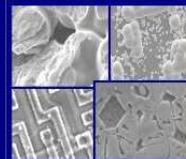




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO
ATRAVÉS DA INTEGRAÇÃO DE DADOS DE MÚLTIPLOS
SENSORES**

LUIS ALCIDES BRANDINI DE BONI

LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

M. Sc. ENGENHARIA: ENERGIA, AMBIENTES E MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

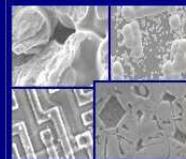
Novembro, 2012



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVÉS DA INTEGRAÇÃO DE DADOS DE MÚLTIPLOS SENSORES

LUIS ALCIDES BRANDINI DE BONI

LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

M. Sc. ENGENHARIA: ENERGIA, AMBIENTES E MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. ISAAC NEWTON LIMA DA SILVA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. TERESA M. ROSEIRO MARIA ESTRONCA

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Novembro, 2012

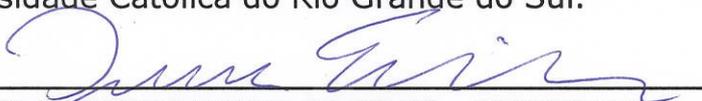


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVÉS DA INTEGRAÇÃO DE DADOS DE MÚLTIPLOS SENSORES

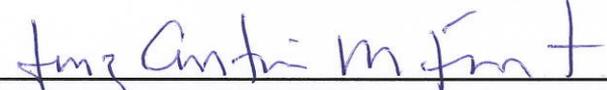
CANDIDATO: LUIS ALCIDES BRANDINI DE BONI

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DR. ISAAC NEWTON LIMA DA SILVA - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. LUIZ ANTONIO MAZZINI FONTOURA - DO CURSO DE QUÍMICA - ULBRA



DRA. TANIA RENATA PROCHNOW - DO CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS - ULBRA



DR. CLAUDIO LUIS CRESCENTE FRANKENBERG - DA ENGENHARIA QUÍMICA - PUCRS



DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

*As far as the laws of mathematics refer to reality, they are not certain; and as far as they are certain, they do not refer to reality.
(Albert Einstein)*

DEDICATÓRIA

À vida em si, se não fosse tão cheia de surpresas.... Certamente não seria mais interessante.

AGRADECIMENTOS

PETROBRAS / CNPq, processo: 142120/2009-0.

CAPES, processo: 9109/11-0.

A presente tese foi alcançada em cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda. e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).

As minhas amigas Dr. Marlize Cantelli e Dr. Fernanda Abreu do LAPA.

Aos meus amigos Dr. L. G. Ionescu, Dr. E. Goldani e Dr. M. von Mühlen, Dr. E. J. Oliveira e Dr. S. M. Corrêa, com os quais troquei algumas idéias ao longo do tempo.

Alexander Mamonov - Tradução do Resumo para o Russo. (Автореферат).

Iker Izeta - Tradução do Resumo para o Basco. (Laburpena).

Issa B. I. Nshaiwat e Salybetsy Chipenhe - Tradução do Resumo para o Árabe. (ملخص).

Marco Antonio Figueroa Guadarrama - Tradução do Resumo para o Espanhol. (RESUMEN).

Ramona Cabiddu – Tradução do Resumo para o Italiano. (Sommario).

Rémi Ardilio - Tradução do Resumo para o Frances. (Résumé).

Agradecimentos aos colegas Thiago Aguirre Lorscheiter, João Paulo Paim, Fabiano Zanon, Marcírio Ruschel, Tiago Broilo e Gabriel Aydos.

Agradecimentos especiais à Universidade de Coimbra, pela colaboração com catalisadores heterogêneos e meios para a Ressonância Magnética Nuclear de ¹H. A Dra. Maria M. Pereira, e as colegas Ângela e Andréia que me auxiliaram no uso de equipamentos.

E minha família e a minha esposa.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. A Legislação, o Planejamento e as Prioridades da Nação	21
3.1.1. Legislação	21
3.1.2. Planejamento	23
3.1.3. Prioridades	23
3.2. Fatores que afetam a velocidade da reação de transesterificação	24
3.3. Monitoramento de reações químicas	25
3.3.1. Detecção do término de reações químicas	26
3.4. Espalhamento, absorção e refração da luz	28
3.4.1. Espectroscopia de correlação de fótons	29
3.5. Produção do biodiesel	31
3.5.1. Reação de esterificação de ácidos graxos livres ou triglicerídeos com elevado teor de acidez	31
3.5.2. Reação de transesterificação de triglicerídeos	32
3.6. Representação da trajetória percorrida pela luz	36
3.7. Cálculo da conversão de matéria-prima em produtos	38
3.8. Integração de dados	39
3.9. Fundamentações matemáticas	40
3.9.1. Geometria Euclidiana	40

3.9.2. Geometria não Euclidiana.....	41
3.9.3. Difração Cônica Interna	42
3.9.4. Aplicação Físico-Química da geometria Euclidiana.....	42
3.10. Sensor óptico utilizado para monitorar os experimentos	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1. Materiais.....	45
4.2. Metodologia utilizada para produzir o biodiesel	45
4.3. Metodologia utilizada para a montagem do sistema de monitoramento	47
4.4. Metodologias utilizadas para monitorar a reação de transesterificação	48
4.4.1. Método do paquímetro, medição analógica.....	48
4.4.2. Metodologia contínua utilizada para acompanhar a reação de transesterificação	50
4.4.2.1. Primeiro espectrômetro laser montado para o experimento	51
4.4.2.2. Segundo espectrômetro laser montado para o experimento	54
4.5. Softwares utilizados para monitorar a reação de transesterificação	57
4.6. Métodos desenvolvidos para utilizar as informações obtidas através do sistema de monitoramento.....	59
4.6.1. Métodos de previsão.....	60
4.6.2. Métodos analíticos	62
4.7. Estudo da difração cônica interna.....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.1. Calibração do aparelho de monitoramento	72
5.2. Aplicação direta da espectroscopia laser e sua correlação com a ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H).....	78
5.3. Utilização dos métodos desenvolvidos para localizar o equilíbrio químico	
82	
5.3.1. <i>Análise do coeficiente angular (j)</i>	88
5.4. O modelo de análise das áreas sobre a curva.....	89
5.5. Interpretação teórica dos resultados	90
5.6. A montagem do sistema óptico.	95
5.7. A integração de dados.....	96
6. CONCLUSÕES	98
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXOS	125
SOMMARIO	126
RESUMEN	127
LABURPENA	128
RÉSUMÉ	129
ملخص	131
Anexo 2	132
Anexo 3	136

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação de diferentes técnicas de monitoramento em um reator. Fonte: De Boni e Silva, 2011	26
Figura 3.2. Determinação do ponto de inflexão da curva de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, através da prolongação dos ramos lineares até o ponto de interseção.	28
Figura 3.3. Mecanismo da reação de transesterificação. Fonte: Lôbo <i>et al</i> , 2009....	33
Figura 3.4. Ataque do catalisador ao óleo.....	34
Figura 3.5. Ataque do catalisador ao diglicerídeo	34
Figura 3.6. Ataque do catalisador ao monoglicerídeo	35
Figura 3.7. Processo acadêmico para produção de biodiesel. Fonte: Adaptado de Van Gerpen, 2002.....	36
Figura 3.8. Propagação do plano S ao plano X, expressa por $\langle X S \rangle$	37
Figura 3.9. Propagação do plano S ao plano E, passando pelo plano M.	37
Figura 3.10. Propagação do plano S ao plano E, passando pelos planos M e K.	37
Figura 3.11. Propagação do plano S ao plano E, passando pelo plano K através de N fendas.....	38
Figura 3.12. Ilustração de uma pseudoesfera, estrutura de curvatura Gaussiana negativa constante.	42
Figura 3.13. Difração cônica interna em um prisma com simetria biaxial.	42
Figura 3.14. Resistência elétrica do sensor LDR em função da iluminação.	44
Figura 3.15. Resposta do sensor LDR em função da radiação incidente sobre o sensor.	44
Figura 4.1. Monitoramento da dispersão do laser no meio reacional com um paquímetro.....	49
Figura 4.2 Representação do autor para a montagem do experimento.....	51
Figura 4.3. Instrumento em testes no LAPA.	52

Figura 4.4. Versão aprimorada do sistema de medição, desenvolvido na Universidade.	52
Figura 4.5. Parafusos manufaturados no LAPEM.....	53
Figura 4.6. Vista interna do instrumento construído no laboratório.....	54
Figura 4.7 Representação da montagem do experimento com o caminho óptico. ...	54
Figura 4.8. Vista esquemática do sistema de aquisição de dados, incluindo fonte de laser; meio reacional; sensores; computador, espelho e conversor digital (Arduino).	55
Figura 4.9 Fotografia do sistema de monitoramento com equipamentos destacados.	56
Figura 4.10. Foto da tela do <i>software</i> Lorscheiter <i>Viewer</i>	58
Figura 4.11. Fluxograma da disposição utilizada de <i>software</i> e <i>hardware</i> do sistema de monitoramento.	59
Figura 4.12. Curva de referência didática para os modelos gráficos	60
Figura 4.13. Método <i>flip over</i>	61
Figura 4.14. Coeficiente angular de uma reta.	61
Figura 4.15. Projeção do pico da curva de monitoramento.....	62
Figura 4.16. Método do prolongamento das retas.	63
Figura 4.17. Método da reta inclinada.....	64
Figura 4.18. Método dos retângulos.....	65
Figura 4.19. Regiões do método matemático.	66
Figura 4.20. Início da reação em observação.	67
Figura 4.21. Fim da reação de exemplo observada.....	68
Figura 4.22. Separação da glicerina da reação de exemplo monitorada.	69
Figura 4.23. Método das áreas sobre as curvas.	70
Figura 5.1 Dados obtidos pela leitura dos instrumentos sem a presença do reator.	72

Figura 5.2 Dados obtidos pela leitura dos instrumentos com o reator vazio.....	73
Figura 5.3 Dados obtidos pela leitura dos instrumentos com o reator preenchido com metanol.	73
Figura 5.4 Dados obtidos pela leitura dos instrumentos com o reator preenchido com óleo de soja.....	74
Figura 5.5. Monitoramento de uma reação a 66°C, por 1h:24min:36s.	75
Figura 5.6. Monitoramento de uma reação a 22,3°C por, aproximadamente, 6 dias.75	
Figura 5.7. Monitoramento de uma reação, com temperatura crescente de 20,4°C a 54,7°C, por 1h:31min:59s.	76
Figura 5.8. Monitoramento de um conjunto de três reações de transesterificação...77	
Figura 5.9. Monitoramento da temperatura do conjunto reações 48 A, B e C	78
Figura 5.10. Uma etapa de reação de transesterificação monitorada com espectroscopia de absorção e extração de alíquotas para correlação com RMN ¹ H. Espúrios correspondem aos instantes de retiradas das alíquotas.....	79
Figura 5.11. Correlação com RMN ¹ H da reação 58, como por exemplo.	79
Figura 5.12. Espectro normalizado do óleo de soja.	80
Figura 5.13. Espectro normalizado de uma amostra coletada no pico da curva de monitoramento.	80
Figura 5.14. Espectro normalizado de uma amostra candidata ao equilíbrio químico.81	
Figura 5.15. Espectro normalizado de uma amostra coletada após 15min de decantação.....	81
Figura 5.16. Espectro normalizado de uma amostra de biodiesel refinado com água.82	
Figura 5.17. Dados do sensor de transmitância do laser obtidos de uma reação monitorada simultaneamente com RMN ¹ H.	83
Figura 5.18. Sobreposição da curva de transmitância da espectroscopia laser e RMN ¹ H.	84
Figura 5.19. Prolongamento dos segmentos lineares aplicado para a reação 58. ...	85

Figura 5.20. Reta inclinada aplicada para a reação 58.....	85
Figura 5.21. Método dos quadrados aplicado para a reação 58.....	86
Figura 5.22. Aplicação do método <i>flip over</i> sobre a reação 58.....	87
Figura 5.23 Hipóteses oriundas da digitalização do fenômeno óptico.	90
Figura 5.24. Rotação da borda do holograma sobre seu eixo central.....	91
Figura 5.25. Reta sobre um cone.....	92
Figura 5.26. Reta sobre uma pseudoesfera.....	92
Figura 5.27 Retas sobre uma superfície constante e superfícies constantes sendo transpassadas por partículas com trajetória não constante.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Índice de refração dos compostos envolvidos na reação de transesterificação	29
Tabela 5.1. Comparação das diferentes técnicas utilizadas para apontar o ponto final da reação de transesterificação.....	88

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	m ²
V	Volume	m ³
T	Temperatura em Celsius	°C
Ω	Resistência elétrica	ohm
λ	Comprimento de onda	nm
K	Curvatura Gaussiana	
T _K	Temperatura absoluta	K
N	Número de entidades	
n	Índice de refração	
Operadores lógicos		
>	Maior que	
<	Menor que	
=	Igual	
≠	Diferente	
≤	Menor ou igual	
≥	Maior ou igual	
Σ	Somatório	
$\langle E $	Vetor <i>bra</i>	
$ S\rangle$	Vetor <i>ket</i>	

RESUMO

DE BONI, Luis Alcides Brandini. **Monitoramento da reação de transesterificação através da integração de dados de múltiplos sensores**. Porto Alegre. 2012. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O biodiesel é um combustível sintético, geralmente produzido a partir da reação de transesterificação. Este trabalho foi desenvolvido para monitorar a cinética da reação de transesterificação entre o óleo de soja e o metanol, catalisada por metóxido de potássio. Uma série de reações foi monitorada com um espectrômetro laser, utilizado para analisar a absorção e o espalhamento da luz em tempo-real. Os objetivos deste trabalho visaram determinar quando a reação entrou em equilíbrio químico. Atingiu-se este objetivo através da observação de um intervalo arbitrário de tempo, obtido experimentalmente a partir do gráfico da resistência elétrica em função do tempo, permitindo otimizar o tempo de reação através da utilização de um sistema de monitoramento que combinava as informações recebidas através de vários sensores. Determinar se o fenômeno óptico observado durante a reação poderia ser descrito pela geometria Euclidiana e se o mesmo tinha relação com a difração cônica interna. Constatou-se que o mesmo não apresenta relação com a difração cônica interna, porém, dependendo da escala utilizada para observar o fenômeno óptico, ele pode ser descrito pela geometria Euclidiana. O objetivo de desenvolver instrumentação analítica foi alcançado através da construção de um espectrômetro laser não invasivo.

Palavras-Chaves: Atividade óptica de reações químicas, Cinética química, Espectrometria Laser, Biodiesel, transesterificação.

ABSTRACT

DE BONI, Luis Alcides Brandini. **Monitoring the transesterification reaction through multiple sensors data integration.** Porto Alegre. 2012. PhD Thesis. Graduate Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Biodiesel is a synthetic fuel usually produced by the transesterification reaction. This study was undertaken to monitor the kinetics of the transesterification reaction between soybean oil and methanol catalyzed by potassium methoxide. A series of reactions was monitored with a laser spectrometer used to analyze the absorption and scattering of light in real-time. The objectives of this study aimed to determine when the reaction came in chemical equilibrium. This objective was achieved by observing an arbitrary time interval, experimentally obtained from the graph of electrical resistance versus time, allowing optimize reaction time, by using a monitoring system that combined the information received through multiple sensors. Determine if the optical phenomenon observed during the reaction could be described by Euclidean geometry and whether it was related with the internal conical diffraction. It was found that it is not related to the internal conical diffraction, however, depending on the scale applied to observe the optical phenomenon it can be described by the Euclidean geometry. The goal of developing analytical instrumentation was achieved by constructing a non-invasive laser spectrometer.

Key-words: Optical activity of chemical reaction, Chemical kinetics, Laser Spectrometry, Biodiesel, Transesterification.

1. INTRODUÇÃO

A produção de fluidos combustíveis sintéticos, a partir de biomassa, é o foco de inúmeros grupos de pesquisa no Brasil e no mundo. Atualmente, um dos fluidos combustíveis que recebe grande atenção é o biodiesel. O biodiesel, geralmente, é produzido através da reação de esterificação de ácidos graxos livres ou através da reação de transesterificação de triglicerídeos. A conversão da biomassa em fluidos combustíveis é tida como prioridade estratégica para o desenvolvimento do Brasil (MCT, 2007).

Uma das dificuldades existentes no segmento da produção de biodiesel é determinar adequadamente o tempo de residência da carga (triglicerídeos + álcool + catalisador) no interior do reator. Permanecendo por um período de tempo insuficiente no reator, o produto final apresenta uma grande quantidade de reações incompletas, resultando na baixa qualidade do produto final. Por outro lado, a permanência excessiva da carga no reator eleva o consumo energético, a usina reduz sua produtividade e aumenta o custo final do combustível.

Dentre as metodologias analíticas disponíveis no mercado para estimar a pureza do biocombustível, destacam-se o método da cromatografia gasosa (Rashid e Anwar, 2008; Knothe, 2001; Plank e Lorbeer, 1995; Mittelbach, 1993), a cromatografia líquida de alta performance (Knothe, 2001; Trathnigg e Mittelbach, 1990; Lozano *et al.*, 1996; Holcapek *et al.*, 1999; Noureddini e Zhu, 1997) e a cromatografia de permeação em gel (Darnoko *et al.*, 2000; Fillieres *et al.*, 1995). Todavia, os métodos cromatográficos consomem muito tempo, dificilmente são executados de forma contínua e demandam um sistema de amostragem para coleta de alíquotas. Outras técnicas, como a viscosimetria (Ellis, 2008; Pedroso *et al.*, 2005; De Filippis *et al.*, 1995), a titulação para determinação de ácidos graxos livres (Komers *et al.*, 2001) e a espectroscopia no infravermelho próximo (Pinzi *et al.*, 2012; Trevisan, 2009; Knothe, 2000; Mockel e Thomas, 1992), também podem ser aplicadas, sendo a taxa de amostragem superior aos métodos analíticos cromatográficos.

Em vista desta situação, ainda há espaço para outras técnicas, que neste caso específico, podem oferecer respostas diferentes das que a cromatografia,

espectroscopia no infravermelho próximo, titulação ou viscosimetria são capazes de apresentar, tal como a leitura não invasiva e, em tempo-real, do meio reacional.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é o de desenvolvimento de um sistema simples para detectar o estabelecimento do equilíbrio químico da reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, catalisada por hidróxido de potássio. Posteriormente, a técnica poderá ser ampliada para outras combinações e aplicações.

2.1. Objetivos Específicos

- Utilizar instrumentos analíticos para indicar o estabelecimento do equilíbrio químico da reação de transesterificação;
- Determinar se há relação entre o fenômeno óptico observado durante o processo de monitoramento com a difração cônica interna, descrita por Hamilton (1837).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A Legislação, o Planejamento e as Prioridades da Nação

3.1.1. Legislação

A eficiência energética, a forma como os recursos disponíveis são utilizados, está diretamente relacionada com o desenvolvimento da nação, de forma que, no Brasil, existe legislação específica visando o uso racional dos recursos disponíveis. Desta forma, sistemas de monitoramento mais eficientes das reações químicas utilizadas na produção dos combustíveis, contribuem para elevar a eficiência energética destes processos, contribuindo para que a indústria possa atender, da melhor forma possível, o disposto na legislação.

Em 6 de agosto de 1997, o então Presidente da República Fernando Henrique Cardoso, promulgou a lei nº 9.478 que dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética, a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências.

A lei nº 9.478 foi alterada pela lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, do então Presidente Luiz Inácio Lula da Silva. Esta modificação dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847 de 26 de outubro de 1999 e 10.636 de 30 de dezembro de 2002, e dá outras providências.

Posteriormente, a lei nº 11.097 foi alterada pela lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, proposta da Presidente Dilma Rousseff, que altera as Leis nºs 9.478 de 6 de agosto de 1997, e 9.847 de 26 de outubro de 1999, que dispõem sobre a política e a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis e dá outras providências.

No Capítulo 1, artigo 1º, da lei nº 9.478, o Congresso Nacional decretou e o Presidente Fernando Henrique Cardoso sancionou os seguintes incisos, que se relacionam com o presente trabalho:

- I - preservar o interesse nacional;
- II - promover o desenvolvimento, ampliar o mercado de trabalho e valorizar os recursos energéticos;

- III - proteger os interesses do consumidor quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;
- IV - proteger o meio ambiente e **promover a conservação de energia**;
- V - garantir o fornecimento de derivados de petróleo em todo o território nacional, nos termos do § 2º do art. 177 da Constituição Federal;
- VIII - utilizar fontes alternativas de energia, mediante o aproveitamento econômico dos insumos disponíveis e das tecnologias aplicáveis;
- X - atrair investimentos na produção de energia;
- XI - ampliar a competitividade do País no mercado internacional.
- XII - incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional; (Redação dada pela Lei nº 11.097 de 2005)
- XIII - garantir o fornecimento de biocombustíveis em todo o território nacional; (Redação dada pela Lei nº 12.490 de 2011)
- XIV - incentivar a geração de energia elétrica a partir da biomassa e de subprodutos da produção de biocombustíveis, em razão do seu caráter limpo, renovável e complementar à fonte hidráulica;
- XV - promover a competitividade do País no mercado internacional de biocombustíveis;
- XVII - fomentar a pesquisa e o desenvolvimento relacionados à energia renovável;
- XVIII - mitigar as emissões de gases causadores de efeito estufa e de poluentes nos setores de energia e de transportes, inclusive com o uso de biocombustíveis.

Em 2005, o Congresso Nacional decretou, e o Presidente Luiz Inácio Lula da Silva aprovou uma definição para o biodiesel, de acordo com o trecho extraído da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005:

Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Em 2011, no uso da atribuição que lhe confere o art. 62 da Constituição, a presidente da República Dilma Rousseff adotou a Medida Provisória 532 com força de lei; posteriormente convertida pela lei nº 12.490 de 2011; onde se apresentou a definição para biocombustível, conforme:

Biocombustível: substância derivada de biomassa renovável que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento da ANP.

3.1.2. Planejamento

De acordo com Ludovico (2009), a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial e o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos realizaram entre setembro de 2006 e dezembro de 2008, o estudo prospectivo “*Visão de Futuro da Biotecnologia no Brasil: 2008-2025*”, visando subsidiar a Iniciativa Nacional de Inovação em Biotecnologia, com meios para se capacitar para as tendências futuras neste mercado. Fontes renováveis de energia, como o biodiesel, também foi tema do estudo.

3.1.3. Prioridades

Em 2003, o Ministério da Defesa e o Ministério da Ciência e Tecnologia publicaram a *Concepção estratégica: Ciência, Tecnologia e Inovação de Interesse da Defesa Nacional* (MD-MCT, 2003; MD, 2008). Em tal documento, o MD e o MCT listaram as tecnologias de interesse da defesa nacional, entre estas, a Fusão de Dados, Sensores Ativos e Passivos, Fotônica, definidas como:

Fusão de Dados:

Trata da capacidade de reunir dados oriundos de bancos de memória já estabelecidos e continuamente realimentados e dados oriundos de sensores ativos e passivos distribuídos na cobertura de uma área de interesse para, em

tempo-real, auxiliar o processo decisório em situações complexas e de conflito, com todas as restrições aplicáveis ao cenário considerado. As tecnologias envolvidas nesta área são interface homem-máquina, sistemas distribuídos de sensoriamento em tempo-real, segurança multinível, desenvolvimento de algoritmos e de sistemas especialistas. (MD-MCT, 2003, p.45)

Sensores Ativos e Passivos:

Trata do conjunto de tecnologias associadas ao desenvolvimento, qualificação e integração a sistemas de defesa de sensores que recebam sinais de qualquer tipo (passivos) ou que ativamente emitam algum tipo de sinal e recolham respostas das emissões para fins de identificação e/ou coleta de inteligência sobre alvos de interesse (ativos). Inclui sensores que operam nas faixas do ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético e outros que operam nas faixas de frequências do espectro acústico. (MD-MCT, 2003, p.49)

Fotônica:

Trata do conjunto de tecnologias associadas a dispositivos que empreguem a luz como elemento sensor, condutor de informações de qualquer tipo ou condutor de potência. Dentre esses dispositivos, citam-se aqueles baseados em fibra óptica, como sensores e redes de comunicação e de potência, dispositivos ópticos como diodos laser, moduladores, comutadores e interconectores, e circuitos de óptica integrada. (MD-MCT, 2003, p.49)

O tema dos biocombustíveis também foi destacado em 2007 pelo MCT (MCT, 2007) como área de prioridade estratégica para Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

3.2. Fatores que afetam a velocidade da reação de transesterificação

A velocidade da reação de transesterificação pode ser afetada por diversos fatores, tais como: a proporção molar entre o óleo e o álcool, e o tipo de álcool utilizado na reação (Leung e Guo, 2006; Tomasevic e Siler-Marinkovic, 2003; Zhang *et al.*, 2003^a; Zhou *et al.*, 2003; Enciner *et al.*, 2002; Ma *et al.*, 1998; Freedman *et al.*, 1986); o tipo de catalisador e sua concentração (Alamu *et al.*, 2007^a; Guo, 2005; Tomasevic e Siler-Marinkovic, 2003; Gryglewicz, 1999; Ma e Hanna, 1999; Ma *et*

al.,1998; Freedman *et al.*, 1986); o tempo de reação (Sahoo e Das, 2009; Soriano *et al.*, 2009; Alamu *et al.*, 2007^b; Freedman *et al.*, 1986); a velocidade de agitação (Rashid e Anwar, 2008; Ma *et al.*, 1999;) e a temperatura da reação (Eevera *et al.*, 2009; Patil e Deng, 2009), por exemplo.

Faz-se importante um sistema de monitoramento que seja pouco influenciado, ou não influenciado, pelas variáveis que alteram a cinética da reação de transesterificação.

3.3. Monitoramento de reações químicas

Inúmeras técnicas estão disponíveis para monitorar o progresso de reações químicas. Estas técnicas podem ser convenientemente organizadas em 5 grupos, conforme Trevisan (2009), que agrupam as seguintes técnicas:

a) *off-line* e *at-line*, características das técnicas: amostragem manual por meio de válvulas, transporte manual das amostras até o laboratório de análises. Demora entre envio de amostras e recebimento de resultados (Figura 3.1 a). Exemplo: *InfraSpec VFA-IR Spectrometer Model E*¹.

b) *on-line*, características da técnica: sistema automatizado de coleta, condicionamento, medição, armazenamento e processamento de dados (Figura 3.1 b). Exemplo: *Antaris MX FT-NIR Process Analyzer*²

c) *in-line* ou *in-situ*, características da técnica: o sensor esta em contato direto com a amostra, porém esta interação pode causar danos ao sensor. Não necessita de etapas de amostragem (Figura 3.1 c). Exemplo: *Cambridge Viscosity VISCOpro 1600 viscometer*³

¹ *InfraSpec VFA-IR Spectrometer Model E*, é um produto da Wilks, disponível em: <<http://www.wilksir.com/pdf/TotalGlyceride.pdf>>. Acesso em Maio de 2012.

² *Antaris MX FT-NIR Process Analyzer*. É um produto da Thermo Fisher Scientific, disponível em: <http://www.hosmed.fi/PDF/MOL/BR51052_E_AntarisProcess%20MX%20EX%2012-07_L.pdf>. Acesso em Maio de 2012.

³ *Cambridge Viscosity VISCOpro 1600 viscometer*, é um produto da Cambridge Viscosity, Inc., disponível em: <<http://www.cambridgeviscosity.com/Digital-Viscometer/>>. Acesso em Maio de 2012.

d) *non-invasive*, características da técnica: o sensor está inserido no meio reacional, porém é protegido por algum tipo de anteparo, como uma janela de quartzo, por exemplo (Figura 3.1 d). Exemplo: *Foxboro® MODEL FT10*⁴.

A Figura 3.1, adaptada de Trevisan (2009), ilustra como as diferentes técnicas podem ser acomodadas em um único reator químico.

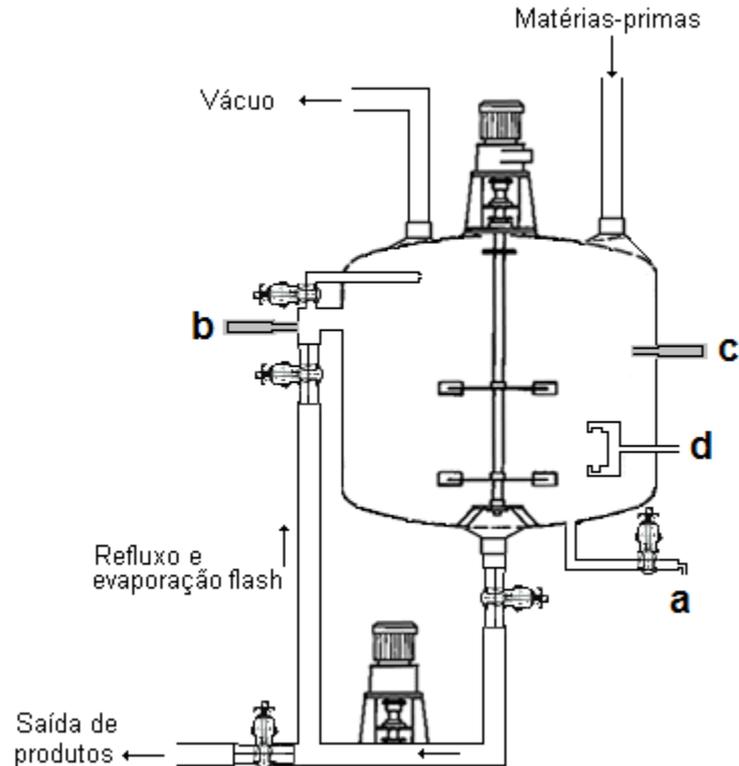


Figura 3.1. Representação de diferentes técnicas de monitoramento em um reator.

Fonte: De Boni e Silva, 2011.

3.3.1. Detecção do término de reações químicas

Bassett *et al.* (1981), apresenta diversas técnicas para se localizar o ponto final de titulações potenciométricas, como o método da bisettriz, método das tangentes paralelas, método do círculo ajustado e os métodos derivativos. Também

⁴ *Foxboro® MODEL FT10*, é um produto da Invensys Inc., disponível em: <http://resource.invensys.com/instrumentation/documentation/eib/pss/pss_6-3q1b.pdf>. Acesso em Maio de 2012.

apresenta exemplos para titulações espectrofotométricas, entre outras. Estas técnicas fornecem conceitos de como localizar o estabelecimento do equilíbrio químico da reação de transesterificação.

Mockel e Thomas (1992) forneceram importantes passos para a determinação do ponto final da reação de transesterificação usando espectroscopia NIR e métodos matemáticos (PLS). Este modelo pode ser utilizado para determinar o fim da reação, portanto reduzindo o tempo ao qual a batelada é submetida ao aquecimento desnecessário.

