

**CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL COM
BASE NA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA
RAMAN**

Alisson Marques de Miranda

Agosto de 2014

CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL COM BASE NA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Alisson Marques de Miranda

Orientador: Prof. Dr. Ado Jório de Vasconcelos

Tese apresentada à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS,
como requisito parcial para a obtenção do título de
DOUTOR EM FÍSICA.

Agosto de 2014

À minha filha Esther.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus por estarmos aqui.
- Meus pais e irmãos que sempre me apoiaram na continuação dos meus estudos, principalmente nestes anos de doutorado.
- Minha esposa Raquel, pelo apoio incondicional, compreensão e carinho durante todos esses anos.
- Professor Ado Jório, pela orientação, amizade, confiança, paciência e pelos vários ensinamentos (não somente de Física) proporcionados durante esses anos de doutorado.
- Ao CNPq pela bolsa concedida, à CAPES e à FAPEMIG pela ajuda financeira aos laboratórios.
- Ao INMETRO pela colaboração e ajuda financeira durante as medidas realizadas no DIMAT.
- Aos pesquisadores que contribuíram com esse trabalho durante as medidas realizadas no INMETRO, não poderia deixar de citar aqui o Achete, o Erlon, a Raigna, a Gabriela e a Izabelle.
- Ao Professor Helio e seu estudante de doutorado Eduardo do Departamento de Química da Ufjf, pela colaboração com os estudos computacionais apresentados neste trabalho. Essa colaboração foi de extrema importância para que pudéssemos concluir esse trabalho.
- Aos professores, pesquisadores, estudantes, funcionários e colegas com quem pude conviver e aprender várias coisas boas na UFMG.
- Aos colegas do LNS (Laboratório de Nano-Espectroscopia), pessoas com quem pude aprender coisas bastante essenciais para os resultados alcançados nesse estudo. Gostaria de lembrar aqui os colegas Alexandre, Newton, Jaqueline, Rodolfo, Lucas, Paulo, Pedro, Jenaina, Marcela, Abrahan, Gusta, Cassiano e Xubaca.
- Aos colegas da sala de doutorado Leozim, Pablito, Carlitos, Ulisses, Thiago, Dudunery e Alcir. Valeu pelas conversas e outros vários momentos de descontração passados ao lado de vocês.
- A Shirley pelo apoio nas várias vezes em que foi solicitada sua ajuda na Biblioteca.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para o sucesso desse trabalho.

RESUMO

Recentemente, a comunidade científica está trabalhando para criar fontes alternativas de energia através de produção de novas tecnologias, com ênfase sendo dada aos biocombustíveis. Muito tem sido feito nos últimos anos para certificação do bioetanol e do biodiesel. O biodiesel destaca-se por ser um combustível limpo, biodegradável, renovável e não tóxico, constituído de uma mistura de ésteres monoalquílicos derivada principalmente da transesterificação e hidroestereificação de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos reciclados. É composto de uma mistura de vários ésteres, que podem ser metílicos ou etílicos, saturados ou insaturados. Neste trabalho apresentamos uma análise sistemática e compreensível do espectro Raman para (i) os principais ésteres que compõem o biodiesel de soja, a saber palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato, (ii) misturas desses ésteres, (iii) um biodiesel de soja de referência. Utilizando o espectro simulado (teórico) como um guia, os espectros experimentais foram ajustados considerando todos os $3N-6$ modos vibracionais, onde N é o número de átomos nas moléculas. Demonstramos que enquanto análises de intensidades Raman podem levar a incertezas na definição da composição relativa de éster na mistura, uma análise espectral completa envolvendo todos os parâmetros, incluindo frequências dos picos Raman, permite a determinação espectral da composição de ésteres. Por fim, foi definido um protocolo que pode ser utilizado para determinar a composição específica de amostras de biodiesel desconhecido, incluindo biodiesel adulterado.

ABSTRACT

Currently, the scientific community is working to create alternative energy resources through new technologies, particularly emphasizing the biofuels. Much has been done in recent years for the certification of bioethanol and biodiesel. Biodiesel is distinguished as being a clean, biodegradable, non-toxic and renewable fuel, consisting of a mixture of monoalkyl esters derived mainly from the transesterification and hydro esterification of vegetable oils, animal fats or recycled oils. Biodiesel is composed of a mixture of several esters, which can be methyl or ethyl, saturated or unsaturated. This work provides a systematic and comprehensible lineshape analysis of the Raman spectra from (i) the main esters that compose the soybean biodiesel, namely Palmitate, Stearate, Oleate, Linoleate and Linolenate, (ii) mixtures of these esters, (iii) a soybean biodiesel reference material. Using theoretical spectral simulation as a guide, the experimental spectra are fit considering all the $3N-6$ vibrational modes, where N is the number of atoms in the molecules. We demonstrate that while intensity analysis may lead to uncertainty in the definition of the relative ester contents in a mixture, a complete spectral analysis involving all parameters, including peak frequencies, allows spectral determination of esters composition. Finally we defined a protocol that can be used to define the specific composition of unknown, including adulterated biodiesels, important for quality control.

CONTEÚDO

Resumo	iii
Abstract	iv
1 Introdução	1
2 O Biodiesel	5
3 Modos Normais de Vibração e o Espectro Raman do Biodiesel	9
3.1 Vibrações Moléculares e Coordenadas Normais	9
3.2 Espectro Raman de Biodiesel	13
4 Metodologia	19
4.1 Princípios da Espectroscopia Raman	19
4.1.1 Espalhamento Raman Clássico	19
4.1.2 Descrição Quântica do Espalhamento Raman	22
4.2 Dos Experimentos	24
4.2.1 Preparação de Amostras	24
4.2.2 Detalhes Técnicos da Espectroscopia Raman	26
4.3 Dos Espectros Teóricos	28
4.3.1 Espectros simulados para guiar o ajuste experimental	28
4.3.2 Intensidade de Espalhamento Raman	31
5 Protocolo para caracterização de biodiesel com espectroscopia Raman	33
5.1 Espectro Raman de Ésteres Metílicos Puros	33

5.1.1	Fase sólida versus fase líquida e a dependência com o número de átomos de carbono na cadeia	36
5.1.2	Dependência com o número de insaturações na cadeia	38
5.2	Espectro Raman de Misturas de Ésteres Metílicos Puros	44
5.2.1	Espectro Raman do biodiesel de soja	47
6	Conclusões e Perspectivas	50
6.1	Perspectivas	51
	Bibliografia	52

LISTA DE FIGURAS

1.1	Matriz elétrica brasileira (% do consumo) [13].	2
1.2	Matriz energética brasileira (% do consumo) [14].	2
2.1	Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil [18].	6
2.2	Percentual das matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil por região em Janeiro de 2014 [18].	7
2.3	Reação de transesterificação de triacilglicerídeos[6].	7
2.4	Estruturas dos EMAG (ésteres metílicos de ácido graxo) constituintes básicos do biodiesel trabalhados teórica e experimentalmente via análise espectroscópica. Esferas na cor cinza representam átomos de carbono, na cor vermelha átomos de oxigênio e na cor branca átomos de hidrogênio [19].	8
3.1	Vibrações tipo <i>stretching</i> e <i>bending</i> para moléculas de CH_2 , CH_3 , $C = O$ e $C = C$ [24].	13
3.2	Espectro Raman de esteres metílicos insaturados (oleato, 18 : 1) e saturados (estearato, 18 : 0) sólido (sol) e líquido (liq). Reproduzido da Ref. [22].	15
3.3	(A)Espectro Raman de uma série de esteres puros (18 : n) no estado líquido. (B)Curva mostrando a razão de intensidades $\nu(C = C)/\delta(CH_2)_{tw}$ contra a razão $(C = C)/CH_2$ calculada. (C) Intensidade da banda em 1440 cm^{-1} , normalizada pela banda em 1740 cm^{-1} , contra o comprimento da cadeia (número de carbonos) de vários ésteres no estado líquido. Reproduzido da Ref. [22].	16
3.4	Pesquisa feita na base de dados Web of Knowledge no dia 31 de janeiro de 2014. O gráfico mostra um perfil de publicações entre os anos de 2006 a 2012, para o tema “biodiesel” (a) e “biodiesel AND Raman” (b).	17

4.1	Polarização (P) induzida em uma molécula por um campo elétrico incidente E . Apesar de o feixe incidente poder ser espalhado em várias direções, na figura são mostrados os feixes espalhados em 90° e 180° [62].	20
4.2	Exemplo pictórico de um espectro Raman e suas principais características [31].	21
4.3	Esquema dos mecanismos de espalhamento. São mostradas representações para os espalhamentos Raman Stokes, e anti Stokes e para o espalhamento elástico Rayleigh [29].	22
4.4	Esquema do espectrômetro Raman do LNS-Laboratório de Nanoespectroscopia-UFMG. É representado ainda alguns componentes tais como: espelhos (E), espelho móvel (EM), divisor de feixe (DF), lentes (L), filtro passa curta (F1), filtro notch (F2), filtro de fluorescência (F3) , objetiva (O), amostra (A), polarizador (P) e a placa $\lambda/2$	28
4.5	Foto ilustrativa do espectrômetro Raman do LNS-Laboratório de Nanoespectroscopia-UFMG.	29
5.1	Espectro Raman no intervalo de 650 a 1850 cm^{-1} para o biodiesel de soja padrão NIST (a), sem subtração da linha de base (curva na cor verde) e após a subtração da linha de base (curva na cor preta). Em (b) uma comparação entre o espectro Raman para o biodiesel de soja padrão NIST e a mistura SB-Like (ver tabelas 4.1 e 4.2).	33
5.2	Espectro Raman experimental (a) e teórico (b) para o éster metílico (18 : 1). Cada linha vertical no espectro teórico indica a frequência e intensidade para um modo de vibração específico. $\gamma = 15cm^{-1}$ foi usado para a largura do pico (FWHM- <i>full width at half maximum</i>) para simular o espectro teórico que melhor se assemelha ao espectro experimental. 1 e 2 em $C_1 - C_2$ representa o primeiro e segundo carbono na estrutura molecular do ester próximo ao grupo C-C(=O) [58].	35

5.3	Espectro Raman para os ésteres puros (12 : 0), (14 : 0), (16 : 0), (18 : 0), (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3). Os espectros foram normalizados pela vibração de estiramento para a banda $C = O$ em 1740 cm^{-1} . Para os ésteres (16 : 0) e (18 : 0), o espectro mostrado se refere aos ésteres na fase líquida, subtraído o efeito de temperatura como discutido na seção 5.1.1 [58].	36
5.4	(a) Espectro Raman do (16 : 0) na fase sólida (linha vermelha) e líquida (linha preta) nas regiões entre $650 - 1850$ e $2650 - 3200\text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram normalizados pela vibração de estiramento para a banda $C = O$ em 1740 cm^{-1} . (b) Espectro Raman de ésteres saturados (12 : 0), (14 : 0), (16 : 0) e (18 : 0) na fase líquida. O inset em (b) mostra uma curva de correção para subtrair o <i>background</i> induzido devido a altas temperaturas nos ésteres (16 : 0) e (18 : 0). (c) Espectro Raman dos ésteres saturados (12 : 0), (14 : 0), (16 : 0) e (18 : 0) com correção de intensidade aplicada aos ésteres (16 : 0) e (18 : 0) [58].	37
5.5	Espectros Raman experimentais [(a), (c) e (e)] e simulados [(b), (d) e (f)] dos ésteres puros (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3). As curvas Lorentzianas utilizadas para ajustar os espectros experimentais estão mostradas. Para os espectros simulados, as linhas verticais dão as frequências calculadas e as intensidades relativas. Os símbolos “+”, “*” e “-” indicam os modos vibracionais lineares de estiramento $C = C$ atribuídos, como mostrado na Figura 5.6 [58].	39
5.6	Modos vibracionais para as bandas $C = C$ presentes nos ésteres puros (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3). Os símbolos “+”, “*” e “-” indicam as simetrias nas vibrações $C = C$, e são usados para atribuir os respectivos picos Raman na Figura 5.5 [58].	40
5.7	Estrutura atômica para o (18 : 1) otimizada pelo pacote Gaussian03 [64, 65]. Esferas na cor cinza representam átomos de carbono, na cor vermelha átomos de oxigênio e na cor branca átomos de hidrogênio. Destaque para a única dupla ligação $C=C$ mostrada na figura.	41

5.8	Estrutura atômica para o (18 : 2) otimizada pelo pacote Gaussian03 [64, 65]. Esferas na cor cinza representam átomos de carbono, na cor vermelha átomos de oxigênio e na cor branca átomos de hidrogênio. Destaque para as duas duplas ligações C=C mostradas na figura.	41
5.9	Estrutura atômica para o (18 : 2) otimizada pelo pacote Gaussian03 [64, 65]. São mostrados três momentos da molécula com as ligações C=C vibrando em fase.	42
5.10	Estrutura atômica para o (18 : 2) otimizada pelo pacote Gaussian03 [64, 65]. São mostrados três momentos da molécula com as ligações C=C vibrando fora de fase.	42
5.11	Comparação entre o espectro Raman do (18 : 1) e o espectro Raman de uma mistura de (18 : 2) + (16 : 0) na proporção 1:1 (2x50 na tabela 4.2). Duas diferentes regiões espectrais (a) e (b) são mostradas. O inset em (a) mostra um <i>zoom</i> do deslocamento na banda $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ [58].	44
5.12	Misturas binária [(a) e (b)], ternária (c), quaternária (d) e quitenária (e). Curvas na cor vermelha representam o espectro de misturas físicas. Curvas na cor preta representam as respectivas médias ponderadas dos ésteres puros, baseadas na equação 5.1. Curva na cor azul em (e) representa o espectro do SB-NIST [58].	46
5.13	Espectro Raman para o SB-UNKN (curva na cor preta) comparado ao espectro Raman da média ponderada dos ésteres puros baseada na equação 5.1, de acordo com a composição percentual dada na tabela 4.2 para o SB-UNKN [58].	47
5.14	Espectro Raman para o SB-UNKN puro (azul), óleo de soja puro (preto), e uma mistura de ambos (vermelho) (M1, M5 e M4, respectivamente, na tabela 4.3). Insets (i)-(iv) destaca regiões espectrais onde diferenças são claramente observadas [58].	48
5.15	(a) Valores da primeira derivada para as cinco misturas de óleo de soja e biodiesel listados na tabela 4.3 com a região espectral entre 2947 cm^{-1} e 2968 cm^{-1} . (b) Correlação entre o percentual de óleo de soja na mistura e a primeira derivada das intensidades Raman em 2956 cm^{-1} [58].	48

LISTA DE TABELAS

- 4.1 Ésteres metílicos puros e suas nomeclaturas, de acordo com $(n : m)$, onde n é o número total de átomos de carbono na cadeia e m é o número total de ligações insaturadas carbono-carbono [6]. 25
- 4.2 Misturas de ésteres estudados neste trabalho e suas composições em percentagem ($\pm 0.1\%w/w$). Nas duas últimas linhas mostramos a composição em percentagem de dois biodieseis, o primeiro é um material de referência bem definido fornecido pelo NIST (SB-NIST), e o segundo é um biodiesel inicialmente desconhecido (SB-UNKN). SB-like é uma mistura realizada com valores próximos ao padrão NIST. As percentagens foram definidas por cromatografia, em acordo com o padrão EN 14103:2011 ($\pm 0.01\%w/w$). 25
- 4.3 Composições em percentagem ($\pm 0.1\%w/w$) do SB-UNKN adulterado pela adição de óleo de soja, para as misturas binárias M1, M2, M3, M4 e M5. 25

Introdução

Devido ao aumento na demanda de energia e problemas de poluição causados pelo uso de combustíveis fósseis, tornou-se necessário o desenvolvimento de combustíveis alternativos, bem como outras fontes de energia mais limpas e renováveis [1, 2, 3, 4]. O Brasil vem trabalhando no sentido de criar fontes de energia alternativas, principalmente através do campo de produção de novas tecnologias, enfatizando particularmente os biocombustíveis [3, 5].

Entre os biocombustíveis destaca-se o biodiesel, um combustível limpo, biodegradável, renovável e não tóxico, que é definido como um éster monoalquílico derivado principalmente da transesterificação e hidroestereificação de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos reciclados [1, 6, 7, 8, 9, 10]. O biodiesel é composto de uma mistura de vários ésteres, que podem ser metílicos ou etílicos, saturados ou insaturados. Essas misturas de ésteres conferem ao biodiesel importantes propriedades combustíveis em comparação ao combustível derivado de petróleo. Algumas dessas propriedades envolvem a lubricidade, pouca ou nenhuma quantidade de enxofre, ponto de fulgor relativamente alto e altos valores de número de cetano [9, 11, 12].

Segundo dados da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) a maior parte da energia elétrica no Brasil provém de hidrelétricas [13]. No entanto, fontes alternativas de energia como a biomassa estão cada vez mais presentes. Os gráficos das Figuras 1.1 e 1.2 mostram o percentual de consumo de energia no Brasil em 2014. Por apresentar grande disponibilidade de terras aptas ao cultivo de oleaginosas, o Brasil se torna bastante promissor no desenvolvimento e aprimoramento da energia advinda da biomassa. Atualmente o Brasil dispõe de 63 usinas de biodiesel autorizadas para operação [15]. Distribuídas por grande parte do território brasileiro, essas usinas respondem por uma produção de biodiesel puro (B100) de mais de $21000 \text{ m}^3/\text{dia}$ [15].

A lei número 11097 publicada em 13 de janeiro de 2005 [16] introduziu o Biodiesel na matriz energética brasileira e instituiu inicialmente a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2) a partir de janeiro de 2008. Cabe à ANP - Agência Nacional de Petróleo,

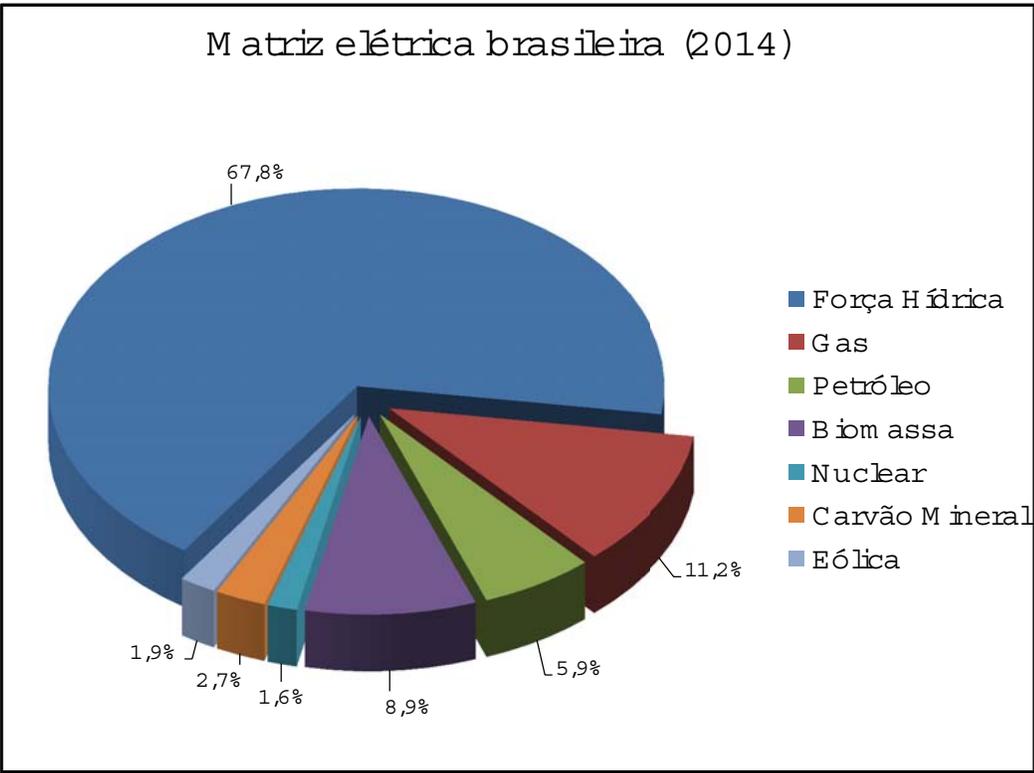


Figura 1.1: Matriz elétrica brasileira (% do consumo) [13].

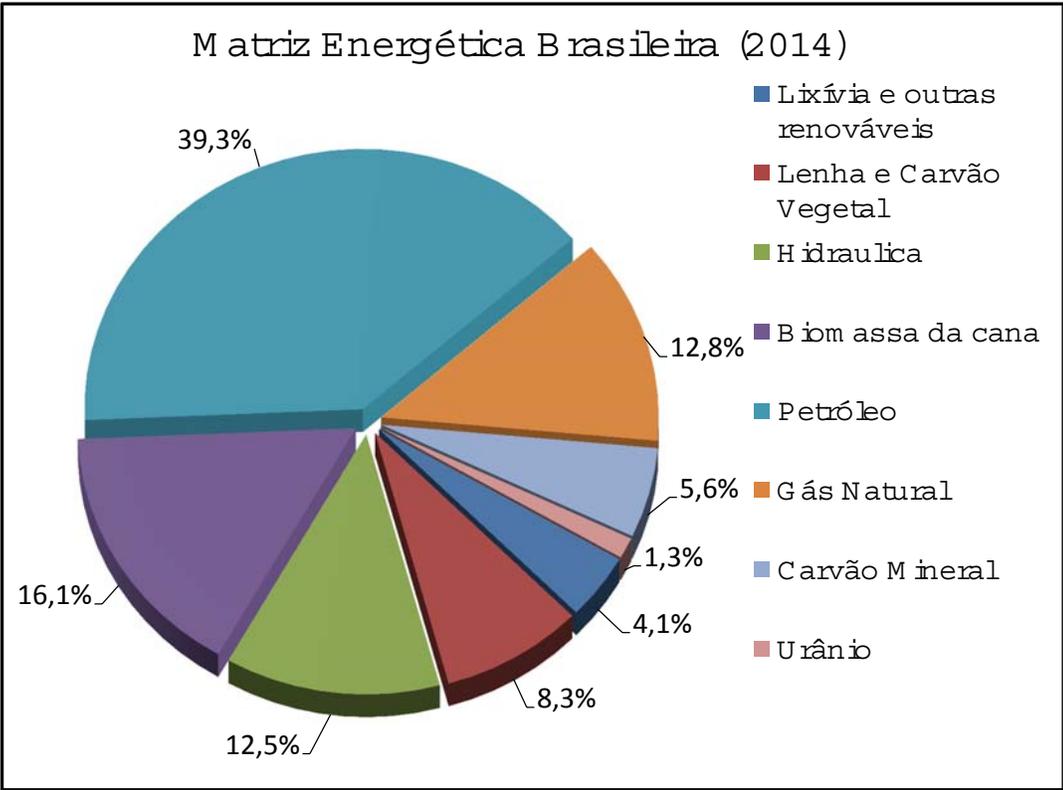


Figura 1.2: Matriz energética brasileira (% do consumo) [14].

