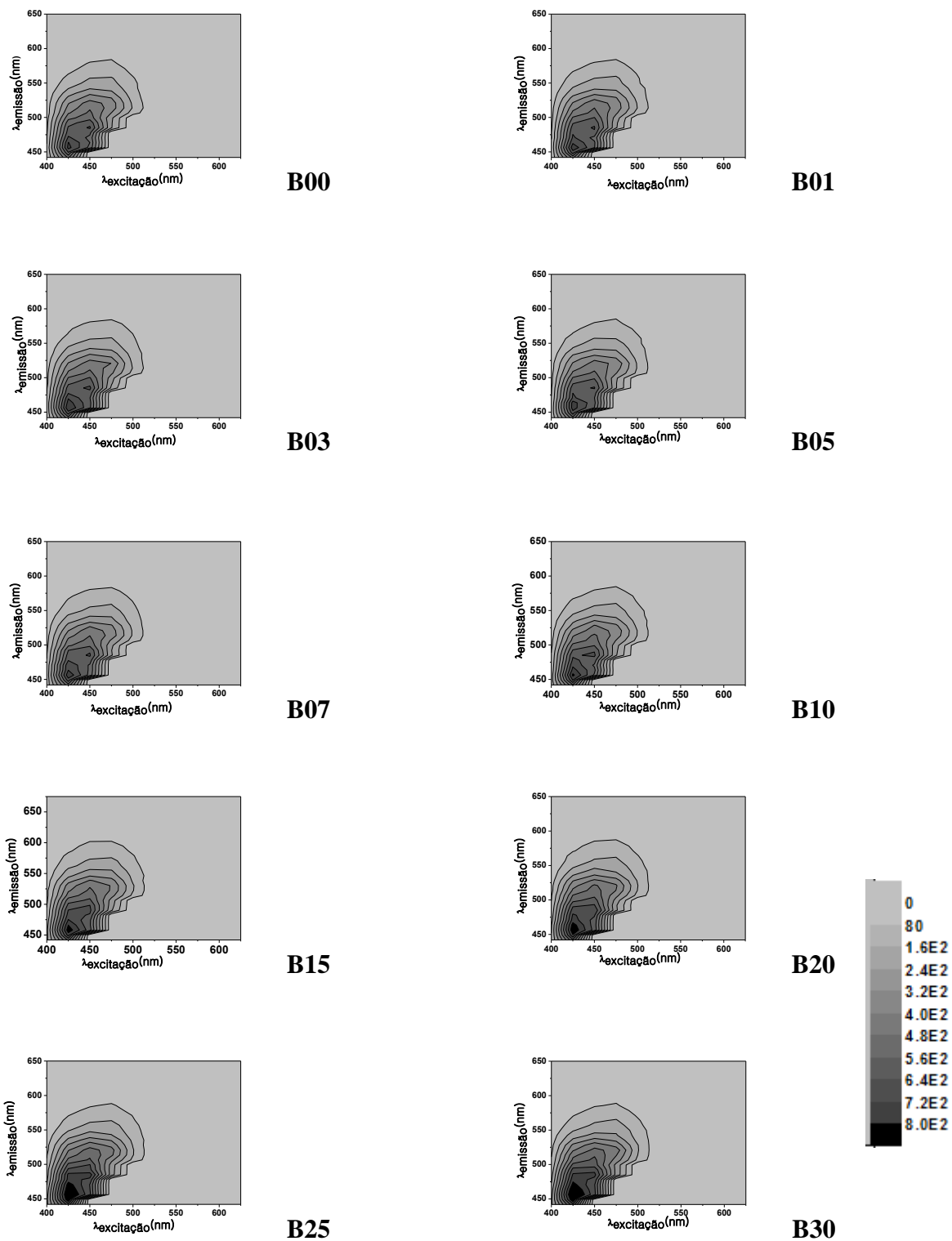


Figura 6.3 Fluorescência em unidades arbitrárias das misturas de biodiesel de soja B em diesel nas concentrações de 0 a 30% em função dos comprimentos de onda de emissão e de excitação.

Observa-se que o mapa de contorno de espectrofluorimetria total correspondente à mistura com 0% de adição de biodiesel (diesel 100% puro) se encontra na região com comprimento de onda de emissão de 450 a 600 nm e comprimento de onda de excitação de 400 a 525 nm, concentrando em duas regiões. A primeira tem comprimento de onda de emissão de 450 a 475 nm e comprimento de onda de excitação de 410 a 430 nm e a segunda tem 475 a 500 nm de emissão e 420 a 460 nm de excitação. É caracterizado pelos picos de dois principais grupos de fluoróforos em 450 nm de excitação e 485 nm de emissão e em 425 nm de excitação e 457 nm de emissão. A composição química do diesel comercial é formada basicamente por alcanos lineares e ramificados e derivados de ciclo-alcanos, aromáticos e policíclicos aromáticos. A fluorescência deste combustível é devida à fração de aromáticos, na sua maioria com até 3 anéis aromáticos. Geralmente a fluorescência dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) desloca-se para comprimentos de onda maiores com o aumento do número de anéis, como pode ser observado na Tabela 6.1. A composição do diesel depende do tipo de petróleo e do processo de obtenção empregado. Na amostra analisada os dois picos principais de fluoróforos presentes no diesel, em 450 nm de excitação e 485 nm de emissão e em 425 nm de excitação e 457 nm de emissão pode ser atribuído a HPAs com cinco anéis aromáticos tal como o Fluoranteno.

Tabela 6.1 Comprimentos de onda de emissão e de absorção dos Principais HPAs (Kumke *et al.*, 1995).

HPAs	Absorção (nm)	Emissão (nm)
Naftaleno	319; 302	322
Acenaftileno	456; 324	541
Acenafteno	320; 300	347
Fluoreno	300	310
Fenantreno	346; 330	364
Antraceno	374; 356	399
Fluoranteno	359	462
Pireno	373; 336	383
Benzo(a)antraceno	385; 300	385
Criseno	362; 321	381
Benzo(k)fluoranteno	402; 308	402

Os mapas de contorno de espectrofluorimetria total das amostras com aumento de concentração de biodiesel se situam na região com comprimento de

onda de emissão de 440 a 570 nm e comprimento de onda de excitação de 400 a 500 nm concentrando-se na maior parte das amostras na região com comprimento de onda de emissão de 440 a 525 nm e comprimento de onda de excitação de 400 a 450 nm. Alguns fluoróforos, possíveis de serem encontrados no biodiesel, e suas respectivas regiões de comprimento de onda de emissão e excitação estão apresentados na Tabela 6.2. A identificação dos componentes responsáveis pela fluorescência de cada tipo de amostra das misturas embora desejável para outros propósitos é dispensável para o objetivo da discriminação dos óleos com base em suas propriedades fluorescentes associada com a Análise das Componentes Principais.

Tabela 6.2 Possíveis fluoróforos encontrado no biodiesel.

Fluoróforo	Excitação (nm)	Emissão (nm)
Tocoferóis ^a	270-310	300-350
Clorofila e feofitinas ^b	350-420	640-800
Ácido oléico ^c	325	405
Ácido butírico ^c	193	273
Ácido linoléico ^c	245	325
Vitaminas A, K, D ^b	330-390	480-510
NADH e NADPH ^b	290-350	440-464
Flavina adenina ^b dinucleotídeo ^b	250-480	520-535
Riboflavina ^b	400-480	524

a – Sikorska *et al.*, 2005 b – Zandomeneghi *et al.*, 2005 c – Poulli *et al.*, 2005

6.1.2 Análise Quimiométrica

As matrizes foram padronizadas utilizando o método de centrar na média para a análise quimiométrica.

6.1.2.1 Análise por Componentes Principais – PCA

Na análise das misturas do diesel com biodiesel de girassol, biodiesel de soja A e biodiesel de soja B, quatro componentes principais explicaram 99,92% da

variância dos dados sendo 92,45% para PC1, 7,20% para PC2, 0,13 % para PC3 e 0,11% para PC4 (Tabela 6.3).

Tabela 6.3 Percentual de variância do PCA dos mapas espectrofluorimétricos das misturas de biodiesel em diesel

Número do PC	% variância do PC	% variância total
1	92,45	92,45
2	7,20	99,66
3	0,13	99,78
4	0,11	99,89

Foi possível observar que as PCs que melhor separaram as misturas de acordo com suas semelhanças químicas e por ordem de concentração foi a PC1 com a PC2, como se pode observar na Figura 6.4.

Na combinação da PC1 com a PC2, pode-se observar claramente a separação entre os três tipos de biodiesel (soja A, soja B e girassol).

O biodiesel de girassol encontra-se na região de PC1 negativo e PC2 negativo. Onde as amostras com menor concentração de biodiesel estão numa mesma região, e as amostras com uma maior concentração de biodiesel estão separadas por ordem de concentração. Não foi possível observar uma separação por ordem crescente de concentração nas misturas em que as concentrações eram baixas, isso pode ter ocorrido pelo fato das amostras serem preparadas usando buretas (e não micropipetas).

Pode ser evidenciada que o biodiesel de soja B (etílico) encontra-se na região de PC2 positivo e PC1 negativo. Pode-se observar também que houve uma separação de acordo com o aumento de concentração de biodiesel, e por ordem, partindo do diesel de petróleo B00 (diesel puro) até B30 (30%v/v de biodiesel adicionado ao diesel). As amostras que possuem concentrações mais baixas aparecem misturadas com amostras de baixas concentrações de biodiesel de soja A (rota metílica).

Também observa-se que as amostras de biodiesel de soja A (metílico) encontram-se numa região de PC2 positivo e PC1 negativo, assim como o biodiesel de soja B (etílico).

Através do gráfico de loadings é possível identificar exatamente a região do comprimento de onda de excitação e de emissão em que cada grupo de amostras se encontra. Sendo possível discriminar cada grupo de misturas. Os loadings estão representados nas Figuras 6.5 e 6.6.

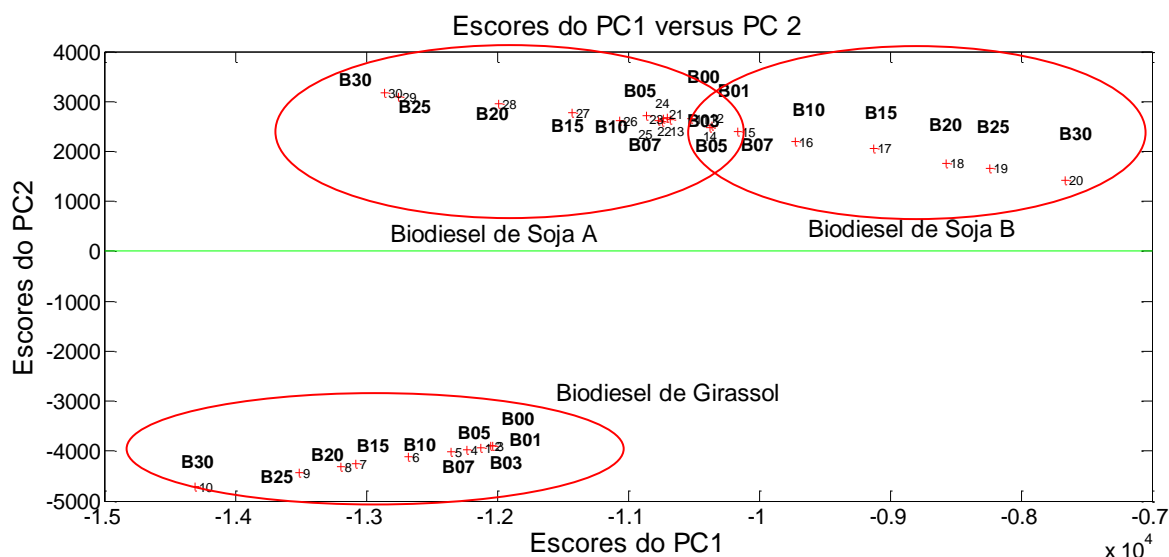


Figura 6.4 Misturas do diesel com biodiesel de girassol, biodiesel de soja A e biodiesel de soja B em diferentes concentrações.