De acordo com Knothe (1999), *para efeitos de monitoramento e determinação do ponto final da reação, o problema pode ser largamente reduzido à determinação do ponto de virada da conversão de matéria-prima em ésteres metílicos.*

Bassett *et al.* (1981), relatam que geralmente é necessário fazer uma espécie de construção geométrica para a determinação do ponto final de titulações potenciométricas automáticas, descrevendo três métodos para localizar o ponto final de curvas de titulação, o método da bissetriz, o método das tangentes paralelas e o método do círculo ajustado. Bassett *et al.* (1981), também apresentam os métodos derivativos nesta seção. E para a técnica de amperometria Bassett *et al.* (1981), afirmam que *“o leve arredondamento na vizinhança do ponto de equivalência é devido a solubilidade do precipitado; esta curvatura geralmente não interfere porque o ponto final é localizado estendendo-se os ramos lineares até o ponto de intersecção.”*

Pela praticidade e pela semelhança com as curvas apresentadas por Bassett *et al.* (1981), na técnica de amperometria, o método de prolongar os ramos lineares até o ponto de intersecção para determinar o ponto de equivalência será bastante explorado para determinar pontos de inflexão, como no exemplo adaptado do trabalho de Knothe (2000), na Figura 3.2.

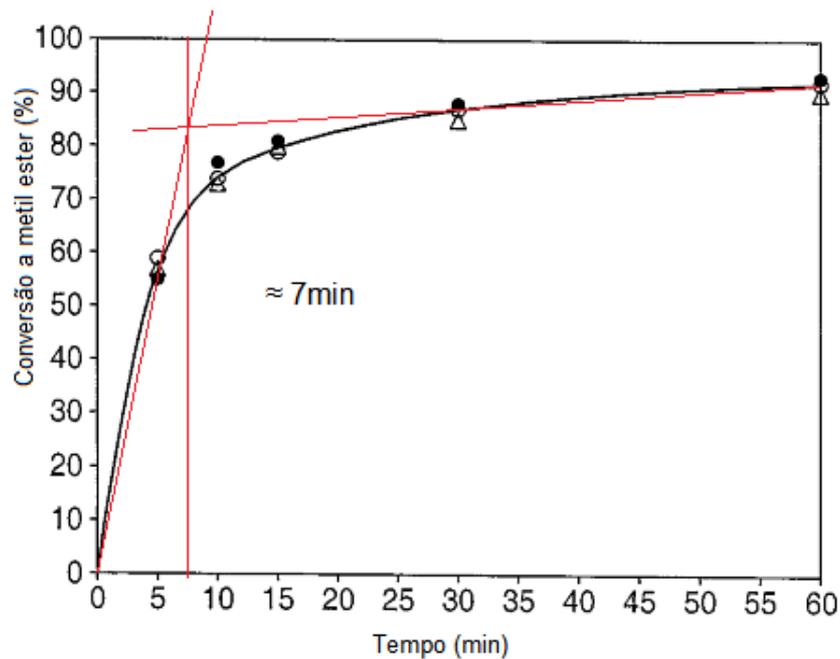


Figura 3.2. Determinação do ponto de inflexão da curva de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos, através da prolongação dos ramos lineares até o ponto de interseção.

Fonte: Adaptado de Knothe, 2000.

3.4. Espalhamento, absorção e refração da luz

De acordo com Næs (2004) o espalhamento ocorre quando a luz encontra a superfície de uma gota em uma emulsão. O espalhamento da luz será uma função de duas propriedades:

- Do número de interações entre a superfície e a luz dependo, por exemplo, do tamanho e do formato da gota (no presente caso, em uma emulsão óleo: metanol e éster metílico:glicerina);
- Da diferença no índice de refração, implicando também que os arredores irão influenciar a interação entre a luz e o analito.

Bohren (1998) define o espalhamento da luz como o resultado da soma da excitação⁵ mais a reradiação⁶.

⁵ Excitação: Processo que causa a transição de um sistema de um estado para outro de maior energia. Fonte: IUPAC (excitation, 2010).

⁶ Por definição reradiação é a "emissão de radiação após a absorção da radiação incidente".

Barltrop e Coyle (1975) *apud* Kheng (2005) afirmaram que “a lei de Beer-Lambert é válida, exceto quando radiações de intensidades muito elevadas são empregadas, como a luz do laser”.

Tende a haver maior espalhamento da luz, ou reflexão total, com partículas ou gotas pequenas do que com partículas ou gotas grandes (NÆS, 2004).

Na espectrofotometria, a absorção (*IUPAC (absorption), 2010; Bohren, 1998*) de luz em comprimentos de onda específicos ou faixas de comprimentos de onda, é usada para identificar a natureza química das moléculas, átomos ou íons e para medir as concentrações destas espécies. A absorção converte parte da energia eletromagnética incidente em partículas em outras formas de energia, como calor ou movimento.

A Tabela 3.1 resume o índice de refração de algumas matérias-primas e produtos geralmente utilizados, ou presentes, na produção do biodiesel.

Tabela 3.1. Índice de refração dos compostos envolvidos na reação de transesterificação

Material	λ (μm)	Condição ($^{\circ}\text{C}$)	<i>N</i>
Água	0,5870	20	1,3334
Água	0,5877	19	1,3334
Metanol	0,6328	20	1,3263
Óleo de soja	-	25	1,4728
Biodiesel de óleo de soja	-	-	1,4576
Glicerol	0,5892	20	1,4739

Fonte: Adaptado de Dow Chemical C. (2010), Daimon e Masumara (2007), Falate *et al.* (2007), Lide (2007), El-Kashef (2000), Lui (1999), MERCK Índice (1976).

3.4.1. Espectroscopia de correlação de fótons

A espectroscopia de correlação de fótons (PCS) é uma técnica dinâmica de espalhamento de luz (SVANBERG, 2003). De acordo com Sartor (2010), a

Fonte: <<http://www.thefreedictionary.com/reradiation>>. E, perda de energia por radiação de uma superfície previamente aquecido por absorção. Fonte: About.com (2010) após CRC Press LLC.

espectroscopia de correlação de fótons também é conhecida como Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). E, conforme Rodembusch (2001), este método também é chamado de Espalhamento de luz quase-elástico (QLS), e é utilizado para medir a correlação no tempo de um feixe de laser espalhado a partir de uma amostra a um ângulo fixo (Hammouda, 2008). Svanberg (2003) explica que a maior parte dos instrumentos comerciais opera incidindo o feixe de fluxo de energia radiante⁷ (Φ) a um ângulo de 90° e trabalham com o comprimento de onda de 675nm.

Pine *et al.* (1990) ampliaram a técnica de espalhamento dinâmico de luz a meios opticamente densos (opacos), que exibem alto grau de dispersão múltipla. Esta técnica, chamada de espectroscopia de difusão de ondas (DWS), explora a natureza difusa do transporte de luz em meios com alta dispersão, para relacionar o espalhamento múltiplo da luz com os dispersores com flutuações no tempo. Guo (2005) informa que a espectroscopia de correlação de fótons é aplicável a partículas de tamanho entre 3 a 3000nm.

No presente trabalho considera-se a quantidade de gotículas proporcional a concentração de uma determinada substância. Por exemplo, em uma reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, onde o metanol está disperso no óleo, a quantidade de gotículas de metanol no início da reação será proporcional a concentração inicial do metanol. Durante o desenvolvimento da reação de transesterificação, o metanol é consumido e a quantidade de gotículas de metanol dispersas no óleo diminuirá proporcionalmente com a diminuição da concentração do metanol. O efeito que o metanol exibe no espalhamento dinâmico da luz é registrado durante o andamento da reação, assim como o efeito provocado pelo surgimento de partículas de glicerina em suspensão em ésteres metílicos. A partir do instante onde o espalhamento de luz se torna praticamente constante, arbitrou-se que a reação tende a estar em equilíbrio químico, uma vez que o espalhamento da luz esta relacionado a alterações na composição química deste meio, e

⁷ Fluxo de energia radiante (Φ): Adotado pela IUPAC como equivalente ao Poder Radiante (Φ).

Fonte: IUPAC (*Radiant (energy) flux*, 2010).

Energia radiante (Q): A energia total emitida, transferida ou recebida como radiação em um período de tempo definido. Fonte: IUPAC (*radiant energy*, 2010).

praticamente não existindo mudanças no espalhamento da luz, indica que praticamente não há mudanças na composição química do meio reacional em estudo (De Boni e Silva, 2011).

3.5. Produção do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido através de diferentes processos químicos. Querini *et al.* (2005) e Van Gerpen (2005) descrevem a esterificação de óleos com alto teor de ácidos graxos livres (AGL). Rocha *et al.* (2009) descreve um processo para produção de biodiesel iniciada por uma reação de hidrólise, seguida de uma reação de esterificação, denominada hidroesterificação. Jain *et al.* (2011) descreve a produção de biodiesel através da reação de esterificação, seguida por uma reação de transesterificação. Ma e Hanna (1999) também descrevem a pirólise, assim como Santos *et al.* (2006), como uma forma de produzir combustíveis com características similares ao óleo Diesel, concluindo sua revisão com a reação de transesterificação de óleos vegetais. A reação de transesterificação também é descrita por Marchetti (2005), entre outros autores.

3.5.1. Reação de esterificação de ácidos graxos livres ou triglicerídeos com elevado teor de acidez

A reação de esterificação não é objeto direto de estudo deste trabalho, porém, devido às crescentes perspectivas das aplicações desta reação no cenário Nacional para a produção de biocombustíveis, é adequado destacar o funcionamento desta reação.

Um dos catalisadores mais utilizados na reação de transesterificação é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Inicialmente o H_2SO_4 reage com o álcool para formar dimetilsulfato, conforme a Equação 3.1. É do conhecimento público que o dimetilsulfato e o dietilsulfato são antecipadamente aceitos como carcinógenos em humanos, baseados em evidências experimentais suficientes de carcinogenicidade em animais (11th ROC, 2009^{a e b}).



Na tentativa de evitar a formação desta molécula carcinogênica, alguns autores (SILVA, 2008) efetuam a reação de esterificação, adicionando o H_2SO_4 sob agitação constante, diretamente sobre o óleo ou AGL a ser esterificado, e só após é efetuada a adição do álcool. De acordo com Budavari (1996), o ácido sulfúrico é extremamente corrosivo e danifica a matéria orgânica ao contato. Isto foi comprovado por Silva (2008) através da obtenção de baixos rendimentos de conversão de óleo de arroz em biodiesel utilizando esta técnica. Em virtude deste fato, se devem analisar outras técnicas.

Canakci e Van Gerpen (2001), e Van Gerpen *et al.* (2002) propõem a reação de esterificação, adicionando H_2SO_4 ao álcool e, posteriormente, esta mistura catalítica, contendo o H_2SO_4 sob a forma de dimetilsulfato, é adicionada ao óleo. Neste caso, aceita-se que a formação da molécula de dimetilsulfato é inevitável, pois é esta molécula que propicia a reação de esterificação, não o H_2SO_4 em si.

Como a formação do dimetilsulfato é fundamental para a reação de esterificação, o término da reação deve ser executado, neutralizando-se o dimetilsulfato, conforme a Equação 3.2. Esta elegante solução é apresentada por Kac (2009).



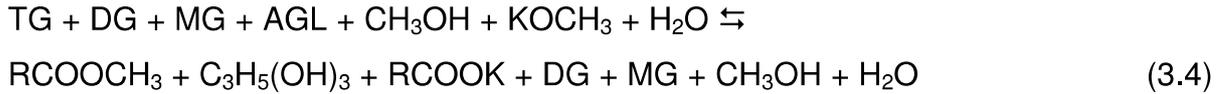
3.5.2. Reação de transesterificação de triglicerídeos

A reação de transesterificação foi selecionada para este trabalho em virtude de ser bem descrita na literatura (Canakci e Van Gerpen, 1999; De Boni *et al.*, 2009; MA *et al.*, 1998; Lui, 1999; Van Gerpen *et al.*, 2002; RAMOS, 2003). Tal reação é utilizada para converter triglicerídeos em fluidos combustíveis Diesel miméticos, podendo ser resumida pelas equações 3.3 e 3.4.

a) Formação do catalisador



b) Transesterificação de sebo bovino



Onde: TG = Triglicerídeo, DG = Diglicerídeo, MG = Monoglicerídeo, AGL = Ácido graxo livre, RCOOCH₃ = Monoalquil ésteres, RCOOK = Sabão.

Os produtos RCOOK, DG, MG, CH₃OH, H₂O são substâncias que na maior parte estão emulsionados à glicerina.

A reação de transesterificação geralmente é apresentada na bibliografia (MA, 1998; Van Gerpen, 2005) de forma resumida, conforme a reação da Figura 3.3.

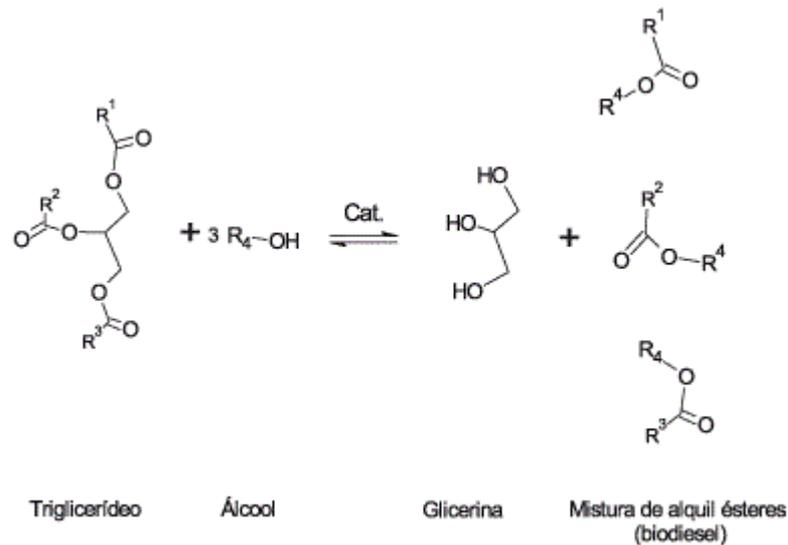


Figura 3.3. Mecanismo da reação de transesterificação. Fonte: Lôbo *et al*, 2009.

Outra forma de se analisar a reação de transesterificação é observando suas reações parciais. Conforme o exemplo a seguir, adaptado de Fokuda *et al.* (2001), Zhang (2009), Darnoko *et al.* (2000), Ma *et al.* (1998), Miller e Solomon (1999), Meher *et al* (2006), Dunn (2009), Li *et al* (2012), Kazemian *et al* (2012) e Sykes (1996).

Antes do início da reação de transesterificação é efetuada a dissolução do catalisador em um álcool, no caso hidróxido de potássio em metanol, conforme a Equação 3.3. Esta dissolução é feita em excesso de metanol e todo o catalisador deve estar dissolvido no metanol antes de ser misturado ao óleo, para evitar a formação de sabões (Van Gerpen, 2002). Uma opção a esta técnica é o uso de alcoolatos, conforme descrito por Zadra (2007).

A reação de transesterificação tem início com a mistura da solução catalítica com o óleo, Figura 3.4. Na etapa inicial, o óleo (triglicerídeo) sofre um ataque de uma molécula de catalisador (alcóxido), produzindo uma molécula de éster e um diglicerídeo. Existem etapas intermediárias que envolvem a reconstituição do catalisador.

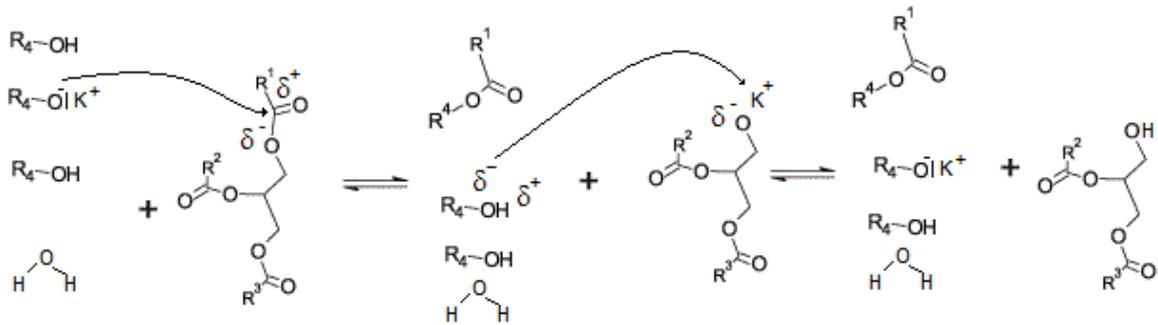


Figura 3.4. Ataque do catalisador ao óleo

A reação tem continuidade com um novo ataque do alcóxido ao diglicerídeo, produzindo uma segunda molécula de éster e um monoglicerídeo. As etapas intermediárias novamente envolvem a reconstituição do catalisador. De acordo com a Figura 3.5.

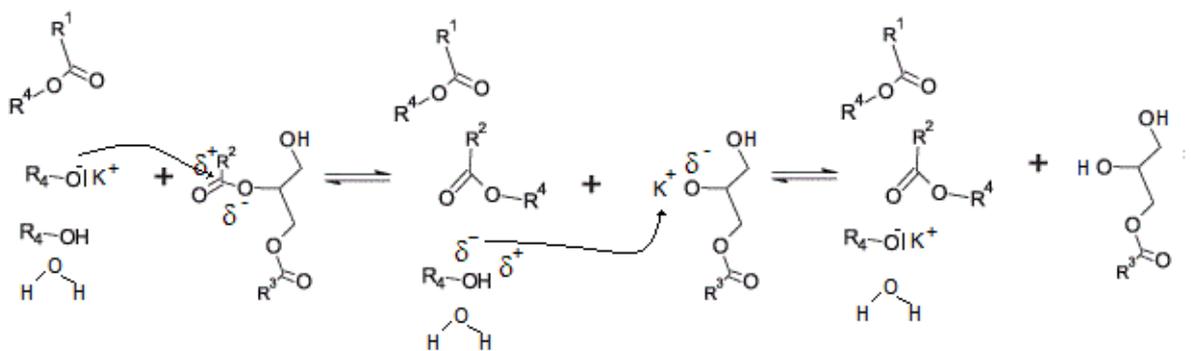


Figura 3.5. Ataque do catalisador ao diglicerídeo

A reação prossegue com o ataque do alcóxido ao monoglicerídeo, conforme a Figura 3.6. Desta vez, os produtos gerados são glicerol e éster. Neste exemplo de estequiometria ideal o catalisador se recombina com a água formando novamente KOH.

A utilização da reação de transesterificação em escala piloto é descrita por Van Gerpen (2002) e Mendonça (2011). Van Gerpen (2002) descreve um processo onde são utilizados diversos vasos reacionais, enquanto Mendonça (2011) apresenta um processo que utiliza basicamente um único vaso reacional.

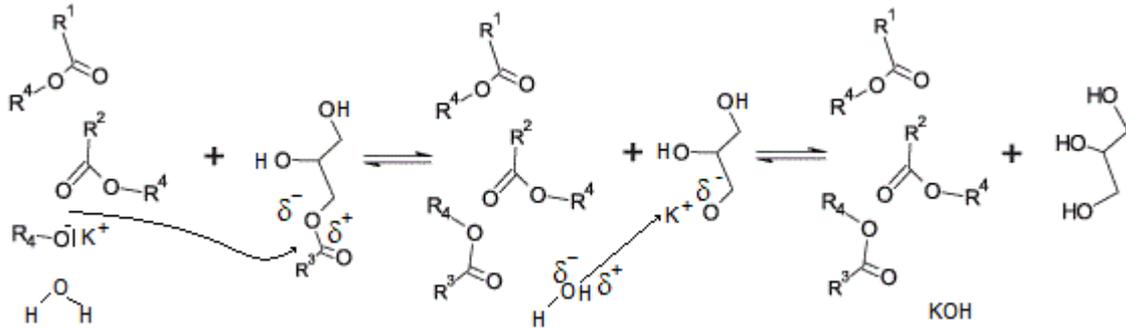


Figura 3.6. Ataque do catalisador ao monoglicerídeo

Representado na Figura 3.7 está o processo proposto por Van Gerpen (2002), onde os reagentes (metanol, óleo e catalisador) são adicionados a um reator e mantidos sob agitação e aquecimento por um período de tempo que pode variar de alguns minutos a algumas horas, em função dos fatores que afetam a cinética da reação. Após a conclusão da reação, a mistura de biodiesel e glicerina é conduzida para um decantador, onde ocorre a separação de fases. O biodiesel segue então para um sistema de refino, composto por uma etapa de lavagem à base de água e outra de secagem, que visam remover as impurezas do biodiesel e, na seqüência, a umidade residual, provinda do sistema de lavagem.

Em maior escala, as empresas SIEMENS (2010), Crown Iron Works (2011), Lurgi (2011), Catilin (2011), apresentam processos próprios para a produção de biodiesel. Entre estes processos, também há o processo ESTERFIP proposto por Hennico *et al.* (1997).

No processo de produção apresentado pela empresa SIEMENS (2010), o biodiesel é refinado por um sistema similar ao proposto por Colbeth (1937), utilizando água para remover impurezas contidas no produto. A Siemens não publicou neste material a presença de uma estação para tratamento dos efluentes, porém, a água residual, oriunda do sistema de refino, geralmente apresenta elevada carga orgânica, em desacordo com os padrões da resolução CONAMA 357 de 2005 (Milcharek, 2006), posteriormente substituída pela resolução CONAMA 436 de 2011, para o descarte de efluentes. Apresentar pouca importância ao descarte adequado

da água utilizada no refino do biodiesel é uma tendência destacada por Grangeiro (2009), onde o autor afirma que “*no Brasil, somente um artigo foi publicado considerando formas de tratamento para este tipo de efluente*”.

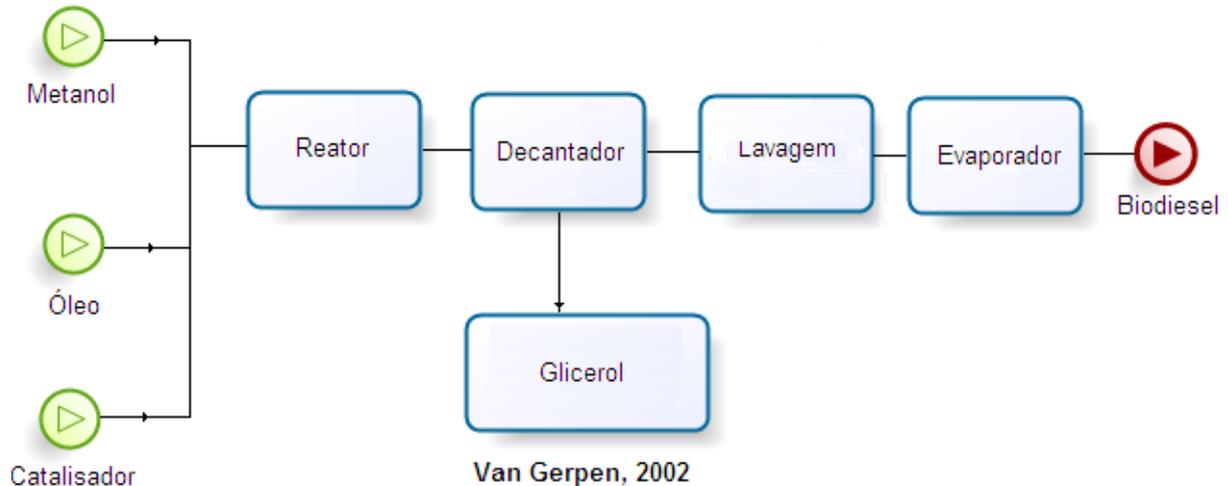


Figura 3.7. Processo acadêmico para produção de biodiesel.

Fonte: Adaptado de Van Gerpen, 2002.

O refino sem a utilização de água, apresentado por Catilin (2011) e Durco (2011), é uma opção para reduzir o volume de efluentes e o tempo total de produção do biodiesel, pois esta técnica elimina a etapa de separação do óleo da água, além de eliminar a etapa de secagem do biodiesel.

3.6. Representação da trajetória percorrida pela luz

Duarte (2003) apresentou uma forma para representar a propagação de fótons, de luz coerente, em um interferômetro com N-fendas. Duarte aplicou os conceitos desenvolvidos por Dirac (1978) e Feynman *et al.* (1965).

Dirac (1978) introduziu a nomenclatura de vetores *bra*, representada por $\langle |$ e *ket*, representada por $| \rangle$.

De acordo com Duarte (2003), é importante observar que na notação de Dirac (1978), a propagação de S a X é expressa de forma invertida $\langle X|S \rangle$.

Se um fóton propaga-se em uma superfície, dá origem no plano S para um destino no plano X, conforme a Figura 3.8, a representação de sua trajetória será expressa por $\langle X|S \rangle$.



Figura 3.8. Propagação do plano S ao plano X, expressa por $\langle X|S\rangle$.

Em outra situação, entre os planos E e S, existe um plano M, conforme a Figura 3.9.



Figura 3.9. Propagação do plano S ao plano E, passando pelo plano M.

Neste caso, o vetor $\langle E|S\rangle$ será descrito pela Equação 3.5.

$$\langle E|S\rangle = \langle E|M\rangle\langle M|S\rangle \quad (3.5)$$

Adicionando mais um plano K ao sistema da Figura 3.9, forma-se um novo sistema, conforme a Figura 3.10.

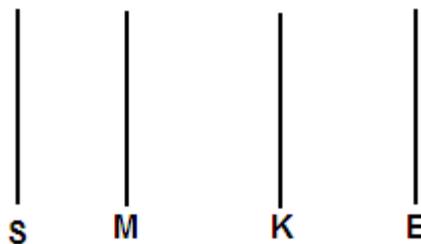


Figura 3.10. Propagação do plano S ao plano E, passando pelos planos M e K.

Neste caso, o vetor $\langle E|S\rangle$ é descrito pela Equação 3.7.

$$\langle E|S\rangle = \langle E|K\rangle\langle K|M\rangle\langle M|S\rangle \quad (3.7)$$

Em outra situação, conforme a Figura 3.11, um fóton se propaga de S a E, passando por um novo plano K, com N alternativas (diversas fendas), consideram-se todas as alternativas para a trajetória do fóton, que é representado pelo somatório de todas as fendas, conforme a Equação 3.8.

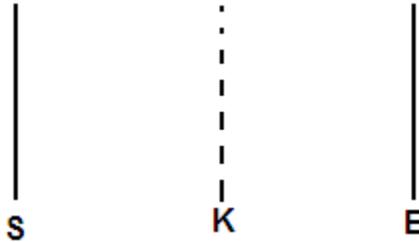


Figura 3.11. Propagação do plano S ao plano E, passando pelo plano K através de N fendas.

$$\langle E|S\rangle = \sum_{K=1}^N \langle E|k\rangle \langle k|S\rangle \quad (3.8)$$

Este é um meio possível para interpretar como gotículas de álcool metílico podem estar dispersas em óleo de soja, causando diversos desvios na trajetória que a luz percorre entre dois planos, como entre a fonte emissora de luz e o transdutor que recebe a luz, após esta atravessar um sistema reacional, conforme a Figura 4.7 (representação da montagem do experimento).

3.7. Cálculo da conversão de matéria-prima em produtos

De acordo com Wang *et al.* (2005, 2006), a conversão de matéria-prima (ácidos graxos livres) em produtos (biodiesel), pode ser calculada através da Equação 3.9, que relaciona o índice de acides (IA) da matéria-prima (wco) com o IA do produto final (ol).

$$\text{Conversão (\%)} = (1 - (IA_{ol} / IA_{wco})) \times 100 \quad (3.9)$$

Para Knothe (2000), a conversão da matéria-prima em produtos, pode ser calculada por RMN ^1H através da Equação 3.10.

$$C_{ME} = 100 \cdot \frac{5 \cdot I_{ME}}{5 \cdot I_{ME} + 9 \cdot I_{TAG}} \quad (3.10)$$

Onde: CME = conversão (%) de óleo de soja em biodiesel, IME = valor da integração do pico de ésteres metílicos, ITAG = valor da integração dos picos de glicerídeos nos triglicerídeos.

3.8. Integração de dados

O conceito de integração de dados de múltiplos sensores deriva da tecnologia originalmente desenvolvida pelos militares, denominada fusão de dados. Todavia, fusão é uma palavra utilizada para descrever dois fenômenos distintos; a passagem de substância no estado sólido para o estado líquido e o fenômeno que ocorre no núcleo do sol, onde dois núcleos de hidrogênio se combinam para formar hélio. Assim sendo, este termo não descreve de forma adequada o propósito desta tecnologia, que visa fundamentalmente estimar, associar e correlacionar informações obtidas através de diferentes instrumentos, a fim de se obter informações combinadas, que apresentam qualidade superior do que as informações obtidas a partir de um instrumento de forma individual, permitindo que as decisões tomadas a partir destes dados sejam menos propensas a erros.

Diferentes autores definem a fusão de dados de formas distintas, como por exemplo: Mangolini (1994) “conjunto de métodos, ferramentas e meios utilizando informações vindas de várias fontes de natureza diferente, a fim de aumentar a qualidade (qualidade em amplo sentido) das informações solicitadas.” Já Hall *et al.* (1997), diz “técnicas de fusão de dados combinam informações de vários sensores, e informações relacionadas com bancos de dados associados, para alcançar maior precisão e deduções mais específicas do que poderiam ser alcançados através da utilização de um único sensor”. O US-DoD/JDL (1991) define como “fusão de dados é um processo multifacetado, multinível lidando com a detecção automática, associação, correlação, estimação e combinação de dados e informações de várias fontes”. E, entre outras definições, Dutra (2006) apresenta como “fusão de dados é o processo que consiste em tomar dois ou mais ranks e gerar um novo, baseado na união das informações fornecidas inicialmente”.

As aplicações desta tecnologia incluem determinação do nível de fluidos (Discenzo *et al.*, 2009), aquisição de dados e controle de aeronaves (Kalayeh, 2005; Tran, 1992; Zohar e Reinitz, 2008; Serguei *et al.*, 2004) e veículos (Klotz *et al.*, 2002; ; Benjamin *et al.*, 2001), radares (Nohara *et al.*, 2005), análise de imagens (Johnson e Minor, 2009; Russell, 2008; Haney *et al.*, 2007), controle de danos (Rose-Pehrsson *et al.*, 2007), detecção de incêndios (Li e Zhang, 2006), telemetria (Gabelmann *et al.*, 2006), segurança (Nguyen *et al.*, 2003), entre outras.

De acordo com Oliveira (2010), os algoritmos utilizados nesta tecnologia são geralmente mantidos em segredo, pois carregam em seu bojo uma aplicação e/ou um suporte oriundo de um projeto militar. Desta forma, as informações mais refinadas ficam bastante restritas. Em virtude deste fato, este trabalho está desenvolvendo seus próprios algoritmos de integração de dados, baseados em Wolman (2003), Mookerjee e Reifler (2008), Chen¹ e Olson (2003), Chen² e Olson (2003), Hintz e McIntyre (2000), Poore (1996), McNary *et al.*, (1997), Ganesh (1999), Porter *et al.* (1992), Haney *et al.*, (2007), Ferm *et al.*, (2006), Chen e Olson (2009), Gupta e Cheng (2002) e Wolman e Glickman (2005).