Gás Natural e Biocombustíveis [17]- as funções de estabelecer os padrões de regulamentação, autorização e supervisão das atividades relacionadas à produção, armazenamento, importação, exportação, distribuição e venda do Biodiesel no Brasil. Por determinação da ANP, desde Janeiro de 2010 o óleo diesel vendido no Brasil contém 5% de biodiesel [15], percentual que foi aumentado para 7% em 2014. Além disto, testes com quantidades maiores de biodiesel na mistura podem ser realizados com concessão da ANP.

No Brasil, várias plantas podem ser usadas como fontes de biodiesel, algumas delas incluem: soja, dendê, crambe, macaúba, algodão, oliva, buriti e girassol [1]. De acordo com dados fornecidos pela ANP, o óleo de soja é a principal matéria prima utilizada para produzir biodiesel no Brasil, somando 70,87% da produção total [18]. O biodiesel de soja tem sua composição formada basicamente por cinco diferentes ésteres: linoleato, oleato, palmitato, linolenato e estearato [9, 11]. Por essa razão nosso foco de análise neste trabalho serão esses ésteres puros, bem como misturas artificiais dos mesmos.

Além da consolidação do biodiesel na matriz energética, outra pretensão do governo brasileiro é a exportação deste combustível para países da União Europeia (UE)[19]. Para isso, uma série de adequações de parâmetros físico-químicos do combustível se torna necessárias sendo então de fundamental importância o desenvolvimento de parâmetros adequados para o controle de qualidade das fontes, bem como do produto final (biodiesel). Diversas medidas ainda se fazem necessárias visando um melhor controle do processo produtivo. Neste sentido, as análises relativas às composições dos óleos vegetais (triglicerídeos, TG) utilizados na síntese do biodiesel, bem como do composto base resultante (ésteres de ácidos graxos, EAG) são medidas auxiliares bastante importantes para a elucidação dos tipos de biodiesel obtidos com determinadas características físico-químicas, em função da composição química dos TG e EAG. A espectroscopia vibracional surge como uma boa ferramenta de análise e caracterização do biodiesel, haja vista o baixo custo da técnica, a reprodutibilidade e sensibilidade das análises.

A estrutura molecular dos ésteres metílicos no biodiesel é variada, e assim também é seu espectro Raman, ou seja, a composição de ésteres no biodiesel de soja é diferente da composição do biodiesel de oliva, que é diferente da composição dos demais biodieseis derivados de oleaginosas diferentes [5, 20, 21]. Os principais parâmetros são o número total de átomos de carbono e de carbonos insaturados nas moléculas dos ésteres que constituem o biodiesel. Ésteres são portanto classificados por esses números, ou seja, metil linolenato é (18 : 3), que significa 18 carbonos na cadeia, com um total de 3 duplas ligações na cadeia [22].

Diferente de métodos convencionais de caracterização [12], a espectroscopia Raman é simples

e rápida, não requer complexa preparação de amostras e não danifica a amostra. Vários artigos e livros relatam assinaturas espectroscópicas para compostos orgânicos [23, 24]. Contudo, nota-se que as frequências (deslocamentos Raman) não são bem estabelecidas, o que dificulta a análise de muitas bandas que formam o espectro e torna difícil a compreensão do mesmo.

Nosso trabalho é diferenciado como um esforço de revelar todos os componentes que formam o espectro Raman dos ésteres, misturas de ésteres e biodiesel. A análise experimental dos nossos resultados é baseada em cálculos teóricos desenvolvidos por colaboradores. Essa junção teoria experimento permite uma análise robusta das bandas que formam o espectro Raman do biodiesel.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: no capítulo 2, apresentamos uma discussão de algumas propriedades do biodiesel bem como de alguns ésteres presentes em maior quantidade no biodiesel de soja. No capítulo 3, apresentamos uma revisão da literatura onde procuramos retratar alguns trabalhos de espectroscopia Raman de biodiesel publicados em periódicos indexados. No capítulo 4, é apresentado a metodologia utilizada para esse trabalho. Princípios da espectroscopia Raman, alguns detalhes computacionais e teóricos utilizados por colaboradores no cálculo dos espectros Raman teóricos, e detalhes do experimento são discutidos. No capítulo 5, apresentamos alguns resultados, que são frutos dos trabalhos desenvolvidos até o presente momento. No capítulo 6, apresentamos nossas conclusões e perspectivas para esse estudo.

O Biodiesel

Biodiesel é o nome dado a uma mistura de vários ésteres metílicos (ou etílicos) de ácidos graxos, quando utilizados como materiais combustíveis. São geralmente derivados de óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados.

Segundo a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) o biodiesel é um combustível constituído de ésteres de monoalquila de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos vegetais ou gordura animal, que satisfaçam os requerimentos da norma ASTM D 6751 [25, 26].

De acordo com o Programa Brasileiro de Biodiesel, “biodiesel é definido como um combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel fóssil e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais, obtidos da esterificação de ácidos graxos livres ou da transesterificação de triglicerídeos com álcoois alquílicos como metanol e etanol” [20]. A designação para biodiesel puro é B100 (100% de ésteres de ácidos graxos).

Além de ser derivado de uma grande variedade de matérias primas, o biodiesel apresenta diversas vantagens quando comparado ao diesel derivado de petróleo: é derivado de fontes renováveis, biodegradável, não tóxico, apresenta baixa emissão de enxofre e de gases poluentes, ausência de compostos aromáticos, excelente lubrificidade e pode ser usado puro ou misturado com diesel derivado do petróleo. Dentre as várias matérias primas utilizadas na produção do biodiesel podemos destacar algumas plantas oleaginosas (como soja, algodão e palma), gorduras animais (como sebo) e óleo usado (como óleo de fritura). A Figura 2.1 mostra o percentual de utilização de várias matérias primas na produção de biodiesel no Brasil [18].

O processo de produção depende tanto da origem geográfica como da qualidade da matéria prima, condições climáticas e economia. Nos Estados Unidos a matéria prima mais utilizada é o óleo de soja, na Europa a canola, em países tropicais a palma e no Brasil, a soja é a principal fonte [1, 2, 6, 12, 17, 27]. A Figura 2.2 mostra o percentual das matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil por região [18].

Óleos vegetais e gorduras animais são basicamente compostos por triacilglicerídeos, também

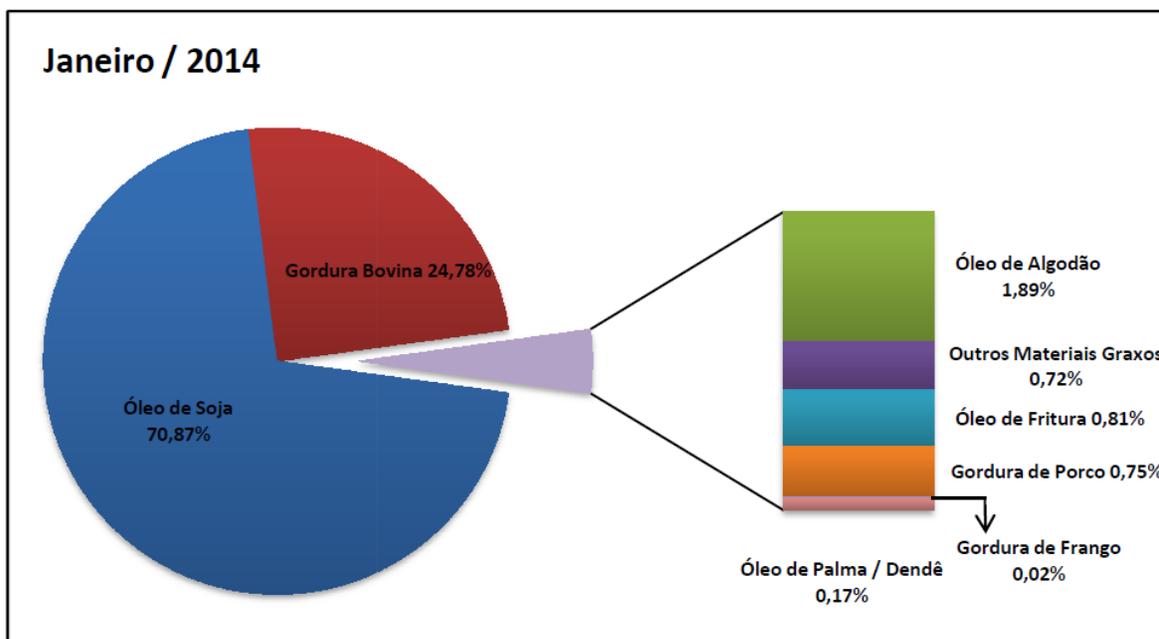


Figura 2.1: Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil [18].

conhecidos como triglicerídeos (quimicamente são ésteres de ácidos graxos mais glicerol). Os triglicerídeos encontrados nos óleos vegetais e nas gorduras animais contém vários e diferentes ácidos graxos com tamanhos e saturações diferentes, o que conferem diferentes propriedades físicas e químicas ao biodiesel [2, 6, 20]. O uso de óleos vegetais como combustível já é conhecido há muito tempo. No entanto, devido a sua alta massa molar e alta viscosidade cinemática, seu uso direto em motores a diesel resultou em diversos problemas operacionais (por exemplo pobre atomização, formação de depósitos de carbono devido à combustão incompleta, problemas de lubrificação, etc.) [6, 25, 27]. Grande parte desses problemas são atenuados através da transesterificação do óleo para produzir biodiesel. Nesta reação o óleo vegetal ou a gordura animal reage com um álcool (usualmente metanol por ser um álcool mais barato) na presença de um catalisador (usualmente uma base) para formar ésteres metílicos e glicerol. Ao retirar o glicerol, os ésteres metílicos de ácidos graxos resultantes da reação constituem o material combustível denominado biodiesel. A Figura 2.3 ilustra o processo de transesterificação [6]. Várias propriedades são importantes para determinação da adequação do biodiesel como combustível. Qualidade de ignição, calor de combustão, ponto de fluidez, ponto de névoa, viscosidade

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	100,00%	56,05%	84,35%	16,60%	69,57%
Gordura Bovina		16,18%	13,32%	72,74%	28,13%
Óleo de Algodão		23,93%	0,39%	5,32%	
Outros Materiais Graxos			0,62%	3,05%	0,39%
Óleo de Fritura usado		0,39%	1,27%	2,30%	0,02%
Gordura de Porco					1,91%
Gordura de Frango			0,05%		
Óleo de Palma / Dendê		3,45%			

Figura 2.2: Percentual das matérias primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil por região em Janeiro de 2014 [18].

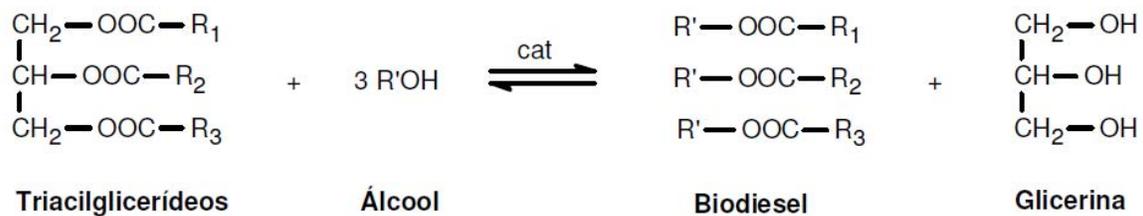


Figura 2.3: Reação de transesterificação de triacilglicerídeos[6].

cinemática, estabilidade oxidativa, e lubrificidade estão entre as mais importantes destas propriedades [6]. Alguns problemas ainda associados com o biodiesel incluem alto preço, aumento das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), estabilidade oxidativa quando exposto à atmosfera oxidante e, além disso, o biodiesel se congela com facilidade a baixas temperaturas e se decompõe com facilidade quando estocado por longos períodos [6]. Na esfera política os problemas atrelados à escassez de terras produtivas para o cultivo das espécies vegetais frente à crescente necessidade de terras para plantio com fins alimentícios é um dos principais entraves

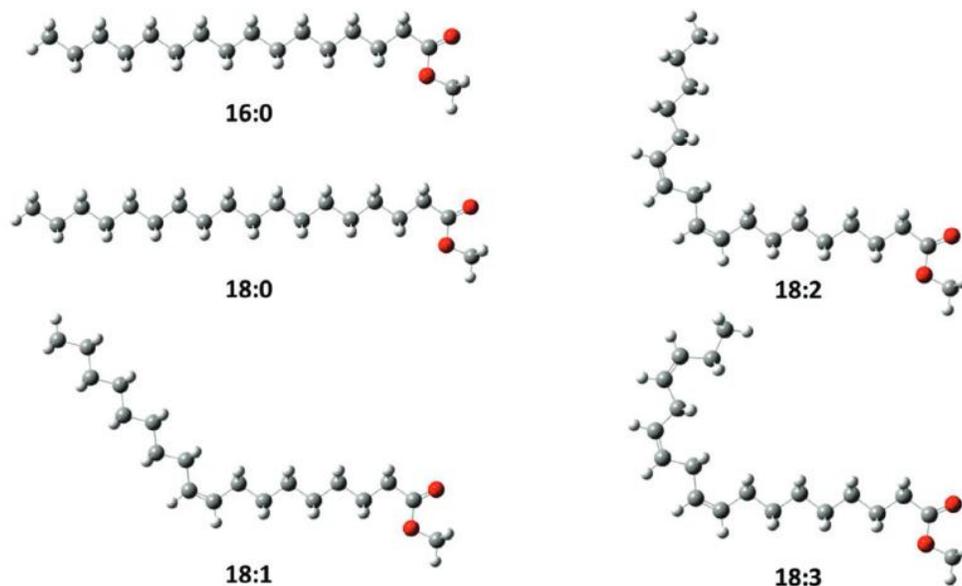


Figura 2.4: Estruturas dos EMAG (ésteres metílicos de ácido graxo) constituintes básicos do biodiesel trabalhados teórica e experimentalmente via análise espectroscópica. Esferas na cor cinza representam átomos de carbono, na cor vermelha átomos de oxigênio e na cor branca átomos de hidrogênio [19].

ao aumento da produção mundial de biodiesel, na visão de organismos internacionais [2].

Apesar de apresentarem propriedades bastante próximas às do diesel convencional, os produtos derivados da reação de transesterificação ainda apresentam elevada viscosidade e por isso não devem ser utilizados diretamente no motor a diesel. Uma solução para a utilização adequada desses produtos foi a determinação de misturas do biodiesel com o diesel convencional conhecidas como blendas, por exemplo, uma mistura conhecida como B2 representa 2% de biodiesel puro (B100) misturado ao diesel de petróleo.

A Figura 2.4 destaca os principais ésteres constituintes do biodiesel de soja. São notáveis as diferenças como tamanho da cadeia de carbonos e quantidade de duplas ligações carbono-carbono nas estruturas das moléculas. Essas diferenças nas moléculas que são inerentes ao fato de se utilizar várias fontes diferentes para produção tornam a composição do biodiesel completamente dependente da fonte utilizada para produzi-lo [1, 20]. Pesquisas com biodie-seis derivados de plantas oleaginosas oriundas de regiões diferentes têm mostrado composições de éster diferentes para biodie-seis de um mesmo tipo de óleo. Essas diferenças foram então associadas a diferentes condições ecológicas e origem geográfica das plantas oleaginosas [28].

Modos Normais de Vibração e o Espectro Raman do Biodiesel

3.1 Vibrações Moleculares e Coordenadas Normais

O entendimento dos modos normais de vibração de um material é fundamental para a compreensão do efeito Raman. Como veremos, na aproximação harmônica os modos normais de vibração de uma molécula descrevem os movimentos dos átomos no material como uma soma de osciladores harmônicos. Vamos discutir então o movimento dos átomos em uma molécula.

A cada átomo podemos associar 3 graus de liberdade (movimentos nas direções x , y ou z). Já em uma molécula que contém N átomos serão necessários $3N$ coordenadas para descrever seus movimentos. Em geral, 3 correspondem a translação e 3 a rotação da molécula como um todo. As $3N-6$ coordenadas resultantes determinam o movimento vibracional da molécula. Como um exemplo, numa molécula com cinco átomos é possível associar 9 graus de liberdade levando assim a uma equação de nono grau ($3N - 6 = 9$), cujas raízes seriam relacionadas às frequências vibracionais. A dificuldade em resolver a equação secular numericamente e obter resultados fisicamente significativos é o grande problema nessa análise. Os métodos de cálculo para esse tipo de problema passam pela utilização de técnicas computacionais e o uso de propriedades de simetria e teoria de grupos, permitindo assim o fatoramento da equação em várias de menor grau, mais fáceis de serem resolvidas [29].

O modelo mais simples para o estudo das vibrações de uma molécula é o de massas pontuais (núcleos atômicos) ligadas por molas com massa desprezível (ligações químicas). Na aproximação harmônica o movimento seria então governado pela lei de Hooke (equação 3.1);

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (3.1)$$

ou

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \quad (3.2)$$

que é a equação de um oscilador harmônico cuja solução é do tipo;

$$x(t) = A\sin(\nu t) + B\cos(\nu t) \quad (3.3)$$

onde

$$\nu \equiv \sqrt{\frac{k}{m}}$$

é a frequência de oscilação da molécula. A energia potêncial é dada por;

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.4)$$

onde k é a constante de força para a vibração.

A equação de onda de Schrodinger pode ser escrita como por:

$$H\psi = E\psi \quad (3.5)$$

ou, na forma mais comum:

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{kx^2}{2} \right) \psi = 0 \quad (3.6)$$

que resolvida com as condições que ψ deve ter valor único, ser finita e contínua, os auto valores (equação 3.7) e auto funções (3.8) correspondentes são:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.7)$$

$$\psi_v(x) = \left(\frac{m\nu}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} H_v(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (3.8)$$

onde $H_v(\xi)$ são os polinômios de Hermite e $\xi \equiv \sqrt{\frac{m\nu}{\hbar}}x$.

Uma molécula pode ser pensada como um conjunto de osciladores acoplados; o que se faz na análise de coordenadas normais é desacoplar esses osciladores em “modos normais”, tratados como osciladores harmônicos simples, descritos pelas chamadas “coordenadas normais” [29, 30, 31, 32].

Podemos considerar a função potencial $V = V(q_1, q_2, \dots, q_n)$ e próximo à posição de equilíbrio ($q_i = 0$), expandí-la numa série de potências:

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots \quad (3.9)$$

Podemos fazer $V_0 = 0$ pois V_0 é independente das coordenadas e seu valor apenas define o zero da escala de energia potencial. Na posição de equilíbrio, pela condição de mínimo, $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$. Desprezando os termos cúbicos e de ordem mais alta (aproximação de oscilador harmônico), teremos para a função potencial:

$$V = \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j \quad (3.10)$$

Sendo P_i o momento associado à coordenada interna q_i

$$P_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.11)$$

as energias cinética e potencial tomam a forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} P_i P_j \quad e \quad V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j \quad (3.12)$$

onde as somatórias são para as $3N - 6$ coordenadas; os g_{ij} e f_{ij} são funções da massa, geometria da molécula e campo de força molecular. A energia total do sistema é representada pelo hamiltoniano $H = T + V$ com T e V dados na equação 3.12. Os momentos canônicos dados pelas equações de Hamilton ($\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}$ e $\dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$) ficam:

$$\dot{q}_i = \sum_j g_{ij} P_j \quad e \quad \dot{P}_i = -\sum_j f_{ij} q_j. \quad (3.13)$$

Derivando \dot{q}_i em relação ao tempo e substituindo \dot{P}_j teremos:

$$\ddot{q}_i = -\sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} q_k \quad ou \quad \ddot{q}_i + \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} q_k = 0 \quad (3.14)$$

que tem a forma da equação:

$$\Delta \ddot{x} + \left(\frac{k}{m} \right) \Delta x = 0 \quad (3.15)$$

Uma solução particular seria:

$$q_i = A_i \cos(2\pi\nu_i t + \phi) \quad (3.16)$$

Substituindo q_i e a segunda derivada na equação 3.14 resulta, para as amplitudes, um sistema de equações algébricas lineares e homogêneas:

$$-(2\pi\nu_i)^2 A_i = - \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} q_k \quad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6) \quad (3.17)$$

Este sistema pode ser reescrito,

$$\sum_k \left(\sum_j g_{ij} f_{jk} - \delta_{ij} \lambda \right) A_k = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N - 6) \quad (3.18)$$

onde $\lambda = (2\pi\nu)^2$ e δ_{ij} é o delta de Kronecker, que vale 1 para $i = k$ e 0 para $i \neq k$. Isto significa que o termo $\delta_{ik} \lambda$ só é diferente de zero (e igual a λ) na i -ésima equação, quando $k = i$, como se observa na equação secular para este sistema de equações:

$$\begin{vmatrix} \sum_j g_{1j} f_{j1} - \lambda & \sum_j g_{1j} f_{j2} & \sum_j g_{1j} f_{j3} & \dots \\ \sum_j g_{2j} f_{j1} & \sum_j g_{2j} f_{j2} - \lambda & \sum_j g_{2j} f_{j3} & \dots \\ \sum_j g_{3j} f_{j1} & \sum_j g_{3j} f_{j2} & \sum_j g_{3j} f_{j3} - \lambda & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (3.19)$$

que costuma ser representada simbolicamente por $|GF - E\lambda| = 0$, onde E é a matriz unitária (ou identidade), com elementos somente na diagonal e iguais a 1. A resolução desta equação secular dá as $3N - 6$ raízes λ , que correspondem às frequências vibracionais, $\nu = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \sqrt{\lambda}$.

O movimento geral de uma molécula é bastante complexo, mas pode ser considerado como uma superposição das $3N$ vibrações normais, cada uma com sua frequência característica.