Os loadings em PC1 podem ser vistos na Figura 6.5 e os loadings em PC2 estão representados na Figura 6.6.

O loadings que mais contribuíram para PC1 (Figura 6.5) foram os correspondentes aos comprimentos de onda de excitação de 400 nm, 425 nm e 450 nm. Sendo que estes comprimentos de onda separaram as amostras com misturas de biodiesel de soja A e de biodiesel de soja B das amostras com misturas de biodiesel de girassol. Também separou as misturas por ordem de concentração, sendo que as concentrações a partir de B05 (5%v/v de biodiesel no diesel) são mais facilmente visualizadas.

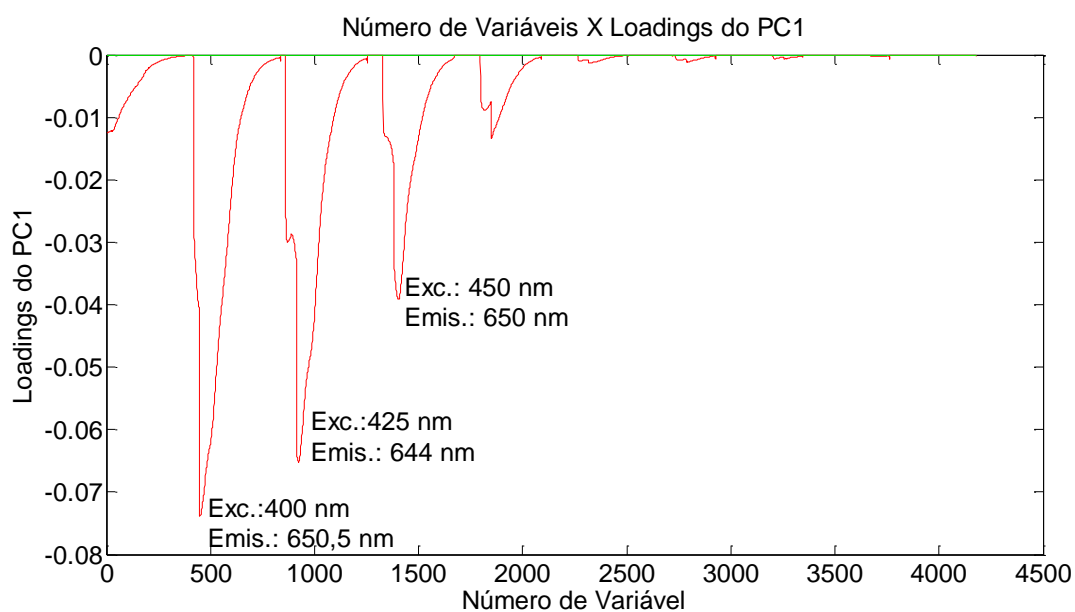


Figura 6.5 Loadings da PC1 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de girassol, biodiesel de soja A e biodiesel de soja B em diferentes concentrações.

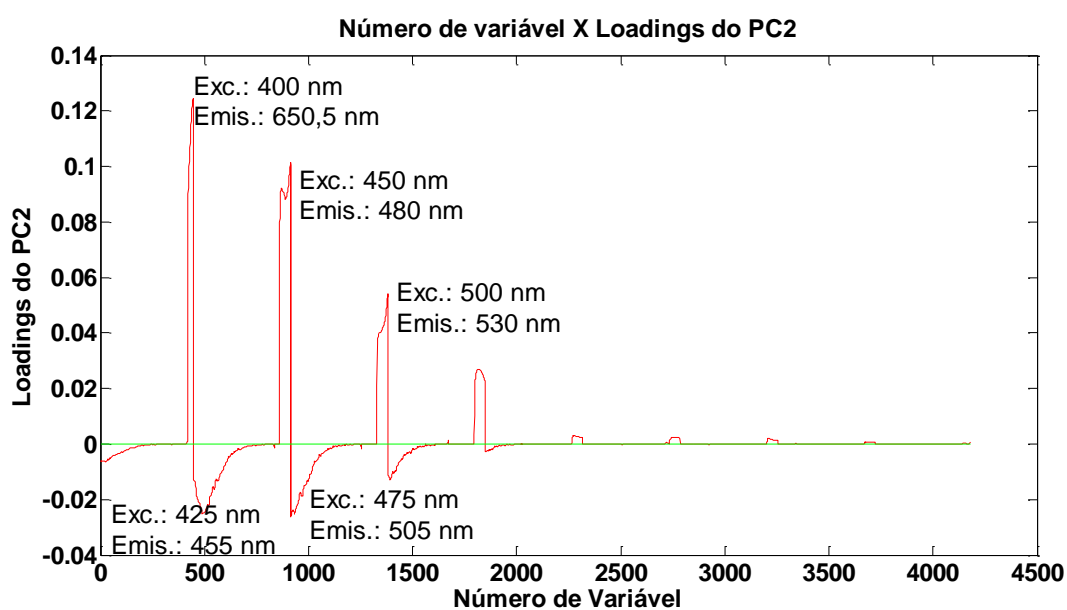


Figura 6.6 Loadings da PC2 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de girassol, biodiesel de soja A e biodiesel de soja B em diferentes concentrações.

Os loadings que mais contribuíram para PC2 (Figura 6.6) foram os correspondentes aos comprimentos de onda de excitação de 400 nm, 425 nm, 450 nm, 475nm e 500nm. O comprimento de onda de excitação de 400 nm, 450 nm e

500 nm discriminaram as misturas com o biodiesel de soja A (metílico) das misturas com biodiesel de soja B (etílico) e os comprimentos de onda de excitação de 425 nm e 475 nm discriminaram as amostras de biodiesel de soja A e soja B do biodiesel de girassol.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS NO FLUORÍMETRO DE LED

6.2.1 Espectrofluorimetria

Durante a análise das amostras foram obtidos dados de comprimento de onda de emissão em função do comprimento de onda de excitação. A partir das matrizes geradas no Origin[®] 8.0, foram gerados gráficos da intensidade em função do comprimento de onda de emissão. Os gráficos da intensidade em função do comprimento de onda de emissão das misturas de biodiesel de soja em diesel e biodiesel de algodão em diesel na concentração de 0 a 100%v/v, 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%, estão representados nas Figuras 6.7 e 6.8 respectivamente.

A Figura 6.7 mostra os espectros de emissão molecular fluorescente de misturas de biodiesel de soja em diesel nas concentrações de 0 a 100%v/v, com excitação através de LED violeta com banda centrada em 365 nm.

Verifica-se que a emissão ocorreu na faixa de 400 e 750 nm, sendo observado à primeira vista três perfis básicos de emissão, um correspondente a banda 1, entre 400 nm e 450 nm, outro referente a banda 2, entre 450 e 650 nm e outro referente à banda 3, entre 650 e 700 nm. Observa-se que as bandas 1 e 2 são mais intensas que a banda 3 sendo que as duas primeiras decrescem com o aumento de Bxx e a terceira cresce com o aumento de Bxx.

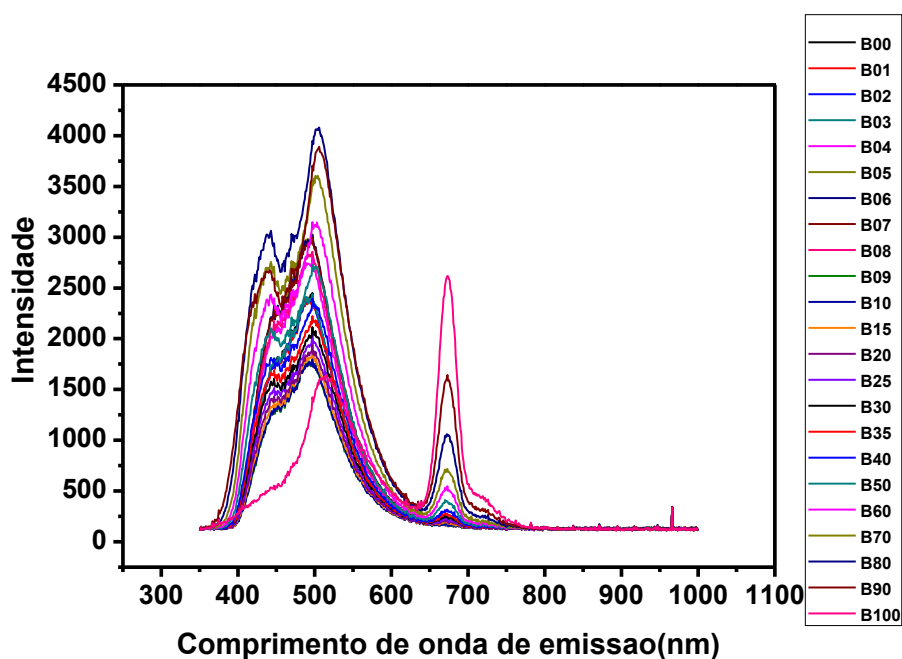


Figura 6.7 Comprimento de onda de emissão em função da intensidade das amostras de biodiesel de soja em diesel.

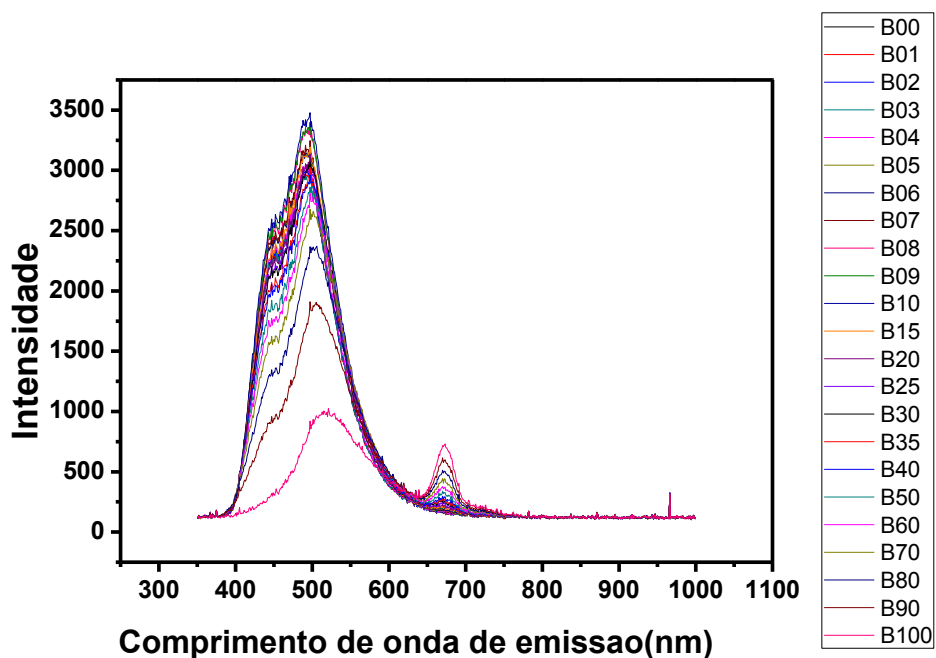


Figura 6.8 Comprimento de onda de emissão em função da intensidade das amostras de biodiesel de algodão em diesel

A Figura 6.8 mostra os espectros de emissão molecular fluorescente de misturas de biodiesel de algodão em diesel nas concentrações de 0 a 100%v/v, com excitação através de LED violeta com banda centrada em 365 nm.

Assim como na Figura 6.1 verifica-se que a emissão ocorreu na faixa de 400 e 750 nm, sendo de observar à primeira vista três perfis básicos de emissão, um correspondente a banda 1, entre 400 nm e 450 nm, outro referente a banda 2, entre 450 e 650 nm e outro referente à banda 3, entre 650 e 700 nm. Observa-se que as bandas 1 e 2 são mais intensas que a banda 3 sendo que as duas primeiras decrescem com o aumento de Bxx e a terceira cresce com o aumento de Bxx.