3.9. Fundamentações matemáticas

3.9.1. Geometria Euclidiana

Denomina-se Geometria Euclidiana a compilação matemática do universo elaborada por Euclides de Alexandria (360 a.C. — 295 a.C.), em uma coleção de livros intitulada “Elementos de Euclides”. Tal coleção totaliza 13 livros, dos quais serão utilizados dois livros: o primeiro livro fornece os 5 postulados que fundamentam a geometria Euclidiana; o décimo primeiro livro apresenta as definições de cones e cilindros.

Postulados do primeiro livro de Euclides:

1. Uma linha reta pode ser traçada entre dois pontos quaisquer ⁸;

⁸ Reimann (1826 – 1866). “**Uma linha reta entre dois pontos é apenas a curva de menor comprimento, sobre a superfície, entre os dois pontos.**” (Gray, 1988)

2. Uma reta pode ser estendida indefinidamente para os dois lados;
3. Dado um centro e um raio, é sempre possível traçar um círculo;
4. Todos os ângulos retos são iguais entre si;
5. Se duas retas (A e B) em um plano são interceptadas por outra reta C tal que os ângulos (a e b) de um mesmo lado de C somam um valor menor que 180° ; então, as retas A e B, quando prolongadas do lado dos ângulos a e b, irão se encontrar em algum ponto.

O décimo primeiro livro de Euclides apresenta as definições de cones e cilindros, (Fitzpatrick, 2008; BICUDO, 2009).

3.9.2. Geometria não Euclidiana

A geometria não-Euclidiana (O'Shea, 2009; Prékopa, 2006; Coxeter, 1998; Bonola, 1912; Manning, 1901) é um trabalho evolutivo na matemática, que de acordo com Gray (1988), envolveu inúmeras contribuições de diferentes matemáticos, como Janos Bolyai (1802 - 1860), Nicolai Ivanovich Lobachevsky (1792 - 1856), Eugenio Beltrami (1835 - 1899), George Friedrich Bernhard Riemann (1826 - 1866), Henri Poincaré (1854 - 1912), entre outros, não menos relevantes que os aqui citados. Tal proposta descreve uma geometria hiperbólica e elíptica refutando o quinto postulado da geometria Euclidiana, pois, de acordo com Gray (1988), este não é logicamente verdadeiro.

Ao rejeitar o quinto postulado da geometria Euclidiana, é posto que não existam linhas paralelas, de tal modo que uma reta é apenas uma curva de grande arco.

A geometria não-Euclidiana é útil para descrever a pseudoesfera (Bonola, 1912), conforme a Figura 3.12. A pseudoesfera é uma superfície de revolução, de curvatura gaussiana negativa constante, gerada através da rotação de uma tratriz sobre sua assíntota. Esta figura também é referida como tractróide, tractricóide, tractrizóide ou antiesfera (Steinhaus, 1999).

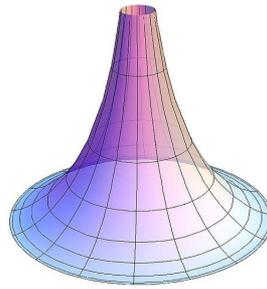


Figura 3.12. Ilustração de uma pseudoesfera, estrutura de curvatura Gaussiana negativa constante.

3.9.3. Difração Cônica Interna

O fenômeno da difração cônica interna foi primeiramente descrito por Hamilton (1837) em *Third supplement to an essay on the theory of systems of rays*. Neste trabalho, Hamilton previu o comportamento de um feixe de luz ao atravessar um cristal com simetria biaxial.

Ao atravessar um cristal com simetria biaxial, um feixe de luz irá se dispersar em seu interior formando um cone e, ao sair do cristal, o feixe de luz terá a forma de um cilindro (Hamilton, 1837; Lloyd, 1833; Lloyd, 1837; Flegg, 1988; Berry, 2006), conforme a Figura 3.13.

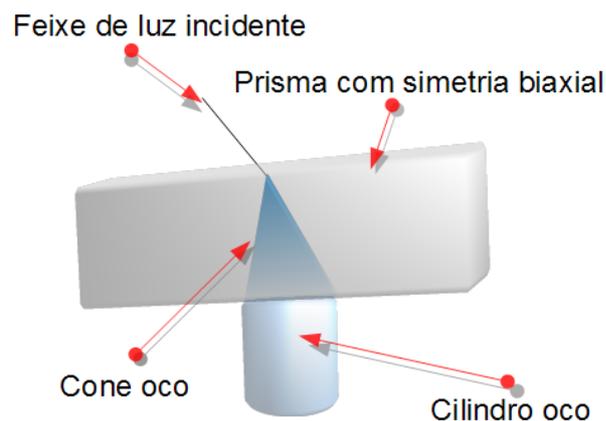


Figura 3.13. Difração cônica interna em um prisma com simetria biaxial.

3.9.4. Aplicação Físico-Química da geometria Euclidiana

De acordo com Monk (2004), William Thomson (1824–1907), também conhecido como Lord Kelvin, observou a relação da Equação 3.11 para descrever o

comportamento linear existente entre V e T_K (a uma temperatura constante), com a Equação 3.12, que se assemelha à equação de uma linha reta.

$$V = \text{constante} \cdot T_K \quad (3.11)$$

$$y = mx + c \quad (3.12)$$

Onde y = variável observada, m = coeficiente angular, x = variável controlada, c = constante.

Com esta relação, Thomson foi capaz de extrapolar seus gráficos de $V = f(T_K)$ até que o volume de gás atingisse zero. Isto ocorreu a uma temperatura de $-273,15^\circ\text{C}$. Desta forma, Thomson organizou uma nova escala de temperatura, onde a temperatura mais fria foi zero, à qual denominou de zero absoluto.

No presente estudo, utiliza-se a extrapolação de retas com um propósito mais simples, a detecção do ponto final (*end point*) de curvas relacionadas ao monitoramento de reações químicas, conforme Bassett *et al* (1981).

3.10. Sensor óptico utilizado para monitorar os experimentos

Os sensores ópticos utilizados para monitorar a reação de transesterificação foram resistores dependentes de luz, LDR, do Inglês *Light Dependent Resistor*. Os sensores LDR são caracterizados por variarem sua resistência elétrica em função da quantidade de radiação que é incidida sobre eles, conforme o gráfico de Figura 3.14. E a sensibilidade do sensor frente a diferentes comprimentos de onda (λ) varia conforme a Figura 3.15. As figuras são adaptadas de *RS Components* (1997).

Os sensores do tipo LDR foram conectados em uma placa microcontroladora Arduino, modelo Mega 2560. O Arduino, pela definição do fabricante (Arduino, 2011) é “*uma plataforma open-source de prototipagem eletrônica baseada em hardware e software flexíveis e fáceis de utilizar.*”

De um a seis sensores LDR foram conectados a uma placa Arduino Mega 2560, que foi utilizado para converter o sinal analógico da resistência elétrica (Ω) provindo dos sensores LDR para o formato digital, o qual pode ser interpretado por um computador.

Resistência elétrica em função da iluminação

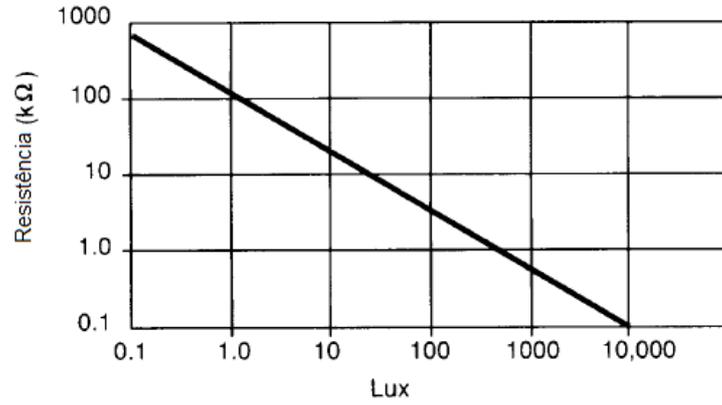


Figura 3.14. Resistência elétrica do sensor LDR em função da iluminação.

Resposta Espectral

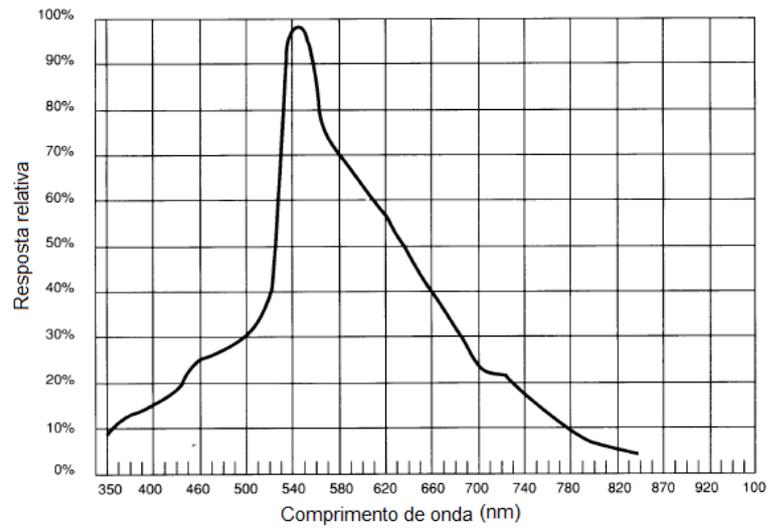


Figura 3.15. Resposta do sensor LDR em função da radiação incidente sobre o sensor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para o monitoramento das reações de transesterificação realizadas ao longo do trabalho as principais ferramentas utilizadas foram computadores, um sistema equivalente de aquisição de dados ou um Arduino Mega 2560, multímetro, termopar tipo K, paquímetro, fonte de laser, reator de vidro com paredes hexagonais, sensores ópticos do tipo LDR, chapa de aquecimento com agitação magnética, balança, óleo de soja refinado, álcool metílico comercial e hidróxido de potássio.

4.2. Metodologia utilizada para produzir o biodiesel

O biodiesel foi produzido a partir da reação de transesterificação, no Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) da PUCRS, utilizando geralmente os procedimentos descritos por Van Gerpen (2005), Knothe (2000) e De Boni e Silva (2010). Em alguns casos, para a mesma batelada de biocombustível foram feitas até três reações de transesterificação. Diferentes reações foram conduzidas em temperaturas variadas para medir o efeito da temperatura sobre o sistema de monitoramento. As médias das temperaturas variaram entre 20 °C a 68 °C. Também foram feitas reações em que a temperatura foi elevada gradualmente durante o andamento da reação.

O método utilizado para a produção do biocombustível pode ser descrito pelos seguintes procedimentos:

- a) Foi medida a massa e/ou o volume dos triglicerídeos (200 ml), álcool (30 ml) e catalisador (1,53 g). Observando-se que o óleo era refinado e conhecia-se o índice de ácidos 1,53 g de catalisador foram suficientes para efetuar a reação de transesterificação;
- b) O catalisador foi dissolvido no álcool, produzindo a mistura catalítica;
- c) A mistura catalítica foi adicionada aos triglicerídeos, previamente adicionados ao reator de vidro com paredes hexagonais, sob agitação constante. Foi utilizado um reator com paredes hexagonais, ao invés de um modelo mais tradicional, de forma cilíndrica, para evitar a refração do laser ao atravessar o

meio reacional. Os reatores cilíndricos exigiam o ajuste da posição da fonte de laser e do sensor LDR, para que o sensor LDR estivesse na posição de maior incidência do laser, sempre que o reator era movido.

- d) A reação foi conduzida em um ambiente escuro, para que a luz provinda de fontes outras fontes, diferentes do laser, não interferisse no monitoramento da reação, uma vez que a reação era monitorada através da variação da incidência de luz sobre sensores do tipo LDR. A temperatura da reação foi monitorada durante todo o tempo através da utilização de termopares tipo K;
 - a. Nas reações em que houve disponibilidade, foram coletadas alíquotas de aproximadamente 2 ml ao longo do monitoramento. Estas alíquotas foram submetidas a análise por ressonância magnética nuclear de ^1H , conforme Knothe (2000) e Quadri *et al* (2009). O que permitiu a posterior comparação do monitoramento com RMN ^1H com a técnica de espectroscopia laser proposta no trabalho.
- e) Após o termino da reação monitorada por espectroscopia laser, a glicerina foi separada dos ésteres metílicos através da interrupção da agitação e do aquecimento do meio reacional, pelo processo de decantação. A separação da glicerina dos ésteres metílicos também foi monitorada com o mesmo instrumento de espectrometria laser, uma vez que não era necessário interromper o funcionamento do mesmo durante a decantação da glicerina. Após a separação das fases, a glicerina foi conduzida para um recipiente adequado;
- f) Em casos selecionados arbitrariamente, a mesma batelada passou por duas e até três reações de transesterificação, visando descobrir se a técnica permitia monitorar o andamento da reação de transesterificação em condições diferentes das do inicio da reação, onde havia uma mistura com alta concentração de óleo e metanol. Nestes casos, a segunda transesterificação ocorria em um ambiente com um teor de ésteres metílicos mais elevado, já após a primeira separação da glicerina. Para a segunda reação de transesterificação utilizaram-se 5 ml de metanol e 0,4 g de catalisador e, para a terceira reação de transesterificação utilizaram-se 5 ml de metanol e 0,2 g de catalisador. Estas proporções podem ser alteradas em função de diversos fatores, no caso, o analista arbitrou os valores pela sua praticidade. Todavia, ressalta-se que mesmo após três reações de

transesterificação, a proporção molar total de metanol: óleo foi de aproximadamente 4:1, menor que a proporção de 6:1 utilizada por Costa (2011) na primeira reação de transesterificação;

- a. Nos procedimentos em que foram executadas mais do que uma reação de transesterificação, realizou-se a separação da glicerina antes do início de cada nova etapa de transesterificação.
- g) Após a reação de transesterificação e da remoção da glicerina, o biodiesel foi refinado com água morna ($\approx 40^\circ\text{C}$). A limpeza com água foi realizada até o momento em que a água passou a sair límpida (incolor) após o contato com o biodiesel;
- h) Após a limpeza com água o biodiesel foi desidratado para remover a água utilizada no processo de limpeza;
- i) Posteriormente, aguardou-se que a temperatura do biodiesel entrasse em equilíbrio térmico com o ambiente para que este fosse estocado.

4.3. Metodologia utilizada para a montagem do sistema de monitoramento

O sistema óptico de monitoramento foi montado conectando-se transdutores analógicos do tipo LDR à placa microcontroladora Arduino Mega 2560, conforme a Figura 4.9. A placa converteu os sinais analógicos de resistência elétrica (Ω) mensurados pelos transdutores LDR para o formato digital, e posteriormente efetuou o envio da magnitude da resistência elétrica para o computador.

A calibração da resistência elétrica (Ω) dos transdutores LDR foi feita da seguinte maneira;

a) Um transdutor LDR foi colocado dentro de uma caixa escura, o valor de sua resistência elétrica foi arbitrado como 0 no formato digital.

b) Após arbitrar o valor da resistência no escuro do LDR o mesmo foi iluminado com o laser, que teve sua potência paulatinamente ajustada de forma que, quando o LDR registrou o mínimo de resistência elétrica este valor foi arbitrado como 1000 no formato digital.

c) Posteriormente utilizou-se a função *map* do Arduino (Arduino Map, 2011) que organizava qualquer sinal analógico de resistência elétrica do LDR, que esteja na escala definida de totalmente escuro (0) a totalmente claro (1000), nos seus respectivos valores digitais. Durante as reações monitoradas a intensidade do laser

sobre o LDR variou entre totalmente escuro e totalmente claro, e esta variação foi utilizada para monitorar o progresso da reação.

4.4. Metodologias utilizadas para monitorar a reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi monitorada através de dois métodos distintos. Um dos métodos de monitoramento baseava-se na coleta de amostras e análise de suas características, um método descontínuo, que serviu para trabalhar os conceitos de integração de dados de múltiplos sensores.

O outro método consistiu em monitorar continuamente, em tempo-real à reação, utilizando métodos não invasivos e correlacionando os dados obtidos por diversos sensores com momentos distintos da reação. Por exemplo, antes de a reação iniciar, logo após seu início, durante o andamento da reação, quando esta apresentava características de equilíbrio químico e durante a separação da glicerina.

4.4.1. Método do paquímetro, medição analógica

Este método utiliza-se da habilidade do analista em medir a dispersão da luz com um paquímetro. No interior do reator a luz se espalha produzindo um holograma. O cálculo das grandezas relacionadas a superfície e ao volume do holograma podem ser utilizados para apontar o equilíbrio químico quando estes se tornam constantes.

Utilizou-se um paquímetro para medir a distância entre as duas faces do reator (71,47 mm). Esta distância correspondeu ao comprimento da trajetória do laser no interior do reator, conforme o item 1 da Figura 4.1, que representa o registro de diferentes momentos do monitoramento da reação de transesterificação através da utilização de espectroscopia laser.

Posteriormente, a partir do instante arbitrado como possível de ser medido, mediu-se a altura da dispersão do laser sobre a face do reator, medindo-se a altura da linha central até o ponto mais alto iluminado pelo laser.

O item 1 da Figura 4.1 registrou o comportamento do laser antes do início da reação. O laser transpassa o reator, contendo óleo de soja aquecido e sob agitação constante praticamente sem apresentar dispersão de sua luminosidade. Neste instante, a intensidade do laser sobre o transdutor LDR é tão intensa que o mesmo

apresenta a mais baixa resistência elétrica (Ω). E o feixe de luz esta com o mais colimado possível, por este motivo não foi medida a espessura da linha.



Figura 4.1. Monitoramento da dispersão do laser no meio reacional com um paquímetro.

Os itens 2 a 15 da Figura 4.1 registraram a dispersão da luz do laser nos instantes que se sucederam a adição da mistura catalítica, composta por uma solução de hidróxido de potássio e metanol. A dispersão do laser causada pela emulsão de gotículas de metanol no óleo de soja é tão intensa que ocorre uma ampla iluminação do reator. Durante este intervalo de tempo a dispersão do laser foi

tão ampla que a intensidade do laser sobre o transdutor LDR foi mínima e não foram feitas medições com o paquímetro por que a dispersão foi considerada máxima e não foi possível delimitar adequadamente na face do reator a altura do feixe de luz.

Os itens 16 a 20 apresentam o decrescimento do espalhamento da luz do laser causado pela redução do número de gotículas de metanol dispersas no óleo de soja, uma vez que este reagente é gradualmente consumido ao longo da reação. As medições executadas com o paquímetro, na face do reator para medir a dispersão da luz, nos instantes 16 (44,76 mm) e 18 (14,44 mm) demonstram a diminuição da dispersão da luz, comprovada pelo transdutor LDR que registrou diminuição de sua resistência elétrica.

O item 21 da Figura 4.1 apresenta a luz do laser com a maior colimação desde o início da reação de transesterificação.

Do instante 22 em diante o laser passou a dispersar-se novamente no meio reacional, e a resistência do transdutor LDR tornou a se elevar. A partir do instante 25 a dispersão do laser tornou-se praticamente constante (10,83mm), sugerindo que a reação poderia estar em equilíbrio químico e o transdutor LDR passou a expressar resistência elétrica praticamente constante.

4.4.2. Metodologia contínua utilizada para acompanhar a reação de transesterificação

A reação de transesterificação é dinâmica e sua velocidade cinética é alterada por diversas variáveis, como a temperatura, a velocidade de agitação, a razão molar, o tipo do catalisador, etc. Foram construídos dois espectrômetros laser para determinar quando o equilíbrio químico foi estabelecido na reação de transesterificação. A Figura 4.2 apresenta a vista superior geral do funcionamento de ambos os aparelhos.

Em ambos os espectrômetros, a luz foi emitida a partir de uma fonte de raios laser, atravessou o meio reacional e entrou em contato com um ou mais sensores.

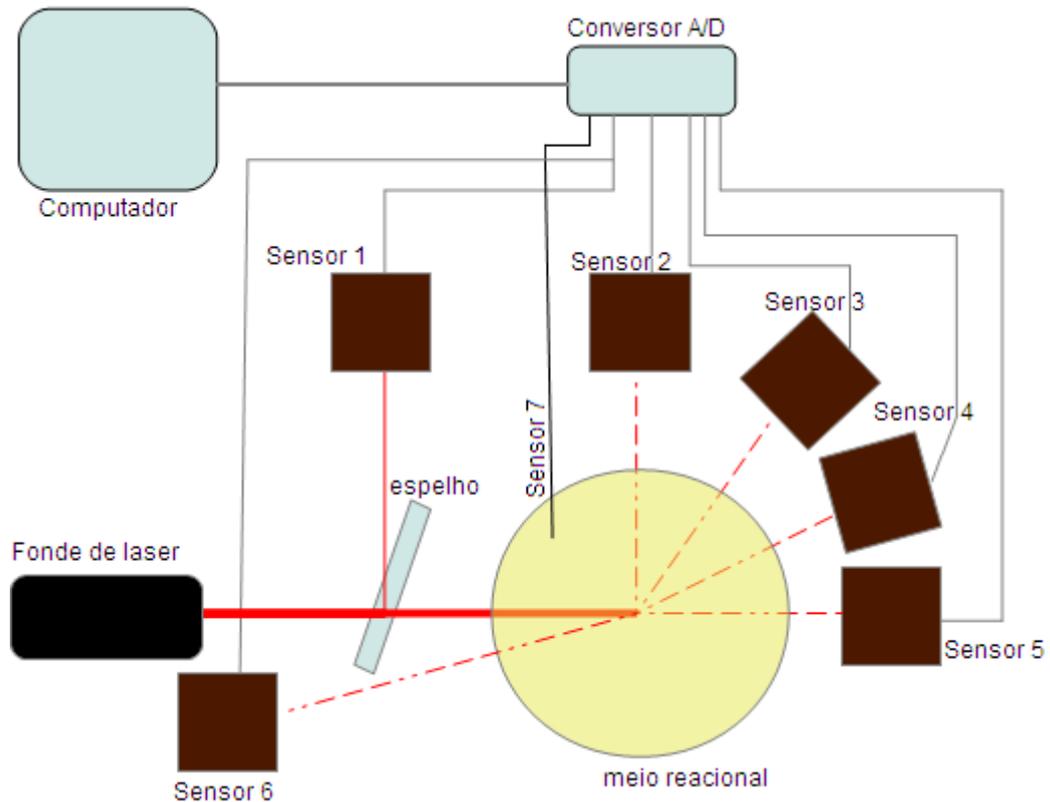


Figura 4.2 Representação do autor para a montagem do experimento.

4.4.2.1. Primeiro espectrômetro laser montado para o experimento

O primeiro aparelho construído foi representado nas Figuras 4.3 a 4.6. Este instrumento monitorava a reação de transesterificação através de meios não invasivos, com a utilização do sistema oprônico desenvolvido no presente trabalho, e executava o controle automatizado da temperatura reacional, controlando o acionamento da chapa de aquecimento.

Na Figura 4.3 foi destacado o computador (1), o sistema de aquisição de dados (2). Controle de acionamento elétrico (3) da chapa de agitação e aquecimento. Termopar tipo K (4), utilizado para aquisição da temperatura da chapa de aquecimento. A chapa de aquecimento (5). Sensor óptico passivo (6), utilizado para aquisição de dados relativos à cinética da reação. Termopar tipo K (7), utilizado para aquisição da temperatura do meio reacional. Reator de vidro (8). Laser (9), utilizado para sensibilizar o sensor óptico passivo (6). Na imagem à direita, está destacado o conjunto óptico, ativo (A) e passivo (B).

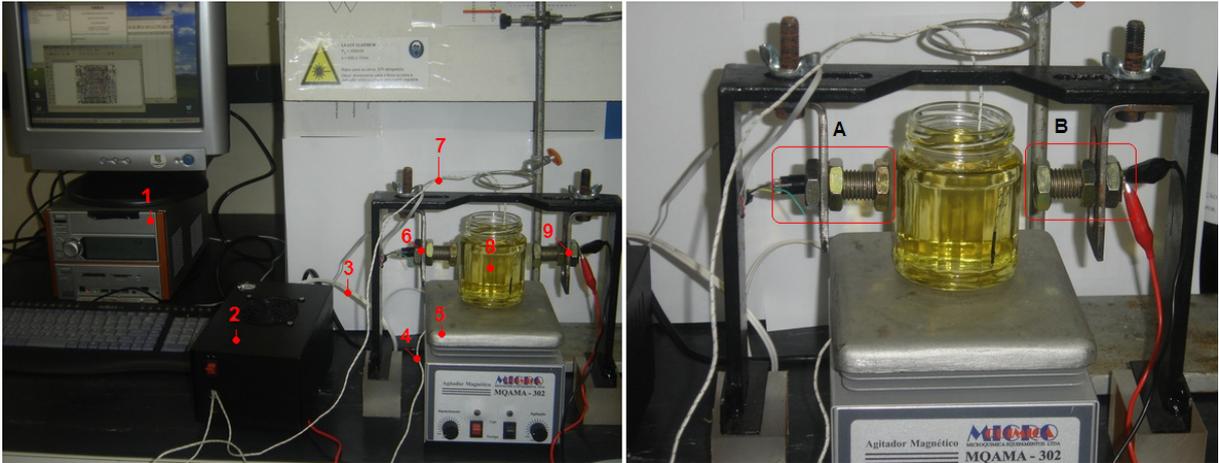


Figura 4.3. Instrumento em testes no LAPA.

O instrumento da Figura 4.4 contém um multímetro com comunicação serial, utilizado para verificar a qualidade dos dados enviados pelo sistema. A placa de aquisição de dados conta com um display próprio, cujo consumo de energia menor que o display do computador e permite a realização de leituras com o computador desligado.

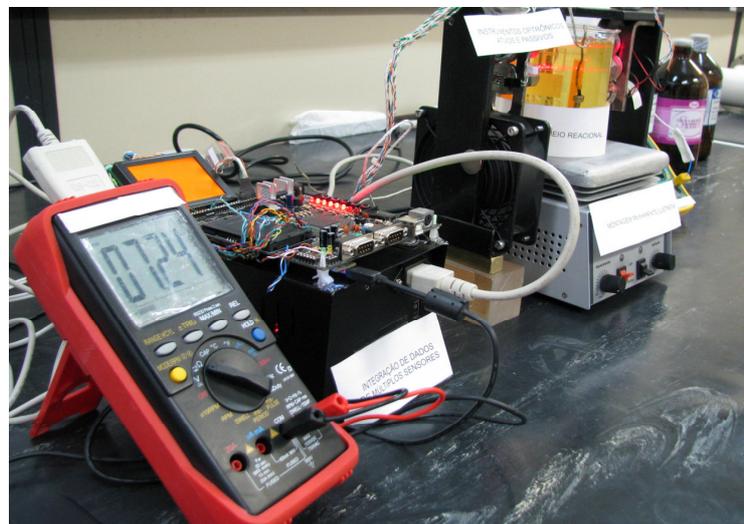


Figura 4.4. Versão aprimorada do sistema de medição, desenvolvido na Universidade.

Crédito: C. Eidt

O conjunto optrônico (Kong *et al.*, 2011; Kealey e Haines, 2005), desenvolvido para este espectrofotômetro laser, foi acondicionado em suportes especialmente manufaturados para esta finalidade, conforme a Figura 4.5. Estes suportes simularam sondas não invasivas inseridas no casco de um reator de aço,

cujo objetivo visava simular o caminho que o feixe de laser percorre entre as diferentes partes do conjunto óptico passivo e ativo.

A vista explodida do sistema de fixação do conjunto óptico da Figura 4.5 contém os seguintes componentes: laser (a), porcas de fixação (b), carcaça de proteção dos instrumentos opto-eletrônicos (d), vidro óptico (c), reator (e), e sensor de radiação (f).

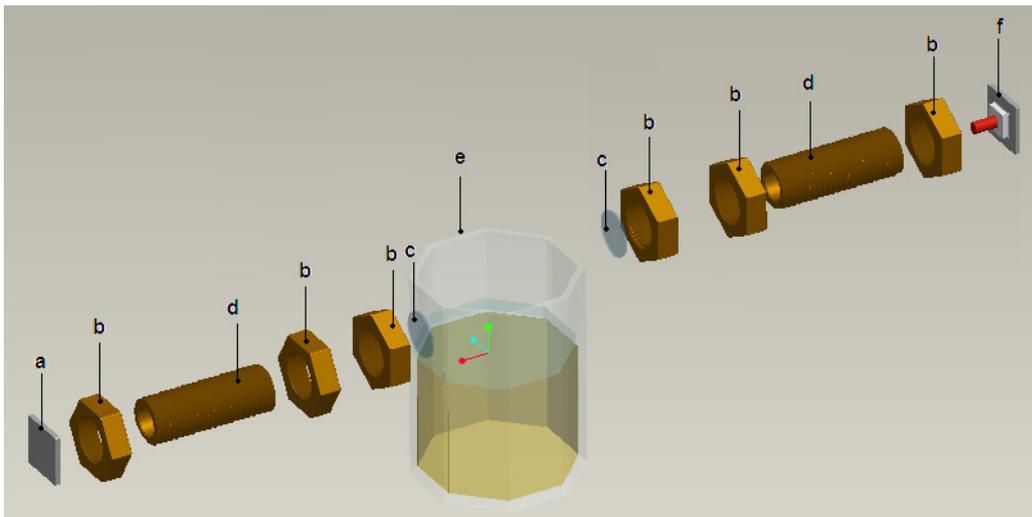


Figura 4.5. Parafusos manufacturados no LAPEM.

Crédito: F. B. Zanon.

O instrumento da Figura 4.6, contribuiu para o desenvolvimento de diversos projetos paralelos ao projeto de monitorar a reação de transesterificação, como o sistema operacional CbIO (*Command Based Input Output*) (Assis, 2010), o Sistema Monitor (Ruschel, 2010).

Na Figura 4.6 destacam-se: 1- Placa auxiliar de aquisição de dados, utilizada para solucionar problemas relativos à placa 4; 2- Transformador de tensão; 3- Entrada de corrente elétrica; 4- Placa de aquisição/controlar/comunicações de dados; 5- Display para informar os valores dos dados obtidos e status do sistema.

Apesar das elevadas funcionalidades de controle adicionais, este projeto foi substituído, em virtude de instabilidades do sistema, oriundas de problemas dos componentes eletrônicos providos de peças recicladas de computadores antigos.

De forma esquemática, monitorou-se a reação de transesterificação conforme a Figura 4.7, onde um feixe de luz partiu de uma posição inicial S, atravessou diferentes meios (ar (a), vidro (g), óleo (r), álcool (r)) e atingiu à posição final E.