Apesar do tratamento acima ser necessário para uma descrição correta e acurada para a frequência dos modos, os modos de grandes moléculas são bem locais e é costume descrever qualitativamente as vibrações =CH, CH_2 , CH_3 , C=C, C=O, C-O e C-C, que representam os principais modos de vibração para as moléculas de ésteres.

Na figura 3.1 são mostradas as vibrações apresentadas pelas moléculas de CH_2 , CH_3 , CO e CC presentes na estrutura molecular dos ésteres e outros compostos orgânicos. É costume classificar as vibrações moleculares em *stretching* (distensão ou estiramento-freqüentemente

representado por ν) e *bending* (torção ou deformação-freqüentemente representado por δ) [24]. Então pode-se definir os modos de *stretching* como sendo qualquer movimento rítmico ao longo do eixo que conecta os átomos, de forma a aumentar ou diminuir a distância interatômica. Como mostrado na figura 3.1, o *stretching* pode ser subdividido em simétrico ou anti-simétrico. *Bending* é qualquer mudança no ângulo das ligações e, como representado na figura 3.1, pode ser subdividido em; *scissoring*, *wagging*, *twisting* e *rocking*.

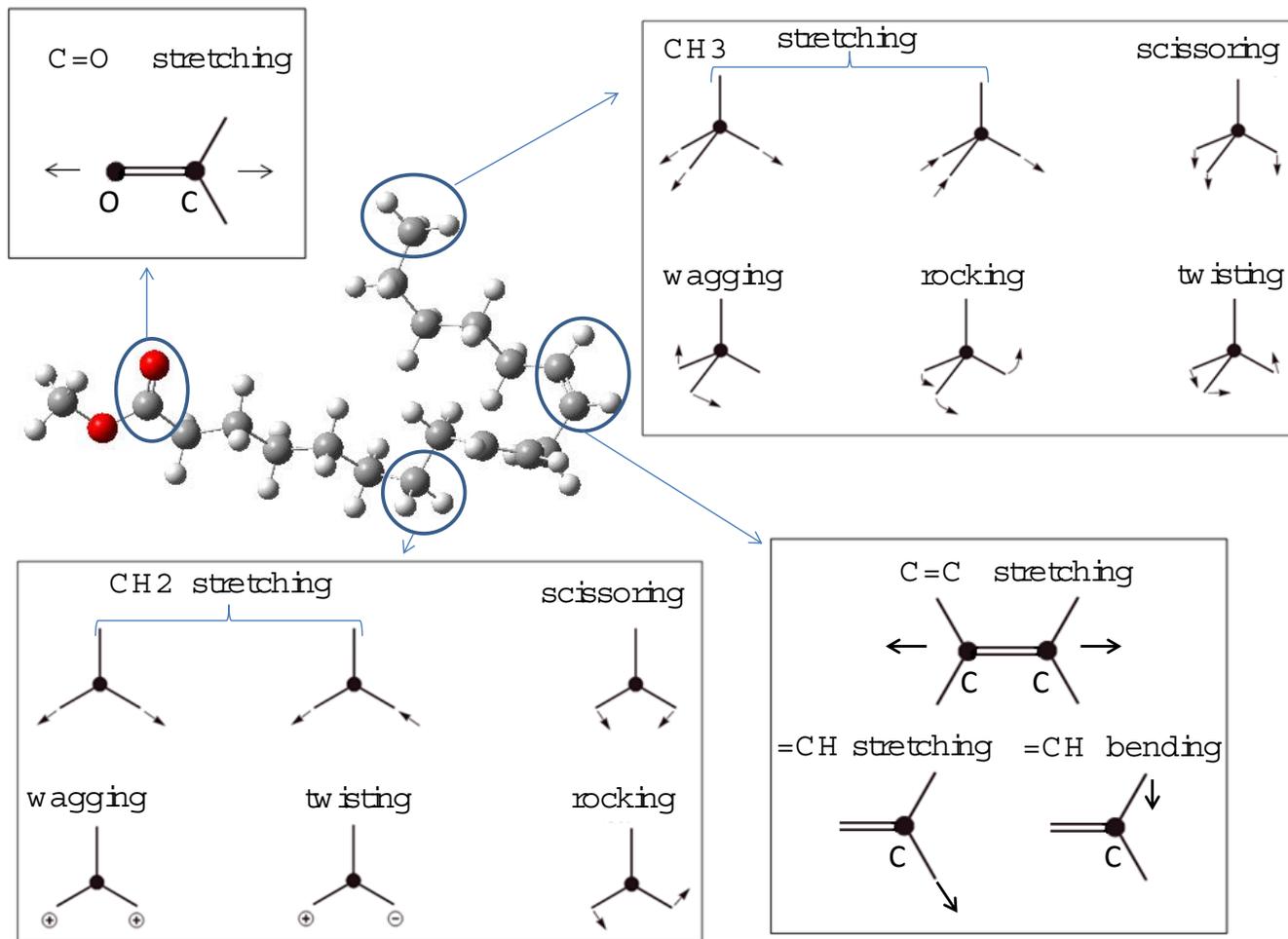


Figura 3.1: Vibrações tipo *stretching* e *bending* para moléculas de CH_2 , CH_3 , $C=O$ e $C=C$ [24].

3.2 Espectro Raman de Biodiesel

Técnicas espectroscópicas de caracterização vêm sendo utilizadas de forma cada vez mais crescente em análises químicas e físicas de compostos orgânicos, tais como óleos, gorduras, ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos e biodiesel. Aliada a técnicas convencionais [12], a espectroscopia Raman vem se destacando como ferramenta de análise desses compostos mo-

leculares. Pela simplicidade e rapidez, a técnica abre um vasto campo de possibilidades de pesquisa e inovação tecnológica. Grandes avanços em instrumentação possibilitam o desenvolvimento e utilização nos dias de hoje de espectrômetros de varredura com monocromadores simples, duplos ou triplos e a detecção por detectores CCD's (Charge Coupled Devices) permitindo a obtenção do espectro inteiro simultaneamente. Métodos interferométricos aliados a lasers com emissão no infravermelho são também bastante aplicados no que constitui a técnica da espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), possibilitando a obtenção de espectros isentos de contaminação por processos de fluorescência. A utilização de computadores com capacidade de processamento cada vez maior possibilita também uma abordagem teórica que contribui para o cálculo de coordenadas normais, permitindo assim a atribuição das frequências observadas.

Para entender as propriedades e funções do biodiesel, investigações físico-químicas detalhadas de ácidos graxos, bem como ésteres metílicos de ácidos graxos são necessárias. Nessa perspectiva, várias investigações espectroscópicas desses compostos orgânicos têm sido realizadas nas últimas décadas. À temperatura ambiente, os espectros Raman dos ácidos graxos apresentam diferenças devido a estrutura molecular, ordem conformacional, empacotamento lateral e fase sólida ou líquida [33, 34, 35, 36].

As estruturas cristalinas de ésteres saturados como metil estearato foram determinadas via difração de raios x. Cálculos referentes à fórmula molecular ($C_{19}H_{38}O_2$), peso molecular (298, 49g/Mol) e a célula unitária (monoclínica) com oito moléculas por célula unitária para o Metil Estearato foram reportadas [37].

Em geral ácidos graxos no estado líquido exibem diferentes isomerias conformacionais. Transição líquido-sólido e sólido-sólido de hidrocarbonetos submetidos a pressões elevadas foram reportados. Deslocamentos Raman assim como razão de intensidades de bandas correspondentes a diferentes conformações evidenciam a dependência com o aumento na pressão [38].

Vários trabalhos de espectroscopia Raman reportam a dependência estrutural de alguns ácidos graxos com a temperatura [22, 36, 39, 40, 41]. Geralmente a temperatura é aumentada até a temperatura de fusão e as modificações estruturais são analisadas via espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman [22]. A dependência de algumas bandas (frequência e intensidade) com a temperatura de fusão dos ácidos graxos e a divisão da banda em duas bandas são modificações constantemente observadas [22, 33, 35, 36, 40].

Cálculos de DFT com auxílio do software gaussian 98 têm sido realizados para investigar a estrutura molecular e o espectro vibracional de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia curta

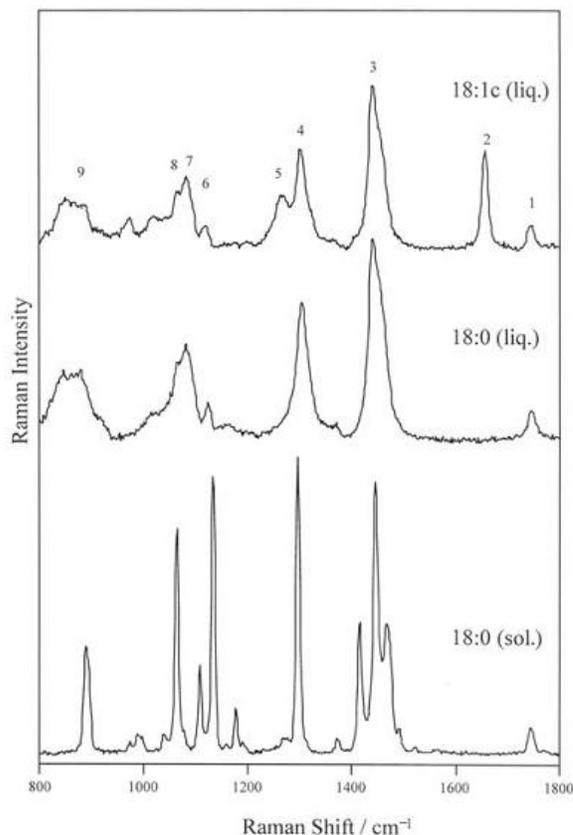


Figura 3.2: Espectro Raman de ésteres metílicos insaturados (oleato, 18 : 1) e saturados (estearato, 18 : 0) sólido (sol) e líquido (liq). Reproduzido da Ref. [22].

e de cadeia longa. Os espectros Raman teórico e experimental dos ésteres $C_nH_{2n}O_2$ ($n = 3 - 5$) foram investigados e, posteriormente, estudos teóricos foram realizados para ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeias maiores ($n = 5 - 20$) e com duplas ligações (carbono insaturado) ao longo da cadeia [22, 42, 43]. Beattie et al. [22] têm reportado medidas de espectroscopia Raman experimentais para análise de lipídios (ésteres metílicos de ácidos graxos-FAMES). Beattie et al. [22] também reportam uma extensiva discussão sobre vários parâmetros como variação no número de carbonos na cadeia, número de insaturações e fase líquida e sólida. A figura 3.2 mostra espectros Raman para ésteres puros sem insaturações (18 : 0) nas fases sólida e líquida e com uma insaturação (18 : 1) [22]. É bastante perceptível a ausência da banda em 1650 cm^{-1} em compostos saturados, bem como uma melhor definição das bandas em compostos sólidos. A figura 3.3 mostra espectros Raman de ésteres com mais de uma dupla ligação (18 : 0, 18 : 1, 18 : 2 e 18 : 3) [22]. É perceptível a dependência de algumas bandas com o número de duplas ligações na molécula. Funções de correlação com a massa insaturada (figura 3.3-b) e com o número de carbonos na cadeia (figura 3.3-c) foram apresentadas [22]. Um *shift* na banda próxima a 1650 cm^{-1} pode ser verificado nos espectros mostrados na figura 3.3-a. Esse

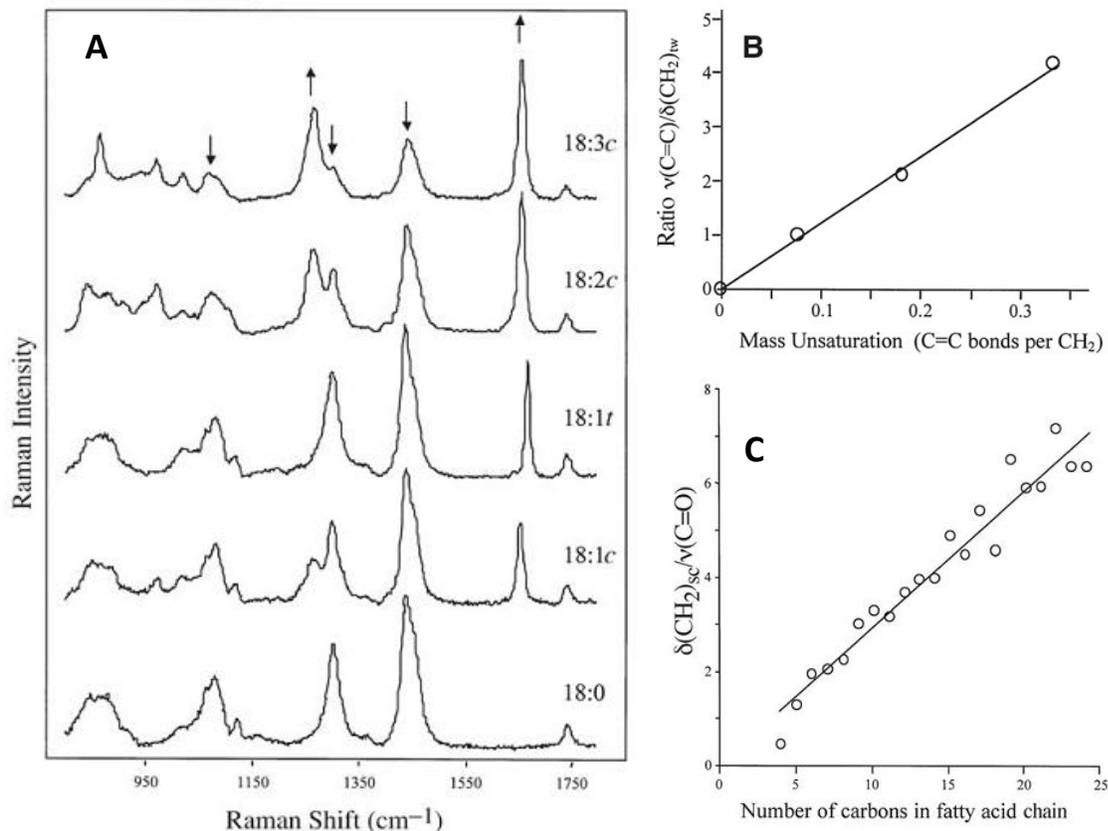


Figura 3.3: (A) Espectro Raman de uma série de ésteres puros (18 : n) no estado líquido. (B) Curva mostrando a razão de intensidades $\nu(C=C)/\delta(CH_2)_{tw}$ contra a razão $(C=C)/CH_2$ calculada. (C) Intensidade da banda em 1440 cm^{-1} , normalizada pela banda em 1740 cm^{-1} , contra o comprimento da cadeia (número de carbonos) de vários ésteres no estado líquido. Reproduzido da Ref. [22].

shift é atribuído a uma mudança na isomeria cis/trans de moléculas¹ de óleos vegetais [22, 44]. Com isso as bandas Raman em 1656 e 1670 cm^{-1} são associadas às configurações cis e trans, respectivamente.

Vasta literatura pode ser encontrada abrangendo estudos de espectroscopia Raman de compostos orgânicos tais como alcanos e ácidos Graxos [33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 44]. O mesmo cenário não se observa quando o foco passa a ser o biodiesel. Em uma pesquisa realizada recentemente na base de dados Web of Knowledge, é notado um panorama bastante diferente quando se compara Biodiesel e Espectroscopia Raman de Biodiesel. O gráfico na figura 3.4 lista a quantidade de artigos publicados entre os anos de 2009 a 2013. O gráfico na figura 3.4-a mostra a quantidade de artigos encontrados com o tema “Biodiesel”. Na figura 3.4-b a quantidade de artigos com o tema “Biodiesel and Raman”. Um recente interesse pela caracterização espectros-

¹Em unidades repetidas que possuem ligações duplas entre átomos de carbono na cadeia é possível a formação de configurações diferentes da cadeia denominadas cis e trans. Substituintes posicionados no mesmo lado da dupla ligação caracterizam a configuração cis enquanto substituintes posicionados em lados opostos caracterizam a configuração trans. Substituintes são todos os grupos ou espécies químicas ligadas à cadeia de hidrocarbonetos.

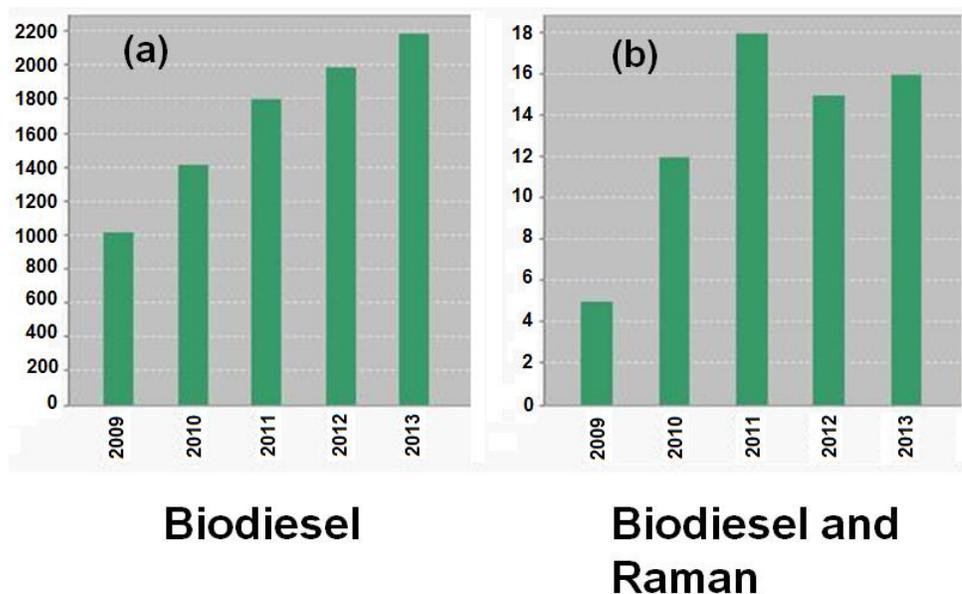


Figura 3.4: Pesquisa feita na base de dados Web of Knowledge no dia 31 de janeiro de 2014. O gráfico mostra um perfil de publicações entre os anos de 2006 a 2012, para o tema “biodiesel” (a) e “biodiesel AND Raman” (b).

cópica de biocombustíveis é revelado por um crescimento no número de trabalhos publicados em revistas internacionais indexadas. Mesmo tendo aumentado este interesse, verifica-se um crescimento traduzido em números pequenos de publicações (de 5 em 2009 para 16 em 2013).

Técnicas quimiométricas aliadas às espectroscopias Raman e infravermelho têm sido largamente utilizadas em estudos quantitativos na caracterização de óleos, gorduras e biodiesel. Modelos de calibração baseados em análises multivariadas (PCR-Principal Component Regression, PLS-Partial Least Square Regression, ANN-Artificial Neural Network) são combinadas às espectroscopias Raman e infravermelho para quantificar adulteração de biodiesel com óleos vegetais e precisões em misturas de biodiesel (principalmente B2 e B5) [45, 46, 47, 48, 49, 50]. A utilização desses métodos possibilita ainda a correlação entre os espectros e o tipo de matéria prima utilizada na produção de biodiesel [21].

Espectroscopia Raman dispersiva com excitação no visível [51] e por transformada de Fourier com excitação no infravermelho [52] têm sido utilizadas em combinação com métodos quimiométricos apropriados para identificação de óleos vegetais. A possibilidade de determinar a

adulteração de óleo de oliva com óleos similares, tais como óleo de girassol, é também verificada [51]. Por conter alto teor de (18 : 1) (oleato), o óleo de oliva se torna um comum adulterante para o óleo de girassol [53]. Espectroscopia FT-Raman foi recentemente utilizada para monitorar e quantificar diferenças entre os espectro Raman de óleo de soja e ésteres etílicos [5]. Medidas de espectroscopia Raman com ênfase na região de alta frequência 2800 – 3200 cm^{-1} indicam a possibilidade de quantificar insaturações em óleos comestíveis [54]. São observadas boas curvas de calibração entre intensidade Raman relativa ($\frac{I_{2855cm^{-1}}}{I_{3015cm^{-1}}}$) e medidas realizadas por técnicas de cromatografia a gás. Lewis et al. [55] mostraram que a razão entre intensidades Raman relativas, I_{2850}/I_{2880} , serve como um indicador da intensidade das interações entre cadeias laterais de empacotamento. Um decréscimo neste indicador representa fortes interações entre cadeias laterais devido a uma redução no espaçamento entre cadeias de lipídios [55, 56]. Brown et al. [57] determinaram a amplitude desse indicador para hidrocarbonetos líquidos e sólidos como sendo $I_{2890}/I_{2850} = 1.39 - 1.48$ e $I_{2890}/I_{2850} = 1.61 - 1.72$, respectivamente.

Uma característica comum a todos os trabalhos referentes a biodiesel na literatura é a análise simplificada de espectros, concentrada nos aspectos práticos dos comportamentos de bandas espectrais. Até a publicação dos trabalhos por nós desenvolvidos, intitulados; “Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja” [19] e “Line shape analysis of the Raman spectra from pure and mixed biofuels esters compounds” [58], não existia na literatura uma análise completa da estrutura de modos vibracionais que compõem o espectro dos biodieseis, como discutiremos no capítulo 5 desta Tese.

Metodologia

4.1 Princípios da Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman, uma amostra a ser analisada é irradiada por uma luz monocromática. A luz espalhada pela amostra é usualmente observada na direção perpendicular ao feixe incidente, sendo que esta consiste geralmente de dois tipos (considerando ausência de luminescência): Espalhamento Rayleigh, é forte e tem a mesma frequência do feixe incidente; Espalhamento Raman é muito fraco ($\sim 10^{-5}$ do feixe incidente) e tem frequência $\nu_0 \pm \nu_v$ onde ν_v é uma frequência vibracional de uma molécula e ν_0 corresponde à frequência do feixe incidente. A diferença entre as frequências do fóton incidente e espalhado é relacionada a propriedades físico-químicas dos materiais. Cada material tem um conjunto único de tais modos vibracionais, e a espectroscopia Raman pode ser utilizada para explorar as propriedades químicas e estruturais dos materiais [59].