A diminuição das bandas 1, 2 e 3 com o aumento da concentração de biodiesel nas misturas pode ser atribuído à diminuição da concentração dos fluoróforos do diesel já que está ocorrendo uma diminuição na concentração de diesel à medida que se aumenta a concentração de biodiesel. Isto é confirmado quando se verifica que a curva do B00 é composta essencialmente pelos fluoróforos do diesel e a curva do B100 ser típica de clorofilas e feoftinas, substâncias presente apenas no biodiesel quando derivado de óleos vegetais. Clorofilas e feoftinas quando excitadas por luz de comprimento de onda na faixa de 350-420 nm emitem fluorescência na região entre 640-800 nm (MEIRA *et al.*, 2011). A fluorescência do óleo diesel é devido à sua fração em policíclicos aromáticos (PAHs). Geralmente, à medida que número de anéis no PAHs aumenta, o máximo de fluorescência desloca para bandas de comprimentos de onda mais longos. Por exemplo, PAHs com dois anéis fluorescem ao redor de 300-340 nm, PHAs com três anéis fluorescem ao redor de 360-390 nm enquanto que PAHs com 5 anéis fluorescem em torno de 420-480 nm. O diesel analisado provavelmente tem maior teor de PAHs com 5-6 anéis (PATRA *et al.*, 2002; MEIRA *et al.*, 2011).

6.2.2 Análise Quimiométrica

As matrizes foram padronizadas utilizando o método de centrar na média, que consiste em gerar uma nova matriz onde cada célula da coluna foi subtraída pela média de coluna, para a análise quimiométrica.

6.2.2.1 Análise por Componentes Principais – PCA

A PCA feita com as misturas biodiesel de soja em diesel na faixa de concentração de 0-100%v/v mostrou que os dois primeiros componentes principais, PC1 e PC2, explicaram 99,37% da variância dos dados, como pode ser observado na Tabela 6.4. A Figura 6.3 apresenta PC1 em função da PC2, mostrando as amostras de biodiesel de soja em diesel separadas de acordo com o percentual de biodiesel.

Tabela 6.4 Percentual de variância da PCA dos mapas de espectrofluorimétricos das misturas de biodiesel de soja em diesel

Número do PC	% variância do PC	% variância total
1	99,85	95,85
2	3,53	99,37
3	0,60	99,99
4	0,02	99,99
5	0,01	99,99
6	0,00	99,99
7	0,00	99,99
8	0,00	99,99

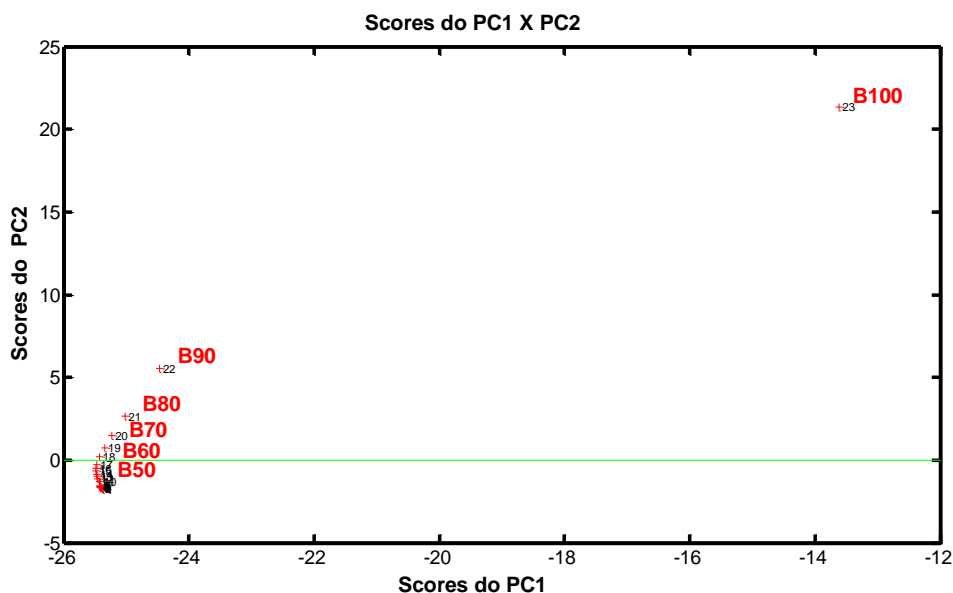


Figura 6.9 Análise de componentes principais, PC1 em função da PC2 para misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.

Na combinação da PC1 com a PC2, pode-se observar claramente a separação entre as misturas do biodiesel de soja por ordem de concentração. As amostras com baixas concentrações de biodiesel, de B00 a B10, permaneceram agrupadas numa região, PC2 negativo, dificultando a visualização, por isso foi necessário uma ampliação dessa região (Figura 6.10), facilitando assim a visualização (da separação) das amostras com pequena diferença de concentração.

As misturas que contém baixa concentração de biodiesel de soja, até 40% (B40), encontram-se na região do PC2 negativo e PC1 negativo. As amostras com maior concentração de biodiesel de soja estão na região de PC2 positivo.

Pode ser evidenciada que houve uma separação por ordem de concentração das misturas de biodiesel de soja em diesel de 0 a 100%v/v.

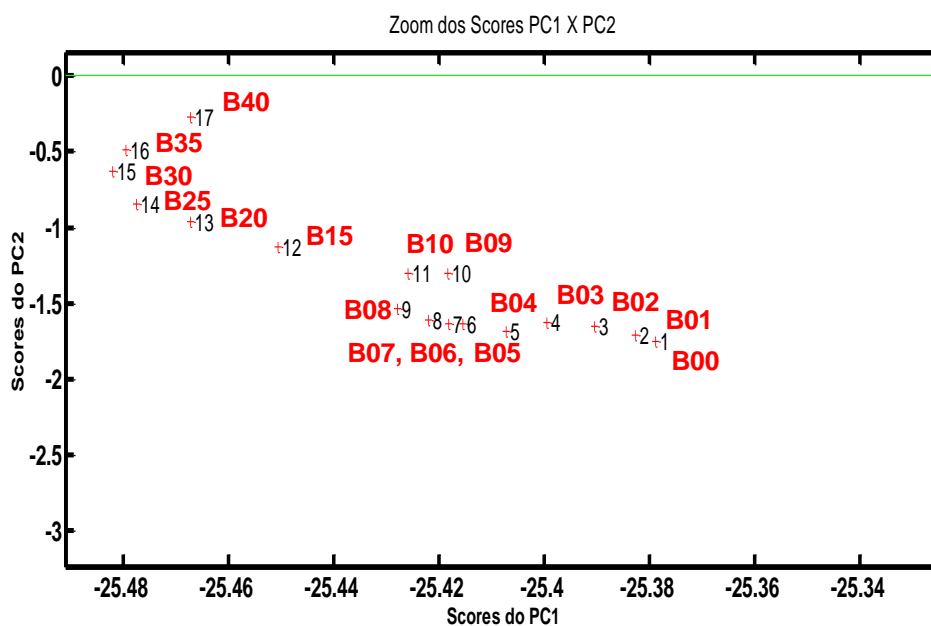


Figura 6.10 Ampliação da análise de componentes principais, PC1 em função da PC2 para misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0 a 40%v/v.

Através do gráfico de loadings é possível identificar exatamente a região do comprimento de onda de excitação e de emissão em que cada grupo de amostras se encontra. Sendo possível discriminar a região das misturas. Os loadings estão representados nas Figuras 6.11 e 6.12.

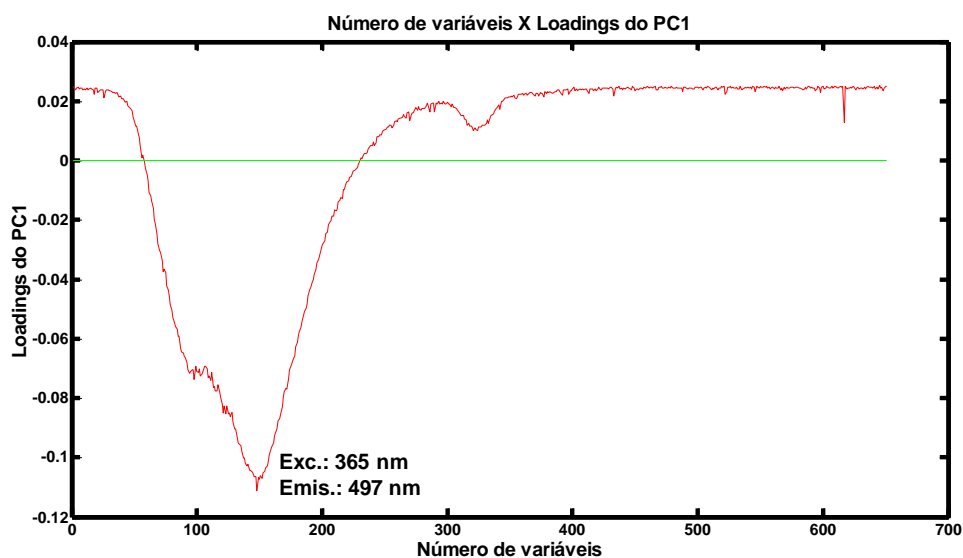


Figura 6.11 Loadings da PC1 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de soja, em diferentes concentrações.

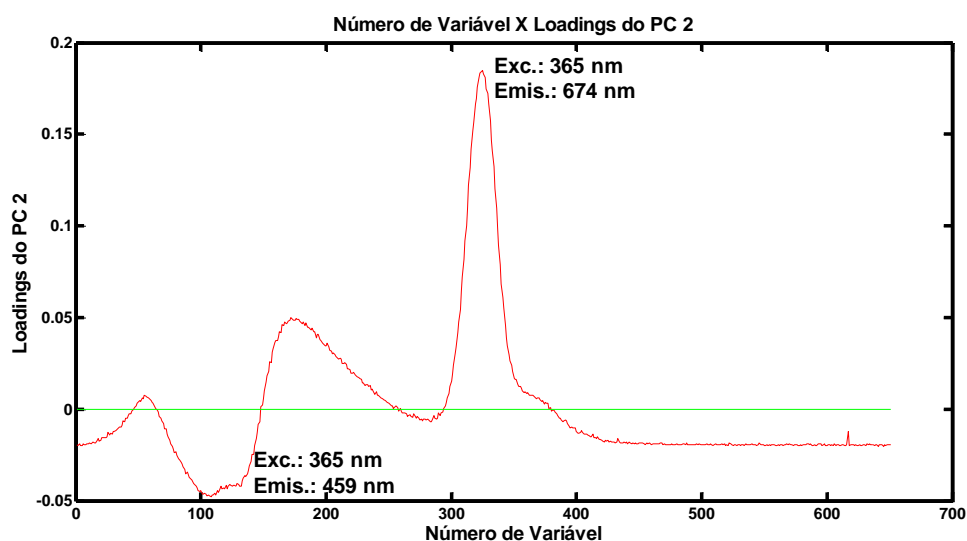


Figura 6.12 Loadings da PC2 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de soja, em diferentes concentrações.

Pode-se observar pelo gráfico dos loadings e pelo gráfico da PCA que o PC2 foi o que mais influenciou na separação das misturas biodiesel de soja/diesel (Figura 6.12 e Figura 6.10). As amostras de 0 a 40%v/v de biodiesel ficaram na região de PC2 negativo, numa faixa de comprimento de onda de emissão de 459 nm. E as amostras com concentração de 50 a 100%v/v de biodiesel encontram-se numa região de comprimento de onda de emissão de 674 nm. Isto pode ser confirmado

quando se verifica que a curva do B00 a B40 é composta essencialmente pelos fluoróforos do diesel e a curva do B100 ser típica de clorofilas e feoftinas, substâncias presente apenas no biodiesel quando derivado de óleos vegetais. Clorofilas e feoftinas quando excitadas por luz de comprimento de onda na faixa de 350-420 nm emitem fluorescência na região entre 640-800 nm (MEIRA *et al.*, 2011), justificando assim o fato das amostras com maior concentração de biodiesel permanecerem numa região de comprimento de onda de emissão de 674 nm. A fluorescência do óleo diesel é devido à sua fração em policíclicos aromáticos (PAHs). Geralmente, à medida que número de anéis no PAHs aumenta, o máximo de fluorescência desloca para bandas de comprimentos de onda mais longos. Por exemplo, PAHs com dois anéis fluorescem ao redor de 300-340 nm, PHAs com três anéis fluorescem ao redor de 360-390 nm enquanto que PAHs com 5 anéis fluorescem em torno de 420-480 nm (FUKUDA *et al.*, 2001). O diesel analisado provavelmente tem maior teor de PAHs com 5-6 anéis (PATRA *et al.*, 2002; MEIRA *et al.*, 2011), e as amostras com maior concentração de diesel encontram-se nessa região.

