

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ELTON DE LIMA SAVI

**AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL E
CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DIESEL/BIODIESEL VIA MÉTODOS
ESPECTROSCÓPICOS**

Maringá
2017

ELTON DE LIMA SAVI

**AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL E
CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DIESEL/BIODIESEL VIA MÉTODOS
ESPECTROSCÓPICOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador(a): Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath
Coorientador(a): Dr. Luis Carlos Malacarne

Maringá
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S184a Savi, Elton de Lima
Avaliação do estágio de oxidação do biodiesel e caracterização de blendas diesel/biodiesel via métodos espectroscópicos / Elton de Lima Savi. -- Maringá, 2017.
120 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath.
Coorientador: Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne.
Tese (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Biodiesel - Oxidação. 2. Blendas - Diesel e Biodiesel. 3. Espectroscopia de lente térmica. I. Astrath, Nelson Guilherme Castelli, orient. II. Malacarne, Luis Carlos, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed.535.843

ELTON DE LIMA SAVI

**AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL E CARACTERIZAÇÃO DE
BLENDAS DIESEL/BIODIESEL VIA MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em: Maringá, 11 de outubro 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath
Universidade Estadual de Maringá

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Ponta Grossa

Profa. Dra. Andressa Novatski
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof. Dr. Leandro Herculano da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Medianeira

Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias
Universidade Estadual de Maringá

Dedico este trabalho aos meus familiares,
principalmente aos meus pais, Arlindo
Antonio Savi e Maria Aparecida de Lima
Savi.

Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Em primeiro lugar irei agradecer as instituições financiadoras do projeto, CAPES, Fundação Araucária e UEM. Também a BSBios que gentilmente cedeu amostras de biodiesel de soja. Sem a ajuda desses, o trabalho não seria possível.

Passando para o programa de pós-graduação do Departamento de Física da UEM, agradeço ao Professor Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath e ao Professor Dr. Luis Carlos Malacarne, pela confiança depositada em mim e pela forma como orientaram o meu trabalho. Agradeço ao Professor Dr. Mauro Luciano Baesso, pela ajuda na aquisição de materiais para o laboratório e por todo conhecimento passado, de forma geral.

Agradeço também aos professores Dr. Leandro Herculano e Dr. Gustavo Lukasiewicz, da UTFPR Câmpus Medianeira, pela colaboração e dedicação durante a realização deste trabalho, além de todo conhecimento compartilhado. Gostaria de agradecer aos funcionários e professores do Departamento de Física da UEM, pela cooperação e prestação de serviços, principalmente à secretária Mônica Mucio Loiola.

Não menos importantes, deixo uma palavra de agradecimento aos amigos e colegas discente do Departamento de Física pelas ótimas conversas, risadas, baladas, futebol e cafés na cantina. Dentre esses, um agradecimento especial aos alunos do grupo CILMI, do qual faço parte, que ajudaram diretamente na realização deste trabalho: Jean M. Colet, Otávio A. Capeloto, Thiago Moreno, Thiago Petrucci, Vinicius G. Camargo, Vinícius M. Lenart e Vitor S. Zanuto.

Finalizarei meus agradecimentos com meus pais Arlindo Antonio Savi e Maria Aparecida de Lima Savi. São dois grandes exemplos de dignidade, caráter, competência, honestidade e companheirismo que seguirei sempre em minha vida.

Victoria Concordia Crescit

Resumo

O trabalho indica como a espectroscopia por reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), somada à análise de componentes principais (PCA), permite a discriminação de uma mesma amostra de biodiesel em diferentes estágios do processo oxidativo. As amostras de biodiesel foram oxidadas usando-se a técnica do *Rancimat*, a partir de um biodiesel comercial composto por óleo de soja e gordura animal. A degradação do biodiesel foi acelerada, mantendo a temperatura da amostra em 110° C, sob fluxo constante de ar e por diferentes períodos. Foram realizadas medidas de estabilidade oxidativa, densidade, viscosidade, poder calorífico, cromatografia gasosa e UV/Vis como caracterização geral. Estas medidas funcionaram como suporte para interpretação dos resultados finais e são comumente usadas em análises padrão. Os espectros de absorção no infravermelho foram feitos utilizando-se a técnica ATR-FTIR. A partir dos espectros, foram gerados os componentes principais. A análise dos componentes principais permitiu a discriminação entre as amostras logo no estágio oxidativo inicial, em função de alterações nos compostos químicos. O método indicou ser uma ferramenta alternativa rápida, precisa e de boa relação custo-benefício, além de não utilizar insumos químicos. Em um segundo momento, determinou-se pequenas concentrações de biodiesel em blendas diesel/biodiesel, utilizando-se a espectroscopia de lente térmica (LT) no modo descasado com efeito fotoquímico. As blendas foram preparadas em diferentes concentrações, misturando-se amostras de diesel e biodiesel padrão e comercial. Foram realizadas medidas de densidade, viscosidade, poder calorífico, dn/dT , calor específico, espectro de absorção infravermelho e UV/Vis como caracterização geral. As medidas de lente térmica foram realizadas excitando as amostras com o laser em 476,5 nm e em 950 nm. A partir de um novo modelo teórico de LT com efeito fotoquímico, resolvido numericamente, foi possível ajustar os dados de LT das blendas e interpretá-los. Assim, a espectroscopia de lente térmica apresentou-se como uma ferramenta complementar na certificação de qualidade das blendas de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, PCA, ATR-FTIR, Blendas diesel/biodiesel, espectroscopia de lente térmica.

Abstract

This study showed how the attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) combined with principal component analysis (PCA) can identify a biodiesel sample at different stages of the oxidative process. The biodiesel samples were prepared using the Rancimat technique, from a commercial biodiesel composed of soybean oil and animal fat. The biodiesel degradation was accelerated maintaining the temperature of the sample at 110° C under constant air flux for different times. Properties such as oxidative stability, density, viscosity, calorific value, gas chromatography and UV / Vis were measured for general characterization. These measures served as support to interpreting the final results, some of them are commonly used in standard analyzes. Infrared absorption spectra were measured using the ATR-FTIR technique. Principal component analysis scores were generated from the spectra by a routine in *Mathematica* software. Component analysis made it possible to distinguish samples at the initial oxidative stage due to changes in the chemical compounds. This method was fast, accurate, low cost and it did not use chemical inputs. The second part of the work had as objective to determine small amounts of biodiesel in blends diesel / biodiesel, using the thermal lens spectroscopy (LT) with photochemical effect in a dual-beam configuration. The blends were prepared in different concentrations, of standard fuels and commercial fuels. Samples properties such as density, viscosity, calorific value, dn/dT , specific heat, infrared absorption spectrum and UV / Vis were performed as general characterization. Thermal lens spectroscopy was operated with the excitation beam at 476.5 nm and 950 nm. Using the TL theoretical model, considering photochemical effect, it was possible to fit the TL data. Therefore, TL spectroscopy can be an useful method for certifying the quality of biodiesel blends.

Keywords: Biodiesel, PCA, ATR-FTIR, diesel/biodiesel blends, thermal lens spectroscopy.

Lista de Figuras

2.1	Esquema da autoxidação [24], dividido nas três etapas. Na iniciação, o ácido graxo se separa em radical livre e hidrogênio. Na propagação, o radical livre reage com o oxigênio, resultando em radical peróxido, que por sua vez reage com outro ácido graxo, provocando uma reação em cadeia. No término, são formados produtos secundários, estáveis, oriundos dos radicais livres.	22
2.2	Ação do antioxidante nos radicais livres [31]. O antioxidante fornece o átomo de hidrogênio aos radicais livres, freando a reação em cadeia que degrada o óleo.	23
2.3	Propagação de uma onda eletromagnética [33]	24
2.4	Energia potencial de uma molécula diatômica, em função da distância r entre os átomos. O potencial harmônico está representado pela linha pontilhada, e o potencial anarmônico está representado pela linha sólida. As barras paralelas representam os níveis de energia, em função do valor de n [41].	33
2.5	Representação das vibrações moleculares. As setas representam as direções vibracionais dos átomos. Os sinais positivo e negativo representam o sentido das vibrações saindo e entrando no plano da folha.	34
2.6	Esquema do interferograma de Michelson [32].	36
2.7	Sobreposição de ondas transversais na mesma fase e em fases opostas [45]. . .	36
2.8	Intensidade de luz que chega ao detector, em função de δ . Este gráfico é chamado de interferograma [32].	37
2.9	Esquema de funcionamento do ATR-FTIR. Feixe infravermelho atravessa o cristal ATR em contato com a amostra, sofrendo várias reflexões.	38
2.10	Esquema para obtenção das componentes principais.	41
2.11	Arranjo para técnica de lente térmica na configuração descasada [95].	56
3.1	Esquema de funcionamento do <i>Rancimat</i> [103]. O oxigênio passa pela amostra enquanto é aquecida, causando a oxidação e gerando compostos voláteis. Estes compostos fluem até o frasco com água destilada, alterando a condutividade da solução. A condutividade é monitorada por sensores.	62
3.2	Amostras de blendas diesel/biodiesel padrão B0, B25, B50, B75 e B100.	64

3.3	Esquema da montagem experimental, utilizada nas medidas de c_p . O lado esquerdo apresenta esquema de montagem experimental para calorimetria por relaxação térmica. O lado direito apresenta a parte interna do calorímetro [113].	67
3.4	Esquema da montagem experimental, utilizada nas medidas de dn/dT [114].	69
3.5	Parte do interferograma para amostra B0.	70
3.6	Arranjo experimental de espectroscopia de lente térmica, com dois feixes lasers no modo descasado, excitando a amostra em 950 nm.	73
3.7	Arranjo experimental de espectroscopia de lente térmica, com dois feixes lasers no modo descasado, excitando a amostra em 476,5 nm.	75
4.1	(a) OSI da amostra a 110 °C, seguindo as normas EN 14112. (b) OSI para amostra matriz em função da temperatura. (c) apresenta o mesmo resultado do gráfico (b) em escala logarítmica. O eixo das abscissas representa o tempo, e o das ordenadas a condutividade.	77
4.2	(a) Massa específica (20 °C), (b) viscosidade cinemática (40 °C) e (c) poder calorífico em função do tempo de termo-oxidação.	79
4.3	Principais alterações ocorridas nos ácidos graxos, durante o processo de termo-oxidação do biodiesel. Resultados obtidos via cromatografia gasosa com detector por ionização em chamas (CG-FID).	81
4.4	Espectro UV/Vis das amostras de biodiesel. A seta indica a direção crescente do tempo de degradação das amostras (0, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15 e 18 h). O gráfico inserido mostra a queda de absorção, nos comprimentos de onda 450 nm e 480 nm, em função do tempo de oxidação.	82
4.5	(a) espectro de transmitância ATR-FTIR de biodiesel termodegradado em função do tempo, no intervalo entre 4000 - 600 cm^{-1} . (b) derivadas de primeira ordem dos espectros de transmitância.	83
4.6	Gráfico Scree: representa o quanto da variância é explicada por cada fator, a partir do autovalor de origem. O ponto de inflexão determina o limite de componentes necessárias para representar o sistema.	85
4.7	Pontuações da PCA obtidas dos espectros de ATR-FTIR. No gráfico estão representados $PC2 \times PC1$ e $PC3 \times PC1$.	86
4.8	Fator de carregamento (<i>loadings</i>) das variáveis na $PC1$, $PC2$ e $PC3$.	87
4.9	Dendograma dos resultados obtidos ATR-FTIR.	88
4.10	Massa específica (20 °C), viscosidade cinemática (40 °C) e poder calorífico em função da porcentagem de biodiesel no diesel.	89
4.11	Calor específico, em 25 °C, das blendas diesel/biodiesel em função da quantidade de biodiesel. As barras representam o desvio padrão.	90
4.12	Coefficiente térmico da variação do índice de refração das blendas diesel/biodiesel em função da quantidade de biodiesel.	91

4.13	Espectro de absorbância das blendas diesel/biodiesel em função da quantidade de biodiesel. O gráfico inserido resalta a banda em 318nm.	92
4.14	Intensidade de absorção das blendas diesel/biodiesel no comprimento de onda de 318 nm.	92
4.15	Espectro de absorção ATR-FTIR, na região entre 4000-650 cm^{-1} , das diferentes concentrações de blendas diesel/biodiesel e a distribuição espectral da primeira derivada do espectro.	93
4.16	Pontuações da PCA, obtidas dos espectros de ATR-FTIR.	94
4.17	Fator de carregamento (<i>loadings</i>) das variáveis na PC1 e PC2.	95
4.18	Transientes de lente térmica das blendas de diesel/biodiesel padrão (B0, B25, B75, B100). Os símbolos abertos representam os dados experimentais e a linha sólida vermelha representa o ajuste teórico com o modelo de Shen [96]. A configuração usada foi $\lambda_e=950$ nm, $\lambda_p=633$ nm, $m=12,9$, $V=14,2$, $L=4,1$ mm e $\omega_{0e}=188 \mu m$	96
4.19	(a) valores das difusividades térmicas médias, com desvio padrão, das blendas de diesel/biodiesel padrão. As difusividades foram obtidas dos ajustes dos transientes de LT, utilizando-se o modelo de Shen; (b) condutividades térmicas das amostras. Os valores foram calculados utilizando-se os valores medidos das densidades, calores específicos e difusividades.	97
4.20	Razão θ/P das blendas de diesel/biodiesel padrão (B0, B25, B50, B100), obtidas do ajuste de LT, com o modelo de Shen completo.	98
4.21	Transientes de lente térmica das blendas de diesel/biodiesel comerciais (B0, B5, B10, B20). O laser de excitação foi acionado no tempo 0 s e desligado aos 4 s. A configuração usada foi $\lambda_e=476,5$ nm, $\lambda_p=633$ nm, $m = 51$, $V = 7,4$, $L= 2$ mm e $\omega_{0e}=67,5 \mu m$	99
4.22	Espectro de transmitância das blendas diesel/biodiesel em função da quantidade de biodiesel.	99
4.23	Transientes de LT para as blendas B25 padrão, excitando em 950nm e B20 comercial, excitando em 476.5 nm.	100
4.24	Seção de choque das blendas diesel/biodiesel comercial.	101

Lista de Tabelas

2.1	Observações referentes às variáveis A e B , avaliadas em cinco indivíduos, e à centralização dos dados na média.	42
2.2	Estatística descritiva relativa às variáveis da Tabela (2.1).	42
2.3	Componentes principais (Y_1 e Y_2) gerados a partir das variáveis originais (A e B).	46
2.4	Componentes principais (Y_1 e Y_2) gerados a partir das variáveis originais (X_1 e X_2).	46
2.5	Componentes principais (Y_1 e Y_2) gerados a partir das variáveis padronizadas (Z_1 e Z_2) das variáveis X_1 e X_2	50
2.6	Componentes principais (Y_1 e Y_2), gerados a partir das variáveis padronizadas (Z_1 e Z_2).	51
3.1	Parâmetros da configuração experimental de LT em 950 nm.	74
4.1	Principais esteres presentes nas amostras de biodiesel termo-oxidadas.	80
4.2	Componentes principais (PCs), geradas a partir da derivada dos espectros de ATR-FTIR das amostras de biodiesel termodegradado	84
4.3	Propriedades das blendas diesel/biodiesel padrão.	102

Lista de Abreviaturas e Siglas

PCA	Análise de componentes principais
ATR-FTIR	<i>Attenuated total reflectance - Fourier transform infrared spectroscopy</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
n	Índice de refração
c	Velocidade da luz
W	Número de onda
η	Massa reduzida
h	Constante de Planck
S	Matriz covariância
R	Matriz correlação
I	Matriz identidade/Intensidade
IT	Espectroscopia de lente térmica
L	Espessura da amostra
T	Temperatura
t	Tempo
ω_{0e}	Raio da cintura do feixe de excitação
ω_{1p}	Raio do feixe de prova na amostra
$C_R(t)$	Concentração de reagentes em função do tempo
$C_P(t)$	Concentração de produtos em função do tempo
D_m	Coeficiente de difusividade de massa

P_e	Potência do laser de excitação
σ	Seção de choque de reação fotoquímica
f	Frequência óptica
m	Massa/Parâmetro de LT
c_p	Calor específico
ρ	Massa específica
D_{th}	Coefficiente de difusividade térmica
φ	Rendimento térmico
β	Coefficiente de absorção óptica
ϵ	Absortividade molar
λ	Comprimento de onda
ν	Viscosidade cinemática
μ	Viscosidade dinâmica
z_{0e}	Posição da cintura do feixe de excitação em relação a lente
z_{0p}	Posição da cintura do feixe de prova em relação a lente
z_2	Distância entre a amostra e o fotodetector
z_{ce}	Distância confocal do feixe de excitação
z_{cp}	Distância confocal do feixe de prova
z_1	Distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra
A_f	Fator de aprimoramento
E	Energia/Campo elétrico
k	Constante elástica/Condutividade térmica

OBS - As letras que foram utilizadas para representar mais de um significado, são facilmente identificadas no contexto do texto.

Sumário

1	Introdução	16
2	Revisão bibliográfica	19
2.1	Parte I - Estabilidade oxidativa do biodiesel via ATR-FTIR por PCA	19
2.1.1	Estabilidade oxidativa do biodiesel	19
2.1.2	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier	23
2.2	Análise de componentes principais	40
2.2.1	Apresentação do método	40
2.2.2	Obtenção dos componentes principais	40
2.2.3	Critério de seleção dos componentes principais	51
2.3	PARTE II - Caracterização de blendas diesel/biodiesel via espectroscopia de lente térmica e técnicas complementares	53
2.3.1	Blendas diesel/biodiesel	53
2.3.2	Espectroscopia de lente térmica	54
3	Materiais e métodos	62
3.1	Estabilidade oxidativa: <i>Rancimat</i>	62
3.2	Preparação de amostras: Termo-oxidação do biodiesel	63
3.3	Preparação de amostras: Blendas diesel/biodiesel	64
3.4	Densidade	64
3.5	Viscosidade	65
3.6	Poder calorífico	66
3.7	Cromatografia gasosa - detector por ionização de chama (GC-FID)	66
3.8	Calorimetria de relaxação térmica	67
3.9	Interferometria óptica: dn/dT	68
3.10	Espectroscopia UV/Vis	71
3.11	Espectroscopia ATR-FTIR	71
3.12	Espectroscopia de lente térmica	71
3.12.1	Espectroscopia de LT: Excitação em 950 nm	72
3.12.2	Espectroscopia de LT - 476,5nm	74

4	Resultados e discussão	77
4.1	PARTE I - Estabilidade termo-oxidativa do biodiesel	77
4.1.1	Tempo de indução do biodiesel	77
4.1.2	Densidade/Viscosidade/Poder Calorífico	78
4.1.3	Composição da amostra - GC-FID	80
4.1.4	Espectro de absorção UV/Vis	81
4.1.5	Espectro de absorção IR	82
4.1.6	Análise de componentes principais	84
4.2	PARTE II	89
4.2.1	Densidade(ρ)/Viscosidade(ν)/Poder calorífico(PC)	89
4.2.2	Calor específico(c_p)	90
4.2.3	Coefficiente térmico da variação do índice de refração (dn/dT)	91
4.2.4	Espectroscopia UV/Vis	91
4.2.5	Espectroscopia de infravermelho médio	93
4.2.6	Lente Térmica em blendas padrão	96
4.2.7	Lente Térmica em blendas comerciais	98
4.2.8	Discussão geral dos resultados	102
5	Conclusão	104
A	Artigos publicados referentes à tese	106
	Referências Bibliográficas	107

Capítulo 1

Introdução

A cada ano que passa a sociedade, como um todo, tem se preocupado mais com as questões voltadas ao meio ambiente, pensando em uma melhora na qualidade de vida. São enormes os danos causados no meio ambiente por displicência do homem. Assim, muitas tentativas estão sendo feitas no sentido de frear o alto nível de poluentes depositados na natureza, principalmente os gases tóxicos aos seres vivos [1–4]. Entretanto, reduzir a quantidade destes gases poluentes está diretamente ligado a redução da utilização de combustíveis fósseis, o que tem impacto direto no crescimento econômico. Nesse cenário, uma das alternativas que se tem apresentado é a adoção de um novo tipo de combustível, o biodiesel. Este biocombustível visa reduzir a emissão de gases nocivos à saúde e funciona em motores diesel padrão, sem a necessidade de ajustes [5], dos principais meios de transporte. Isso tem feito com que o biodiesel ganhe espaço de destaque não apenas no âmbito científico [6] como também no econômico [7].

Segundo a *lei n°11.097, de 13 de janeiro de 2005*, o biodiesel é classificado como qualquer combustível alternativo, fabricado a partir de fontes renováveis (óleo de soja, gordura animal, óleo de algodão, etc), que possa ser empregado na substituição total ou parcial do diesel petróleo, em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel) e emitindo menos poluentes que o diesel (ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). O biodiesel consiste de uma mistura de ésteres de ácidos graxos e ésteres alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa. A produção deste combustível se dá por meio de uma reação química, denominada transesterificação, de triglicerídeos mediante a utilização de um catalisador, que pode ser homogêneo ou heterogêneo, ácido, básico ou enzimático. A glicerina é um subproduto do processo e também é aproveitada pela indústria na fabricação de resinas alquídicas, adesivos, plastificantes e explosivos [8, 9].

Como todos os produtos que entram no mercado, o biodiesel precisa respeitar normas de qualidade, visando ao bom desempenho, à integridade do motor, à segurança no transporte e manuseio, assim como à emissão dos gases no instante da queima. Esses fatores devem estar dentro dos padrões estabelecidos. Atualmente, no mundo, as principais normas de qualidade do biodiesel são ASTM D6751, elaborada pela ASTM (*American Soci-*

ety of Testing and Materials) nos EUA, e a EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation - CEN*) na União Europeia. Ambas as normas são conhecidas e usadas como base para outros padrões. No Brasil, as especificações do biodiesel puro (B100), a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela ANP, por meio da resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08), a qual tem como base os padrões de qualidade constituídos nas normas ASTM D6751 e EN 14214.

A qualidade do biodiesel está diretamente ligada aos produtos utilizados na fabricação (matéria-prima e ésteres), ao processo de fabricação e ao modo como está armazenado. Cada uma destas etapas tem um grau de influência no produto final que será gerado. Começando pelos produtos utilizados, os ésteres possuem estruturas moleculares que podem variar no tamanho da cadeia carbônica, na quantidade e posição de insaturações ou até mesmo na presença de agrupamentos na cadeia. Com relação à matéria-prima, dependendo do material utilizado, pode haver maior ou menor quantidade de contaminantes, como, por exemplo, o fósforo, o enxofre, o cálcio e o magnésio. Essas substâncias são rigorosamente analisadas pelos órgãos fiscalizadores. Na etapa seguinte, a maneira como é realizado o processo de fabricação pode alterar a quantidade de resíduos gerados. Entre os resíduos, estão a glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. Para finalizar, os últimos fatores que influenciam na qualidade do biodiesel são a forma e o período de armazenamento. Dependendo do tempo e do modo como o produto é armazenado, aumenta-se a interação com os agentes degradantes, como a umidade, o calor e a luz. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa [10] (gerados pela temperatura e luminosidade) contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular [11].

São muitos os aspectos a serem analisados para se garantir a qualidade do biodiesel. A verificação de cada um dos parâmetros exigidos não é trabalho simples, podendo demandar longo tempo, alto custo e, em alguns casos, baixa eficiência. Nesse sentido, indústria e laboratórios de pesquisa têm trabalhado com o objetivo de aprimorar os métodos de análise e avaliação do biodiesel, visando tornar cada vez mais viável a substituição de diesel por biodiesel [12–14].

Dentre os diversos ramos da ciência, a espectroscopia óptica é uma das áreas que tem destaque no estudo de materiais. O método consiste basicamente na análise dos espectros de transmissão, absorção ou reflexão de energia radiante incidente em uma amostra, permitindo o mapeamento físico-químico dos compostos. As amostras podem ser de natureza líquida, sólida ou gasosa, possibilitando a caracterização de uma grande variedade de materiais. Dessa forma, tem surgido uma linha de estudos de caracterização de compostos presentes no biodiesel por análise espectroscópica de emissão [15–18] e espalhamento [19,20].

Este trabalho busca a caracterização de biocombustíveis, utilizando-se métodos espectroscópicos. A primeira parte é direcionada ao estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel por espectroscopia de infravermelho com análise multivariada. A estabilidade oxidativa

do biodiesel está relacionada ao tempo de vida útil do biodiesel em função das condições de armazenamento. A garantia que o biodiesel esteja em condições de uso é interesse fundamental tanto de quem o produz quanto de quem o utiliza, levando em consideração o aprimoramento desde a forma de estocagem até o bom funcionamento dos motores onde o combustível será aplicado. Com o passar do tempo, dependendo de como é armazenado, o biodiesel tende a reagir quimicamente com o oxigênio, alterando suas características originais, prejudicando a eficiência energética. Propriedades como viscosidade, densidade, e poder de combustão modificam-se em razão das reações químicas nas cadeias carbônicas do biodiesel. Nesse cenário, a espectroscopia de infravermelho ATR-FTIR, somada à análise de componentes principais [21], pode ser usada para diferenciar uma amostra de biodiesel da outra, conforme o grau de oxidação.

A segunda parte do trabalho trata da caracterização de blendas diesel/biodiesel utilizando a técnica experimental de espectroscopia de lente térmica com efeito fotoquímico e outras técnicas complementares, mostrando influências da mistura nas características físico-químicas do combustível. A substituição do petrodiesel por combustíveis advindos de fontes renováveis e menos poluentes, como o biodiesel, tem ganhado força no mercado mundial. Entretanto não é plausível pensar em uma mudança completa dos combustíveis em pouco tempo. É preciso cautela para que as empresas se adequem ao novo sistema sem causar danos para a economia. Por exemplo, no Brasil, a produção de biodiesel não consegue suprir totalmente a demanda atual. Assim, a substituição vem sendo empregada gradativamente ano após ano [22]. A solubilidade do diesel com o biodiesel permite que sejam feitas blendas dos combustíveis. Atualmente, a legislação brasileira permite que a blenda seja B8, ou seja, 8% de biodiesel no diesel [23].

Portanto, o objetivo geral desta tese é contribuir com o desenvolvimento da análise de biodiesel, utilizando-se de técnicas espectroscópicas e outras técnicas complementares, propondo métodos alternativos de caracterização, que sejam realizados de forma rápida, precisa, com baixo custo e sem a utilização de insumos químicos tóxicos ao meio ambiente.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Este capítulo aborda conceitos relacionados à estabilidade oxidativa do biodiesel (Parte I), assim como as propriedades características de blends diesel/biodiesel (Parte II). Com o objetivo de analisar o comportamento das propriedades físico-químicas dos combustíveis, foram revisados alguns conceitos fundamentais relacionados ao biodiesel e a descrição dos métodos experimentais e teóricos utilizados para a caracterização dos biocombustíveis.

2.1 Parte I - Estabilidade oxidativa do biodiesel via ATR-FTIR por PCA

Com o objetivo de estudar amostras de um biodiesel comercial em diferentes estágios do processo oxidativo, a estabilidade oxidativa é investigada por espectroscopia de infravermelho, ATR-FTIR, e com análise de componentes principais. Inicialmente, é realizado uma breve introdução sobre a estabilidade oxidativa destacando a importância desta propriedade para o mercado, detalhando-se o processo de oxidação e os fatores que interferem nele. Na sequência, é apresentada a técnica experimental de espectroscopia de infravermelho e a análise de componentes principais, demonstrando como essas ferramentas podem ser úteis na avaliação do grau de oxidação do biodiesel. Além dessa ferramenta, outras técnicas são apresentadas, a fim de comparação dos métodos e caracterização completa das amostras. Desta forma, o objetivo é propor um método alternativo para avaliação do estágio oxidativo em que o biodiesel se encontra.

2.1.1 Estabilidade oxidativa do biodiesel

Estabilidade oxidativa avalia a tendência do biodiesel em reagir com o oxigênio perante a presença do oxigênio, água, calor, traços de metais, antioxidantes e peróxidos. Quanto maior a estabilidade oxidativa, mais resistente a degradação é o biodiesel. Se armazenado de maneira correta, o biodiesel mantém suas características e propriedades originais por mais

tempo. A reação de oxidação do biodiesel está relacionada a diversos fatores: a temperatura do local de armazenamento, a matéria-prima do qual é feito o biodiesel, o processo de produção, a vedação contra impurezas incluindo umidade e bactérias, a qualidade do material do reservatório onde o combustível é armazenado. A oxidação do biodiesel resulta na formação de peróxidos e hidroperóxidos [24], alterando as propriedades físico-químicas e prejudicando a qualidade do produto final [25].

A estabilidade oxidativa é uma das propriedades mais importantes no controle de qualidade do biodiesel. Um produto com maior resistividade à degradação e maior tempo de vida, gera economia significativa no processo de produção. Pelo fato de a estabilidade oxidativa estar diretamente ligada a estrutura molecular, ela também está relacionada à qualidade e eficiência do biodiesel. Qualquer deficiência estrutural que o biodiesel possa apresentar comprometerá a engenharia nos motores, podendo causar prejuízo para o usuário. Os danos são variados; falhas em injetores e bombas pelo depósito de sujeiras, perda na eficiência térmica e deterioração do tanque de armazenamento de combustível por alguns produtos gerados etc [26].

O conhecimento quantitativo da estabilidade oxidativa é de fundamental importância nas indústrias relacionadas à produção de combustíveis. Por conta disso, existem várias técnicas para se analisar essa propriedade, como, por exemplo, a cromatografia líquida ou gasosa, o valor de iodo, a quantidade de glicerol, a espectroscopia eletromagnética, o valor de peróxido (PV), o valor de anisidina, o número total de ácidos, níveis de polímero, a quantidade de resíduos filtráveis, a viscosidade, a densidade, a estabilidade oxidativa (*Rancimat*), e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Apesar do grande número de técnicas, todas apresentam suas vantagens e desvantagens [26, 27].

Fatores que contribuem para a oxidação

De acordo com a norma EN 14112, a estabilidade oxidativa é comprometida pelos ácidos graxos (matéria-prima), pela quantidade de impurezas presentes e pela exposição do biodiesel aos agentes oxidantes como o ar, a radiação luminosa e o calor.

O fator que mais influencia na estabilidade oxidativa é a matéria-prima da qual o biodiesel é feito. Existem diversos tipos de matéria-prima que podem ser usadas, como, por exemplo, os óleos vegetais de soja, algodão, milho, canola, linhaça, oliva, amendoim, girassol, além da gordura animal ou produtos residuais, como óleo de fritura reciclado. A quantidade de óleo proporciona uma variabilidade enorme de ácidos graxos¹, que é o composto base na formação do biodiesel. Dependendo do número e da posição das insaturações presentes na cadeia dos ácidos graxos, o biodiesel é mais ou menos estável. Pela maior instabilidade química das ligações covalentes do tipo dupla, elas tendem a reagir mais facilmente com o oxigênio, proporcionando a degradação do combustível.

¹Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos de cadeia normal que apresentam o grupo carboxila ($-COOH$), ligado a uma longa cadeia alquílica, saturada ou insaturada

Além da matéria-prima, outro fator que favorece a reação de oxidação no biodiesel é a presença de impurezas, como, por exemplo, metais, ácidos graxos livres, aditivos e os antioxidantes. Estudos mostram que a presença de metais no biodiesel, como cobre, ferro, níquel e estanho, podem funcionar como catalisadores para a oxidação [28] - o cobre é conhecido por ser o mais agressivo [29]. Além disso, ácidos graxos livres, que são quimicamente mais instáveis do que seu respectivo éster metílico, e ainda alguns aditivos presentes no diesel, aumentam a formação de espécies oriundas da oxidação.

Por fim, a interferência gerada na reação de oxidação provocada pela interação com os fatores já mencionados, ar, calor e radiação luminosa. Quanto maior o contato com o meio e maior o fluxo de ar no biodiesel, é possível inferir que o oxigênio presente no ar reagirá com o óleo. A interação com a luz, principalmente a ultravioleta, excita as moléculas, podendo haver alteração estrutural ou simplesmente funcionar como um catalisador para reação química. No caso do calor, as temperaturas elevadas fornecem energia ao sistema, aumentam o nível de agitação molecular, e a interação intermolecular favorece a reação de oxidação. Assim, os agentes oxidantes devem ser levados em conta durante todo o processo de utilização do biodiesel, desde a produção, passando pelo transporte até o consumo [26].

Reação de oxidação

A reação de oxidação e a instabilidade térmica resultam na degradação das propriedades do biodiesel, podendo deteriorar e prejudicar a estrutura dos motores. Essa reação ocorre principalmente em função dos ácidos graxos insaturados que compõem o biodiesel. Os ácidos graxos poli-insaturados contêm sítios alílicos e bis-alílicos, que são cadeias de metileno interrompido, quimicamente instáveis e altamente suscetíveis às reações oxidativas. Um sítio alílico é um metileno CH_2 adjacente a uma dupla ligação. Quando o CH_2 está ao lado de duas duplas ligações é denominado de bis-alílico. Os hidrogênios destes sítios são atacados por radicais livres e desencadeiam o processo de oxidação. Inicialmente são formados os peróxidos, que passam pelo processo de degradação de formas variadas e dão origem aos produtos secundários da oxidação, como os ácidos, aldeídos, dímeros e polímeros [26, 30].

A oxidação das insaturações dos ácidos graxos por radicais livres é dividida em três etapas: a iniciação, a propagação e o término. A primeira etapa começa com o rompimento da ligação entre um hidrogênio e um carbono alílico na molécula de ácido graxo, gerando radicais livres. Esse rompimento pode acontecer de maneiras diferentes como, por exemplo, calor, metais catalisadores, que decompõem os hidroperóxidos, e a interação com a luz, por meio da fotorreação. A mais comum é a reação por pequenas partículas de metais-catalisadores, que são difíceis de eliminar.

Na propagação, os radicais livres estão suscetíveis a reagir com as moléculas de oxigênio para formar os radicais peróxidos, que são estruturas instáveis e reagem com os demais ácidos graxos presentes, retirando o hidrogênio, H . A reação entre os radicais peróxidos e

os substratos de ácidos graxos forma novos hidroperóxidos e radicais livres, desencadeando uma reação em cadeia.

No término, dois radicais livres combinam-se por cisão e rearranjo dos peróxidos, produzindo componentes estáveis e minimizando a reação em cadeia. Isso acontece apenas quando a concentração de radicais livres é bastante alta (o biodiesel já está bastante degradado) e a probabilidade de haver a colisão entre eles aumenta. A Figura 2.1 mostra um resumo das três etapas [31].

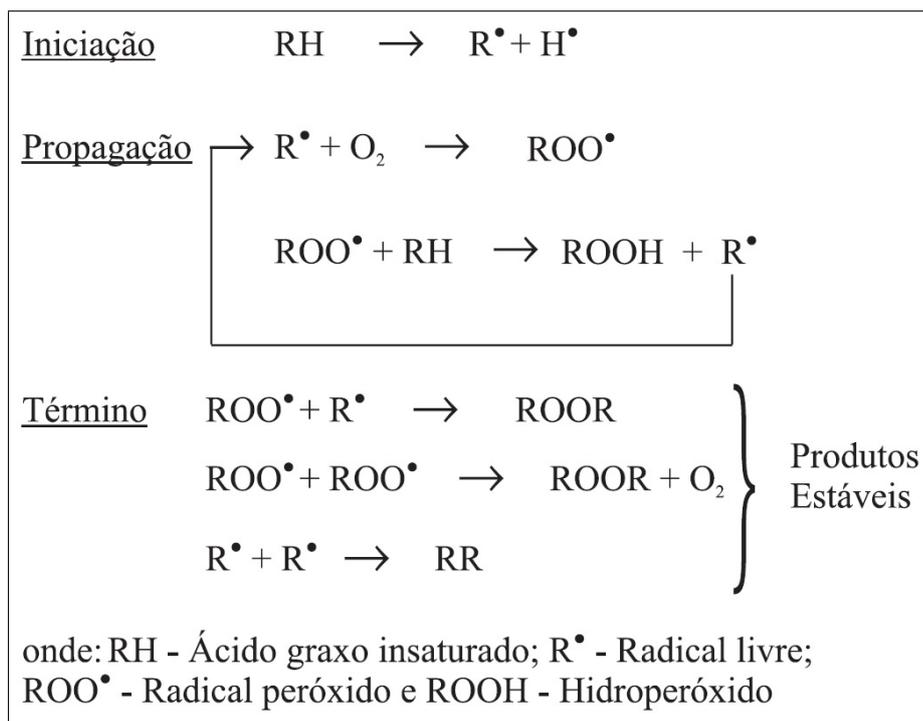


Figura 2.1: Esquema da autoxidação [24], dividido nas três etapas. Na iniciação, o ácido graxo se separa em radical livre e hidrogênio. Na propagação, o radical livre reage com o oxigênio, resultando em radical peróxido, que por sua vez reage com outro ácido graxo, provocando uma reação em cadeia. No término, são formados produtos secundários, estáveis, oriundos dos radicais livres.