Espalhamento Raman é o espalhamento inelástico da luz. Durante um evento de espalhamento, (1) um elétron absorve um fóton e é excitado, da banda de valência para a banda de condução, (2) o elétron excitado é espalhado pela emissão ou absorção de fônons, e (3) o elétron relaxa para a banda de valência pela emissão de um fóton. Ao medir a intensidade da luz espalhada como função da frequência, que é o que é plotado em um espectro Raman, obtém-se uma medida das frequências vibracionais do material. Espalhamento Raman pode ocorrer pela emissão ou pela absorção de fônons, e esses dois processos são denominados processos Stokes e anti-Stokes, respectivamente [60].

4.1.1 Espalhamento Raman Clássico

Observações feitas por Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888 – 1970), em 1927, foram as primeiras evidências experimentais que comprovaram a existência do espalhamento de luz inelástico, que se tornou conhecido como efeito Raman [61]. Desde então, diversas análises

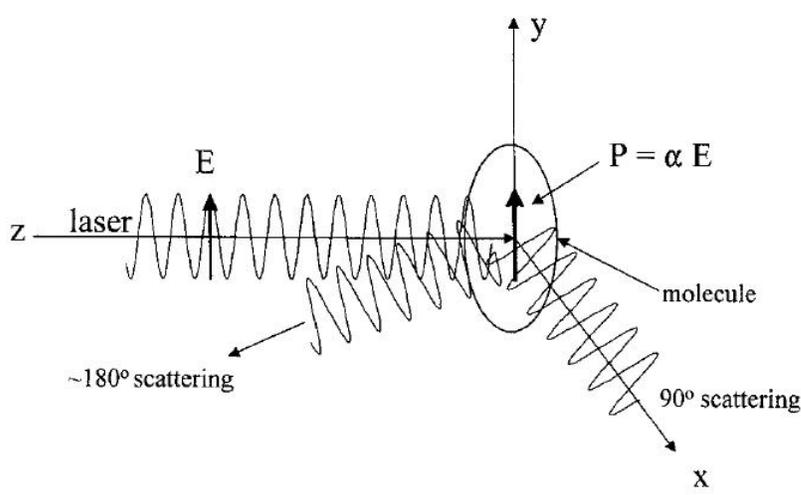


Figura 4.1: Polarização (\mathbf{P}) induzida em uma molécula por um campo elétrico incidente \mathbf{E} . Apesar de o feixe incidente poder ser espalhado em várias direções, na figura são mostrados os feixes espalhados em 90° e 180° [62].

físicas e químicas vêm sendo realizadas através da espectroscopia Raman [31, 59, 60].

No efeito Raman clássico retratado na Figura 4.1 a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação [29, 31]. O vetor do momento de dipolo induzido pode ser escrito como:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (4.1)$$

Sendo α a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} o vetor do campo elétrico da radiação incidente. O efeito Raman é devido a mudanças na polarizabilidade durante vibrações intramoleculares que podem ser expressas como:

$$\frac{d\alpha}{dq} \neq 0 \quad (4.2)$$

onde q é alguma coordenada vibracional interna. α pode ser expandido em torno da coordenada interna q e, desprezando termos de maior ordem, podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \quad (4.3)$$

Em um experimento de espalhamento de luz, o campo elétrico da luz oscila com uma frequência óptica ν_0 e a coordenada vibracional com uma frequência ν_v . Portanto, a coordenada q e o campo \mathbf{E} podem ser descritos como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad e \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.4)$$

Com isso o momento de dipolo induzido ficará:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (4.5)$$

Da equação anterior temos:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (4.6)$$

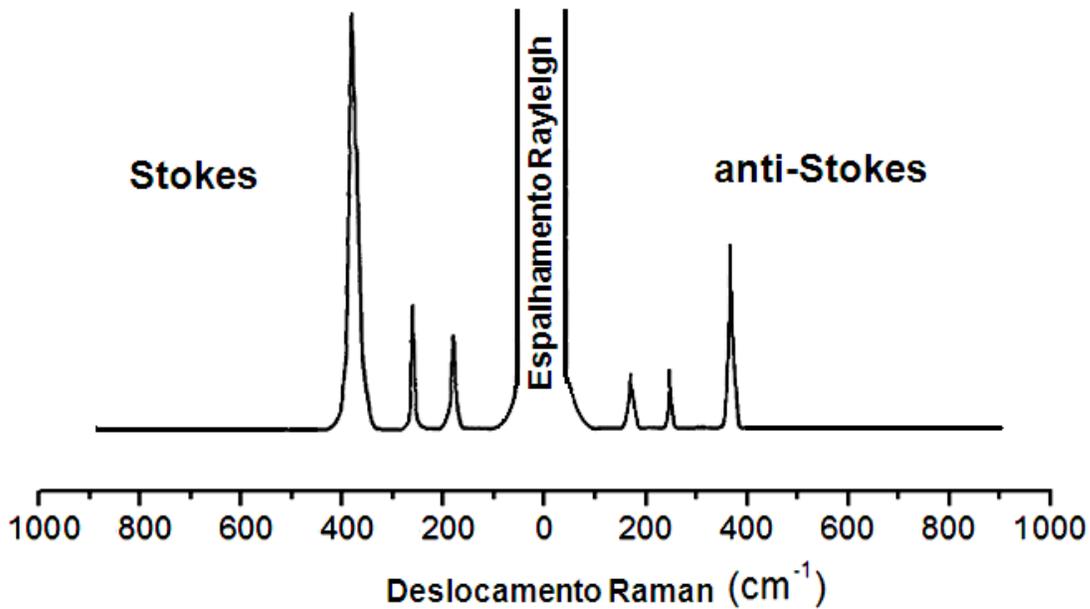


Figura 4.2: Exemplo pictórico de um espectro Raman e suas principais características [31].

O espalhamento Rayleigh (elástico) é representado pelo primeiro termo na equação acima. O espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes aparece no segundo termo com frequências $\nu_0 - \nu_v$ e $\nu_0 + \nu_v$, respectivamente. Um exemplo pictórico de espectro Raman e seus elementos pode ser visto na figura 4.2. Para que exista a contribuição do termo referente ao espalhamento Raman, é necessário que $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, nem todas as vibrações apresentam atividade Raman e seu caráter é fortemente dependente da simetria molecular. A intensidade das linhas Stokes são maiores e somente estas são normalmente medidas. A intensidade do espalhamento Raman

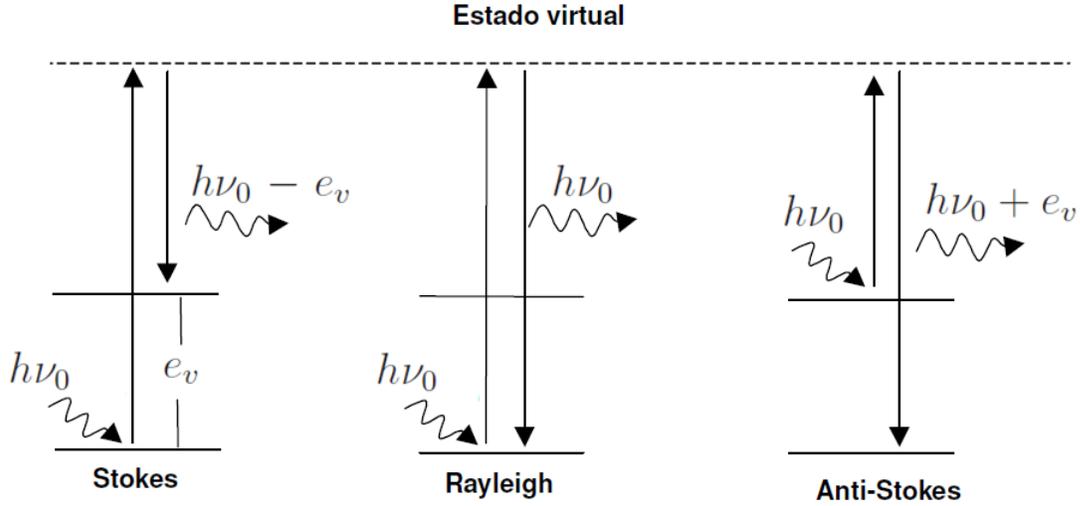


Figura 4.3: Esquema dos mecanismos de espalhamento. São mostradas representações para os espalhamentos Raman Stokes, e anti Stokes e para o espalhamento elástico Rayleigh [29].

Stokes e anti-Stokes não pode ser compreendida na formulação clássica, e a formulação quântica é necessária para uma descrição correta de intensidades.

4.1.2 Descrição Quântica do Espalhamento Raman

Pela mecânica quântica, a transição entre dois estados, caracterizados pelas funções de onda ψ_m e ψ_n , é descrita pelo momento de transição de dipolo induzido:

$$\alpha_{mn} = \int \psi_m \alpha \psi_n d\tau \quad (4.7)$$

onde $d\tau$ é um elemento de volume. A relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico é dada pelas equações:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (4.8)$$

Em forma de matriz podemos escrever a equação 4.9 como;

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

e a primeira matriz do lado direito é chamada tensor polarizabilidade. Em espalhamento Raman o tensor é simétrico e portanto, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$.

Para cada transição entre os estados vibracionais m e n devem ser consideradas as componentes $(\alpha_{ij})_{mn}$, onde i e j são x , y ou z . Para haver atividade Raman, pelo menos uma das componentes das 6 integrais

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau$$

deve ser diferente de zero.

Substituindo a equação em α_{mn} , na aproximação considerada, podemos escrever:

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau$$

No espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes, os estados vibracionais m e n são diferentes e a primeira integral do segundo membro é sempre igual a zero, pela ortogonalidade entre ψ_m e ψ_n . Para o segundo termo ser diferente de zero, é necessário que sejam satisfeitas as duas condições: (1) $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, haja variação da polarizabilidade com a pequena vibração em torno da posição de equilíbrio; (2) $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, o que implica em $\psi_m q \psi_n$ deve ser uma função par. Como q é uma função ímpar é necessário que o produto $\psi_m \psi_n$ seja função ímpar, isto é, as duas funções de onda devem ter diferente paridade. A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, onde o sinal “+” vale para Stokes e o sinal “-” para anti-Stokes.

Os mecanismos de espalhamento podem ser representados pelos esquemas da figura 4.3. No espalhamento Raman Stokes o sistema no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário do sistema, e decai em seguida para um estado vibracionalmente excitado, de energia e_v ; o fóton espalhado, $h\nu_0 - e_v$, terá energia menor do que o fóton incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado vibracional excitado e, após a interação

com a luz a molécula, decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$ [29].

A intensidade Raman depende da probabilidade de transição, ou seja, do quadrado do momento de transição e da quarta potência da frequência da radiação espalhada [29]:

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4} \right) I_0 \nu^4 \Sigma_i \Sigma_j |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (4.10)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e ν é frequência da radiação espalhada.

Para uma dada temperatura, o número médio de fonons com energia e_v é dado por [59]:

$$v = \frac{1}{e^{\frac{e_v}{k_B T}} - 1} \quad (4.11)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Como a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, deve-se esperar para as bandas anti-Stokes menor intensidade do que para as Stokes (veja figura 4.2). Isto se verifica experimentalmente e a relação entre as intensidades anti-Stokes (AS)/Stokes (S) é dada por:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp \left(-\frac{e_v}{k_B T} \right) \quad (4.12)$$

O espectro Raman fornece informações sobre os modos de vibração de um material. Como diferentes materiais apresentam estruturas atômicas diferentes, cada material apresenta um conjunto de modos de vibração específico.

4.2 Dos Experimentos

4.2.1 Preparação de Amostras

Na tabela 4.1 listamos os ésteres puros utilizados neste estudo, (16 : 0), (18 : 0), (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3), escolhidos por serem os principais constituintes do biodiesel de soja, mais o (12 : 0) e (14 : 0), escolhidos como referências para ésteres saturados que são líquidos a temperatura ambiente. Os espectros Raman teóricos e experimentais foram obtidos para todos os ésteres listados na tabela 4.1.

Os ésteres metílicos de ácido graxo (EMAG) utilizados na análise foram obtidos junto à Aldrich® e apresentam alta pureza (99 + $m/m\%$). Os ésteres puros permaneceram conser-

Tabela 4.1: Ésteres metílicos puros e suas nomenclaturas, de acordo com $(n : m)$, onde n é o número total de átomos de carbono na cadeia e m é o número total de ligações insaturadas carbono-carbono [6].

Ester	$(n : m)$
Metil laurato	(12 : 0)
Metil miristato	(14 : 0)
Metil palmitato	(16 : 0)
Metil estearato	(18 : 0)
Metil oleato	(18 : 1)
Metil linoleato	(18 : 2)
Metil linolenato	(18 : 3)

Tabela 4.2: Misturas de ésteres estudados neste trabalho e suas composições em percentagem ($\pm 0.1\%w/w$). Nas duas últimas linhas mostramos a composição em percentagem de dois biodieséis, o primeiro é um material de referência bem definido fornecido pelo NIST (SB-NIST), e o segundo é um biodiesel inicialmente desconhecido (SB-UNKN). SB-like é uma mistura realizada com valores próximos ao padrão NIST. As percentagens foram definidas por cromatografia, em acordo com o padrão EN 14103:2011 ($\pm 0.01\%w/w$).

Misturas	(16:0)	(18:0)	(18:1)	(18:2)	(18:3)	(outros)
35x65	35.0	-	65.0	-	-	-
2x50	49.8	-	-	50.2	-	-
15x85	15.0	-	-	85.0	-	-
25x45x30	24.8	-	45.1	30.1	-	-
4x25	24.8	-	24.7	25.0	25.4	-
SB-like	11.2	04.7	23.6	52.5	08.1	-
SB-NIST	10.70	04.30	23.30	52.30	07.82	01.58
SB-UNKN	9.57	2.71	25.74	47.84	3.69	10.45

Tabela 4.3: Composições em percentagem ($\pm 0.1\%w/w$) do SB-UNKN adulterado pela adição de óleo de soja, para as misturas binárias M1, M2, M3, M4 e M5.

Misturas	(M1)	(M2)	(M3)	(M4)	(M5)
SB-UNKN	100.0	94.9	89.3	78.8	0.0
Soja Óleo	0.0	5.1	10.7	21.2	100.0

vados sob refrigeração até o momento da medida. Dentre os sete EMAG trabalhados, cinco apresentam-se no estado líquido (12 : 0), (14 : 0), (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3) e os outros dois no estado sólido (16 : 0) e (18 : 0) a temperatura ambiente. Os EMAG (16 : 0) e (18 : 0), por serem sólidos a temperatura ambiente, foram submetidos a um aumento de temperatura até que fossem atingidos seus respectivos pontos de fusão [$T = 30.5^\circ\text{C}$ para (16 : 0) e $T = 39^\circ\text{C}$ para (18 : 0)] [6]. Com isso ocorreu a mudança de fase, o que possibilitou a medida do espectro Raman experimental do (16 : 0) e do (18 : 0) tanto na fase sólida quanto na fase líquida.

Na tabela 4.2 são apresentadas as composições de algumas misturas realizadas com diferentes proporções e composições dos ésteres puros listados na tabela 4.1. Os referidos compostos foram pesados (balança digital Mettler Toledo AB265-S, $\pm 0.01\text{mg}$), considerando proporções molares estabelecidas, sendo a mistura submetida a banho de ultrassom por 30 minutos em frasco de

vidro âmbar, visando a homogeneização do sistema.

Os EMAG foram combinados desde misturas binárias a misturas quinquenárias. Nas duas últimas linhas da tabela 4.2 são apresentadas composições de biodiesel de soja. O primeiro é um material de referência (SRM 2772) [63] fornecido pelo *National Institute of Standards and Technology* (SB-NIST) em trabalho colaborativo com o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). A mistura SB-like na quinta linha foi produzida com composição de ester próxima ao biodiesel padrão SB-NIST. Na última linha da tabela 4.2, a mistura SB-UNKN é uma amostra de biodiesel de soja com composição de ester inicialmente e propositalmente desconhecida. As amostras SB-NIST e SB-UNKN serão utilizadas para discutir o protocolo para determinação da composição de ester, tão bem como adulterações em biodiesel. Afim de validar todo o processo a composição do SB-UNKN foi independentemente determinada por cromatografia gasosa, em acordo com a norma EN 14103:2011.

Finalmente, cinco misturas de biodiesel de soja adulterados foram preparadas adicionando óleo de soja à amostra SB-UNKN, como mostrado na tabela 4.3. As misturas foram preparadas em um frasco de vidro âmbar, usando uma balança digital (Mettler Toledo AB265-S, $\pm 0.01\text{mg}$). As misturas foram submetidas a um banho de ultrassom por 30 minutos visando a homogeneização do sistema.

Todos os espectros foram medidos com as amostras colocadas em lamínulas de vidro previamente limpas com álcool etílico e acetona.

Os ésteres puros, as misturas, e os diversos biodieseis foram submetidos a medidas de espectroscopia Raman, medidas realizadas no LNS-Laboratório de Nano-Espectroscopia (UFMG) e na Dimat-Divisão de Metrologia de Materiais (INMETRO-RJ).

4.2.2 Detalhes Técnicos da Espectroscopia Raman

Medidas Realizadas na UFMG

Parte dos experimentos foi realizada no Laboratório de Nano-espectroscopia-(LabNS) do Departamento de Física da UFMG. O sistema “home built” utilizou um espectrômetro *AndorTM Technology-sharmrock sr-303i* equipado com um coupled charged detector (*AndorTM Technology-iDus Spectroscopy CCD*). A CCD foi resfriada até -75°C por Peltier coolers (sistema de refrigeração que utiliza pastilhas termoelétricas que operam utilizando o efeito Peltier) para reduzir ruídos. A amostra foi excitada com um laser He-Ne (17mW) de 632.8 nm (1.96 eV). O espectro Raman foi coletado no modo single-monochomator, com uma grade de difração de 600

linhas/mm. Foi utilizado um microscópio óptico com uma objetiva a ar e amplificação de $60\times$. Para cada espectro, foram feitas 5 acumulações com 30 segundos em cada. O espectro foi obtido no intervalo de $400 - 3800\text{ cm}^{-1}$, onde são observadas várias bandas Raman para ésteres e biodiesel. A linha de base no espectro foi subtraída usando o software Peak Fit, bem como a análise espectral por soma de Lorentzianas. Um diagrama esquemático do sistema Raman é mostrado na figura 4.4.

Os principais componentes ópticos são representados no diagrama da figura 4.4. O experimento consiste na incidência de luz monocromática do laser sobre a amostra, que é posteriormente retroespalhada. A luz retroespalhada é capturada pela objetiva e então enviada para um espelho móvel que envia o feixe resultante para o espectrômetro. Um filtro (notch) é utilizado para cortar a intensidade de espalhamento Rayleigh (elástico). No espectrômetro, a luz incide em um espelho plano (EP) sendo posteriormente enviada para um espelho esférico (EF1). O espelho esférico (EF1) é posicionado para enviar a luz para a grade de difração (GrD), que tem a função de dispersar a luz, sendo esta enviada para um segundo espelho esférico que é posicionado para focalizar essa luz dispersada dentro da CCD (veja a figura 4.5). A CCD captura esse sinal digital e através de um cabo USB envia para o computador. Detalhes da câmera como tempo de aquisição, eliminação de raios cósmicos, ganho da câmera, podem ser facilmente controlados pelo software *AndorTM* instalado no computador. O espectro é mostrado diretamente no monitor do computador com a abcissa podendo ser escolhida em nm ou cm^{-1} .

Medidas Realizadas no Inmetro-RJ

Espectros Raman dos ésteres puros, misturas de ésteres e biodiesel foram realizadas na divisão de metrologia de materiais (DIMAT) utilizando um espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon T64000 equipado com um coupled charged detector (CCD), resfriado com N_2 líquido e excitado com um laser de argônio de 514.5 nm (2.41 eV), com potência de $(25,7 \pm 0,1)\text{ mW}$. Os espectros Raman foram coletados no modo single-monochomator, com uma grade de difração de 600 linhas/mm . Foi utilizado um microscópio óptico com uma objetiva a ar e amplificação de $50\times$. Para cada espectro, foram feitas 5 acumulações com 30 segundos em cada. Os espectros foram obtidos no intervalo de $400 - 3800\text{ cm}^{-1}$, onde são observadas várias bandas Raman para ésteres e biodiesel. A linha de base no espectro foi subtraída usando o software Peak Fit, bem como a análise do espectro por soma de Lorentzianas.

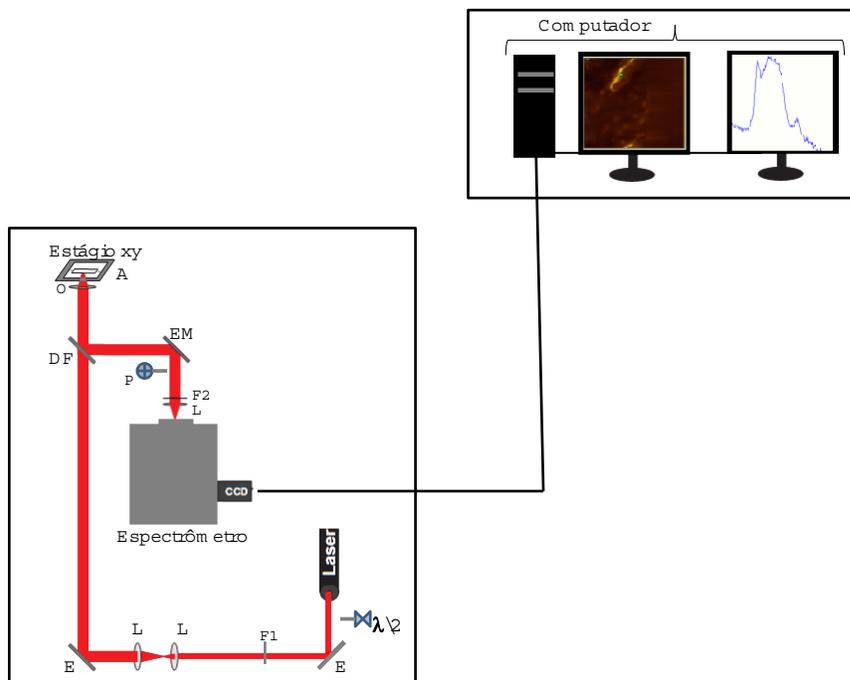


Figura 4.4: Esquema do espectrômetro Raman do LNS-Laboratório de Nanoespectroscopia-UFMG. É representado ainda alguns componentes tais como: espelhos (E), espelho móvel (EM), divisor de feixe (DF), lentes (L), filtro passa curta (F1), filtro notch (F2), filtro de fluorescência (F3), objetiva (O), amostra (A), polarizador (P) e a placa $\lambda/2$.