A Tabela 6.5 representa a variância em função das PCs para as amostras de biodiesel de algodão em diesel. Na análise das misturas do diesel com biodiesel de algodão, três componentes principais explicaram 99,99% da variância dos dados sendo 96,85% para PC1, 3,08% para PC2, 0,07 % para PC3 como pode ser observado na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 Percentual de variância da PCA dos mapas de espectrofluorimétricos das misturas de biodiesel de algodão em diesel

Número do PC	% variância do PC	% variância total
1	96,85	96,85
2	3,08	99,92
3	0,07	99,99
4	0,00	99,99
5	0,00	99,99
6	0,00	100,00
7	0,00	100,00
8	0,00	100,00

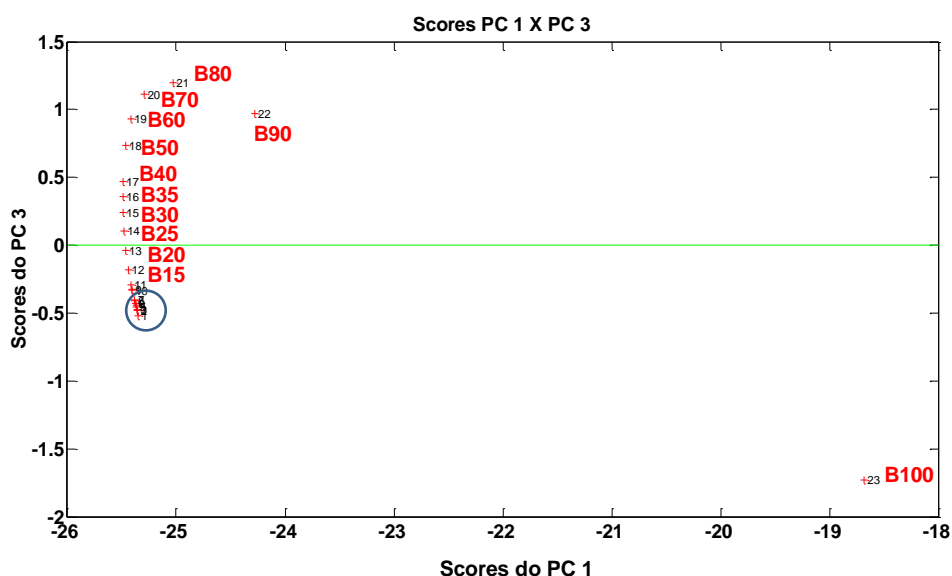


Figura 6.13 Análise de componentes principais, PC3 em função de PC1 para misturas de biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.

A Figura 6.13 mostra PC3 em função de PC1. Na combinação da PC1 com PC3, pode-se observar claramente a separação entre as misturas do biodiesel de algodão por ordem de concentração. As amostras com baixas concentrações de biodiesel, de B00 (0%v/v de adição de biodiesel de algodão) a B10 (10%v/v de adição de biodiesel de algodão), permaneceram agrupadas numa região, PC3 negativo, dificultando a visualização, por isso foi necessário um ampliação dessa região, como pode ser observado na Figura 6.14, facilitando assim a visualização (da separação por ordem de concentração) das amostras com pequena diferença de concentração.

As misturas que contém baixa concentração de biodiesel de algodão, até 20%v/v (B20) encontram-se na região de PC3 negativo e PC1 negativo. As amostras com maior concentração de biodiesel de algodão estão na região de PC2 positivo e PC1 negativo.

Pode ser evidenciada que houve uma separação por ordem de concentração das misturas de biodiesel de algodão em diesel de 0 a 100%v/v.

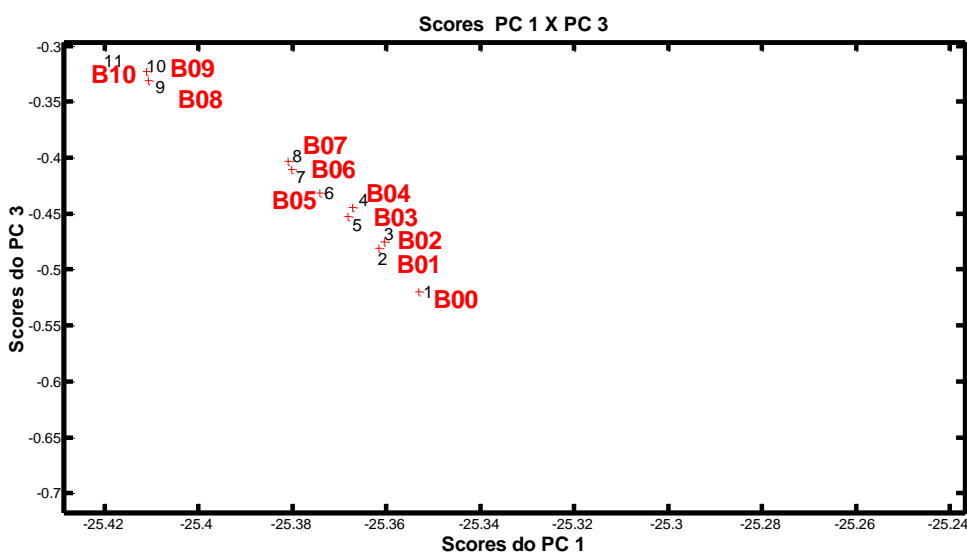


Figura 6.14 Ampliação da análise de componentes principais, PC3 em função da PC1 para misturas de biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0 a 10%v/v.

Através do gráfico de loadings é possível identificar exatamente a região do comprimento de onda de excitação e de emissão em que cada grupo de amostras se encontra. Sendo possível discriminar a região das misturas. Os loadings estão representados nas Figuras 6.15 e 6.16.

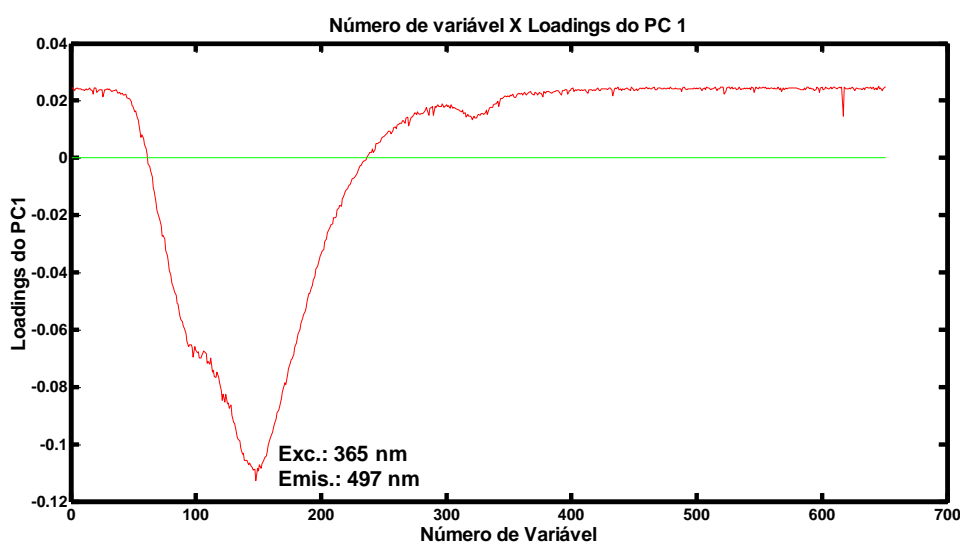


Figura 6.15 Loadings da PC1 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de algodão, em diferentes concentrações.

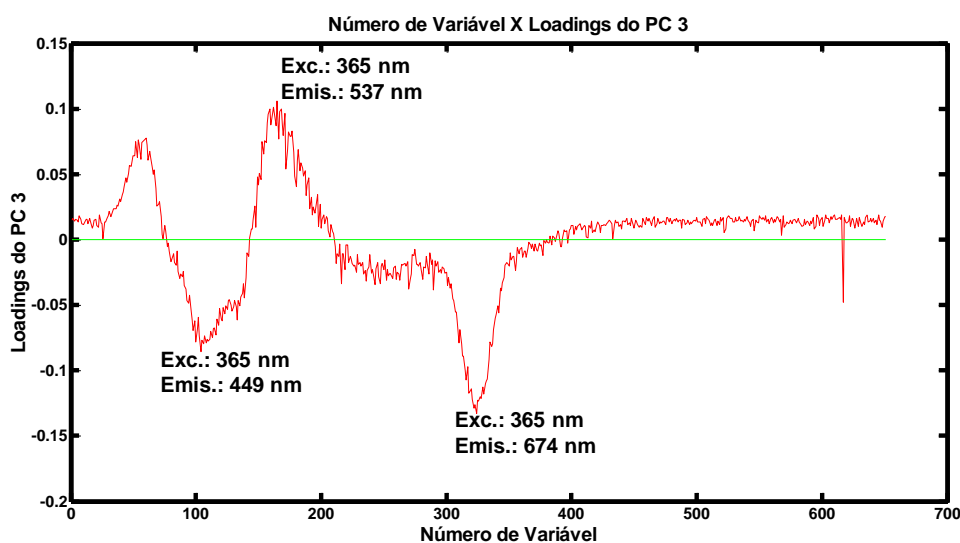


Figura 6.16 Loadings da PC3 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de algodão, em diferentes concentrações.

Pode-se observar pelo gráfico dos loadings e pelo gráfico da PCA que a PC3 foi o que mais influenciou na separação das misturas biodiesel de algodão em diesel (Figura 6.16 e Figura 6.13). As amostras de 0 a 20%v/v de biodiesel ficaram na região de PC3 negativo, numa região de comprimento de onda de emissão de 449 nm. E as amostras com concentração de 25%v/v a 90%v/v de biodiesel encontram-se numa região de PC3 positivo, numa região de comprimento de onda de emissão de 537 nm. A amostra com concentração 100%v/v de biodiesel de algodão está na região de PC3 positivos, numa região de comprimento de onda de 674 nm. Isso pode ser confirmado devido ao diesel emitir fluorescência numa região de menor comprimento de onda, e ao biodiesel emitir fluorescência numa região de comprimento de onda mais elevado.

A Figura 6.17 mostra a PCA dos dois grupos de amostras, do biodiesel de soja em diesel e do biodiesel de algodão em diesel, nas concentrações de 10 a 100%v/v, os pontos de concentrações mais baixos (0 a 10%v/v) foram excluídos da figura para uma melhor visualização.