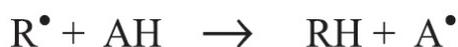
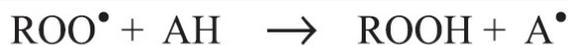
Uma observação a ser feita é que, durante o período inicial de oxidação, a concentração de hidroperóxidos é muito pequena. Esse período, denominado de tempo de indução, é determinado pela estabilidade oxidativa do biodiesel e de acordo com as condições externas (quantidade de calor e oxigênio). Passado o tempo de indução, o número de hidroperóxidos aumenta rapidamente. A técnica experimental do *Rancimat*, que será tratada adiante, determina o tempo de indução.

Antioxidantes

Os antioxidantes são agentes presentes no biodiesel, usados para controlar o processo de oxidação. Eles podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais estão presentes em

quantidades variadas nos óleos das plantas que são usados na produção do biodiesel, denominados tocoferóis. Os sintéticos, mais efetivos que os naturais, são produzidos e adicionados ao biodiesel em concentrações que variam entre 200-1000 ppm [29].

Os antioxidantes podem agir de duas maneiras, tanto pela quebra da reação em cadeia quanto pela decomposição dos hidroperóxidos. Os mais comuns são os que atuam pela quebra da reação em cadeia. O mecanismo é bem simples e está representado na Figura 2.2.



onde: ROO^\bullet e R^\bullet - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A^\bullet - radical inerte

Figura 2.2: Ação do antioxidante nos radicais livres [31]. O antioxidante fornece o átomo de hidrogênio aos radicais livres, freando a reação em cadeia que degrada o óleo.

Comparando-se as Figuras 2.1 e 2.2, vê-se que o antioxidante reage com o radical peróxido ROO^\bullet , antes que possa destruir uma cadeia de ácido graxo e produzir mais radicais peróxidos. O hidrogênio presente no antioxidante é mais reativo com o radical peróxido do que o hidrogênio presente nas cadeias de ácido graxo. Assim, enquanto o antioxidante é consumido, são formados novos produtos estáveis, parando a reação em cadeia de oxidação. No caso dos antioxidantes que decompõem os hidroperóxidos, os hidroperóxidos reagem para formar álcoois e outras substâncias estáveis [26].

2.1.2 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica experimental de espectroscopia de infravermelho (IR), usada na caracterização de materiais, baseia-se na análise da intensidade de luz infravermelha transmitida por uma amostra. A luz IR, de várias frequências, atravessa a amostra, onde, parte da luz é absorvida e a outra parte é transmitida. Então, o sensor registra a variação de intensidade, de entrada e saída da luz, para cada uma das frequências. As frequências de luz, absorvidas pela amostra, são aquelas correspondentes às energias vibracionais do material. Correlacionando essas energias com as frequências de vibração, específicas das ligações químicas das substâncias, a técnica revela os compostos presentes na amostra [32]. Para esclarecer como ocorre todo o processo, a seguir, serão apresentados os conceitos necessários para descrever o procedimento.

Ondas eletromagnéticas

A luz trata-se de uma onda eletromagnética, apresentando os componentes dos vetores do campo elétrico, \vec{E} , e do campo magnético, \vec{B} . Os campos \vec{E} e \vec{B} oscilam em planos mutuamente perpendiculares entre si, movendo-se através do espaço numa terceira direção perpendicular aos planos de ondulação, mesmo na ausência completa de cargas ou correntes elétricas. As amplitudes das ondas variam em função do tempo e têm a forma de uma senoide, como está representado na figura 2.3.

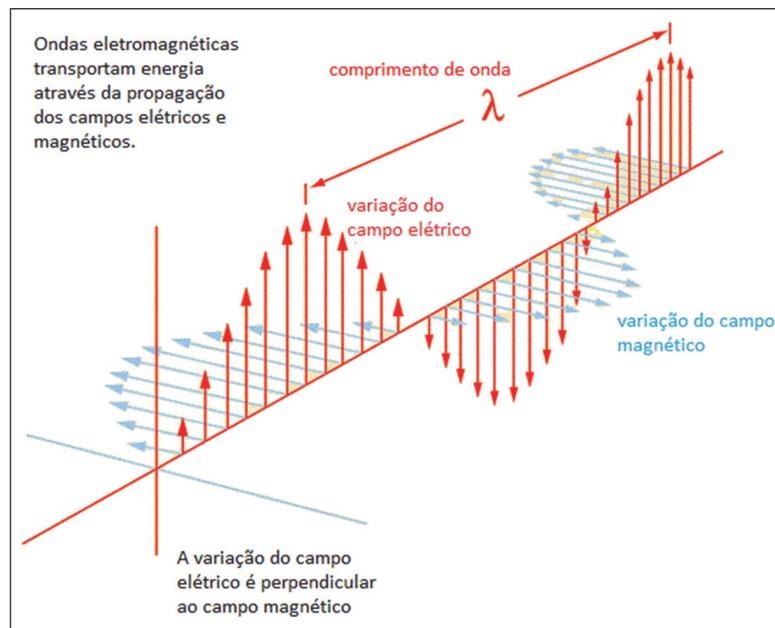


Figura 2.3: Propagação de uma onda eletromagnética [33]

Conforme a luz se propaga, devido ao comportamento senoidal, os valores das amplitudes se repetem sucessivamente. A distância entre valores repetidos sucessivos num padrão de onda, é chamada de comprimento de onda (λ). A unidade usual de medida é o nanômetro. Conforme varia o tipo onda, o comprimento de onda muda também e isto é que gera as diversas cores que podemos enxergar. Por exemplo, a luz vermelha possui comprimento de onda maior do que a luz azul. Neste estudo, onde foi utilizado a região do infravermelho médio, com o comprimento de onda variando em torno de $3\text{-}8\ \mu\text{m}$.

Outra propriedade das ondas de luz é a frequência (f), que mede o número de ciclos em função do tempo. O tempo de uma oscilação completa ou de um ciclo é chamado período. A unidade no SI para a frequência é o *Hertz (Hz)*, que corresponde a frequência de um ciclo por segundo. As frequências do infravermelho médio são da ordem de $10^{14}\ \text{Hz}$. Esta grandeza está correlacionada ao comprimento de onda pela seguinte equação

$$f = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.1)$$

em que c é a velocidade da luz [34].

Outra importante propriedade da onda de luz é o número de onda (W). O número de onda é uma grandeza física inversamente proporcional ao comprimento de onda e mede o número de ciclos² que uma onda passa por unidade de comprimento ($1/\lambda$). A unidade de medida é dada pelo número ciclos por centímetros (cm^{-1}). Geralmente, os espectros de absorção no infravermelho são entre 4000 e 400 cm^{-1} .

O último parâmetro a ser tratado é a energia. Os trabalhos de Einstein, Plank e Bohr indicavam, em muitos casos, que a absorção ou a emissão da energia da radiação pela matéria não acontece continuamente, mas em pequenas frações de energia. Essa energia, E , é proporcional à frequência f_0 do oscilador harmônico responsável pela absorção ou emissão da radiação. Assim, a energia pode ser escrita

$$E = hf = h\frac{c}{\lambda} = hcW. \quad (2.2)$$

em que h é a constante de Planck. Assim, pensando na relação entre o número e o comprimento de onda, quanto menor o valor de λ mais energético é a onda de luz. No processo de emissão de luz, um elétron de maior energia (E_2) decai para um estado de menor energia (E_1). Isto pode ser representado por

$$\Delta E = E_2 - E_1. \quad (2.3)$$

A partir das equações 2.2 e 2.3, o que temos no processo de emissão de luz é a liberação de hf , chamado *quanta* ou fóton. O processo inverso também ocorre e, nesse caso, tem-se a absorção de um fóton, sendo esse, o conceito base de todo o estudo quantitativo da espectroscopia [35].

Existem vários tipos de radiação eletromagnética no universo e cada tipo de onda possui os parâmetros λ , W e f específicos. Por exemplo, a região do infravermelho distante representa a radiação com número de onda entre 400 e 4 cm^{-1} e é menos energética do que a região do infravermelho médio. Outra região com ondas menos energética são as micro-ondas, com $W < 4cm^{-1}$. Ao absorver micro-ondas, alguns tipos de moléculas aceleram a rotação. Quando colocamos comida dentro de um forno de micro-ondas, as moléculas de água começam a rotacionar mais rapidamente e transferem energia para região ao redor, aquecendo os alimentos. No caso da radiação infravermelha, ao ser absorvido pelas moléculas, promovem o aumento da vibração.

Existem também regiões mais energéticas do que a infravermelho médio como, por exemplo, o infravermelho próximo ($14000 - 4000cm^{-1}$), região do visível e a região do ultravioleta ($> 14000cm^{-1}$). A região do infravermelho próximo, comporta-se basicamente da mesma forma que a infravermelho médio ao interagir com uma molécula, ou seja, ao absorver uma onda do infravermelho próximo as moléculas aumentam o grau de vibração.

²O movimento senoidal da onda, faz com que a amplitude das ondas se repita. Quando a onda completa todos valores possíveis de amplitude e começa a repetir, dizemos que foi completado um ciclo. A cada três vezes que a onda passa pela amplitude zero, completa um ciclo.

Isto muda quando passamos para $W > 14000\text{cm}^{-1}$, por se tratar de uma região bem mais energética do que a região do infravermelho. Quando as moléculas absorvem este tipo de onda, os elétrons presentes sofrem transições eletrônicas resultando em fenômenos físico-químicos [32].

Todos os tipos de radiação citados podem ser usados em técnicas experimentais na caracterização de amostras, em que uma técnica pode ser usada para auxiliar ou complementar as informações obtidas de outra.

Vibrações de moléculas diatômicas - tratamento clássico

O estudo de vibrações de átomos em moléculas diatômicas, propriedades térmicas e acústicas de sólidos que surgem das vibrações atômicas, propriedades magnéticas de sólidos que envolvem vibrações na orientação dos núcleos, e a eletrodinâmica de sistemas quânticos, nos quais as ondas eletromagnéticas estão vibrando, são descritos pelo oscilador harmônico simples (OHS). Portanto, ao trabalhar com técnicas espectroscópicas, torna-se importante conhecer o funcionamento do OHS.

Apesar das moléculas poliatômicas apresentarem vários e distintos modos vibracionais, começaremos o estudo pelas moléculas diatômicas, por simplificar a análise dos espectros, e o tratamento teórico. Assim, o primeiro caso é o tratamento clássico do sistema massa-mola, em que temos dois sistemas: (i) uma massa m conectada a uma parede rígida por uma mola, de constante elástica k ; (ii) duas massas, m_1 e m_2 , conectadas por uma mola [36,37].

No caso da massa conectada a parede rígida, uma forma de obtermos uma expressão para frequência de oscilações é pela definição da Lagrangiana do sistema, $L = K - U$. As equações para energia cinética, K , e para energia potencial, U , para este sistema são

$$K = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad (2.4)$$

e

$$U = \frac{1}{2} k x^2. \quad (2.5)$$

A equação de Lagrange é definida como

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right] - \frac{\partial L}{\partial x} = 0. \quad (2.6)$$

Substituindo as equações 2.4 e 2.5 na equação 2.6

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{dK}{dx} \right] + \frac{dU}{dx} = 0$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} - kx = 0 \quad (2.7)$$

Resolvendo a equação 2.7, obteremos a frequência vibracional

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (2.8)$$

Essa é frequência de vibração entre um átomo de massa m conectado, através de uma mola, a um outro átomo de massa M , sendo $M \gg m$.

No segundo caso, em que temos duas massas conectadas por uma mola, o resultado torna-se um pouco mais trabalhoso, em função do movimento de ambas as massas. No instante em que a mola vibrar, cada uma das massas vibraram com um deslocamento Δx . Portanto, as equações para a energia cinética e potencial, das massas m_1 e m_2 , ficam

$$K = \frac{1}{2}(m_1 \Delta \dot{x}_1^2 + m_2 \Delta \dot{x}_2^2) \quad (2.9)$$

e

$$U = \frac{1}{2}k(\Delta x_2 - \Delta x_1). \quad (2.10)$$

Assim, a partir das equações de energia, monta-se a equação de Lagrange para cada uma das coordenadas, originando o sistema de equações diferenciais

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial K}{\partial \Delta \dot{x}_1} \right] + \frac{\partial U}{\partial \Delta x_1} = 0 \quad (2.11)$$

e

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial K}{\partial \Delta \dot{x}_2} \right] + \frac{\partial U}{\partial \Delta x_2} = 0. \quad (2.12)$$

Substituindo as equações 2.9 e 2.10 nas equações 2.11 e 2.12, obtém-se as equações

$$m_1 \Delta \ddot{x}_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (2.13)$$

e

$$m_2 \Delta \ddot{x}_2 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0. \quad (2.14)$$

Para resolver as equações 2.13 e 2.14, considera-se $\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi f t + \varphi)$ e $\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi f t + \varphi)$, sendo φ um ângulo de fase, A_1 e A_2 as amplitudes. Assim

$$\begin{cases} (-4\pi^2 f^2 m_1 + k)A_1 - k(A_2) = 0 \\ -k(A_1) + (-4\pi^2 f^2 m_2 + k)A_2 = 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

Resolvendo o sistema de equações 2.15, obtém-se os dois valores para frequência

$$f = 0 \quad (2.16)$$

e

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\eta}}, \quad (2.17)$$

em que $\eta = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$ é a massa reduzida do sistema. Substituindo a raiz 2.16 no sistema de equações 2.15, chega-se à conclusão $\Delta x_1 = \Delta x_2$, o qual é um resultado de translação [36,37]. Substituindo a raiz 2.17 no sistema de equações 2.15, obtém-se

$$\begin{cases} \left[-\frac{k}{\eta} m_1 + k \right] A_1 - k A_2 = 0 \\ -k A_1 + \left[-\frac{k}{\eta} m_2 + k \right] A_2 = 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

A partir do sistema 2.18, encontra-se que $m_1 A_1 = -m_2 A_2$, ou $A_1 / A_2 = -m_2 / m_1$. Como Δx_1 e Δx_2 são proporcionais as amplitudes, então $\Delta x_1 / \Delta x_2$. Assim, conclui-se que as partículas estão realizando movimento em sentidos opostos e com amplitudes inversamente proporcionais às suas massas, ou seja, executam movimento vibracional [36,37].

Vibrações de moléculas diatômicas - tratamento quântico

O problema do oscilador harmônico quântico começa a ser tratado pelo Hamiltoniano do sistema, que é energia cinética somada à energia potencial, ou seja, a energia total

$$\mathbf{H} = \mathbf{K} + \mathbf{U}. \quad (2.19)$$

Na mecânica quântica, para molécula diatômica, considera-se a massa reduzida η , e que os pequenos deslocamentos dos núcleos sejam descritos pela coordenada interna q ($q = \delta x_2 - \delta x_1$). Esta coordenada está relacionada ao estiramento da ligação, correspondente aquele em que a ligação alonga e contrai [38].

A energia cinética pode ser dada na representação do momento, da seguinte forma

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{P}}{2m}, \quad (2.20)$$

em que o operador de momento, para o caso unidimensional, é dado por

$$p = -i\hbar \frac{d}{dq}, \quad (2.21)$$

sendo $\hbar = h/2\pi$ e h a constante de Planck. Portanto, \mathbf{K} fica representado por

$$\mathbf{K} = -\frac{\hbar}{2\eta} \frac{d}{dq^2}. \quad (2.22)$$

O operador de energia potencial para o oscilador harmônico, para o caso unidimensional, pode ser representado da seguinte forma

$$\mathbf{U} = \frac{1}{2}kq^2. \quad (2.23)$$

Aplicando os operadores, \mathbf{K} e \mathbf{U} , na equação de Schrödinger, $\mathbf{H}\psi = \mathbf{K}\psi + \mathbf{U}\psi = E\psi$, o resultado fica

$$-\frac{\hbar^2}{2\eta} \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{kq^2}{2}\psi = E\psi. \quad (2.24)$$

Para resolver a equação 2.24, supõe-se uma solução possível para a função de onda. Assim, a função escolhida fica

$$\psi(q) = \Xi \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right), \quad (2.25)$$

em que Ξ representa a amplitude. Desta forma, para satisfazer a equação 2.25, obtém-se os seguinte valor para α e para a energia E como

$$\alpha = \frac{\sqrt{k\eta}}{\hbar} \quad (2.26)$$

e

$$E = \frac{hf}{2}, \quad (2.27)$$

sendo f o valor da frequência do oscilador harmônico clássico e, se comparada ao caso tratamento clássico, a energia corresponde à metade do valor obtido [39].

Essa energia, correspondente à energia do estado fundamental do oscilador, é conhecida como energia do ponto zero. Para obter-se os estados de energia mais alta, ou os estados excitados, multiplica-se a equação 2.25, função de onda, por um polinômio em (q) . Portanto

$$\psi_n(q) = N_n H_n(\sqrt{\alpha}q) \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right), \quad (2.28)$$

em que N_n é o fator de normalização e $H_n(\sqrt{\alpha}q)$ são os polinômios de Hermite. Fazendo a mudança de variável, $x = \sqrt{\alpha}q$, os polinômios apresentam as seguintes formas em função do número quântico vibracional n ,

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x.$$

Normalizando a equação 2.28,

$$\psi_n = \left[\frac{\alpha}{\pi} \right]^{1/4} \left[\frac{1}{2^n n!} \right]^{1/2} H_n(\sqrt{\alpha}q) \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right). \quad (2.29)$$

Os autovalores correspondentes serão dados por

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) hf, \quad (2.30)$$

assim, conforme aumenta o número quântico vibracional, n , aumenta o nível energético da partícula. Os níveis são discretos, ou seja, a diferença de um nível consecutivo para outro é sempre igual a hf [36].

Regras de seleção

Na espectroscopia no infravermelho, a luz infravermelha é irradiada na amostra, uma parte da energia é absorvida pelas moléculas e outra parte é transmitida e registrada. Desta forma são gerados os chamados espectros de absorção, que consiste de um gráfico da intensidade de luz transmitida em função do respectivo número de onda. As frequências das bandas de absorção, representadas nos espectros, são proporcionais às diferenças de energia entre os estados vibracionais fundamental e excitados das moléculas da amostra. Cada tipo de molécula absorve um comprimento de onda específico e de modo a mapear os compostos que estão presentes na amostra [37].

Entretanto, não são todas as moléculas que absorvem a radiação desta região espectral. Existe uma regra de seleção. Para uma molécula apresentar absorção no infravermelho o momento de dipolo elétrico³ deve mudar durante a vibração, isto ocorre quando o vetor elétrico do campo de radiação oscila com a mesma frequência que o momento de dipolo molecular. Quando as vibrações ocorrem devido à alteração do momento de dipolo, são ditas ativas no infravermelho. Matematicamente, esta condição é representada por

$$\frac{\partial p}{\partial q} \neq 0. \quad (2.31)$$

No caso de moléculas diatômicas, a única coordenada normal do sistema é associada à coordenada interna de ligação, q . Desta forma, pode-se expandir o momento de dipolo em série de Taylor, em função da coordenada q ,

$$p = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (2.32)$$

em que p_0 é o vetor de momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na região de equilíbrio. Termos de ordem mais alta podem ser desconsiderados em casos que ocorram pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio. Assim, sabendo que

³Um dipolo elétrico é um par de cargas de mesma magnitude e sinais opostos, e e $-e$, situados em pontos diferentes. A carga total do dipolo é zero. Se l é o vetor posição da carga positiva em relação a negativa, chama-se momento de dipolo elétrico do dipolo o vetor $p = el$ [34].

momento dipolar, descrito pela 2.32, possui as três componentes (x, y e z), se em uma dessas componentes o termo da derivada não for nulo, haverá absorção no infravermelho.

A transição entre dois estados (m e n), representados pelas funções de onda ψ_m e ψ_n , é descrita pelo momento de transição de dipolo

$$p_{mn} = \int \psi_m p \psi_n d\tau. \quad (2.33)$$

O valor dessa integral determina a intensidade da banda no IR, que é proporcional à probabilidade de transição $|p_{mn}|^2$. Separando a equação 2.33 em cada um de seus componentes, obtém-se

$$\begin{aligned} (p_x)_{mn} &= \int \psi_m p_x \psi_n d\tau, \\ (p_y)_{mn} &= \int \psi_m p_y \psi_n d\tau, \\ (p_z)_{mn} &= \int \psi_m p_z \psi_n d\tau. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Assim, para que a transição seja permitida, é necessário que pelo menos uma delas seja diferente de zero. O momento de transição pode ser interpretado como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os estados envolvidos. Portanto, os valores dessas integrais determinam a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição [40].

Substituindo a equação 2.32 na equação 2.33, obtém-se

$$p_{mn} = \int \psi_m p_0 \psi_n d\tau + \left(\frac{dp}{dx} \right)_0 \cdot \int \psi_m q \psi_n d\tau. \quad (2.35)$$

O primeiro termo da equação 2.35 é igual a zero, em função da condição de ortogonalidade. Caso m fosse igual n , não estaria sendo tratada a transição de fase. Consequentemente, a segunda integral deve ser diferente de zero, assim, duas condições devem ser satisfeitas. A primeira condição é que $(dp/dq)_0 \neq 0$, ou seja, ocorra variação do momento de dipolo, como definido anteriormente. A segunda condição é que $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, ou seja, o produto $\psi_m q \psi_n$ deve ser uma função par. Como q é uma função ímpar, logo, o produto $\psi_m \psi_n$ deve ser ímpar também. Consequentemente, as funções de onda devem ter paridade diferente, garantindo, assim, que a integral não se anule. A regra de seleção do oscilador harmônico é $\Delta n = \pm 1$, sendo que o sinal positivo representa a absorção e o negativo a emissão [36].

Oscilador anarmônico

Até o momento, os níveis de energia, para um oscilador harmônico, foram tratados com espaçamento igual entre cada nível. Entretanto, no caso de uma molécula real, este modelo não é totalmente válido. Por exemplo, a regra de seleção nos mostra que o valor do número quântico vibracional deve ser de $\Delta n = \pm 1$, desta forma, seria esperado que para uma molécula diatômica heteronuclear aparecesse apenas uma banda vibracional no espectro de

absorção no infravermelho, o que não ocorre de fato. Isto pode ser explicado considerando a anarmonicidade mecânica e elétrica do oscilador.

A anarmonicidade mecânica aparece quando são considerados os termos de maior ordem na expansão em série de Taylor do potencial. Assim,

$$U(q) = U(0) + \left(\frac{dU}{dq}\right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2U}{d^2q}\right)_0 q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3U}{d^3q}\right)_0 q^3 + \dots \quad (2.36)$$

A partir desta expansão, a curva potencial não terá mais a forma parabólica a deformação na curva gera perda de simetria nas funções de onda. Isto modifica as funções de onda da equação de Schrödinger e conseqüentemente altera as regras de seleção. A anarmonicidade permite que sejam feitas transições com $\Delta n = \pm 1; \pm 2; \pm 3 \dots$, possibilitando determinar com maior precisão o valor das frequências [36].

No caso da anarmonicidade elétrica, ao considerarmos os termos de maior ordem no desenvolvimento em série do momento de dipolo, influenciará na intensidade das bandas. Portanto, tendo

$$p = p_0 + \left(\frac{dp}{dq}\right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2p}{d^2q}\right)_0 q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3p}{d^3q}\right)_0 q^3 + \dots, \quad (2.37)$$

para intensidade da primeira harmônica é suficiente considerar o termo quadrático. Para a segunda harmônica, é preciso considerar o termo cúbico.

Uma boa aproximação para a estrutura vibracional da molécula diatômica, é a utilização do potencial de Morse. O potencial Morse é um conveniente modelo de interação interatômica para a energia potencial, que explica a anarmonicidade das ligações reais e a probabilidade de transição para a combinação e sobreposição de bandas. O modelo também inclui explicitamente os efeitos da quebra de ligação, como a existência de estados não vinculados. Devido à sua simplicidade (apenas três parâmetros de montagem), não é utilizado na espectroscopia moderna. No entanto, sua forma matemática inspirou a função de energia potencial mais popular utilizada para o ajuste de dados espectroscópicos. Na Figura 2.4 estão representados o potencial harmônico e o potencial anarmônico, tipo Morse, afim de comparação entre os dois.

A função potencial tipo Morse, é dada por

$$U(q) = D_e (1 - e^{-aq})^2 \quad (2.38)$$

em que D_e é a energia de dissociação e a é a medida da curvatura no fundo do poço de potencial. O valor de a é calculado pela segunda derivada do potencial com relação à q , no ponto zero, que é igual a constante de força k . Portanto

$$a = W \sqrt{2\pi^2 c \eta / D_e h}, \quad (2.39)$$

sendo W o número de onda. Assim, resolvendo a equação de Schrödinger, utilizando este

novo potencial, os autovalores serão dados por

$$E_n = hcW_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - hc\chi_e W_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (2.40)$$

em que W_e é o número de onda corrigido pela anarmonicidade, e $\chi_e W_e$ representa a magnitude da anarmonicidade.

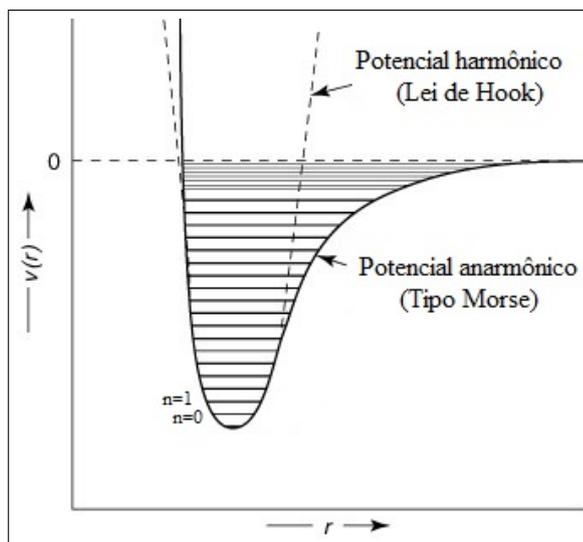


Figura 2.4: Energia potencial de uma molécula diatômica, em função da distância r entre os átomos. O potencial harmônico está representado pela linha pontilhada, e o potencial anarmônico está representado pela linha sólida. As barras paralelas representam os níveis de energia, em função do valor de n [41].

Assim, conclui-se o estudo vibracional de moléculas diatômicas, utilizando o modelo do oscilador harmônico, nas quais somente o modo estiramento ocorre ao longo da ligação química conectando os núcleos dos átomos. Entretanto, existem as substâncias que são formadas por núcleos atômicos, chamadas de poliatômicas. As moléculas poliatômicas consistem de misturas complexas, em que todos os comprimentos de ligação e todos os ângulos, que a formam, podem se alterar durante a vibração. Assim, cada um dos núcleos realizam suas próprias oscilações harmônicas. Por serem substâncias mais complexas do que o sistema diatômico, necessita-se de outras ferramentas para compreender os tipos de vibrações de tais estruturas. Entre as várias técnicas empregadas, a mais simples é a análise de coordenadas normais [40].

Nesse método de análise, considera-se que uma molécula seja composta por um conjunto de osciladores acoplados, porém independentes, de tal forma que seja possível desacoplá-los em "modos normais" e tratá-los como osciladores harmônicos simples. Assim, trata-se de uma medida da amplitude de um modo de vibração específico, em que cada coordenada normal contribui de forma individual e independentemente para com o potencial vibracional total e a energia [42].

Quando tratados separadamente, os modos normais são fáceis de intuir. Entretanto,

se observados em escala microscópica, fica impossível identificar cada um deles. Imagine que tentássemos observar a molécula como um todo, ao invés dessas pequenas vibrações bem comportadas, teríamos um emaranhado complexo de átomos, vibrando simultaneamente. Contudo, se analisarmos cada uma das frequências dos modos normais, separadamente, identificaríamos cada situação ilustrada pela figura 2.5. Assim, utilizamos a espectroscopia do infravermelho para visualizar somente os modos normais e identificar o que está ocorrendo na molécula [40].

A Figura 2.5 mostra os possíveis modos normais de vibração: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, balanço, tesoura, sacudida para fora do plano (*wag*) e torção (*twist*).

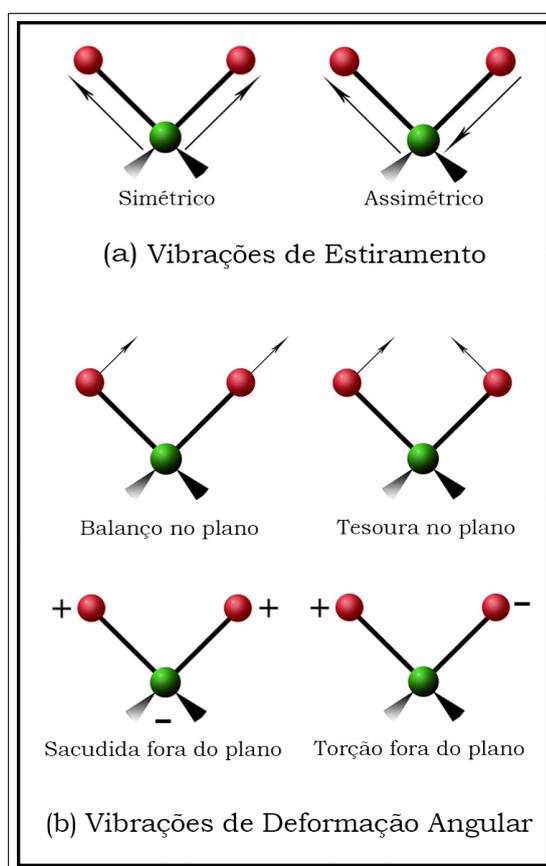


Figura 2.5: Representação das vibrações moleculares. As setas representam as direções vibracionais dos átomos. Os sinais positivo e negativo representam o sentido das vibrações saindo e entrando no plano da folha.

Infravermelho médio

O espectro do infravermelho pode ser dividido em três regiões: infravermelho médio, infravermelho próximo e distante. Em função do tipo de amostra estudada nesse trabalho, foi utilizada a região do infravermelho médio, que é definida entre 4000 e 400 cm^{-1} . Este intervalo ainda pode ser sub-dividido em quatro regiões, sendo definidas da seguinte forma: intervalo entre 4000 e 2500 cm^{-1} , onde são detectados os estiramentos entre os átomos envolvendo ligações do tipo $\text{H}-\text{X}$; intervalo entre 2500 e 2000 cm^{-1} , região das ligações triplas;

intervalo entre 2000 e 1500 cm^{-1} , região das ligações duplas; intervalo entre 1500 e 600 cm^{-1} , responsável pela região chamada de impressão digital [43].

As vibrações fundamentais entre 4000 e 2500 cm^{-1} são, geralmente, devido aos estiramentos O-H, C-H e N-H. As bandas de absorção referentes ao estiramento O-H e ao N-H estão localizadas no intervalo entre 3700-3600 cm^{-1} e no intervalo entre 3400 e 3300 cm^{-1} , respectivamente. As bandas geradas pelo estiramento em C-H, proveniente de compostos alifáticos, ocorrem no intervalo de 3000-2850 cm^{-1} . Se a ligação C-H é adjacente a uma dupla ligação ou um anel aromático, ocorre um deslocamento na banda de absorção e o intervalo passa ser entre 3100 e 3000 cm^{-1} [44].

O estiramento das triplas ligações ocorre na região entre 2500 e 2000 cm^{-1} . Ligações do tipo $C \equiv C$ absorvem entre 2300 e 2050 cm^{-1} , enquanto ligações do tipo $C \equiv N$ absorvem entre 2300 e 2200 cm^{-1} . A diferença entre os dois grupos é a intensidade de absorção, a ligação entre carbonos é normalmente muito fraca, enquanto que o grupo nitrilo apresenta intensidade mediana [44].

As principais bandas na região entre 2000 e 1500 cm^{-1} são devido ao estiramento dos grupos $C = C$ e $C = O$. O estiramento relacionado as vibrações da carbonila gera uma banda bastante intensa no espectro e, dependendo do tipo de ligação $C = O$, ocorre no intervalo entre 1830 a 1650 cm^{-1} . O estiramento $C = C$ são mais fracas e ocorrem em torno de 1650 cm^{-1} . Além destas, o estiramento $C = N$ também ocorre nesse intervalo e, geralmente, possui uma banda intensa de absorção [44].

A região definida entre 1500 e 650 cm^{-1} costuma apresentar uma série de bandas complicadas de serem analisada. Um espectro de uma molécula pode ter uma centena ou mais bandas de absorção presentes, o que dificulta que sejam destacadas as principais bandas. As absorções são principalmente devido às vibrações do tipo flexão e do esqueleto da molécula. O espectro nesta região é chamado de impressão digital da substância [43].

Espectrômetros por transformada de Fourier

Atualmente, a maioria dos equipamentos que medem radiação IR são baseados no interferômetro de Michelson. Um interferômetro mede a sobreposição, construtiva ou destrutiva, entre dois feixes de luz. Apesar de existirem diversos tipos de interferômetros, o princípio de funcionamento são todos similares ao modelo desenvolvido por Michelson.

A Figura 2.6, representa, basicamente, o interferômetro desenvolvido por Michelson. O aparato é composto por um espelho colimador, que capta o feixe de luz infravermelho da fonte e deixa os raios paralelos. O sistema é composto ainda por mais dois espelhos, um fixo e um móvel, em que o móvel tem liberdade para se deslocar da direita para esquerda no eixo de propagação do feixe laser. No final do sistema estão localizados o porta-amostras e o fotodetector. Na região central, está localizado o divisor de feixes (*beamsplitter*). O (*beamsplitter*) é usado para transmitir uma parte do feixe incidido e refletir outra parte, em que, em um caso ideal, é transmitido 50% e refletido os outros 50%.

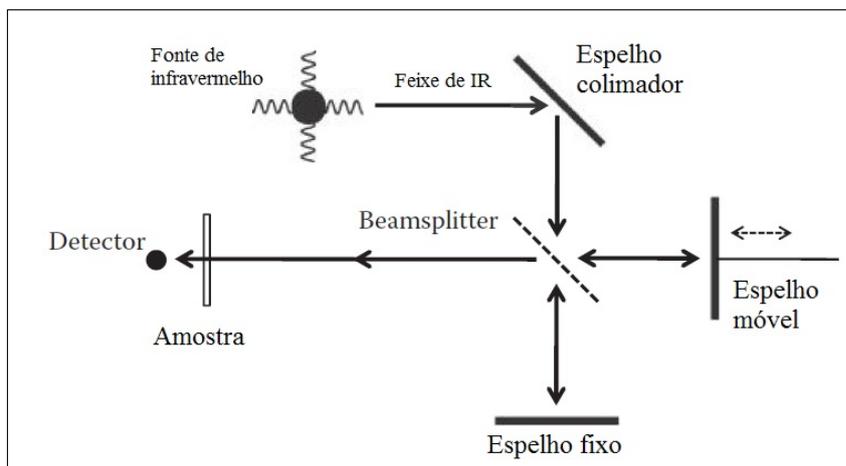


Figura 2.6: Esquema do interferograma de Michelson [32].

O feixe de luz infravermelha é dividido em dois feixes, ao atravessar o *beamsplitter*. Cada um dos feixes segue por um caminho óptico diferente, denotados de d_1 e d_2 , em que um dos feixes é incidido no espelho móvel e o outro feixe é incidido no espelho fixo. Depois de serem refletidos pelos espelhos, os feixes se recombinam novamente em um único feixe, formando um padrão de interferência. O padrão de interferência é registrado no fotodetector. Note que, o padrão de interferência é gerado em função da diferença entre as distâncias percorridas pelos feixes, ou seja, $|d_1 - d_2| = \delta$, em que o δ representa essa diferença.

Quando os feixes se recombinam no *beamsplitter* a interferência gerada pode ser do tipo destrutiva ou construtiva. Se os feixes estão em fase, então a interferência é dita construtiva e a amplitude da onda aumenta. No interferômetro, a interferência será construtiva quando $\delta = n\lambda$, em que $n = 1, 2, 3 \dots$ (número inteiro). Se os feixes estão em fases opostas, então a interferência é dita destrutiva e a amplitude da onda final será igual a zero. No interferômetro, a interferência será destrutiva quando $\delta = (n - 1/2)\lambda$. Isto está representado na Figura 2.7.

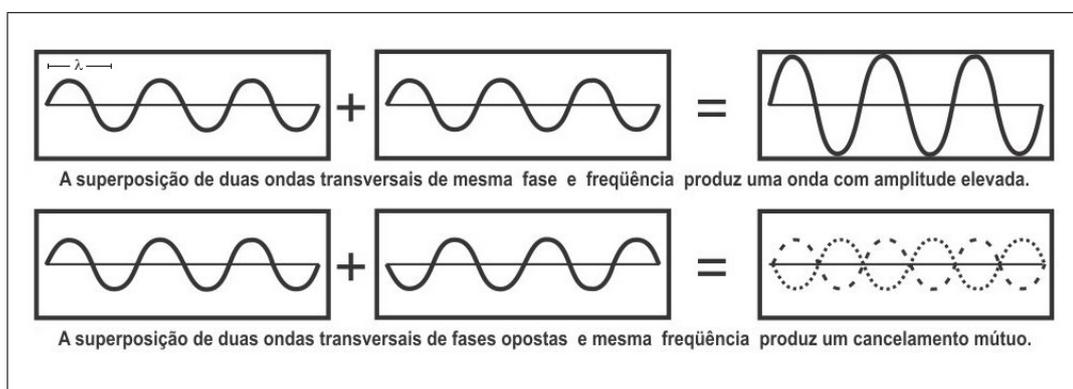


Figura 2.7: Sobreposição de ondas transversais na mesma fase e em fases opostas [45].