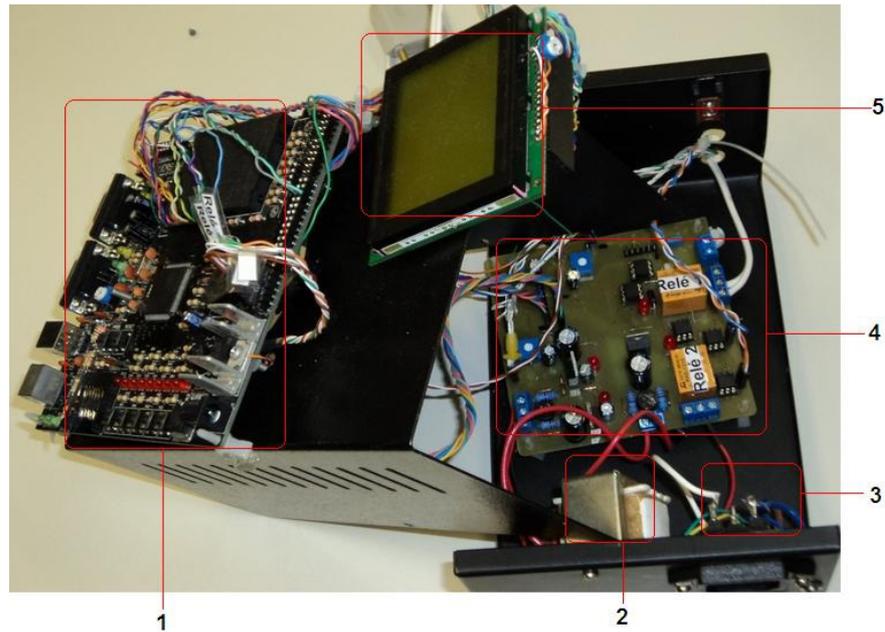


Figura 4.6. Vista interna do instrumento construído no laboratório.

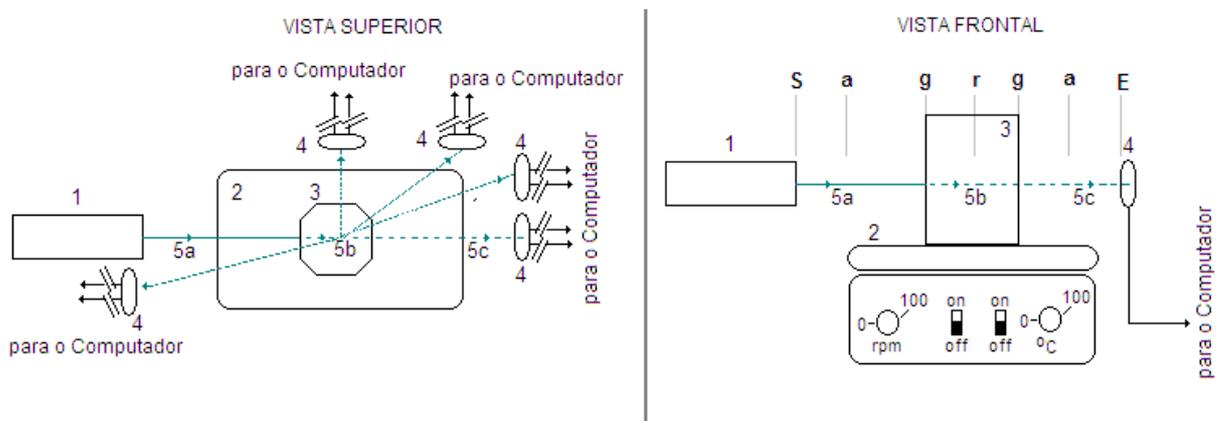


Figura 4.7 Representação da montagem do experimento com o caminho óptico.

Após atingir o sensor posicionado em E, a luz foi convertida em um sinal elétrico, digitalizada e esta informação foi enviada para um computador.

4.4.2.2. Segundo espectrômetro laser montado para o experimento

O segundo espectrômetro laser construído para efetuar o monitoramento da reação de transesterificação utilizou o conceito *open-source hardware* do Arduino (2011). Neste aparelho, algumas funcionalidades como o controle de temperatura foram perdidas, todavia o número de sensores optrônicos conectados simultaneamente ao sistema de aquisição de dados passou de 1 para 6 (em média).

No sistema da Figura 4.8, um feixe de luz, emitido por uma fonte de raios laser foi dividido em duas frações não proporcionais por um espelho. Direcionou-se para o Sensor 1 o feixe de laser refletido, que atuou como mecanismo de controle óptico. A luz que impressionava o Sensor 1 não atravessava o meio reacional, mantendo-se praticamente constante durante todo o andamento da reação de transesterificação.

O feixe de luz transmitido continha aproximadamente 92% da potência do feixe original (ThorLabs, 2011), e seguiu em direção ao meio reacional. No meio reacional, quando a reação estava em andamento, ocorreu o espalhamento e a absorção da luz. A intensidade do feixe de luz que atravessou o sistema reacional variou em função da composição química do meio, sendo influenciada pelas variações da composição química ao longo do andamento da reação.

O espalhamento e a absorção da luz no reator foram medidos simultaneamente em diferentes pontos, através dos sensores 2 a 6. O Sensor 2 monitorou o espalhamento da luz a 90° . O sensor 3 monitorou o espalhamento da luz a 45° . O sensor 4 monitorou o espalhamento da luz a aproximadamente 15° . O sensor 5 monitorou a luz transmitida através do meio.

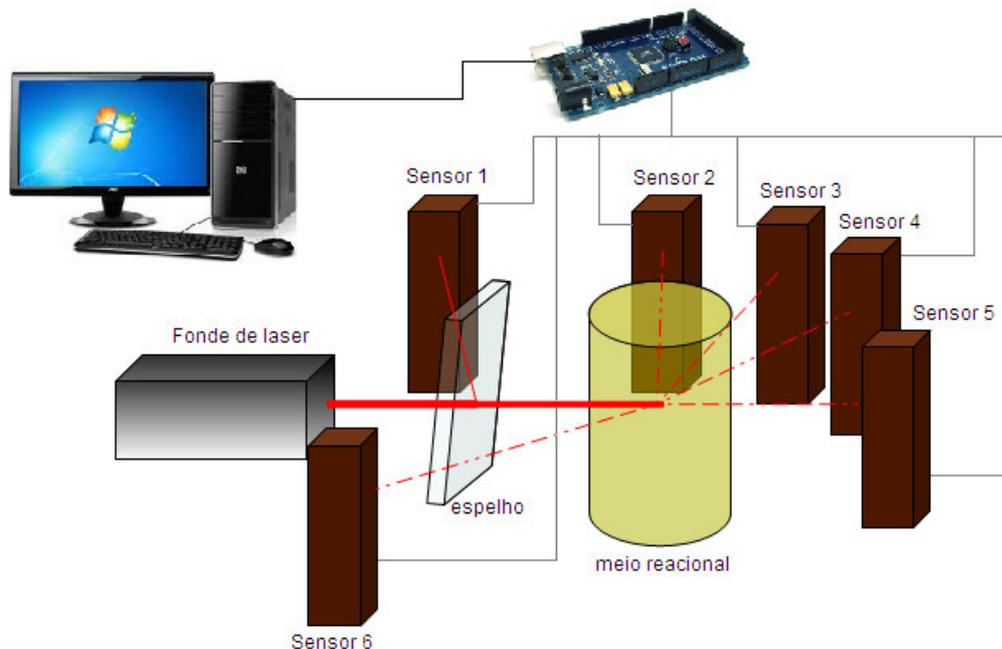


Figura 4.8. Vista esquemática do sistema de aquisição de dados, incluindo fonte de laser; meio reacional; sensores; computador, espelho e conversor digital (Arduino).

E o Sensor 7, um termopar tipo K, monitorou a temperatura do meio durante a reação.

As informações analógicas captadas pelos sensores 1 a 7 foram transmitidas para um conversor A/D em um Arduino (Arduino, 2011), por meio similar ao elaborado por Paim *et al.* (2011).

A comunicação entre o computador e o Arduino foi feita através da porta serial, com a utilização do *software Lorscheiter Viewer* (Lorscheiter *et al.*, 2011), instalado no computador. Este *software* possui código fonte aberto, porém o código fonte para leitura de dados analógicos em tempo-real, conversão de sinais, integração de dados e envio de informações instalado no Arduino não tem código fonte aberto. A Figura 4.9 é uma fotografia feita do sistema da Figura 4.8.

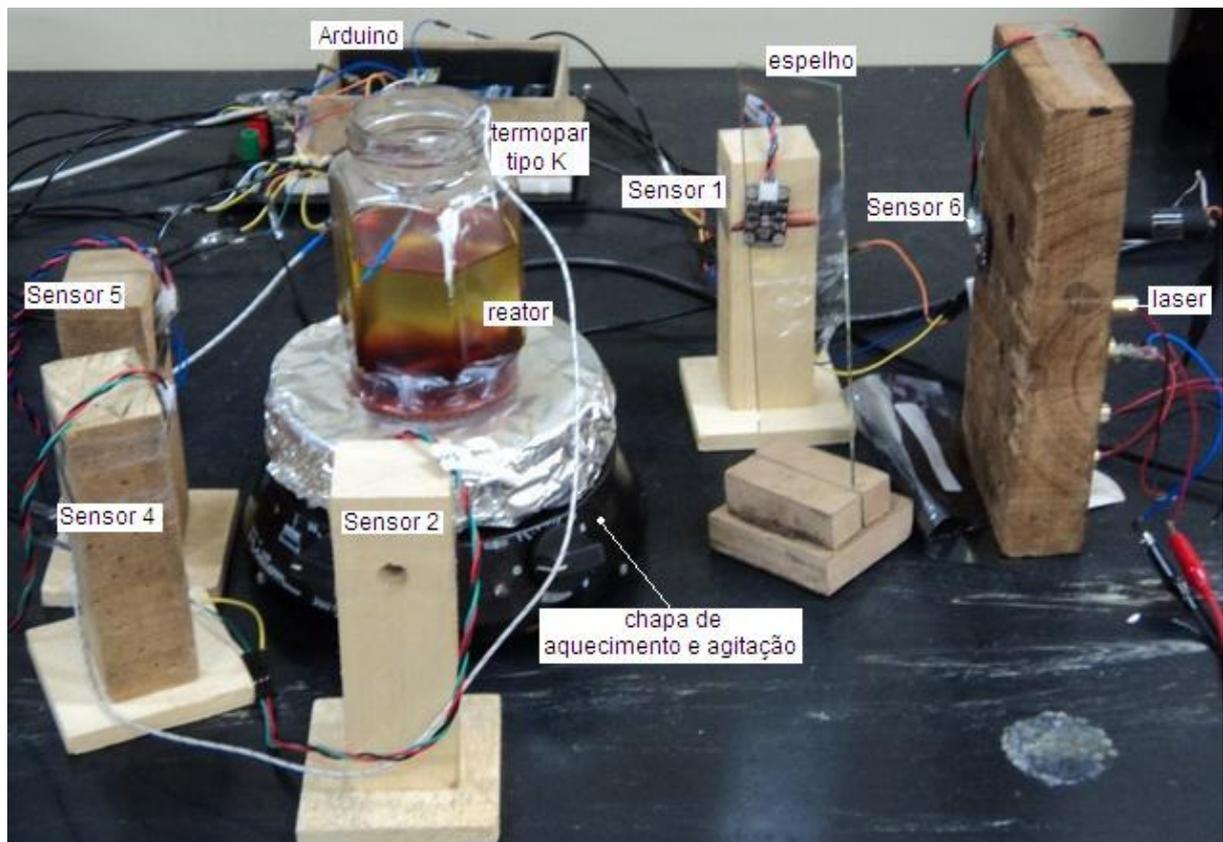


Figura 4.9 Fotografia do sistema de monitoramento com equipamentos destacados.

Na Figura 4.9 foi registrado a fonte de raios laser, o espelho que foi utilizado para dividir o raio laser em dois, a chapa de aquecimento e agitação, o sensor de temperatura, os sensores ópticos e o Arduino. O reator utilizado possuía paredes hexagonais, o que facilitava a entrada do laser no sistema reacional, formando um

ângulo reto com a parede do reator, e da mesma forma a saída do laser do sistema. Com paredes paralelas, para a entrada e a saída do laser no sistema de reação, evita-se a refração da luz.

4.5. Softwares utilizados para monitorar a reação de transesterificação

Com o objetivo de efetuar o monitoramento da reação de transesterificação em tempo-real, foram desenvolvidos dois *softwares*. Estes componentes do sistema de aquisição de dados foram os *softwares* Lorscheiter Viewer⁹ (Lorscheiter, 2011) e o Leitor-Convertor-Compressor-Comunicador Vetorial de dados para o Arduino (L.C³.V.D.P.A)¹⁰.

O software Lorscheiter Viewer foi o componente do sistema de monitoramento desenvolvido para executar as tarefas de configurações da reação química¹¹, cronometragem, armazenamento de dados e interface dos dados em forma gráfica. Este software foi desenvolvido para funcionar em um microcomputador tipo PC, com sistema operacional MS-WinXP, ou posterior. A interface gráfica deste *software* está ilustrada na Figura 4.10.

O *software* L.C³.V.D.P.A consiste em um sistema embutido (Castro, 2011; Fuller, 2011; Souza *et al.*, 2001) criado para receber dados analógicos ou digitais de diversos sensores em tempo-real, como termopares e LDR. Outra função deste *software* foi *integrar* e ordenar os dados recebidos através dos sensores, e enviar os dados ordenados de forma vetorial, através de comunicação serial, para um sistema onde o software Lorscheiter Viewer funciona de forma paralela. O *software* L.C³.V.D.P.A não possui interface gráfica. Em virtude de prováveis aplicações ambíguas, que envolvem interesses da utilização de *softwares* com características similares a este, no controle automatizado de sistemas de armas (MD-MCT, 2003;

⁹ *Software* desenvolvido sob solicitação a Thiago Aguirre Lorscheiter, posteriormente adotado como padrão do sistema de aquisição de dados.

¹⁰ Produto comercializado pela empresa Tchêquímica LTDA.

¹¹ As configurações da reação química relacionadas a identificação da mesma, como nome específico de cada reação no sistema, quantidade de sensores utilizados na reação, momento do início e final da reação, taxa de atualização dos gráficos construídos em tempo-real.

MD, 2008), foram disponibilizadas informações limitadas a respeito de sua constituição.

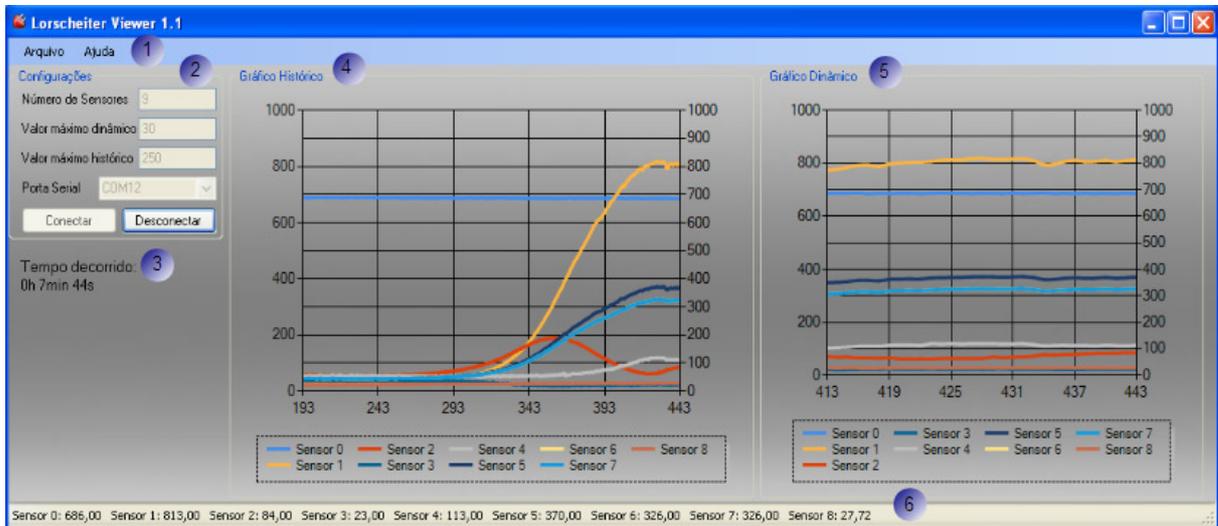


Figura 4.10. Foto da tela do *software* Lorscheiter Viewer .

Onde 1- Barra de Menu; 2- Caixa de Configurações; 3- Cronômetro; 4- Vista histórica do gráfico da reação em observação; 5- Gráfico com informações recentes da reação; 6- Caixa com os valores instantâneos dos sensores.

A Figura 4.11 ilustra a disposição dos softwares e hardwares utilizados para monitorar a reação de transesterificação em tempo-real. Nesta figura, os sensores captaram dados provindos de estímulos externos. Estes dados foram processadas em uma placa Arduino Mega rodando o *software* L.C³.V.D.P.A. A placa enviou os dados para um microcomputador tipo PC, onde o *software* Lorscheiter Viewer estava aguardando o recebimento dos dados. Estes dados foram recebidos, organizados de forma estruturada, correlacionados temporalmente e enviados para o monitor do computador. No monitor do computador era possível acompanhar de forma gráfica o andamento da reação de transesterificação, o que permitiu determinar quando a reação poderia ser interrompida.

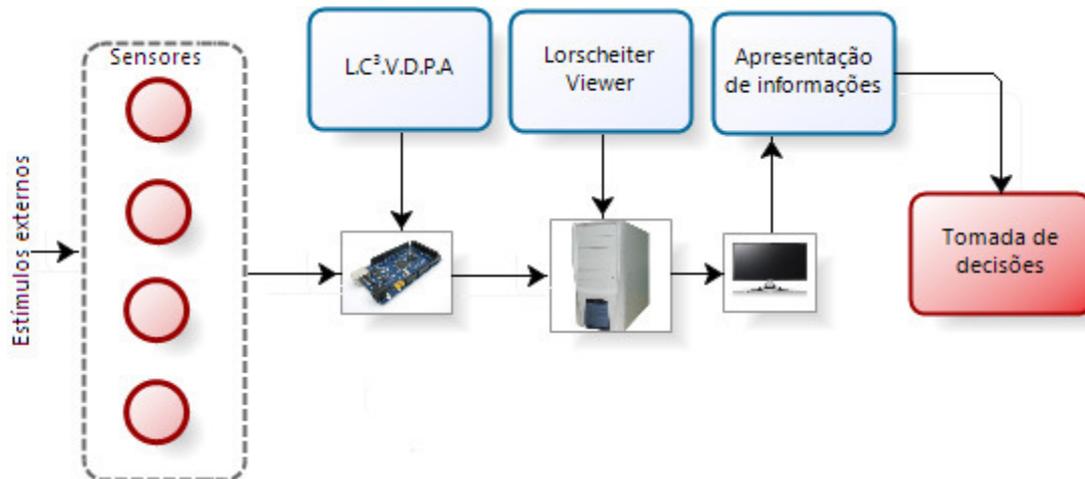


Figura 4.11. Fluxograma da disposição utilizada de *software* e *hardware* do sistema de monitoramento.

4.6. Métodos desenvolvidos para utilizar as informações obtidas através do sistema de monitoramento

Localizar ou prever quando foi, ou será, estabelecido o equilíbrio químico são ações distintas e de igual relevância. O ato de localizar só existirá após o equilíbrio ter se estabelecido, é uma ação realizada com dados já obtidos. E prever, visa determinar quando a reação entrará em equilíbrio, permitindo ajustes no meio reacional, buscando otimizar a reação. Para isto foram adaptados métodos de outros autores, como Bassett *et al.*, (1981) e Mockel e Thomas (1992), que forneceram as idéias para os métodos desenvolvidos que foram realizados neste trabalho.

Foram testados métodos gráficos e matemáticos para a determinação do equilíbrio químico. Estes métodos foram agrupados em dois grupos. O grupo de métodos de previsão e o grupo de métodos analíticos.

Os métodos de previsão foram desenvolvidos para estimar quando a reação entraria em equilíbrio químico, utilizando dados iniciais da reação para projetar seu comportamento final. Estes métodos foram denominados de *flip over* (um método gráfico) e trigonométrico (um modelo matemático).

Os métodos analíticos foram desenvolvidos para localizar o *end point*, ponto final da reação de transesterificação através da análise dos dados obtidos pela leitura dos instrumentos utilizados. Estes métodos foram denominados de método

de prolongamento dos segmentos aproximadamente lineares, método da reta inclinada, método dos retângulos e método do cálculo de áreas sob a curva de monitoramento.

Para explicar o funcionamento de tais métodos a Figura 4.12, obtida experimentalmente foi selecionada para servir como referência didática, posteriormente outra reação será utilizada para efeitos de comparação.

Determinou-se experimentalmente que praticamente não ocorre separação entre a glicerina e o biodiesel se a reação for interrompida no pico da curva de monitoramento, o ponto com maior transmitância após o início da reação.

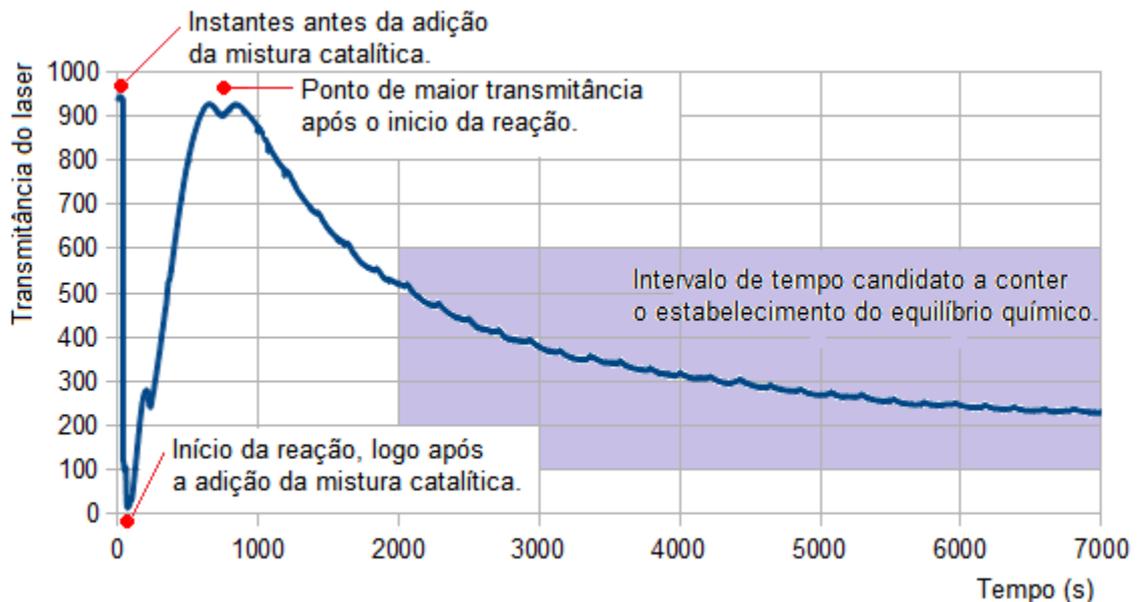


Figura 4.12. Curva de referência didática para os modelos gráficos

4.6.1. Métodos de previsão

O método gráfico denominado *flip over*, foi utilizado para prever quando a reação iria atingir o equilíbrio químico visando não utilizar esforços matemáticos. Este método projeta para o futuro os dados obtidos no início da reação, limitados no intervalo entre a adição do catalisador e o pico da curva (ponto de maior transmitância após o início da reação), representados em vermelho na Figura 4.13.

Esta projeção é feita através da rotação do intervalo de interesse sobre um eixo imaginário, estabelecido entre o pico do gráfico e o eixo das abscissas. Os

dados projetados, representados sob a área verde, apontam para o instante “A”, a partir do qual a reação pode ser considerada em equilíbrio químico.

A segunda operação comparou o instante projetado “A”, com sua correlação na curva de monitoramento “B”. O instante projetado, correlacionou-se com o ponto “B”, onde a curva de monitoramento apresentava declividade negativa, sendo um possível candidato ao equilíbrio químico.

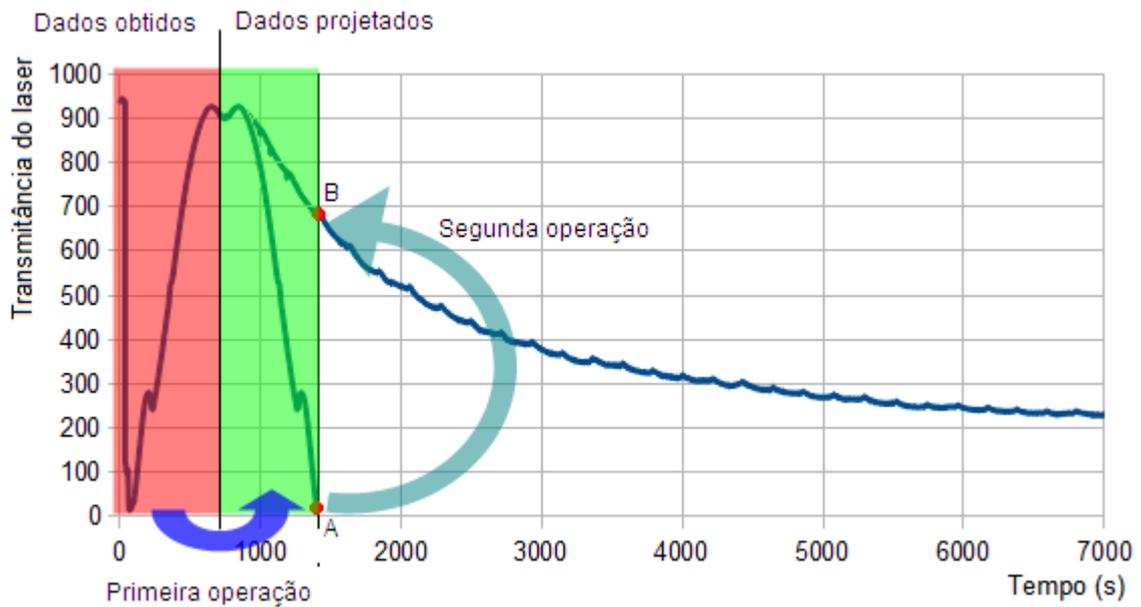


Figura 4.13. Método *flip over*

E método trigonométrico consiste na análise do coeficiente angular (j) da curva de monitoramento, selecionando-se ao menos dois instantes no intervalo entre a adição do catalisador e o pico da curva. O coeficiente angular pode ser obtido através da Equação 4.1, conforme a Figura 4.14.

$$j = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (4.1)$$

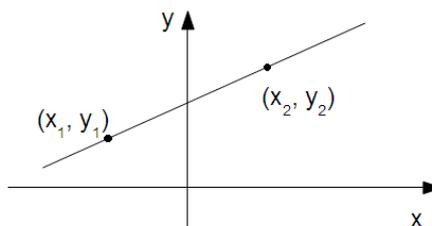


Figura 4.14. Coeficiente angular de uma reta.

Utilizou-se o coeficiente angular (j) e trigonometria para estimar o momento em que a reação atingiria o pico da curva de monitoramento (Figura 4.12). Para tanto, arbitrou-se que o pico atingiria um valor máximo de aproximadamente 900 unidades no eixo da transmitância, representado pelo cateto oposto da Figura 4.15.

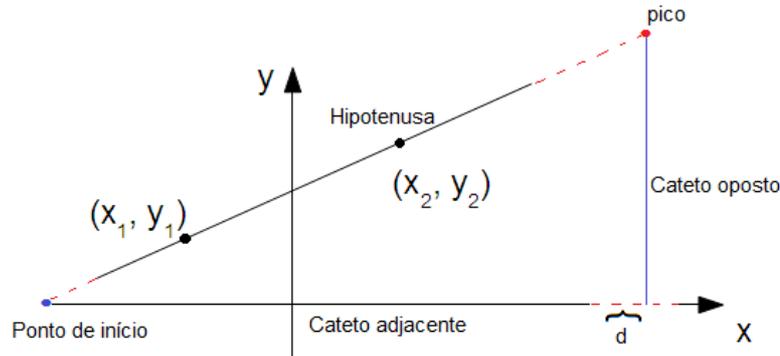


Figura 4.15. Projeção do pico da curva de monitoramento.

A distância “d” do cateto adjacente representou o tempo restante para a curva de monitoramento atingir o pico.

Pela característica da curva de monitoramento, baixa-alta-baixa, isto é, partir de uma posição inicialmente baixa, atingir um valor alto (pico) e retornar a um estado mais baixo, foi possível prever quanto tempo restaria para a reação entrar em equilíbrio químico. Projetou-se que o equilíbrio químico (Equi) poderá estabelecer-se após um período de tempo maior, ou igual, a duas vezes a medida do cateto adjacente (2.CA) expresso em segundos, conforme a Equação 4.2.

$$Equi \geq 2 \cdot CA \quad (4.2)$$

4.6.2. Métodos analíticos

Os métodos analíticos foram utilizados para localizar o *end point* das reações monitoradas através de diferentes observações, conforme as propostas a seguir.

O método do prolongamento dos segmentos aproximadamente lineares foi adaptado de Basset *et al* (1981), conforme a Figura 4.16. Neste método selecionou-se no gráfico quatro pontos A, B, C e D. Entre os pontos A e B, e, entre os pontos C e D foram traçadas duas retas. No ponto P, onde as retas AB e CD encontraram-se

foi traçada uma reta paralela ao eixo das ordenadas, o local onde esta reta tocou o eixo das abscissas foi considerado como candidato ao equilíbrio químico.

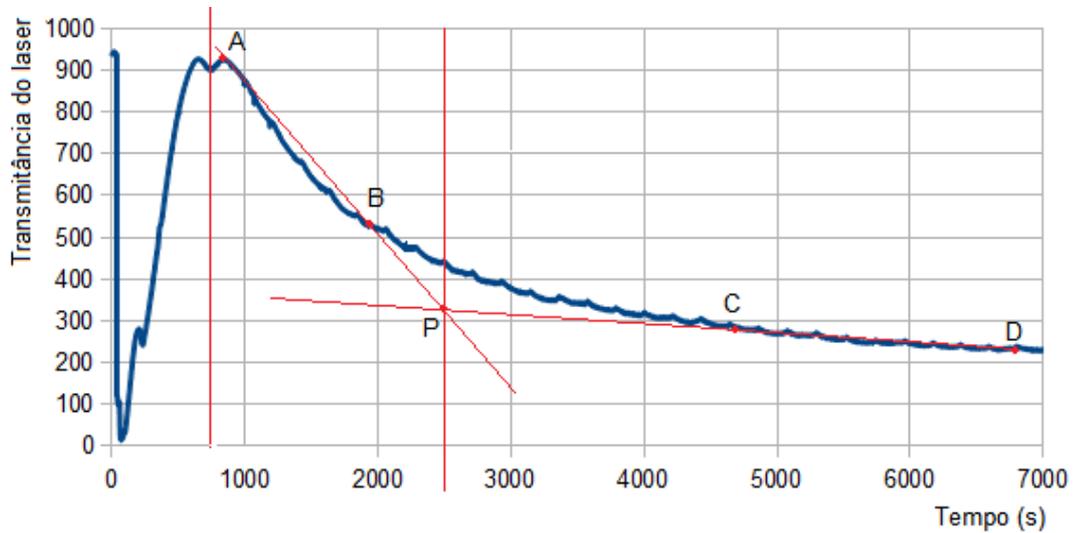


Figura 4.16. Método do prolongamento das retas.