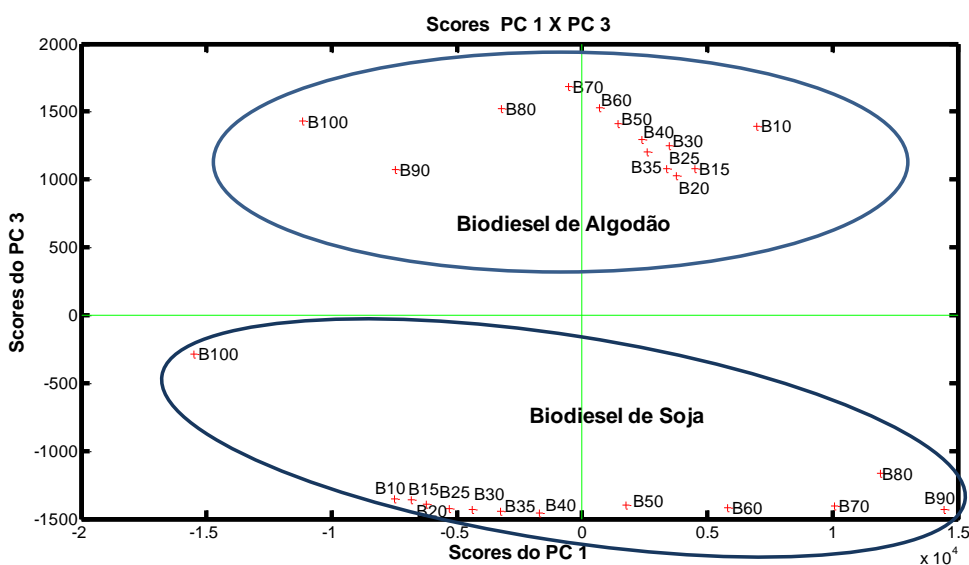


Figura 6.17 PCA das misturas do diesel com biodiesel de soja e misturas do diesel com biodiesel de algodão.

Na combinação da PC1 com a PC3 (Figura 6.17), pode-se observar claramente a separação entre os dois tipos de biodiesel.

O biodiesel de algodão encontra-se na região da PC3 positivo e PC1 positivo e negativo. Onde as amostras com menor concentração de biodiesel estão na região de PC1 positivo, e as amostras com uma concentração maior de biodiesel se encontram na numa região de PC1 negativo. Foi possível observar uma separação por ordem crescente de concentração nas misturas.

Pode ser evidenciada que o biodiesel de soja encontra-se na região de PC1 negativo e positivo e PC3 negativo, pode-se observar também que houve uma separação de acordo com a o aumento de concentração de biodiesel, e por ordem, exceto a amostra de biodiesel puro, que apresentou um desvio. Seguindo a ordem de concentração, era de se esperar que B100 aparecesse na região de PC1 positivo, mas isso não ocorreu devido ao biodiesel puro possuir fluoróforos que emitem fluorescência numa região de comprimento de onda mais elevado.

Através do gráfico de loadings é possível identificar exatamente a região do comprimento de onda de excitação e de emissão em que cada grupo de amostras se encontra. Sendo possível discriminar cada grupo de misturas. Os loadings estão representados nas Figuras 6.18 e 6.19.

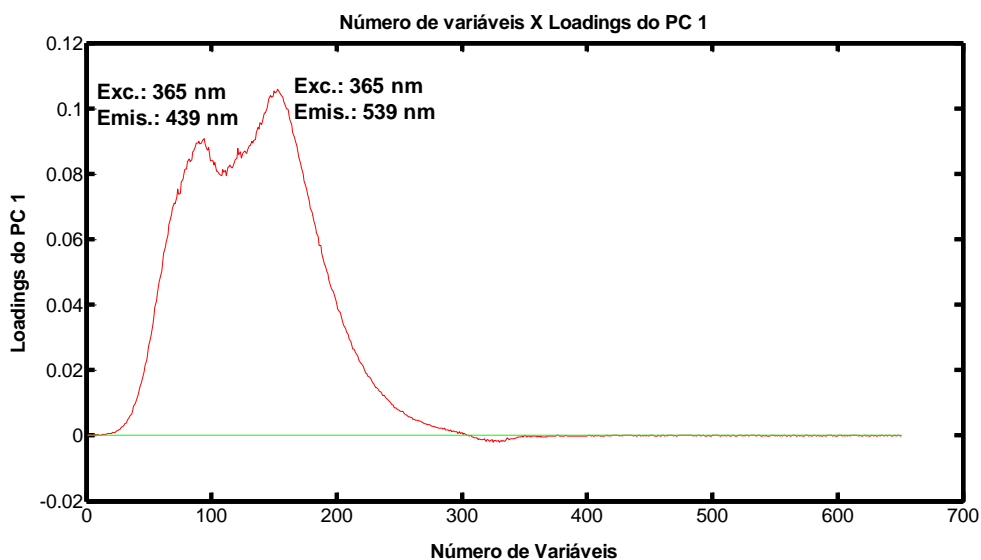


Figura 6.18 Loadings da PC1 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de algodão e do diesel com biodiesel de soja, em diferentes concentrações.

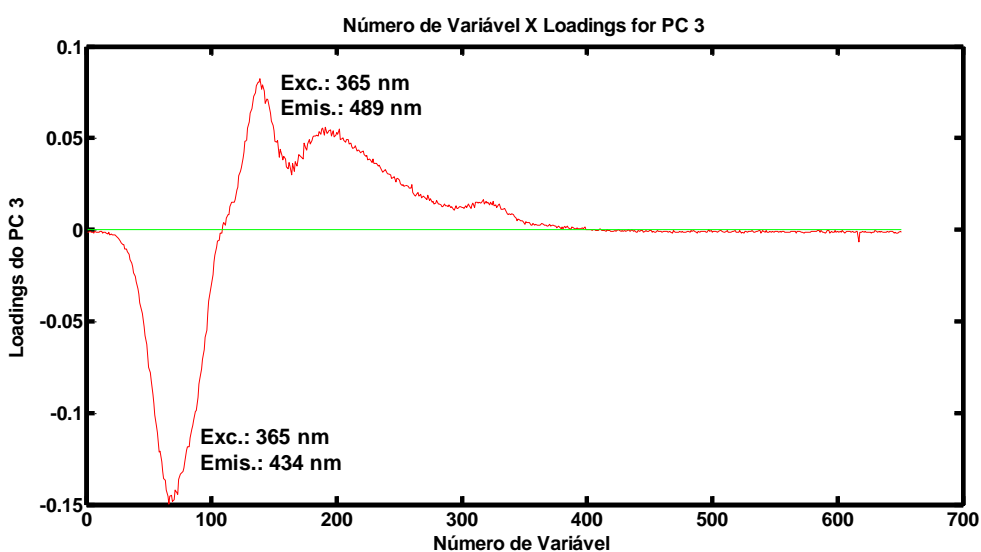


Figura 6.19 Loadings da PC3 das matrizes de espectrofluorimetria das misturas do diesel com biodiesel de algodão e do diesel com biodiesel de soja, em diferentes concentrações.

Pode-se observar pelo gráfico dos loadings e pelo gráfico da PCA que a PC3 foi o que mais influenciou na separação das misturas biodiesel de algodão em diesel das misturas de biodiesel de soja em diesel (Figura 6.17 e Figura 6.19). As amostras de biodiesel de algodão em diesel aparecem na região de PC3 positivo, numa região de comprimento de onda de excitação de 365 nm e emissão de 489 nm. E as

amostras da mistura de biodiesel de soja em diesel encontram-se na região de PC3 negativo, numa região de comprimento de onda de emissão de 434 nm (Figura 6.19).

6.2.3 Modelo PLS

Na tabela 6.6 estão representados os valores preditos e os valores de referência para as misturas de biodiesel de soja em diesel. A Figura 6.20 apresenta o gráfico dos valores preditos em função dos valores de referência para os modelos PLS construídos usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes as concentrações das misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0-100%v/v. Nos modelos PLS os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, mostrando que não há erro sistemático nas previsões das concentrações. Os bons coeficientes de regressão das curvas apresentadas indicam modelos de calibração eficientes para realizar as previsões. Desta forma, foi possível propor uma nova metodologia para a determinação da concentração de biodiesel de soja em diesel, combinando espectrofluorimetria com PLS.

Tabela 6.6 Valores de referências (Vr), valores preditos (Vp) e Δ para as misturas de biodiesel de soja em diesel.

N° da Amostra	Concentração % v/v		
	Vr	Vp	Δ
1	0	0,5	0,5
2	1	1,1	0,1
3	2	2,3	0,3
4	3	3,8	0,8
5	4	4,3	0,3
6	5	4,1	0,9
7	6	5,5	0,5
8	7	6,6	0,4
9	8	7,7	0,3
10	9	11,3	2,3
11	10	12,6	2,6
12	15	15,8	0,8
13	20	20,0	0
14	25	23,8	1,2
15	30	28,2	1,8
16	35	32,2	2,8

Tabela 6.6 Valores de referências (Vr), valores preditos (Vp) e Δ para as misturas de biodiesel de soja em diesel.

Concentração % v/v			
Nº da Amostra	Vr	Vp	Δ
17	40	38,0	2
18	50	48,3	1,7
19	60	60,7	0,7
20	70	72,0	2
21	80	83,8	3,8
22	90	86,4	3,6
23	100	100,6	0,6

* Δ =Valor de referência - Valor predito

A Figura 6.20 representa o gráfico dos valores preditos versus valores de referência construídos para as amostras de biodiesel de soja em diesel. Utilizaram-se como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes as concentrações.

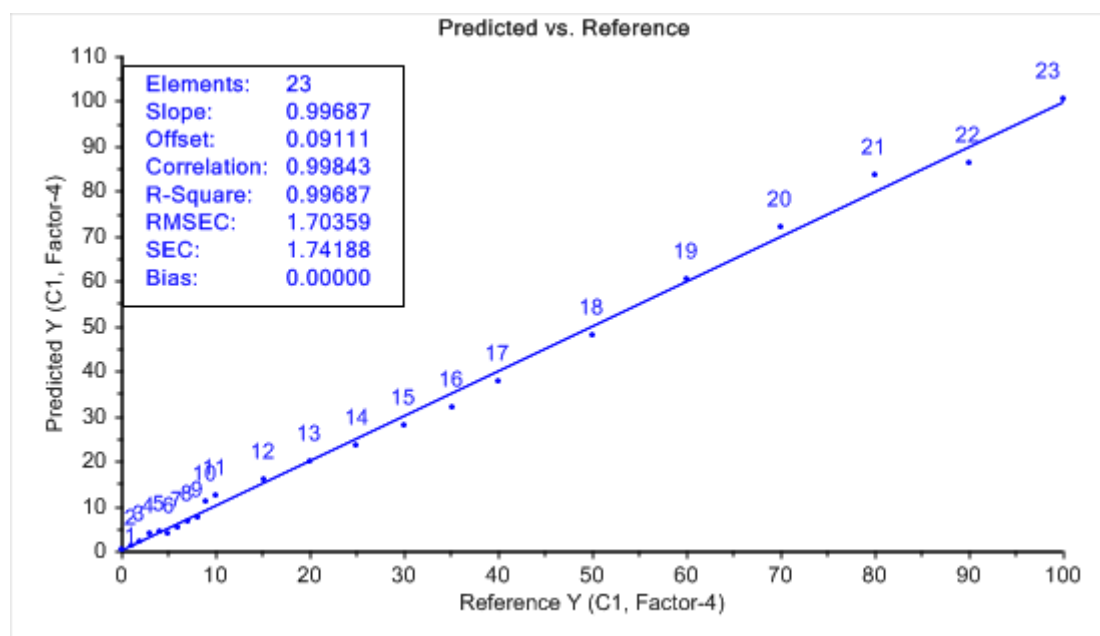


Figura 6.20 Modelo PLS de concentração predita em função da concentração de referência para misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0 a 100%.

A Figura 6.20 mostra os valores de referência em função dos valores preditos onde observa-se elevada concordância entre os valores, obtemos acima o coeficiente de correlação, R^2 .

Podemos observar na figura acima que a concentrações de 0 a 10%v/v os valores de referência e os valores preditos apresentaram valores muito próximos devido a baixa variação na concentração. Nas concentrações de 25 a 50%v/v os pontos no gráfico estão abaixo da reta, já nas concentrações de 60 a 100%v/v os pontos ficaram acima da reta, exceto o ponto que representa a concentração de 90%v/v apresenta-se a baixo da reta de ajuste. Com os dados obtemos uma reta crescente.

A aglomeração de pontos em concentrações baixas pode ser atribuído ao não uso de micropipetas, visto que na época da análise o laboratório ainda não possuía esse tipo de equipamento, e também ao fato de a variação de uma concentração para outra ser bem pequena. Com o ajuste da reta obtemos um R^2 com valor de 0,99687, valor aceitável pela literatura, portanto de acordo com os dados quanto maior a concentração de diesel maior a fluorescência das misturas.