4.3 Dos Espectros Teóricos

4.3.1 Espectros simulados para guiar o ajuste experimental

A linha de base no espectro Raman experimental foi subtraída usando o software Peak Fit. No mesmo software uma soma de funções Lorentzianas foram usadas para ajustar o espectro. O número de picos (funções Lorentzianas) usados para ajustar o espectro Raman é dado por $3N-6$, onde N é o número de átomos na molécula. Como N é usualmente grande [$N=153$ para o (16 : 0), 171 para o (18 : 0), 165 para o (18 : 1), 156 para o (18 : 2) e 153 para o (18 : 3)], necessitou-se de um guia para ajudar definir o número de picos que devem ser usados para ajustar cada banda no espectro. Por isto utilizamos espectros simulados para cada ester da tabela 1.

Os cálculos de propriedades vibracionais de sistemas químicos por via teórica foram efetuados sobre estruturas previamente otimizadas tendo este trabalho sido todo realizado por colaboradores da UFJF. Por completeza, explicaremos aqui os conceitos teóricos por tras destes cálculos. Com o pacote computacional Gaussian03 [64] foi possível a obtenção de alguns parâmetros importantes para o estabelecimento das propriedades vibracionais de uma molé-

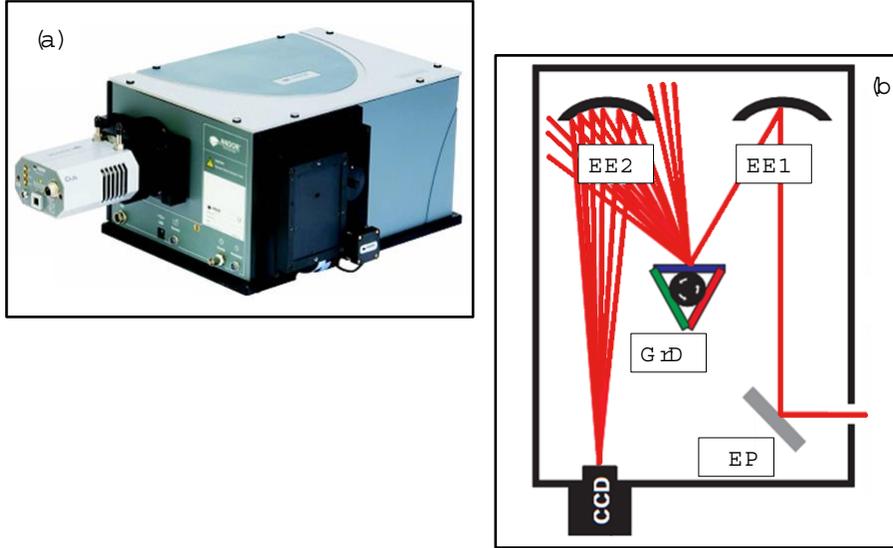


Figura 4.5: Foto ilustrativa do espectrômetro Raman do LNS-Laboratório de Nanoespectroscopia-UFG.

cula: A massa reduzida (μ), as constantes de força (k), as frequências harmônicas (f) e os deslocamentos cartesianos (l_{cart}) foram algumas delas [65].

Iniciou-se com o cálculo da segunda derivada do potencial harmônico, V , com relação aos deslocamentos atômicos (ξ), determinados em coordenadas cartesianas sobre as posições de equilíbrio dos átomos, de acordo com a Equação 4.13:

$$f_{CART,ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (4.13)$$

Com a equação 4.13 foi possível avaliar as constantes de força que agem sobre cada par atômico (ij). A equação 4.13 é conhecida como matriz Hessiana por estar associada a uma matriz $3N \times 3N$ (onde N equivale ao número de átomos) na qual os elementos correspondem às constantes de força (k). O termo $()_0$ refere-se ao fato de que as derivadas são tomadas nas posições de equilíbrio dos átomos, e que as primeiras derivadas são nulas. A primeira ação que o Gaussian03 faz com essas constantes de força é a conversão em novos valores ponderados pelas massas atômicas, dando origem a uma nova matriz denominada MWC (Mass Weighted Cartesian Coordinates):

$$f_{MWC_{ij}} = \frac{f_{CART,ij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (4.14)$$

onde $q_1 = \sqrt{m_1}\xi_1 = \sqrt{m_1}\Delta x_1$, $q_2 = \sqrt{m_1}\xi_2 = \sqrt{m_1}\Delta y_1$ e assim por diante, são as coordenadas cartesianas ponderadas pela massa.

O processo de diagonalização de $f_{MWC_{ij}}$ gera $3N$ autovetores e $3N$ autovalores. Os autovetores relativos a modos normais foram desconsiderados a priori, sendo calculados somente após a separação dos modos normais relativos à rotação e à translação. Os autovalores, por sua vez, fornecem as frequências fundamentais para a molécula que podem ser reais ou imaginárias.

O próximo passo foi transladar o centro de massa para a origem e determinar os produtos e momentos de inércia. O centro de massa é dado pela equação 4.15.

$$R_{COM} = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha}}{\sum_{\alpha} m_{\alpha}} \quad (4.15)$$

A origem foi então deslocada para o centro de massa $R_{COM_{\alpha}} = r_{\alpha} - R_{COM}$. Com isso foi construído o tensor momento de inércia (I) cuja diagonalização gera os autovalores momentos principais de inércia e uma matriz X contendo os autovetores de I que são usados para a definição dos vetores para a translação e rotação infinitesimais. A obtenção destes passa pela formulação de 3 vetores D de tamanho $3N$ que apontam a translação molecular e de outros 3 vetores D que se relacionam com a rotação molecular. Os $3N - 6$ modos restantes se referem-se às vibrações moleculares (no caso de moléculas não lineares).

Os vetores D apontam novas coordenadas internas. Entretanto, os modos vibracionais calculados por meio da Equação 4.14 apresentam-se em coordenadas MWC. Para corrigir esse problema e transformar os modos vibracionais (N_{vib}) em coordenadas internas (INT), procedeu-se de acordo com a Equação 4.16.

$$f_{INT} = D^{\dagger} f_{MWC} D \quad (4.16)$$

Uma submatriz de f_{INT} foi formada por $N_{vib} \times N_{vib}$ que contém as constantes de força em coordenadas internas. Diagonalizando-a, chegou-se a N_{vib} autovalores ($\lambda_i = 4\pi\nu_i^2$) e N_{vib} autovetores. A obtenção dos autovalores pode ser dada pelo auxílio da matriz transformação L . A matriz diagonal Λ contém todos os autovalores λ_i .

$$\Lambda = L^{\dagger} f_{INT} L \quad (4.17)$$

Possuindo os valores de cada comprimento de onda (λ_i) associado ao modo vibracional i , pode-se

determinar o número de onda (em cm^{-1}) a partir da Equação 4.18 .

$$\bar{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}} \quad (4.18)$$

Nesta, c corresponde à velocidade da luz no vácuo e $\bar{\nu}_i$ diz respeito ao número de onda associado ao modo vibracional. Estes valores calculados podem ser complexos, desde que λ_i seja negativo. Além destes valores, o pacote computacional também forneceu os dados relativos à massa reduzida, constantes de força e deslocamentos cartesianos para cada modo vibracional, de acordo com as equações 4.19, 4.20 e 4.21 abaixo. Os mesmos integraram as ferramentas capazes de elucidar as intensidades Raman utilizadas neste trabalho. Pode ser aplicado também para análises de espectroscopia no infravermelho.

$$\mu_i = \left(\sum k 3N l_{CART,ki}^2 \right)^{-1} \quad (4.19)$$

$$k_i = 4\pi^2 \nu_i^2 \mu_i \quad (4.20)$$

$$l_{CART} = \sum j 3N \left(\frac{D_{k,j} L_{j,i}}{\sqrt{m_j}} \right)^{-1} \quad (4.21)$$

Nestas equações temos que l_{CART} correspondeu ao vetor coluna que compreendeu os modos normais em coordenadas cartesianas; D e L são matrizes de transformação; e m_j diz respeito às massas atômicas dos átomos.

4.3.2 Intensidade de Espalhamento Raman

Enquanto a espectroscopia no infravermelho se baseia na absorção de uma radiação de frequência ν por parte do sistema molecular, a espectroscopia Raman leva em consideração a frequência ν' do fóton espalhado pelo material de estudo, após a incidência de um fóton de frequência ν . Computacionalmente, a rotina para o cálculo das frequências vibracionais encontra-se bem implementada, conforme apresentado na seção anterior.

Os $3N - 6$ modos de vibração foram disponibilizados teoricamente junto de suas intensidades que possuem vínculo com os elementos da matriz representada pela Equação 4.21. Através desta, a obtenção das intensidades Raman se deu, computacionalmente, segundo a Equação 4.22 [66, 67].

$$I^{RAMAN} = 45 \left(\frac{d\bar{\alpha}}{dl_{CART}} \right)^2 + 7 \left(\frac{d\beta}{dl_{CART}} \right)^2 \quad (4.22)$$

onde, os termos $\bar{\alpha}$ e β^2 são os invariantes isotrópico e anisotrópico do tensor polarizabilidade e podem ser escritos como:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4.23)$$

$$\beta^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2) + \alpha_{xz}^2] \quad (4.24)$$

Um ajuste matemático permitiu transformar um conjunto de linhas (valores teóricos) em uma curva ajustada que possibilitou uma comparação com os espectros experimentais. O programa SIMULAT2 [68] se utilizou de uma função do tipo Lorentziana para ajustar as intensidades e suas respectivas frequências na forma de uma curva que descreveu o espectro da estrutura de interesse.

Finalmente, os espectros experimentais foram ajustados utilizando o espectro simulado como um guia. No processo de ajuste, as frequências e intensidades não foram fixadas, podendo variar livremente, enquanto a largura dos picos foi compartilhada para evitar problemas causados devido ao alargamento de alguns picos.

Protocolo para caracterização de biodiesel com espectroscopia Raman

5.1 Espectro Raman de Ésteres Metílicos Puros

A figura 5.1-a) mostra o espectro Raman no intervalo de $650 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ para o biodiesel de soja padrão NIST antes e depois da subtração da linha de base. Esse procedimento aplicado

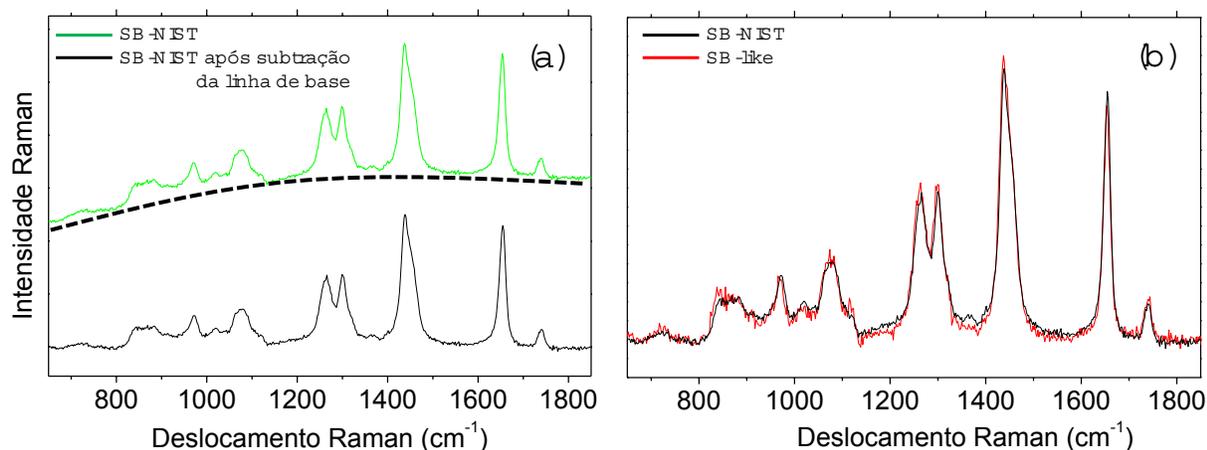


Figura 5.1: Espectro Raman no intervalo de 650 a 1850 cm^{-1} para o biodiesel de soja padrão NIST (a), sem subtração da linha de base (curva na cor verde) e após a subtração da linha de base (curva na cor preta). Em (b) uma comparação entre o espectro Raman para o biodiesel de soja padrão NIST e a mistura SB-Like (ver tabelas 4.1 e 4.2).

em todos os demais espectros aqui apresentados, foi realizado com o software (Peak Fit), o que possibilitou uma melhor normalização do espectro para uma posterior comparação com outras misturas diferentes. Após a retirada da linha de base, segue o procedimento de ajuste onde uma soma de Lorentzianas foi usada para ajustar as bandas que compõem o espectro Raman

como será discutido na seção 5.1. Na figura 5.1-b) foi apresentado, para fins de comparação, o espectro Raman referente às misturas SB-NIST e SB-Like. Nota-se grande similaridade entre os espectros devido às composições dos ésteres presentes em ambas as misturas serem muito próximas (veja os percentuais apresentados na tabela 4.2). Essa similaridade indica a possibilidade de se criar um padrão desde que seja conhecido os percentuais de cada ester puro que compõe um dado biodiesel. No decorrer desse capítulo será apresentado um método sistemático para caracterização do biodiesel de soja por espectroscopia Raman. O método utiliza o espectro simulado como um guia afim de obter uma análise experimental completa que envolve parâmetros como intensidade e frequência de picos Raman. Em nossa análise, que é fundamentada na teoria, as bandas no espectro Raman de ésteres, óleos e biodiesel são formadas por picos devidamente identificados por ajustes de funções Lorentzianas, representando os 3N-6 modos possíveis para cada molécula. Desta forma, os cálculos computacionais (espectros teóricos fundamentados em uma molécula na forma de um gás) e os espectros experimentais se complementaram nessa busca pela identidade do espectro Raman dos ésteres puros, principais constituintes do biodiesel.

A Figura 5.2 mostra os espectros Raman para o EMAG (18 : 1) na região entre 400 e 3800 cm^{-1} , obtidos experimentalmente (a) e teoricamente (b). Existem algumas discrepâncias entre o espectro experimental e teórico, tais como as vibrações de estiramento $C = O$ e $C = C$ sendo calculadas essencialmente com os mesmos comprimentos de onda (1724.33 e 1724.85 cm^{-1}), e portanto sobrepostos dentro da mesma banda próxima a 1720 cm^{-1} , enquanto no experimento elas são bem separadas em frequência (veja a Figura 5.2). Contudo, o ajuste geral foi bom o bastante para nossos propósitos. Trabalhos publicados em periódicos que apresentam a literatura científica [22, 56, 57, 69, 70] e na literatura básica [23, 24] já fornecem uma atribuição geral para essas assinaturas espectroscópicas para ésteres. Portanto as várias bandas devido a $C_1 - C_2$ stretching, CH_3 rocking e C-O stretching (800 – 900 cm^{-1}), =C-H bending (twisting entre 900 – 1000 cm^{-1}), skeletal C-C stretching (1050 – 1150 cm^{-1}), =C-H bending (scissoring entre 1245 – 1277 cm^{-1}), CH_2 bending (twisting entre 1290 – 1320 cm^{-1} e wagging entre 1350 – 1380 cm^{-1}), CH_2 e CH_3 bending (1400 – 1500 cm^{-1}), C=C stretching (1600 – 1700 cm^{-1}), C=O stretching (1700 – 1750 cm^{-1}), C-H stretching 2800 – 3000 cm^{-1} e =C-H stretching olefínico simétrico e assimétrico (3000 – 3100 cm^{-1}) foram indicadas na Figura 5.2.

O modo C-C stretching devido à parte final C-C(=O), aparecendo entre 800 – 900 cm^{-1} , é considerado separado dos modos C-C stretching que compõem o esqueleto da cadeia de hidro-

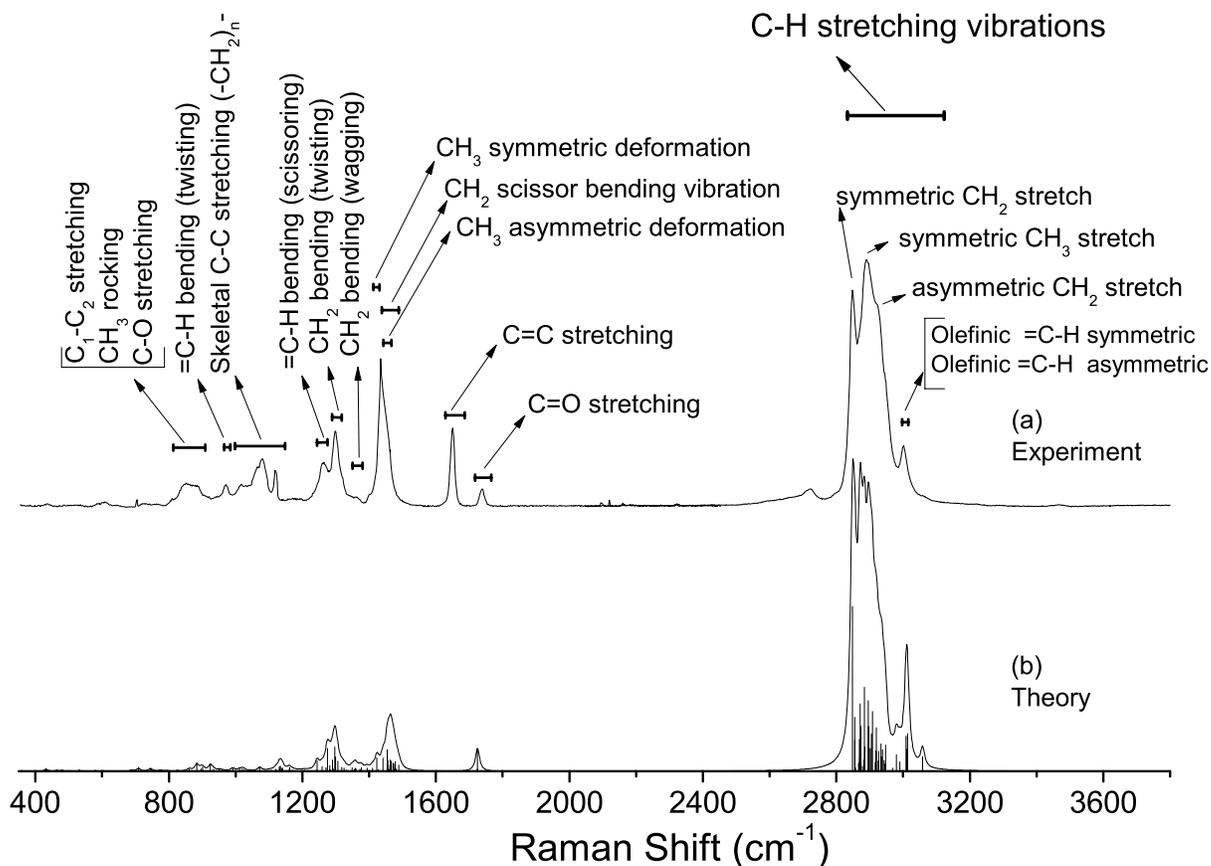


Figura 5.2: Espectro Raman experimental (a) e teórico (b) para o éster metílico (18 : 1). Cada linha vertical no espectro teórico indica a frequência e intensidade para um modo de vibração específico. $\gamma = 15\text{cm}^{-1}$ foi usado para a largura do pico (FWHM-*full width at half maximum*) para simular o espectro teórico que melhor se assemelha ao espectro experimental. 1 e 2 em $C_1 - C_2$ representa o primeiro e segundo carbono na estrutura molecular do ester próximo ao grupo C-C(=O) [58].

carbonetos, que ocorre entre $1050 - 1150\text{ cm}^{-1}$ [57]. Portanto, da forma como é comumente definida na literatura, as frequências dos modos vibracionais têm janelas disponíveis, algumas alcançando 100 cm^{-1} , tornando difícil a compreensão das bandas Raman, que são compostas por diversos picos. Todas essas bandas que constituem o espectro Raman do biodiesel carregam as características de diversos modos de vibração, como mostrado pelas linhas verticais no espectro simulado (veja Figura 5.2-(b)). Uma análise experimental detalhada dessas características será aqui apresentada.