O método da reta inclinada permite a leitura dos dados além do pico da curva de monitoramento. A Figura 4.17 contém as operações efetuadas para executar este método visual. Iniciou-se com o desenho de uma reta paralela ao eixo das ordenadas; o segundo passo foi estender uma reta, de comprimento suficientemente grande e com inclinação de 45° , no ponto de encontro da primeira reta com o eixo das abscissas. No ponto de encontro entre a curva de aquisição de dados (em azul) e a reta a 45° , "A", foi traçada uma terceira reta, também paralela ao eixo das ordenadas. O encontro da terceira reta com o eixo das abscissas apontou o instante que era candidato a ser o início do equilíbrio químico.

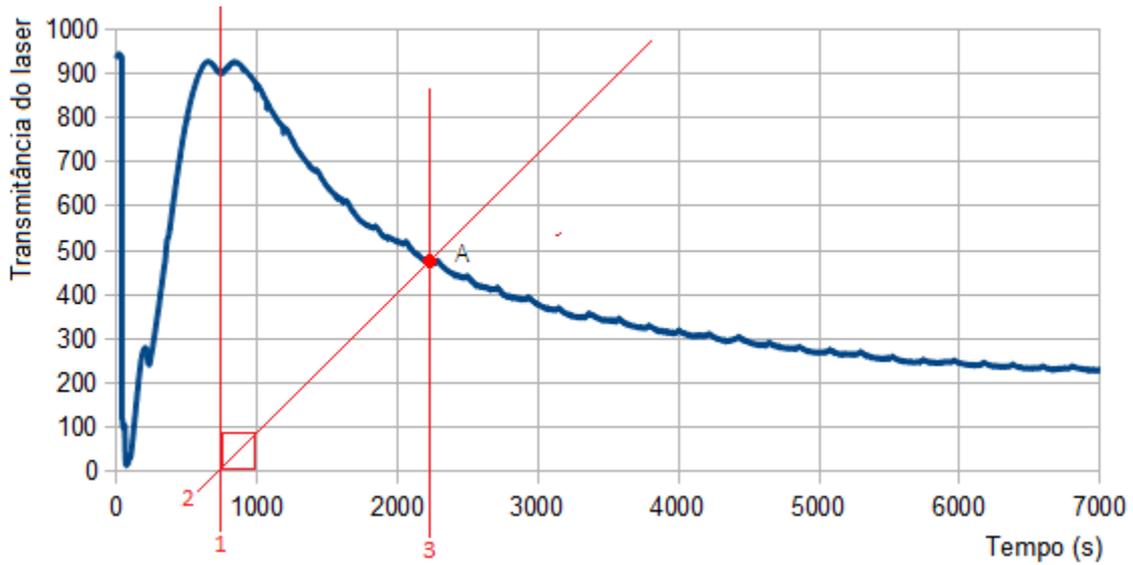


Figura 4.17. Método da reta inclinada.

O método dos retângulos, apresentado na Figura 4.18, consistiu em traçar uma reta paralela ao eixo das ordenadas no pico da curva de aquisição de dados. Sobre esta reta foram traçados dois retângulos, de tamanhos convenientes, geralmente um dos retângulos tem a altura entre o eixo das abscissas ao pico da curva e base de mesmo tamanho. O outro retângulo com dimensões de aproximadamente 50% das medidas do retângulo maior. Um dos vértices de cada retângulo está sobre o ponto de encontro da reta traçada do pico da curva até o eixo das abscissas. Os pontos de encontro dos lados superiores dos retângulos, com a curva de aquisição de dados (azul), foram destacados como pontos A e B, e os pontos de encontro das laterais, como pontos C e D.

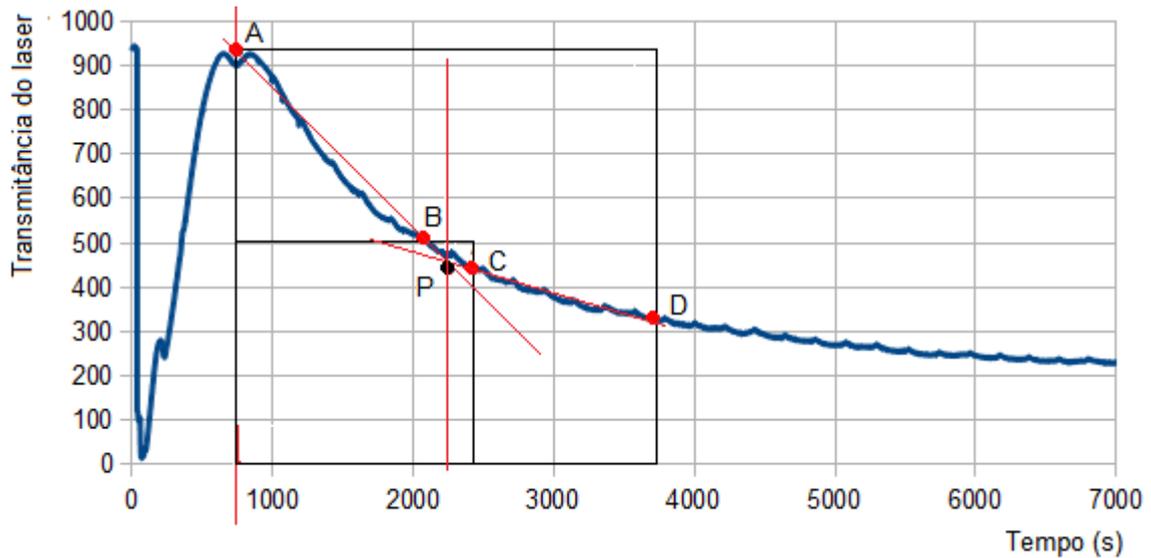


Figura 4.18. Método dos retângulos.

Entre os pontos A e B foi traçada uma reta, assim como entre os pontos C e D. No ponto de encontro das retas AB e CD, marcou-se o ponto “P”. No ponto “P” foi traçada uma reta paralela ao eixo das ordenadas, o encontro desta reta com o eixo das abscissas apontou o instante que era candidato a ser o início do equilíbrio químico.

E para o método do cálculo de áreas sob a curva de monitoramento a o exemplo da Figura 4.12 foi substituído pelo exemplo da Figura 4.19, que também apresenta o monitoramento da separação da glicerina, ocorrido após o término arbitrado para a reação de transesterificação.

Conforme o recomendado por Anton (2002), na Figura 4.19, a curva de monitoramento foi decomposta em segmentos cujas áreas ou volumes podem ser aproximados por fórmulas elementares. Destacaram-se em azul os instantes ocorridos antes da introdução da mistura catalítica e, logo após, a adição mistura catalítica (a queda da leitura do sinal de, aproximadamente 900 unidades¹², para praticamente, 0 unidades). Em vermelho, destacou-se a região onde a curva de transmitância apresenta declividade positiva, compreendido no espaço de a até b-1.

¹² Esse valor é relativo e depende da escala adotada, pois normalmente se mede transmitância com escala de 0 a 1, ou de 0 a 100%. No caso, por conveniência do instrumento decidiu-se utilizar 0 a 1000.

Em verde, destacou-se o intervalo onde é há maior probabilidade de localizar o equilíbrio químico, no seria no trecho de b até $c-1$. E, em cinza claro, foi destacada a região onde se monitorou a separação da glicerina, de c até $d-1$.

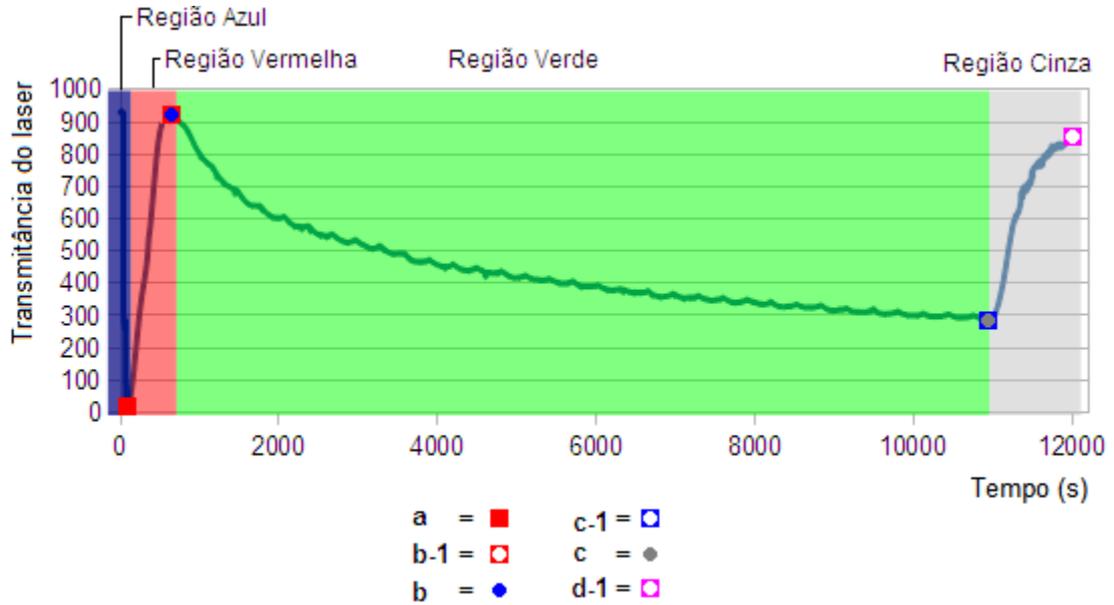


Figura 4.19. Regiões do método matemático.

A Figura 4.19 foi decomposta em trechos elementares e, ocorreu a análise das linhas de tendência destes segmentos, conforme as Figuras 4.20 a 4.22. Estes trechos elementares representaram, respectivamente, os momentos iniciais da reação, pouco após a adição da mistura catalítica (vermelho); os momentos finais, onde a reação poderia estar em equilíbrio (verde) e a separação da glicerina (cinza).

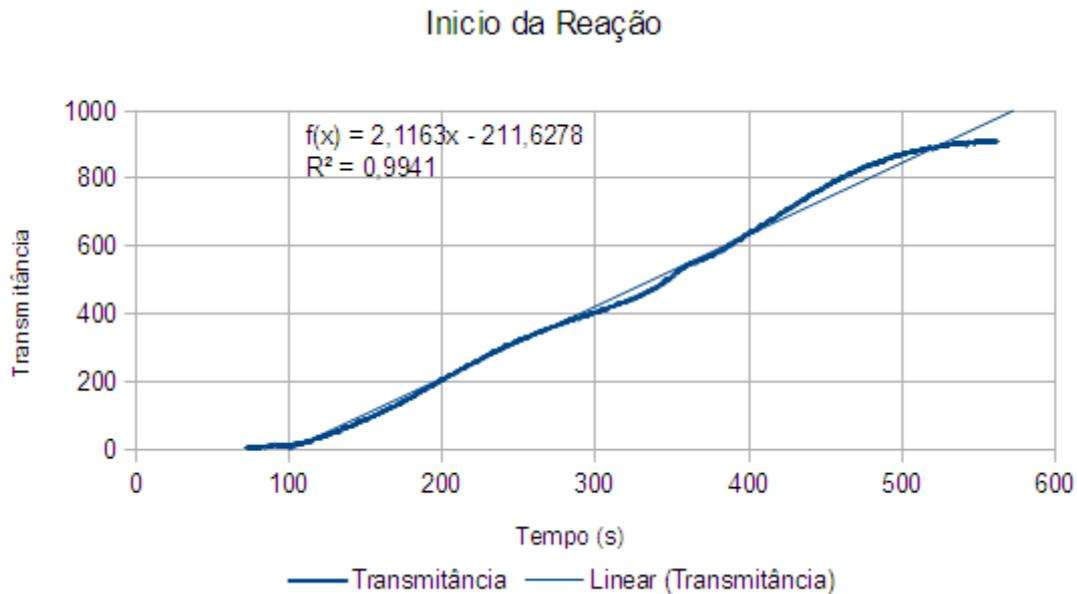


Figura 4.20. Início da reação em observação.

A Figura 4.20 foi obtida pela análise da região vermelha (a até b-1) da Figura 4.19. Esta figura contém o ajuste linear da curva de transmitância, a equação da curva de ajuste e o coeficiente de determinação.

A Equação 4.3, com o ajuste linear da curva, permitiu estimar quando a reação atingiria o ponto máximo no eixo das ordenadas, região de maior probabilidade de ocorrer a inflexão da curva.

$$f(x) = 2,1163 \cdot x - 211,6278 \quad (4.3)$$

Enquanto que, as áreas “A” sob esta curva, podem ser determinadas através da Equação 4.4 (Anton, 2002; Swokowski, 1995).

$$A = \int_a^{b-1} (m \cdot x - k) \cdot dx = \left[\frac{m \cdot x^2}{2} - k \cdot x \right]_a^{b-1} \quad (4.4)$$

A Figura 4.21 representa a análise da região verde (de b até c-1), segmento de interesse, da Figura 4.19. Esta figura contém o ajuste geométrico da curva de transmitância, a equação da curva geométrica e o coeficiente de determinação, isto permitiu expandir indefinidamente a curva de transmitância.

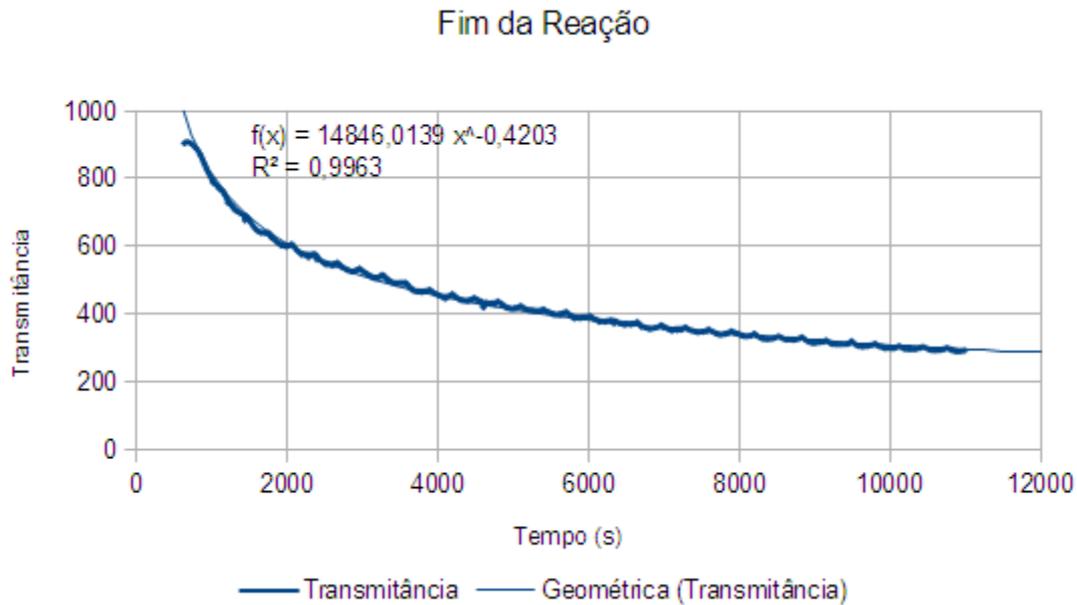


Figura 4.21. Fim da reação de exemplo observada.

A Equação 4.5, com o ajuste geométrico da curva, foi obtida com o *software LibreOffice Calc*. Esta equação permitiu estender a curva indefinidamente, demonstrando seu comportamento assintótico.

$$f(x) = 14846,0139 \cdot x^{-0,4203} \quad (4.5)$$

De acordo com Anton (2002) e Swokowski (1995), as áreas “A” sob esta curva, podem ser determinados através da Equação 4.6.

$$A = \int_b^{c-1} (m \cdot x^{-k}) dx = \left[\frac{m \cdot x^{-k+1}}{-k+1} \right]_b^{c-1} \quad (4.6^{13})$$

E a Figura 4.22, representa a região cinza (de c até d-1) da Figura 4.19. Esta figura contém o ajuste logarítmico da curva de transmitância, a equação da curva de logarítmica e seu coeficiente de determinação.

¹³ A Equação 4.6 é válida se, e somente se, $k \neq -1$.

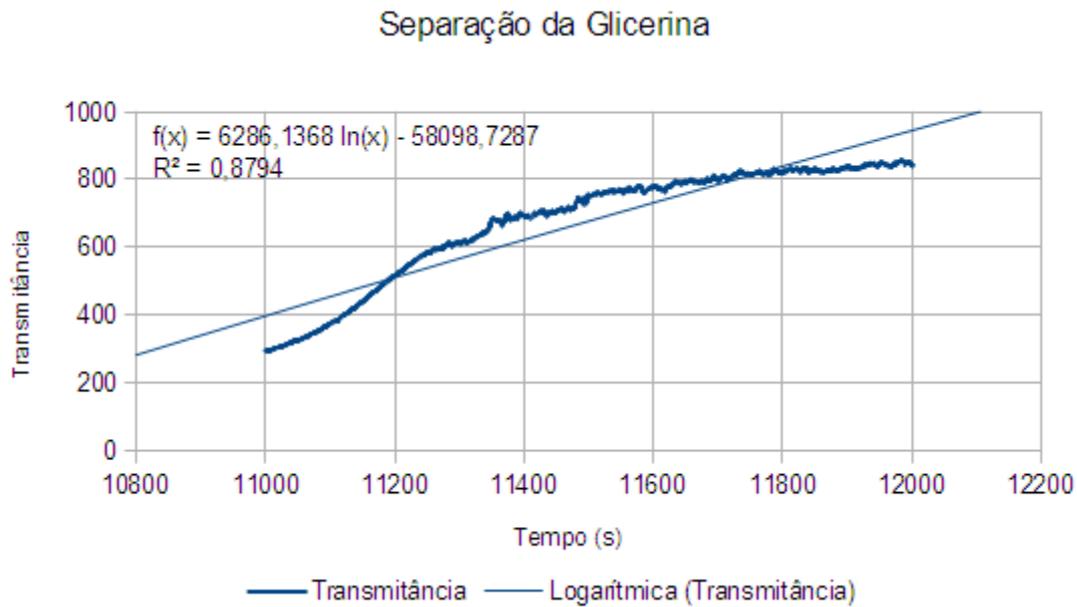


Figura 4.22. Separação da glicerina da reação de exemplo monitorada.

A Equação 5.7, com o ajuste logarítmico da curva, foi obtida com o *software LibreOffice Calc*, que também permitiu estender a curva indefinidamente, demonstrando seu comportamento assintótico.

$$f(x) = 6286,1368 \cdot \ln(x) - 58098,7287 \quad (4.7)$$

As áreas “A” sob esta curva podem ser determinadas pela Equação 4.8.

$$A = \int_c^{d-1} (m \cdot \ln(x) - k) \cdot dx = [m \cdot (x \cdot \ln(x) - x) - k \cdot x]_c^{d-1} = [m \cdot x \cdot \ln(x) - m \cdot x - k \cdot x]_c^{d-1} \quad (4.8)$$

As áreas calculadas sob a curva da Figura 4.23 visam determinar quando a reação passa a apresentar características de equilíbrio químico.

O segmento de reta restrito no intervalo de b até c-1 (Figura 4.19), destacado em verde, foi obtido com o *software LibreOffice Calc 3.4.3*, através da Equação 4.8, cujo coeficiente de determinação foi 0,9963.

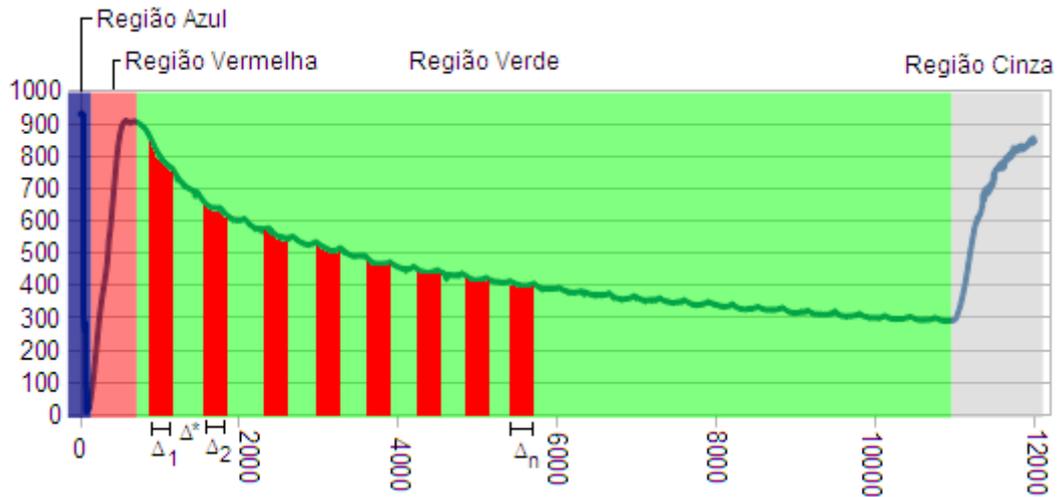


Figura 4.23. Método das áreas sobre as curvas.

As áreas destacadas em vermelho claro, de base retangular, compreendidas entre o eixo das abscissas, a curva da Equação 4.8 e os limites de integração, foram traçadas através da medição de intervalos iguais de tempo (Δ). Para cada intervalo (Δ) adquirido, um intervalo equivalente de separação foi mantido, designado por Δ^* .

A comparação da diferença da área de dois intervalos (Δ) consecutivos, com os intervalos imediatamente posteriores, permitiu calcular a variação do tamanho das áreas em função do tempo. Quando esta variação tornou-se muito pequena, praticamente constante, foi arbitrado que a reação poderia estar em equilíbrio químico, por que a quantidade de radiação do laser que atinge o transdutor óptico torna-se praticamente constante, indicando que há pouca variação na composição química do meio reacional.

4.7. Estudo da difração cônica interna

Para determinar se o holograma observado durante o monitoramento da reação de transesterificação, conforme a Figura 4.14, era ou não similar ao descrito por Hamilton (1837), elaborou-se um experimento em uma caixa (anexo 1).

Neste experimento, uma das paredes da caixa foi substituída por uma parede de vidro, que permitiu a visualização do interior da caixa. A atmosfera da caixa foi impregnada com fumaça, o que tornou possível visualizar a luz que saía do reator. E também foi observada a projeção da luz contra a parede da caixa.

Conduziram-se reações de transesterificação nestas condições e foram registrados os resultados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Calibração do aparelho de monitoramento

Para testar o sistema de aquisição de dados, foram efetuadas algumas leituras estáticas (executadas sem existir reações químicas), destacando-se: a leitura dos instrumentos sem a presença do reator (Figura 5.1); a leitura dos instrumentos com o reator vazio (Figura 5.2); a leitura dos instrumentos com o reator cheio de metanol (Figura 5.3) e a leitura dos instrumentos com o reator preenchido com óleo de soja refinado (Figura 5.4).

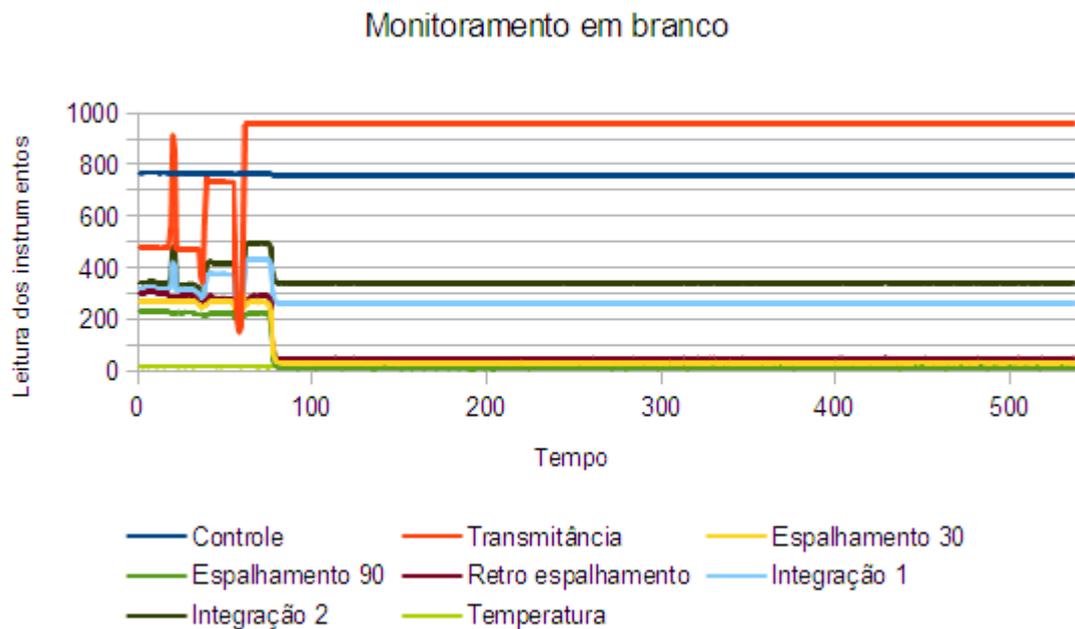


Figura 5.1 Dados obtidos pela leitura dos instrumentos sem a presença do reator.

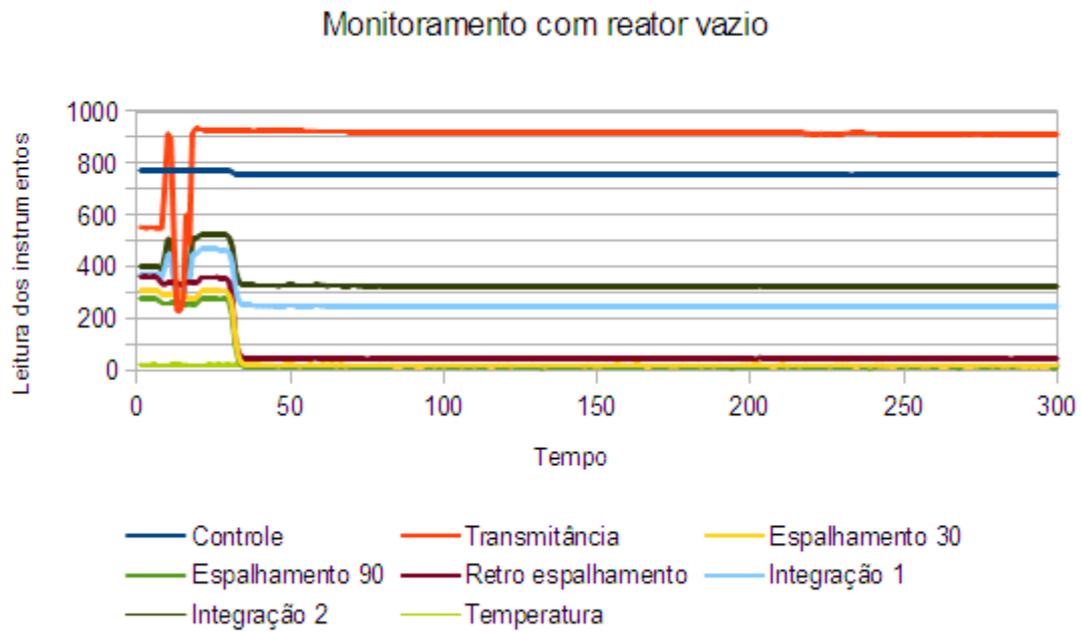


Figura 5.2 Dados obtidos pela leitura dos instrumentos com o reator vazio.

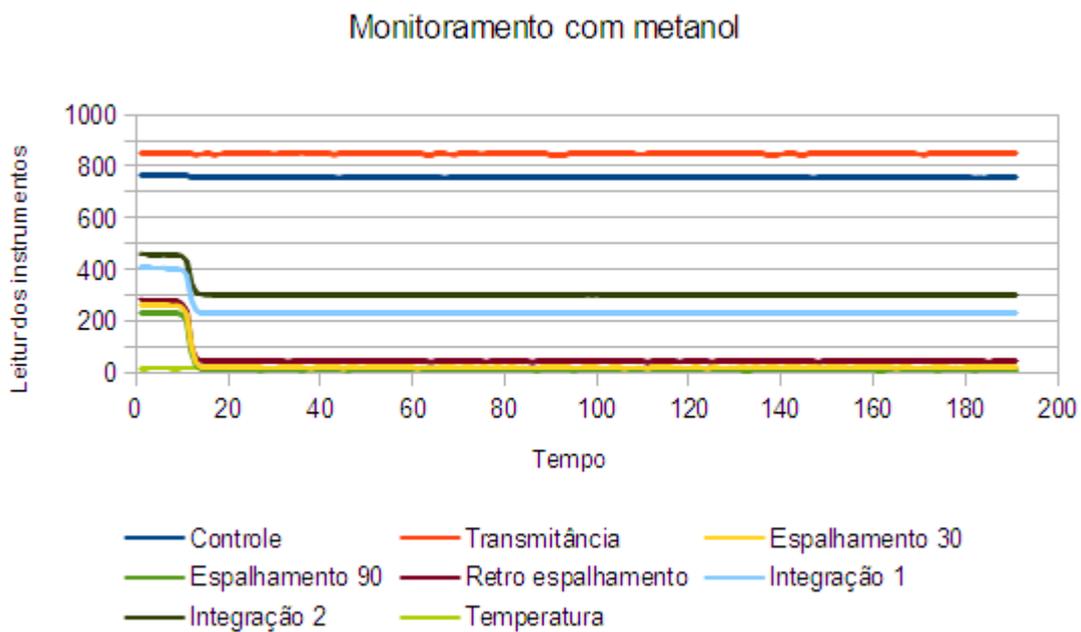


Figura 5.3 Dados obtidos pela leitura dos instrumentos com o reator preenchido com metanol.