Na Tabela 6.7 estão representados os valores preditos e os valores de referência para as misturas de biodiesel de algodão em diesel.

A Figura 6.21 apresenta o gráfico dos valores preditos em função dos valores de referência para os modelos PLS construídos para as amostras de biodiesel de algodão em diesel. Usando como variáveis independentes os espectros de fluorescência e como variáveis dependentes concentração das misturas biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0-100%. Nos modelos PLS os pontos estão distribuídos em torno da linha da bissetriz, mostrando que não há erro sistemático nas previsões das concentrações. Os bons coeficientes de regressão das curvas apresentadas indicam modelos de calibração eficientes para realizar as predições. Desta forma, foi possível propor uma nova metodologia para a determinação de parâmetros de qualidade tais como, concentração de biodiesel de algodão em diesel, combinando espectrofluorimetria com PLS.

Tabela 6.7 Valores de referências (Vr), valores preditos (Vp) e Δ para as misturas de biodiesel de algodão em diesel.

Concentração % (V/V)			
Nº da amostra	Vr	Vp	Δ
1	0	2,6	2,6
2	1	3,8	2,8
3	2	3,4	1,4
4	3	4,8	1,8
5	4	4,0	0,0
6	5	3,7	1,3
7	6	4,7	1,3
8	7	4,3	2,7
9	8	7,6	0,4
10	9	7,4	1,6
11	10	8,3	1,7
12	15	15,0	0,0
13	20	20,2	0,2
14	25	25,2	0,2
15	30	30,0	0,0
16	35	34,9	0,1
17	40	39,5	0,5
18	50	50,0	0,0
19	60	59,0	1,0
20	70	70,6	0,6
21	80	81,7	1,7
22	90	92,1	2,1
23	100	97,1	2,9

* Δ =Valor de referência - Valor predito

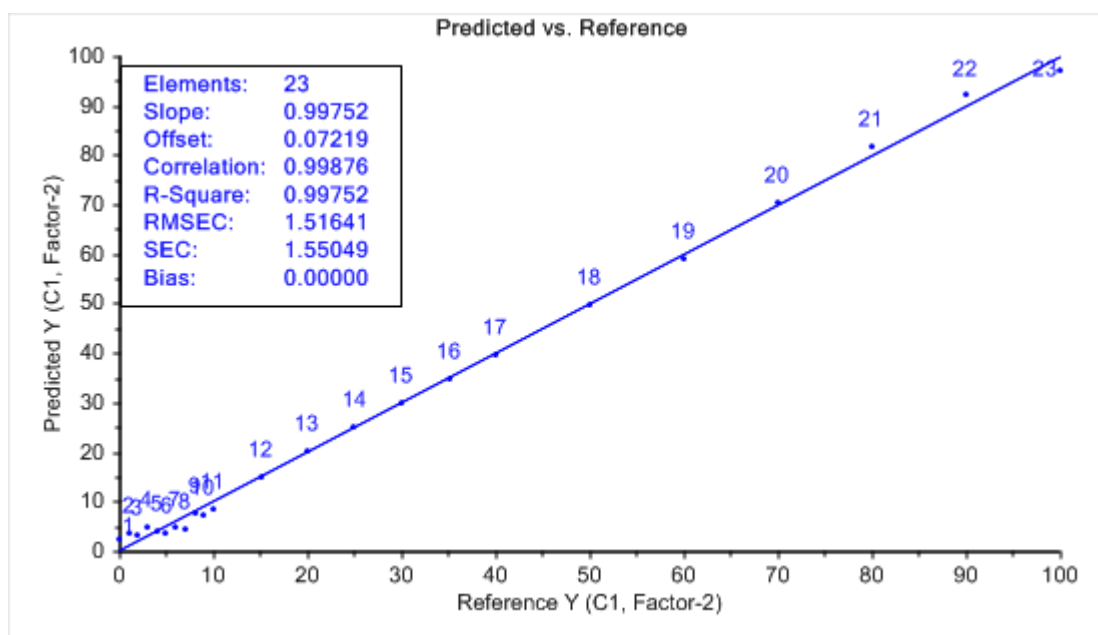


Figura 6.21 Modelo PLS de concentração predita em função concentração de referência para misturas de biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.

A Figura 6.21 mostra os valores de referência em função dos valores preditos, onde observa-se elevada concordância entre os valores, observando o coeficiente de correlação, R^2 .

Podemos observar que a concentrações de 0 a 10%v/v a fluorescência apresentou valores muito próximos e os valores nos gráficos ficaram bem próximos a concentrações baixas. Nas concentrações de 20 a 80%v/v, pontos de 12 a 20, os pontos no gráfico estão na reta, já nas concentrações acima de 80%v/v, pontos 21 e 22 ficaram acima da reta, já o ponto 23 ficou abaixo da reta. Com os dados obtemos uma reta crescente.

A aglomeração de pontos em concentrações baixas pode ser atribuído ao não uso de micropipetas, visto que na época da análise o laboratório ainda não possuía esse tipo de equipamento e também ao fato de a variação de uma concentração para outra ser bem pequena. Com o ajuste da reta obtemos um R^2 com valor de 0,99752, valor aceitável pela literatura, portanto de acordo com os dados quanto maior a concentração de diesel maior a fluorescência das misturas.

Os coeficientes de regressão das curvas apresentadas próximos a 1, respectivamente 0,99687 e 0,99752, indicam a eficiência dos modelos para realizar as predições. Desta forma, foi possível propor uma nova metodologia para a determinação da concentração do biodiesel adicionado em diesel combinando espectrofluorimetria com PLS.

6.2.4 Caracterização do Biodiesel: Análise de Viscosidade

A qualidade das misturas biodiesel/diesel é importante, não somente em função do funcionamento dos veículos, mas, devido ao tempo de vida útil de um motor. Elevadas viscosidades dos biocombustíveis são prejudiciais à operação de motores a diesel. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) definiu procedimentos para testes de qualidade de combustíveis e normas para comercialização da mistura diesel-biodiesel (Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis, 2011). Estes procedimentos estão em constante estudo pelos pesquisadores brasileiros.

As Figuras 6.22 e 6.23 ilustram as viscosidades referentes às misturas de biodiesel de soja/diesel e biodiesel de algodão/diesel, respectivamente.

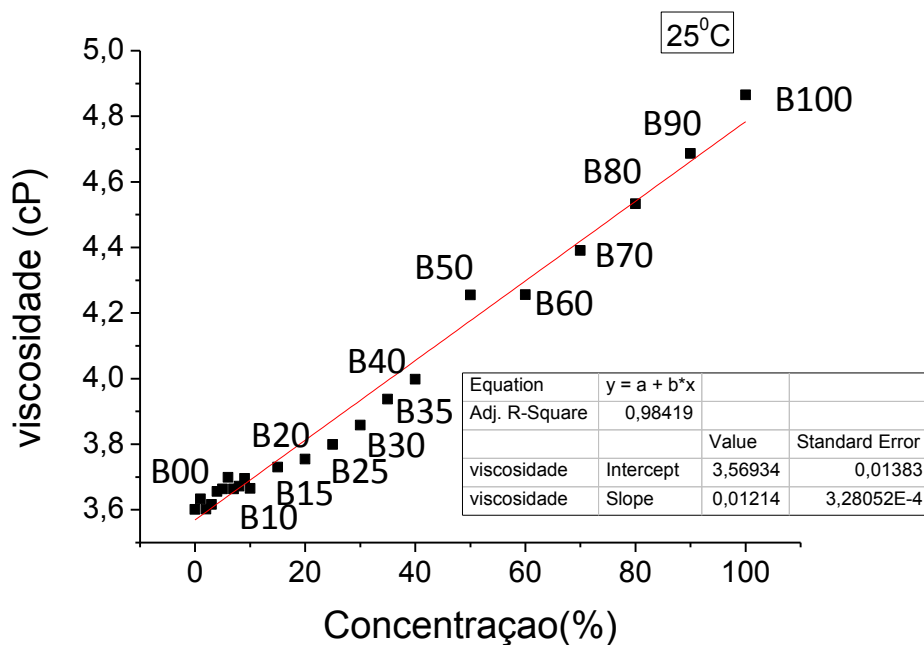


Figura 6.22 Viscosidade em função concentração das misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.

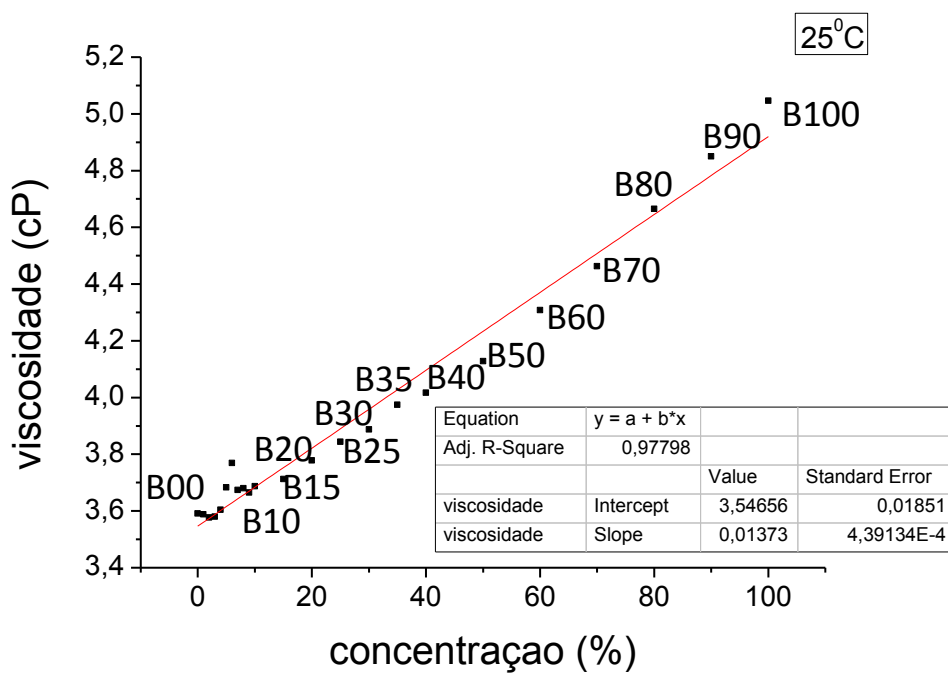


Figura 6.23 Viscosidade em função concentração das misturas de biodiesel de algodão em diesel na faixa de 0 a 100%v/v.

É possível verificar que em ambos os sistemas, a viscosidade foi crescente à medida que elevava a adição do biodiesel ao diesel. Tal aumento está relacionado às insaturações e aos heteroátomos nas cadeias dos triglicerídeos e também ao maior peso molecular devido a presença de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel. Elevadas viscosidades podem atrapalhar a utilização de altas porcentagens de biodiesel nas misturas. Assim a adição de concentrações elevadas de biodiesel no diesel deve ser estudada.

CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES

Com a prospecção tecnológica foi possível fazer um mapeamento das pesquisas já desenvolvidas no estudo de misturas de diesel e emissões, bem como análise de métodos para detectar adulteração e verificar quais são os aparelhos e equipamentos que já foram criados nessa área, deste modo identificando lacunas tecnológicas.

Observam-se duas bandas de crescimento nos depósitos de patentes. Em 1996, esse crescimento foi devido ao aumento das demandas globais de energia. A segunda entre 2001 e 2004, pode ser atribuído ao fato de que a partir da década de 90 várias ações nacionais e internacionais passaram a procurar soluções de modo mais intenso para a problemática expressa internacionalmente com as mudanças climáticas, como o protocolo de Kyoto em 1997.

A maioria das invenções foi associada à criação de aparelhos e desenvolvimento de métodos, possivelmente devido ao crescimento da consciência de preservação do planeta.