Desta forma, conforme o espelho móvel varia de posição, as interferências formadas no *beamsplitter* variam e, com isso, a intensidade de luz chega ao detector, formando o

interferograma, como mostra a Figura 2.8.

O interferograma representado na Figura 2.8 é para um comprimento de onda. Em uma situação real, a fonte de luz emite vários comprimentos de onda ao mesmo tempo. Isso significaria que, enquanto o interferograma é construído, todas as frequências estariam sendo obtidas simultaneamente. Assim, o uso do interferômetro ajuda a tornar as medidas mais rápidas [32].

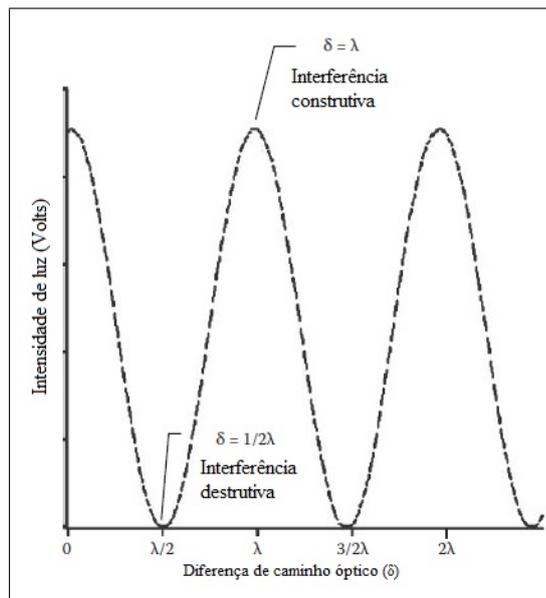


Figura 2.8: Intensidade de luz que chega ao detector, em função de δ . Este gráfico é chamado de interferograma [32].

A intensidade do feixe de medida no detector em função de δ , é dada por

$$I'(\delta) = B(W) \cos(2\pi W\delta), \quad (2.41)$$

em que $B(W)$ é a amplitude que relaciona intensidade da fonte de radiação, a eficiência do *beamsplitter* e a resposta do detector. Assim, a partir do interferograma, o espectro de absorção, ou transmissão, é obtido calculando-se a transformada de Fourier cosseno de $I'(\delta)$. Quando a fonte é contínua, o interferograma pode ser representado pela integral

$$I'(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(W) \cos(2\pi W\delta) dW \quad (2.42)$$

assim, a forma inversa é dada por

$$B(W) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(\delta) \cos(2\pi W\delta) d\delta. \quad (2.43)$$

Por $I'(\delta)$ ser uma função par, a equação 2.43 pode ser reescrita como

$$B(W) = 2 \int_0^{\infty} I'(\delta) \cos(2\pi W\delta) d\delta. \quad (2.44)$$

A descrição matemática mais detalhada pode ser encontrada na tese de doutorado da Ana Cláudia Nogueira Mulati [35] e na do Thiago Petrucci [46], além dos livros de Bernhard Schrader [37], Griffiths e Haseth [47].

Refletância Total Atenuada (ATR)

A espectroscopia de reflexão interna, ou Refletância Total Atenuada (ATR), é baseada na reflexão de luz dentro de um cristal de alto índice de refração. Pouco diferente do método tradicional, em que a luz é incidida diretamente na amostra, na técnica ATR a luz é incidida em um cristal que está em contato com a amostra, como mostra a Figura 2.9.

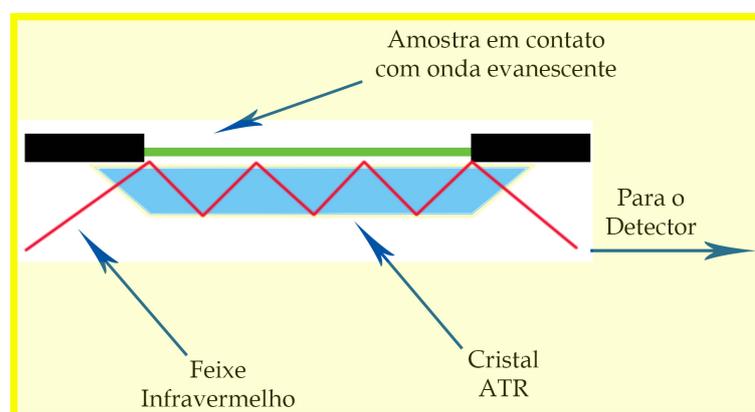


Figura 2.9: Esquema de funcionamento do ATR-FTIR. Feixe infravermelho atravessa o cristal ATR em contato com a amostra, sofrendo várias reflexões.

A Figura 2.9 mostra um feixe de luz infravermelho propagando pelo cristal e atingindo a superfície de contato com a amostra (linha verde). O que acontece com o feixe, quando colide com esta superfície, é descrito pela lei de refração de Snell

$$n_c \cdot \text{sen}\theta_i = n_a \cdot \text{sen}\theta_r, \quad (2.45)$$

em que n_c é o índice de refração do cristal, n_a é o índice de refração da amostra, θ_i é o ângulo formado entre o feixe incidido e a normal da superfície amostra-cristal e θ_r é o ângulo formado entre o feixe refratado e a normal da superfície amostra-cristal. Se o ângulo de incidência for pequeno, parte do feixe refletirá na superfície interna do cristal e parte do feixe refratará para fora do cristal na amostra. Conforme aumenta o valor θ_i , o valor de θ_r também aumenta até chegar ao ângulo de 90° , quando, a partir deste ponto, não existe mais luz refratada. Dessa forma, toda luz é refletida na superfície e permanece dentro do cristal, portanto o nome de reflexão interna total. O ângulo de θ_i , que faz com que $\theta_r = 90^\circ$, é denominado de ângulo crítico e é dado por

$$\theta_c = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_a}{n_c}\right). \quad (2.46)$$

No ponto de reflectância total interna os feixes infravermelhos de entrada e de saída ocupam o mesmo volume, gerando interferência construtiva. Isso faz com que a amplitude de feixe aumente exatamente naquele ponto. O aumento de amplitude resulta em luz infravermelha infiltrando no espaço acima da superfície do cristal, na região da amostra. Essa quantidade de luz infravermelha que atravessa o cristal e passa para amostra é denominada de onda evanescente. Parte da onda é absorvida pela amostra, atenuando a intensidade do feixe infravermelho que é sentido pelo detector, formando o espectro de absorção [32, 43].

Profundidade de infiltração da onda evanescente

A profundidade de infiltração (*Depth of Penetration - DP*) da onda evanescente está diretamente ligada à amplitude das bandas de absorção do espectro. Quanto maior o valor de DP, mais energia absorvida pela amostra e maior é a banda gerada. Assim, é importante pensar nos fatores que interferem no valor de DP, que é dado por

$$DP = \frac{1}{2\pi W n_c (\text{sen}^2\theta_i - n_{ac}^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.47)$$

em que n_{ac} é a razão n_a/n_c . Note que se todos os fatores experimentais estão no denominador, então, com exceção do n da amostra, o aumento de cada um deles diminui o valor de DP e conseqüentemente, das bandas de absorção nos espectros. O valor de DP é da ordem de micrometro.

Note também que o número de onda, W , interfere na intensidade do espectro. Então, é válido ressaltar que as análises da intensidade das bandas de absorção por comparação de espectros devem ser feitas entre espectros medidos por técnicas que também usam o ATR. Uma técnica que não usa ATR terá intensidade diferente nas bandas de absorção da mesma região [32].

Outro parâmetro que influencia diretamente na intensidade dos espectros é o índice de refração do cristal. Existem alguns tipos de cristais que podem ser utilizados, com diferentes valores de n , custo, dureza e região de absorção. De acordo com a necessidade da medida que se queira fazer, é possível mudar o cristal. O mais comum é o de diamante, apesar de apresentar desvantagens como alto custo e alta taxa de absorção na região entre 2200cm^{-1} e 2000cm^{-1} , fazendo com que moléculas que absorvam nesta região do espectro não sejam detectadas [32].

Os outros dois parâmetros presentes no denominador da equação 2.47 que influenciam no valor de DP são θ_i e a razão n_{ac} . Conforme aumenta o ângulo de incidência, menor o valor de DP, assim, equipamentos em que é possível controlar o valor do ângulo de incidência possibilitam definir qual a melhor posição para gerar o espectro. Com relação à razão entre os índices de refração n_{ac} , uma análise cuidadosa na equação permite ver que, quanto maior o valor do índice de refração da amostra, maior o valor de DP. Por essa dependência, o valor de DP muda de amostra para amostra [32].

2.2 Análise de componentes principais

2.2.1 Apresentação do método

A análise de componentes principais (PCA) é uma análise multivariada de análise multivariada, que estuda a relação de interdependência de um conjunto de variáveis de um sistema, podendo ser utilizada na investigação de grande número de dados. O objetivo do método é identificar padrões nos dados e expressá-los de tal forma a destacar as suas semelhanças e diferenças. A outra vantagem é que, uma vez encontrados os padrões, é possível compactar o número de variáveis, ou seja, reduzir o número de dimensões do estudo e sem muita perda de informação. Esse procedimento matemático utiliza, basicamente, uma transformação ortogonal para converter as variáveis correlacionadas em novas variáveis linearmente descorrelacionadas, denominadas de componentes principais (*PCs*). Assim, os *PCs* são combinações lineares das variáveis originais, possuindo dimensão espacial igual ou menor que a das originais e sendo ordenadas de maneira que as suas variâncias decresçam da primeira à última [48]. A técnica vem sendo desenvolvida ao longo dos anos, principalmente pelos avanços computacionais, que permitem a realização dos cálculos de forma rápida e eficiente [49–52].

Resumidamente, de acordo com M. G. Kendall [53], os enfoques em que a *PCA* contribui na análise são

1. avaliação das correlações entre dados;
2. simplificação da estrutura de dados, ou seja, resumir um grande conjunto de caracteres em outro menor e sem perder o significado;
3. avaliar a importância de cada caractere e promover a eliminação daqueles que contribuem pouco, em termos de variação, no grupo de indivíduos avaliados;
4. construir índices que possibilitem o agrupamento de indivíduos;
5. possibilitar a formação de grupos com características similares, facilmente interpretados a partir de dispersões gráficas no espaço bi ou tridimensional;
6. geração de modelos que permitam a formulação de hipóteses.

2.2.2 Obtenção dos componentes principais

O procedimento de análise de componentes principais possui etapas a serem seguidas. Inicialmente é realizado um pré-processamento dos dados. Os dados experimentais originais podem não ter distribuição adequada para análise, dificultando a interpretação dos mesmos. Nesse caso, é realizado um pré-processamento dos dados originais, entre os quais os métodos mais conhecidos consistem em centrar na média ou autoescalar os dados [54].

No primeiro caso, é calculada a média de cada conjunto de variáveis e esse valor é subtraído nas variáveis do respectivo conjunto, fazendo com que a média de cada conjunto passe a ser zero, enquanto que autoescalar significa centrar os dados na média e dividi-los pelo respectivo desvio padrão. No caso de calibração de dados espectroscópicos, recomenda-se centrar os dados na média ou ainda derivar o espectros [55].

Na Figura (2.10) é mostrado um fluxograma de todo o processo resumidamente.

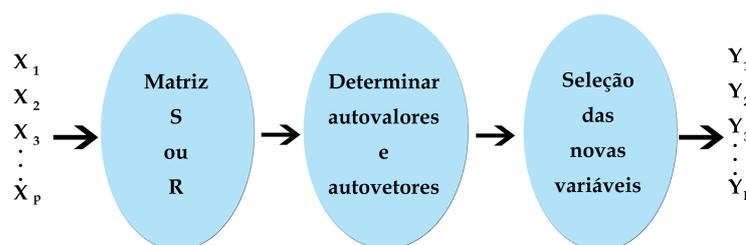


Figura 2.10: Esquema para obtenção das componentes principais.

Após se ter rearranjado os dados, calcula-se a matriz covariância (S) ou, se houver necessidade de padronizar os dados, utiliza-se a matriz de correlação (R). A padronização ocorre geralmente quando as variáveis são medidas por escalas diferentes ou quando as variâncias diferem largamente entre variáveis.

Decidida a matriz que será utilizada, a etapa seguinte é encontrar os autovalores (λ). Estes (também denominados valores de característica ou raízes latentes) são as variâncias dos componentes principais, sendo atribuído o maior autovalor à primeira componente, o segundo maior autovalor, à segunda componente e assim sucessivamente, ou seja, $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$ em que p é o número total de variáveis. A partir dos autovalores são calculados os autovetores (V) que dão origem aos componentes principais. Os componentes principais são, algebricamente, combinações lineares dos componentes dos autovetores e formam um novo sistema de coordenadas, obtidas por meio da rotação do sistema original, sendo que os novos eixos fornecem as direções de máxima variabilidade dos dados.

O último passo é selecionar quais os componentes principais que melhor representam as variáveis originais, ou seja, a partir de qual ponto é possível desprezar os componentes que pouco contribuem para a interpretação do resultado. Existem alguns critérios para se fazer isso, dentre os quais os mais utilizados são o critério da porcentagem da variância explicada, o de Kaiser e o do Cattell. Estes métodos serão mostrados adiante e estão detalhadamente explicados no livro de I. T. Jolliffe [56].

Para se melhorar o entendimento do problema, será realizado um exemplo de como calcular os componentes principais utilizando a matriz covariância e depois partindo da matriz correlação. O cenário será composto por cinco observações referentes às duas variáveis aleatórias, A e B , descritas na Tabela (2.1).

Seguindo com o procedimento, o primeiro passo é centrar os valores na média, como mostra a Tabela (2.1).

Tabela 2.1: Observações referentes às variáveis A e B , avaliadas em cinco indivíduos, e à centralização dos dados na média.

Observações	Método A	Método B	$X_1 = A - \bar{A}$	$X_1 = B - \bar{B}$
1	9,5	11	-0,62	0,36
2	10	11,1	-0,12	0,46
3	9,3	10,5	-0,82	-0,14
4	11,2	10,8	1,08	0,16
5	10,6	9,8	0,48	-0,84

A partir da estatística descritiva dos dados da Tabela (2.1), obtém-se a Tabela (2.2).

Tabela 2.2: Estatística descritiva relativa às variáveis da Tabela (2.1).

	Método A	Método B	X_1	X_2
Média aritmética das variáveis	10,12	10,64	0	0
Somatório das variáveis	50,6	52,2	0	0
Somatório do quadrado das variáveis	514,54	567,14	2,468	1,092
Desvio padrão	0,786	0,523	0,786	0,523
Variância	0,617	0,273	0,617	0,273

Com os dados pré-processados, calcula-se a matriz covariância ou a matriz correlação. Serão mostradas as duas formas, começando-se pela matriz covariância.

Matriz covariância (S)

A matriz covariância é construída a partir das relações de covariância entre as p variáveis, $X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_p$, tomadas de duas a duas. Covariância é definida como uma medida do grau de interdependência (ou inter-relação) numérica entre duas variáveis aleatórias, de tal forma que variáveis independentes têm covariância 0. Assim, a matriz de covariância é dada por [57]

$$S = \begin{bmatrix} cov(X_1, X_1) & cov(X_1, X_2) & \cdots & cov(X_1, X_p) \\ cov(X_2, X_1) & cov(X_2, X_2) & \cdots & cov(X_2, X_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ cov(X_p, X_1) & cov(X_p, X_2) & \cdots & cov(X_p, X_p) \end{bmatrix}_{p \times p} \quad (2.48)$$

É possível concluir que a matriz S é quadrada, de ordem $p \times p$ e simétrica, pela propriedade $cov(X_a, X_b) = cov(X_b, X_a)$. Observa-se que o caso particular de covariância de variáveis iguais é chamado de variância, ou seja, $cov(X_1, X_1) = Var(X_1) \equiv \sigma^2(X_1)$, em que σ representa o desvio padrão. Isso ocorre na diagonal principal.

As covariâncias são calculadas da seguinte forma:

$$cov(X_j, X_{j'}) = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_{ij} x_{ij'} - \frac{(\sum_{i=1}^n x_{ij})(\sum_{i=1}^n x_{ij'})}{n} \right], \quad (2.49)$$

em que o j representa as variáveis, o i são os observáveis e n , o número total de observáveis do problema. Quando $j = j'$, a expressão que representa a variância fica da seguinte forma:

$$\sigma^2(X_j) = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_{ij}^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_{ij})^2}{n} \right]. \quad (2.50)$$

A partir dos dados das Tabelas (2.1) e (2.2), usando as equações 2.49 e 2.50, calculam-se os elementos que formarão a matriz **S**:

$$cov(X_1, X_2) = \frac{1}{5-1} \left[-0,394 - \frac{0 \cdot 0}{5} \right],$$

$$cov(X_1, X_2) = \frac{1}{4} [-0,394],$$

$$cov(X_1, X_2) = -0,0985. \quad (2.51)$$

Da mesma forma, os outros elementos da matriz são calculados:

$$cov(X_1, X_1) = 0,617, \quad (2.52)$$

$$cov(X_2, X_1) = -0,0985, \quad (2.53)$$

$$cov(X_2, X_2) = 0,273. \quad (2.54)$$

Assim, a matriz **S** fica dada por

$$S = \begin{bmatrix} 0,617 & -0,0985 \\ -0,0985 & 0,273 \end{bmatrix}. \quad (2.55)$$

É possível fazer duas observações sobre o resultado da covariância obtido. A primeira observação é que, no caso de covariância negativa, há duas variáveis que tendem a variar em direções opostas, ou seja, a covariância negativa define que há oposição com relação aos movimentos das variáveis. A outra observação é que, quanto mais próxima de zero for a covariância entre as variáveis, menor é a possibilidade de se encontrar um comportamento de interdependência linear entre as mesmas.

O próximo passo é encontrar os autovalores (λ) e autovetores (**V**), usando-se a equação característica de **S** e a matriz identidade **I**:

$$|\mathbf{S} - \lambda\mathbf{I}| = 0. \quad (2.56)$$

Substituindo-se os valores da matriz \mathbf{S} e da matriz \mathbf{I} na equação (2.56)

$$\left| \begin{bmatrix} 0,617 & -0,0985 \\ -0,0985 & 0,273 \end{bmatrix} - \lambda \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right| = 0,$$

$$\left| \begin{bmatrix} 0,617 & -0,0985 \\ -0,0985 & 0,273 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix} \right| = 0,$$

$$\begin{vmatrix} 0,617 - \lambda & -0,0985 \\ -0,0985 & 0,273 - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

portanto,

$$(0,617 - \lambda)(0,273 - \lambda) - (-0,0985)^2 = 0. \quad (2.57)$$

Resolvendo-se a equação (2.57), os dois autovalores são $\lambda_1 = 0,64$ e $\lambda_2 = 0,25$. Note-se que a soma dos autovalores corresponde ao traço da matriz \mathbf{S} ($\lambda_1 + \lambda_2 = trS$), assim, a proporção da variância de cada componente principal é dada pela expressão

$$\lambda_{p\%} = \frac{\lambda_p}{trS} \cdot 100, \quad (2.58)$$

mostrando que o componente λ_1 explica 72% da variação total dos dados e o componente λ_2 explica 28%. Isso significa que 72% da variância são explicadas pelo primeiro eixo fatorial, e 28%, pelo segundo.

O próximo passo é calcular os autovetores associados (\mathbf{V}) a cada λ , segundo a equação característica

$$[\mathbf{S} - \lambda\mathbf{I}]\mathbf{V} = \mathbf{0}. \quad (2.59)$$

Substituindo-se na equação (2.59) as matrizes \mathbf{S} , \mathbf{I} , o primeiro autovalor $\lambda_1 = 0,64$ e a matriz de incógnitas, obtém-se a expressão

$$\left[\begin{bmatrix} 0,617 & -0,0985 \\ -0,0985 & 0,273 \end{bmatrix} - 0,64 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right] \begin{bmatrix} \nu_{11} \\ \nu_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (2.60)$$

em que ν_{11} e ν_{12} são coordenadas do autovetor \mathbf{V}_1 . Multiplicando-se as matrizes da equação (2.60), obtém-se o sistema

$$\begin{cases} -0,026\nu_{11} - 0,0985\nu_{12} = 0 \\ -0,0985\nu_{11} - 0,38\nu_{12} = 0 \end{cases}. \quad (2.61)$$

Note-se que o sistema de equações (2.61) é indeterminado. A maneira de resolvê-lo é

atribuir um valor não nulo para uma das coordenadas e então calcular a incógnita restante. No caso será usado $v_{12} = 1$. Assim, resolvendo-se o sistema (2.61), tem-se que

$$V_1 = \begin{bmatrix} -3,79 \\ 1 \end{bmatrix},$$

ou ainda, normalizando

$$V_1 = \begin{bmatrix} -0,97 \\ 0,26 \end{bmatrix}.$$

Dessa forma $V_1^t V_1 = 1$, o que seria uma das restrições para que o sistema tenha solução única [58]. Então, o primeiro componente principal fica

$$Y_{1i} = -0,97x_{1i} + 0,26x_{2i}. \quad (2.62)$$

Repetindo-se o mesmo procedimento descrito acima e utilizando $\lambda_2 = 0,25$, obter-se-á o V_2 :

$$V_2 = \begin{bmatrix} 0,26 \\ 0,97 \end{bmatrix},$$

assim, a segunda componente principal fica

$$Y_{2i} = 0,26x_{1i} + 0,97x_{2i}. \quad (2.63)$$

Dessa forma, cumpre-se a outra restrição, que é os dois vetores serem ortogonais, ou seja, $V_1^t V_2 = 0$ (o produto escalar é igual a zero) [58]. Finalmente, encontram-se os valores das componentes principais, substituindo-se os dados da Tabela (2.1) nas equações (2.62) e (2.63):

$$Y_{11} = -0,97 \cdot (-0,62) + 0,26 \cdot (0,36) = 0,70,$$

$$Y_{12} = -0,97 \cdot (-0,12) + 0,26 \cdot (0,46) = 0,24,$$

$$Y_{13} = -0,97 \cdot (-0,82) + 0,26 \cdot (-0,14) = 0,76,$$

$$Y_{14} = -0,97 \cdot (1,08) + 0,26 \cdot (0,16) = -1,01,$$

$$Y_{15} = -0,97 \cdot (0,48) + 0,26 \cdot (-0,84) = -0,68,$$

$$Y_{21} = 0,26 \cdot (-0,62) + 0,97 \cdot (0,36) = 0,19,$$

$$Y_{22} = 0,26 \cdot (-0,12) + 0,97 \cdot (0,46) = 0,42,$$

$$Y_{23} = 0,26 \cdot (-0,82) + 0,97 \cdot (-0,14) = -0,35,$$

$$Y_{24} = 0,26 \cdot (1,08) + 0,97 \cdot (0,16) = 0,44,$$

$$Y_{25} = 0,26 \cdot (0,48) + 0,97 \cdot (-0,84) = -0,69.$$

A Tabela (2.3), a seguir, mostra os dois conjuntos de variáveis originais e os novos componentes gerados a partir das combinações lineares (Y_1 e Y_2).

Tabela 2.3: Componentes principais (Y_1 e Y_2) gerados a partir das variáveis originais (A e B).

Observações	A	B	X_1	X_2	Y_1	Y_2
1	9,5	11	-0,62	0,36	0,70	0,19
2	10	11,1	-0,12	0,46	0,24	0,42
3	9,3	10,5	-0,82	-0,14	0,76	-0,35
4	11,2	10,8	1,08	0,16	-1,01	0,44
5	10,6	9,8	0,48	-0,84	-0,68	-0,69

Tendo os componentes principais, é fundamental saber qual é o grau de importância de cada um deles, denominado de fator de carregamento ou *loadings*. Isso é feito mediante o cálculo da correlação entre X_j e Y_i , que indica a força e a direção do relacionamento linear entre as duas variáveis ou, ainda, a influência que cada variável tem sobre cada componente. Assim,

$$cor(X_j, Y_i) = \frac{cov(X_j, Y_i)}{\sigma(X_j)\sigma(Y_i)}. \quad (2.64)$$

Substituindo-se os valores da Tabela (2.3) na equação (2.64), tem-se

$$cor(X_1, Y_1) = -0,99,$$

$$cor(X_1, Y_2) = 0,17,$$

$$cor(X_2, Y_1) = 0,39,$$

$$cor(X_2, Y_2) = 0,92.$$

Para finalizar esta parte do exemplo, a seguir temos uma tabela com os resultados dos componentes principais, obtidos até este ponto do exemplo.

Tabela 2.4: Componentes principais (Y_1 e Y_2) gerados a partir das variáveis originais (X_1 e X_2).

Componente	λ_i	ν_{1i}	ν_{2i}	$cor(X_1, Y_i)$	$cor(X_2, Y_i)$	Variância (%)
Y_1	0,64	-0,97	0,26	-0,99	0,17	72%
Y_2	0,25	0,26	0,97	0,39	0,92	28%

Com base na Tabela (2.4), é possível observar que o componente Y_1 possui correlação

muito forte com X_1 , sabendo que o valor pode variar entre -1 e 1 , dessa forma se torna a variável de maior importância para o estudo. O valor negativo da correlação entre Y_1 e X_1 indica que, à medida que um valor aumenta, o outro cresce no sentido oposto.

Matriz de correlação (R)

Existem alguns casos em que os conjuntos das variáveis precisam ser previamente padronizados pelas unidades de medidas serem diferentes ou apresentarem dimensões muito discrepantes. Nesse caso, o cálculo dos *PCs* é feito a partir da matriz correlação, que é construída das relações de correlação entre as p variáveis, X_1, X_2, \dots, X_p , tomadas de duas a duas, lembrando que correlação indica a força e a direção do relacionamento linear entre duas variáveis aleatórias. Assim, supondo-se que as variáveis da Tabela (2.1) precisam ser padronizadas, o exemplo será resolvido novamente, utilizando-se a matriz **R**.

Inicialmente é realizada a padronização dos caracteres em estudo da seguinte forma

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{X}_j}{\sigma(X_j)} \quad (2.65)$$

em que $i = 1, 2, \dots, n$ (número da observação) e $j = 1, 2, \dots, p$ (número de variáveis), ou seja, o valor do i -ésimo observável da j -ésima variável x_{ij} será representado por z_{ij} . Note-se que a padronização é simplesmente centrar o valor na média e dividir pelo desvio padrão, dessa forma as variáveis padronizadas terão média igual a 0 e variância constante igual a 1. Assim, utilizando-se os dados da Tabela (2.1) e a equação (2.65), obtêm-se as variáveis padronizadas

$$z_{11} = \frac{x_{11} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} = \frac{9,5 - 10,12}{0,786} = -0,79,$$

$$z_{12} = \frac{x_{12} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} = \frac{10 - 10,12}{0,786} = -0,15,$$

$$z_{13} = \frac{x_{13} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} = \frac{9,3 - 10,12}{0,786} = -1,04,$$

$$z_{14} = \frac{x_{14} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} = \frac{11,2 - 10,12}{0,786} = 1,37,$$

$$z_{15} = \frac{x_{15} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} = \frac{10,6 - 10,12}{0,786} = 0,61,$$

$$z_{21} = \frac{x_{21} - \bar{X}_2}{\sigma(X_2)} = \frac{11 - 10,64}{0,523} = 0,69,$$

$$z_{22} = \frac{x_{22} - \bar{X}_2}{\sigma(X_2)} = \frac{11,1 - 10,64}{0,523} = 0,88,$$

$$z_{23} = \frac{x_{23} - \bar{X}_2}{\sigma(X_2)} = \frac{10,5 - 10,64}{0,523} = -0,27,$$

$$z_{24} = \frac{x_{24} - \bar{X}_2}{\sigma(X_2)} = \frac{10,8 - 10,64}{0,523} = 0,31,$$

$$z_{25} = \frac{x_{25} - \bar{X}_2}{\sigma(X_2)} = \frac{9,8 - 10,64}{0,523} = -1,61.$$

Obtidos os novos conjuntos de variáveis Z_1 e Z_2 , o próximo passo será construir a matriz \mathbf{R} , denotada da seguinte forma:

$$R = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \cdots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & \cdots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{1p} & r_{2p} & \cdots & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.66)$$

em que,

$$r_{jj'} = r(X_j, X_{j'}) = \text{cov}(Z_j, Z_{j'}) = \frac{\text{cov}(X_j, X_{j'})}{\sigma(X_j)\sigma(X_{j'})}, \quad (2.67)$$

em que $r_{jj'}$ é a correlação entre as variáveis j e j' . Repare que, pela $\text{cov}(X_j, X_j) = \sigma^2(X_j)$, então os termos da diagonal principal serão sempre iguais a 1.

Substituindo-se os valores da Tabela (2.1) na equação (2.67)

$$r_{11} = \frac{\text{cov}(X_1, X_1)}{\sigma(X_1)\sigma(X_1)} = \frac{0,617}{0,786 \cdot 0,786} = 1,$$

$$r_{22} = \frac{\text{cov}(X_2, X_2)}{\sigma(X_2)\sigma(X_2)} = \frac{0,273}{0,523 \cdot 0,523} = 1,$$

$$r_{12} = \frac{\text{cov}(X_1, X_2)}{\sigma(X_1)\sigma(X_2)} = \frac{-0,0985}{0,786 \cdot 0,523} = -0,240,$$

$$r_{21} = \frac{\text{cov}(X_2, X_1)}{\sigma(X_2)\sigma(X_1)} = \frac{-0,0985}{0,523 \cdot 0,786} = -0,240,$$

assim, a matriz \mathbf{R} do exemplo trabalhado é dada por

$$R = \begin{bmatrix} 1 & -0,24 \\ -0,24 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.68)$$

O procedimento para se achar os componentes principais é o mesmo do caso anterior, dessa forma, para se encontrar os autovalores, usa-se a seguinte equação característica:

$$|\mathbf{R} - \lambda \mathbf{I}| = 0. \quad (2.69)$$

Substituindo-se as matrizes \mathbf{R} (2.68) e identidade \mathbf{I} na equação (2.69)

$$\left| \begin{bmatrix} 1 & -0,24 \\ -0,24 & 1 \end{bmatrix} - \lambda \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right| = 0,$$

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & -0,24 \\ -0,24 & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

portanto,

$$(1 - \lambda)^2 - (-0,24)^2 = 0. \quad (2.70)$$

Resolvendo-se a equação (2.70), obtêm-se os autovalores $\lambda_1 = 0,24$ e $\lambda_2 = 0,76$, cuja soma é igual ao traço da matriz \mathbf{R} . Usando-se a expressão (2.58), obtêm-se a proporção da variância total, explicada por cada componente principal. No caso, a primeira componente, λ_1 , explica 62% dos dados e segunda, λ_2 , explica os outros 38%.

O próximo passo é calcular os autovetores associados (\mathbf{E}) a cada autovalor λ , segundo a equação característica

$$[\mathbf{R} - \lambda \mathbf{I}] \mathbf{E} = \mathbf{0}. \quad (2.71)$$

Substituindo-se na equação (2.71) as matrizes \mathbf{R} , \mathbf{I} , o primeiro autovalor $\lambda_1 = 0,24$ e a matriz de incógnitas \mathbf{E} , obtém-se a seguinte expressão:

$$\left[\begin{bmatrix} 1 & -0,24 \\ -0,24 & 1 \end{bmatrix} - 0,24 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right] \begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (2.72)$$

em que e_{11} e e_{12} são coordenadas do autovetor \mathbf{E}_1 . Multiplicando-se as matrizes da equação (2.72), obtém-se o seguinte sistema:

$$\begin{cases} -0,24e_{11} - 0,24e_{12} = 0 \\ -0,24e_{11} - 0,24e_{12} = 0 \end{cases}. \quad (2.73)$$

Este sistema de equações é indeterminado. A maneira de resolvê-lo é atribuir um valor não nulo para uma das coordenadas. No caso, usar-se-á $e_{12} = 1$. Assim, resolvendo-se o sistema (2.73), tem-se

$$E_1 = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix},$$

ou, ainda, normalizando-se e aproximando-se os valores

$$E_1 = \begin{bmatrix} -0,71 \\ 0,71 \end{bmatrix}.$$

Dessa forma, $E_1^t E_1 = 1$, o que seria uma das restrições para que o sistema tenha solução única. Então, a primeira componente principal fica

$$Y_{1i} = -0,71z_{1i} + 0,71z_{2i}. \quad (2.74)$$

Repetindo-se o mesmo procedimento descrito acima para $\lambda_2 = 0,76$, obter-se-á o E_2 :

$$E_2 = \begin{bmatrix} -0,71 \\ -0,71 \end{bmatrix},$$

assim, a segunda componente principal fica

$$Y_{2i} = -0,71z_{1i} - 0,71z_{2i}. \quad (2.75)$$

Observando-se que $E_1^t E_2 = 0$, garante-se a ortogonalidade dos dois vetores. Substituindo-se os valores das coordenadas z_{1i} e z_{2i} nas equações (2.74) e (2.75), encontram-se os valores dos novos componentes principais:

$$Y_{11} = -0,71 \cdot (-0,79) + 0,71 \cdot (0,69) = 1,05,$$

$$Y_{12} = -0,71 \cdot (-0,15) + 0,71 \cdot (0,88) = 0,73,$$

$$Y_{13} = -0,71 \cdot (-1,04) + 0,71 \cdot (-0,27) = 0,55,$$

$$Y_{14} = -0,71 \cdot (1,37) + 0,71 \cdot (0,31) = -0,75,$$

$$Y_{15} = -0,71 \cdot (0,61) + 0,71 \cdot (-1,61) = -1,58,$$

$$Y_{21} = -0,71 \cdot (-0,79) - 0,71 \cdot (0,69) = 0,07,$$

$$Y_{22} = -0,71 \cdot (-0,15) - 0,71 \cdot (0,88) = -0,52,$$

$$Y_{23} = -0,71 \cdot (-1,04) - 0,71 \cdot (-0,27) = 0,93,$$

$$Y_{24} = -0,71 \cdot (1,37) - 0,71 \cdot (0,31) = -1,19,$$

$$Y_{25} = -0,71 \cdot (0,61) - 0,71 \cdot (-1,61) = 0,71.$$

A Tabela (2.5) mostra os dois conjuntos de variáveis padronizadas (Z_1 e Z_2) de X_1 e X_2 e os novos componentes gerados a partir das combinações lineares (Y_1 e Y_2).

Tabela 2.5: Componentes principais (Y_1 e Y_2) gerados a partir das variáveis padronizadas (Z_1 e Z_2) das variáveis X_1 e X_2 .

Observações	X_1	X_2	Z_1	Z_2	Y_1	Y_2
1	9,5	11	-0,79	0,69	1,05	0,07
2	10	11,1	-0,15	0,88	0,73	-0,52
3	9,3	10,5	-1,04	-0,27	0,55	0,93
4	11,2	10,8	1,37	0,31	-0,75	-1,19
5	10,6	9,8	0,61	-1,61	-1,58	0,71

Para finalizar, é fundamental saber qual é o fator de carregamento de cada uma das

componentes, ou seja, calcular a influência que cada variável tem sobre cada componente. Isso é feito mediante o cálculo da correlação entre Z_j e Y_j' . Usando-se a equação (2.64), tem-se

$$\text{cor}(Z_1, Y_1) = \frac{\text{cov}(Z_1, Y_1)}{\sigma(Z_1)\sigma(Y_1)} = \frac{-0,88}{(1)(1,12)} = -0,79,$$

$$\text{cor}(Z_1, Y_2) = \frac{\text{cov}(Z_1, Y_2)}{\sigma(Z_1)\sigma(Y_2)} = \frac{-0,54}{(1)(0,88)} = -0,61,$$

$$\text{cor}(Z_2, Y_1) = \frac{\text{cov}(Z_2, Y_1)}{\sigma(Z_2)\sigma(Y_1)} = \frac{0,88}{(1)(1,12)} = 0,79,$$

$$\text{cor}(Z_2, Y_2) = \frac{\text{cov}(Z_2, Y_2)}{\sigma(Z_2)\sigma(Y_2)} = \frac{-0,54}{(1)(0,88)} = -0,61.$$

A Tabela (2.6) mostra as principais informações da análise desses novos componentes principais.

Tabela 2.6: Componentes principais (Y_1 e Y_2), gerados a partir das variáveis padronizadas (Z_1 e Z_2).

Componente	λ_i	e_{1i}	e_{2i}	$\text{cor}(Z_1, Y_i)$	$\text{cor}(Z_2, Y_i)$	Variância (%)
Y_1	1,24	-0,71	0,71	-0,79	0,79	62%
Y_2	0,76	0,71	0,71	-0,61	-0,61	38%

Como se pode observar, os valores obtidos dos componentes principais, através da matriz \mathbf{S} , em geral, não são os mesmos que os obtidos da matriz \mathbf{R} . Entretanto, assim como no primeiro caso, a primeira componente Y_1 possui a maior correlação, sendo esta a de maior importância para o estudo.