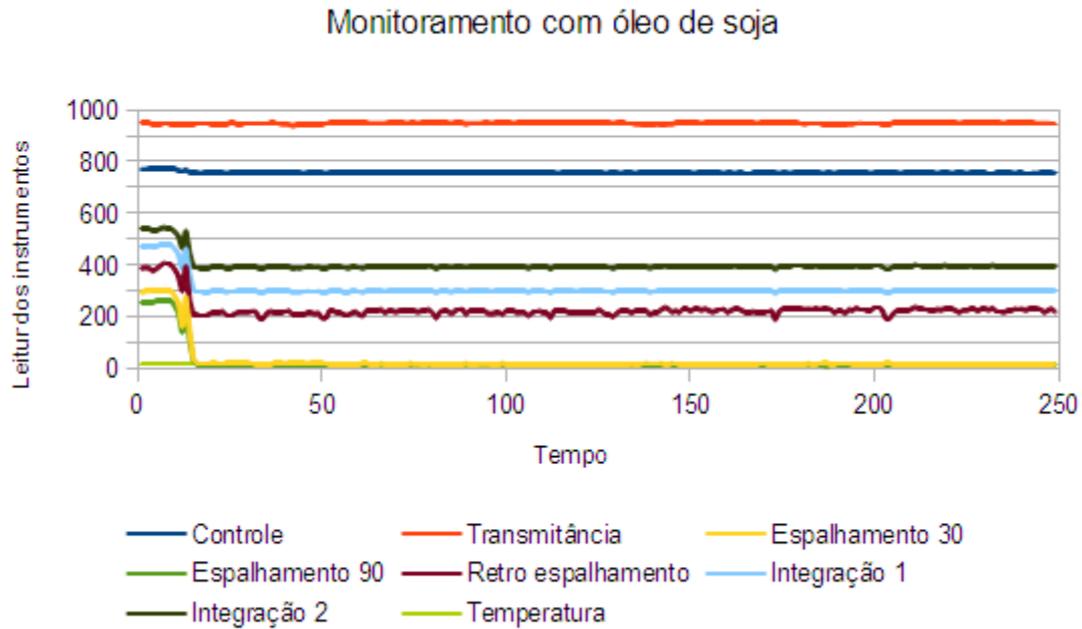


Figura 5.4 Dados obtidos pela leitura dos instrumentos com o reator preenchido com óleo de soja.

A técnica de monitoramento das reações de transesterificação, através deste espectrômetro laser, consistiu em executar a leitura dos sensores três vezes por segundo; calcular a média das leituras e efetuar o envio dos dados para serem exibidos e armazenados em um computador. Optou-se por fazer o envio das médias para que o computador pudesse armazenar tabelas menores, visando evitar o “travamento” do sistema. Gráficos típicos obtidos pelo sistema de aquisição de dados estão representados nas Figuras 5.5 a 5.9.

A Figura 5.5 apresenta o gráfico de uma reação de transesterificação de óleo de soja (200ml) com metanol (30ml), catalisado por KOH (1,51g). O tempo total de reação foi de, aproximadamente, 1 hora e 4 minutos e, o tempo total de monitoramento, de 1 hora e 24 minutos (aproximadamente cinco mil segundos). A temperatura média desta reação foi 66 °C.

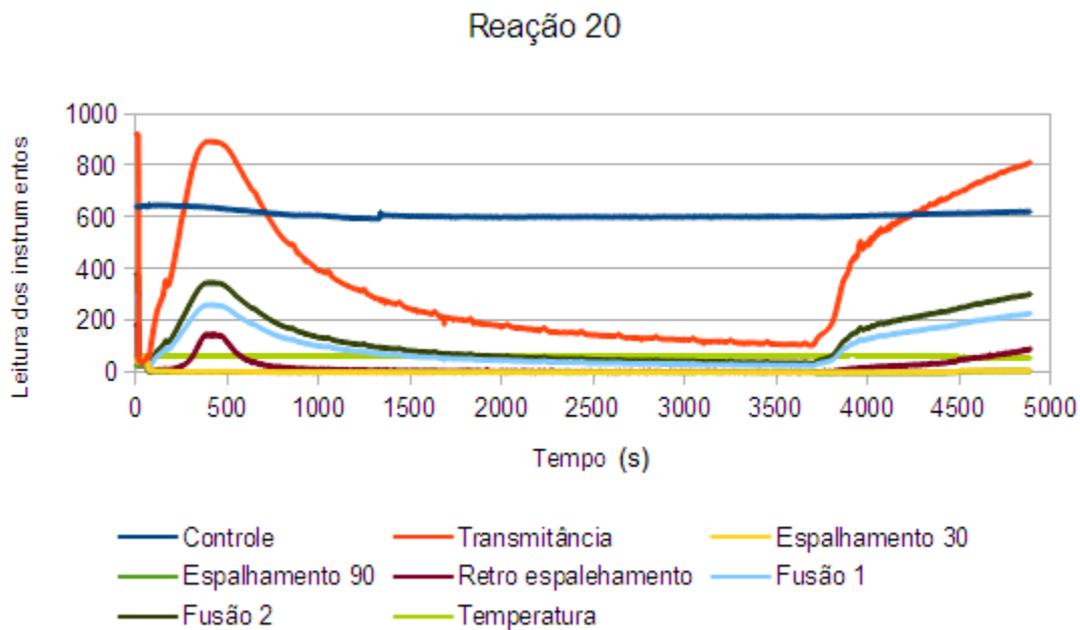


Figura 5.5. Monitoramento de uma reação a 66°C, por 1h:24min:36s.

A Figura 5.6 apresenta o gráfico de uma reação de transesterificação, onde foram mantidas as proporções de óleo e metanol, assim como o catalisador. Todavia, a reação foi monitorada à temperatura ambiente, por aproximadamente 6 dias, iniciando no dia 6/9/2011 às 12h:12min:40s e terminando no dia 12/9/2011 às 10h:01min:50s. A temperatura média da reação foi 22,3°C.

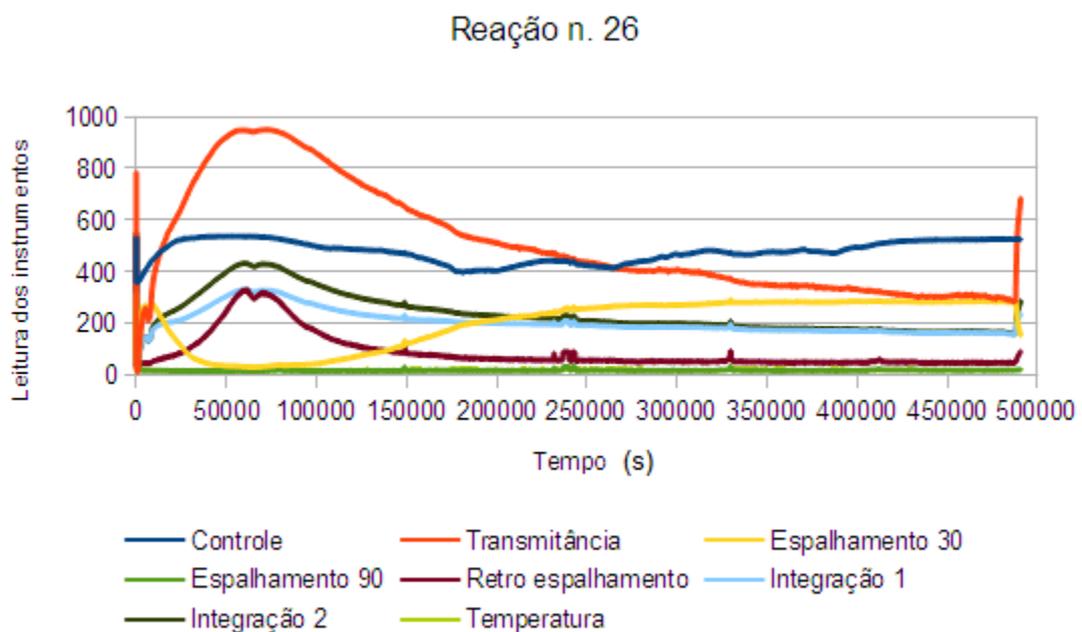


Figura 5.6. Monitoramento de uma reação a 22,3°C por, aproximadamente, 6 dias.

Na Figura 5.7, o gráfico apresenta as informações de uma reação, onde foram mantidas as proporções molares reacionais e a temperatura média foi de 46,4°C. Todavia, a temperatura não foi mantida constante, sendo que esta foi gradualmente elevada ao longo da reação de 20,4°C a 54,7°C. Além disto, neste gráfico foi observado um comportamento diferenciado, um falso resultado. Este falso resultado foi associado a utilização de catalisador (KOH) que havia permanecido acondicionado em condições inadequadas. O falso positivo é facilmente distinto de um resultado real em função de como ocorre o decaimento da reação em direção ao equilíbrio químico. Nos resultados reais há o decaimento assintótico da curva de monitoramento e nos resultados falsos não. O surgimento deste resultado falso pode ser evitado com a utilização de catalisador em boas condições.

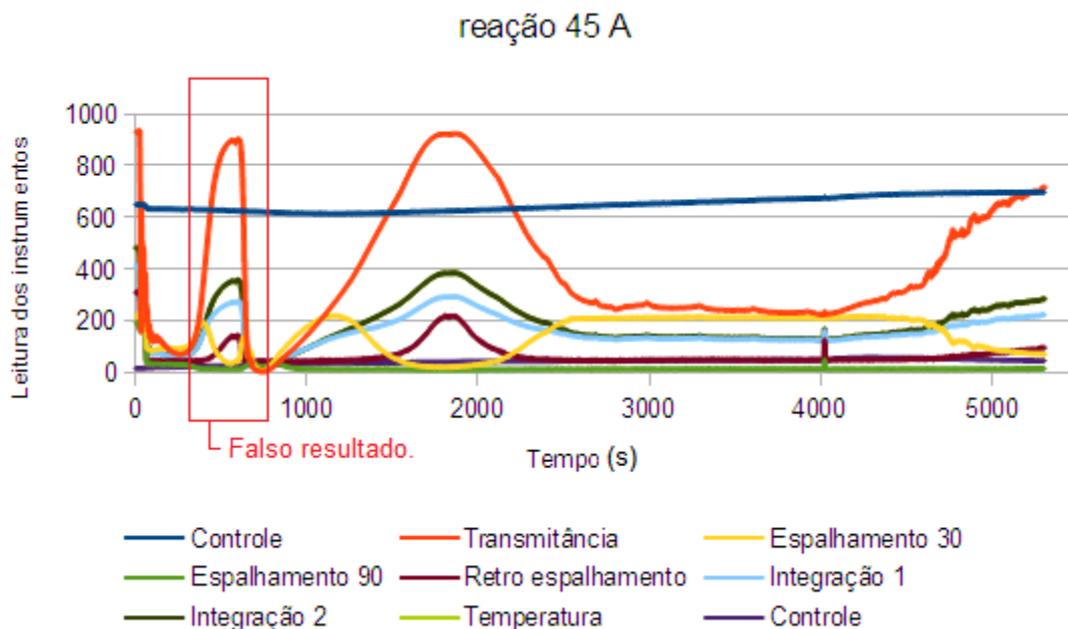


Figura 5.7. Monitoramento de uma reação, com temperatura crescente de 20,4°C a 54,7°C, por 1h:31min:59s.

Na Figura 5.8, as três etapas de transesterificação da reação 48 foram monitoradas (48A, B e C), destacadas nos quadros em azul. Nesta reação, a temperatura foi gradualmente elevada de 19°C até 58°C, conforme o registro da Figura 5.9.

Na reação 48A, durante a primeira transesterificação, aproximadamente aos 1500s ocorreu um falso positivo, isto é, a formação de um pico similar ao registrado

para detecção do equilíbrio; porém, a queda do pico em direção ao equilíbrio foi muito brusca.

Esta reação novamente apontou o efeito que catalisadores armazenados há muito tempo, podem trazer à dinâmica reacional, ressaltando que este falso positivo é inexistente em outras reações, como as das Figuras 5.5 e 5.6, por exemplo. Todavia, este comportamento anômalo foi facilmente detectado e manejado sem maiores complicações. Curiosamente o falso positivo só foi detectado na primeira reação de transesterificação. A terceira reação de transesterificação foi interrompida arbitrariamente.

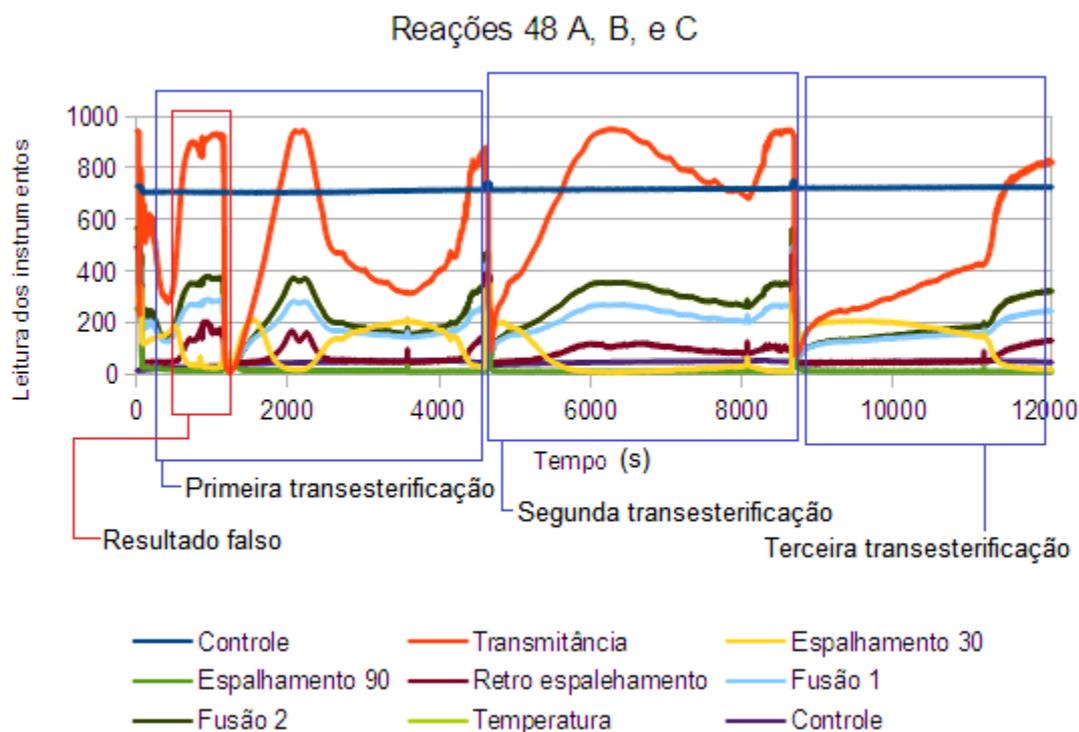


Figura 5.8. Monitoramento de um conjunto de três reações de transesterificação.

A Figura 5.9 registrou a variação de temperatura durante as três etapas de transesterificação da Figura 5.8. Nesta reação o aquecimento foi realizado durante o andamento da reação de transesterificação, iniciando em 19°C prosseguindo até 58°C. A segunda e a terceira reação de transesterificação foram iniciadas com a temperatura do óleo após a separação da glicerina da etapa anterior.

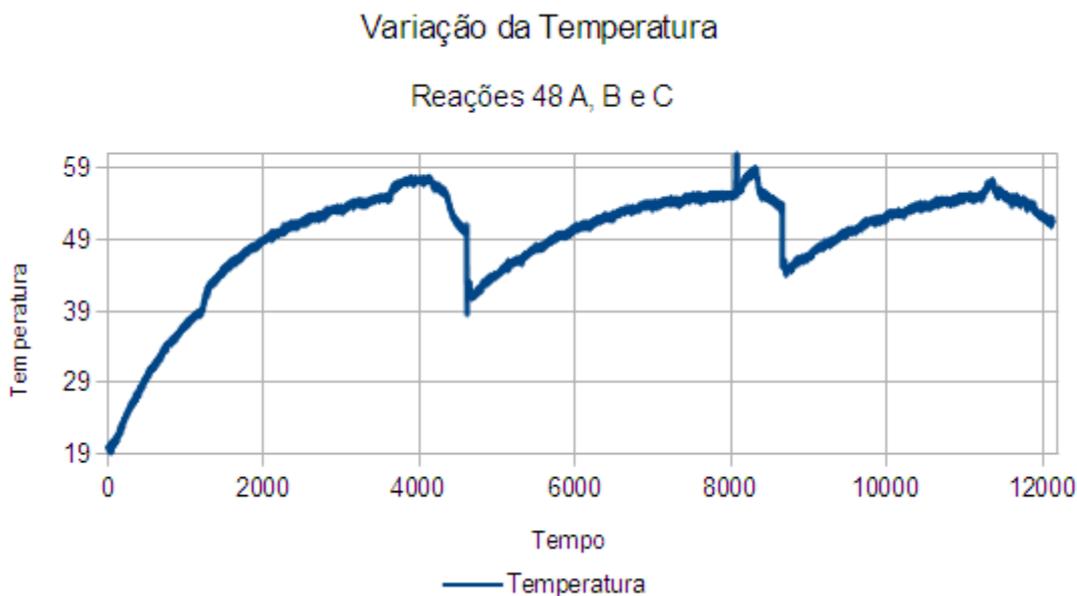


Figura 5.9. Monitoramento da temperatura do conjunto reações 48 A, B e C

Não houve diferença apreciável na separação da glicerina de reações em que a temperatura foi mantida constante, a exemplo a reação 26, e em reações que a temperatura foi elevada durante o desenvolvimento da transesterificação, como a reação 48.

5.2. Aplicação direta da espectroscopia laser e sua correlação com a ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H)

Há mais de um meio para interpretar os resultados obtidos através da espectroscopia laser (EL) de 650nm obtida em tempo-real. Uma destas é a correlação direta dos dados obtidos através da EL com RMN ^1H . Desta forma, similar ao realizado por Knothe (2000), os dados coletados por um instrumento de medida foram correlacionados com amostras coletadas durante a reação, que por sua vez, foram analisadas através de RMN ^1H .

A correlação entre as Figuras 5.10 e 5.11 estendeu-se apenas até 3600s, porque a reação foi interrompida. O prolongamento da reta de monitoramento da Figura 5.11 incluiu o monitoramento da separação da glicerina, onde o aquecimento e a agitação da reação foram suspensos.

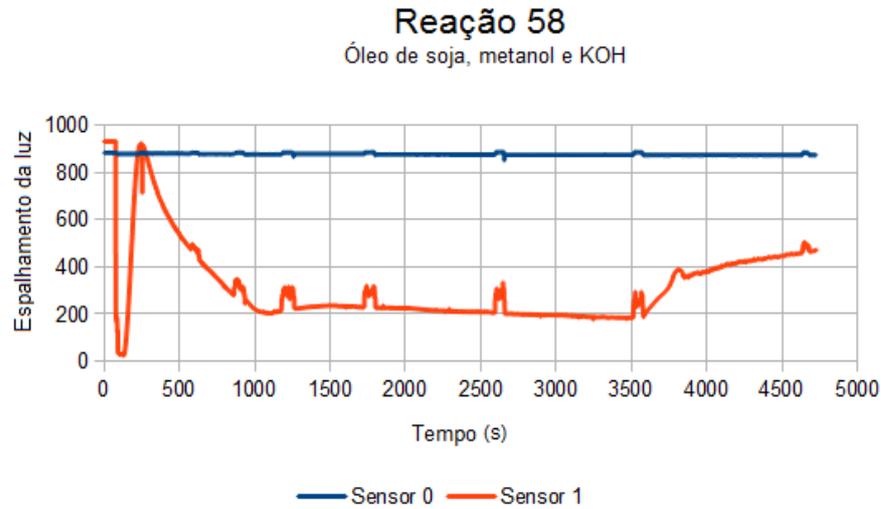


Figura 5.10. Uma etapa de reação de transesterificação monitorada com espectroscopia de absorção e extração de alíquotas para correlação com RMN ^1H . Espúrios correspondem aos instantes de retiradas das alíquotas.

Onde o Sensor 0 e o Sensor 1 equivalem aos sensores 1 e 5, respectivamente, da Figura 4.2.

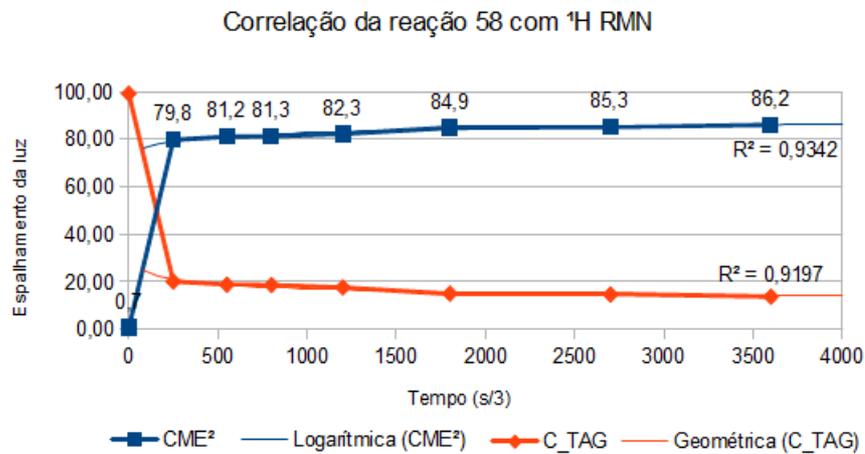


Figura 5.11. Correlação com RMN ^1H da reação 58, como por exemplo.

As Figuras 5.12 a 5.16 apresentam espectros de RMN ^1H obtidos antes, durante e após o monitoramento da reação de transesterificação.

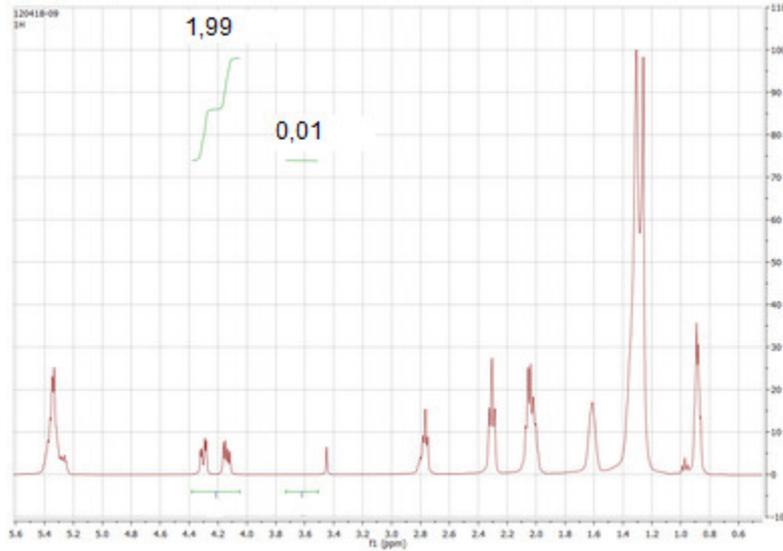


Figura 5.12. Espectro normalizado do óleo de soja.

O espectro do óleo de soja, na Figura 5.12 representa a condição do sistema antes do início da reação de transesterificação.

A Figura 5.13, demonstra o progresso da reação no pico da curva monitorada por espectroscopia laser.

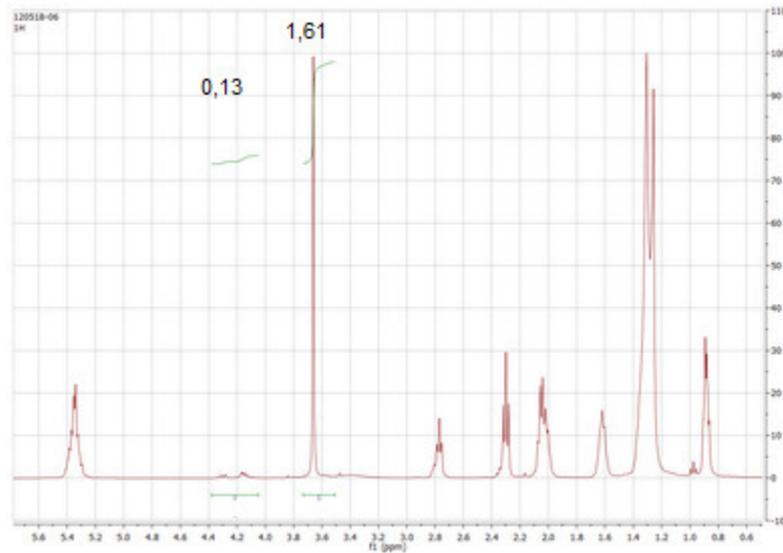


Figura 5.13. Espectro normalizado de uma amostra coletada no pico da curva de monitoramento.

A Figura 5.14 apresenta um ponto do monitoramento que é candidato ao equilíbrio químico.

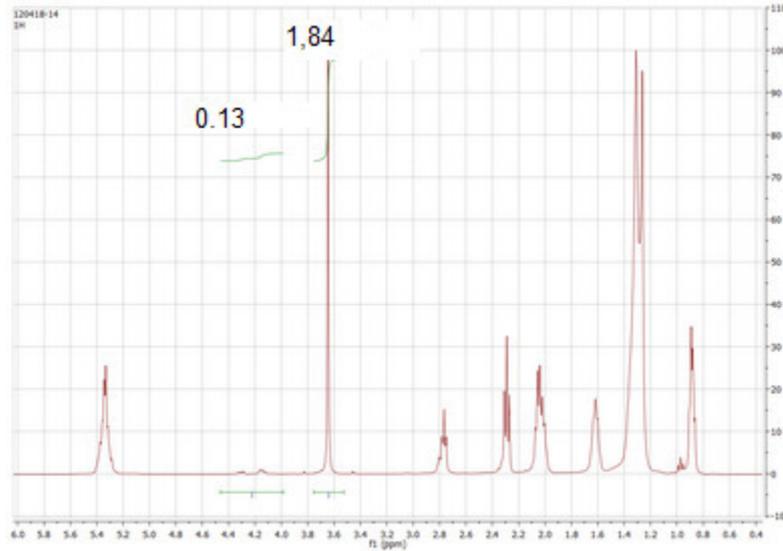


Figura 5.14. Espectro normalizado de uma amostra candidata ao equilíbrio químico.

A Figura 5.15 ilustra a situação do sistema após o mesmo estar sem agitação e aquecimento por 15min, tendo a reação sido terminada em cerca de uma hora.

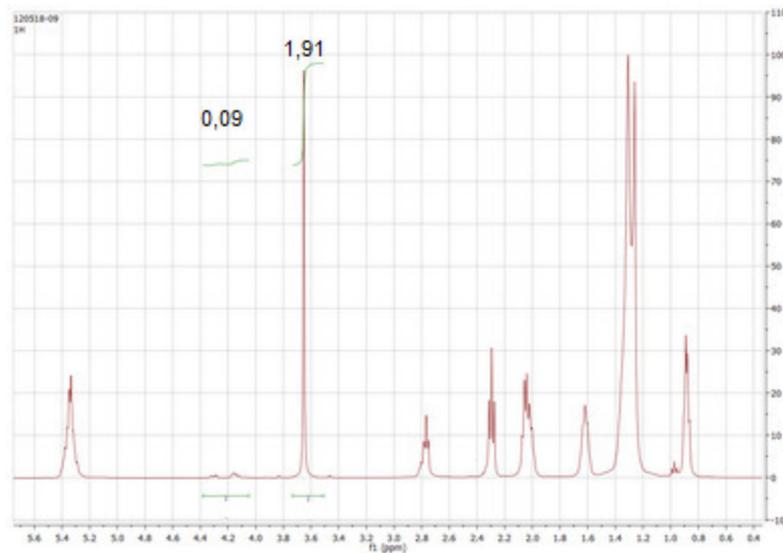


Figura 5.15. Espectro normalizado de uma amostra coletada após 15min de decantação.

A Figura 5.16 é o espectro de uma amostra de biodiesel que passou por duas etapas de transesterificação e pelo refino com água.

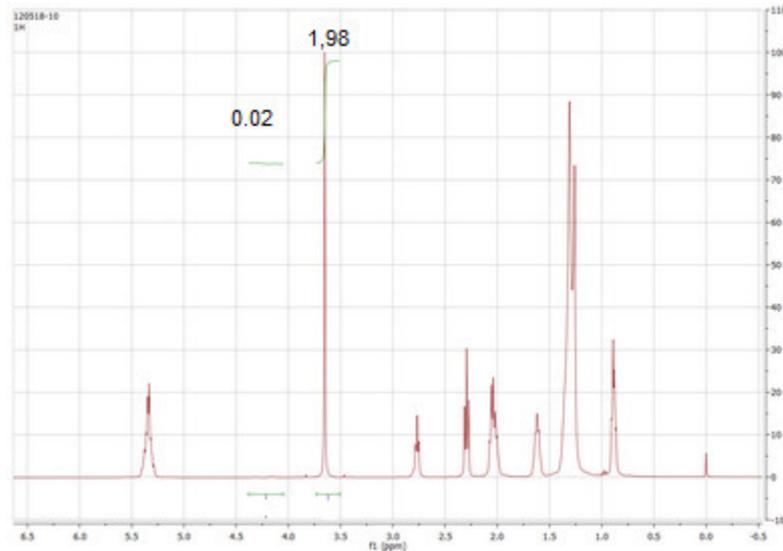


Figura 5.16. Espectro normalizado de uma amostra de biodiesel refinado com água.

As áreas sobre as curvas dos espectros de RMN ^1H foram calculadas no *software* MestReNova (v. 6.0.2-5475). Posteriormente, foram inseridas na Equação 3.7, proposta por Knothe (2000). O resultado correlacionou à conversão de glicerídeos em monoalquil ésteres.

A correlação entre os dados obtidos pela espectroscopia laser em tempo-real com RMN ^1H fornecem evidências que, a partir do momento em que a curva de monitoramento da reação de transesterificação passa a apresentar comportamento assintótico, a reação está atingindo o equilíbrio químico. Conforme o exemplo da Figura 5.11, a reação atingiu aproximadamente 80% de conversão nos 10min iniciais, e após mais 50 min de reação, a conversão aumentou apenas cerca de 6%.

5.3. Utilização dos métodos desenvolvidos para localizar o equilíbrio químico

Aplicando-se os métodos estudados aqui para localizar o equilíbrio químico aos dados obtidos durante o monitoramento da quinquagésima oitava reação de transesterificação, representados na Figura 5.17, expressando apenas o sensor de transmitância foram apontados diferentes pontos para o estabelecimento do

equilíbrio químico, a partir do momento em que a reação passou a apresentar comportamento aproximadamente linear.