A Figura 5.3 mostra o espectro Raman para os principais ésteres presentes no biodiesel de soja, como listados na Tabela 4.1, mais os ésteres (12 : 0) e (14 : 0), que são referências para as análises de ésteres insaturados na fase líquida, após retiradas as linhas de base. Diferenças são observadas nas intensidades Raman e frequências de algumas bandas devido a vários fatores, incluindo: fase líquida vs. fase sólida [22, 57], número de átomos de carbono na cadeia [22,

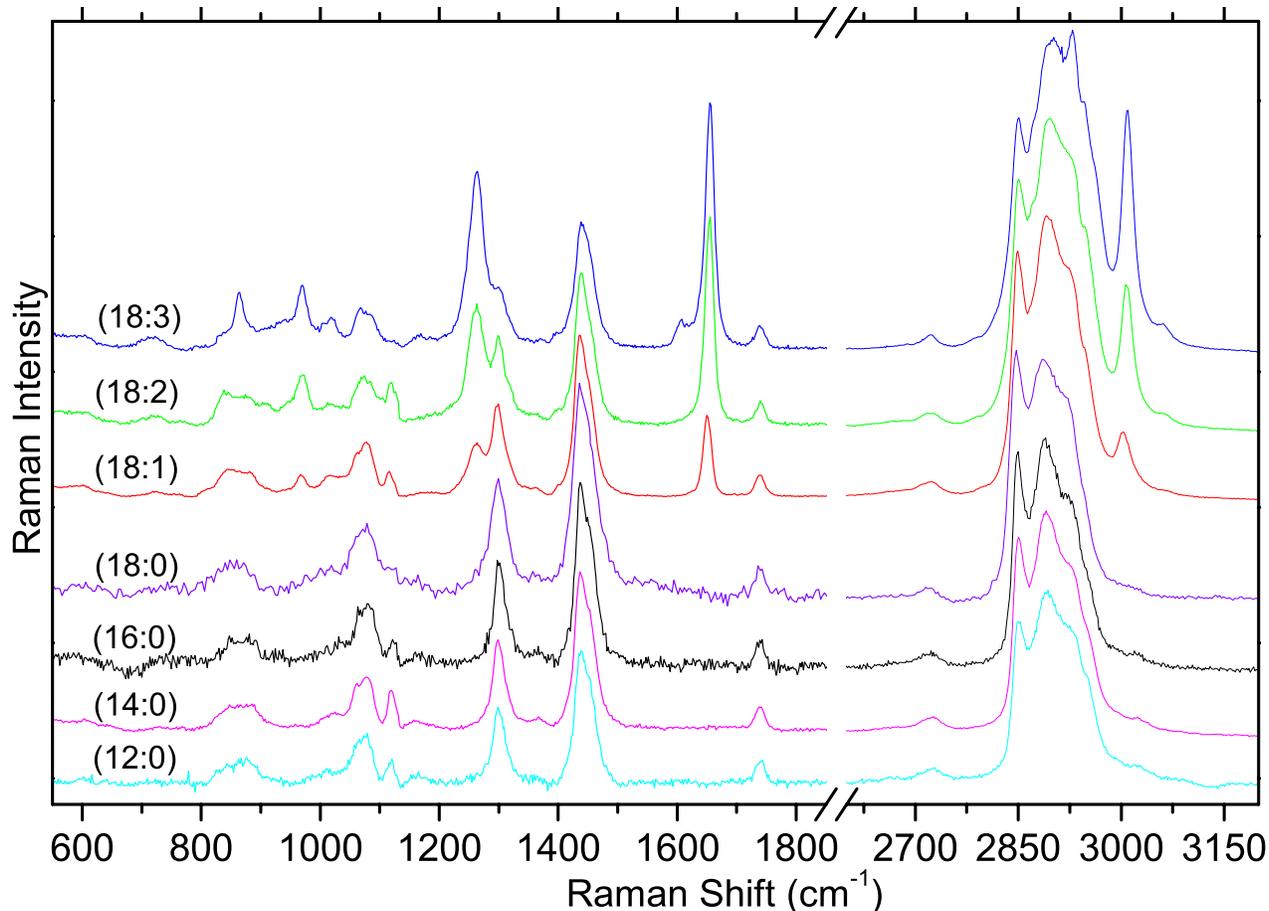


Figura 5.3: Espectro Raman para os ésteres puros (12 : 0), (14 : 0), (16 : 0), (18 : 0), (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3). Os espectros foram normalizados pela vibração de estiramento para a banda $C = O$ em 1740 cm^{-1} . Para os ésteres (16 : 0) e (18 : 0), o espectro mostrado se refere aos ésteres na fase líquida, subtraído o efeito de temperatura como discutido na seção 5.1.1 [58].

42, 43] e número de insaturações [22]. Como foi mostrado e já discutido na Figura 5.1, é importante destacar que a forma da linha de um espectro Raman de biodiesel é determinada pela quantidade relativa desses ésteres. Portanto, toda informação a respeito de cada um desses ésteres individuais é de fundamental importância na caracterização e compreensão dos espectros Raman do biodiesel.

5.1.1 Fase sólida versus fase líquida e a dependência com o número de átomos de carbono na cadeia

A Figura 5.4a apresenta uma comparação entre os espectros Raman do (16 : 0) nas fases líquida e sólida, na região entre 650 e 3200 cm^{-1} . Para esta análise, nós usamos o palmitato de metila (16 : 0), sólido a temperatura ambiente e líquido acima de $T = 30,5^\circ\text{C}$. Ajustando esses espectros com 3N-6 Lorentzianas (não mostradas aqui, discutidas na próxima seção) verifica-

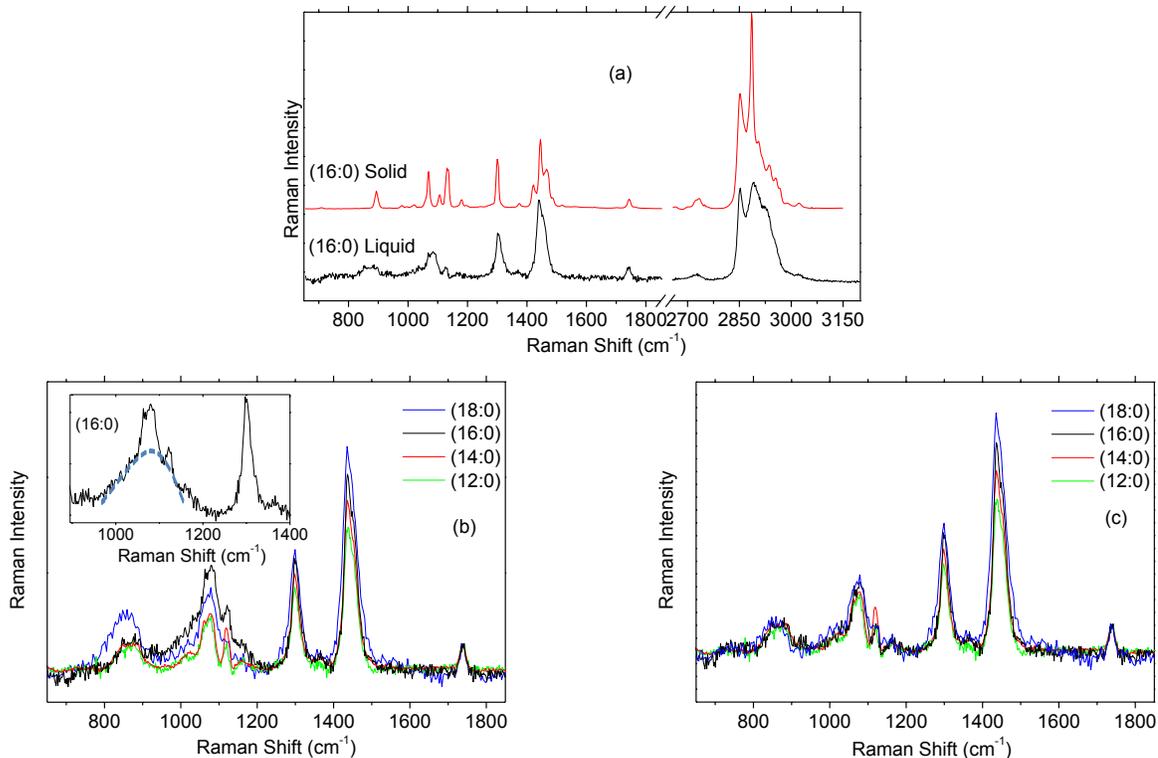


Figura 5.4: (a) Espectro Raman do (16 : 0) na fase sólida (linha vermelha) e líquida (linha preta) nas regiões entre 650 – 1850 e 2650 – 3200 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados pela vibração de estiramento para a banda $C = O$ em 1740 cm^{-1} . (b) Espectro Raman de ésteres saturados (12 : 0), (14 : 0), (16 : 0) e (18 : 0) na fase líquida. O inset em (b) mostra uma curva de correção para subtrair o *background* induzido devido a altas temperaturas nos ésteres (16 : 0) e (18 : 0). (c) Espectro Raman dos ésteres saturados (12 : 0), (14 : 0), (16 : 0) e (18 : 0) com correção de intensidade aplicada aos ésteres (16 : 0) e (18 : 0) [58].

se uma largura a meia altura (full width at half maximum-FWHM) igual a $7 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ em amostras na fase líquida e $3 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ em amostras na fase sólida. Para componentes líquidos, os picos individuais são largos e as bandas tendem a se misturarem, tornando mais difícil indentificar intensidade, largura e posição de cada pico. Os picos tornam-se mais bem definidos nos materiais sólidos, permitindo uma melhor identificação de cada modo vibracional. Em geral, existem pequenos desvios em frequências ao comparar componentes sólidos e líquidos. O espectro Raman de amostras na fase sólida apresenta bandas finas e portanto mais nítidas devido a cadeia de hidrocarbonetos ser mais ordenada para estruturas na fase sólida [55, 56, 57, 70]. No espectro da amostra líquida acontece uma maior distribuição dos picos referentes aos modos de vibração, essa maior distribuição associada a uma maior largura à meia altura em líquidos leva a uma maior indefinição dos picos que originam as bandas.

A Figura 5.4b compara o espectro Raman dos componentes ésteres completamente saturados: ($n : 0$), onde $n = 12, 14, 16, 18$ indica a quantidade de carbonos na cadeia e o 0 indica que

não existe duplas ligações carbono-carbono nessas moléculas. Moléculas que possuem apenas ligações covalentes simples são denominadas saturadas e nenhum átomo adicional pode se unir sem a remoção de outros átomos que já estão ligados [71, 72]. As ligações covalentes em cada molécula são fortes, porém apenas as fracas ligações de hidrogênio e de van der Waals existem entre as moléculas, e, portanto, esses compostos possuem pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos. No entanto as temperaturas de fusão e de ebulição aumentam com o aumento da massa molar [6, 71]. Para ésteres saturados, as diferenças observadas no espectro Raman devem ser relacionadas somente quanto a diferenças no número total de átomos de carbono e hidrogênio na molécula. É observado um aumento na intensidade de alguns picos Raman, particularmente nas regiões do espectro relacionadas a $-CH_2$ -*bending*, especialmente para modos com frequências em torno de 1300 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} . Note a ausência da banda em 1650 cm^{-1} , relacionada à dupla ligação de estiramento C=C, característica de ésteres insaturados. Para os ésteres (16 : 0) e (18 : 0), a região entre 800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} apresentou um aspecto mais largo, não observado nos espectros dos ésteres (12 : 0) e (14 : 0), que já são líquidos a temperatura ambiente. Esse alargamento (“*background*”) é devido ao aumento de temperatura a qual foram submetidos os ésteres (16 : 0) e (18 : 0) até que estes alcançassem o ponto de fusão. Esse efeito foi subtraído (inset na Figura 5.4b) nos ésteres (16 : 0) e (18 : 0) para que eles pudessem ser comparados com os demais espectros de referência para ésteres saturados (12 : 0) e (14 : 0) (Figura 5.4c). Esse procedimento foi necessário porque a elevação da temperatura causa variações nas intensidades relativas dos picos. Esse efeito é maior em bandas devido a ligações de estiramento carbono-carbono que constituem o esqueleto da cadeia, ou seja, entre 800 e 1200 cm^{-1} . Beattie *et al.* [22] mostraram o efeito da temperatura sobre a intensidade da banda $C_1 - C_2$ entre 800 e 900 cm^{-1} .

5.1.2 Dependência com o número de insaturações na cadeia

Na Figura 5.5 é apresentado o espectro Raman experimental [(a), (c) e (e)] e o espectro simulado [(b), (d) e (f)] para três tipos de ésteres, todos com 18 átomos de carbono (18 : m), com $m = 1, 2, 3$. O 18 indica a quantidade de carbonos na cadeia e o m indica a quantidade de duplas ligações carbono-carbono nessas moléculas. As ligações duplas entre dois átomos de carbono envolvem o compartilhamento de dois pares de elétrons. Moléculas que possuem ligações covalentes duplas são denominadas insaturadas e, portanto, cada átomo de carbono não está ligado ao número máximo possível de outros átomos (quatro); como tal, é possível que

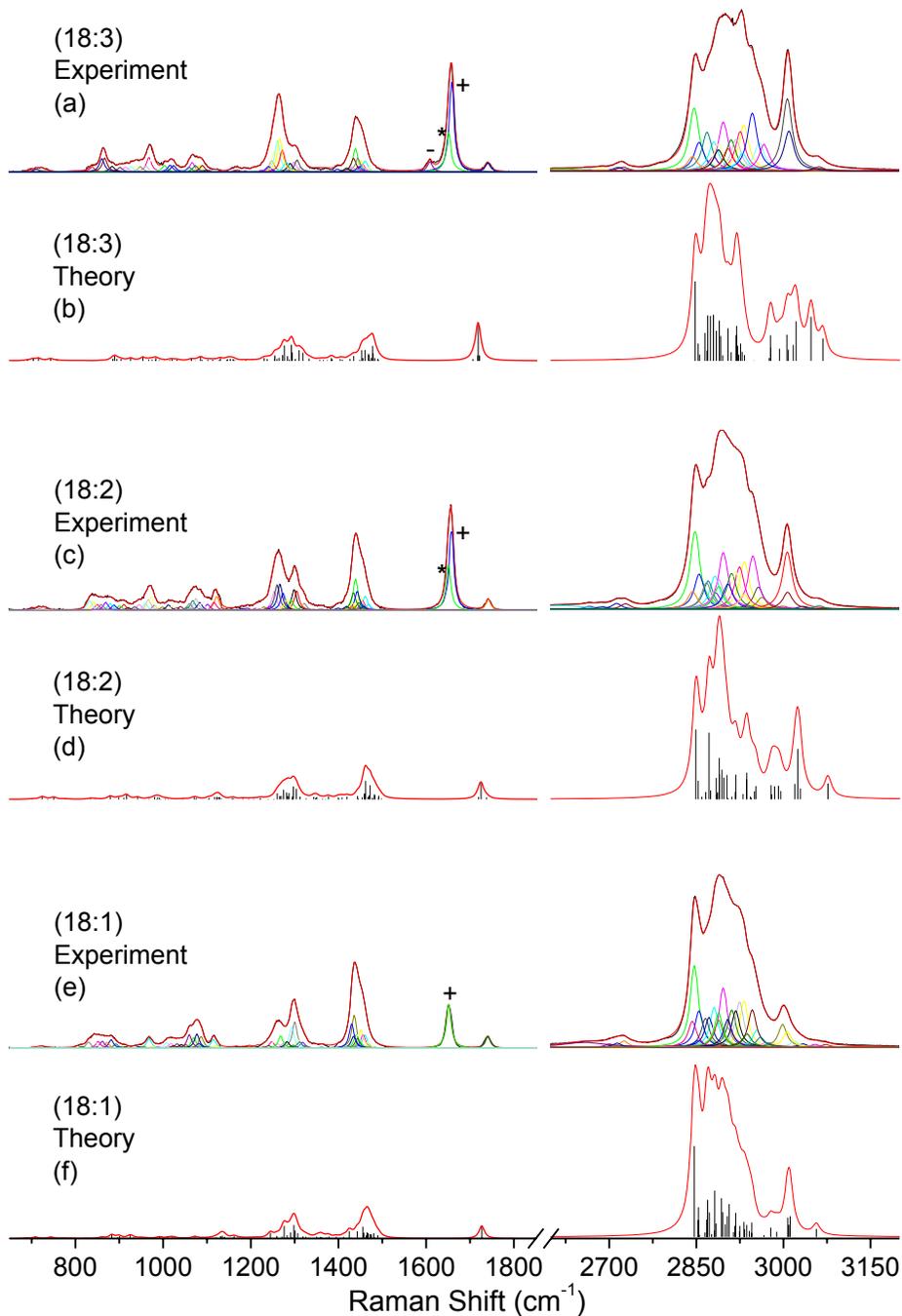


Figura 5.5: Espectros Raman experimentais [(a), (c) e (e)] e simulados [(b), (d) e (f)] dos ésteres puros (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3). As curvas Lorentzianas utilizadas para ajustar os espectros experimentais estão mostradas. Para os espectros simulados, as linhas verticais dão as frequências calculadas e as intensidades relativas. Os símbolos “+”, “*” e “-” indicam os modos vibracionais lineares de estiramento $C = C$ atribuídos, como mostrado na Figura 5.6 [58].

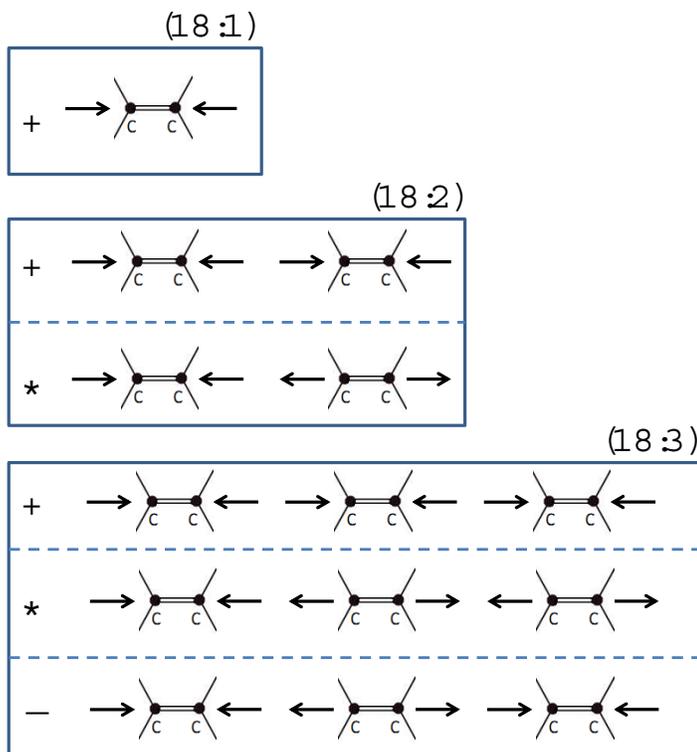


Figura 5.6: Modos vibracionais para as bandas $C = C$ presentes nos ésteres puros (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3). Os símbolos “+”, “*” e “-” indicam as simetrias nas vibrações $C = C$, e são usados para atribuir os respectivos picos Raman na Figura 5.5 [58].

um outro átomo ou grupo de átomos se ligue à molécula original. Atenção será dada ao efeito devido ao aumento no número de duplas ligações (carbonos insaturados) nas moléculas: oleato (18 : 1), linoleato (18 : 2) e linolenato (18 : 3). Espectros Raman de biodiesel insaturado exibem bandas características, tais como a vibração $=C-H$ *bending* próximo a 970 cm^{-1} , a vibração $=C-H$ *bending* próxima a 1265 cm^{-1} , a vibração $C=C$ *stretching* próxima a 1650 cm^{-1} e a vibração $=CH$ *stretching* (CH olefínico) próxima a 3000 cm^{-1} . A intensidade relativa das bandas próximas a 970 , 1265 , 1650 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} são proporcionais ao número de duplas ligações na molécula. Essas bandas são ausentes nos componentes completamente saturados ($n : 0$), como mostrado nas Figuras 5.3 e 5.4. Essas diferenças indicam a possibilidade de encontrar correlações entre o número de carbonos insaturados e a intensidade relativa dos picos Raman [22]. Desvios relativos em frequência podem também ocorrer dependendo do número de insaturações, como discutido mais tarde. O aumento na quantidade de duplas ligações $C=C$, ou seja, uma para o (18 : 1), duas para o (18 : 2) e três para o (18 : 3), leva ao decréscimo no número de ligações $C-C$ e CH_2 nas moléculas. Enquanto os picos em $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ tornam-se

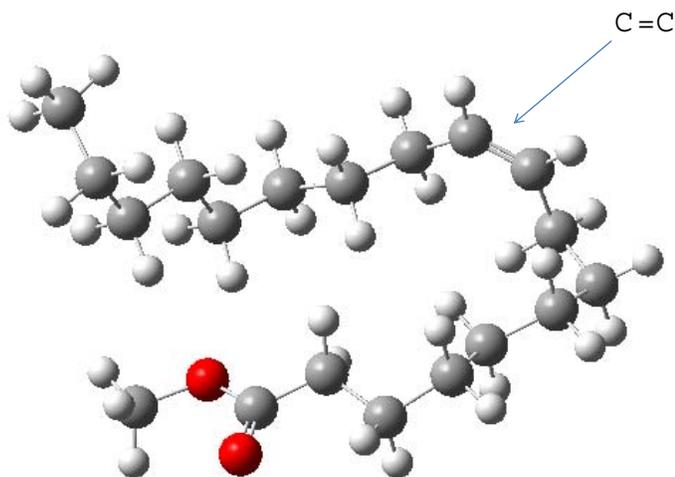


Figura 5.7: Estrutura atômica para o (18 : 1) otimizada pelo pacote Gaussian03 [64, 65]. Esferas na cor cinza representam átomos de carbono, na cor vermelha átomos de oxigênio e na cor branca átomos de hidrogênio. Destaque para a única dupla ligação C=C mostrada na figura.

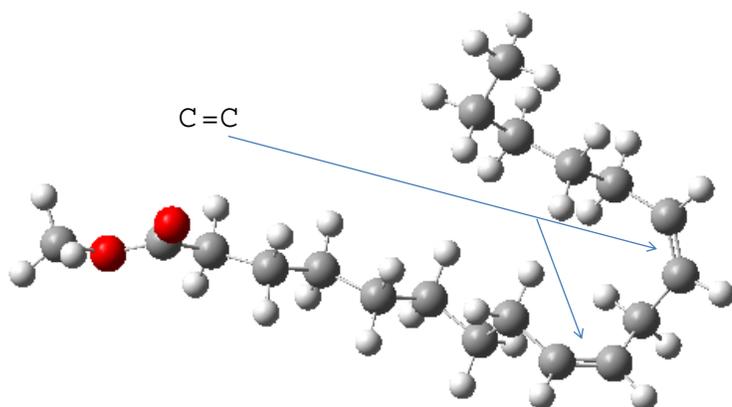


Figura 5.8: Estrutura atômica para o (18 : 2) otimizada pelo pacote Gaussian03 [64, 65]. Esferas na cor cinza representam átomos de carbono, na cor vermelha átomos de oxigênio e na cor branca átomos de hidrogênio. Destaque para as duas duplas ligações C=C mostradas na figura.

mais intensos e bem definidos, nota-se um decréscimo na intensidade relativa dos picos em $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ e entre $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ para o (18 : 3). Algumas notáveis mudanças ocorrem

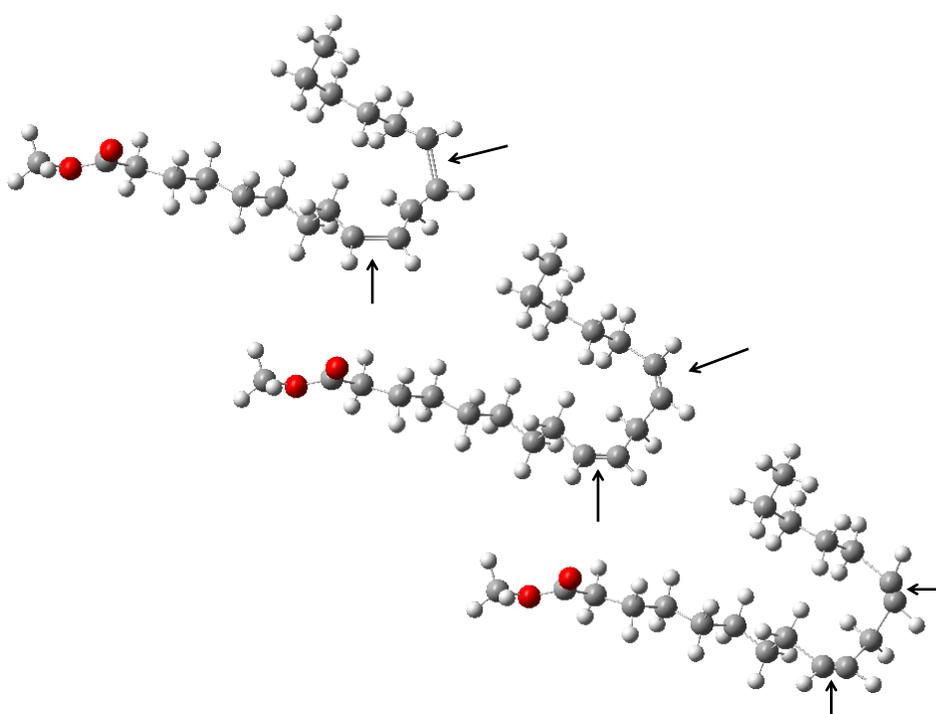


Figura 5.9: Estrutura atômica para o (18 : 2) otimizada pelo pacote Gaussian03 [64, 65]. São mostrados três momentos da molécula com as ligações C=C vibrando em fase.