2.2.3 Critério de seleção dos componentes principais

O critério da porcentagem da variância explicada é baseado na soma do percentual das variâncias dos fatores, começando-se pela da primeira componente e seguindo-se em diante. As porcentagens das variâncias dos fatores vão sendo somadas até se atingir um valor em torno de 70%-90%, a partir disso as componentes são descartadas. Esse intervalo de porcentagem é determinado de modo que o conjunto de fatores selecionados explique uma variabilidade mínima do global. O método garante que, em um nível de explicação de 70% da variabilidade, tem-se uma descrição razoável do sistema e, utilizando-se 90% da variabilidade total dos fatores, garantir-se-ia descrição ótima dos dados.

O critério sugerido por Kaiser *apud* Mardia (1960) determina se todas as variáveis iniciais (\mathbf{X} s) são independentes, então, os PC s são iguais aos elementos originais e todas têm variâncias unitárias no caso de ser utilizada a matriz correlação. Assim, qualquer componente com variância menor do que 1 contém menos informação do que uma das variáveis

originais e por isso não vale à pena ser mantida. Este critério tende a reduzir bastante o número de variáveis e, apesar de ser baseado na matriz correlação, pode ser adaptado para a matriz covariância.

O método sugerido por Cattell (1966) é baseado na determinação do número de componentes de acordo com um gráfico de declive, o *scree-plot*. Um gráfico *scree* exibe os autovalores em função da componente à qual está associado, ou seja, representa graficamente a porcentagem de variância explicada por cada componente. Os pontos são dispostos da maior variância para menor, então, à medida que a porcentagem reduz e passa pelo ponto de inflexão, a curva comporta-se quase que paralela ao eixo das abscissas e é nesta região que os componentes podem ser excluídos. O número de fatores descartados pode suscitar dúvidas, pois é comum haver divergência entre os métodos empregados. Uma semelhança entre todos os critérios é reduzir ao máximo o número de componentes, mas isso muda conforme o tipo de estudo que está sendo feito.

Assim, foi mostrado como se calculam as componentes principais, partindo-se de duas situações diferentes, usando-se a matriz covariância e depois a matriz correlação para resolver o exemplo. O caso trata de apenas duas variáveis escolhidas aleatoriamente, sem nenhum significado físico, de modo que o objetivo principal se limitou a mostrar como se obter as *PCs*, o que acarretou em deixar de lado por um instante a seleção e a análise das *PCs*.

2.3 PARTE II - Caracterização de blendas diesel/biodiesel via espectroscopia de lente térmica e técnicas complementares

A parte II da tese tem como objetivo a caracterização de blendas diesel/biodiesel por meio da espectroscopia de lente térmica com efeito fotoquímico e outras técnicas complementares. Inicialmente é tratada a importância das blendas diesel/biodiesel para o mercado brasileiro à qual tem atraído o interesse de pesquisas científicas visando melhorar a qualidade do produto em relação a custos e eficiência. Para que as blendas diesel/biodiesel entrem no mercado, é necessário que o combustível esteja de acordo com as normas padrão da ANP. A proporção diesel/biodiesel é um dos parâmetros que devem estar dentro das normas. Assim, este trabalho propõe a utilização da espectroscopia de lente térmica (LT) com efeito fotoquímico como ferramenta alternativa de análise de blendas diesel/biodiesel. O objetivo é realizar a caracterização completa das blendas utilizando a LT e técnicas complementares.

2.3.1 Blendas diesel/biodiesel

Ao longo dos últimos 20 anos, a necessidade de fontes energéticas alternativas pela humanidade fez com que o biodiesel ganhasse lugar de destaque tanto no meio científico quanto no meio econômico. Por ser produzido a partir de fontes renováveis, ser utilizado em motores comuns a óleo diesel, sem a necessidade de adaptações mecânicas, e ainda gerar menos gases tóxicos que o próprio diesel, o biodiesel surge como umas das alternativas para a substituição dos combustíveis fósseis. Tanto é que a produção mundial de biodiesel cresceu 23% ao ano entre 2005 e 2015, levando a uma expansão de sete vezes do setor em uma única década [59]. O Brasil está em segundo lugar no *ranking* mundial de produção de biodiesel, atrás apenas dos EUA. De 2014 a 2015, houve aumento de 15% na produção nacional de biocombustível, em um total de quase 4 bilhões de litros (segundo a ANP). Entretanto, mesmo com esse cenário, a quantidade de biodiesel ainda não atende à demanda para suprir as necessidades econômicas do mercado. Assim, o que se tem feito é misturar gradativamente o biodiesel no diesel, para que as empresas possam aos poucos se adaptar à nova realidade do mercado [60]. No Brasil, o percentual obrigatório de biodiesel no óleo diesel passou para 8% no começo do ano de 2017 e a tendência é que continue aumentando este percentual [23].

Apesar de a descoberta do biodiesel ter sido feita no final da década de 1970, por questões econômicas, o Brasil desperta para projetos direcionados ao uso de biodiesel somente em 1998, em função do apelo ambiental mundial para a redução de emissão de CO_2 . Assim, depois de alguns estudos e medidas provisórios, em 13 de janeiro de 2005, foi criada a lei 11.097 [61], que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Esta lei conferiu à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a res-

ponsabilidade de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção de biodiesel, controlar a qualidade do produto, distribuir, revender e comercializar o biodiesel e a mistura óleo diesel/biodiesel [62].

Entretanto a produção de biodiesel no Brasil ainda não é economicamente viável. As dificuldades encontradas são muitas, tais como tributos, problemas logísticos, relacionados a insumos e entrega do produto, dentre outros aspectos a serem sanados pelo governo [22, 63]. Além disso, pesquisas apontam para a grande dependência da quantidade de óleo de soja na obtenção do biocombustível (75% da quantidade de insumos disponíveis) e do seu peso nos custos de produção do biodiesel em torno de 80% a 85%, mostrando como a produção está refém de um único tipo de cultura [60, 64].

Quando um produto é inserido no mercado, é importante que sejam feitos vários testes visando-se a eficiência e segurança para quem for utilizá-lo. Para se garantir que o combustível esteja de acordo com os padrões de qualidade, são realizadas avaliações técnicas. Cada um desses testes tem um custo, exige um tempo de análise e garante a precisão do valor até certo limite. Esse é um dos pontos em que as pesquisas direcionadas ao biodiesel podem contribuir. Diversas universidades e laboratórios das próprias empresas produtoras têm se dedicado ao aperfeiçoamento dos métodos utilizados na avaliação dos biocombustíveis, com o objetivo de melhorar a eficiência, tornando o processo mais barato, rápido e preciso.

No caso das blends diesel/biodiesel, além dos padrões de qualidade que garantem o bom funcionamento do combustível no motor, é preciso quantificar esta razão entre os combustíveis e saber se está dentro da lei. Por se tratar de pequenas concentrações, a técnica de quantificação de biodiesel inserido no óleo diesel precisa ser bastante apurada. Uma das alternativas que se tem estudado é a aplicação de técnicas que utilizam laser, por serem sensíveis, de análise rápida, não destrutiva, que não utilizam insumos químicos, evitando a poluição e que o custo não seja tão elevado, quando comparadas aos demais métodos de análise. Nessa área, foram testadas a espectroscopia de fluorescência [15, 65–67], a espectroscopia UV/Vis [68, 69], a espectroscopia Raman [21, 70], a espectroscopia de infravermelho [71] e a espectroscopia de lente térmica [72–75]. Dentre as técnicas, cada uma apresenta suas vantagens e desvantagens, podendo ser usada uma para complementar a informação da outra. Este trabalho propõe a utilização da técnica de espectroscopia de lente térmica, utilizando um modelo de ajuste teórico, em que descreve, além do efeito térmico, o efeito de difusão de massa, resultante da interação luz-matéria [76].

2.3.2 Espectroscopia de lente térmica

O efeito de lente térmica foi observado pela primeira vez em 1964 por Gordon [77] e colaboradores, aproximadamente quatro anos após a descoberta do primeiro laser. O grupo originalmente montou um aparato, com um laser de Hélio-Neônio, objetivando estudar o

espalhamento Raman. Para obter potências mais altas em uma amostra semitransparente, os cientistas colocaram a amostra próxima à cavidade do laser. Neste instante, foi notado um transiente de potência e a divergência do feixe laser de Hélio-Neônio. O efeito visualizado foi que, ao colocarem a amostra próxima à cavidade do laser, ocorria um transiente, com constante de tempo da ordem de segundo, na intensidade do laser. Após o decaimento do transiente, o tamanho do feixe laser, que atravessava a amostra, havia aumentado. A partir de maiores estudos, constatou-se que um efeito térmico, gerado na amostra pela interação luz-matéria, provocaria a variação do caminho óptico do feixe de luz. A teoria matemática para esse fenômeno de interação luz-matéria foi desenvolvida e, a partir disso, verificou-se que essa técnica servira para se estudar certos tipos de materiais. Inicialmente, tanto a configuração quanto a teoria experimental eram bastante rudimentares e, desde então, a técnica vem sendo aprimorada. A montagem experimental que utilizava um laser passou a ser realizada com dois, separando o laser de excitação e o laser de prova, o que garantiu maior versatilidade de amostras e mais sensibilidade na medida. Novas teorias descritivas foram desenvolvidas. Além disso, com o avanço tecnológico, os equipamentos mais modernos garantem melhores resultados experimentais. Desde quando foi descoberta, a técnica experimental de LT já foi usada em estudos em diversas áreas, por exemplo, no estudo de fluidos complexos [78], nanopartículas [79–82], quantificação de proteínas em nano escala [83], determinação de drogas em vários tipos de matrizes [84], caracterização de soluções de ferro em função de sua importância na vida do ser humano e do meio ambiente [85], caracterização de vidros dopados com terras raras para serem usados em sistemas eletrônicos [86–89], entre outros.

Em meados de 2006, uma outra linha de estudos tem utilizado a LT para avaliar taxas de reação fotoquímica [90, 91] ou também o efeito Soret [92]. Ambos os efeitos geram comportamentos similares nos transientes de LT e estão relacionados à difusão de massa dentro de alguns tipos de amostras líquidas. Esse efeito de difusão de massa foi observado nos transientes de LT de amostras de óleos comestíveis [93, 94], biodiesel, blendas diesel/biodiesel [72, 74]. Entretanto, o modelo teórico matemático foi aprimorado para melhor descrever os efeitos de interação da luz com os materiais [76]. Como os resultados têm sido satisfatórios, há a possibilidade de se aproveitar as vantagens da espectroscopia de LT como ferramenta alternativa para se avaliar blendas de biodiesel.

A espectroscopia de lente térmica (LT) é uma técnica experimental fototérmica. Isso significa dizer que se trata de um método experimental para medir absorção óptica e características térmicas de uma amostra, baseado na mudança do estado térmico, induzida por luz. Uma luz controlada é incidida na amostra, parte desta radiação é absorvida e transformada em calor, criando o efeito de lente térmica. A leitura desse efeito revela características físico-químicas da amostra e é a base do funcionamento da espectroscopia fototérmica. Basicamente o processo de espectroscopia de LT consiste nas seguintes etapas: incidir um laser em uma amostra semitransparente; parte da luz incidida é absorvida pela amostra, aumen-

tando a energia interna e ocasionando efeitos físico-químicos; os efeitos gerados na amostra são sentidos por um laser de prova e revelados no fotossensor.

Modelo teórico para o efeito de lente térmica com efeito fotoquímico para configuração descasada

A Figura 2.11 mostra um esquema da configuração de lente térmica de feixe descasado. Nesta configuração, dois lasers de feixe Gaussiano TEM_{00} , excitação e prova, de raios diferentes, atravessam a amostra ao longo do eixo de propagação z . A amostra, de espessura L , está posicionada no ponto z_1 e o plano do detector do feixe de prova está localizado em $z_1 + z_2$. O raio do feixe de excitação na amostra é dado por ω_{0e} ; o raio do feixe de prova na amostra, por ω_{1p} ; e a cintura⁴ do feixe de prova, por $2\omega_{1p}$. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação.

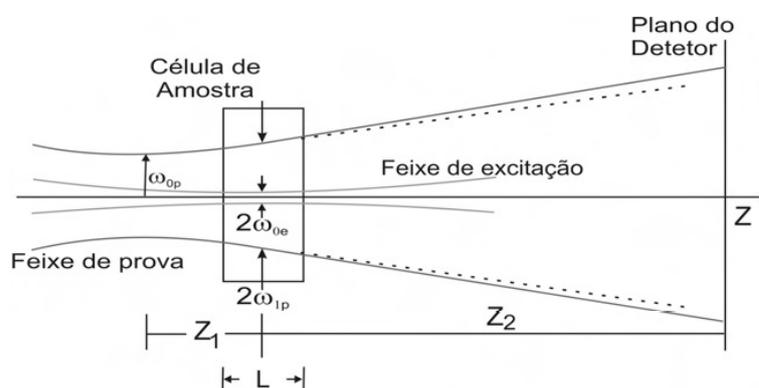


Figura 2.11: Arranjo para técnica de lente térmica na configuração descasada [95].

Considerações a respeito do modelo [95]:

- Amostra com baixo valor do coeficiente de absorção óptica;
- a espessura da amostra não pode ser maior que as distâncias focais (z_c) dos dois feixes, garantindo que os diâmetros dos feixes sejam constantes dentro da amostra;
- a dimensão radial da amostra deve ser grande, comparada aos raios dos feixes laser, para que não haja efeitos de borda;
- o coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura, dn/dT , deve ser constante ao longo da amostra e durante a excitação;
- a amostra deve ser homogênea e obedecer à Lei de Beer-Lambert⁵;
- a potência do laser de prova deve ser suficientemente pequena para não induzir lente térmica residual;

⁴Região de menor raio do feixe.

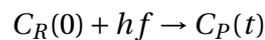
⁵Lei de Beer-Lambert $I = I_0 \exp(-\beta z)$

- o fluxo de calor gerado na amostra para o meio circundante é desconsiderado;
- a reação fotoquímica é de pseudo-primeira ordem.

Quando o feixe de excitação passa pela amostra, parte da energia é absorvida e um gradiente de temperatura é formado, resultando em um gradiente de índice de refração, e essa região da amostra passa a se comportar como uma lente. Esse efeito de lente é sentido pelo feixe de prova e é medido por meio da variação de intensidade do centro do feixe em função do tempo em um fotodetector localizado distante da amostra [96, 97].

Entretanto, além do efeito térmico, a interação luz-matéria pode gerar uma reação química na amostra, denominada de efeito fotoquímico. No volume iluminado pelo laser, esse efeito transforma as espécies reagentes em novas espécies, com absorções ópticas levemente diferentes das iniciais. Quando o laser é desligado, ocorre a reposição molecular da região não irradiada para o pequeno volume irradiado, por meio do movimento browniano. Assim, além do gradiente térmico, também é gerado um gradiente de massa que depende da variação de concentração de espécies absorvedoras com dependência espacial e temporal, em razão do efeito fotoquímico.

Assumindo-se que a reação fotoquímica seja de primeira ordem, o processo pode ser representado por



em que a soma da concentração dos reagentes, $C_R(t)$, com a concentração dos produtos, $C_P(t)$, seja constante no tempo e igual à concentração de reagentes no estado inicial, $C_R(0)$, ou seja, $C_R(0) = C_R(t) + C_P(t)$. Dessa forma, a concentração de reagentes dependente do tempo e é governada pela equação de difusão de massa

$$\frac{\partial}{\partial t} C_R(r, t) - D_m \nabla_r^2 C_R(r, t) = -\theta_R e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} C_R(r, t) [1 - H(t - \zeta)] \quad (2.76)$$

$\theta_R = 2P_e \sigma / \pi \omega_{0e}^2 h f$, P_e é a potência do laser de excitação, σ é a seção de choque de reação fotoquímica, h é a constante de Planck, f é a frequência óptica, D_m é o coeficiente de difusão de massa e ω_{0e} é o raio do feixe de excitação na cintura. $H(x)$ é a função de *Heaviside*, que é usada para representar o intervalo de tempo em que o laser de excitação incide (laser *on*) e não incide (laser *off*) na amostra. A função *Heaviside* é igual a 0 para $t < \zeta$, ou seja, para o período em que o laser incide na amostra (laser *on*), e é igual a 1 para $t > \zeta$, ou seja, para o período em que o laser é bloqueado (laser *off*). O termo de difusão na equação 2.76 considera a reposição molecular pelo movimento browniano.

O coeficiente de absorção óptica, que dependente do espaço e do tempo, também afeta a distribuição de temperatura na amostra e conseqüentemente o sinal de LT. Considerando-se que a amostra é isotrópica, o processo de distribuição de temperatura é descrito pela equação de difusão de calor

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, t) - D_{th} \nabla_r^2 T(r, t) = -\theta_{th} [(1 - \epsilon) C_R(r, t) + \epsilon] e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} [1 - H(t - \zeta)], \quad (2.77)$$

em que

$$\theta_{th} = \frac{2P_e \varphi \beta}{\pi \omega_{0e}^2 \rho c_p}, \quad (2.78)$$

em que $D_{th} = k/(\rho c_p)$ é a difusividade térmica, k é a condutividade térmica, ρ é a massa específica, c_p é o calor específico, φ é o rendimento térmico, β é o coeficiente de absorção óptica dos reagentes e $\epsilon = \epsilon_P/\epsilon_R$ é a razão da absorvidade molar dos produtos, ϵ_P , pela dos reagentes, ϵ_R .

A variação da temperatura e da concentração, tanto no espaço e quanto no tempo, provocam uma distribuição do índice de refração espacial e temporal. Desta forma, a alteração gerada em $n(r, t)$ pode ser aproximada por

$$n(r, t) = n_0 + \frac{\partial n}{\partial T} T(r, t) + \frac{\partial n}{\partial C} C(r, t) \quad (2.79)$$

em que n_0 é o índice de refração na temperatura inicial, dn/dT e dn/dC são os coeficientes da variação do índice de refração com a temperatura e com a concentração, respectivamente, para o comprimento de onda do feixe de prova, λ_p .

A variação no índice de refração, faz com a amostra passe a funcionar como um elemento óptico. Esse efeito, chamado de lente térmica, induz uma variação no caminho óptico percorrido pelo feixe de prova, gerando uma leve distorção na frente deste feixe. A distorção é descrita por um deslocamento de fase no feixe de prova, dado pelo produto da diferença entre os caminhos ópticos, percorridos nas posições $r = 0$ e $r = r$, e o número de onda do laser [98,99]

$$\Phi(r, t) = \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} \right) \int_0^L [n(r, z, t) - n(0, z, t)] dz.$$

Uma vez que a temperatura não depende explicitamente da coordenada azimutal (z),

$$\Phi(r, t) = \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} \right) L [n(r, z, t) - n(0, z, t)]. \quad (2.80)$$

Após sofrer variação na fase, o feixe de prova é expandido até um campo distante, no fotodetector. A intensidade do feixe de prova que chega ao fotodetector é dada por

$$I(t) = |E(r, t)|^2, \quad (2.81)$$

sendo $E(r, t)$ o módulo do campo elétrico do feixe Gaussiano logo após atravessar a amostra, definido por

$$E_P(r, z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1P}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1P}^2}\right) \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_P} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_1} + \phi(r, t)\right)\right], \quad (2.82)$$

em que P_p é a potência do feixe, ω_{1P} é o raio do feixe de prova na posição da amostra, λ_P é o comprimento de onda do feixe de prova, R_1 é o raio de curvatura do feixe na posição da amostra (z_1) e $\phi(r, t)$ é a variação na fase adquirida pelo feixe de prova ao atravessar a amostra. Propagando-se o feixe ao longo do eixo z para uma região distante da amostra ($z_1 + z_2$), o módulo do campo elétrico do centro feixe de prova pode ser calculado pela teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff [96]. O campo é dado por

$$E_P(r, z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_P z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_P} z_2\right) \int_0^\infty E_P(r, z_1, t) \exp\left(-i \frac{\pi r^2}{\lambda_P z_2}\right) 2\pi r dr \quad (2.83)$$

sendo z_1 a distância da cintura do feixe de prova até a amostra e z_2 a distância da amostra até o fotodetector. Fazendo-se a mudança de variável $g = r^2/\omega_{1P}^2$ na equação 2.83,

$$E_P(r, z_1 + z_2, t) = B \int_0^\infty \exp\left\{-g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_P} \left(\frac{\omega_{1P}^2}{R_{1P}} + \frac{\omega_{1P}^2}{z_2} \right) g + \phi(r, t) \right]\right\} dg, \quad (2.84)$$

com

$$\omega_{1P}^2 = \omega_{0P}^2 \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right], \quad (2.85)$$

$$R_{1P} = \frac{z_1^2 + z_c^2}{z_2}, \quad (2.86)$$

$$z_c = \frac{\pi \omega_{0P}^2}{\lambda_P}, \quad (2.87)$$

$$B = \sqrt{2P_p \pi} \frac{i \omega_{1P}}{\lambda_P z_2} \exp\left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda_P} z_2 + \frac{\pi}{\lambda_P} z_1 \right)\right], \quad (2.88)$$

Assim, a expressão para o campo elétrico no fotodetector pode ser escrita da seguinte forma

$$E_P(r, z_1 + z_2, t) = B \int_0^\infty \{ \exp[-(1 + iV)g] \exp[-i\phi(r, t)] \} dg. \quad (2.89)$$

Substituindo-se o valor de 2.89 valor na equação 2.81, obtém-se o valor da intensidade do feixe de prova em função do tempo em um campo distante

$$I(t) = \left| \int_0^\infty \exp[-(1 + iV)g - i\phi(r, t)] dg \right|^2, \quad (2.90)$$

sendo V um parâmetro dado pela configuração experimental, previamente determinado

[76, 93] como

$$V = \frac{z_1}{z_c} + \frac{z_c}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right], \quad (2.91)$$

As equações apresentadas no desenvolvimento teórico não possuem solução analítica. Portanto, os ajustes dos transientes de LT foram realizados por meio de rotinas numéricas desenvolvidas no *software Wolfram Mathematica*, utilizando as linhas de comando *NDSolve* com *Method of Lines* e *Spatial Discretization*. Como o ajuste é realizado numericamente, foram necessárias técnicas experimentais complementares para fornecer parâmetros à rotina de ajuste, diminuindo ao máximo a quantidade de parâmetros flutuantes.

Fator de aprimoramento de lente térmica

A técnica experimental de LT possui sensibilidade apurada em análise de amostras com baixa absorção óptica, chegando a ordem de 10^{-7} cm^{-1} , tornando-a bastante atrativa neste sentido. Quando se vai analisar amostras com baixa absorção óptica, é necessário que o sinal gerado pela técnica experimental supere os ruídos advindos do sistema de medida. Sem que haja essa sensibilidade apurada, fica inviável que algumas medidas sejam feitas. Uma das vantagens das medidas de LT é que são englobadas pelo fator de aprimoramento, quando comparadas com outros métodos de transmitância convencional. Esse fator é dado pela razão entre o sinal obtido da técnica fototérmica e o sinal produzido pela espectroscopia de absorção [100, 101]

$$A_f = \frac{S_{cw,opt}}{S_{abs}}. \quad (2.92)$$

O sinal obtido de uma medida de espectrofotometria convencional é de $S_{abs} = \beta L$ para uma amostra com baixa absorção, em que β é o coeficiente de absorção e L é o caminho óptico percorrido pelo laser. Já o sinal de lente térmica, com dois feixes laser contínuos, é dado por

$$S_{cw,opt}(t) = \pm \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{\beta L P_e \varphi}{\lambda_p k} \left[t g^{-1} \left(1 + \frac{2\omega_e^2}{\omega_e^2 + 2\omega_{0p}^2} \frac{t}{t_c} \right) - \frac{\pi}{4} \right], \quad (2.93)$$

em que t_c é o tempo característico

$$t_c = \frac{\omega_e^2 \rho c_p}{4k}, \quad (2.94)$$

sendo P_e a potência do laser de excitação, φ o rendimento térmico, k a condutividade térmica, ω_e o raio do feixe de excitação na posição da amostra e o ω_{0p} a cintura do feixe de prova. O sinal de LT é máximo quando o termo $t g^{-1}$ é máximo, ou seja, igual a $\pi/2$. Isto ocorre quando o a cintura dos feixes de excitação e de prova são mínimos e o tempo de excitação é bem maior do que t_c [102]. Desta forma, o fator de aprimoramento para espec-

troscopia de lente térmica de feixe duplo é dado por

$$A_f = \left| \left(\frac{dn}{dT} \right) \right| \frac{\pi P_e \varphi}{4 \lambda_p k}. \quad (2.95)$$

Nota-se, da equação 2.95, que o sinal de lente térmica é aprimorado em função da escolha da amostra usada na experimento, estando relacionada aos valores de dn/dT e do k . Ainda é possível aumentar o fator de aprimoramento aumentando a potência do laser de excitação, P_e , que é controlável [102].

Capítulo 3

Materiais e métodos

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos usados na caracterização dos biocombustíveis.

3.1 Estabilidade oxidativa: *Rancimat*

A estabilidade oxidativa do biodiesel foi avaliada pela técnica do *Rancimat*, que está representada na Figura 3.1, utilizando o equipamento *893 Professional Biodiesel Rancimat*.

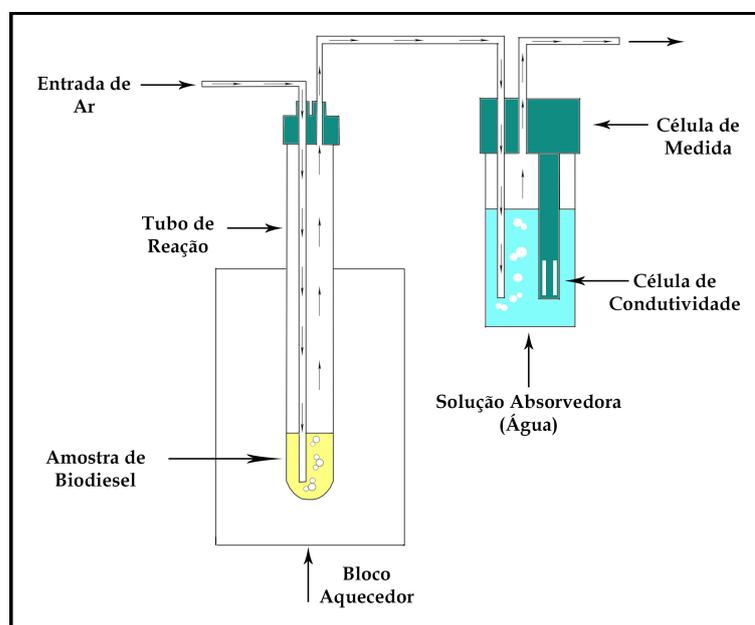


Figura 3.1: Esquema de funcionamento do *Rancimat* [103]. O oxigênio passa pela amostra enquanto é aquecida, causando a oxidação e gerando compostos voláteis. Estes compostos fluem até o frasco com água destilada, alterando a condutividade da solução. A condutividade é monitorada por sensores.

O bloco de aquecimento mantém a temperatura da amostra em $(110 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Simultaneamente, um fluxo de oxigênio de 10 L/h é gerado no local, pelo equipamneto. O oxigênio

e a alta temperatura aceleram a oxidação do biodiesel, produzindo ácidos voláteis. Estas substâncias se deslocam por um tubo até uma célula com água deionizada, fazendo com que aumente a condutividade elétrica nessa solução. A variação na condutividade da água é monitorada por um sensor controlado pelo *software StabNet*. Dessa forma, o equipamento fornece a curva da condutividade em função do tempo. A partir desta curva, o período de indução é determinado por meio do cálculo da derivada de segunda ordem. O período de indução, ou índice de estabilidade oxidativa (OSI), é o intervalo entre o início da análise e o instante em que o aumento de condutividade da solução atinge a maior taxa. Quanto maior o valor do tempo de indução, maior é a estabilidade da amostra. Todo o processo segue as normas padrão EN 14112, 15751 e EN 16568 para avaliação de biodiesel [104].

3.2 Preparação de amostras: Termo-oxidação do biodiesel

Para se estudar o processo de termo-oxidação do biodiesel, foram preparadas amostras em diferentes estágios oxidativos, utilizando-se como matriz um biodiesel comercial, composto por 50% de óleo de soja e 50% de gordura animal. A degradação das amostras foi feita utilizando-se o equipamento comercial *892 Professional Rancimat - Metrohm*. No caso do biodiesel matriz, o tempo de indução foi de aproximadamente 12 h, como está mostrado na seção 4.1.1. Assim, tendo este valor como parâmetro, foram termo-oxidadas amostras nos tempos de 1 h, 2 h, 3 h, 5 h, 7 h, 9 h, 12 h, 15 h e 18 h, além da amostra matriz 0 h, resultando em um total de dez amostras em diferentes estágios do processo de oxidação.

O procedimento de preparação de cada amostra ocorreu como descrito na seção anterior 3.1. O biodiesel foi colocado dentro de um tubo de vidro fechado, em temperatura constante de 110 °C, onde era atravessado por um fluxo de ar purificado contínuo de 10 L/h. O aquecimento do material, somado ao fluxo de ar, faz com que se acelere a oxidação da amostra, como detalhado na seção 2.1.1. O equipamento *Rancimat* possui capacidade para oito frascos de vidros simultâneos e em cada frasco foram colocados $(7,5 \pm 0,1)$ g de biodiesel por vez, de modo a padronizar o método em todas as amostras. Foram preparadas amostras termo-oxidadas em dez tempos diferentes e um total de 60 g de cada uma, para suprir a necessidade de todas as técnicas experimentais e ainda haver quantidade extra.

Uma observação relevante é que as amostras foram armazenadas em pequenos frascos âmbar, em uma sala com temperatura constante de aproximadamente 25 °C, de modo a se evitar a oxigenação, a incidência de luz e altas temperaturas, ou seja, prevenir os fatores que favorecem a reação de oxidação. Mesmo assim as medidas experimentais foram realizadas ao longo de duas semanas após o preparo das amostras, evitando-se o longo período de armazenamento e algum fator que pudesse influenciar no resultado.

3.3 Preparação de amostras: Blendas diesel/biodiesel

Foram preparadas dois conjuntos de amostras de blendas; um conjunto de amostras padrão e outro de amostras vendidas em postos comuns de gasolina. As blendas padrão foram preparadas com biodiesel B100, branco e combustível diesel, ambos obtidos da empresa CONOSTAN Oil Analysis Standards - SCP SCIENCE. O objetivo ao se utilizar amostras padrão foi verificar se existe alguma diferença entre propriedades básicas entre amostras padrão ou comerciais. Por ventura, algum antioxidante ou corante poderia interferir diretamente na interpretação dos resultados. Assim, foram preparadas blendas diesel/biodiesel nas concentrações B0, B25, B50, B75 e B100. A Figura 3.2 mostra as blendas utilizadas.

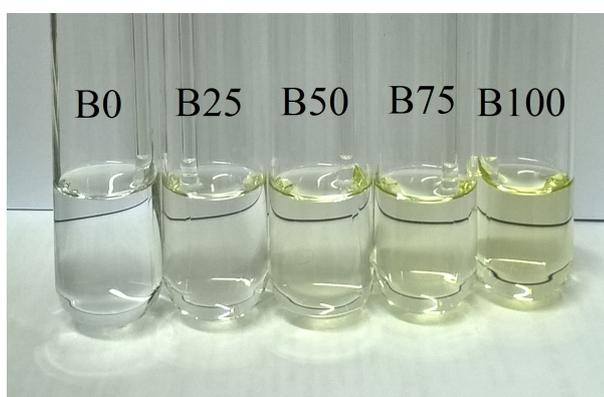


Figura 3.2: Amostras de blendas diesel/biodiesel padrão B0, B25, B50, B75 e B100.

Além das amostras padrão, foram preparadas blendas com diesel e biodiesel comum. O diesel S10 foi obtido em um posto de combustíveis da Petrobras e o biodiesel foi obtido na empresa BSBIOS Marialva Indústria e Comércio de Biodiesel, em que o biodiesel é produzido a partir de uma mistura de óleos composta por 50% de óleo de soja e 50% de gordura animal. Considerando a baixa concentração de biodiesel utilizada no Brasil, as blendas diesel/biodiesel comerciais preparadas foram de B0, B5, B10 e B20.

Todas as amostras foram armazenadas em frascos âmbar de 10 ml, enchendo os frascos para evitar contato com oxigênio, colocadas em uma sala com temperatura constante de aproximadamente 25 °C e protegidas de umidade. O conjunto de medidas realizado com cada grupo de blendas levou em torno de 45 dias, com o objetivo de reduzir ao máximo o tempo de armazenamento, evitando o processo de degradação das amostras.

3.4 Densidade

As medidas de densidade foram realizadas utilizando-se um densímetro *Aton-paar DMA 5000*, que utiliza o método do tubo de oscilação em formato de U. O método é composto por um tubo de vidro oco no formato de U, onde a amostra é colocada. Conforme o tubo vibra, o período de oscilação está relacionado com a densidade da amostra e, dessa

forma, o aparelho obtém as densidades dos líquidos ou até mesmo gases. Essa tecnologia garante precisão de $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ e reprodutibilidade de $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ na densidade. Dois termômetros integrados, PT 100, provêm uma alta precisão no controle de temperatura, chegando a $0,001 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com o fabricante. São necessários aproximadamente 2 ml para cada medida. A aquisição dos dados é controlada por um computador [105].

As medidas de densidade das amostras de biodiesel foram realizadas em um intervalo de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $90 \text{ }^\circ\text{C}$, variando a temperatura com um passo de $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$. No caso das medidas de densidade das blendas diesel/biodiesel padrão, as medidas foram realizadas em um intervalo de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $90 \text{ }^\circ\text{C}$, variando a temperatura com um passo de $2 \text{ }^\circ\text{C}$. A caracterização de combustíveis pela densidade faz parte da norma EN14214/213. Além disto, a densidade é um dos parâmetros usados nos ajustes numéricos de espectroscopia de LT.

3.5 Viscosidade

A viscosidade pode ser expressa tanto na forma dinâmica (μ) quanto na forma cinemática (ν). A dinâmica corresponde à propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, sendo em geral dependente da temperatura. Essa resistência é gerada pelo atrito interno nos fluidos que aparece quando uma força de cisalhamento tenta deslocá-los. Já a viscosidade cinemática é a razão da viscosidade dinâmica pela densidade (ρ) do fluido, como mostra a equação 3.1

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}, \quad (3.1)$$

em que, no SI, a unidade de medida da viscosidade dinâmica é $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ($\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$) e a viscosidade cinemática é dada por $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes a ser avaliada no biodiesel. A alta viscosidade ocasiona heterogeneidade durante a combustão, pela diminuição da eficiência de atomização das gotículas de combustível, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Isso ocorre especialmente para óleos com elevado grau de insaturação [106, 107]. Dessa forma, os fatores ligados ao aumento da viscosidade no biodiesel, como, por exemplo, os sabões residuais, os glicerídeos não reagidos e os produtos resultantes de degradação oxidativa, são monitorados indiretamente por meio da determinação da viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3104) estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de $3,5 - 5,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto a norma ASTM D6751 (método analítico D 445) permite um intervalo de $1,9 - 6,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [108].

As medidas da viscosidade cinemática das amostras de biodiesel termo-oxidadas e das blendas diesel/biodiesel foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, nas dependências do Laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais do Campus Medianeira. Para realizar as medidas, utilizando-se o reômetro

Brookfield DV-III Ultra, acoplado à um controlador de temperatura *Brookfield TC-602P*, enquanto os dados foram registrados através do *software Rheocalc V3.3 Build 49-1*. O equipamento garante precisão de 99% na viscosidade e imprecisão de $\pm 0,1$ °C na temperatura. As medidas de viscosidade foram feitas em função da temperatura, no intervalo de 15 a 90 °C, com um passo de 5 °C. O intervalo da medida ficou determinado pelo ponto de névoa¹ das amostras e o limite do equipamento.

3.6 Poder calorífico

O poder calorífico, ou poder de combustão, é a quantidade de energia por unidade de massa (ou de volume, no caso dos gases), liberada na oxidação (combustão) de determinado combustível. Isso faz dessa propriedade um parâmetro importante na avaliação da qualidade do biodiesel. A unidade de medida no SI é *J/g*.

Os poderes caloríficos das amostras de biodiesel oxidado e das blends padrão foram obtidos utilizando-se um calorímetro da marca *IKA Works*, modelo C-2000 Basic. As medidas foram realizadas com aproximadamente 0,5 g de amostra, a qual foi analisada em modo dinâmico, a 40 °C e 15 bar de pressão de oxigênio, com precisão de 0,1 °C. As medidas dos poderes caloríficos das amostras foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, nas dependências do Laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais do Campus Medianeira.

3.7 Cromatografia gasosa - detector por ionização de chama (GC-FID)

Dentre as técnicas de análise experimental usadas para se caracterizar o biodiesel, a cromatografia gasosa com detector por ionização ocupa lugar de destaque. A partir desta análise é possível separar, identificar, e quantificar as espécies químicas presentes nas amostras. Essa técnica analítica é amplamente utilizada na indústria petroquímica [110], farmacêutica [111] e em mercados de gás natural [112]. Assim, o interesse em realizar a cromatografia gasosa é sustentar as informações obtidas nas outras técnicas, mostrando o que está ocorrendo com os componentes químicos em função do grau oxidativo, e correlacionar as propriedades do material.