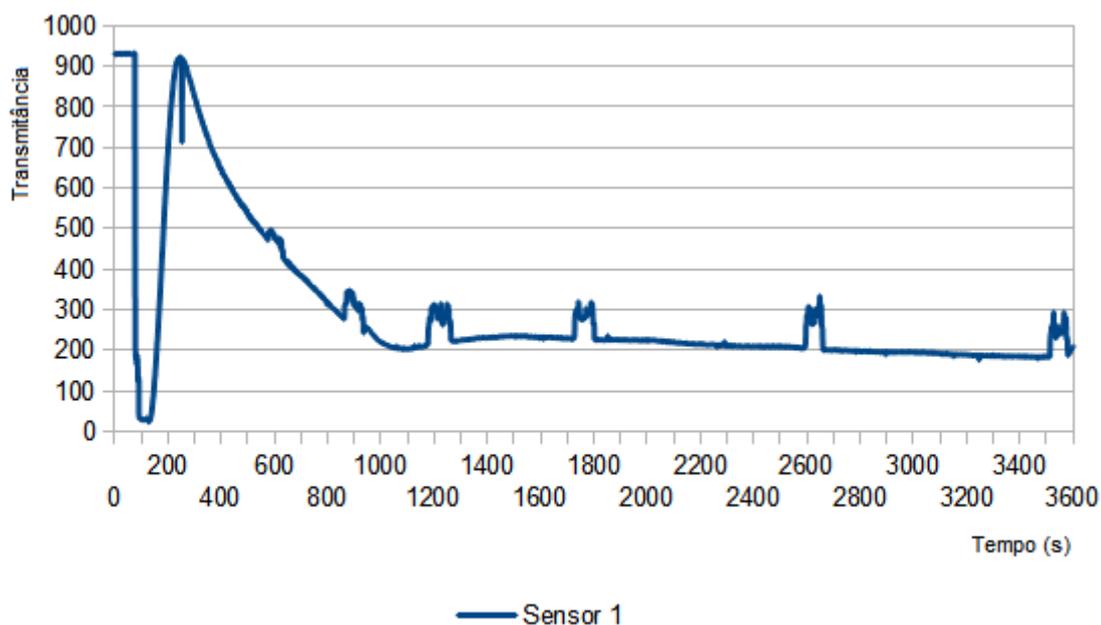


Figura 5.17. Dados do sensor de transmitância do laser obtidos de uma reação monitorada simultaneamente com RMN ^1H .

A Figura 5.18 demonstra a sobreposição das curvas de monitoramento da reação 58 obtidas pelo RMN ^1H e pelo sensor de transmitância. Para melhor visualização as leituras da transmitância foram convertidas nos respectivos valores percentuais. Aplicou-se o método do prolongamento de segmentos lineares em ambas as curvas, para a determinação do ponto final da reação (*end point*).

Para a análise estatística foi utilizado o programa IBM SPSS versão 19. Considerando a distribuição assintótica dos dados foi utilizado o Coeficiente de Correlação de Spearman. O Coeficiente de correlação (ρ) = -0,623, sendo a correlação estatisticamente significativa ($p < 0,001$).

Na reação monitorada por RMN ^1H o ponto final da reação foi localizado em aproximadamente 250s, já na reação monitorada por espectroscopia laser, o ponto final da reação foi localizado após 1020s. Considerando-se o monitoramento por RMN ^1H como o melhor sistema utilizado neste trabalho para detectar o término da reação de transesterificação há um atraso de aproximadamente 4 vezes no tempo de detecção do sistema de monitoramento por espectroscopia laser.

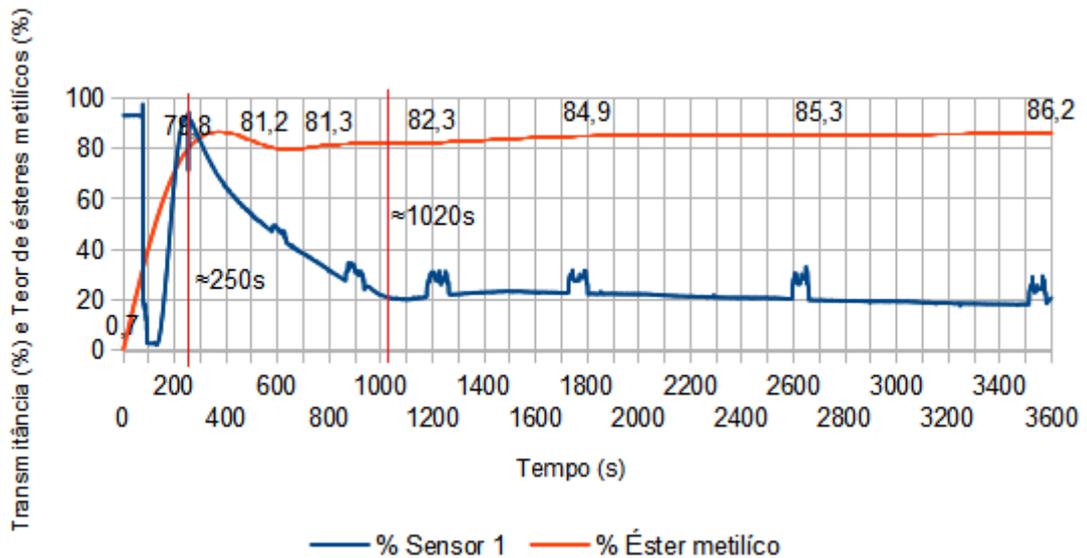


Figura 5.18. Sobreposição da curva de transmitância da espectroscopia laser e RMN ^1H .

Por outro lado, há a coincidência entre o ponto sugerido pelo monitoramento com RMN ^1H com o pico da reação de transesterificação monitorada por espectroscopia laser. Foi experimentalmente comprovado durante este trabalho que, efetuando-se a interrupção da reação no pico da curva do monitoramento por espectroscopia laser, não ocorre a rápida separação da glicerina, por isto, acredita-se que este momento seja relacionado ao instante previsto na Figura 3.6, onde ainda há uma grande quantidade de monoglicerídeos, o que reduz a quantidade de glicerina disponível para se separar do biodiesel. Neste instante, o autor acredita que, mais de 2/3 do metanol já foram convertidos em biodiesel (cerca de 66% de conversão em ésteres metílicos) e existem poucas gotículas disponíveis em suspensão para provocar espalhamento da luz do laser, tanto de metanol quanto de glicerina. Todavia, neste instante ainda não ocorreu a conversão suficiente da matéria-prima em produtos para a separação da glicerina, que ocorre mais tarde, no segundo ponto de inflexão presente na espectroscopia laser. Neste caso, por volta de 1020s, cuja correlação com o gráfico do RMN ^1H da Figura 5.11 equivalem a aproximadamente 82% de conversão.

A aplicação do método do prolongamento dos segmentos lineares a reação 58 está representada na Figura 5.19. O equilíbrio foi determinado em aproximadamente 1090s, correspondendo no monitoramento por RMN ^1H a aproximadamente 81,7% de ésteres metílicos. Através deste método, o ponto final

está próximo ao segundo ponto de inflexão da curva de monitoramento por espectroscopia laser, após o ponto mais alto da curva.

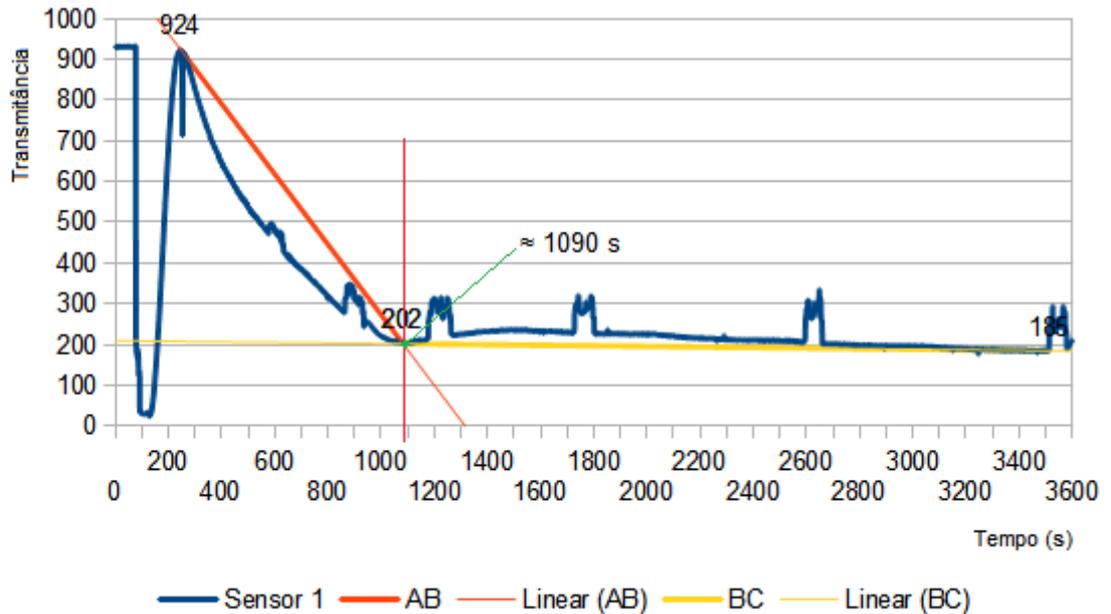


Figura 5.19. Prolongamento dos segmentos lineares aplicado para a reação 58.

O método da reta inclinada resultou em um instante diferente como candidato diferente ao equilíbrio químico, aos 790 s, conforme a Figura 5.20. Este ponto está localizado antes do segundo ponto de inflexão da curva de monitoramento.

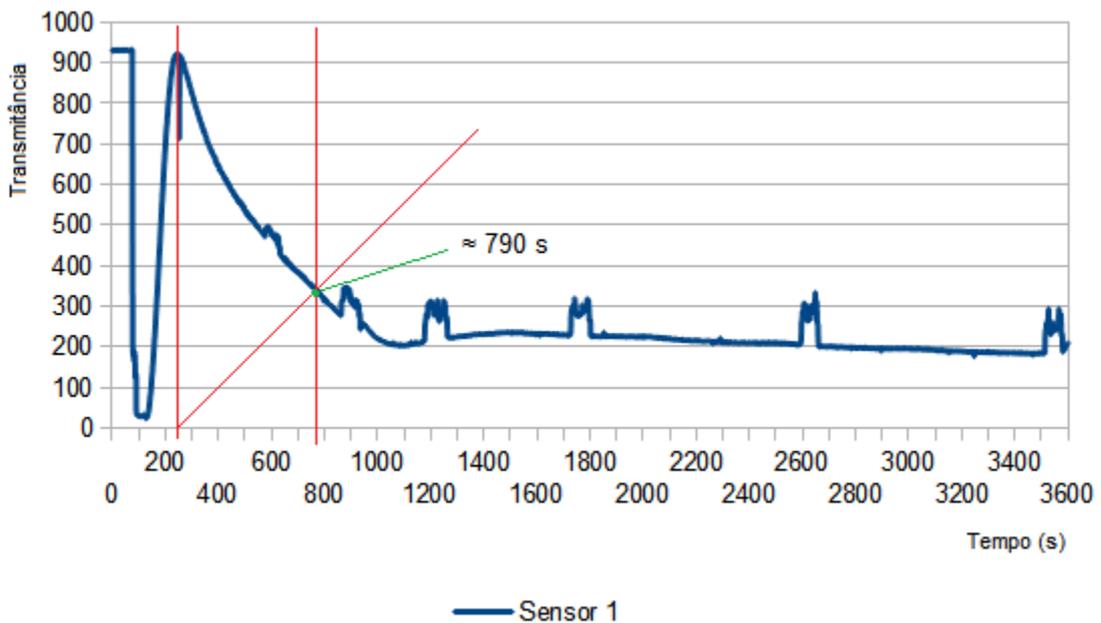


Figura 5.20. Reta inclinada aplicada para a reação 58.

O método dos quadrados resultou em outro instante diferente como candidato ao equilíbrio químico, aos 760 s, conforme a Figura 5.21. Este ponto também ocorreu antes do segundo ponto de inflexão.

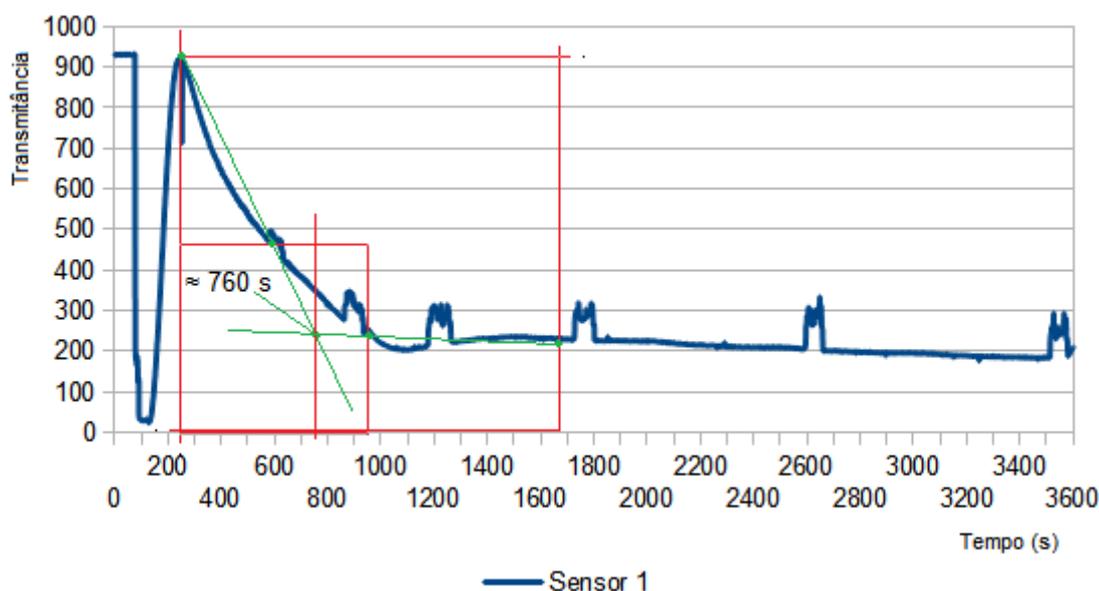


Figura 5.21. Método dos quadrados aplicado para a reação 58.

E a aplicação do método de cálculo da área sob o trecho da curva de monitoramento apontou outro candidato ao equilíbrio químico, arbitrando-se que a reação estaria em equilíbrio a partir do momento que a variação das áreas fosse inferior a 1%, neste caso, após 1260 s.

A aplicação dos métodos preditivos resultou em mais dois candidatos diferentes ao ponto final. O método *flip over*, apresentado na Figura 5.22 resultou em um candidato ao equilíbrio em aproximadamente 390 s, com cerca de 80% de teor de ésteres quando confrontado com sua respectiva curva obtida por RMN ^1H .

Para o método dos triângulos foi utilizada uma planilha desenvolvida no LibreOffice Calc para auxiliar nas contas, e o resultado previsto foi aos 443 s.

Os diferentes resultados obtidos como candidatos ao ponto final da reação de transesterificação, ou início do estabelecimento do estado de equilíbrio químico, foram postados na Tabela 5.1. Ocorreu um atraso médio de 527 s (cerca de 9 min) entre o ponto final da reação de transesterificação determinado por RMN ^1H e os outros métodos. Todavia, isto pode ser relevado, pois a técnica proposta de espectroscopia laser apresenta os resultados em tempo-real, enquanto que no

método de RMN ^1H é necessário a coleta de uma alíquota, o preparo desta alíquota para o teste, a realização do ensaio e a análise do resultado, o que geralmente demanda mais do que 9 minutos para ser concluído. Há outro aspecto considerado para equalizar esta diferença, foi determinado experimentalmente que, ao se interromper a reação de transesterificação nesta condição¹⁴ ocorre pouca separação de glicerina, e a decantação da mesma é mais lenta, que quando conduzida em instantes posteriores.

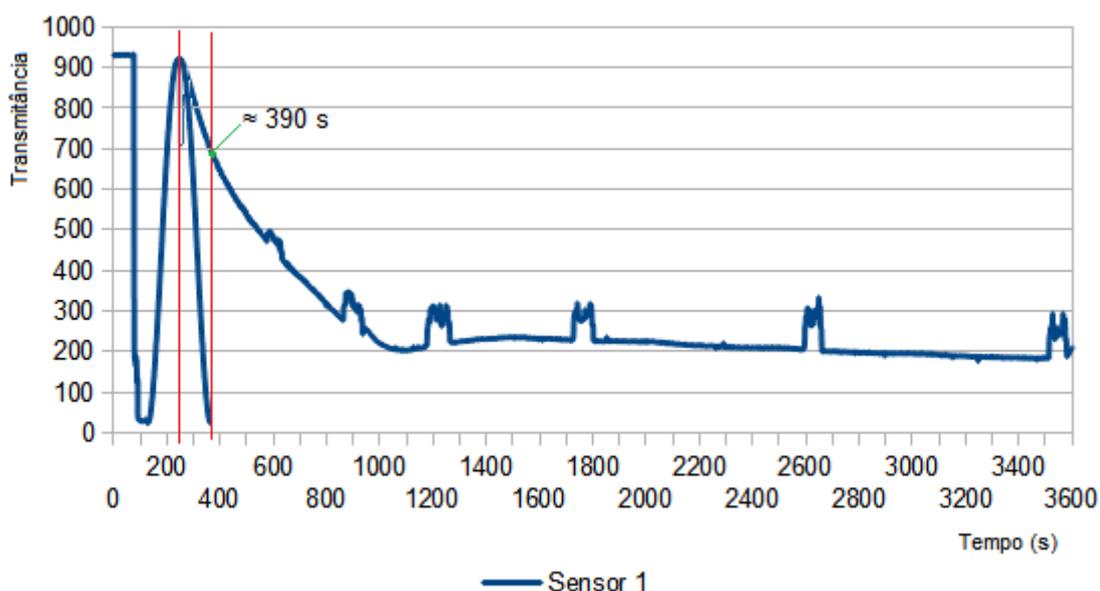


Figura 5.22. Aplicação do método *flip over* sobre a reação 58.

Dentre os métodos comparados na tabela 5.1, julgou-se como melhor metodologia para o monitoramento automatizado da reação de transesterificação o método do cálculo da área sob a curva de monitoramento, não por este ter apresentado o maior teor de ésteres metílicos na correlação com o método de RMN ^1H , mas por que este método pode ser facilmente adicionado a qualquer sistema utilizado para monitorar a reação de transesterificação, sem ser necessária a

¹⁴ Nesta condição, entenda-se com relação a comparação entre a reação número 58 monitorada por ^1H RMN e espectroscopia laser, onde o instante 250 s foi equivalente ao ponto mais alto da reação monitorada por espectroscopia laser.

supervisão e grande experiência de monitoramento de um técnico para considerar a reação concluída.

Por este motivo, abandonou-se o método do paquímetro, cuja aplicação foi realizada em poucos experimentos, pois este método é dependente da habilidade e experiência do técnico para apontar o equilíbrio químico, além de expor o técnico constantemente a luz intensa do laser.

Tabela 5.1. Comparação das diferentes técnicas utilizadas para apontar o ponto final da reação de transesterificação

Técnica	Tempo (s) até o ponto de inflexão	Teor % de ésteres metílicos correlacionados com RMN ^1H
RMN ^1H	≈ 250	$\approx 79,8$
Transmitância do laser (prolongamento)	≈ 1020	$\approx 81,7$
Quadrados	≈ 760	$\approx 81,2$
Reta inclinada	≈ 790	$\approx 81,2$
Área sob a curva	≈ 1260	$\approx 82,3$
<i>Flip over</i> (método preditivo)	≈ 390	$\approx 80,0$
Trigonométrico (método preditivo)	≈ 443	$\approx 80,0$

5.3.1. Análise do coeficiente angular (j)

O estudo do coeficiente angular (j) da curva de monitoramento pode apresentar apenas três estados ($j > 0$; $j = 0$; $j < 0$). Através da análise da Figura 4.19, propuseram-se as seguintes regras práticas, com base na curva de monitoramento da reação:

- Se o coeficiente angular (j) da curva de monitoramento de uma reação de transesterificação for uma função do tempo (t), e para todo j existir um t , durante o intervalo de tempo entre a e $b-1$, e o coeficiente angular da curva de monitoramento for positivo, então a reação em questão não está em equilíbrio químico;

- b. Se o coeficiente angular (j) da curva de monitoramento de uma reação de transesterificação for uma função do tempo (t), para todo j existir um t , e $j = 0$ por um intervalo de tempo maior do que o esperado (geralmente poucos instantes) para a caracterização do pico da curva, então a reação em questão poderá estar com algum tipo de limitação físico-química (por exemplo: falta de reagentes);
- c. Se o coeficiente angular (j) da curva de monitoramento de uma reação de transesterificação for uma função do tempo (t), e para todo j existir um t , durante o intervalo de tempo de b a $c-1$, e o coeficiente angular da curva de monitoramento for negativo, então existe a probabilidade de a reação em questão estar em equilíbrio químico;
- E, se durante o intervalo de b a $c-1$, o coeficiente angular (j) for negativo e expressar um valor praticamente constante, há elevada probabilidade de a reação estar em equilíbrio químico.

5.4. O modelo de análise das áreas sobre a curva

É possível calcular a área sob a curva de monitoramento, como o exemplo da Figura 4.19, convenientemente através da Equação 5.1.

$$A = \int_a^{b-1} (m_a \cdot x - k_a) \cdot dx + \int_b^{c-1} (m_b \cdot x^{-k_b}) \cdot dx + \int_c^{d-1} (m_c \cdot \ln(x) - k_c) \cdot dx \quad (5.1)$$

Utilizaram-se os índices a , b e c nas constantes m e k , apenas para diferenciar as constantes umas das outras, uma vez que estas dizem respeito a diferentes segmentos da curva de monitoramento. Outras reações de transesterificação entre o óleo de soja e álcool metílico, realizadas em diferentes condições dos fatores que afetam a velocidade de reação, apresentarão curvas de amplitudes diferentes, porém o comportamento da curva poderá ser representado através da equação 5.1.

5.5. Interpretação teórica dos resultados

Ao atravessar o reator (item 3 da Fig. 4.7), o laser formou um holograma¹⁵ cuja área e/ou o volume variaram através do tempo, em função da cinética da reação. Tal figura parecia-se com a difração cônica interna, descrita por Hamilton (1837). Uma imagem digitalizada deste fenômeno foi exposta na Figura 5.27.

Na Figura 5.23, é difícil determinar se a reta que define o contorno da imagem digitalizada apresente curvatura gaussiana diferente de 0 ($K \neq 0$). Isto indicaria que o holograma não é descrita através de modelos pertencentes à geometria Euclidiana.

O holograma, a imagem dinâmica formada pelo laser durante o monitoramento das reações, conforme a Figura 4.1, também poderia ter relação com a difração cônica interna, descrita por Hamilton (1837), porém conforme os resultados obtidos pelo experimento da caixa (anexo 1) foi possível determinar que os fenômenos não são relacionados. Teria sido interessante encontrar uma nova aplicação para a difração cônica interna; porém, não é neste cenário que isto ocorre.

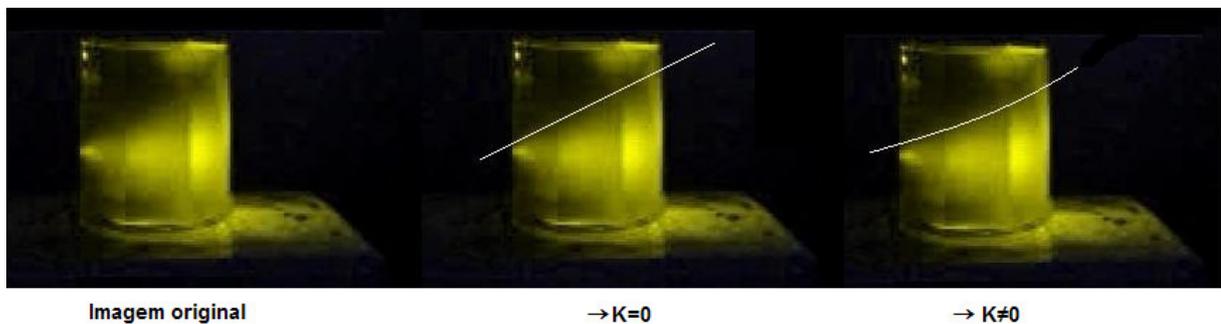


Figura 5.23 Hipóteses oriundas da digitalização do fenômeno óptico.

Todavia, o holograma carrega em si informações dimensionais, como a área e o volume. A taxa de variação destas informações em função do tempo, permite correlacioná-lo com a cinética da reação, de tal forma que, quando o holograma

¹⁵ Definição do dicionário: Imagem produzida por holografia, com informação tridimensional.

apresenta uma forma geométrica constante, ao ser observado a olho nu, a reação pode ser considerada em equilíbrio químico. Há uma interpretação Euclidiana e uma não-Euclidiana dos resultados, conforme a Figura 5.24. Em ambos os casos, na Figura 5.24, considerou-se que ao menos um fóton se propaga de um ponto de entrada no meio reacional, à esquerda, para um ponto de saída, à direita. E, o fóton em questão, é responsável por delimitar a borda do holograma, sendo sua possível trajetória representada pelas retas de cor branca das Figuras 5.23 e 5.24.

Do ponto de vista Euclidiano, a reta que define a borda do holograma, propaga-se em um espaço de curvatura gaussiana igual a zero ($K = 0$).

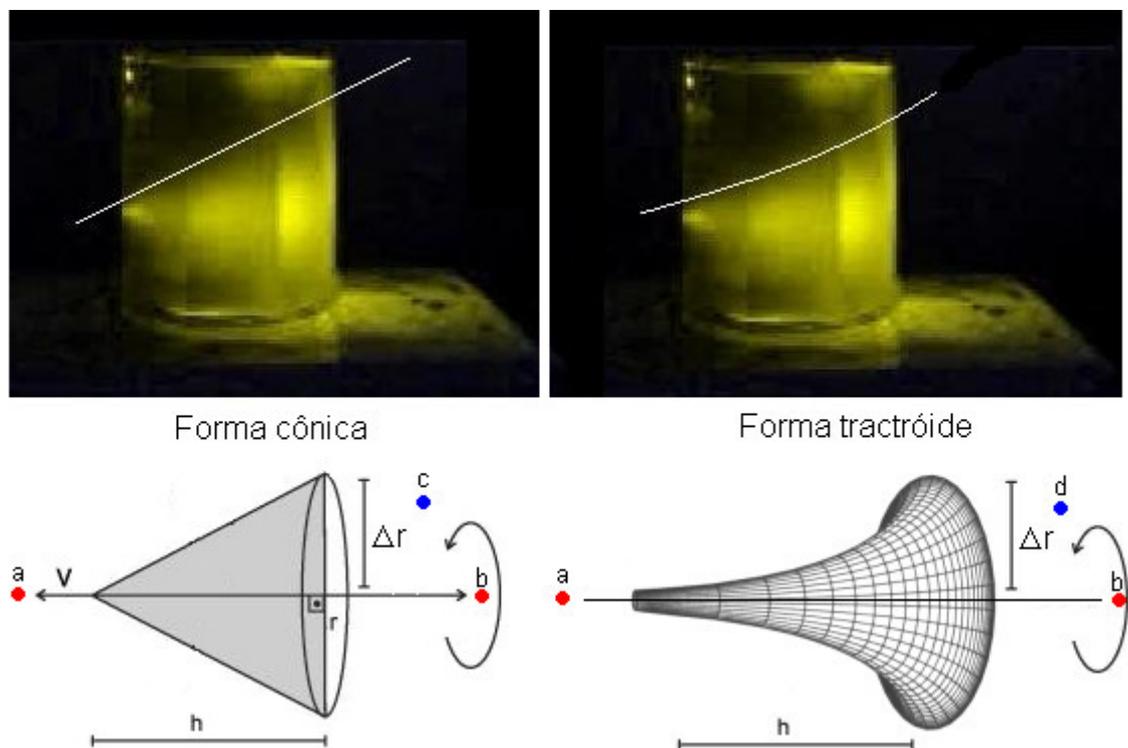


Figura 5.24. Rotação da borda do holograma sobre seu eixo central.

Na Figura 5.25, um fóton com momento $\partial y/\partial t$, $\partial x/\partial t$ e $\partial z/\partial t$ constante, produziu uma linha reta. Ao girar esta reta sobre o eixo das abscissas, criou-se uma figura de revolução, que representou o holograma observado durante o monitoramento da reação. O volume deste cone, ou de qualquer cone concêntrico a este, aumenta infinitamente em função do aumento do eixo das abscissas (x).

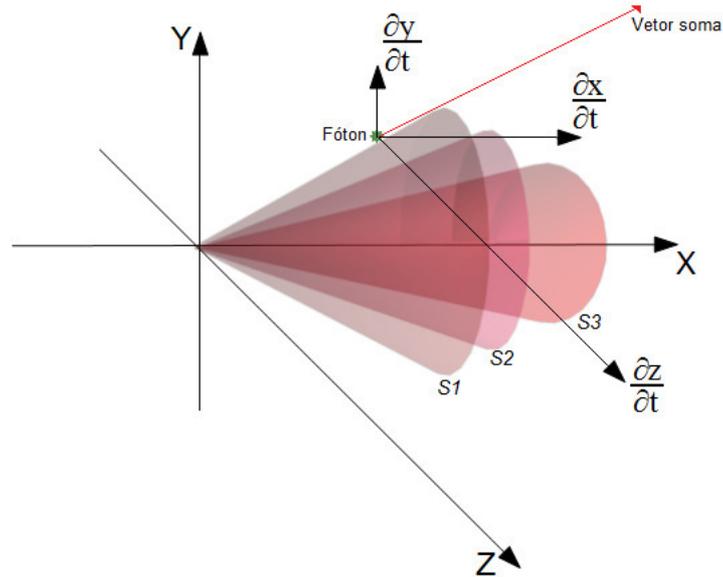


Figura 5.25. Reta sobre um cone.

Do ponto de vista não-Euclidiano, a reta que define a borda do holograma, criada por um fóton com momento $\partial y/\partial t$, $\partial x/\partial t$ e $\partial z/\partial t$ constante, propaga-se em um espaço de curvatura gaussiana diferente de zero, no caso menor que zero ($K < 0$). Por consequência, o sólido de revolução, formado pela rotação desta reta sobre o eixo das abscissas, é uma pseudoesfera. O volume da pseudoesfera não aumenta indefinidamente em função de incrementos ao eixo das abscissas, tendo seu limite no infinito. Neste caso, a reta que define a borda do holograma, é uma curva de grande arco, disposta sobre a superfície do sólido de revolução, conforme a Figura 5.26.

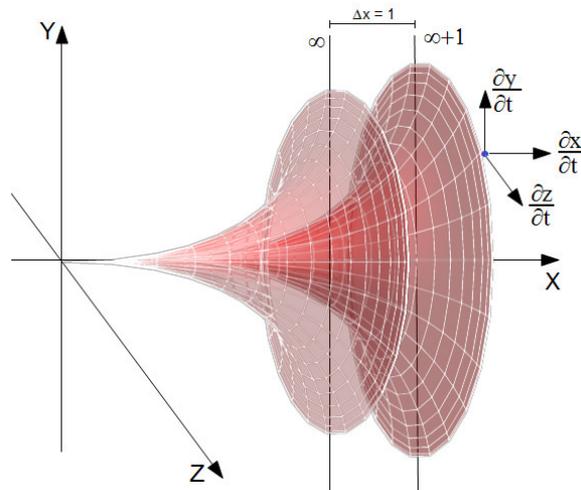


Figura 5.26. Reta sobre uma pseudoesfera.

Em ambos os casos, ocorreu a variação do volume interno do sólido de revolução. Todavia, os mecanismos que regem a forma de variação do volume dos sólidos são diferentes. Na geometria Euclidiana, qualquer das superfícies cônicas concêntricas cresce infinitamente. No modelo não-Euclidiano, o crescimento da superfície de qualquer pseudoesfera é limitado pelo infinito, e a variação dos volumes entre as superfícies concêntricas é medida através de somas ou subtrações do infinito, mais ou menos, grandezas infinitamente enormes ou pequenas.