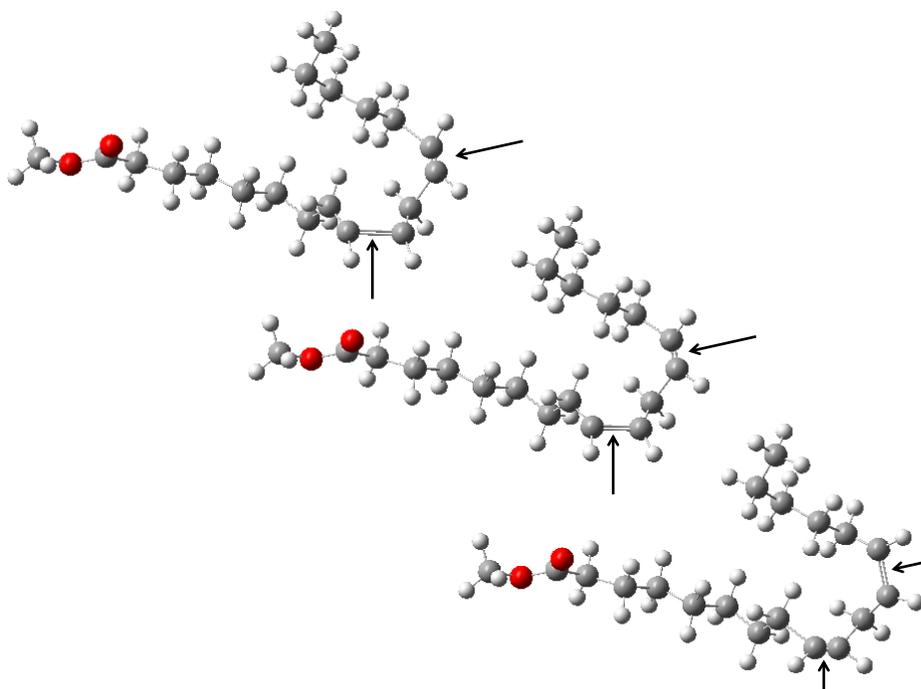


Figura 5.10: Estrutura atômica para o (18 : 2) otimizada pelo pacote Gaussian03 [64, 65]. São mostrados três momentos da molécula com as ligações C=C vibrando fora de fase.

na região entre 900 e 1100 cm^{-1} . O pico em 970 cm^{-1} aumenta com o aumento no número de insaturações. O oposto é observado para o pico em 1080 cm^{-1} . Um efeito similar ocorre nas regiões entre 1265 e 1305 cm^{-1} e entre 1450 e 1650 cm^{-1} .

O ajuste do espectro experimental baseado no espectro simulado fornece mais detalhes para entender essas bandas e suas variações. Na região entre $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ existem vários modos vibracionais relacionados a deformações angulares das várias ligações CH_2 . Nessa região existe uma variação de número de picos: 17 para o (18 : 3), 18 para o (18 : 2), 19 para o (18 : 1) e 21 para o (18 : 0). Isto é responsável pela variação da intensidade Raman nesta região espectral.

Em nosso procedimento de ajuste, temos procurado por uma correspondência entre os picos previstos pela teoria e as funções lorentzianas encontradas na análise dos ajustes experimentais. Devido a teoria estar baseada em aproximações harmônicas para os cálculos das energias, não foi possível representar perfeitamente as frequências. Como exemplo, existe uma clara discrepância entre as frequências experimentais e teóricas para as bandas de estiramento C=O e C=C, como mostrado na Figura 5.5 na região entre 1600 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} . A Figura 5.6 mostra os modos vibracionais em fase e fora de fase associados às vibrações de 1, 2 e 3 ligações C=C nos ésteres (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3). m modos normais lineares C=C *stretching* são esperados e presentes nos ésteres (18 : m). Por exemplo, os dois modos apresentados para o 18 : 2 são referentes a duas vibrações de estiramento C=C. No primeiro modo, com menores valores de frequência e intensidades Raman, observam-se as moléculas vibrando fora de fase, enquanto no segundo as moléculas vibram em fase. Podemos visualizar a estrutura atômica para o (18 : 1) (figura 5.7) bem como a estrutura atômica e as duas ligações duplas C=C para o (18 : 2) (figura 5.8). Podemos observar alguns momentos da molécula vibrando em fase (figura 5.9), bem como fora de fase (figura 5.10). Os até 3 modos vibracionais C=C e o modo vibracional C=O são muito próximos em frequência no espectro simulado ((b), (d) e (f) na Figura 5.5) e exibem uma maior distribuição de frequências no espectro experimental ((a), (c), e (e) na Figura 5.5). Contudo, as intensidades Raman relativas nos permite a identificação de cada modo na análise experimental, como dado nas Figuras 5.5 e 5.6 pelos símbolos “+”, “*” e “-”. Portanto, embora a teoria não seja precisa, ela fornece um guia para o ajuste dos espectros experimentais usando um conjunto completo de modos normais esperados.

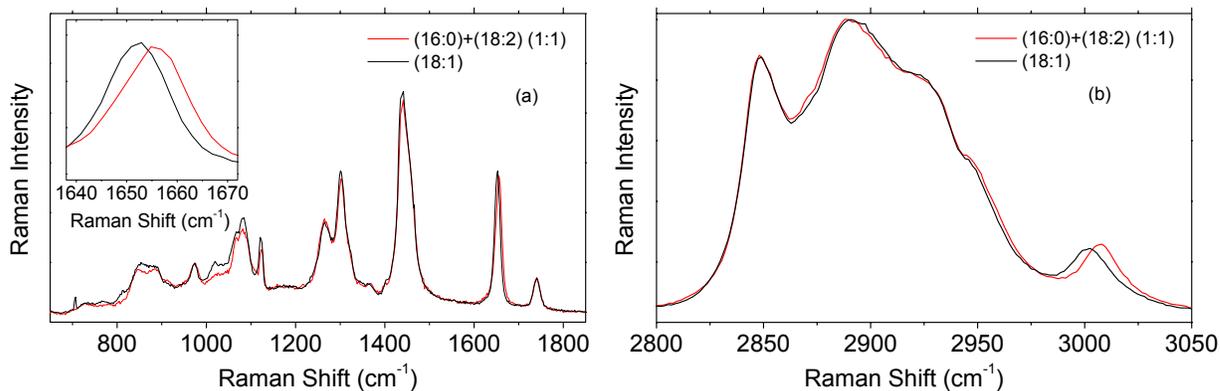


Figura 5.11: Comparação entre o espectro Raman do (18 : 1) e o espectro Raman de uma mistura de (18 : 2) + (16 : 0) na proporção 1:1 (2x50 na tabela 4.2). Duas diferentes regiões espectrais (a) e (b) são mostradas. O inset em (a) mostra um *zoom* do deslocamento na banda $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ [58].

5.2 Espectro Raman de Misturas de Ésteres Metílicos Puros

Mistura Binária: O Número de Insaturações

Nesta seção, é mostrado um exemplo de análise que pode ser feita com base no procedimento aqui exposto. A Figura 5.11 compara o espectro Raman para uma mistura binária entre os ésteres (16 : 0) e o (18 : 2), na proporção 1 : 1 com o espectro Raman do (18 : 1) puro. O (18 : 1) e a mistura (18 : 2) + (16 : 0) têm, em média, o mesmo número de duplas ligações no total de moléculas no líquido, ou seja, uma insaturação por molécula. Consistentemente, a análise da intensidade dos picos em 1650 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} para essas duas amostras dá informação de um igual número de insaturações. O espectro Raman na figura 5.11 mostra que a intensidade relativa é igual, ou seja, elas refletem o mesmo número médio de insaturações por molécula. Contudo, existem diferenças nas frequências dos picos. Na Figura 5.11(a) e (b), a vibração de estiramento C=C e a vibração CH olefínico não são iguais em frequência. Veja no inset da Figura 5.11 (a) ($\Delta\omega = 4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$) próximo a 1650 cm^{-1} e na Figura 5.11 (b) ($\Delta\omega = 6 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$) próximo a 3000 cm^{-1} . Esse shift deve-se ao fato de o (18 : 2), na mistura (16 : 0) + (18 : 2), apresentar um modo de vibração a mais que o (18 : 1). Além disso, os modos do (18 : 2) apresentam valores de frequência e intensidade maiores que os do (18 : 1). Esse comportamento pode ser analisado nas Figuras 5.5 e 5.6. Nas regiões compreendidas entre $1050 - 1150 \text{ cm}^{-1}$, $1290 - 1320 \text{ cm}^{-1}$ e $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ as intensidades não são perfeitamente

iguais devido a diferenças na quantidade de carbono nas cadeias. Enquanto o (18 : 1) contém 18 átomos de carbono, a mistura (16 : 0)+(18 : 2) contém 17 átomos de carbono por molécula. Essas mudanças são perceptíveis no espectro da mistura. Portanto, essa análise deixa claro o cuidado que deve ser tomado ao investigar teor de éster em biodiesel apenas através da intensidade Raman relativa. Por outro lado, verifica-se muitas pesquisas relacionadas com a determinação de éster saturado e insaturado, não somente na área de energia mas também na área alimentícia [12, 22, 50, 51, 52, 54]. Essa análise mais completa dos espectros Raman pode trazer novas informações que possam contribuir nessas áreas de pesquisas.

Mistura de mais de dois ésteres

Em um espectro de misturas de ésteres, os ajustes baseados em funções Lorentzianas devem incluir os modos individuais de cada ester na mistura. Por exemplo, em uma mistura com cinco ésteres, (16 : 0), (18 : 0), (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3), são esperados seis modos na região entre 1600 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} (como mostra a Figura 5.6). Conhecendo os ésteres puros constituintes, é possível determinar o espectro da mistura através de uma média ponderada pelas proporções de cada éster na mistura. As intensidades nas misturas podem ser representadas pela equação:

$$I(\omega) = \sum_{n,m} M_{n:m} I_{n:m}(\omega), \quad (5.1)$$

onde $I(\omega)$ e $I_{n:m}(\omega)$ são a intensidade espectral total e a intensidade para o éster ($n : m$) puro, respectivamente, para cada deslocamento Raman ω , e $M_{n:m}$ dá a concentração (porcentagem em peso) do éster ($n : m$) na mistura. A Figura 5.12 compara diferentes misturas de ésteres (16 : 0), (18 : 0), (18 : 1), (18 : 2) e (18 : 3). São apresentadas misturas binárias [(a) e (b)], ternária (c), quaternária (d) e quindenária (e). Os espectros Raman na Figura 5.12 mostram a possibilidade de obter o espectro Raman de qualquer mistura através da soma ponderada dos espectros dos ésteres puros. As intensidades são calculadas através da média ponderada pelas proporções dos ésteres na mistura real, de acordo com a equação 5.1. Com base nos espectros dos ésteres constituintes puros, é então possível obter o protocolo de acordo com a equação 5.1 para representar qualquer mistura de ésteres que compõe o biodiesel.

A Figura 5.12(e) mostra a similaridade entre a mistura SB-like e o padrão NIST (SB-NIST). Mais uma vez percebe-se que é a combinação do tipo de éster e a proporção de cada éster na solução que determina a formação dos espectros Raman das diferentes soluções de acordo com a equação 5.1. Além de ésteres, biodiesel contém antioxidantes naturais tais como tocoferóis que

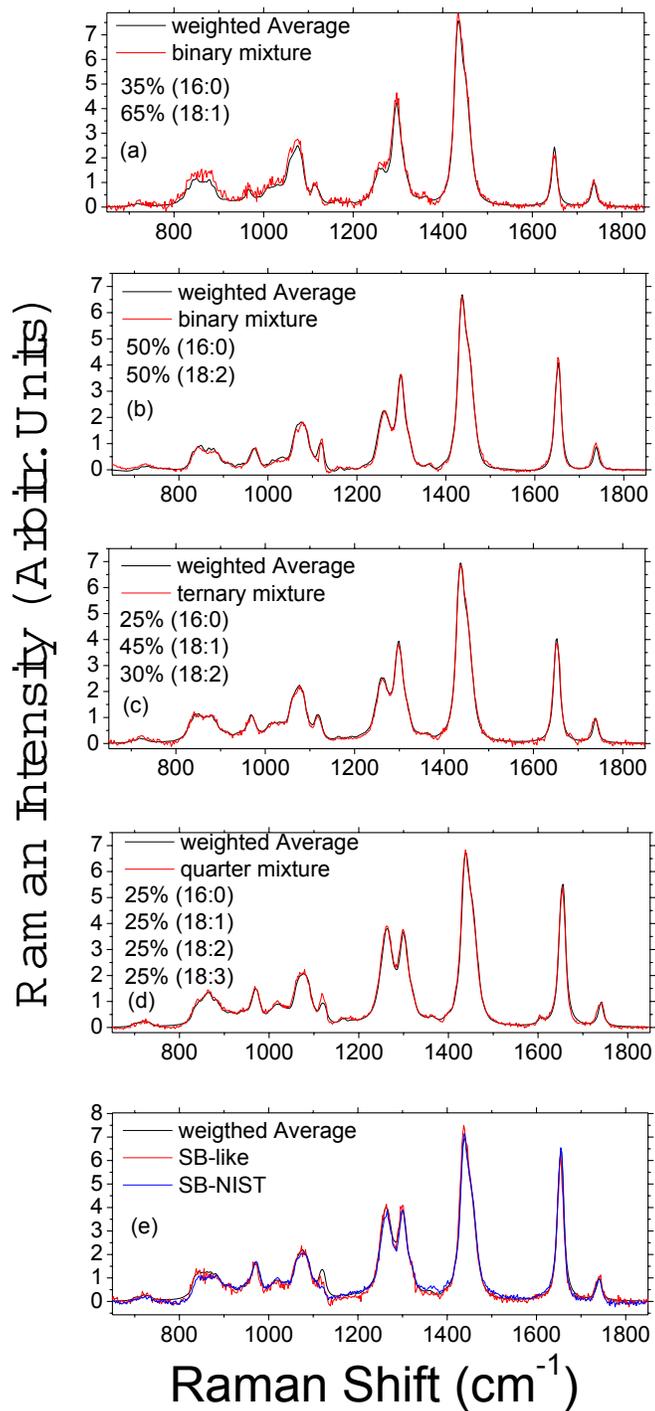


Figura 5.12: Misturas binária [(a) e (b)], ternária (c), quaternária (d) e quitenária (e). Curvas na cor vermelha representam o espectro de misturas físicas. Curvas na cor preta representam as respectivas médias ponderadas dos ésteres puros, baseadas na equação 5.1. Curva na cor azul em (e) representa o espectro do SB-NIST [58].

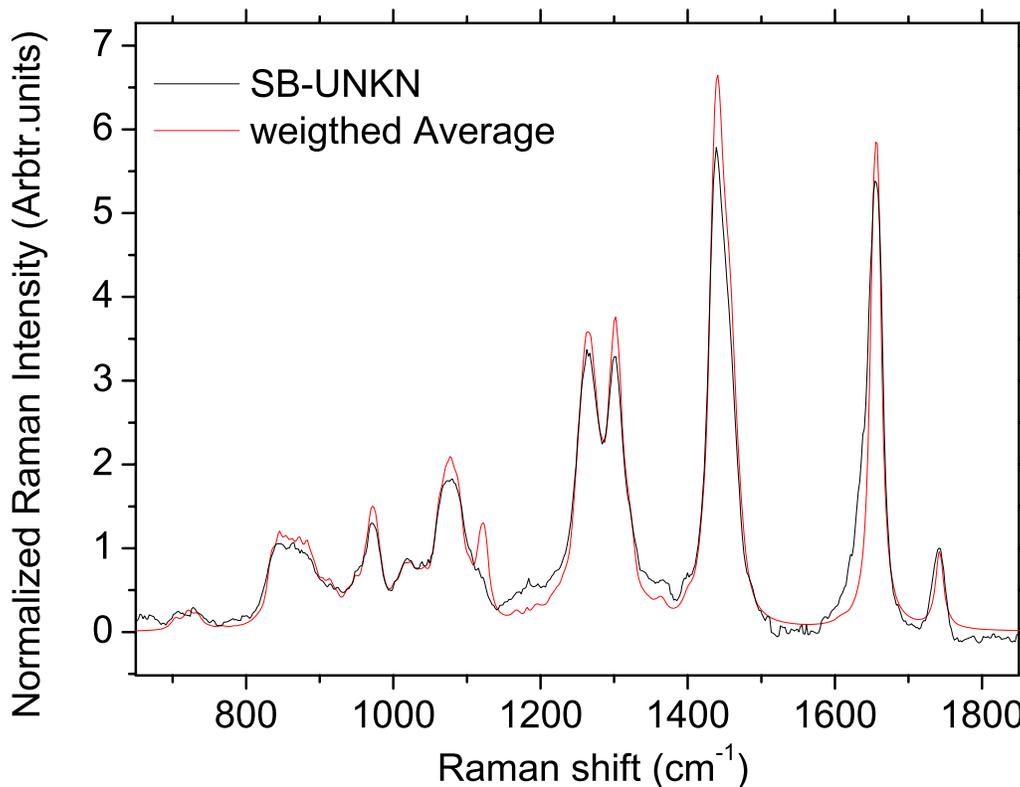


Figura 5.13: Espectro Raman para o SB-UNKN (curva na cor preta) comparado ao espectro Raman da média ponderada dos ésteres puros baseada na equação 5.1, de acordo com a composição percentual dada na tabela 4.2 para o SB-UNKN [58].

não têm contribuição determinante para o espectro Raman. Isto pode ser confirmado quando comparamos os espectros das misturas de ésteres puros com os espectros de biodiesel de soja.

5.2.1 Espectro Raman do biodiesel de soja

Na seção anterior, observamos a possibilidade de diferenciar soluções de ésteres através dos seus espectros Raman. Aqui alguns aspectos relacionados à aplicação deste método para amostras desconhecidas, incluindo biodieseis adulterados, são discutidos.

O protocolo usando a equação 5.1 baseia-se em uma medida que é calibrada em frequência e intensidade. Para determinar a composição de éster de uma amostra de biodiesel de soja desconhecida usando diferentes espectrômetros, o SB-NIST tem que ser usado para calibrar o sistema de medida. A Figura 5.13 mostra a comparação do espectro Raman padrão-calibrado de um biodiesel de soja com composição inicialmente desconhecida (SB-UNKN) e um espectro que representa a média ponderada de acordo com a composição percentual para o SB-UNKN

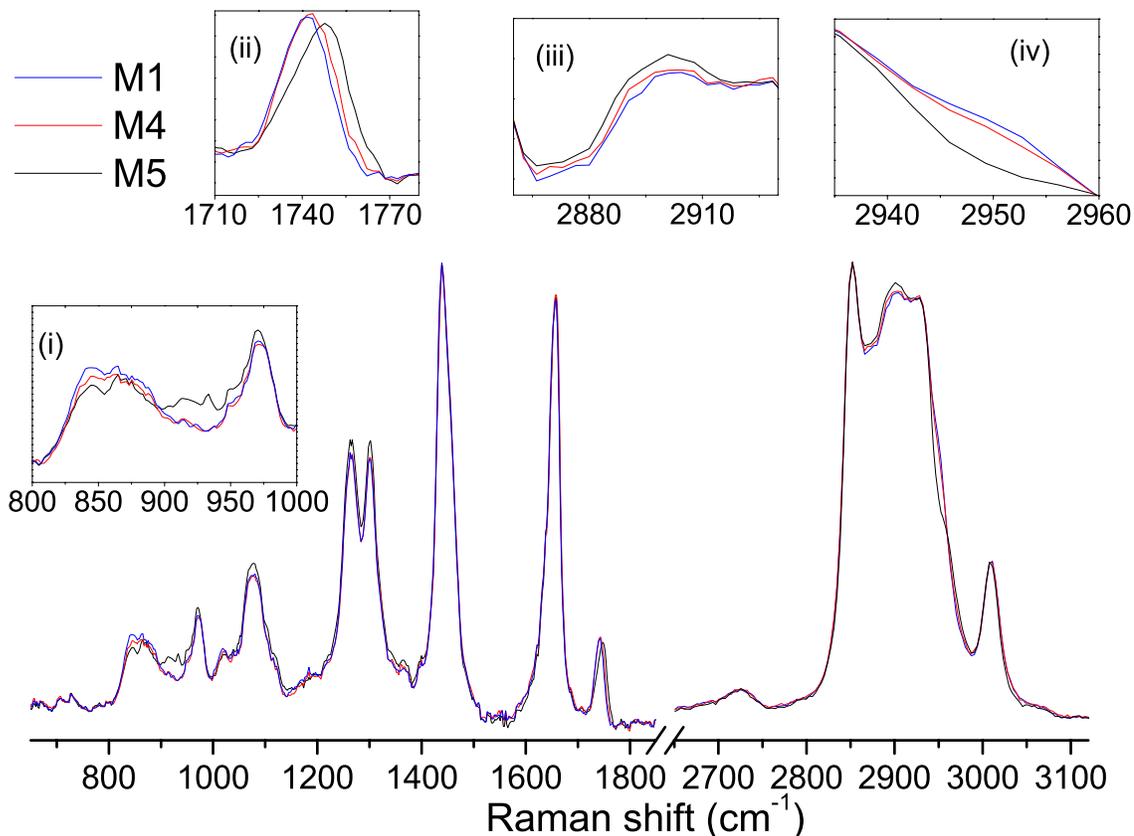


Figura 5.14: Espectro Raman para o SB-UNKN puro (azul), óleo de soja puro (preto), e uma mistura de ambos (vermelho) (M1, M5 e M4, respectivamente, na tabela 4.3). Insets (i)-(iv) destaca regiões espectrais onde diferenças são claramente observadas [58].