As medidas de cromatografia, para se analisar os principais moléculas do biodiesel (éster metílico de ácidos graxos), foram realizadas por meio de um cromatógrafo a gás (Perkin Elmer Clarus 680), equipado com um detector por ionização em chama e uma coluna capilar de sílica fundida (100 mm, d.i. 0,25 mm e 0,25 μm de polissiloxano, *Select Fame CP-*

¹O ponto de névoa se caracteriza como a temperatura inicial de cristalização do óleo. O líquido começa a ficar visualmente turvo, indicando o início da cristalização de substâncias [109].

7420, Agilent Technologies). Os parâmetros de operação foram os seguintes: temperatura do detector, 275 °C; temperatura do injetor, 240 °C. Inicialmente, a temperatura da coluna foi mantida a 80 °C por 1 min. Logo após, a temperatura foi elevada para 160 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e, então, para 198 °C com a taxa de 1 °C/min. Após esse período, a temperatura foi elevada novamente para 250 °C com uma taxa de 5 °C/min por 5 min. O processo total de medida levou 58 min. O fluxo de gás hélio foi de 1,1 mL/min. A razão de divisão da amostra foi de 1 : 100. Para identificação dos componentes detectados, o tempo de retenção dos ácidos graxos foi comparado aos padrões de éster metílico (Sigma, St. Louis, MO) e óleos comerciais de composição conhecida, como a chia e o óleo de soja. O tempo de retenção e a porcentagem dos picos foram registrados automaticamente por um *software* (TotalChrom, Perkin Elmer).

3.8 Calorimetria de relaxação térmica

As medidas de calor específico (c_p) das blendas foram realizadas utilizando um calorímetro de relaxação térmica. Este método consiste em analisar a variação de temperatura na amostra, em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor no substrato, onde a amostra é fixada. Um esquema da montagem experimental utilizada está mostrado na Figura 3.3.

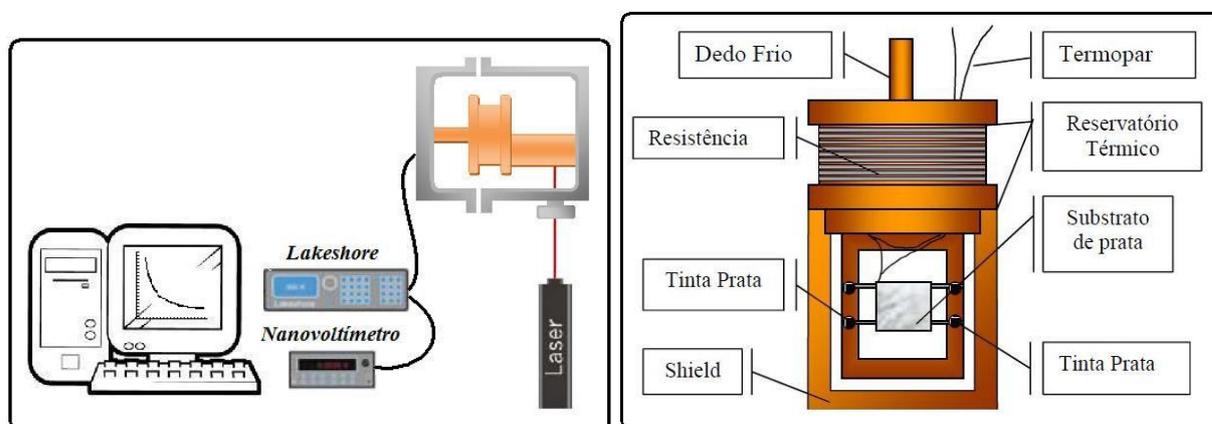


Figura 3.3: Esquema da montagem experimental, utilizada nas medidas de c_p . O lado esquerdo apresenta esquema de montagem experimental para calorimetria por relaxação térmica. O lado direito apresenta a parte interna do calorímetro [113].

O substrato de prata, onde é fixada a amostra, está conectado por fios de cobre ao calorímetro², também de feito de cobre. A variação de temperatura na amostra é medida utilizando-se um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. A variação de temperatura na amostra/substrato é gerada por um laser de

²Recipiente que facilita o contato térmico entre os corpos e dificulta as trocas de energia térmica com o meio externo.

diodo (Coherent, modelo 31-1050, 635 nm, potência de até 10 mW), localizado na parte externa do calorímetro. A temperatura interna do calorímetro, 25 °C, foi mantida constante por um controlador de temperatura (Lakeshore, modelo 340) por meio de uma resistência enrolada no reservatório térmico, em que a leitura da temperatura do sistema foi feita por um sensor PT-100. Todo o processo é controlado pelo microcomputador por meio de uma interface do tipo GPIB e por uma rotina desenvolvida no *software* Labview.

O funcionamento do sistema consiste em incidir laser na amostra, que tem massa conhecida, gerando uma diferença de temperatura entre o reservatório térmico e a amostra. Em função da diferença de temperatura, ocorre o fluxo de calor através dos fios de cobre até o instante em que a amostra e o reservatório entrem em equilíbrio térmico. Logo em seguida, o laser é interrompido por um obturador (*shutter* Thorlabs, Modelo SH05) e a energia, acumulada pelo substrato, começa a ser dissipada (período de relaxação térmica), fazendo com que novamente apareça uma diferença de temperatura entre a amostra e reservatório, ocorra o fluxo de calor e ambos entrem em equilíbrio térmico. Esse ciclo se repete algumas vezes a fim de obter uma média dos transientes. No caso deste estudo, foram cinco ciclos por medida. A diferença de temperatura entre reservatório e amostra é medido em função do tempo pelo termopar e registrado pelo sistema de aquisição. A partir do ajuste dos gráficos da diferença de potencial em função do tempo, obtêm-se os valores de c_p . O ajuste é dado pela equação 3.2.

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T, \quad (3.2)$$

em que P é a potência do laser absorvida pelo sistema, C é a capacidade térmica do sistema, K é a condutância efetiva total do sistema e, ΔT é a diferença de temperatura entre substrato e reservatório térmico. Os valores do c_p das amostras são dados pela média de sete medidas. Uma descrição mais detalhada acerca do ajuste das curvas pode ser encontrada em [114].

É importante ressaltar que o sistema foi previamente calibrado, utilizando-se uma amostra padrão de alumínio e amostras padrão de sílica vítrea (Quartzo QS), a fim de se garantir a confiabilidade da medida. Além disso, pela quantidade de amostra usada ser muito pequena, o valor da massa é medido com uma balança de alta precisão (0,00001 g). Para as medidas em óleo, foi necessário o uso de uma "panela" de alumínio para fixar os combustíveis no calorímetro. Os valores da massa e capacidade térmica da panela também foram registrados.

3.9 Interferometria óptica: dn/dT

O transporte de calor e luz é universalmente estudado por sua importância em quase todos os campos da ciência e engenharia, como, por exemplo, na fabricação de lasers [115, 116], computadores ópticos [117, 118] e ampla variedade de outras tecnologias baseadas

em espectroscopia óptica [119]. O coeficiente térmico da variação do índice de refração (dn/dT) é uma propriedade termo-óptica, relacionada à interação de luz com a matéria em função da temperatura, podendo ser utilizada na caracterização de materiais transparentes. Além disso, o dn/dT funciona como informação complementar no estudo de espectroscopia de lente térmica, que será realizado adiante.

O dn/dT foi medido, utilizando-se o princípio de interferência em placa paralela, em que um laser cw passa por uma amostra transparente e paralela, como mostra o esquema da Figura 3.4.

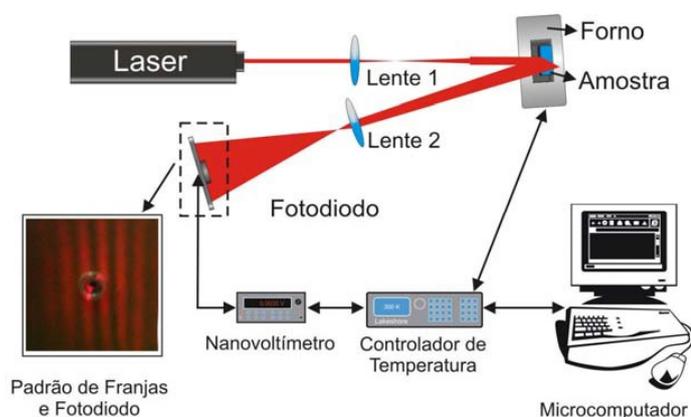


Figura 3.4: Esquema da montagem experimental, utilizada nas medidas de dn/dT [114].

No procedimento de medida foi utilizado um laser He-Ne cw (632,8 nm) como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente, de foco de 10 cm, colocada a 15 cm do laser, incidindo na amostra que está dentro de um forno. A amostra é colocada em uma cubeta de faces paralelas de quartzo, da marca Hellma, de 2 mm de espessura e posicionada dentro do forno. O feixe incide no centro da cubeta, quase que perpendicular a superfície, de modo que a reflexão da primeira superfície da cubeta produza franjas de interferência com a reflexão da segunda superfície. O padrão de franjas passa por uma segunda lente convergente, de foco de 3 cm, incidindo em um sensor fotovoltaico. A segunda lente serve para expandir o feixe, aumentando o espaçamento entre as franjas, de modo que o sensor consiga distinguir os máximos e mínimos de intensidade das franjas. O paralelismo da cubeta garante que sejam formadas as franjas. A intensidade das franjas é registrada por um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. A temperatura do forno é controlada por um controlador de temperatura (Lakeshore, modelo 340) e todo o sistema é automatizado por uma rotina de medida desenvolvida em LabVIEW.

Com o aparato montado, definem-se o intervalo de temperatura e a velocidade com que o controlador aquece o forno. Neste trabalho, o intervalo de medida foi entre 20 °C e 90 °C utilizando uma rampa de aquecimento de 0,3 °C/min. O intervalo da medida foi decidido em função da estabilidade da amostra; acima deste valor as franjas ficam ruidosas em função

do movimento de convecção dentro da cubeta. A taxa de aquecimento foi estabelecida de tal forma a não gerar ruídos nos dados experimentais.

A Figura 3.5 mostra um interferograma típico para amostra B0.

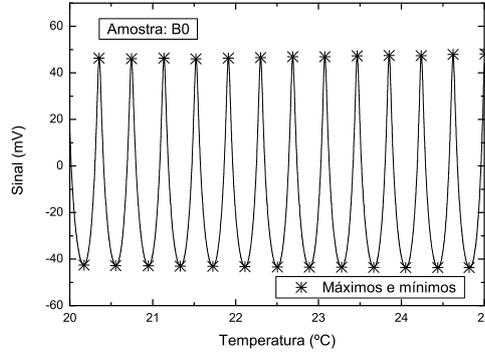


Figura 3.5: Parte do interferograma para amostra B0.

Ao passar pela amostra, o laser sofre uma variação no caminho óptico, definido por

$$\Delta s = 2nL \cos\Theta = m\lambda, \quad (3.3)$$

em que n é o índice de refração da amostra, L é a espessura da amostra, Θ é o ângulo de incidência do laser, $m=0,5; 1; 1,5; 2\dots$ e λ é comprimento de onda do laser. O laser é incidido quase que perpendicularmente à amostra, de modo que $\cos\Theta \approx 1$. Então,

$$s = nL = m \frac{\lambda}{2}, \quad (3.4)$$

com $s = \Delta s/2$. Derivando-se em relação à temperatura e dividindo-se por L , a equação 3.4 fica

$$\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right), \quad (3.5)$$

em que o termo $\frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ é o coeficiente linear de expansão térmica. Como o efeito de dn/dT das amostras líquidas sobressaem sobre o efeito de expansão da cubeta de quartzo, o termo é desprezado. Assim, a equação 3.5 fica

$$\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right),$$

portanto,

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right). \quad (3.6)$$

Dessa forma, conhecendo-se a posição dos máximos e mínimos (m) em função da temperatura, pode-se obter dm/dT para a amostra e, assim, o dn/dT .

3.10 Espectroscopia UV/Vis

A espectroscopia UV/Vis é uma técnica experimental usada para identificar e quantificar substâncias químicas a partir da interação da luz com a matéria. Cada composto orgânico ou inorgânico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de determinado intervalo de comprimento de onda. Assim, ao atravessar a amostra com luz na região UV/Vis (200 - 800 nm), são revelados os elementos presentes no material. Isso faz da técnica uma ferramenta importante e versátil, amplamente utilizada para a análise de materiais em diversas áreas científicas como química [120], física [121], biologia, bioquímica, materiais, engenharia química [122] e aplicações clínicas e industriais como, por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos.

As medidas de absorção, de todas as amostras, foram realizadas em um espectrofotômetro de varredura, com feixe duplo e de alta performance da *PG Instruments Limited (T90+ UV/Vis Spectrophotometer)*. Este equipamento garante precisão de $\pm 0,3$ nm no comprimento de onda, com uma reprodutibilidade de 0,1 nm e possui precisão de $\pm 0,002$ no intervalo entre 0 - 0,5 Abs e de $\pm 0,004$ no intervalo entre 0,5 - 1,0 Abs na medida de fotometria. Os espectros das amostras de biodiesel foram obtidos no intervalo entre 200 nm e 900 nm, com o passo de 0,5 nm e em temperatura ambiente (25 °C). As amostras foram colocadas dentro de uma cubeta de quartzo (Hellma), paralela e com caminho óptico de 2 mm.

3.11 Espectroscopia ATR-FTIR

Os espectros de ATR-FTIR, de todas as amostras, foram realizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, nas dependências do Laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais do Campus Medianeira. As medidas foram feitas em um espectrômetro *PerkinElmer model Spectrum 400*, usando-se um sensor *Universal Attenuated Total Reflectance (UATR-FTIR)*. A faixa de leitura foi entre 650 - 4000 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} , 32 scans e em temperatura de 25 °C.

3.12 Espectroscopia de lente térmica

A espectroscopia de lente térmica nas blendas de diesel/biodiesel padrão foi realizada com o laser de excitação em 950 nm. A escolha deste comprimento de onda foi pelo fato das amostras apresentarem apenas a contribuição da variação da temperatura para o efeito de lente térmica, quando há excitação nesta região do espectro. Assim, os transientes obtidos em 950 nm são interpretados muito bem pelo modelo teórico de Shen [96], de onde se obtêm a difusividade térmica e a absorção óptica.

As amostras comerciais foram excitadas em 476,5 nm. Nesta região do espectro as

amostras de diesel e biodiesel possuem uma diferença significativa de absorção de luz, mostrada pelo espectro UV/Vis. Assim, somada à alta sensibilidade da técnica, a espectroscopia de LT pode avaliar pequenas concentrações nas blendas diesel/biodiesel. O objetivo deste teste foi propor uma forma alternativa de se avaliar blendas diesel/biodiesel em baixa concentração.

3.12.1 Espectroscopia de LT: Excitação em 950 nm

A configuração experimental utilizada foi a espectroscopia de lente térmica de feixes descasados, em que a montagem é composta por dois lasers, um laser de excitação em 950 nm (Ti:safira, modelo 3900S, Spectra-Physics) e um laser de prova em 632,8 nm (He-Ne, Melles Griot, modelo 25-LHR-151-249). Ambos os lasers são do tipo Gaussianos, onda contínua (cw), no modo TEM_{00} . Um obturador mecânico (*mechanical shutter* Thorlabs, modelo SH05) foi usado para limitar a iluminação das amostras pelo laser de excitação. A potência do laser de prova foi controlada por um filtro a fim de não gerar sinal na amostra, de forma que a potência que chegou à amostra foi de 1 mW. As lentes convergentes que focalizaram os lasers de excitação e de prova na amostra têm foco de 40 cm e 20 cm, respectivamente. A amostra foi posicionada na cintura do feixe de excitação, dentro de uma cubeta de quartzo, 4.1 mm, colocada dentro de um forno resistivo de alumínio. A temperatura do forno foi mantida em 25° C por um controlador de temperatura (LakeShore, modelo 340). Após passar pela amostra, o laser de prova foi propagado por 510 cm até ser detectado por um sistema pinhole/fotodiodo (Thorlabs, modelo DET100A/M). Este sensor é protegido com um filtro interferométrico em 632,8 nm para prevenir ruídos nos transientes gerados por iluminação externa. O sinal do laser foi captado por um osciloscópio digital (Tektronix, modelo TDS 1001B). Parte do feixe do laser de excitação foi captado por outro fotodiodo (Thorlabs, modelo PDA10A) que disparava o início da detecção do transiente. Todo o sistema é controlado por um computador, por meio de uma rotina de automação, desenvolvida para *software* LabVIEW.

No computador são definidos o tempo de exposição da amostra ao laser de excitação, o número de disparos que serão realizados e o intervalo entre um disparo e outro. Após o disparo acionado no computador, o obturador é aberto e o laser de excitação atinge a amostra. A configuração experimental é montada de forma que os lasers de excitação e de prova passem pela amostra perpendicularmente a sua superfície e colineares entre si, como está representado na Figura 3.6.

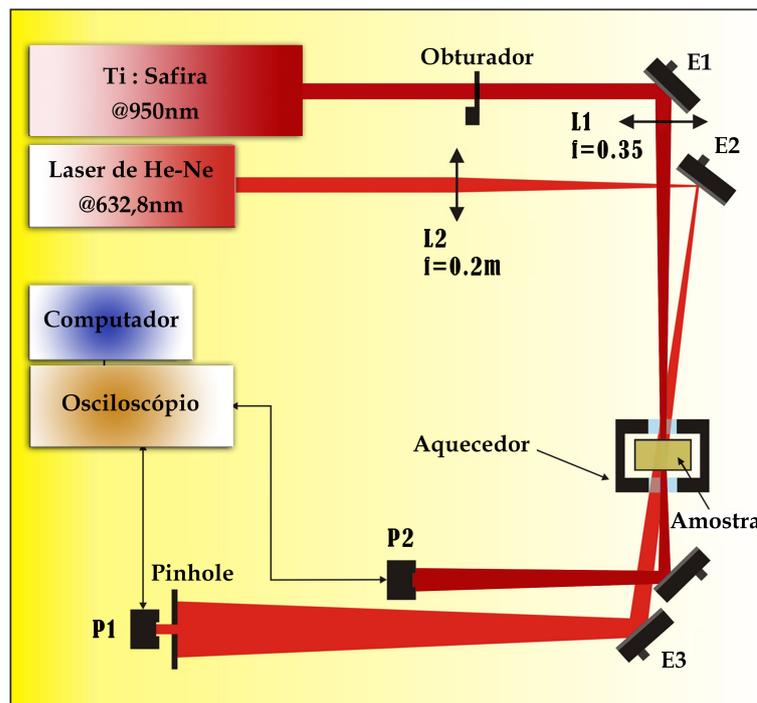


Figura 3.6: Arranjo experimental de espectroscopia de lente térmica, com dois feixes lasers no modo descasado, excitando a amostra em 950 nm.

Ao interagir com a amostra, parte da energia do feixe do laser de excitação é absorvida e transformada em calor, gerando um gradiente de temperatura que segue a mesma distribuição espacial do perfil de intensidade do feixe laser. Este gradiente térmico modifica o índice de refração da amostra, o que faz com que a amostra se comporte como uma lente. Esse efeito é sentido pelo feixe de prova, por meio de uma variação na fase da frente de onda do feixe quando passa pela amostra. A variação na fase muda a intensidade do feixe de prova, que é monitorada pelo fotodiodo. O osciloscópio capta a variação de intensidade em função do tempo e envia esses transientes para o computador. O ajuste teórico dos transientes permite que sejam obtidas informações sobre as amostras como absorção e difusividade térmica.

Para cada uma das amostras foram usados quatro valores de potências diferentes no laser de excitação e, para cada potência, cinco transientes foram obtidos. O tempo de cada disparo foi de 1,5 s. A escolha das potências foi de acordo com a amplitude de sinal gerado. Para cada amostra foram determinadas quatro potências que gerassem entre 10% e 25% de sinal, variando 5% de um para outro. As potências usadas em todas as medidas ficaram entre 1 mW e 4 mW. O funcionamento do laser com essas potências pode ter oscilações na intensidade, então, a potência do laser foi elevada para uma região onde era garantida uma intensidade estabilizada, e a intensidade que chegava à amostra foi controlada por um polarizador. Os valores das potências foram medidos com um medidor Thorlabs (PM100D).

Antes de realizar qualquer medida em uma montagem de LT, é preciso saber o perfil da montagem, ou seja, determinar os parâmetros experimentais que serão fundamentais

nos ajustes e interpretações dos transientes. O perfil da montagem em 950 nm está descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros da configuração experimental de LT em 950 nm.

Parâmetros	Unidades	LT - 950 nm	LT - 476,5 nm
ω_{0e}	μm	188 ± 1	68 ± 1
z_{0e}	cm	$15,50 \pm 0,05$	$32,20 \pm 0,05$
z_{ce}	cm	$12,0 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
λ_p	nm	632,8	632,8
ω_{0p}	μm	79 ± 1	66 ± 1
z_{0p}	cm	$16,30 \pm 0,05$	$23,20 \pm 0,05$
z_{cp}	cm	$3,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
ω_{1p}	μm	675 ± 1	482 ± 1
z_1	cm	$26,40 \pm 0,05$	$15,30 \pm 0,05$
z_2	cm	510 ± 1	392 ± 1
m		13 ± 1	51 ± 1
V		$8,5 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$

O cálculo de m e V são dados pelas seguintes equações

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (3.7)$$

e

$$V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} + \frac{Z_{cp}}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_{cp}} \right)^2 \right]. \quad (3.8)$$

Os valores de m e V estão diretamente ligados a sensibilidade da montagem. Quanto maior o valor de m , maior é a sensibilidade da montagem.

A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação (região de menor secção transversal do feixe). Para se determinar a posição da cintura, é realizado o perfil feixe, ou seja, determina-se como o raio do feixe varia em função da propagação do feixe em Z . Os valores dos raios dos feixes foram medidos com um analisador de feixe (Thorlabs modelo 109 VIS) [95, 123, 124].

3.12.2 Espectroscopia de LT - 476,5 nm

Os equipamentos usados na montagem experimental de LT de feixe duplo e desca-sado para configuração em 476,5 nm são os mesmos descritos na configuração anterior. As únicas diferenças estão na cubeta que foi utilizada (quartzo, Hellma, 2 mm) e no laser de excitação. As amostras foram excitadas com um laser argônio no 476,5 nm (modelo INNOVA

90C, Coherent). O esquema da montagem de espectroscopia de lente térmica em 476,5 nm está representado na Figura 3.7.

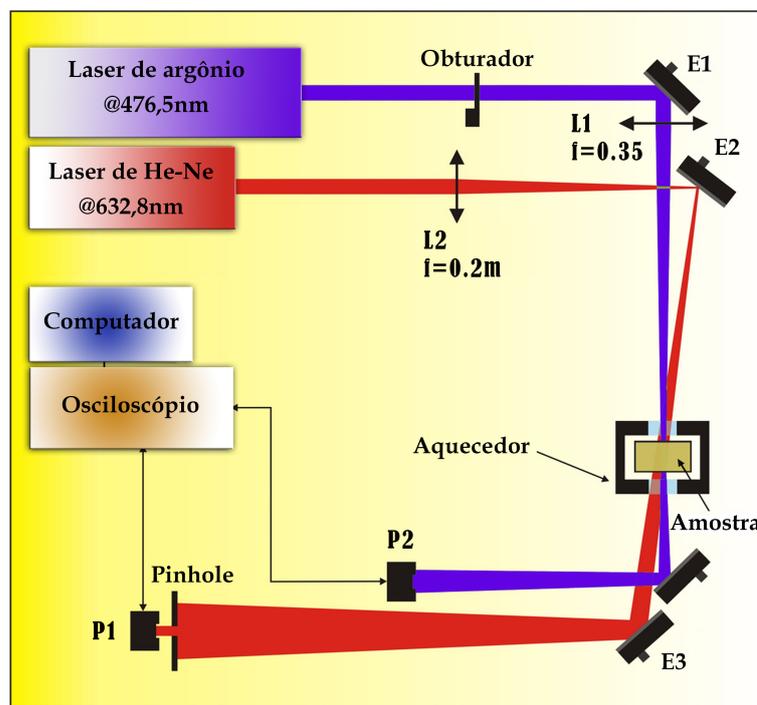


Figura 3.7: Arranjo experimental de espectroscopia de lente térmica, com dois feixes lasers no modo descasado, excitando a amostra em 476,5 nm.

A diferença relevante entre uma montagem e outra é no que ocorre durante a interação do laser de excitação com as blendas de diesel/biodiesel. Nessa região do espectro, uma parte da energia da luz absorvida é transformada em gradiente térmico e a outra parte reage quimicamente com os compostos da amostra, gerando um gradiente de concentração, como mostra a literatura [72, 74].

Para cada uma das amostras foram usadas cinco potências diferentes no laser de excitação e para cada potência, três disparos. Como a reação fotoquímica promove movimento de partículas na amostra, esperou-se um intervalo de 5 min entre um disparo e outro, para a amostra homogeneizar e estabilizar o sinal do laser de prova. A escolha das potências foi de acordo com a amplitude de sinal gerado, assim, para cada amostra, foram determinadas cinco potências que gerassem de 10% a 30% de sinal, variando 5% de um para outro. As potências usadas em todas as medidas ficaram entre 0,1 mW e 4 mW. O funcionamento do laser com essas potências pode provocar oscilações no sinal, então, a potência do laser foi elevada para uma região onde era garantida uma intensidade estabilizada e a intensidade que chegava à amostra era controlada por um polarizador. Os valores das potências foram medidos com um medidor Thorlabs (PM100D). O tempo dos transientes foi de 8 s, em que nos 4 s iniciais a amostra era exposta ao laser de excitação, nos 4 s finais o laser era bloqueado e registrado o comportamento do sinal durante a relaxação da amostra. Registrar os transientes dessa forma, laser *on* e *off*, é fundamental para a análise do comportamento de

difusão de espécies. O perfil da montagem em 476,5 nm está descrito na Tabela 3.1.

A preparação das amostras e as medidas de estabilidade oxidativa, densidade, calor específico, dn/dT , espectroscopia UV/VIS e espectroscopia de lente térmica foram realizadas nos laboratórios dos grupos GEF e CIILM da Universidade Estadual de Maringá. As medidas de viscosidade, poder calorífico, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho foram realizadas nos laboratórios de pesquisa da UTFPR Câmpus Medianeira.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 PARTE I - Estabilidade termo-oxidativa do biodiesel

4.1.1 Tempo de indução do biodiesel

O tempo de indução ou estabilidade oxidativa (OSI) foi determinado via técnica experimental do *Rancimat*, seguindo as normas EN 14112, 15751 e EN 16568 [125]. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.1.

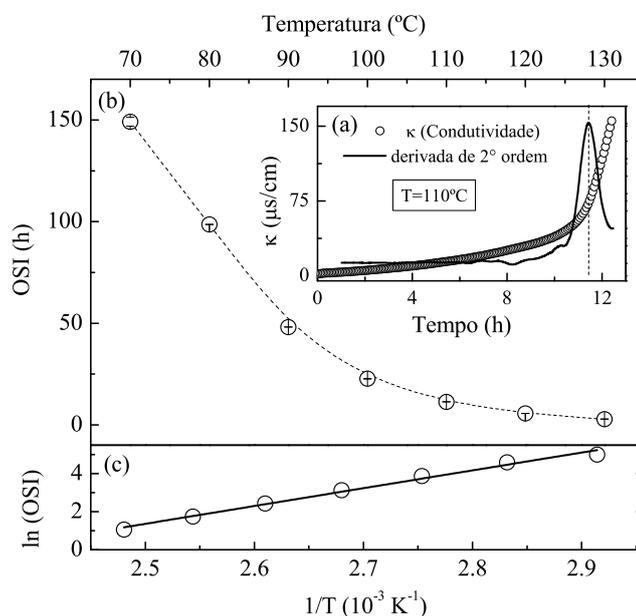


Figura 4.1: (a) OSI da amostra a 110 $^\circ\text{C}$, seguindo as normas EN 14112. (b) OSI para amostra matriz em função da temperatura. (c) apresenta o mesmo resultado do gráfico (b) em escala logarítmica. O eixo das abscissas representa o tempo, e o das ordenadas a condutividade.

A Figura 4.1 (a) mostra o OSI da amostra. Esta medida é realizada a 110 $^\circ\text{C}$ e o equipamento fornece a variação da condutividade elétrica da solução aquosa. A Figura 4.1 (a) des-

taca o instante em que a taxa da condutividade, oriunda de produtos gerados no processo de oxidação, atinge o ponto máximo. No caso desse biodiesel, o tempo foi de aproximadamente 12 h.

Na figura 4.1 (b) estão mostrados os OSI do biodiesel em função da temperatura. Na Figura 4.1 (c), os mesmos dados de (b) são apresentados em escala logarítmica, seguindo o modelo $\ln(OSI) = B_0 + B_1 T^{-1}$, no qual T é temperatura absoluta em Kelvin e B_0 e B_1 são constantes. Devido à cinética de reação da oxidação do éster metílico de ácido graxo (FAME), pelo método do *Rancimat*, ser de primeira ordem nos estágios iniciais, a análise de regressão apresentou uma correlação linear ($R^2 = 0,99$) com inclinação positiva [126]. A partir da relação entre o OSI e a temperatura, é possível estimar o OSI para outras temperaturas. Entretanto, prever o tempo de armazenamento em que material resistiria ao processo de oxidação é mais complicado, por haverem outras variáveis relacionadas às condições de estocagem que influenciam diretamente em reações químicas [126].

Além de fornecer uma correlação para estimar o OSI como uma função de T , é possível quantificar parâmetros cinéticos da reação de oxidação, utilizando a equação de Arrhenius. O parâmetro B_1 está relacionado com a energia de ativação durante o processo de oxidação do biodiesel, E_a (kJ/mol), por $E_a = R_g B_1$, em que R_g é a constante dos gases. O fato da E_a ser dada pelo coeficiente angular significa que quanto mais elevada a energia de ativação, mais forte será a dependência entre o tempo de OSI e a temperatura, isto é, mais inclinada será a reta no gráfico. O valor encontrado para energia de ativação foi $E_a = 77,8 \text{ kJ/mol}$ e está de acordo com a literatura [126, 127].

A influência da temperatura nas reações está relacionada com a energia de ativação. Reações com valores elevados de E_a são mais dependentes da temperatura e reações com valores baixos de E_a são relativamente independentes da temperatura. As reações com valores variando entre 40 e 400 kJ/mol são consideradas de baixa e alta energia de ativação, respectivamente. Portanto, o biodiesel empregado apresentou pouca estabilidade química, sendo sensíveis à variação de temperatura e oxidando em temperaturas ambientes [128, 129].

4.1.2 Densidade/Viscosidade/Poder Calorífico

As medidas de densidade, viscosidade cinética e poder calorífico foram realizadas em todo o conjunto de amostras. Estes são parâmetros inerentes às estruturas moleculares, usados como controle de qualidade para comercialização do biodiesel [108]. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 4.2.

Na Figura 4.2 (a) estão os valores da massa específica de todas as amostras a 20° C; (b) a viscosidade cinemática a 40° C; (c) o poder calorífico. Para essas propriedades, as amostras com tempo de degradação entre 0 e 9h não apresentaram valores diferentes. No caso das amostras com 12 h, 15 h e 18 h houve aumentos significativos nos valores da densidade e viscosidade e diminuição no valor do poder calorífico. A explicação para tal comportamento

é que, com a oxidação do biodiesel, ocorre perda de moléculas de hidrogênio ou adição de moléculas de oxigênio no combustível, contribuindo para a perda no poder de combustão ou na quantidade de energia liberada por unidade de massa [130].

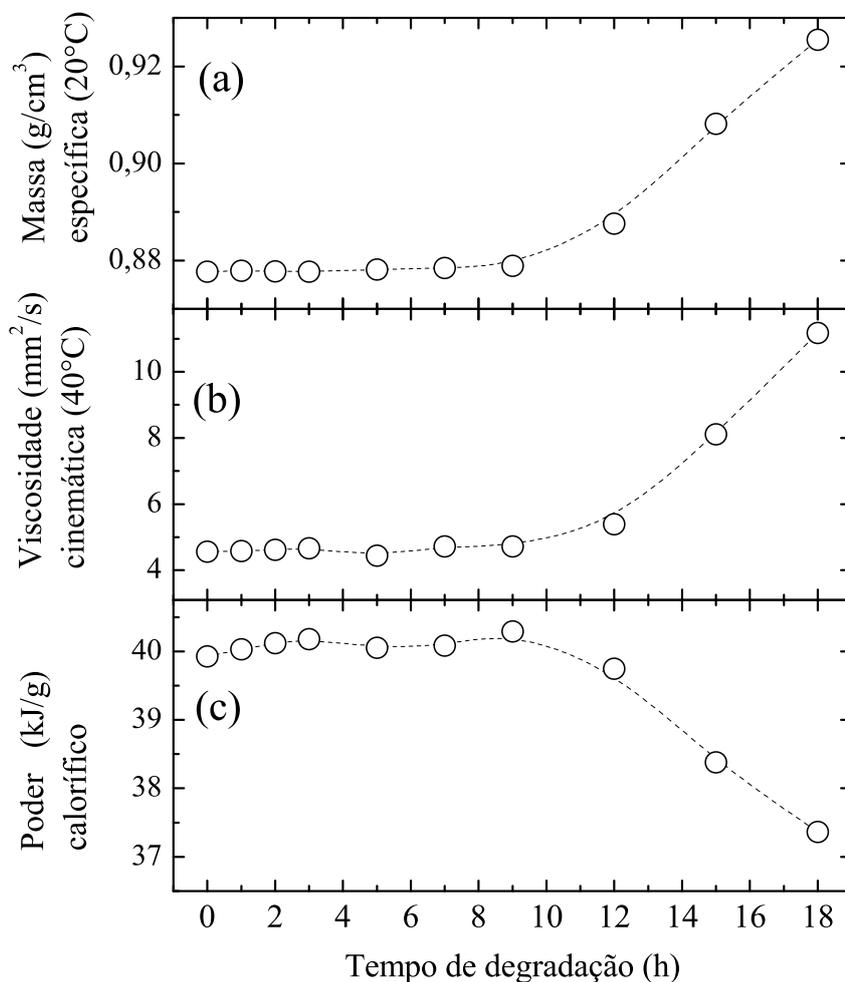


Figura 4.2: (a) Massa específica (20 °C), (b) viscosidade cinemática (40 °C) e (c) poder calorífico em função do tempo de termo-oxidação.

A oxidação do biodiesel levou ao aumento da viscosidade, em razão de reações de condensação envolvendo duplas ligações. Esse processo resulta na formação de sedimentos, gomas, polímeros, compostos insolúveis e saturados de cadeia longa. O aumento da concentração de moléculas saturadas é confirmado pelos resultados apresentados na seção 4.1.3. Outros estudos também apontam que a oxidação do biodiesel resulta na formação de ácidos graxos livres e produtos de maior massa molecular, além da isomerização das duplas ligações, geralmente de *cis* para *trans*. Esses fatores contribuem para o aumento na viscosidade [130, 131].

A densidade está relacionada à massa molecular, desta forma, o aumento da massa molecular faz com que a densidade também aumente. Durante o processo de oxidação

ocorre a perda de moléculas de hidrogênio, por parte das cadeias de ácidos graxos, e a adição de oxigênio, resultando na formação de produtos com maior densidade, incluindo sedimentos insolúveis [130].

4.1.3 Composição da amostra - GC-FID

A cromatografia a gás foi utilizada para a quantificação das proporções dos ésteres de ácidos graxos que compõem as amostras de biodiesel termo-oxidado, bem como a amostra de biodiesel matriz. Isso possibilitaria revelar o que ocorre com os compostos da amostra durante o processo de oxidação. A amostra matriz é composta por 17,4% de ácido palmítico (C16), 11,7% de ácido esteárico (C18), 30% de ácido oleico (C18:1n9c), 31,3% de ácido linoleico, 3,5% de α -linolênico, além de uma quantidade residual de outros ésteres que não variaram entre as amostras. A técnica experimental ainda determinou quais foram as mudanças nesses compostos em função do tempo de degradação. A análise completa está descrita na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Principais ésteres presentes nas amostras de biodiesel termo-oxidadas.

Análito		Área normalizada(%) : CG-FID									
		0h	1h	2h	3h	5h	7h	9h	12h	15h	18h
Palmítico	(C16)	17,4	17,5	17,6	17,5	17,5	17,6	17,5	18,8	23,0	27,7
Esteárico	(C18)	11,7	11,7	11,7	11,8	11,8	11,8	11,9	12,8	15,7	18,8
Oleico	(C18:1n9c)	30,6	30,6	30,6	30,6	30,6	30,7	30,8	32,4	35,7	36,4
Linoleico	(C18:2n6c)	31,3	31,3	31,2	31,2	31,2	31,0	30,9	27,7	17,5	8,2
α -Linolênico	(C18:3n3)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4	3,4	3,4	2,6	0,9	0,2

A análise dos dados obtidos do CG-FID mostrou que, para as amostras oxidadas até 9 h, os compostos, descritos na Tabela 4.1, não sofreram nenhuma variação significativa. As alterações ocorreram nas amostras que oxidaram por um período maior que o do ponto de indução, no caso, as amostras degradadas por 12 h, 15 h e 18 h. Os ácidos palmítico, esteárico e oleico mantiveram-se mais estáveis do que os demais ácidos, aumentando a proporção, enquanto que o linoleico e α -linolênico reduziram gradativamente nas amostras mais oxidadas, em função da degradação. Os comportamentos descritos estão representados na Figura 4.3.