Através da Espectroscopia de Fluorescência Total associada a PCA foi possível identificar adulterações de diesel em decorrência do excesso de biodiesel em diesel, ultrapassando os valores permitidos por lei e também foi possível classificar o tipo de biodiesel adicionado ao diesel. O método é de grande simplicidade, rápido e eficiente, uma vez identificados os comprimentos de onda de interesse. Além disso, o método apresentado não necessita da preparação prévia da amostra, pois o mesmo utiliza os fluoróforos naturais dos fluidos.

Foi possível propor uma nova metodologia para a determinação da concentração do biodiesel adicionado em diesel combinando espectrofluorimetria com PLS.

Foi possível observar que a viscosidade foi crescente à medida que elevava a adição do biodiesel ao diesel. Já é conhecido na literatura que este aumento pode estar relacionado às insaturações e aos heteroátomos nas cadeias dos triglicerídeos e também ao aumento do peso molecular devido a presença de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel. Assim a adição de concentrações elevadas de

biodiesel no diesel deve ser estudada, já que elevadas viscosidades podem prejudicar o funcionamento dos motores a diesel.

Adicionalmente as técnicas e os equipamentos utilizados nessa área mostraram-se com alto potencial de desenvolvimento e apresenta-se como uma técnica com grande espaço de apropriação do conhecimento por meio de depósitos de patentes.

TRABALHOS FUTUROS

8. TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros trabalhos são colocadas:

Verificar o comportamento das misturas biodiesel/diesel, em função do aumento na concentração do biodiesel, através de métodos físico-químicos, como viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, índice de cetano e teor de enxofre, de acordo com as normas ASTM (American Society of Testing and Materials). Então comparar resultados ASTM com os dados obtidos pelo método proposto.

Comparar a viscosidade do diesel fóssil com as suas misturas com biodiesel, que é considerado um fator importante em motores do ciclo a diesel em regiões frias.

Comparar o teor de enxofre do diesel fóssil com suas misturas com biodiesel em diferentes concentrações. Determinar o teor de enxofre que é de extrema importância, pois o teor de enxofre elevado é uma desvantagem dos combustíveis fósseis, tanto ambientalmente (chuva ácida) como na corrosão das peças.

Comparar a estabilidade oxidativa das misturas do diesel fóssil em biodiesel em diferentes concentrações, através do RANCIMAT e através da espectroscopia de absorção no UV-Visível.

Caracterizar amostras (conforme ANP) de diesel, biodiesel e suas misturas e utilizá-las como padrão dado que não existem amostras certificadas.

Identificar e quantificar os componentes responsáveis pela fluorescência, os fluoróforos, possíveis de serem encontrados no biodiesel, e suas respectivas regiões de comprimento de onda de emissão e excitação, através das técnicas de espectroscopia de absorção no UV-Visível, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM).

Obter espectros de fluorescência e aplicar análise de componentes principais (PCA).

Montar os dispositivos sensores, e testar na avaliação do controle de qualidade de diesel, biodiesel e suas misturas ou suas adulterações com óleos e gorduras. O dispositivo será construído e calibrado baseando-se no processo (já patenteado pela equipe) e que ganhou o Prêmio Petrobras de Tecnologia em 2006.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Brasil: ANP, 2004. Acesso em novembro de 2009.

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, 2007.

ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. **Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel**. Fuel, v. 88, p. 786, 2009.

BASE DE DADOS DE ARTIGOS: SCOPUS. Disponível em: <<http://www.scopus.com/home.url>>, acesso em Julho de 2009.

BELTRÃO, N. E. de M., Breve **História do Algodão no Nordeste do Brasil**. EMBRAPA, Paraíba, dez. 2003. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodão>> Acessado em out. 2011.

BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/artigos/producao/b-e7-oleo-girassol-materia-prima-biodiesel.htm>>. Acesso em dezembro 2011>.

BRASIL. Portaria ANP no 310, de 27 de dezembro de 2001. **Estabelece as especificações para a comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto**. Disponível em: <<http://www.fecombustiveis.org.br/juridico-portarias/anp/portaria-anp-n-310-de-27.12.2001-dou-28.12.2001.html>>. Acesso em Janeiro de 2011.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; **Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais**. Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 28, p. 564, 2008.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V.. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids**. Transactions of the American Society of Agricultural Eng; v. 44, p. 1429. 2001.

CARTILHA DO POSTO REVENDEDOR DE COMBUSTÍVEIS (ANP) NOVA EDIÇÃO. DISPONÍVEL EM: <http://www.settacombustiveis.com.br/arquivos/download/cartilha_postos_anp_2007.pdf>. Acesso em junho de 2010.

CIÊNCIA HOJE. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/noticias/2011/06/dominio-da-soja/>, acesso em janeiro de 2012.

CIÊNCIA VIVA. Disponível em: <<http://www.cienciaviva.pt/projectos/pulsar/oleogirassol.asp#>>. Acesso em dezembro 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB), disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_02_11_16_22_08_girassol_janeiro2011..pdf>, acesso em abril de 2012.

CORGOZINHO, C. N. C.; PASA, V. M. D.; BARBEIRA, P.J. S. **Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis.** Talanta, v. 76, p. 479. 2008.

CORDEIRO, C. S.; ARÍZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. **A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils.** Catalysis Communications; v. 9, p. 2140, 2008.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Química Nova, v. 23, p. 531, 2000.

CRISMENEGON, Disponível em: <http://www.crismenegon.com.br>. Acesso em 9 de Julho de 2012.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel fuel from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey.** Energy Conversion and Management., v. 44, p. 2093, 2003.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E.; **Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production.** Energy Fuels, v. 22, p. 207, 2008.

DIVYA, O.; MISHRA, A. **Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel kerosene mixtures: A comparative study**Original. *Analytica Chimica Acta*, v. 592, p. 82, 2007.

DUARTE, A., **Brasil é o quarto**. *Biodiesel*, ano 3, n. 13, p. 21, 2009.

EBERLIN, L. S.; ABDELNUR, P. V.; PASSERO, A. ; SA, G. F.; DARODA, R. J. ; SOUZA, V.; EBERLIN, M. N. **Analysis of biodiesel and biodiesel–petrodiesel blends by high performance thin layer chromatography combined with easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry**. *Analyst.*, v. 134, p. 1652, 2009.

EMBRAPA SOJA. **Tecnologia de Produção de Soja – Paraná 2007**. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao/parana2007>>. Acesso em: 20 de Junho de 2012.

EUROPEAN PATENT OFFICE (EPO). Disponível em: <<http://ep.espacenet.com/advancedSearch>>. Acesso em 27 de Novembro de 2011.

FERRER, T. M.; CERQUEIRA, G. S.; MEIRA, M.; COSTA NETO, P. R.; QUINTELLA, C. M.. **A química na produção de biocombustíveis de 2ª geração: prospecção tecnológica de gaseificação baseada em patentes**. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia. 2010.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, p. 405, 2001.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.. **Biodiesel de Soja – reação de Transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. *Química Nova*, v.30, n.5, p.1369, 2007.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G., KONTOMINAS, M. G. **Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis**. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 1016, 2009.

GONÇALVES, H. R.; MEIRA, M.; COSTA NETO, P. R.; QUINTELLA, C. M.. **Métodos e aparelhos para análise de adulteração de diesel**. ENAPID. Rio de Janeiro. 2010.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. **Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma**. Química Nova, v. 18, p. 633, 2005.

GUIMARÃES, A.K.; QUINTELLA, C.M.; MUSSE, A.P.. **Proposta para identificar a adulteração de biocombustível: adição ao diesel de óleos vegetais ao invés de biodiesel**. Prêmio Petrobrás de tecnologia, 2006.

HARRIS, D. C., **Análise Química Quantitativa**, Rio de Janeiro, Editora LTC, 6ª edição, 2005.

KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; **Fuel adulteration issues in Greece**. Energy, v. 28, p. 15, 2003.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuels components**. Fuel, v. 84, p. 1059, 2005.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; **Waste cooking oil – an economical Source for biodiesel a review**. Industrial Engineering Chemistry Research; v. 45, p. 2901. 2006.

KUMKE, M. U.; LÖHMANNSRÖBEN, H. G.; ROCH, T.; **Fluorescence spectroscopy of polynuclear aromatic compounds in environmental monitoring**. J Fluoresc., v. 5, p. 139, 1995.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVA, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K. **Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components**. Energy Fuels, v. 20, p. 2274, 2006.

LEITE, R. C. S.; SCHEEL, P. C.; FACCIONE, M.; PINTO, J. P.; GUEDES, C. L. B.; **Processos de Oxidação em Sistemas Aquáticos de Diesel Aditivado ou Misturado com Biodiesel do Óleo de Soja**. Disponível em: <<http://www.ucg.br>>, acesso em Setembro de 2010.

LIMA, P. C. R.. **Biodiesel e a Inclusão Social**. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1142/biodiesel_inclusao_lima.pdf?sequence=1>. Acesso em Novembro de 2010.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.. **Biodiesel: Parâmetro de Qualidade e Métodos Analíticos**. Química. Nova, v. 32, n. 6, p.1596, 2009.

LUNA, S.; MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.. **Prospecção tecnológica de patentes para determinação de métodos utilizados para análise de matéria-prima na produção de biodiesel**. Cadernos de prospecção, 2012.

MA, F.; HANNA, M. A.. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, v. 70, p. 1, 1999.

MARCHETTI, J.M.. **The effect of economic variables over a biodiesel production plant**. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/enconman>. Acesso em Junho de 2011.

MARQUES, B. A. **Considerações Ambientais e Energéticas na Fase de Pós-Colheita de Grãos: Estudo de Caso do Estado do Paraná**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2006. Dissertação de Mestrado. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/handle/1884/3930?mode=full>>. Acessado em: 20 de Junho de 2012.

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, 2006.

MEIRA, M.; GUIMARÃES, A. K.; SILVA, H. R. G.; FERRER, T. M.; NETO, P. R. C.; QUINTELLA, C. M.; **Caracterização de Diesel, Biodiesel, Óleo Vegetal e Óleo Residual por espectrofluorimetria e Quimiometria**. III Congresso da rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília. 2009.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; COSTA NETO, P. R.; FERRER, T. M.; CERQUEIRA, G. S.. **Prospecção tecnológica sobre biocombustíveis de segunda geração com ênfase em gaseificação de biomassa**. ENAPID. Rio de Janeiro. 2010^a.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; COSTA NETO, P. R.; FERRER, T. M.; NASCIMENTO, L. L.. **Prospecção tecnológica de patentes sobre microalgas como matéria-prima para a produção de biocombustíveis**. ENAPID. Rio de Janeiro. 2010^b.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; GONÇALVES, H. R.; GUIMARÃES, A. K.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; **Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise de Componentes Principais.** Química Nova, v. 34, N. 4, p. 621, 2011^a.

MEIRA, M., QUINTELLA, C. M.; TANAJURA, A. S.; DA SILVA, H. R. G.; FERNANDO, J. D E. S.; DA COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; SANTOS, M. A.; NASCIMENTO, L. L.. **Determination of the Oxidation Stability of Biodiesel and Oils by Spectrofluorimetry and Multivariate Calibration.** Talanta (Oxford), v. 85, p. 430-434, 2011^b.

MEIRA, M.; PEPE, I. M.; QUINTELLA, C. M.; COSTA NETO, P. R.; SILVA, H. R. G.; KAMEI, A. G.; FERRER, T. M.; SANTOS, M. A.; SANTOS, A. O.; LUNA, S.; DEL CID, A. L.; SORES JUNIOR, L. C. S.; TANAJURA, A. S.; FILARD, V. L.; SILVA, C. E. T.; SILVA, W. L.. **Patente Protótipo de Fluorímetro de LED associado a um software embarcado para classificação de amostras e predição de propriedades químicas e físico-químicas.** Protocolo INPI 011110000662, depositada em 04 de outubro 2011. 2011^c.