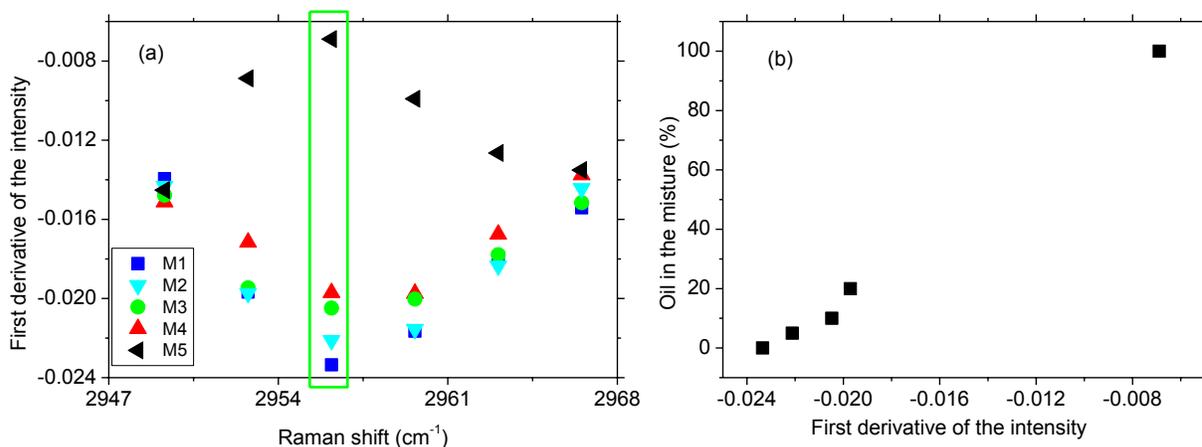


Figura 5.15: (a) Valores da primeira derivada para as cinco misturas de óleo de soja e biodiesel listados na tabela 4.3 com a região espectral entre 2947 cm^{-1} e 2968 cm^{-1} . (b) Correlação entre o percentual de óleo de soja na mistura e a primeira derivada das intensidades Raman em 2956 cm^{-1} [58].

listado na tabela 4.2, construída usando a equação 5.1. É claro que somente considerando os cinco ésteres listados na tabela 4.2, algumas discrepâncias são observadas (em torno de 10%) nas intensidades de alguns picos. Este resultado está em perfeito acordo com a presença de 10.45%

de outros diferentes ésteres na amostra (veja tabela 4.2). Portanto, a análise de amostras de biodiesel desconhecidas requer o uso de um conjunto completo de espectros Raman de ésteres calibrados.

A Figura 5.14 ilustra o efeito de adulteração de biodiesel, comparando os espectros Raman do SB-UNKN puro (linha em azul), óleo biodiesel puro (linha em preto), e uma mistura de ambos (linha em vermelho), espectros das misturas M1, M4 e M5 listados na tabela 4.3. Os insets (i)-(iv) destacam regiões espectrais específicas onde a presença de óleo pode ser identificada e quantificada. Por exemplo, o inset (ii) mostra diferentes deslocamentos Raman para a banda referente à carbonila (C=O), aparecendo em 1740 cm^{-1} para a mistura M1 e em 1747 cm^{-1} para a mistura M5. O inset (iv) mostra diferenças nas intensidades Raman observadas próximo a 2950 cm^{-1} , discutidas adiante.

Estes efeitos presentes no espectro Raman devido a adulteração de biodiesel são conhecidos da literatura [5, 48], proporcionando diferentes métodos para quantificar esse tipo de adulteração. Por exemplo, a Figura 5.15(a) mostra um gráfico que compara a primeira derivada da intensidade Raman das cinco misturas listadas na tabela 4.3. Para destacar o efeito observado foram tomados apenas cinco pontos na região espectral entre 2947 cm^{-1} e 2968 cm^{-1} . Esta região dos espectros foi escolhida por mostrar importantes mudanças com a porcentagem de óleo na mistura (veja inset (iv) na Figura 5.14), a primeira derivada sendo máxima próximo a 2956 cm^{-1} . A Figura 5.15(b) mostra uma correlação entre a primeira derivada em 2956 cm^{-1} e a porcentagem de óleo de soja misturado nos biodieseis. Esta correlação linear pode ser usada para quantificar adulteração de biodiesel por óleo.

Conclusões e Perspectivas

Aqui nós demonstramos que a composição de ésteres em biodiesel pode ser determinada pela utilização da espectroscopia Raman. O protocolo para caracterização envolve a determinação de um conjunto completo de parâmetros espectrais para os $3N-6$ modos vibracionais de cada ester na amostra, onde N representa o número de átomos em cada molécula.

A espectroscopia Raman proporcionou uma análise bastante completa dos principais ésteres que compõem o biodiesel de soja. Aqui foram analisados os ésteres palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato de metila. Foram observadas várias diferenças nos espectros devido principalmente a características tais como; ésteres sólidos vs. líquidos, quantidade de carbono e de duplas ligações nas moléculas; características que podem ser correlacionadas a propriedades importantes tais como; temperatura de solidificação (ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de fluidez) e estabilidade oxidativa do biodiesel [6].

Nas comparações analisadas aqui, percebe-se diferenças tanto nas intensidades quanto nas frequências Raman dos vários ésteres e misturas dos mesmos sob diversas concentrações e composições. Enquanto as intensidades Raman de alguns picos característicos são proporcionais ao número de insaturações por molécula na amostra e podem ser utilizados para diferenciar ésteres com diferentes números de insaturações, em uma mistura de ésteres, as intensidades dão o número médio de insaturações e não podem diferenciar entre, por exemplo, duas moléculas de (18 : 1) vs. uma molécula de (16 : 0) misturada com uma molécula de (18 : 2). Contudo, quando as frequências são consideradas, as incertezas são reduzidas.

Biodieseis produzidos de diferentes matérias-primas são conhecidos por apresentarem diferenças com respeito a diferentes combinações de ésteres e a proporção de cada éster na solução [1, 6, 20]. Devido à riqueza de detalhes observados nos espectros Raman, foi possível extrair um protocolo de caracterização baseado em espectros simulados para explorar o biodiesel. Este protocolo pode, portanto, ser usado para determinar a origem de um biodiesel desconhecido. Além disso, é provável que diferentes solos e condições climáticas devam gerar diferenças na

constituição final de um dado biodiesel [28]. Neste sentido o protocolo desenvolvido pode ser aplicado também na determinação da origem geográfica de um dado biodiesel. Contudo, para usar esta metodologia em amostras desconhecidas, é necessário um conjunto completo de ésteres calibrados.

Se adulteração de biodiesel por adição de óleos vegetais ou a degradação devido ao armazenamento inadequado forem testados, especial atenção será necessária, e métodos específicos podem ser usados (por exemplo Refs. [5, 48] e seção. 5.2.1). Em qualquer caso, a importância de uma amostra de biodiesel padrão e um protocolo, tal como o desenvolvido aqui, são demonstrados.

6.1 Perspectivas

Para trabalhos futuros, vislumbramos a possibilidade de convergir para o desenvolvimento de um software de identificação de ésteres e biodiesel baseado nos resultados mostrados na seção 5.

Na Figura 2.2 mostrada na seção 2, verificamos uma grande distribuição de matérias primas para produção de biodiesel no Brasil. Segundo esses dados, que são fornecidos pela ANP, é possível encontrar biodiesel de soja sendo produzido em todas as regiões do Brasil. Portanto, uma perspectiva para esse trabalho seria a possibilidade de realizar medidas de biodiesel oriundos de diversas regiões diferentes e aplicar o protocolo desenvolvido aqui para determinação da especificação desses biodieseis. Um problema eminente da política mundial de Biodiesel é o desmatamento para produção de biodiesel. Além de especificação de composição, esse protocolo poderia fornecer informações úteis sobre regiões geográficas de origem do biodiesel podendo servir como um indicador para criação de políticas que freiem o desmatamento de regiões preservadas.

Outra possibilidade de estudo que surge como perspectiva desse trabalho é o estudo de uma molécula de éster isolada. Esse estudo se configura em uma análise espectroscópica inédita na literatura, fundamentada em uma análise experimental e teórica robusta. Este estudo abriria a possibilidade da elucidação de características espectroscópicas nunca antes reveladas, bem como propriedades individuais e transformações estruturais de uma molécula isolada de éster constituinte de biodiesel.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Aninidita Karmakar, Subrata Karmakar, Souti Mukherjee, *Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production*, Bioresource Technology **101** 7201 7210 (2010).
- [2] Demirbas Ayhan; *Competitive liquid biofuels from biomass*, Applied Energy **88**, 17 28 (2011).
- [3] José Goldemberg et al., *Ethanol for a Sustainable Energy Future Science* **315**, 808 (2007).
- [4] Kill King Corn, Nature, **449** 7163 October (2007).
- [5] Grace Ferreira Ghesti, Julio Lemos de Macedo, Inês Sabioni Resck, José Alves Dias, and Sílvia Cláudia Loureiro Dias, *Application of Raman Spectroscopy to Monitor and Quantify Ethyl Esters in Soybean Oil Transesterification* JAOCS, Vol. **83**, no. 7 (2006).
- [6] Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J. *The Biodiesel Handbook; American Oil Chemists Society Press*: Champaign, (2005).
- [7] Gerhard Knothe, *Biodiesel Derived from a Model Oil Enriched in Palmitoleic Acid, Macadamia Nut Oil Energy*, Fuels **24**, 2098 2103 (2010).
- [8] Gerhard Knothe, *Cuphea Oil as Source of Biodiesel with Improved Fuel Properties Caused by High Content of Methyl Decanoate*, Energy Fuels **23**, 1743 1747 (2009).
- [9] Gerhard Knothe, *Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition*, Energy Environ. Sci., **2**, 759 766 (2009).
- [10] Gerhard Knothe, Kevin R. Steidley, *Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components*, Fuel **84** 1059 1065 (2005).
- [11] Rafael Luque, Lorenzo Herrero-Davila, Juan M. Campelo, James H. Clark, Jose M. Hidalgo, Diego Luna, Jose M. Marinasa and Antonio A. Romero, *Biofuels: a technological perspective*, Energy Environ. Sci., **1**, 542 564 (2008).

- [12] Ivon Pinheiro Lôbo et al., *BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS*, Quim. Nova, Vol. **32**, No. 6, 1596-1608, (2009).
- [13] <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.asp>. Acesso em 28/03/2014.
- [14] Ministério das Minas e Energia, balanço energético nacional 2014, <https://ben.epe.gov.br>.
- [15] RESOLUÇÃO ANP Nº 30, DE 6.8.2013, DOU 9.8.2013, RETIFICADA DOU 12.8.2013.
- [16] Ministerio das Minas e Energia, Lei No. 11.097 de 13 de Janeiro de 2005, <http://www.mme.gov.br>.
- [17] <http://www.anp.gov.br>, BOLETIM MENSAL DE BIODIESEL, Setembro de 2010.
- [18] <http://www.anp.gov.br>, BOLETIM MENSAL DE BIODIESEL, Fevereiro de 2014.
- [19] Almeida EWC, Dos Santos HF, Miranda AM, Jorio A, Ferreira EHM, Achete CA, Armond RASZ, Anconi CPA, Almeida WB, *Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja*, Quim. Nova **35** 1752-1757 (2012).
- [20] Marcos Roberto Monteiro, Alessandra Regina Pepe Ambrozin, Luciano Morais Liao, Antonio Gilberto Ferreira, *Critical review on analytical methods for biodiesel characterization*, Talanta **77**, 593 605 (2008).
- [21] Roman M. Balabin et al., *Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data*, Analytica Chimica Acta **689** 190 197 (2011).
- [22] J. Renwick Beattie, Steven E.J. Bell, and Bruce W. Moss, *A Critical Evaluation of Raman Spectroscopy for the Analysis of Lipids; Fatty Acid Methyl Esters*, Lipids, **39**, No. 5, (2004).
- [23] Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. THIRD EDITION, WILEY (2000).
- [24] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; John Wiley Sons: New York; pp 165 202 (2005).
- [25] Grace F. Ghesti, Julio L. de Macedo, José A. Dias e Sílvia C. L. Dias, *Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas*, Quím. Nova vol.**35** no.1, (2012).

- [26] American Society of Testing Materials, ASTM D 6751.
- [27] Gerhard Knothe, *Rapid Monitoring of transesterification and assessing Biodiesel fuel quality by Near-Infrared spectroscopy using a fiber optic probe*, J. Am. Oil Chem. Soc. **76**, 795 (1999).
- [28] A. M. Mariana, Y. B. Che Man, S. A. H. Nazimah, I. Amin, *Chemical Properties of Virgin Coconut Oil*, J Am Oil Chem Soc; **86**, 301-307 (2009).
- [29] Oswaldo Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora da Universidade Estadual Paulista, (1996).
- [30] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds* (fourth edition), John Wiley and Sons, (1986).
- [31] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy* (Second edition), Elsevier, (2003).
- [32] JORIO, A.; DANTAS, M. S. S.; PIMENTA, M. A. *Apostila sobre espectroscopia Raman-UFMG*.
- [33] Robert G. Snyder et al., *Interchain vibrational coupling in phase II (hexagonal) n-alkanes*, J. Chem. Phys. **77(6)** 15 (1982).
- [34] Robert G. Snyder et al., *C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains*, J. Phys. Chem., **86**, 5145-5150 (1982).
- [35] Giuseppe Zerbi and Giuseppe Minoni, *Conformational mapping of fatty acids in disordered phases: A spectroscopic study*, J. Chem. Phys. **78**, 5853 (1983).
- [36] Giuseppe Zerbi et al., *Premelting Phenomena in Fatty Acids: An Infrared and Raman Study*, J. Phys. Chem., **91**, 2386-2393 (1987).
- [37] STIG ALEBY AND ERYK YON SYDOW, *The Crystal Structure of Methyl Stearate*, Acta Cryst. **13**, 487 (1960).
- [38] G. Kavitha and Chandrabhas Narayana, *Raman Spectroscopic Investigations of Pressure-Induced Phase Transitions in n-Hexane*, J. Phys. Chem. B **111**, 14130-14135 (2007).

- [39] KARE LARSSON, *Alternation of Melting Points in Homologous Series of Long-Chain Compounds*, THE JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY VOL.**43** (1966).
- [40] A. HVOLBY, *Expansion of Solidifying Saturated Fats*, JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY VOL.**51** (1974).
- [41] Yesook Kim et al., *Raman Evidence for Premelting in the α and β Phases of Oleic Acid*, The Journal of Physical Chemistry, Vol. **92**, No. **18**, (1988).
- [42] Roma E. Oakes, J. Renwick Beattie, Bruce W. Moss, Steven E.J. Bell, *DFT studies of long-chain FAMES: theoretical justification for determining chain length and unsaturation from experimental Raman spectra*, Journal of molecular structures (Theochem), **626**, 27-45, (2003).
- [43] Roma E. Oakes, J. Renwick Beattie, Bruce W. Moss, Steven E.J. Bell, *Conformations, vibrational frequencies and Raman intensities of short-chain fatty acid methyl esters using DFT with 6-31G(d)*, Journal of molecular structures (Theochem), **586**, 91-110, (2002).
- [44] GLEN F. BAILEY and ROBERT J. HORVAT, *Raman Spectroscopic Analysis of the cis/trans Isomer Composition of Edible Vegetable Oils*, JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, vol.**49**, 494 498 (1972).
- [45] Daniela G. Lima, Valerio C.D. Soares, Eric B. Ribeiro, Daniel A. Carvalho, Érika C.V. Cardoso, Flávia C. Rassi, Kleber C. Mundim, Joel C. Rubim, Paulo A.Z. Suarez, *Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils*, J. Anal. Appl. Pyrolysis **71** 987-996 (2004).
- [46] Leonardo S. Mendes, Flavia C.C. Oliveira, Paulo A.Z. Suarez, Joel C. Rubim, *Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries* Analytica Chimica Acta **493** 219-231 (2003).
- [47] Vianney O. Santos Jr., Flavia C.C. Oliveira, Daniella G. Lima, Andrea C. Petry, Edgardo Garcia, Paulo A.Z. Suarez, Joel C. Rubim, *Comparative Study Of Diesel Analysis By FTIR, FTNIR And FT-Raman Spectroscopy Using Pls And Artificial Neural Network Analysis*, Analytica Chimica Acta **547** 188-196 (2005).
- [48] Flavia C.C. Oliveira, Christian R.R. Brandão, Hugo F. Ramalho, Leonardo A.F. da Costa, Paulo A.Z. Suarez, Joel C. Rubim, *Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable*

- oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy*, *Analytica Chimica Acta* **587** 194-199 (2007).
- [49] Itânia P. Soares, Thais F. Rezende, and Isabel C. P. Fortes, *Study of the Behavior Changes in Physical-Chemistry Properties of DieselBiodiesel (B2) Mixtures with Residual Oil and Its Quantification by Partial Least-Squares Attenuated Total Reflection-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy(PLS/ATR FTIR)*, *Energy e Fuels* **23**, 4143-4148 (2009).
- [50] Liliana M. Giacomelli et al., *Analysis and Characterization of Edible Oils by Chemometric Methods*, *JAOCS*, Vol. **83**, 4 (2006).
- [51] R. M. El Abassy et al., *Visible Raman spectroscopy for the discrimination of olive oils from different vegetable oils and the detection of adulteration*, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1284 1289, (2009).
- [52] Vincent Baeten and Ramon Aparicio, *Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry*, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **4**, 196 203 (2000).
- [53] B. F. Ozen, L. Mauer, *Detection of hazelnut oil adulteration using FT-IR spectroscopy* *J. Agric. Food Chem.* , **50**, 3898 (2000).
- [54] S. Farid Uddin Farhad, K.M. Abedin, M. Rafiqul Islam, Aminul I. Talukder and A. F. M. Y. Haider, *Determination of ratio of unsaturated to total Fatty Acids in edible oils by laser Raman spectroscopy*, *Journal of Applied Sciences* **9(8)** 1538-1543 (2009).
- [55] Lewis, EN, Bittman R, and Levin IW, *Methyl group substitution at C(1), C(2) or C(3) of the glycerol backbone of a diether phosphocholine: a comparative study of bilayer chain disorder in the gel and liquid-crystalline phases* *Biochim, Biophys. Acta* **861** 44 52 (1986).
- [56] Batenjany MM, OLeary TJ, Levin IW, and Mason JT, *Packing Characteristics of Two-Component Bilayers Composed of Ester-and Ether-Linked Phospholipids*, *Biophys. J.* **72** 1695 1700 (1997).
- [57] Brown KG, Bicknell-Brown E and Ladjadj M, *Raman-Active Bands Sensitive to Motlon and Conformation at the Chain Termini and Backbones of Alkanes and Lipids*, *J. Phys. Chem.* **91** 3436 3442 (1987).
- [58] Alisson M. Miranda, Eduardo W. Castilho-Almeida, Erlon H. Martins Ferreira, Gabriela F. Moreira, Carlos A. Achete, Raigna A.S.Z. Armond, Helio F. Dos Santos, Ado Jorio,

- Line shape analysis of the Raman spectra from pure and mixed biofuels esters compounds*, Fuel **115** 118-125 (2014).
- [59] Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus, Riichiro Saito and Gene F. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, John Wiley and Sons, (2010).
- [60] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes*, Physics Reports (2004).
- [61] C V Raman, K S Krishnan, Nature **501** 3048 (1928).
- [62] Richard L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, Wiley 2000.
- [63] Standard Reference Material® 2772 B100 Biodiesel (Soy-Based), Certificate of Analysis, NIST, <http://www.nist.gov/srm>.
- [64] Frisch et al., Gaussian 03, Revision D. 02. Wallingford CT, (2004).
- [65] Ochterski, Joseph W. *Vibrational analysis in Gaussian*. Wallingford: Gaussian, 1999. Disponível em: < http://www.gaussian.com/g_w_hitepap/vib.htm >.
- [66] POREZAG, Dirk; PEDERSON, Mark R. *Infrared intensities and Raman-scattering activities within density-functional theory*. Physical Review B, Ridge, vol. **54**, n.11, p. 7830-7836 (1996).
- [67] P. L. Polavarapu *Ab Initio Vibrational Raman and Raman Optical Activity Spectra*. J. Phys. Chem., **94**, 8106-8112 (1990).
- [68] DOS SANTOS, Hélio F et al, *Espectro infravermelho e análise conformacional do composto 3-fenil-2-oxo-1,2,3-oxatiazolidina*. Química Nova, São Paulo, vol. **22**, n. 5, p. 732-736 (1999).
- [69] Tfayli A, Guillard E, Manfait M, Guffroy AB, *Thermal dependence of Raman descriptors of ceramides. Part I: effect of double bonds in hydrocarbon chains*, Anal Bioanal Chem, **397** 1281-1296 (2010).
- [70] Neuberta R, Rettig W, Wartewig S, Wegener M, Wienhold A, *Structure of stratum corneum lipids characterized by FT-Raman spectroscopy and DSC. II. Mixtures of ceramides and saturated fatty acids*, Chem. Phys. Lipids, **89** 3-14 (1997).

- [71] T. W. Graham Solomons; Craig B. Fryhle *Organic Chemistry*, 7th Edition, Wiley (1999).
- [72] Donald M. Small, *Lateral chain packing in lipids and membranes*, Journal of Lipid Research, **25**, (1984).