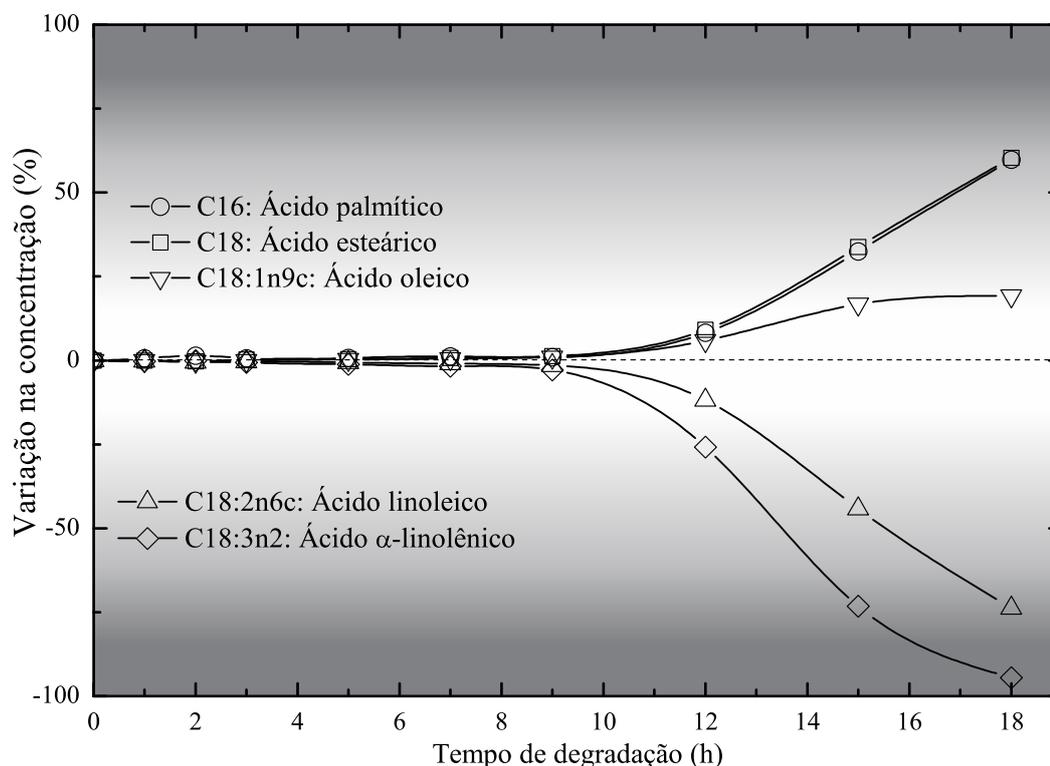


Figura 4.3: Principais alterações ocorridas nos ácidos graxos, durante o processo de termo-oxidação do biodiesel. Resultados obtidos via cromatografia gasosa com detector por ionização em chamas (CG-FID).

4.1.4 Espectro de absorção UV/Vis

Os espectros de absorção das amostras estão apresentados na Figura 4.4. Os espectros mostram a influência do tempo de oxidação do biodiesel nas bandas de absorção. As principais bandas de absorção do material estão na região entre 400-500 nm, pelos betacarotenos presentes no biodiesel. Os betacarotenos caracterizam-se por exibir cores que vão do amarelo ao vermelho [132, 133] e por absorverem em toda a região ultravioleta, mas, particularmente, mais forte na região visível entre 400 e 500 nm, com uma banda centrada em 470 nm [134, 135]. Esta molécula tem uma cadeia de hidrocarbonetos conjugados poliinsaturado, que a torna suscetível à degradação. Uma vez iniciada a degradação dos carotenoides, podem se formar vários produtos secundários de reação, incluindo epóxidos, endoperóxidos, apocarotenais e apocarotenonas [136].

Analisando as duas bandas centradas em 450 nm e 480 nm na Figura 4.4, nota-se uma redução de absorção em função do tempo de oxidação. Quanto mais termo-oxidada a amostra, menor a absorção nestas bandas, indicando um branqueamento por parte do biodiesel, pela perda dos carotenoides.

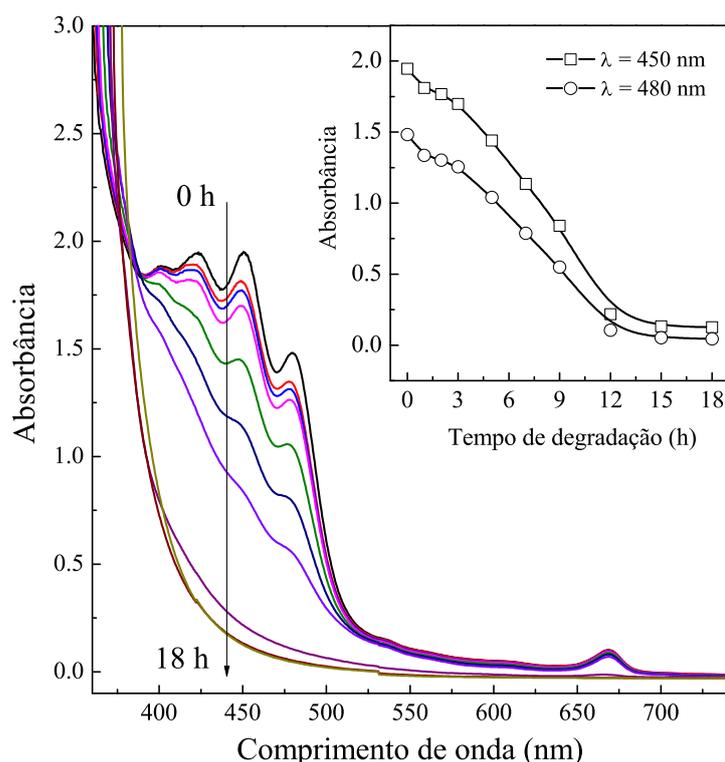


Figura 4.4: Espectro UV/Vis das amostras de biodiesel. A seta indica a direção crescente do tempo de degradação das amostras (0, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15 e 18 h). O gráfico inserido mostra a queda de absorção, nos comprimentos de onda 450 nm e 480 nm, em função do tempo de oxidação.

Embora a redução de absorção óptica em função do período de degradação tenha sido evidenciada por meio dessa técnica, o uso da espectroscopia UV/Vis para discriminar amostras de biodiesel em diferentes estágios do processo de oxidação esbarra em algumas adversidades, pelas bandas de absorção estarem atreladas ao betacaroteno. O betacaroteno pode ser degradado por diversos fatores, como o ambiente altamente ácido, radiação luminosa, calor, oxigênio singleto, metais de transição e radicais livres [136]. Além disso, as bandas de absorção nessa região do espectro estão relacionadas à matéria-prima pela qual o biodiesel foi preparado. Dependendo da matéria-prima utilizada, esta região de absorção do espectro apresenta bandas com intensidades diferentes [137]. Portanto, a variação de intensidade das bandas de absorção na região entre 400 nm e 500 nm não garante por si só, que o biodiesel esteja sendo oxidado como um todo.

4.1.5 Espectro de absorção IR

A espectroscopia ATR-FTIR foi usada para se investigar os compostos das amostras com o objetivo de discriminação entre as mesmas, considerando-se que a técnica fornece as características dos grupos funcionais presentes nos materiais analisados. Qualitativamente, o espectro de transmitância na região do infravermelho ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) evidenciou os gru-

pos funcionais presentes nas amostras de biodiesel, como mostra a Figura 4.5 (a). Conforme aumenta o período de exposição da amostra ao aquecimento, maior é o grau de oxidação, fazendo com que ocorra mudança na cadeia carbônica do biodiesel e nos aspectos físicos do material. Essa mudança estrutural é revelada pelo equipamento, que reflete no espectro gerado. Dessa forma, quanto maior o grau de oxidação do biodiesel, maior a variação gerada em relação ao espectro da amostra matriz ou controle [10, 138].

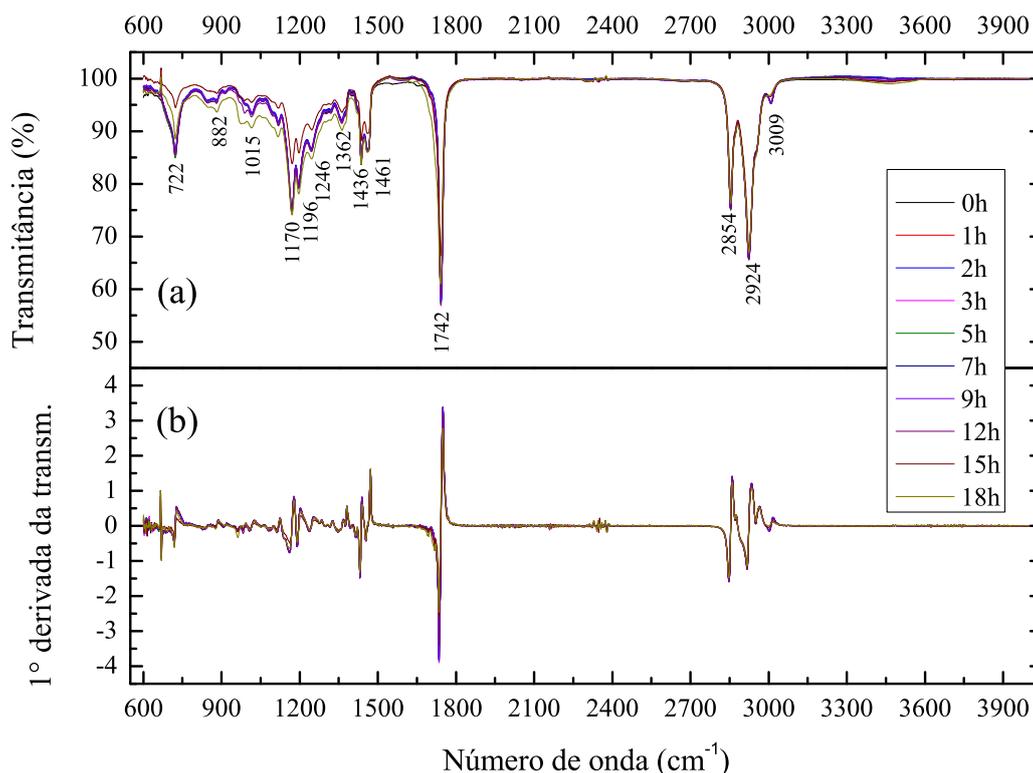


Figura 4.5: (a) espectro de transmitância ATR-FTIR de biodiesel termodegradado em função do tempo, no intervalo entre $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. (b) derivadas de primeira ordem dos espectros de transmitância.

As principais bandas de absorção reveladas pela Figura 4.5 (a) foram 3009, 2924, 2854, 1742, 1461, 1436, 1362, 1246, 1196, 1170, 1015, 882 e 722 cm^{-1} , cujos grupos funcionais são, respectivamente, $C - H$, $C = O$, $C = C$, $C - O$ e $C - C$ [18]. A região entre $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo vibracional estiramento CH que é característico de olefinas. A região entre $1800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, banda bastante acentuada nas amostras, corresponde à ligação $C = O$, presente em ésteres [139]. A região $1447 - 1425 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento assimétrico $-CH_3$ [140]. A banda centrada em 1246 cm^{-1} está relacionado ao $C - CO - O -$. A absorção entre $1200 - 1188 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento $O - CH_3$, é característica marcante do biodiesel. A banda de absorção centrada em 1170 cm^{-1} é pelo estiramento simétrico em $C - O - C$ e estiramento em $C - C$. Essa região do espectro, $1500 - 900 \text{ cm}^{-1}$, é composta pela maior quantidade de bandas e é conhecida como impressão digital. Para fi-

nalizar, a banda de absorção centrada em 722 cm^{-1} é oriundo do modo vibracional balanço em $-CH_2$ [141, 142].

Como os espectros das amostras não apresentaram grandes variações, a avaliação dos dados para se monitorar o grau de oxidação do biodiesel foi feita usando-se a ferramenta matemática PCA, somada a análise de *cluster*.

4.1.6 Análise de componentes principais

Durante o processo de medida de ATR-FTIR ocorreram pequenas variações na intensidade dos espectros de uma medida para outra, geradas pelo próprio equipamento. Essas variações podem ser pela oscilação na intensidade do laser, posicionamento da amostra, temperatura, etc. Assim, para se evitar que fatores extras influenciem na interpretação dos resultados, o primeiro passo para se realizar análise dos componentes principais consiste em um pré-processamento dos dados; foi realizada a derivada de primeira ordem, como mostra a Figura 4.5 (b). Além de ajudar na suavização dos espectros, este procedimento aumenta o grau de visualização das bandas de absorção, individualmente [143, 144].

A seguir, foram geradas os componentes principais em função dos espectros das derivadas e, a partir das *PCs*, foi analisado o comportamento das amostras em função do grau de oxidação. Os componentes foram gerados no *software Wolfram Mathematica 10*, utilizando-se o comando *PrincipalComponents*. Lembrando que neste comando as componentes são geradas partindo-se da matriz covariância. Entretanto é possível partir da matriz correlação, utilizando-se o comando anteriormente citado, seguido pelo método *Correlation*. Por questão de espaço, apenas as cinco primeiras principais componentes estão representadas na Tabela (4.2).

Tabela 4.2: Componentes principais (*PCs*), geradas a partir da derivada dos espectros de ATR-FTIR das amostras de biodiesel termodegradado

Amostras	PC_1	PC_2	PC_3	PC_4	PC_5
0h	1,126	0,201	0,867	0,185	0,362
1h	1,304	0,0485	0,507	-0,140	-0,082
2h	1,227	0,142	0,233	-0,234	-0,152
3h	1,395	-0,074	0,059	0,624	-0,361
5h	1,143	-0,127	-0,136	-0,480	0,152
7h	0,939	0,115	-0,295	-0,038	0,015
9h	0,760	-0,001	-0,805	-0,200	-0,184
12h	-0,440	-0,444	-0,780	0,359	0,387
15h	-3,728	1,741	0,001	0,009	-0,031
18h	-3,725	-1,603	0,349	-0,085	-0,106

Tendo calculado os componentes principais, é necessário saber quais delas serão utilizadas na análise do problema. Neste caso, isso foi feito por meio da análise do gráfico de *scree plot*, que está representado na Figura (4.6).

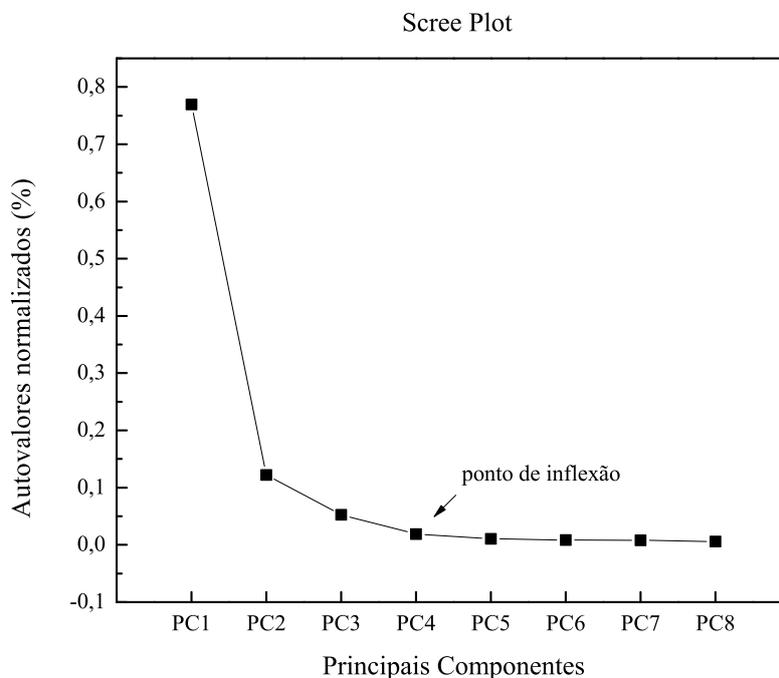


Figura 4.6: Gráfico Scree: representa o quanto da variância é explicada por cada fator, a partir do autovalor de origem. O ponto de inflexão determina o limite de componentes necessárias para representar o sistema.

Como dito anteriormente, a quantidade de componentes a serem descartadas varia um pouco de caso para caso. Neste caso, foi decidido trabalhar com as três primeiras componentes, onde estão representadas os 77% de variância do sistema total pela *PC1*, 12% pela *PC2*, 5% pela *PC3*, resultando em total de 94% de representatividade e, ainda assim, reduzindo consideravelmente o número de variáveis utilizadas. Dessa forma, as três componentes são mostradas na Figura 4.7.

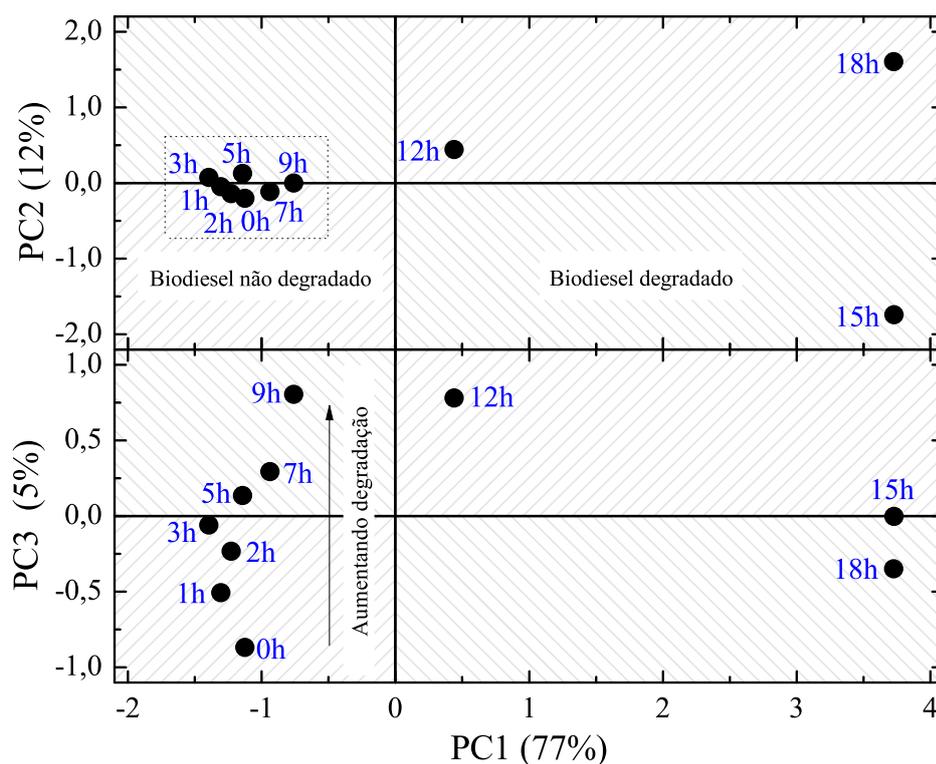


Figura 4.7: Pontuações da PCA obtidas dos espectros de ATR-FTIR. No gráfico estão representados $PC2 \times PC1$ e $PC3 \times PC1$.

Na Figura 4.7 é possível identificar um agrupamento das amostras no primeiro estágio de degradação. Os pontos, referente a estas amostras, se encontram próximos ao eixo da origem de $PC2$ e na região negativa da $PC1$. Com relação às amostras no segundo estágio de degradação é possível visualizar que, a partir do OSI, as amostras tendem a se afastarem do eixo de origem da $PC2$ e se deslocam para a região positiva da $PC1$. Esse comportamento observado não diferenciou dos resultados obtidos pelas técnicas experimentais, já citadas. Entretanto, quando se analisa $PC3 \times PC1$ na Figura 4.7, é possível discriminar as amostras que estão no primeiro estágio de degradação. As pontuações, referentes a estas amostras, apresentam um comportamento crescente, de forma espaçada e linear com relação à $PC3$, facilitando a visualização do nível de oxidação de cada uma das amostras, além da discriminação já destacada pela $PC1$, que separa os dois estágios de degradação em positivo e negativo.

Além das pontuações (*scores*), outra informação obtida da PCA são os fatores de carregamento (*loadings*). Estes indicam o quanto as pontuações explicam uma variável na análise fatorial, ou seja, estão relacionados aos pesos das variáveis em cada componente. Os *loadings* estão representados na Figura 4.8.

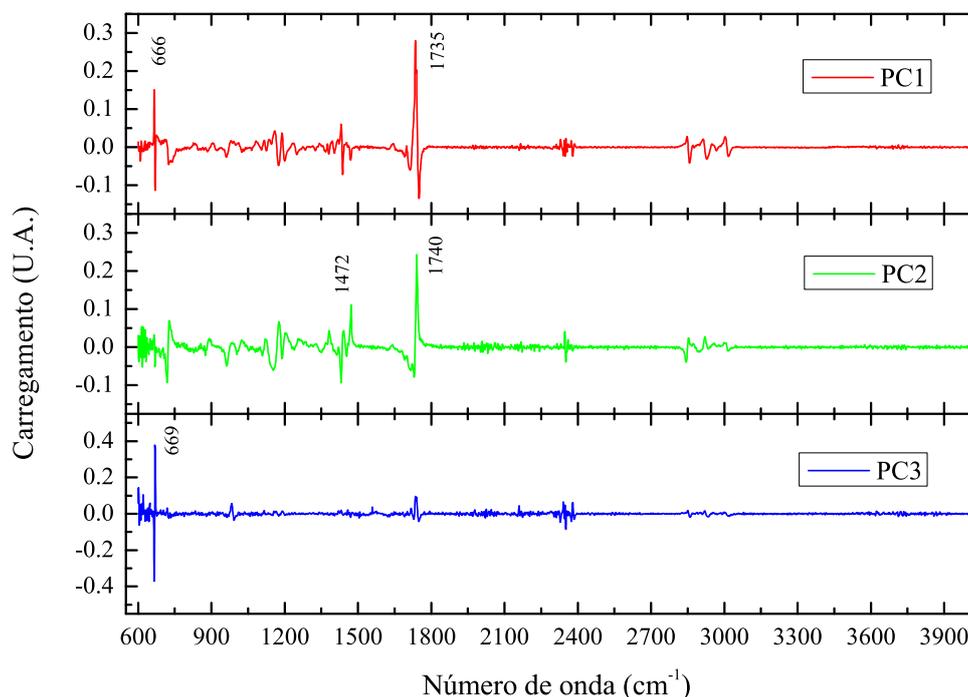


Figura 4.8: Fator de carregamento (*loadings*) das variáveis na *PC1*, *PC2* e *PC3*.

A Figura 4.8 mostra que o *PC1* tem maior influência da banda de absorção em 1742 cm^{-1} e uma contribuição menor da banda centrada em 722 cm^{-1} . O *PC2* tem como principal variável influente a mesma banda centra em 1742 cm^{-1} e ainda uma pequena influência da banda de absorção centrada em 1472 cm^{-1} . O maior fator de carregamento de *PC3* é em função da banda centrada em 722 cm^{-1} . De acordo com o que foi analisado dos espectros ATR-FTIR, as bandas de absorção que mais influenciaram no resultado dos *PCs*, respectivamente, são gerados por $C = O$ (1742 cm^{-1}), pelo estiramento assimétrico $-CH_3$ (1472 cm^{-1}) e pela vibração balanço pelo $-CH_2$ (722 cm^{-1}). Isso confirma que o processo de oxidação está relacionado com mudanças geradas em ligações envolvendo o hidrogênio e nas duplas ligações presentes nos ácidos graxos, corroborando com as informações obtidas pela análise da densidade, viscosidade, poder calorífico e CG-FID.

Assim, comparando-se com a análise dos componentes principais, a ligação $C = O$ mais influente nos *PC1* e *PC2* foi responsável pelo comportamento de separação das amostras entre o primeiro e o segundo estágio do processo oxidativo. Somado a isso, quando é levada em consideração a vibração balanço de $-CH_2$, influente na *PC3*, obtém-se a discriminação entre as amostras no primeiro estágio oxidativo. Observando que as bandas estão levemente deslocadas na Figura 4.8, em função das pontuações terem sido geradas a partir da derivada dos espectros de infravermelho.

Para complementar o resultado foi utilizada a técnica de análise de agrupamentos, ou análise de *clusters*. Esta técnica pretende organizar um conjunto de elementos em grupos

homogêneos, os *clusters*, de tal modo que os indivíduos pertencentes a um grupo são o mais semelhante possível entre si e diferentes dos restantes. A Figura 4.9 mostra o dendograma do sistema.

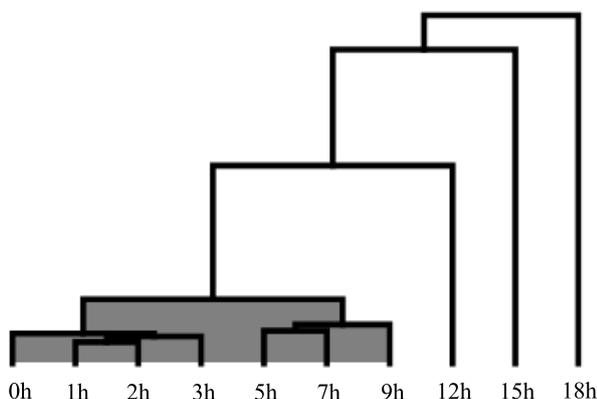


Figura 4.9: Dendograma dos resultados obtidos ATR-FTIR.

Os grupos são particionados em um número n de listas com elementos similares. Por exemplo, a área cinzenta da Figura 4.9 representa o nível para $n=4$. Entretanto, como é possível verificar na figura, existem métodos de subdividir ainda mais os grupos, permitindo maior controle sobre os *clusters*. A escolha do melhor valor para n pode não ser clara. Portanto, é feito um teste de significância para determinar o número de *clusters* apropriados.

O diagrama de árvore ressaltou a similaridade das propriedades físicas das amostras no primeiro estágio oxidativo (0 h a 9 h) e a diferença entre este conjunto e as amostras degradadas além do OSI (12 h a 18 h). Esse resultado está em total acordo com o que foi interpretado pela PCA.

Assim, ficou evidente que a impressão digital das amostras, revelada pelos espectros de ATR-FTIR, somada à técnica de quimiometria PCA e HCA, conseguiu comparar as amostras de biodiesel em diferentes níveis de oxidação. Dessa forma, essas técnicas se credenciam a possíveis ferramentas para monitorar o estágio oxidativo em que o biodiesel se encontra, durante o período de armazenamento em reservatórios. Possibilita até mesmo comparar a eficiência de um reservatório com relação ao outro, por meio da comparação dos combustíveis de cada um. Isso ajudaria a garantir o controle de qualidade dos produtos que estão sendo comercializados. Outro fator relevante do trabalho é que toda análise é feita de forma rápida e com confiabilidade. A espectroscopia ATR-FTIR é uma técnica experimental ágil, não destrutiva e extremamente sensível à caracterização das estruturas das amostras de combustível. Além disso, a análise PCA dos espectros é um método numérico, rápido e preciso.

4.2 PARTE II

4.2.1 Densidade(ρ)/Viscosidade(ν)/Poder calorífico(PC)

A Figura 4.10 mostra os resultados para densidade, viscosidade cinemática e poder calorífico das blends diesel/biodiesel padrão.

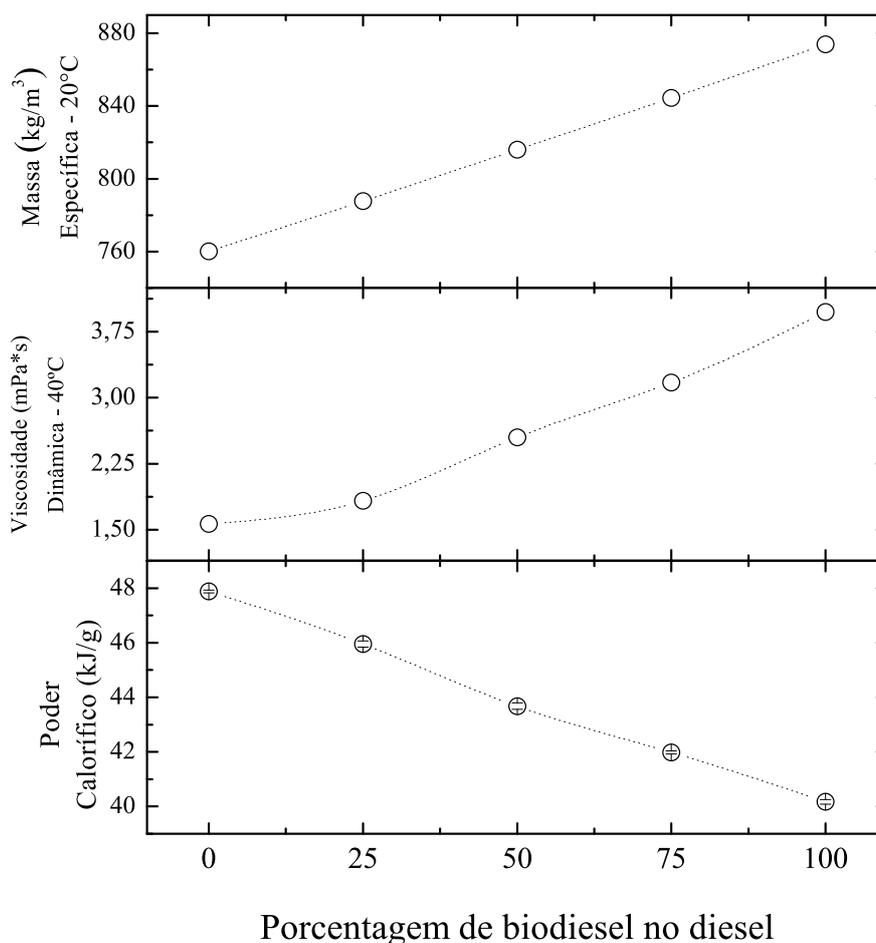


Figura 4.10: Massa específica (20 °C), viscosidade cinemática (40 °C) e poder calorífico em função da porcentagem de biodiesel no diesel.

Sabe-se que os tamanhos moleculares dos triglicerídeos contidos em óleos vegetais resultam em maior viscosidade, maior densidade e menor volatilidade, em comparação ao combustível diesel [145]. Portanto, como apresentado na Figura 4.10, a viscosidade e a densidade aumentaram linearmente conforme aumentou-se a proporção de biodiesel no diesel, enquanto que o poder de combustão diminuiu. Esses parâmetros são usados como padrão de qualidade [108] e os resultados estão de acordo com o esperado para estes materiais, dentro das normas permitidas EN14213 e EN14214 [26].

A viscosidade e a densidade estão relacionadas ao fluxo do combustível através dos sistema do motor e também no processo de atomização. O aumento da viscosidade faz com que aumente o diâmetro médio de Sauter¹, diminua a velocidade de pulverização do combustível, diminua a atomização do combustível, fazendo com que haja maior formação de depósitos de carbono pesado no injetor de combustível e na câmara de combustão [146, 147].

Quanto melhor a atomização melhor combustão completa nos motores diesel, o que tem um grande impacto sobre as emissões e a eficiência. Esta relação entre a atomização e a eficiência refletiu no comportamento visualizado no poder de calorífico, que diminuiu conforme ocorreu um aumento na viscosidade do combustível. A diferença entre o poder calorífico do biodiesel padrão (B100) e do diesel padrão (B0) chegou a aproximadamente 17%, sendo um dos problemas da utilização do biodiesel quando comparado ao diesel. [147, 148].

4.2.2 Calor específico(c_p)

A Figura 4.11 mostra os valores do calor específico das blendas de diesel/biodiesel padrão, medido por meio do método de calorimetria de relaxação térmica. Os dados foram obtidos de uma média de sete medidas para cada amostra. Os valores de c_p estão de acordo com valores apresentados na literatura para esse tipo de amostra [149]. Não houve mudança significativa nos valores do calor específico entre as blendas.

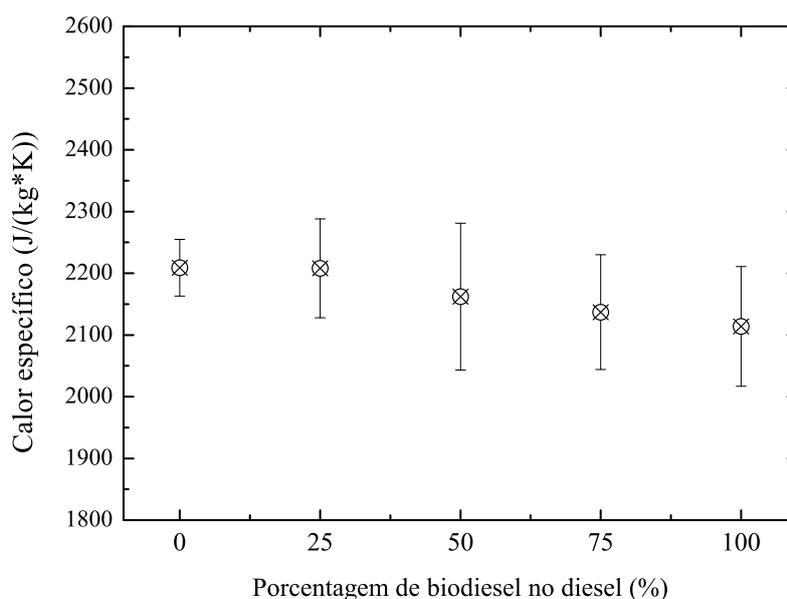


Figura 4.11: Calor específico, em 25 °C, das blendas diesel/biodiesel em função da quantidade de biodiesel. As barras representam o desvio padrão.

¹Proporção entre o volume médio e a superfície média das gotículas de combustível.

4.2.3 Coeficiente térmico da variação do índice de refração (dn/dT)

A Figura 4.12 mostra os valores de dn/dT das blendas de diesel/biodiesel padrão, que foram obtidos por meio da técnica experimental de interferometria óptica.

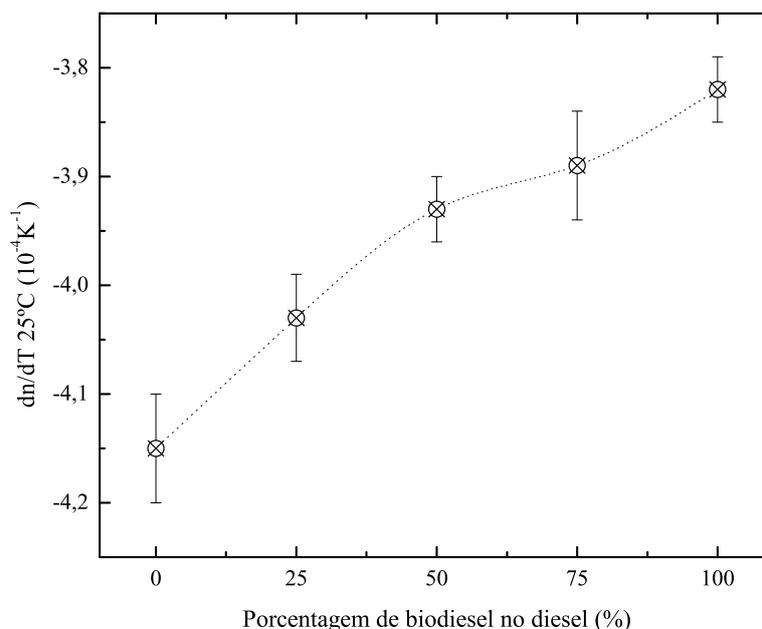


Figura 4.12: Coeficiente térmico da variação do índice de refração das blendas diesel/biodiesel em função da quantidade de biodiesel.

A precisão do experimento chega até a quarta casa decimal em unidades SI, possibilitando uma certa discriminação entre as amostras. Os valores aumentaram quase que linearmente em função do aumento da quantidade de biodiesel.

4.2.4 Espectroscopia UV/Vis

A Figura 4.13 mostra os espectros de absorvância UV/Vis das blendas diesel/biodiesel padrão. As amostras de combustível padrão apresentaram bandas de absorção semelhantes. Na região entre 450-900 nm as amostras não apresentaram nenhuma banda de absorção. Entretanto, na região entre 200-450 nm a absorção é alta, em função dos componentes orgânicos das amostras [150]. É possível identificar uma banda de absorção centrada em 318 nm. Nesta banda, a amostra de biodiesel puro apresenta maior absorção entre as amostras e, à medida que diminui a concentração de biodiesel no diesel, a absorção diminui linearmente, como é mostrado na Figura 4.14.

A região de absorção entre 250 nm e 300 nm foi bastante acentuada nas amostras que continham biodiesel, provavelmente relacionada ao trieno conjugado presente no biodiesel.

Além disso, uma banda de absorção menos intensa, em 318 nm, foi observada nas blends com biodiesel. Essa banda de absorção é característica de tetraenos conjugados [151].