MEIRA, M., QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; COSTA NETO, P. R.; SILVA, H.R.G.; GUIMARÃES, ALEXANDRE K.; SANTOS, M. A.; PEPE, I. M.. **Patente Método de Identificação de Amostras de Óleos através de Análise Espectral e Quimiometria.** Protocolo INPI BR 0000221106730261 depositada em 16/12/2011. 2011^d.

MEIRA, M., QUINTELLA, C. M.; PEPE, I. M.; COSTA NETO, P. R.; SANTOS, T. A.; SILVA, H. R. G.. **Prediction of Properties of Biodiesel-Diesel Blends Using Spectrofluorimetry and Multivariate Calibration.** Central European Journal of Chemistry; v. 10,p. 1328-1337, 2012.

MEIRA, M., TANAJURA, A. S.; GONÇALVES, H. R.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; QUINTELLA, C. M.. **Patente Método para Predizer Propriedades Químicas e Físico-Químicas de Óleos Através de Análise Multivariada Associada com Espectrofluorimetria.** Protocolo INPI 011100001114, depositada em 23 de dezembro de 2010. 2010^c.

MEIRA, M.; TANAJURA, A. S.; RIBEIRO, E.M.O; SILVA, H.R.G; QUINTELLA, C. M. . **Prospecção tecnológica sobre métodos para determinação da oxidação de óleos e biocombustíveis com ênfase em métodos ópticos.** I Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica. Salvador. 2011^e.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em Novembro de 2010.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G.; **Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics**. *Talanta*, v. 78, p. 660, 2009.

MOSER, B. R.. **Biodiesel production, properties, and feedstocks**, *In Vitro Cell.Dev.Biol.- Plant*, v. 45, n. 3, p. 229, 2009.

OMACHI, I. H., RODRIGUES, L. G., STOLF, M., CANNAVAL, R., SOBREIRO, R.. **Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da AMCEL. Biomassa & Energia / Rede Nacional de Biomassa para Energia – Viçosa: RENABIO: UFV**. v. 1, n. 1, p. 29, 2004.

PATRA, D.; MISHRA, A. K.; **Total synchronous fluorescence scan spectra of petroleum products**. *Anal Bioanal Chem*. V. 373 :p. 304, 2002.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G.; A.; TEIXEIRA, L. S. G.; **Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration**. *Microchem. Journal*, v. 82, p. 201, 2006.

PENG, C. Y.; LAN, C.-H.; DAÍ, Y.T. **Speciation and quantification of vapor phases in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel**. *Chemosphere*, v. 65, p. 2054, 2006.

PENTEADO, M. C. P. S. **Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro de biodiesel**. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2005. Dissertação de Mestrado. Disponível em:<<http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>>. Acessado em: Março de 2012.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.. **Biodiesel: an overview**. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, p. 1313, 2005.

POULLI, K. I.; MOUSDIS, G. A.; GEORGIU, C. A.; **Classification of edible and lampante virgin olive oil based on synchronous fluorescence and total luminescence spectroscopy**. *Analytica Chimica Acta.*, , v. 542, p. 151, 2005.

QUINTELLA, C. M., TEIXERA, L. S. G., KORN, M. G. A., NETO, P. R. C., TORRES, E. A., CASTRO, M. P., JESUS, C. A. C. **Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefa e oportunidades para P&D&I.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 793, 2009^a.

QUINTELLA, C. M.; GUIMARÃES, A. K.; MUSSE, A.P.S. **Método para monitorar a qualidade em processos de obtenção de combustíveis e dispositivo sensor para a sua operação.** Patente tipo PI Nacional em fase de sigilo –n. PI000022080730742-1; 2009^b.

QUINTELLA, C. M.; GUIMARÃES, A. K.; MUSSE, A. P. S.. **Quality control method and device for fuel production processes.** Patente Internacional WO2010BR00016. 2010.

QUINTELLA, C. M.; MEIRA, M.; GUIMARÃES, ALEXANDRE K.; TANAJURA, A. S.; SILVA, H.R.G. **Prospecção tecnológica como uma ferramenta aplicada em ciência e tecnologia para se chegar à inovação.** RVQ - Revista Virtual de Química, v. 3, p. 406, 2011.

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, 2003. Disponível em:<<http://www.biotecnologia.com.br>>. Acesso em Julho de 2011.

REVISTA DO BIODIESEL. Disponível em: <<http://www.revistabiodiesel.com.br>>. Acesso em novembro de 2009.

RESISTA DO BIODIESEL. Disponível em: <<http://www.biodieselrevista.com/001/o-poder-das-flores.htm>>. Acesso em dezembro 2011.

RURAL CENTRO. Disponível em: <<http://www.ruralcentro.com.br/eventos/1074/congresso-brasileiro-do-algodao-e-cotton-expo-2011>>, acesso em 09 de Julho de 2012.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; **Transesterification of vegetable oils: a review.** J. Braz. Chem. Soc., v. 9, p. 199, 1998.

SIKORSKA, E.; GLISZCZYNÄ, A.; WIGŁO, S.; KHMELINSKII, I.; SIKORSKI, M.; **Synchronous Fluorescence Spectroscopy of Edible Vegetable Oils. Quantification of Tocopherols.** J. Agric. Food Chem., v. 53, p. 6988, 2005.

SILVA, C. L. M.. **Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol**. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005. Dissertação de Mestrado. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha67381.htm>>, acesso em Outubro de 2011.

SILVA, H.R.G.; DEL CID, A. L.; TANAJURA, A. S.; MYAZAKI, S. F.; QUINTELLA, C. M.; MEIRA, M.. **Prospecção tecnológica de patentes para determinação de massa específica e viscosidade de óleos, biocombustíveis e combustíveis por métodos ópticos**. I Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica. Salvador. 2011.

SIMONNE, A. H.; SMITH, M.; WEAVER, D. B.; VAIL, T.; BARNES, S.; WEI, C.I. **Retention and changes of soy isoflavones and carotenoids in immature soybean seeds (Edamame), during processing**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 48:p. 6061, 2000.

SISTEMAS DE PRODUÇÃO. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/subprodutos.htm>>, acesso em janeiro de 2012.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., **Fundamentos de Química Analítica**, Editora Thomson, 8ª edição, SP, 2005.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/9/718.pdf>>, acesso em Julho de 2009.

SOLETTI, J. I. **Produção de Biodiesel**. Disponível em: <http://www.ctec.ufal.br/laboratorio/lassop/Pesquisa/aulas_jonny/aulas_biodiesel/Producao_de_Biodiesel_transesterificacao.pdf>. Acesso em Novembro de 2009.

SOLOMONS, T. W.; **Química orgânica 2**, 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SUAREZ, P.A.Z.; e MENEGHETTI, S.M.P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil**. Química Nova, v. 30, p. 2068, 2007.

VOGEL, BASSETT, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H., MENDHAM, J., **Análise Inorgânica Quantitativa**, Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 4 edição, 2002.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S. **Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel, Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras.** Química Nova, v. 23, n. 4, p. 531, 2000.

ZANDOMENEGHI, M.; CARBONARO, L.; CAFFARATA, C.; **Fluorescence of Vegetable Oils: Olive Oils.** Journal of Agricultural Food Chemistry. v. 53, p. 759, 2005.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: economic assessment and sensitivity analysis.** Biosource Tech., v. 90, p. 229, 2003.

ANEXOS

ANEXO I

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

GONÇALVES, H. R.; MEIRA, M.; COSTA NETO, P. R.; QUINTELLA, C. M.. **Métodos e aparelhos para análise de adulteração de diesel**. ENAPID. Rio de Janeiro. 2010.

GONÇALVES, H. R.; TANAJURA, A. S.; MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; **Prospecção tecnológica de patentes para determinação de massa específica e viscosidade de óleos, biocombustíveis e combustíveis por métodos óticos**. IV ENAPID - IV Encontro Acadêmico de Propriedade Intelectual, Inovação e Desenvolvimento. Rio de Janeiro. 2011.

GONÇALVES, H. R.; TANAJURA, A. S.; MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; **Prospecção tecnológica sobre métodos de análise óticos para determinar a estabilidade oxidativa de óleos e biocombustíveis**. V ENAPID - V Encontro Acadêmico de Propriedade Intelectual, Inovação e Desenvolvimento. Rio de Janeiro. 2012.

MEIRA, M., FERRER, T. M.; GONÇALVES, H. R.; GUIMARÃES, A. K.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; QUINTELLA, C. M.;. **Quantificação do grau de oxidação do óleo vegetal por espectrofluorimetria total 3D e quimiometria (PCA e HCA)**. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia. 2010.

MEIRA, M., QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; SILVA, H. R.; GUIMARÃES, A. K.; SANTOS, M. A.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.. **Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das Componentes Principais**. Química Nova, v. 34, p. 621-624, 2011.

MEIRA, M., QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; COSTA NETO, P. R.; SILVA, H.R.G.; GUIMARÃES, ALEXANDRE K.; SANTOS, M. A.; PEPE, I. M.. **Patente Método de Identificação de Amostras de Óleos através de Análise Espectral e Quimiometria**. Protocolo INPI BR 0000221106730261 depositada em 16/12/2011. 2011.

MEIRA, M., QUINTELLA, C. M.; TANAJURA, A. S.; DA SILVA, H. R. G.; FERNANDO, J. D E. S.; DA COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; SANTOS, M. A.;

NASCIMENTO, L. L.. **Determination of the Oxidation Stability of Biodiesel and Oils by Spectrofluorimetry and Multivariate Calibration.** Talanta (Oxford), v. 85, p. 430-434, 2011.

MEIRA, M., QUINTELLA, C. M.; PEPE, I. M.; COSTA NETO, P. R.; SANTOS, T. A.; SILVA, H. R. G.. **Prediction of Properties of Biodiesel-Diesel Blends Using Spectrofluorimetry and Multivariate Calibration.** Central European Journal of Chemistry; v. 10,p. 1328-1337, 2012.

MEIRA, M.; PEPE, I. M.; QUINTELLA, C. M.; COSTA NETO, P. R.; SILVA, H. R. G.; KAMEI, A. G.; FERRER, T. M.; SANTOS, M. A.; SANTOS, A. O.; LUNA, S.; DEL CID, A. L.; SORES JUNIOR, L. C. S.; TANAJURA, A. S.; FILARD, V. L.; SILVA, C. E. T.; SILVA, W. L.. **Patente Protótipo de Fluorímetro de LED associado a um software embarcado para classificação de amostras e predição de propriedades químicas e físico-químicas.** Protocolo INPI 011110000662, depositada em 04/10/2011. 2011.

MEIRA, M., TANAJURA, A. S.; GONÇALVES, H. R.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; QUINTELLA, C. M.. **Patente Método para Predizer Propriedades Químicas e Físico-Químicas de Óleos Através de Análise Multivariada Associada com Espectrofluorimetria.** Protocolo INPI 011100001114, depositada em 23/12/2010. 2010.

MEIRA, M.; TANAJURA, A. S.; RIBEIRO, E.M.O; SILVA, H.R.G; QUINTELLA, C. M. . **Prospecção tecnológica sobre métodos para determinação da oxidação de óleos e biocombustíveis com ênfase em métodos ópticos.** I Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica. Salvador. 2011^e.

QUINTELLA, C. M., MEIRA, M.; GUIMARÃES, A. K. ; TANAJURA, A. S.; GONÇALVES, H. R.. **Prospecção Tecnológica como Ferramenta para Passar da Ciência e da Tecnologia para Inovação.** RVQ - Revista Virtual de Química, v. 3, p. 406-415, 2011.

SILVA, H.R.G.; DEL CID, A. L.; TANAJURA, A. S.; MYAZAKI, S. F; QUINTELLA, C. M.; MEIRA, M.. **Prospecção tecnológica de patentes para determinação de massa específica e viscosidade de óleos, biocombustíveis e combustíveis por métodos ópticos.** I Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica. Salvador. 2011.

TANAJURA, A. S.; GONÇALVES, H. R.; PEPE, I. M.; MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.. **Determinação da concentração de mistura de biodiesel em diesel (BXX) através apenas da viscosidade cinemática.** 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis. 2011.