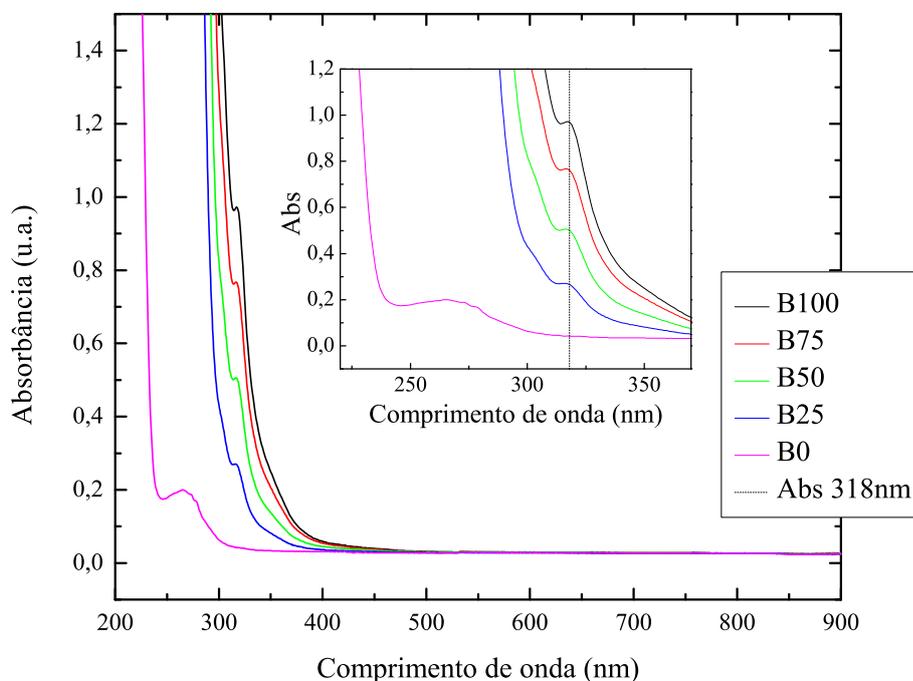


Figura 4.13: Espectro de absorbância das blends diesel/biodiesel em função da quantidade de biodiesel. O gráfico inserido ressalta a banda em 318nm.

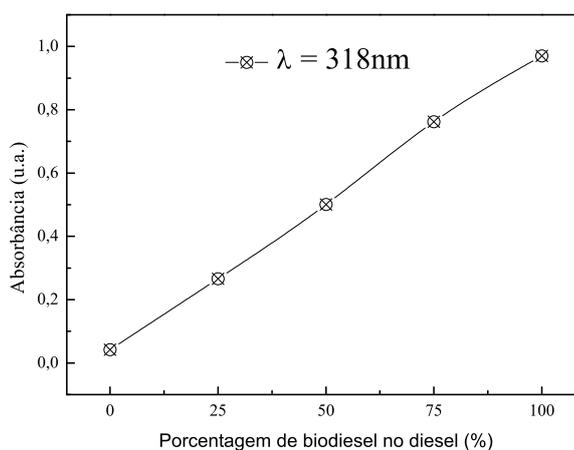


Figura 4.14: Intensidade de absorção das blends diesel/biodiesel no comprimento de onda de 318 nm.

A partir da análise dos resultados apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14, é possível dizer que a técnica de espectroscopia UV/Vis pode ser uma alternativa para quantificar a por-

centagem de biodiesel dentro do combustível com um bom nível de precisão e de maneira rápida [68].

4.2.5 Espectroscopia de infravermelho médio

Os espectros de absorção das blendas diesel/biodiesel padrão na região do infravermelho médio e a derivada de primeira ordem estão apresentados na Figura 4.15.

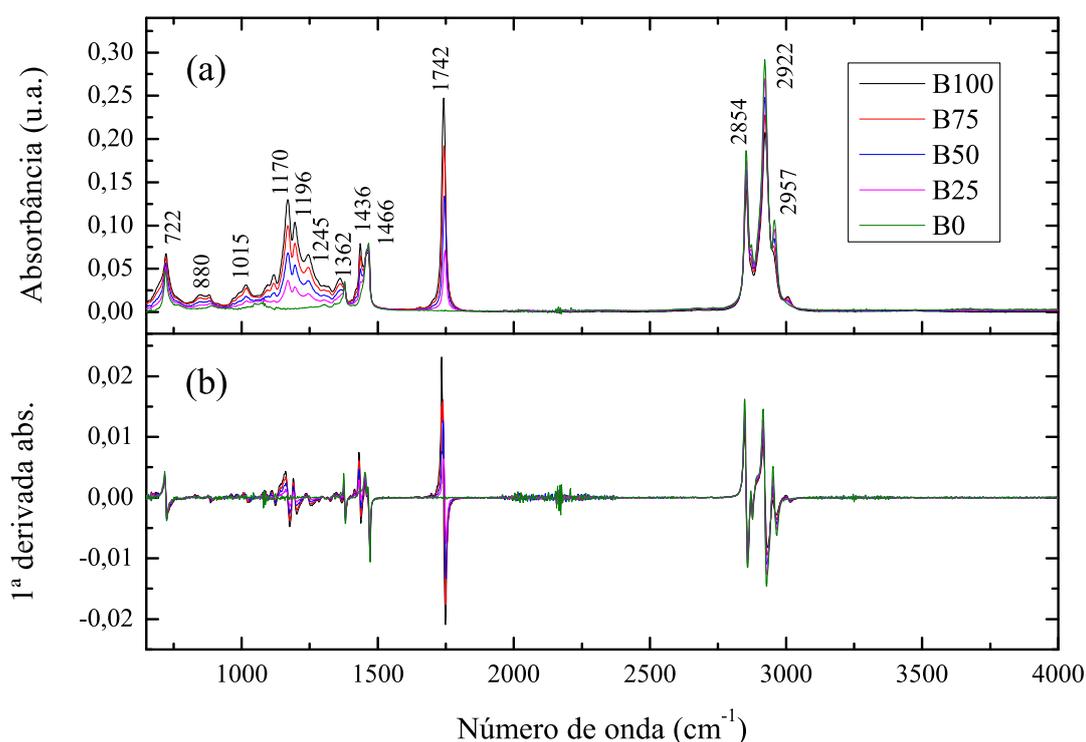


Figura 4.15: Espectro de absorção ATR-FTIR, na região entre $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, das diferentes concentrações de blendas diesel/biodiesel e a distribuição espectral da primeira derivada do espectro.

A varredura dos espectros foi na região $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, evidenciando algumas bandas de absorção diferentes entre diesel e biodiesel. As blendas apresentaram as bandas de absorção nas mesmas posições das bandas do biodiesel B100, entretanto com as intensidades diferentes. As estruturas moleculares e grupos funcionais detectados nesta região do infravermelho para a amostra de biodiesel padrão foram exatamente os mesmos apresentados pelo biodiesel comercial, descrito na seção 4.1.5. A amostra de diesel padrão não apresentou nenhuma banda ou estrutura a mais do que a do biodiesel, entretanto, diferentemente do que é encontrado no biodiesel, a amostra de diesel não possui algumas vibrações presentes na denominada região da impressão digital. As diferenças entre biodiesel e diesel foram principalmente nos grupos funcionais $C - C$, $C - O$, $C = C$ e $C = O$. O diesel não apresen-

tou as bandas centradas em 850 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} , 1169 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} , 1362 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} e 1742 cm^{-1} . Dentre estas bandas, a de maior intensidade do biodiesel é a centrada em 1742 cm^{-1} , relacionado à ligação $C = O$, presente nos ésteres [140–142]. Além destas bandas, houve diferenças na intensidade das bandas da região $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, que está relacionada ao estiramento simétrico CH_2 e ao estiramento assimétrico de CH_2 e CH_3 . Essas ligações são características do diesel, assim, o aumento na concentração de diesel faz com que aumente a intensidade [141, 152].

Feita a análise dos grupos funcionais, presentes nas blendas diesel/biodiesel, foi realizada a PCA com o intuito de se determinar a relação entre as amostras e quanto a análise pode ajudar a discriminar uma amostra da outra em função da concentração de biodiesel. Foram calculadas as PC 's utilizando-se a primeira derivada do espectro de absorção infravermelho. A Figura 4.16 mostra as pontuações da $PC1$ e $PC2$.

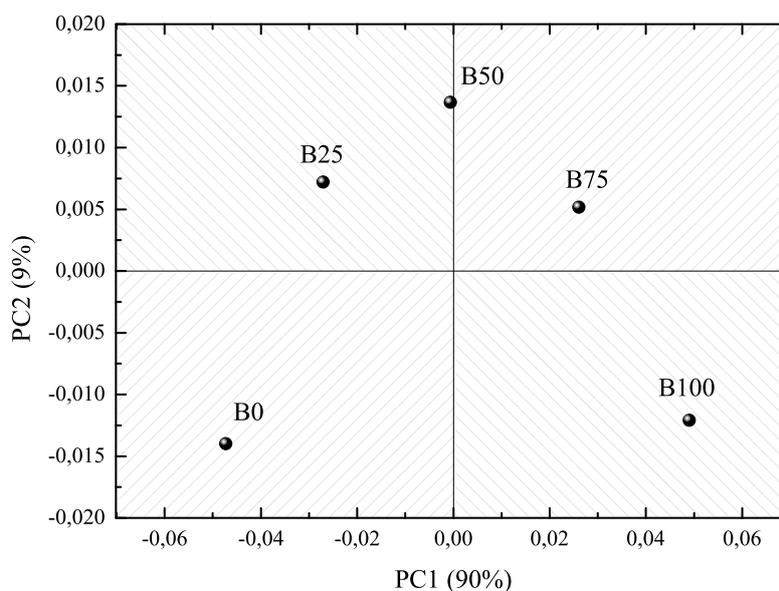


Figura 4.16: Pontuações da PCA, obtidas dos espectros de ATR-FTIR.

A partir da análise da Figura 4.16, a pontuação de $PC1$ faz com que as amostras estejam dispostas linearmente no gráfico de acordo com o aumento do percentual de biodiesel, presente nas blendas, ou seja, de B0, que é o óleo diesel padrão sem adição de biodiesel, até a amostra a B100, que é o óleo de biodiesel padrão sem a adição de diesel. A pontuação de B0 está na região de pontuação negativa, a pontuação de B50 está praticamente no eixo zero da $PC1$ e B100 tem pontuação positiva. Quando se analisa o eixo da $PC2$, a pontuação começa negativa para B0, aumenta até B50 em uma pontuação positiva para $PC2$ e retorna para uma pontuação negativa em B100. A $PC2$ propõe comportamento cíclico entre as amostras e simétrico em relação a B50, começando com a amostra B0 e retornando à mesma pontuação para amostra B100.

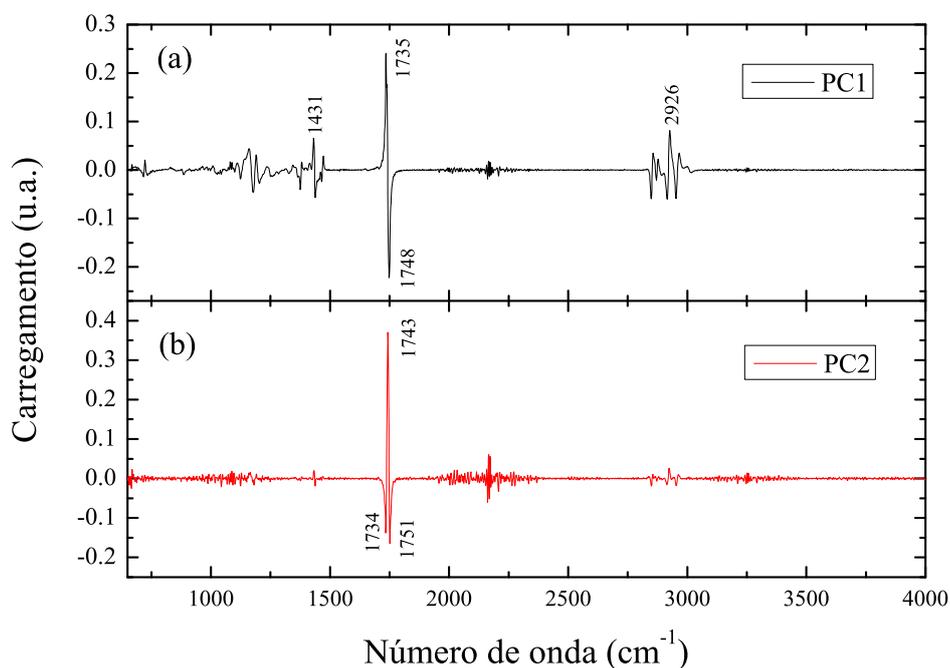


Figura 4.17: Fator de carregamento (*loadings*) das variáveis na *PC1* e *PC2*.

A Figura 4.17 mostra o peso das variáveis na geração de cada uma das duas componentes, *PC1* e *PC2*. Antes de se realizar a interpretação, é preciso ressaltar que as *PC's* foram construídas a partir da derivada de primeira ordem do espectro de FTIR, de forma que o número de onda das bandas de absorção, que representam os grupos funcionais, está levemente deslocado na Figura 4.15 (b) quando comparado com o espectro original. Com relação à *PC1*, de acordo com a Figura 4.17 (a), as variáveis que mais pesaram para o comportamento linear apresentado foram as bandas centradas em 2926 cm^{-1} , 1748 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} e 1431 cm^{-1} . A banda centrada em 2926 cm^{-1} , é referente à deformação angular assimétrica da ligação *C – H* de metila (CH_2), é característico do óleo diesel. As bandas 1748 cm^{-1} e 1735 cm^{-1} são referentes ao estiramento axial da ligação *C = O* e estão presentes nos ésteres [140], sendo a banda característica do biodiesel. A banda centra em 1431 cm^{-1} é referente à deformação angular simétrica da ligação *C – H* da metila (CH_3) e do metileno (CH_2). Com relação à *PC2*, de acordo com a Figura 4.17 (b), as variáveis que mais pesaram para o comportamento das amostras, descrito por *PC2*, foram 1734 cm^{-1} , 1751 cm^{-1} e principalmente 1743 cm^{-1} . Estas bandas também são referentes ao estiramento axial da ligação *C = O*, grupo funcional, característico do biodiesel.

Portanto, pode-se concluir que a técnica experimental de ATR-FTIR, somada à PCA, é muito eficiente na interpretação estrutural de blendas de diesel/biodiesel padrão. A técnica revela com clareza quais compostos estão presentes nas amostras e a análise das principais componentes permite que seja feita discriminação entre amostras em função desses compostos. A técnica vem sendo bastante utilizada na caracterização de combustíveis e aná-

lise de blendas diesel/biodiesel e apresenta-se como uma ferramenta poderosa pela grande quantidade de informações e boa precisão [153].

4.2.6 Lente Térmica em blendas padrão

Os transientes de espectroscopia de lente térmica foram medidos em quatro potências diferentes para cada uma das blendas de diesel/biodiesel padrão e para cada potência foram medidos cinco transientes, na configuração do infravermelho. Alguns exemplos, dos transientes, estão apresentados na Figura 4.18. A configuração usada foi a de feixe descaçado para laser cw, utilizando-se os seguintes parâmetros: $\lambda_e=950$ nm, $\lambda_p=633$ nm, $m=12,9$, $V=14,2$, $L=4,1$ mm e $\omega_{0e}=188$ μm . O tempo de abertura do laser de excitação foi de 1,5 s.

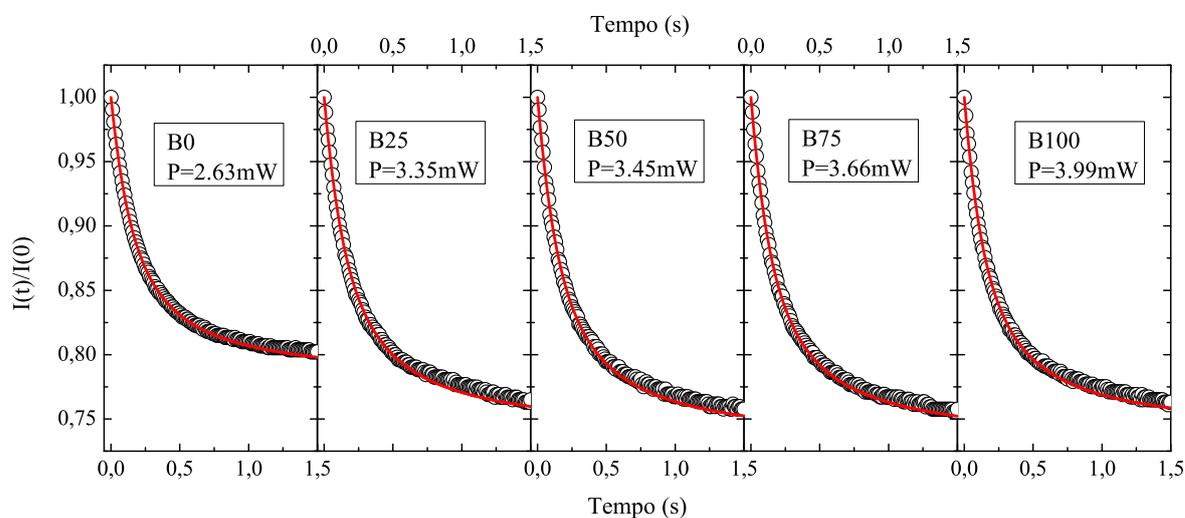


Figura 4.18: Transientes de lente térmica das blendas de diesel/biodiesel padrão (B0, B25, B75, B100). Os símbolos abertos representam os dados experimentais e a linha sólida vermelha representa o ajuste teórico com o modelo de Shen [96]. A configuração usada foi $\lambda_e=950$ nm, $\lambda_p=633$ nm, $m=12,9$, $V=14,2$, $L=4,1$ mm e $\omega_{0e}=188$ μm .

Os ajustes teóricos dos dados foram realizados por meio do *software Wolfram Mathematica*, seguindo-se o modelo teórico descrito por Shen [96]. A partir do ajuste, foi possível determinar a difusividade térmica (D_{th}) das amostras, mostrada na Figura 4.19, juntamente com a condutividades térmicas, utilizando-se a seguinte definição: $k = \rho \cdot c_p \cdot D_{th}$.

As difusividades térmicas e os desvios são resultantes dos calculados da média de 20 valores para cada amostra e cada um destes valores foi obtido do ajuste de um transiente de LT. O resultado final foi que as difusividades térmicas obtidas para as blendas não apresentaram diferenças significativas entre as amostras, considerando-se o desvio padrão. Entretanto as medidas estão dentro do previsto de acordo com a literatura [73]. Além disso, esses dados contribuem com informações complementares sobre as amostras, muito úteis no ajuste numérico de lente térmica que será tratado adiante.

Os valores da condutividade térmica não apresentaram variações significativas entre

as amostras. Apesar do aparente aumento da condutividade com o acréscimo de biodiesel, não é possível discriminar as amostras, analisando-se essa propriedade, principalmente se levando em consideração o desvio padrão. O resultado era o esperado em função de os valores do calor específico e difusividade térmica também não discriminarem uma amostra da outra.

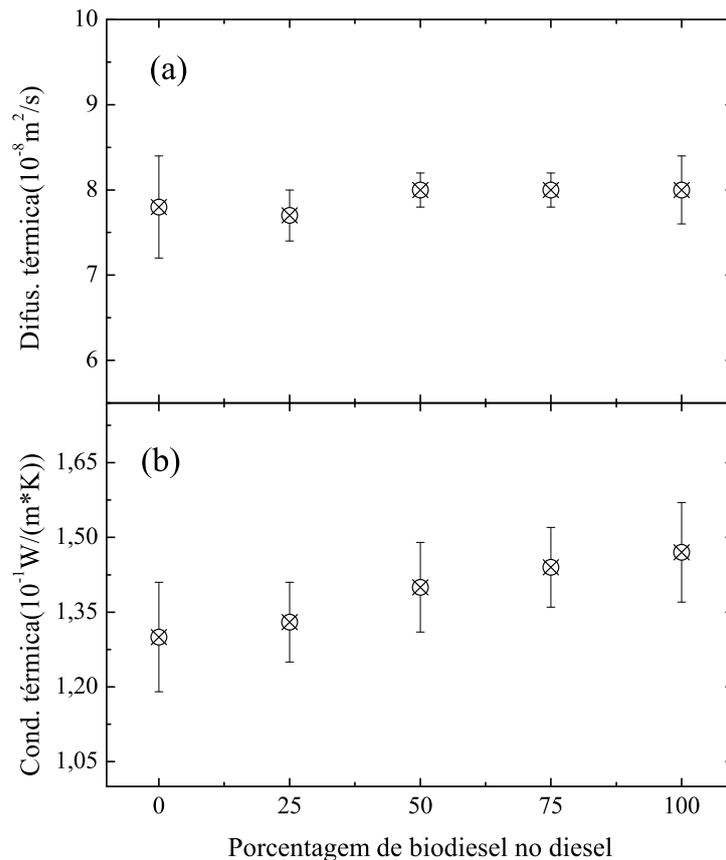


Figura 4.19: (a) valores das difusividades térmicas médias, com desvio padrão, das blendas de diesel/biodiesel padrão. As difusividades foram obtidas dos ajustes dos transientes de LT, utilizando-se o modelo de Shen; (b) condutividades térmicas das amostras. Os valores foram calculados utilizando-se os valores medidos das densidades, calores específicos e difusividades.

Além da difusividade térmica e da condutividade térmica, outro parâmetro obtido dos ajustes teóricos dos transientes de LT é a razão θ/P . Sendo P a potência do laser de excitação e θ um parâmetro de ajuste do modelo de lente térmica relacionado as propriedade físico-químicas da amostra, que está definido pela equação 4.1. Os valores obtidos estão mostrados na Figura 4.20.

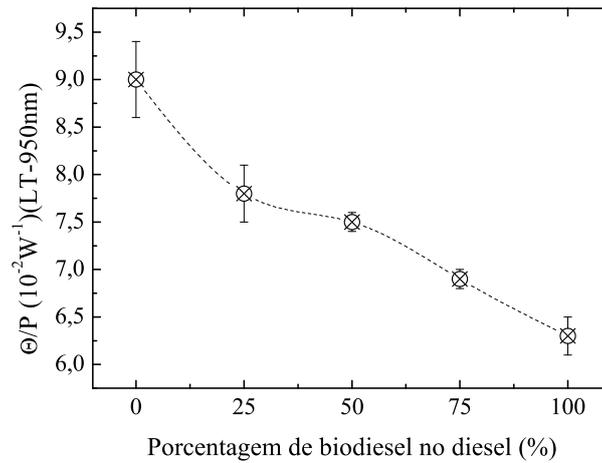


Figura 4.20: Razão θ/P das blendas de diesel/biodiesel padrão (B0, B25, B50, B100), obtidas do ajuste de LT, com o modelo de Shen completo.

O deslocamento de fase, θ , é proporcional à amplitude do sinal do transiente de LT e o valor de θ/P é dado pela seguinte equação:

$$\frac{\theta}{P} = -\frac{\beta L_{eff}}{k\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p, \quad (4.1)$$

com

$$L_{eff} = \frac{[1 - e^{-\beta L}]}{\beta}. \quad (4.2)$$

A partir da equação 4.1, nota-se que esta razão é diretamente proporcional à intensidade de luz infravermelha que foi absorvida e transformada em calor. Pelos resultados apresentados na Figura 4.20, somados aos resultados apresentados nas Figuras 4.12 e 4.19 referentes ao dn/dT e à condutividade térmica, respectivamente, é possível verificar que as amostras com maior quantidade de diesel possuem maior coeficiente de absorção óptica em 950 nm. A razão θ/P apresentou um decaimento linear em função do aumento da quantidade de biodiesel.

4.2.7 Lente Térmica em blendas comerciais

Os transientes de espectroscopia de LT das blendas de diesel/biodiesel comerciais foram ajustados com a Equação 2.90 e estão mostrados na Figura 4.21. A Figura é composta por quatro transientes de LT de blendas diesel/biodiesel em concentrações diferentes, B0, B5, B10 e B20. Os transientes obtidos são de 8 s, em que no intervalo entre 0 s e 4 s, o laser de excitação é acionado na amostra (laser on) e, no intervalo entre 4 s e 8 s, o laser é bloqueado, sendo registrada a relaxação térmica do sinal. As potências no laser de excitação variaram para cada amostra de tal forma a não saturar o sinal ou gerar algum efeito que não seja o

contemplado pelo modelo teórico utilizado [76].

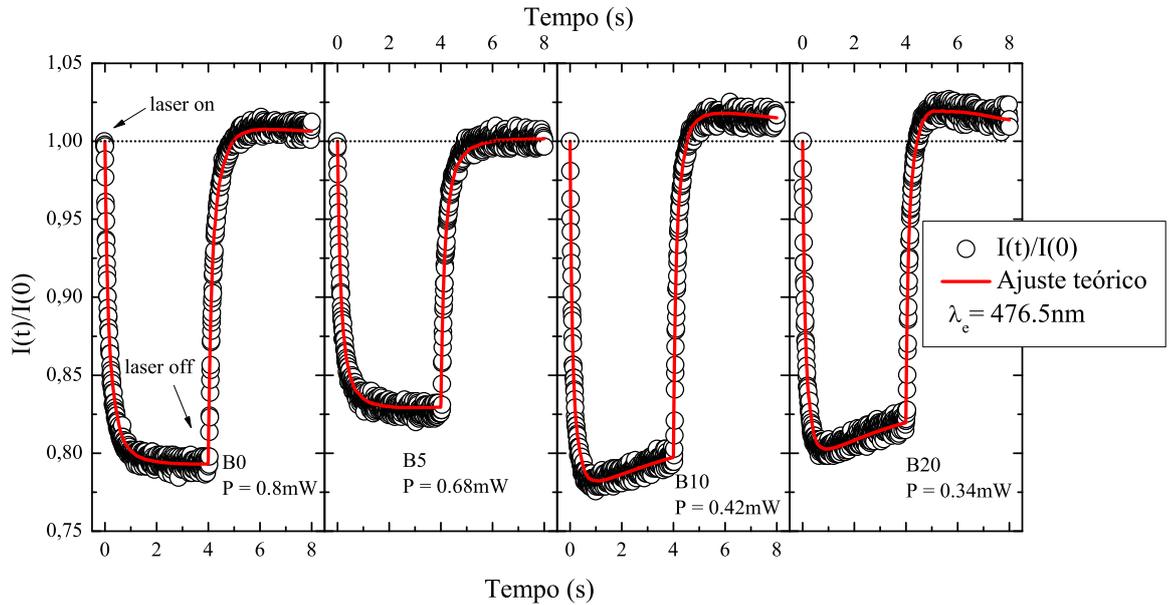


Figura 4.21: Transientes de lente térmica das blendas de diesel/biodiesel comerciais (B0, B5, B10, B20). O laser de excitação foi acionado no tempo 0 s e desligado aos 4 s. A configuração usada foi $\lambda_e=476,5$ nm, $\lambda_p=633$ nm, $m = 51$, $V = 7,4$, $L= 2$ mm e $\omega_{0e}=67,5$ μm .

As escolhas dos comprimentos de onda do laser de excitação e prova foram em função de uma análise prévia do espectro de transmitância das amostras. O espectro de transmitância do diesel e biodiesel, usado na preparação das blendas, está mostrado na Figura 4.22.

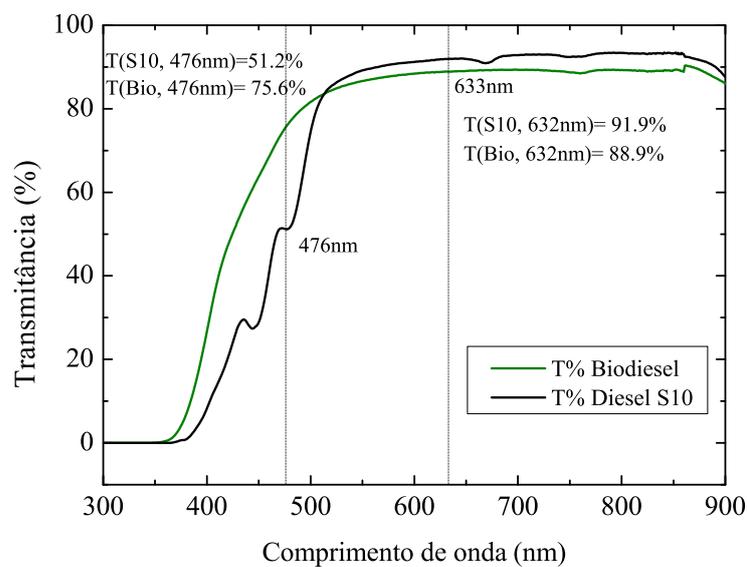


Figura 4.22: Espectro de transmitância das blendas diesel/biodiesel em função da quantidade de biodiesel.

Os dois combustíveis têm baixa absorção de luz no 633 nm, quando comparado à absorção em 476 nm.

O comportamento dos transientes de LT, mostrados na Figura 4.21, é diferente do comportamento dos transientes da Figura 4.18, em que as amostras foram excitadas com laser infravermelho. Na primeira configuração, utilizando-se laser em 950 nm, foi gerado apenas o efeito térmico na amostra e os transientes foram ajustados com modelo teórico de Shen [96, 154]. Nos transientes obtidos com excitação laser em 476 nm, além do efeito de lente térmica, também foi gerado um efeito de lente de concentração. Essa diferença fica bem clara quando se observa a Figura 4.23.

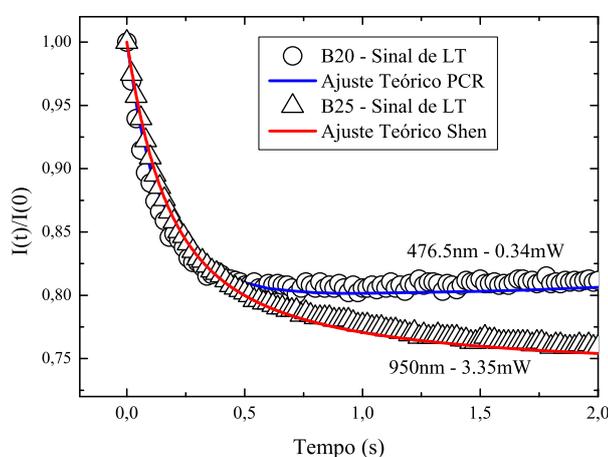


Figura 4.23: Transientes de LT para as blendas B25 padrão, excitando em 950nm e B20 comercial, excitando em 476.5 nm.

O efeito visualizado na amostra B20 vem sendo estudado em soluções aquosas [90], óleos comestíveis [93] e biodiesel [72, 75]. Esse comportamento dos transientes de LT é creditado ao gradiente térmico, somado à variação na concentração, na região por onde passa o feixe de excitação. Entretanto, o gradiente de concentração pode ser em função do efeito Soret ou pelo efeito de fotoreação, em que a incidência de luz modifica os compostos da amostra em espécies com absorção de luz diferente das espécies iniciais. Assim, é fundamental descobrir o que de fato ocorre, para decidir qual modelo teórico de ajuste será usado na interpretação dos dados.

No caso dos transientes de LT em 476,5 nm das blendas diesel/biodiesel, algumas análises levaram a concluir que o comportamento observado é em função do efeito de gradiente térmico somado ao efeito de fotoreação. Na Figura 4.23 são mostrados dois transientes obtidos para as blendas em diferentes comprimentos de onda e um dos transientes apresenta efeito de gradiente de concentração e o outro não. O efeito Soret é gerado quando existe a mistura de dois ou mais tipos de partículas que se movimentam de maneira diferente ao serem submetidos à força de um gradiente de temperatura. Dessa forma, se a amostra

apresenta o efeito de Soret, ele deve ser observado nos transientes de LT em qualquer comprimento de onda [92]. Já o efeito de fotoreação precisa de um comprimento de onda específico para promover a reação química no material. Portanto, para se ajustar os transientes de LT das blendas de diesel/biodiesel, foi utilizado o modelo numérico PCR (*photochemical reaction*), desenvolvido por Malacarne e Astrath [76].

A partir dos ajustes dos transientes, foi obtido a seção de choque de reação fotoquímica² das amostras e os resultados estão mostrados na Figura 4.24.

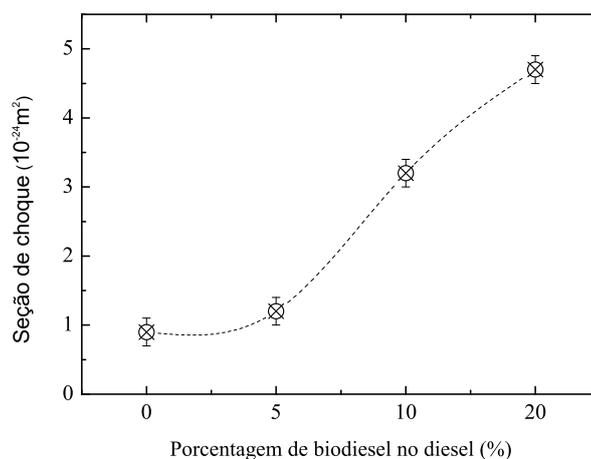


Figura 4.24: Seção de choque das blendas diesel/biodiesel comercial.

A seção de choque de reação fotoquímica está diretamente relacionada à capacidade de reação fotoquímica ou à tendência que a amostra possui de reagir com a radiação eletromagnética em determinado comprimento de onda. Na Figura 4.24, nota-se que o aumento da quantidade de biodiesel nas blendas faz com a seção de choque aumente, demonstrando maior tendência de ocorrer reação fotoquímica do que no diesel. Alguns estudos têm explorado o fato do biodiesel ser reativo a radiação eletromagnética, utilizando a radiação solar como ferramenta de degradação do biodiesel em caso de um possível derramamento de óleo e, desta forma, preservar o meio ambiente [155].

Outro fator muito importante a ser salientado na medida de espectroscopia de lente térmica é a sensibilidade da técnica. A técnica descreve os efeitos físico-químicos produzidos na amostra a partir da interação com a radiação. As taxas de reações obtidas fazem boa descrição estrutural do material analisado e, somado a alta sensibilidade e precisão da técnica, possibilita a discriminação das blendas, estando de acordo com outros trabalhos da literatura [72, 74, 156].

Diferentemente de trabalhos anteriores, neste estudo foi utilizado um modelo teórico mais completo para ajustar os transientes, descrito na seção 2.3.2. Entretanto, este modelo não apresenta solução analítica, sendo resolvido apenas numericamente. Isto implica

²A área que mede a probabilidade de que ocorra interação entre feixes de partículas.

que sejam conhecidos diversos parâmetros sobre a amostra, para que o modelo tenha que ajustar o menor número de parâmetros possíveis e seja mantida a consistência física nos resultados. Portanto, as medidas de calor específico, dn/dT , densidade, difusividade térmica funcionaram como suporte nos ajustes dos transientes de LT. Esse problema está bem discutido no artigo [76].

4.2.8 Discussão geral dos resultados

Este estudo propôs utilizar a espectroscopia de lente térmica para discriminar blends de diesel/biodiesel. Em função da alta precisão da técnica, a LT vem sendo usada como ferramenta alternativa para caracterização de soluções e misturas com baixas concentrações, inclusive na caracterização de blends. O que este trabalho teve como desafio foi realizar a LT em uma região do espectro próxima ao UV, na qual é gerado nas blends o efeito de gradiente térmico, somado ao efeito de gradiente de concentração. Conseguir descrever os fenômenos físicos-químicos da interação de luz com a matéria garantiria alta precisão acerca da composição da amostra.

A partir do ajuste teórico dos transientes de LT, utilizando-se o modelo numérico completo PCR, foi possível avaliar as amostras em função da estabilidade fotoquímica, como mostram as Figuras 4.23 e 4.24. Entretanto algumas dificuldades apresentadas pelo método não garantem que a LT seja capaz de descrever, sozinha, os efeitos visualizados. Foram necessárias mais informações advindas de outras análises experimentais para se interpretar os fenômenos. A Tabela 4.3 resume as informações obtidas com as demais técnicas.

Tabela 4.3: Propriedades das blends diesel/biodiesel padrão.

Prop.	Un.	Amostra				
		B0	B25	B50	B75	B100
PC	kJ/g	$47,9 \pm 0,1$	$46,0 \pm 0,2$	$43,7 \pm 0,2$	$42,0 \pm 0,1$	$40,2 \pm 0,1$
ν (40°C)	$mPa \cdot s$	1,56717	1,82961	2,54946	3,17182	3,97415
ρ^*	kg/m^3	$757,6 \pm 0,1$	$784,2 \pm 0,1$	$812,4 \pm 0,1$	$840,9 \pm 0,1$	$869,3 \pm 0,1$
c_p^*	$J/(kg \cdot K)$	2209 ± 46	2208 ± 80	2162 ± 119	2137 ± 93	2114 ± 97
dn/dT^*	$10^{-4}K^{-1}$	$-4,15 \pm 0,05$	$-4,03 \pm 0,04$	$-3,93 \pm 0,03$	$-3,89 \pm 0,05$	$-3,82 \pm 0,03$
D_{th}^*	$10^{-8}m^2/s$	$7,8 \pm 0,6$	$7,7 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,4$
k^*	$10^{-1}W/(m \cdot K)$	$1,30 \pm 0,11$	$1,33 \pm 0,08$	$1,40 \pm 0,09$	$1,44 \pm 0,08$	$1,5 \pm 0,1$

* valores obtidos em temperatura de 25° C.

Além das informações descritas pela tabela, ainda foram feitas as medidas de espectro de absorção UV/Vis e de absorção no infravermelho médio. A medida de absorção UV/Vis revelou alta absorção das amostras de diesel e biodiesel próximas ao UV e nenhuma absorção na região do espectro visível e próximo ao IR. A banda de absorção em 476 nm ca-

racterizou diferença entre o diesel e o biodiesel comercial, determinando o comprimento de onda do laser excitação na LT. A medida de absorção no infravermelho médio das blendas diesel/padrão mostrou que a banda de absorção fundamental de diferenciação das amostras ocorre em 1742 cm^{-1} , em função do sinal gerado pelo estiramento na dupla ligação $C = O$.

As possibilidades de caracterização de blendas diesel/biodiesel são muitas. Todas as metodologias apresentadas neste trabalho possuem suas vantagens e desvantagens, levando em consideração a precisão, custo, tempo de medida, grau de dificuldade. Assim, dependendo das condições que se têm para se realizar a análise, uma técnica leva vantagem sobre a outra. Dentro do objetivo proposto, pode-se dizer que a espectroscopia de LT apresentou resultados que corroboram os das demais técnicas experimentais e da literatura, podendo ser considerada uma ferramenta alternativa, de alta precisão, na caracterização de blendas diesel/biodiesel.

Capítulo 5

Conclusão

Nesta tese, as técnicas espectroscópicas ATR-FTIR e lente térmica mostraram ser ferramentas poderosas e sensíveis para caracterização de biocombustíveis. Na primeira parte do trabalho, foi utilizada a espectroscopia FTIR com refletância total atenuada, associada à análise de componentes principais, para discriminar amostras de um mesmo biodiesel em diferentes estágios de termo-oxidação. As amostras foram preparadas a partir de um biodiesel industrializado, composto por gordura animal e óleo de soja, utilizando a técnica do *Rancimat*. Dez amostras foram oxidadas por tempos diferentes, das quais sete foram oxidadas por período abaixo do tempo de indução. Todas as amostras passaram por uma caracterização completa que envolveu medidas de densidade, viscosidade, poder calorífico, cromatografia gasosa e espectroscopia UV/Vis. A técnica ATR-FTIR, associada à PCA, possibilitou a discriminação das amostras antes de atingirem o ponto de indução, enquanto estavam na primeira fase oxidativa. Os espectros de absorção UV/Vis também apontaram um resultado neste sentido, entretanto, constatou-se que o comportamento apresentado pelos espectros UV/Vis está vinculado à perda dos carotenóis das amostras e não necessariamente ao processo de oxidação induzida. Por outro lado, os espectros de absorção na região espectral do infravermelho médio revelaram mudanças estruturais que ocorrem nas amostras desde o primeiro instante em que o biodiesel começa a termo-oxidar. A análise destes espectros, associada à PCA, mostrou claramente quais ligações carbônicas estão sendo alteradas no biodiesel com a termo-oxidação. Esse método de avaliação mostrou ser rápido, preciso, e não utiliza insumos químicos, podendo ser uma ferramenta alternativa bastante útil para este tipo de estudo.

Na segunda parte, foi proposta a utilização da espectroscopia de lente térmica na identificação de blendas diesel/biodiesel a partir da investigação da fotoestabilidade do combustível. As blendas analisadas foram preparadas com óleo diesel e biodiesel padrão e com óleo diesel e biodiesel comerciais. Os transientes de lente térmica das blendas, excitando as amostras em 476,5 nm, apresentaram efeito de difusão de massa, somado ao efeito de difusão térmica. Quando a medida de lente térmica foi realizada com excitação em 950 nm, foi visualizado apenas o efeito de difusão de calor. Isso ajudou a concluir que o efeito de

difusão de massa é gerado nas blendas por reação fotoquímica. Foi proposto um modelo de lente térmica que contempla o efeito de fotoreação, resolvido numericamente. Como esse modelo teórico não apresenta solução analítica, vários métodos complementares foram utilizados para a determinação de propriedades físicas das blendas, reduzindo assim o número de parâmetros livres no modelo de lente térmica. As medidas complementares proporcionaram a caracterização completa das blendas, e os ajustes dos transientes de lente térmica permitiram a caracterização das amostras com baixas concentrações de biodiesel, a partir da determinação da seção de choque de reação fotoquímica, comprovando a eficiência do modelo teórico de LT. A espectroscopia de lente térmica mostrou ser uma ferramenta poderosa na caracterização de misturas de óleos em baixas concentrações, podendo ser um método auxiliar na caracterização de biocombustíveis em geral.

Novas matrizes enérgicas, que sejam menos poluentes e não dependam do petróleo, vêm sendo intensamente investigadas nas últimas décadas. O objetivo final destes estudos e os possíveis avanços alcançados devem, eventualmente, contribuir de maneira concreta para a melhoria da qualidade de vida da sociedade como um todo. O biodiesel tem mostrado ser uma dessas alternativas viáveis. O biocombustível já está presente no mercado e aquece a economia de diversos países, mostrando ser uma solução plausível ao longo dos próximos anos. Desta forma, melhorias nas matrizes dos biocombustíveis e métodos precisos de análise são necessários para acomodar as mudanças pertinentes. Este trabalho, de fato, contribui neste sentido. Ambos os objetivos propostos foram cumpridos. Os métodos apresentados neste trabalho revelaram ser ferramentas alternativas capazes de caracterizar o biodiesel de maneira rápida e precisa.

Apêndice A

Artigos publicados referentes à tese

MALACARNE, L. C.; SAVI, E. L.; BAESSO, M. L.; LENZI, E.; ASTRATH, N. G. Role of photophysics processes in thermal lens spectroscopy of fluids: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, p. 5983-5988, 2014.

SAVI, E. L.; HERCULANO, L.; LUKASIEWICZ, G. V. B.; TORQUATO, A. S.; BAESSO, M. L.; ASTRATH, N. G.; MALACARNE, L. C. Evaluation of thermo-oxidative stability of biodiesel. *Energy Fuels*, v. 31, p. 7132-7137, 2017.

Referências Bibliográficas

- [1] SKOULOUDIS, A. N.; KASSOMENOS, P. Combining environment and health information systems for the assessment of atmospheric pollution on human health. *Science of the Total Environment*, v. 488, p. 362–368, 2014.
- [2] CANTELLI, A.; D'ORTA, E.; CATTINI, A.; SEBASTIANELLI, F.; CEDOLA, L. Application of genetic algorithm for the simultaneous identification of atmospheric pollution sources. *Atmospheric Environment*, v. 115, p. 36–46, 2015.
- [3] TABAKU, A.; BEJTJA, G.; BALA, S.; TOCI, E.; RESULI, J. Effects of air pollution on children's pulmonary health. *Atmospheric environment*, v. 45, n. 40, p. 7540–7545, 2011.
- [4] BERNSTEIN, J. A.; ALEXIS, N.; BARNES, C.; BERNSTEIN, I. L.; NEL, A.; PEDEN, D.; DIAZ-SANCHEZ, D.; TARLO, S. M.; WILLIAMS, P. B. Health effects of air pollution. *Journal of allergy and clinical immunology*, v. 114, n. 5, p. 1116–1123, 2004.
- [5] LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in energy and combustion science*, v. 34, n. 2, p. 198–223, 2008.
- [6] BAKEAS, E.; KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. part 1: Effect of biodiesel origin on the criteria emissions. *Science of the total environment*, v. 409, n. 9, p. 1670–1676, 2011.
- [7] FILIP, O.; JANDA, K.; KRISTOUFEK, L.; ZILBERMAN, D. Dynamics and evolution of the role of biofuels in global commodity and financial markets. *Nature Energy*, v. 1, p. 16169, 2016.
- [8] GALLEGO MORALES, L. J.; CARDEÑO LÓPEZ, F.; ALBERTO RIOS, L. Refining the glycerin phase from palm-oil biodiesel by ion-exchange with cationic resins. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 88, n. 11, p. 1978–1983, 2013.
- [9] SHAHIDI, F. *Bailey's industrial oil & fat products: Edible oil & fat products, processing technologies*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

- [10] GODOY, A. T.; PEREIRA, G. G.; FERREIRA, L. L.; CUNHA, I. B.; BARRERA-ARELLANO, D.; DARODA, R. J.; EBERLIN, M. N.; ALBERICI, R. M. Biodiesel oxidation monitored by ambient desorption/ionization mass spectrometry. *Energy & Fuels*, v. 27, n. 12, p. 7455–7459, 2013.
- [11] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.
- [12] GELFAND, I.; SAHAJPAL, R.; ZHANG, X.; IZAURRALDE, R. C.; GROSS, K. L.; ROBERTSON, G. P. Sustainable bioenergy production from marginal lands in the us midwest. *Nature*, London, v. 493, n. 7433, p. 514, 2013.
- [13] SNOWDON, R.; FRIEDT, W. Renewable energy: European biodiesel can be sustainable. *Nature*, London, v. 490, n. 7418, p. 37–37, 2012.
- [14] VAN NOORDEN, R. Eu debates u-turn on biofuels policy. *Nature*, London, v. 499, n. 7456, p. 13, 2013.
- [15] CAIRES, A.; LIMA, V.; OLIVEIRA, S. Quantification of biodiesel content in diesel/biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock. *Renewable energy*, v. 46, p. 137–140, 2012.
- [16] KUMAR, K.; MISHRA, A. K. Quantification of ethanol in ethanol-petrol and biodiesel in biodiesel-diesel blends using fluorescence spectroscopy and multivariate methods. *Journal of fluorescence*, v. 22, n. 1, p. 339–347, 2012.
- [17] TOMAZZONI, G.; MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; DE OLIVEIRA, P. R.; PEPE, I. M.; DA COSTA NETO, P. R. Identification of vegetable oil or biodiesel added to diesel using fluorescence spectroscopy and principal component analysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 91, n. 2, p. 215–227, 2014.
- [18] MIRGHANI, M. E.; KABBASHI, N. A.; ALAM, M. Z.; QUDSIEH, I. Y.; MA'AN, F. Rapid method for the determination of moisture content in biodiesel using ftir spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 88, n. 12, p. 1897–1904, 2011.
- [19] SUÁREZ, F.-E. L.; BUENO-LÓPEZ, A.; ILLÁN-GÓMEZ, M.-J.; URA, B.; TRAWCZYNSKI, J. Study of the uncatalyzed and catalyzed combustion of diesel and biodiesel soot. *Catalysis today*, v. 176, n. 1, p. 182–186, 2011.
- [20] ABRAHAMSSON, J.; ANDREASSON, E.; HANSSON, N.; SANDSTRÖM, D.; WENNBORG, E.; MARÉCHAL, M.; MARTINELLI, A. A raman spectroscopic approach to investigate the production of biodiesel from soybean oil using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids with intermediate chain length. *Applied Energy*, v. 154, p. 763–770, 2015.

- [21] OLIVEIRA, F. C.; BRANDAO, C. R.; RAMALHO, H. F.; DA COSTA, L. A.; SUAREZ, P. A.; RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by fourier transform (ft) near infrared spectrometry and ft-raman spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 587, n. 2, p. 194–199, 2007.
- [22] PAULILLO, L. F.; VIAN, C. E. D. F.; SHIKIDA, P. F. A.; MELLO, F. T. D. Álcool combustível e biodiesel no brasil: quo vadis? *Revista de Economia e Sociologia Rural*, v. 45, n. 3, p. 531–565, 2007.
- [23] Percentual obrigatório de biodiesel no óleo passa para 8%. <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/03/>. Acessado: 29/05/2017.
- [24] RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 755–760, 2006.
- [25] FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. D. Evaluation of oxidation stability of sunflower oil bio-diesel with antioxidants. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 106–111, 2009.
- [26] PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 5924–5950, 2012.
- [27] KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 10, p. 823–833, 2006.
- [28] KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel processing technology*, v. 86, n. 10, p. 1059–1070, 2005.
- [29] WAYNICK, J. A. *Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products: Technical literature review. task 1 results*. United States: Department of Energy, 2005.
- [30] MCCORMICK, R.; RATCLIFFE, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 7, p. 651–657, 2007.
- [31] OLIVEIRA, R. G. *Aplicação de parâmetros termo-ópticos para monitoramento da degradação de óleos vegetais*. Tese de Doutorado - UEM, Maringá-PR, 2009.
- [32] SMITH, B. C. *Fourier transform infrared spectroscopy*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996.
- [33] BAGNATO, V. S.; PRATAVIEIRA, S. Luz para o progresso do conhecimento e suporte da vida. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, v. 37, n. 4, p. 4206–4214, 2015.
- [34] NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica: eletromagnetismo*. Edgard Blucher, 2001.

- [35] MULATI, A. C. N. *Avaliação físico química de complexos de inclusão de insulina e curcumina em ciclodextrinas: Estudo com as espectroscopias Raman, FTIR e fotoacústica*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá-PR, 2015.
- [36] SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho*. São Paulo, SP: Unesp, 1996.
- [37] SCHRADER, B. *Infrared and raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [38] ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-química*. 7ª edição, editora ltc. 2002.
- [39] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica - átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro, RJ: Editora Compus, 1988.
- [40] FERRARO, J. R. *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003.
- [41] CHALMERS, J. M.; GRIFFITHS, P. R. *Handbook of vibrational spectroscopy*. New York: Wiley, 2002.
- [42] DE OLIVEIRA, G. M. *Simetria de moléculas e cristais: Fundamentos da espectroscopia vibracional*. Editora Bookman, 2009.
- [43] STUART, B. H. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [44] LOPES, W. A.; FASCIO, M. *Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho*. 2004.
- [45] PAULA, H. F. Interferência em ondas transversais e longitudinais. <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/23266>, 2012. [Acessado: 05/09/2017].
- [46] PETRUCCI, T. *Espectroscopia vibracional, técnicas fototérmicas e quimiométricas para caracterização físico-química de diesel e combustíveis alternativos*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá-PR, 2017.
- [47] GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. *Fourier transform infrared spectrometry*. John Wiley & Sons, 2007. v. 171.
- [48] NELSON, P. R.; TAYLOR, P. A.; MACGREGOR, J. F. Missing data methods in pca and pls: Score calculations with incomplete observations. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 35, n. 1, p. 45–65, 1996.
- [49] SOUZA, A. M. *Monitoração e ajuste de realimentação em processos produtivos multivariados*. Tese de Doutorado - UFSC, Santa Catarina, 2000.

- [50] KIM, N. S.; LEE, J. H.; HAN, K. M.; KIM, J. W.; CHO, S.; KIM, J. Discrimination of commercial cheeses from fatty acid profiles and phytosterol contents obtained by gc and pca. *Food chemistry*, v. 143, p. 40–47, 2014.
- [51] ZHANG, Q.-F.; WU, F.-Q.; WANG, L.; YUAN, L.; ZHAO, L.-S. Application of pca integrated with ca and gis in eco-economic regionalization of chinese loess plateau. *Ecological Economics*, v. 70, n. 6, p. 1051–1056, 2011.
- [52] GE, Z.; SONG, Z. Distributed pca model for plant-wide process monitoring. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 5, p. 1947–1957, 2013.
- [53] KENDALL, M. G. *A course in multivariate analysis*. London: Griffin, 1957.
- [54] MARTENS, H.; NAES, T. *Multivariate calibration*. John Wiley & Sons, 1989.
- [55] FERREIRA, M. M.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. et al. Quimiometria i: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999.
- [56] JOLLIFFE, I. T. *Principal component analysis*. New York: Springer-Verlag, 2002.
- [57] ANTON, H. *Elementary linear algebra*. John Wiley & Sons, 2010.
- [58] MORRISON, D. F. *Multivariate statistical methods*. New York, NY: McGraw-Hill, Inc, 1990.
- [59] NAYLOR, R. L.; HIGGINS, M. M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, p. 695–705, 2017.
- [60] DO PRADO, J. N. *Estudo sobre o programa nacional de produção e uso do biodiesel (PNPB). uma análise sobre os municípios produtores de soja e as cooperativas de agricultura familiar. 2015. 103 f.* Tese de Doutorado - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG. 2015.
- [61] BRASIL. LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm, 2005. [Acessado: 30/05/2017].
- [62] BRASIL. Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014. <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>, 2014. [Acessado: 30/05/2017].
- [63] PENTEADO, M. C. P. *Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro do biodiesel*. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2005.
- [64] MENDES, A. P. D. A.; COSTA, R. C. D. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. *BNDES Setorial, Rio de Janeiro*, , n. 31, p. 253–279, 2010.

- [65] CAIRES, A. R.; SCHERER, M. D.; DE SOUZA, J. E.; OLIVEIRA, S. L.; M'PEKO, J.-C. The role of viscosity in the fluorescence behavior of the diesel/biodiesel blends. *Renewable Energy*, v. 63, p. 388–391, 2014.
- [66] INSAUSTI, M.; ROMANO, C.; PISTONESI, M. F.; BAND, B. S. F. Simultaneous determination of quality parameters in biodiesel/diesel blends using synchronous fluorescence and multivariate analysis. *Microchemical Journal*, v. 108, p. 32–37, 2013.
- [67] SCHERER, M. D.; OLIVEIRA, S. L.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H.; CAIRES, A. R. Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends: a method based on fluorescence spectroscopy. *Journal of fluorescence*, v. 21, n. 3, p. 1027–1031, 2011.
- [68] SHIMAMOTO, G. G.; TUBINO, M. Alternative methods to quantify biodiesel in standard diesel-biodiesel blends and samples adulterated with vegetable oil through uv-visible spectroscopy. *Fuel*, v. 186, p. 199–203, 2016.
- [69] SILVA, M. A.; CORREA, R. A.; MARIA, G. D. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. A new spectrophotometric method for determination of biodiesel content in biodiesel/diesel blends. *Fuel*, v. 143, p. 16–20, 2015.
- [70] DANTAS, W. F. C.; ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Mcr-als with correlation constraint and raman spectroscopy for identification and quantification of biofuels and adulterants in petroleum diesel. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2017.
- [71] PAIVA, E. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F.; PEREIRA, C. F. Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer. *Fuel*, v. 160, p. 57–63, 2015.
- [72] VENTURA, M.; SIMIONATTO, E.; ANDRADE, L.; LIMA, S. Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends. *Review of Scientific Instruments*, Woodbury, v. 83, n. 4, p. 043902, 2012.
- [73] GUIMARÃES, A.; MACHADO, F.; DA SILVA, E.; MANSANARES, A. Investigating thermal properties of biodiesel/diesel mixtures using photopyroelectric technique. *Thermochimica acta*, v. 527, p. 125–130, 2012.
- [74] VENTURA, M.; SIMIONATTO, E.; ANDRADE, L.; SIMIONATTO, E.; RIVA, D.; LIMA, S. The use of thermal lens spectroscopy to assess oil-biodiesel blends. *Fuel*, v. 103, p. 506–511, 2013.
- [75] SILVA, W. C.; ROCHA, A. M.; CASTRO, M. P. P.; STHEL, M. S.; VARGAS, H.; DAVID, G. F.; PEREZ, V. H. Unconventional characterization of biodiesel from several sources by

- thermal lens spectroscopy to determine thermal diffusivity: Phenomenological correlation among their physicochemical and rheological properties. *Fuel*, v. 130, p. 105–111, 2014.
- [76] MALACARNE, L.; SAVI, E.; BAESSO, M.; LENZI, E.; ASTRATH, N. Role of photophysics processes in thermal lens spectroscopy of fluids: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, n. 31, p. 5983–5988, 2014.
- [77] GORDON, J.; LEITE, R.; MOORE, R.; PORTO, S.; WHINNERY, J. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 36, n. 1, p. 3–8, 1965.
- [78] ROHLING, J.; MURA, J.; PEREIRA, J.; PALANGANA, A.; MEDINA, A.; BENTO, A.; BAESSO, M.; MIRANDA, L. Thermal lens temperature scanning for quantitative measurements in complex fluids. *Brazilian journal of physics*, v. 32, n. 2B, p. 575–583, 2002.
- [79] YAMAOKA, S.; KATAOKA, Y.; KAZAMA, Y.; FUJII, Y.; HIBARA, A. Efficient thermal lens nanoparticle detection in a flow-focusing microfluidic device. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 228, p. 581–586, 2016.
- [80] KUMAR, B. R.; BASHEER, N. S.; JACOB, S.; KURIAN, A.; GEORGE, S. D. Thermal-lens probing of the enhanced thermal diffusivity of gold nanofluid-ethylene glycol mixture. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 119, n. 1, p. 453–460, 2015.
- [81] VOLKOV, D.; SEMENYUK, P.; KOROBOV, M.; PROSKURNIN, M. Quantification of nanodiamonds in aqueous solutions by spectrophotometry and thermal lens spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 67, n. 10, p. 842–850, 2012.
- [82] SHIMIZU, H.; MAWATARI, K.; KITAMORI, T. Sensitive determination of concentration of nonfluorescent species in an extended-nano channel by differential interference contrast thermal lens microscope. *Analytical chemistry*, v. 82, n. 17, p. 7479–7484, 2010.
- [83] MAZZA, G.; POSNICEK, T.; WAGNER, L.-M.; ETTENAUER, J.; ZUSER, K.; GUSENBAUER, M.; BRANDL, M. Thermal lens spectrometry applied for a sensitive detection of silver-stained protein bands in polyacrylamide gels. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017.
- [84] SOTO, C.; SAAVEDRA, R.; TORAL, M. I.; NACARATTE, F.; POZA, C. Preliminary studies for ciclopirox olamine determination by thermal lens spectrophotometry. *Microchemical Journal*, v. 129, p. 36–40, 2016.

- [85] CABRERA, H.; KORTE, D.; FRANKO, M. Determination of Fe (II) by optimized thermal lens microscope. *International Journal of Thermophysics*, v. 36, n. 9, p. 2434–2440, 2015.
- [86] LIMA, S.; SOUZA, A.; LANGARO, A.; SILVA, J.; COSTA, F.; MORAES, J.; FIGUEIREDO, M.; SANTOS, F.; BAESSO, M.; NUNES, L. et al. Fluorescence quantum yield of Yb³⁺-doped tellurite glasses determined by thermal lens spectroscopy. *Optical Materials*, v. 63, p. 19–25, 2017.
- [87] ROHLING, J.; CALDEIRA, A.; PEREIRA, J.; MEDINA, A.; BENTO, A.; BAESSO, M.; MIRANDA, L.; RUBIRA, A. Thermal lens scanning of the glass transition in polymers. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 89, n. 4, p. 2220–2226, 2001.
- [88] ASTRATH, N.; BARBOZA, M.; MEDINA, A.; BENTO, A.; BAESSO, M.; SILVA, W.; JACINTO, C.; CATUNDA, T. Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd³⁺-doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 106, n. 7, p. 073511, 2009.
- [89] FIGUEIREDO, M.; SANTOS, F.; YUKIMITU, K.; MORAES, J.; SILVA, J.; BAESSO, M.; NUNES, L. A. D. O.; ANDRADE, L.; LIMA, S. Luminescence quantum efficiency at 1.5 μm of Er³⁺-doped tellurite glass determined by thermal lens spectroscopy. *Optical Materials*, v. 35, n. 12, p. 2400–2404, 2013.
- [90] HERCULANO, L.; MALACARNE, L.; ZANUTO, V.; LUKASIEWICZ, G.; CAPELOTO, O.; ASTRATH, N. Investigation of the photobleaching process of eosin Y in aqueous solution by thermal lens spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 117, n. 6, p. 1932–1937, 2013.
- [91] ASTRATH, N.; ASTRATH, F.; SHEN, J.; ZHOU, J.; MICHAELIAN, K.; FAIRBRIDGE, C.; MALACARNE, L.; PEDREIRA, P.; SANTORO, P.; BAESSO, M. Arrhenius behavior of hydrocarbon fuel photochemical reaction rates by thermal lens spectroscopy. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 95, n. 19, p. 191902, 2009.
- [92] MALACARNE, L.; ASTRATH, N.; MEDINA, A.; HERCULANO, L.; BAESSO, M.; PEDREIRA, P.; SHEN, J.; WEN, Q.; MICHAELIAN, K.; FAIRBRIDGE, C. Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating. *Optics Express*, v. 19, n. 5, p. 4047–4058, 2011.
- [93] SAVI, E.; MALACARNE, L.; BAESSO, M.; PINTRO, P.; CROGE, C.; SHEN, J.; ASTRATH, N. Investigation into photostability of soybean oils by thermal lens spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 145, p. 125–129, 2015.

- [94] ALBUQUERQUE, T.; PEDREIRA, P.; MEDINA, A.; PEREIRA, J.; BENTO, A.; BAESSO, M. Time resolved thermal lens in edible oils. *Review of scientific instruments*, v. 74, n. 1, p. 694–696, 2003.
- [95] PEDREIRA, P. R. B. *Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2005.
- [96] SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical physics*, v. 165, n. 2-3, p. 385–396, 1992.
- [97] BAESSO, M.; SHEN, J.; SNOOK, R. Time-resolved thermal lens measurement of thermal diffusivity of soda—lime glass. *Chemical physics letters*, v. 197, n. 3, p. 255–258, 1992.
- [98] ASTRATH, N. G.; ASTRATH, F. B.; SHEN, J.; ZHOU, J.; MICHAELIAN, K. H.; FAIRBRIDGE, C.; MALACARNE, L. C.; PEDREIRA, P. R.; MEDINA, A.; BAESSO, M. L. Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics. *Optics letters*, v. 34, n. 22, p. 3460–3462, 2009.
- [99] HERCULANO, L.; ASTRATH, N.; MALACARNE, L.; ROHLING, J.; TANIMOTO, S.; BAESSO, M. Laser-induced chemical reaction characterization in photosensitive aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 30, p. 9417–9420, 2011.
- [100] DOVICH, N. J.; HARRIS, J. Laser induced thermal lens effect for calorimetric trace analysis. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 6, p. 728–731, 1979.
- [101] BIALKOWSKI, S. E.; GU, X.; POSTON, P. E.; POWERS, L. S. Pulsed-laser excited differential photothermal deflection spectroscopy. *Applied spectroscopy*, v. 46, n. 9, p. 1335–1345, 1992.
- [102] BIALKOWSKI, S. *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*. New York: Wiley, 1996.
- [103] JAIN, S.; SHARMA, M. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 7, p. 1937–1947, 2010.
- [104] CIEMNIEWSKA-ŻYTKIEWICZ, H.; RATUSZ, K.; BRYŚ, J.; REDER, M.; KOCZOŃ, P. Determination of the oxidative stability of hazelnut oils by pdsc and rancimat methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 118, n. 2, p. 875–881, 2014.
- [105] STEWART, R. A.; WOOD, C. V.; MUROWCHUK, S. J.; SHAW, J. M. Phase order inversion during heavy oil and bitumen production with solvent addition. *Energy & Fuels*, v. 28, n. 7, p. 4835–4848, 2014.

- [106] FREITAS, S. V.; PRATAS, M. J.; CERIANI, R.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. Evaluation of predictive models for the viscosity of biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 1, p. 352–358, 2010.
- [107] SHU, Q.; YANG, B.; YANG, J.; QING, S. Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on the mixture topological index method. *Fuel*, v. 86, n. 12, p. 1849–1854, 2007.
- [108] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.
- [109] OLIVEIRA, J. L. *Caracterização físico-química de misturas de combustíveis*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro-RJ, 2003.
- [110] DE MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R. Optimization of the etbe (ethyl tert-butyl ether) production process. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 11, p. 1148–1152, 2008.
- [111] VAN BAREN, C. M.; LIRA, P. D. L.; ELECHOSA, M. A.; MOLINA, A. M.; JUÁREZ, M. A.; MARTÍNEZ, A.; PERELMAN, S.; BANDONI, A. L. New insights into the chemical biodiversity of *minthostachys mollis* in argentina. *Biochemical Systematics and Ecology*, v. 57, p. 374–383, 2014.
- [112] ZÚAS, O.; MULYANA, M. R.; BUDIMAN, H. Analytical method validation of gc-fid for the simultaneous measurement of hydrocarbons (c2-c4) in their gas mixture. *Revista Colombiana de Química*, v. 45, n. 3, p. 22–27, 2016.
- [113] SANDRINI, M. *Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2012.
- [114] STEIMACHER, A. *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com $nd3+$* . Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2008.
- [115] LOIKO, P.; HAN, X.; YUMASHEV, K.; KULESHOV, N.; SERRANO, M.; CASCALES, C.; ZALDO, C. Thermo-optical properties of uniaxial $nat(xo4)_2$ laser host crystals (where $t = y$, la , gd or bi , and $x = w$ or mo). *Applied Physics B*, Berlin, v. 111, n. 2, p. 279–287, 2013.
- [116] SNETKOV, I.; SILIN, D.; PALASHOV, O.; KHAZANOV, E.; YAGI, H.; YANAGITANI, T.; YONEDA, H.; SHIRAKAWA, A.; UEDA, K.; KAMINSKII, A. Thermo-optical constants of sesquioxide laser ceramics $Yb^{3+} : Ln_2O_3$ ($Ln = Y, Lu, Sc$). *Physica Status Solidi (c)*, v. 10, n. 6, p. 907–913, 2013.
- [117] KOENDERINK, A. F.; ALÛ, A.; POLMAN, A. Nanophotonics: Shrinking light-based technology. *Science*, Washington, v. 348, n. 6234, p. 516–521, 2015.

- [118] SUN, C.; WADE, M. T.; LEE, Y.; ORCUTT, J. S.; ALLOATTI, L.; GEORGAS, M. S.; WATERMAN, A. S.; SHAINLINE, J. M.; AVIZIENIS, R. R.; LIN, S. et al. Single-chip microprocessor that communicates directly using light. *Nature*, London, v. 528, n. 7583, p. 534–538, 2015.
- [119] PUTNAM, S. A.; FAIRCHILD, S. B.; ARENDS, A. A.; URBAS, A. M. All-optical beam deflection method for simultaneous thermal conductivity and thermo-optic coefficient (dn/dt) measurements. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 119, n. 17, p. 173102, 2016.
- [120] SHAO, C.; GRÜNE, M.; STOLTE, M.; WÜRTHNER, F. Perylene bisimide dimer aggregates: Fundamental insights into self-assembly by nmr and uv/vis spectroscopy. *Chemistry—A European Journal*, v. 18, n. 43, p. 13665–13677, 2012.
- [121] ALAFOGIANNI, P.; DASSIOS, K.; FARMAKI, S.; ANTIOHOS, S.; MATIKAS, T.; BARKOULA, N.-M. On the efficiency of uv–vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 495, p. 118–124, 2016.
- [122] ZHANG, Y.; WANG, X.; WANG, L.; YU, M.; HAN, X. Interactions of the baicalin and baicalein with bilayer lipid membranes investigated by cyclic voltammetry and uv–vis spectroscopy. *Bioelectrochemistry*, v. 95, p. 29–33, 2014.
- [123] SAVI, E. *Aplicações da espectroscopia de lente térmica para a avaliação da fotoestabilidade de óleos vegetais*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2013.
- [124] HERCULANO, L. *Espectroscopia de lente térmica para a investigação da reação fotoquímica do composto ferrosotripiridina em meio aquosa*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2011.
- [125] European Committee for Standardization; EN 14112:2003 – Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)*, Berlin, 2003.
- [126] DUNN, R. O. Effect of temperature on the oil stability index (osi) of biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 1, p. 657–662, 2007.
- [127] DUNN, R. O. Thermal oxidation of biodiesel by pressurized differential scanning calorimetry: effects of heating ramp rate. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 9, p. 6015–6024, 2012.
- [128] GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D. Study of oxidation kinetics of b100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. *Química Nova*, v. 37, n. 2, p. 244–248, 2014.

- [129] LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. New York: John Wiley and Sons Inc, 1999.
- [130] KUMAR, N. Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*, 2016.
- [131] KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 7, p. 669–677, 2007.
- [132] LICHTENTHALER, H. K.; BUSCHMANN, C. Chlorophylls and carotenoids: Measurement and characterization by UV-VIS spectroscopy. *Current protocols in food analytical chemistry*, 2001.
- [133] STEFANOVICH, A. E; KAREL, M. Kinetics of beta-carotene degradation at temperatures typical of air drying of foods. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 6, n. 4, p. 227–242, 1982.
- [134] OSBORN-BARNES, H. T.; AKOH, C. C. Effects of α -tocopherol, β -carotene, and soy isoflavones on lipid oxidation of structured lipid-based emulsions. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 51, n. 23, p. 6856–6860, 2003.
- [135] CÁMARA, M.; TORRECILLA, J. S.; CACERES, J. O.; SÁNCHEZ MATA, M. C.; FERNÁNDEZ-RUIZ, V. Neural network analysis of spectroscopic data of lycopene and β -carotene content in food samples compared to HPLC-UV-Vis. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 58, n. 1, p. 72–75, 2009.
- [136] QIAN, C.; DECKER, E. A.; XIAO, H.; MCCLEMENTS, D. J. Inhibition of β -carotene degradation in oil-in-water nanoemulsions: influence of oil-soluble and water-soluble antioxidants. *Food chemistry*, v. 135, n. 3, p. 1036–1043, 2012.
- [137] INSAUSTI, M.; GOMES, A. A.; CRUZ, F. V.; PISTONESI, M. F.; ARAUJO, M. C.; GALVÃO, R. K.; PEREIRA, C. F.; BAND, B. S. Screening analysis of biodiesel feedstock using uv-vis, nir and synchronous fluorescence spectrometries and the successive projections algorithm. *Talanta*, v. 97, p. 579–583, 2012.
- [138] MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and bioenergy*, v. 20, n. 4, p. 317–325, 2001.
- [139] OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A.; RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*, v. 69, n. 5, p. 1278–1284, 2006.
- [140] RABELO, S. N.; FERRAZ, V. P.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Ftir analysis for quantification of fatty acid methyl esters in biodiesel produced by microwave-assisted transesterification. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 6, n. 12, p. 964, 2015.

- [141] MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Fourier transform infrared spectroscopy (ftir) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel- biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 7, p. 3773–3782, 2009.
- [142] SIATIS, N.; KIMBARIS, A.; PAPPAS, C.; TARANTILIS, P.; POLISSIOU, M. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by ftir spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 1, p. 53–57, 2006.
- [143] DONATO, E.; CANEDO, N. A. P.; ADAMS, A.; FRÖEHLICH, P. E.; BERGOLD, A. Espectrofotometria derivada: uma contribuição prática para o desenvolvimento de métodos. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 31, n. 2, p. 125–130, 2010.
- [144] FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A. Estudo de métodos de aumento de resolução de espectros de ftir para análise de estruturas secundárias de proteínas. *Química Nova*, v. 21, p. 146–150, 1998.
- [145] ESTEBAN, B.; RIBA, J.-R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and bioenergy*, v. 42, p. 164–171, 2012.
- [146] BARABÁS, I. Predicting the temperature dependent density of biodiesel–diesel–bioethanol blends. *Fuel*, v. 109, p. 563–574, 2013.
- [147] PANDEY, R. K.; REHMAN, A.; SARVIYA, R. Impact of alternative fuel properties on fuel spray behavior and atomization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 3, p. 1762–1778, 2012.
- [148] AMIN, A.; GADALLAH, A.; EL MORSI, A.; EL-IBIARI, N.; EL-DIWANI, G. Experimental and empirical study of diesel and castor biodiesel blending effect, on kinematic viscosity, density and calorific value. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, n. 4, p. 509–514, 2016.
- [149] PAULY, J.; KOUAKOU, A. C.; HABRIOUX, M.; LE MAPIHAN, K. Heat capacity measurements of pure fatty acid methyl esters and biodiesels from 250 to 390k. *Fuel*, v. 137, p. 21–27, 2014.
- [150] LAMBERT, J. B.; GRONERT, S.; SHURVELL, H. F.; LIGHTNER, D.; COOKS, R. G. *Organic structural spectroscopy: Pearson new international edition*. Harlow, United Kingdom: Pearson Higher Ed, 2013.

- [151] MAGALHÃES, K.; CAIRES, A.; SILVA, M.; ALCANTARA, G.; OLIVEIRA, S. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for this effect. *Fuel*, v. 119, p. 120–128, 2014.
- [152] ANZANELLO, M. J.; FU, K.; FOGLIATTO, F. E.; FERRÃO, M. F. Hatr-ftir wavenumber selection for predicting biodiesel/diesel blends flash point. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 145, p. 1–6, 2015.
- [153] RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance fourier transform infrared (atr-ftir) of biodiesel/diesel blends. *Química Nova*, v. 37, n. 5, p. 810–815, 2014.
- [154] MALACARNE, L. C.; ASTRATH, N. G.; PEDREIRA, P. R.; MENDES, R. S.; BAESSO, M. L.; JOSHI, P. R.; BIALKOWSKI, S. E. Analytical solution for mode-mismatched thermal lens spectroscopy with sample-fluid heat coupling. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 107, n. 5, p. 053104, 2010.
- [155] YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; BROWN, C.; ZHANG, G.; LANDRI-AULT, M.; RUAN, X. A preliminary study for the photolysis behavior of biodiesel and its blends with petroleum oil in simulated freshwater. *Fuel*, v. 139, p. 248–256, 2015.
- [156] SADROLHOSSEINI, A. R.; NOOR, A.; MEHDIPOUR, L. A.; NOURA, A.; MAHDI, M. A. Application of thermal lens technique to measure the thermal diffusivity of biodiesel blend. *Optical Review*, v. 22, n. 2, p. 289–293, 2015.