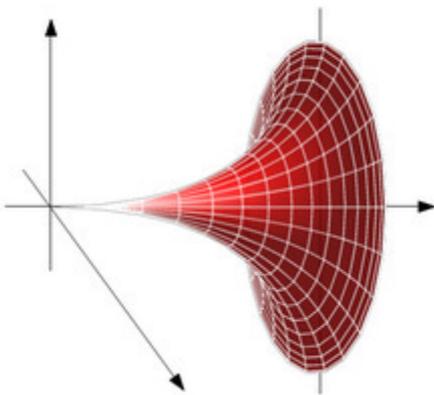
Havendo um reator químico (hipotético), cujas paredes são separadas por uma distância infinita, e havendo um observador capaz de ver o fenômeno holográfico que ocorre no interior do reator, a uma distância suficientemente grande, este observador verá uma pseudoesfera, um evento representado por modelos não-Euclidianos. Todavia, para efeitos práticos, considerando-se as dimensões máximas do reator químico disponível, o holograma observado no reator pode ser considerado como um cone, onde as paredes do reator representam o encontro da extremidade do holograma com o infinito.

A técnica instrumental permitiu correlacionar a cinética do sistema reacional com figuras holográficas, através da observação de áreas e volumes. Pelo melhor do meu conhecimento, não existem técnicas similares. Este fato abre a possibilidade de estudar determinados fenômenos cinéticos através de quatérnios (Hamilton, 1831), um conjunto de quatro números representados por três coordenadas espaciais e uma coordenada temporal (x, y, z, t). Trabalhar com três coordenadas espaciais e uma temporal, em quatro dimensões, é algo que foi proposto por Minkowski (1908). E expandir a forma de trabalhar, de quatro para sete dimensões, incluindo o momento ($\partial y/\partial t, \partial x/\partial t$ e $\partial z/\partial t$) de partículas é uma expansão feita por Ramos (1929), desta forma, não é novidade trabalhar em sete dimensões.

Esta proposta de interpretação teórica permite descrever o equilíbrio químico através da análise trajetória de fótons. Quando um fóton apresenta momento constante ($\partial y/\partial t, \partial x/\partial t$ e $\partial z/\partial t = \text{constante}$), sua trajetória descreve um segmento de

reta¹⁶. A rotação deste segmento de reta sobre o eixo das abscissas forma uma superfície¹⁷ holográfica com $K \leq 0$. Quando esta reta é capaz de se manter constantemente sobre uma mesma superfície, a reação tende a estar em equilíbrio químico. E quando fótons, análogos aos anteriores, são incapazes de percorrer uma trajetória retilínea sobre tal superfície, de forma que estes fótons transpassem de uma superfície à outra, a reação não está em equilíbrio químico. A exemplo da Figura 5.27.

Retas sobre uma superfície constante



Superfícies constantes sendo transpassadas por uma partícula de trajetória não constante

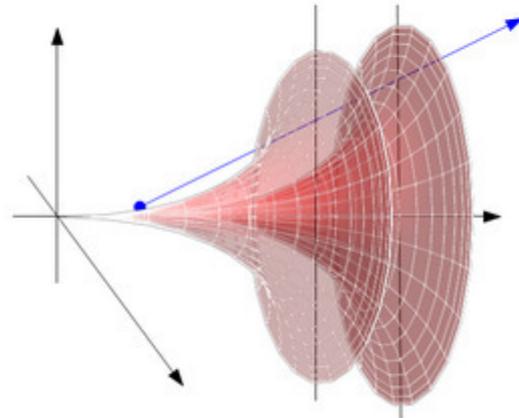


Figura 5.27 Retas sobre uma superfície constante e superfícies constantes sendo transpassadas por partículas com trajetória não constante.

Quando o momento de uma partícula ($\partial y/\partial t$, $\partial x/\partial t$ e $\partial z/\partial t$) é praticamente constante, o mesmo se equivale à curvatura Gaussiana (K) da superfície sobre a qual esta se desloca. A reação está em equilíbrio químico, pois há pouca, ou nenhuma, variação da quantidade de luz dispersa pelo meio reacional em função do tempo, tornando a superfície do holograma praticamente constante, indicando que existe pouca ou nenhuma alteração na composição química do meio reacional, uma

¹⁶ Reta conforme a definição de Reimann *apud* Gray (1988).

¹⁷ Vide Figura 5.35

vez que alterações na composição química alteram a trajetória que a luz percorre no meio.

5.6. A montagem do sistema óptico.

Utilizando-se a notação de vetores *braket* (Duarte, 2003; Dirac, 1978) para representar o caminho percorrido pela luz em um sistema óptico, foi possível representar o universo da Figura 4.7, conforme a Equação 5.1.

$$\langle E|S\rangle = \langle E|a\rangle\langle a|g\rangle\langle g|r\rangle\langle r|g\rangle\langle g|a\rangle\langle a|S\rangle \quad (5.1)$$

Para esta situação, um fóton partiu de uma posição inicial (S), atingindo uma posição final (E). Entre S e E, este fóton passou por dois ambientes de ar (a), dois ambientes de vidro (g) e uma reação química (r).

Considerando que os meios compostos por ar (a) e vidro (g) não participaram da reação, e desta forma não são influenciados pelo desenvolvimento da reação, é possível simplificar a Equação 5.1 conforme a Equação 5.2.

$$\langle E|S\rangle = \langle E|r\rangle\langle r|S\rangle \quad (5.2)$$

Considerando-se apenas as composições majoritárias iniciais do meio reacional (r), este pode ser representado, se adaptado, em termos de proporções molares utilizadas de álcool (al) e triglicerídeos (tg), 3|1, conforme a Equação 5.3.

$$\langle E|S\rangle = \sum_{al=1}^{3 \cdot N} \sum_{tg=1}^N \langle E|al\rangle\langle al|tg\rangle\langle tg|S\rangle \quad (5.3)$$

E a composição final do ambiente (r) pode ser expressa em termos das proporções molares de ésteres metílicos (me) e glicerina (gl), conforme a Equação 5.4.

$$\langle E|S\rangle = \sum_{me=1}^{3 \cdot N} \sum_{gl=1}^N \langle E|me\rangle\langle me|gl\rangle\langle gl|S\rangle \quad (5.4)$$

Analisando-se o sistema da Figura 4.7 através desta notação, observa-se que a Equação 5.3 é diferente da Equação 5.4 (Eq. 5.3 \neq Eq. 5.4). Assim sendo, os meios que a luz (fóton) atravessou para atingir o sensor LDR foram diferentes nos distintos momentos do monitoramento. Por esta razão, existiu variação na quantidade de luz que atingiu o LDR, entre o início e o final da reação. E esta variação diminuiu, à medida que se estabeleceram as condições do equilíbrio químico, pois as possíveis trajetórias que o fóton poderia seguir, tornaram-se constantes com o equilíbrio.

5.7. A integração de dados

Os resultados deste método produziram novas curvas de monitoramento. Quando estas curvas foram construídas a partir de uma reação padrão, a mesma foi chamada de assinatura da reação. Outras reações foram executadas com variações nas grandezas que influenciam a velocidade cinética, como o calor, velocidade de agitação, etc. Incluindo variação no tempo de reação, irão produzir curvas diferentes. Estas curvas podem ser comparadas à assinatura da reação, quanto mais similares à curva padrão, maior é a probabilidade dos produtos da reação em questão, apresentarem características similares aos produtos obtidos quando da constituição da assinatura da reação. Esta metodologia pode colaborar para reduzir os casos de não conformidade do produto final, evitando que uma batelada tenha que ser reprocessada.

A metodologia utilizada para calcular os valores das novas curvas incluiu calcular o valor médio da leitura dos sensores (três aquisições por segundo) conectados ao Arduino; atribuir graus de relevância para os diferentes sensores, isto é, sensores mais relevantes (como os sensores 5 e 6 da Figura 4.9) tiveram seus valores multiplicados por um número inteiro, de modo que sua contribuição para a formação da curva fosse mais significativa que sensores menos relevantes (sensores 2, 3 e 4), assim como o envio dos dados através de forma vetorial para o *software Lorscheiter Viewer*. A Equação 5.5 exemplifica um algoritmo desenvolvido para esta finalidade:

$$S_x = \frac{\left(4 \cdot \left(\frac{(S_{6a} + S_{6b} + S_{6c})}{3} \right) + 3 \cdot \left(\frac{(S_{5a} + S_{5b} + S_{5c})}{3} \right) + \left(\frac{(S_{2a} + S_{2b} + S_{2c})}{3} \right) + \left(\frac{(S_{3a} + S_{3b} + S_{3c})}{3} \right) + \left(\frac{(S_{4a} + S_{4b} + S_{4c})}{3} \right) \right)}{10}$$

(5.5)

Onde: S_x = sensor virtual obtido pela integração de dados de outros sensores, S_{ma} = leitura de um sensor no instante 0,00s (m representa uma variável), S_{mb} = leitura de um sensor no instante 0,34s, S_{mc} = leitura de um sensor no instante 0,67s.

Para manter os dados do novo sensor na mesma escala dos sensores raízes, a grandeza do mesmo foi dividida por 10. A informação desta curva continha a combinação das informações de outros diversos sensores, apresentando variações menores e maior linearidade no apontamento do equilíbrio químico, neste caso, uma curva com declividade menor, o que facilita a detecção do mesmo.

Outros *softwares* disponíveis comercialmente também podem ser utilizados para esta finalidade, podendo ser escolhidos em virtude das necessidades específicas do sistema utilizado.

6. CONCLUSÕES

O espectrômetro laser não-invasivo, desenvolvido nesta técnica analítica, serve para monitorar em tempo-real a reação de transesterificação. Mantendo-se as proporções químicas, os resultados experimentais sugerem que:

- a) Esta técnica espectroscópica correlaciona a cinética da reação com uma curva que a representa em tempo-real. Esta curva induz à identificação visual do intervalo de tempo a partir do qual a reação apresenta características de equilíbrio químico.
 - a. Os métodos gráficos (*flip over*, reta inclinada e retângulos) são formas rápidas e imprecisas para prever quando estabelecer-se-á o equilíbrio químico. Estes métodos dependem da experiência do analista; portanto, não são apropriados para o monitoramento automatizado do processo.
 - b. Os métodos de projeções matemáticas possibilitam expandir indefinidamente trechos da curva de monitoramento, permitindo prever o comportamento e as características associadas à mesma.
 - c. O método envolvendo o cálculo de áreas auxilia na determinação do estabelecimento do comportamento linear da curva de monitoramento. Ressaltando-se que a magnitude das áreas não é relacionada com a taxa de conversão de matérias-primas em produtos.
- b) A presente técnica permite acompanhar o desenvolvimento da reação de transesterificação proposta através da análise de um único comprimento de onda, não excluindo outras combinações analíticas caso sejam necessárias.
- c) O experimento da caixa, registrado no anexo 1, demonstrou que o fenômeno óptico observado no interior da reação não é igual ao fenômeno da difração cônica interna, descrito por Hamilton em 1837. Hamilton previu uma figura oca, e no presente caso, a face da figura observada no cilindro externo era sólida, isto é, preenchida por fótons.
- d) Em termos práticos, em virtude das limitações espaciais do reator químico, o fenômeno óptico observado durante a reação de transesterificação pode ser descrito tanto através de geometria Euclidiana quanto por modelos não-

Euclidianos. Todavia, é mais adequada a utilização de modelos não-Euclidianos, pois, se duas linhas quaisquer do feixe de laser, dispostas sobre a superfície do holograma formado durante a reação, se propagarem por uma distância infinita, divergirão uma da outra (não são paralelas).

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Propor qualquer atividade para algum trabalho futuro é uma tarefa árdua, pois não há como prever se a proposta será interessante a alguém. Atenção foi cedida a comentários construtivos sobre a necessidade de estudos estatísticos.

Também poderia ser estudado o efeito da proporção óleo e álcool, não apenas visando determinar qual é a melhor proporção para a reação de transesterificação, mas quais proporções trazem os menores custos de produção e produzem o menor volume de co-produtos para serem tratados.

Desta forma a inspiração para a proposta foi selecionada em uma carta escrita por Gauss para Olbers em 1817, traduzida para o Inglês por Ferreirós (2012), onde este dizia: *“Chego sempre mais à convicção, de que a necessidade da nossa geometria não pode ser provada, ao menos não pela compreensão humana, nem para o entendimento humano. Talvez em outra vida chegaremos a idéias diferentes para a essência do espaço, idéias essas que são agora impossíveis para nós alcançarmos. Até então, não devemos colocar a geometria na mesma classificação que a aritmética, que representa puramente a priori, mas como com a mecânica.”*.

Não há, de minha parte, a ambição de interiorizar as palavras de Gauss, porém assim como a geometria não deve ser colocada na mesma classificação da aritmética, a cinética química não deve ser colocada na mesma classificação de outras áreas do conhecimento. Talvez uma sugestão simples, como testar o protótipo desenvolvido em uma fábrica de biocombustíveis, poderia poupar tempo de estudo e sanar quaisquer questões que necessitem ser esclarecidas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

11 ROC^a, Report on Carcinogens, Eleventh Edition; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program. **Dimethyl Sulfate**. Disponível em: <<http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s078dime.pdf>> Acesso em: 15 de setembro 2009.

11 ROC^b, Report on Carcinogens, Eleventh Edition; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program. **Diethyl Sulfate**. Disponível em: <<http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/eleventh/profiles/s070diet.pdf>>. Acesso em: 15 de setembro 2009.

ABOUT.COM, A PART OF THE NEW YORK TIMES COMPANY. Reradiation. Disponível em: <<http://composite.about.com/library/glossary/r/bldef-r4520.htm>>. Acesso em: outubro 2010.

ALAMU¹, O. J.; WAHEED, M. A. e Jekayinfa, S. O. Biodiesel Production from Nigerian Palm Kernel Oil: Effect of KOH Concentration on Yield. **Journal of Energy for Sustainable Development**. v. 11, n. 3, p. 77-82, 2007.

ALAMU², O. J.; WAHEED, M. A.; JEKAYINFA, S. O.; AKINTOLA, T. A. Optimal transesterification duration for biodiesel production from nigerian palm kernel oil. **Agric Eng Int: CIGR Ejournal**; IX. 2007.

ANTON, Howard. **Cálculo um novo horizonte**. 6 Ed. Vol. 1. Porto Alegre: Bookman. 2002. 578p.

ARDUINO. Arduino - HomePage. Disponível em <<http://arduino.cc/en/>>. Acesso em: 26 novembro 2011.

ARDUINO. Arduino - Map. Disponível em <<http://www.arduino.cc/en/Reference/map>>. Acesso em: 26 março 2011.

ASSIS, Gabriel Aydos. **CbIO – Command Based Input Output**. Disponível em: <<http://blog.jumpear.com.br/2010/10/28/cbio-command-based-input-output/>>.

Acesso em: 10 março 2011.

BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H. & MENDHAN, J., VOGEL **Análise inorgânica quantitativa**. 4 Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S.A., 1981. 690 p.

BARLTROP, J. A.; COYLE, J. D. **Principle of Photochemistry**. London: Wiley; 1975.

BENJAMIN, M. A.; HINNANT, H. O.; SHIGENO, T. T.; OLMSTEAD, D. N. **Multi-sensor fusion**. US7283904, 17 out. 2001, 16 out. 2007.

BERRY, M. V.; JEFFREY, M. R.; LUNNEY, J. G. **Conical diffraction: observations and theory**. Proc. R. Soc. A (2006) 462, 1629–1642. Disponível em <[http://seis.bris.ac.uk/~mm0093/ProcA2006%20ObsTheory .pdf](http://seis.bris.ac.uk/~mm0093/ProcA2006%20ObsTheory.pdf)>. Acesso em: 15 junho 2011.

BICUDO, Irineu. **Os Elementos Euclides** (tradução para português do Brasil). 1 Ed. São Paulo: Fundação da Editora da UNESP. 2009. 593p.

BOHREN, Craig F.; HUFFMAN, Donald R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. 1 Ed. New York: Wiley-Interscience. 1998. 544p.

BONOLA, Roberto. **Non-Euclidean Geometry. A Critical and Historical Study of it's Development**. Chicago: The open Court Publishing Company, 1912. 290p.

BRASIL. Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. **Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos**

Jurídicos. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9478.htm>. Acesso em: 01 dezembro 2011.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm#art6xxiv>. Acesso em: 01 dezembro 2011.

BRASIL. Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011. Altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 9.847, de 26 de outubro de 1999, que dispõem sobre a política e a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis; o § 1º do art. 9º da Lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores; as Leis nºs 10.336, de 19 de dezembro de 2001, e 12.249, de 11 de junho de 2010; o Decreto-Lei nº 509, de 20 de março de 1969, que dispõe sobre a transformação do Departamento dos Correios e Telégrafos em empresa pública; a Lei nº 10.683, de 28 de maio de 2003, que dispõe sobre a organização da Presidência da República e dos Ministérios; revoga a Lei nº 7.029, de 13 de setembro de 1982; e dá outras providências. **Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2011/Lei/L12490.htm>. Acesso em: 10 outubro 2011.

BRASIL. Medida Provisória nº 532, de 28 de abril de 2011. Acresce e dá nova redação a dispositivos das Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 9.847, de 26 de outubro de 1999, que dispõem sobre a política e a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis; altera o § 1º do art. 9º da Lei no 8.723, de 28 de outubro de 1993, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores; dá nova redação aos arts. 1º, 2º e 3º do Decreto-Lei no 509, de 20 de março de 1969, que dispõe sobre a transformação do Departamento dos Correios e Telégrafos em empresa pública; altera a Lei no 10.683, de 28 de maio de 2003, que dispõe sobre a Organização da Presidência da

República e dos Ministérios, e dá outras providências. **Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2011/Mpv/532.htm>. Acesso em: 23 outubro 2011.

BUDAVARI, S., Ed. 1996. 9147. **Sulfuic acid.** in: Merck Index, 12th ed. Merck & Co., Inc., Whitehall, NY, p. 1535.

BIBBY Scientific Limited. MODEL 6300 & 6320D VISIBLE RANGE SPECTROPHOTOMETERS OPERATING MANUAL. Disponível em: <http://www.jenway.com/adminimages/6300_6320D%281%29.pdf>. Acesso em: 12 junho 2012.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks. **ASAE Transactions**, 2001. Disponível em: <http://www3.me.iastate.edu/biodiesel/Technical%20Papers/Canakci_Paper2_as%20revised%20after%20review.pdf> Acesso em: 13 agosto 2010.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers.** 1999. Disponível em: <<http://www3.me.iastate.edu/biodiesel/Technical%20Papers/More%20papers/paper5.pdf>>. Acesso em: 20 dezembro 2006.

CANTELE, M. L. **Tecnologias para produção de biodiesel.** Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/livro/agroenergia_2008/Agroener/palestras/quarta_feira/Fiergs_v1.pdf> Acesso em: 20 janeiro 2011.

CASTRO, P. A. **CE-703 - Programação Orientada a Objetos para Sistemas Embutidos.** Disponível em: <http://www.comp.ita.br/~pauloac/ce703/ce703_cap1.pdf>. Acesso em: 23 janeiro 2012.

CATILIN. **Typical process flow diagram.** Disponível em: <<http://www.catilin.com/pfd.html>>. Acesso em: 2 março 2011.

CHEN¹, H.; OLSON, T. L. **Method and system for multi-sensor data fusion using a modified dempster-shafer theory.** US6944566, 25 mar. 2003, 13 setembro 2005.

CHEN²,H.; OLSON, T. L. **Method and system for multi-sensor data fusion.** US7065465, 25 mar. 2003, 20 junho 2006.

CHEN, H.; OLSON, T. L. **Method and system for data fusion using spatial and temporal diversity between sensors.** US7576681, 16 maio 2005, 18 ago. 2009.

COLBETH, I. M. **Process of treating liquids.** US2183486, 13 setembro 1937, 12 dezembro 1939.

COSTA, Ronaldo Silvestre da. **Implementação de mini-usina piloto para obtenção de biodiesel, a partir de óleos de frituras usados.** Porto Alegre. 2001. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

COXETER, Harold Scott MacDonald. **Non-Euclidean Geometry.** 6^a ed. Washington: The Mathematical Association of America, 1998. 354p.

Crown Iron Works Company. **Biodiesel.** Disponível em: <<http://www.crowniron.com/userimages/Crown%20Biodiesel%20Main%20Brochure.pdf>>. Acesso em: janeiro 2011.

DAIMON, M.; MASUMURA, A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region, **Appl. Opt.**, v. 46, p. 3811 – 3820, 2007.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. **JAACS**, v. 77, p. 1263-1267, 2000.

DARNOKO, D.; CHERYAN M.; PERKINS, E. Analysis of vegetable oil transesterification products by gel permeation chromatography. **J Liq Chrom Rel Technol**, v. 23 , p. 2327–35, 2000.

DE BONI, L. A. B.; PROCHNOW, T. R.; OCÁCIA, G. C. Produção de catalisadores de segunda geração a partir da reciclagem de catalisadores utilizados para a produção de biodiesel. **Periódico Tchê Química**, n.11, 2009. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/ccount/click.php?id=53>>. Acesso em: 14 outubro 2010.

DE BONI, L. A. B.; SILVA, I. N. L. **Monitoring the production of biodiesel with real time laser spectroscopy.** Disponível em <http://www.ibp.org.br/contemporary/sysbibli_anexos/IBP2145_10.pdf>. Acesso em: 20 outubro 2010.

DE BONI, L. A. B.; SILVA, I. N. L. Monitoring the transesterification reaction with laser spectroscopy. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1001-1006, 2011.

DE FILIPPIS, P.; GIAVARINI, C.; SCARSELLA, M.; SORRENTINO, M. Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 72(11), p. 1399–1404, 1995.

DIRAC, Paul Adrien Maurice. **The Principles of Quantum Mechanics.** 4 ed. London: Oxford Uni. Press, 1978. 314p.

DISCENZO, F. M.; CHUNG, D.; KENDIG, M. W.; LOPARO, K. A. **Intelligent fluid sensor for machinery diagnostics, prognostics, and control.** US7581434, 31 mar. 2006, 1 setembro 2009.

Dow Chemical Company. **Refractive Index of Glycerine-Water Solutions at 20°C (69°F).** Disponível em: <<http://www.dow.com/webapps/lit/litorder.asp?filepath=glycerine/pdfs/noreg/115-00667.pdf&pdf=true>>. Acesso em: 24 outubro 2010.

DUARTE, F. J. **Tunable Lasers Optics**. 1^a ed. San Diego: Elsevier Science, 2003. 287p.

DUNN, R. O. **Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel**. Progress in Energy and Combustion Science, V. 35, p. 481–489, 2009.

DURCO. **Durco Biodiesel Equipment – Dry Washing & Filtration Systems For Biodiesel Plant**. Disponível em: <<http://www.asmfab.com/biodiesel-dry-washing.aspx>>. Acesso em: 20 março 2011.

DUTRA, Elmário Gomes Dutra Jr.; LIMA, José Valdeni de. XII Simpósio Brasileiro de Sistemas Multimídia e Web. **Completamento de Ranks Parciais para a Fusão de Dados**. 2006. (Simpósio).

EEVERA, T.; RAJENDRAN, K.; SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. **Renewable Energy**, v. 34, n.3, p. 762-765, 2009.

EL-KASHEF, H.. The necessary requirements imposed on polar dielectric laser dye solvents, **Physica B: Condensed Matter**, v. 279, p. 295 – 301, 2000.

ELLIS, N.; GUAN, F.; CHEN, T.; POON, C. Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, p. 200–206, 2008.

ENCINER, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ J. J.; TAJEDOR, A. Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus L.* oils with ethanol. **Energy Fuels**, v. 16, p. 443–50, 2002.

EREN, Halit. Density Measurement. In: John G. Webster (Org.). **Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook CRCnetBASE**. Boca Raton: CRC Press, 1999. 553-569.

FALATE, R.; NIKE, K. ; NETO, P. R. da C.; CAÇÃO, E. Jr.; MULLER, M.; KALINOWSKI, H. J.; FABRIS, J. L.. Alternative technique for biodiesel quality control using an optical fiber long-period grating sensor. **Quím. Nova**, v.30, n.7, p. 1677 – 1680, 2007.

FERREIRÓS, J. **The rise of pure mathematics as arithmetic with Gauss**, em *The Shaping of Arithmetic: Number theory after Carl Friedrich Gauss's Disquisitiones Arithmeticae*, ed. por GOLDSTEIN, C.; SCHAPPACHER, N. e SCHWERMER, J. Berlin: Springer, 2006.

FERM, N.; NORBERG, P.; AXELSSON, L. **Method and arrangement for data fusion**. US 2007/0226247 A1, 4 out. 2006.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. **The Feynman Lectures on Physics**, Vol. III. Massachusetts: Addison-Wesley, 1965.

FILLIERES, R.; MLAYAH, B.; DELMAS, M. Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high performance size-exclusion chromatography. **J Am Oil Chem Soc**, v. 72(4), p. 427–32, 1995.

FITZPATRICK, Richard. **Euclid's Elements of Geometry, in Greek, edited and translated into English**. 2008. Disponível em: <<http://farside.ph.utexas.edu/euclid/Elements.pdf>>. Acesso em: 07 maio 2010.

FLEGG, Graham. **The Liberation of Algebra**. Disponível em <<http://www.ouw.co.uk/store/product/MA290-Topics-in-the-History-ofMathematics,6148,771.aspx>>. Ed. Open University Learning Resources. London. 1988. ISBN: 9780749229832.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **J Am Oil Chem Soc**, v. 63, p. 1375–80, 1986.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J. Biosci. Bioeng**, v. 92, p. 405–416, 2001.

FULLER, L. **Graphing sketch for multiple analog signals**. Disponível em <http://people.rit.edu/lffeee/Processing_Display_Analog_Signal_Fuller.pde>. Acesso em: 11 julho 2011.

GABELMANN, J. M.; KATTNER, J. S.; HOUSTON, R. A. **Data-fusion receiver**. US7151466, 20 ago. 2004, 19 dezembro 2006.

GANESH, C. **Fuzzy logic based system and method for information processing with uncertain input data**. US6282526, 20 jan. 1999, 28 ago. 2001.

GIBBS, Josiah Willard. **Vector Analysis. A Text-Book For The Use Of Students Of Mathematics And Physics**. 9 Ed. New Haven: Yale University Press. 1947. 476.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. João Pessoa. 2009. 53p. Dissertação (Mestrado em Química). Centro Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba. Brasil.

GRAY, J. **Non-Euclidean Geometry History - MA290/06V**. Ed. Open University Learning Resources. London. 1988. ISBN: 9780749229818. Disponível em <http://www.ouw.co.uk/bin/ouwsdll.dll?COURSEMA290_Classical_Studies>. Acesso em: 14 novembro 2010.

GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresour Technol**, v. 70, p. 249–53, 1999.

GUO, Hongyu. **XPCS (X-ray Photon Correlation Spectroscopy) Techniques**. Department of Physics & Astronomy of the Johns Hopkins University. Novembro01, 2005. Disponível em: <<http://www.pha.jhu.edu/~hguo5/seminar/xpcs.pdf>>. Acesso em: outubro de 2010.

GUO, Yan. **Alkaline-catalyzed production of biodiesel fuel from virgin canola oil and recycled waste oils**. 2005. 184p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Hong Kong, Hong Kong. p. 184. Disponível em <<http://repository.hku.hk/bitstream/10722/41413/5/FullText.pdf?accept=1>>. Acesso em: 15 outubro 2011.

GUPTA, A. K.; CHENG, Y. C. **Method, system and module for multi-modal data fusion**. US7152033, 12 novembro 2002, 19 dez. 2006.

HALL, D. L., LLINAS J., "An introduction to multisensor data fusion," (invited paper) in **Proceedings of the IEEE**, v. 85, n° 1, pp. 6-23, 1997.

HAMILTON, William R. **Third Supplement to an Essay on the Theory of Systems of Rays**. Transactions of the Royal Irish Academy, vol. 17, part 1 (1831), pp. 1-144. Disponível em <<http://www.maths.tcd.ie/pub/HistMath/People/Hamilton/Rays/ThrdSup.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2010.

HAMILTON, William R. **Theory of conjugate functions, or algebraic couples; with a preliminary and elementary essay on algebra as the science of pure time**. (1837) Disponível em <<http://www.maths.tcd.ie/pub/HistMath/People/Hamilton/PureTime/PureTime.pdf>>. Acesso em: 29 de maio de 2012.

HAMMOUDA, B. Physical **characterization methods**. 2008. Disponível em <http://www.ncnr.nist.gov/staff/hammouda/physical_characterization_methods.pdf>. Acesso em: 26 novembro 2012.

HANEY, P. J.; EDELSON, G. S.; FIORE, P. D. **Parameterization of non-linear/non-gaussian data distributions for efficient information sharing in distributed sensor networks**. US7698108, 10 out. 2007, 13 abr. 2010.

HENNICO, A.; CHODORGE, J. A.; FORESTIERE A. **Esterfip, A Transesterification Process To Produce Bio-Diesel From Renewable Energy**

Sources. (1995) Fall (Chicago) 40(4). Disponível em <[http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/40_4_CHICAGO_08-95_0763 .pdf](http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/40_4_CHICAGO_08-95_0763.pdf)>. Acesso em: março 2011.

HINTZ, K. J.; MCINTYRE, G. A. **System and method for managing sensors of a system.** US6801878, 7 abr. 2000, 5 out. 2004.

HOLCAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER, J.; PROKES, B. Analytical monitoring of the production of biofuel by high performance liquid chromatography with various detection methods. **J Chromatogr A**, v. 858, p. 13–31, 1999.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. **Absorption.** Disponível em: <<http://old.iupac.org/goldbook/A00036.pdf>>. Acesso em: 22 outubro 2010.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. **Attenuance.** Disponível em: <<http://old.iupac.org/goldbook/A00513.pdf>>. Acesso em: 22 outubro 2010.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. **Excitation.** Disponível em: <<http://old.iupac.org/goldbook/E02248.pdf>>. Acesso em: 22 outubro 2010.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. **Radiant energy.** Disponível em: <<http://old.iupac.org/goldbook/R05039.pdf>>. Acesso em: 22 outubro 2010.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology. **Radiant (energy) flux.** Disponível em: <<http://old.iupac.org/goldbook/R05044.pdf>>. Acesso em: 22 outubro 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. P.; RAJVANSHI, S. Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 32–38, 2010.

JOHNSON, K. J.; MINOR, C. P. **Data Fusion Framework for Wide-Area Assessment of Buried Unexploded Ordnance.** US 2010/0076920 A1, 23 jun. 2009.

KAC, A. **Foolproof biodiesel process: Journey to Forever**. Disponível em: <http://www.journeytoforever.org/biodiesel_aleksnew.html>. Acesso em: 16 março 2009.

KALAYEH, H. M.; **Multi-sensors and differential absorption LIDAR data fusion**. US7411196 B2, 18 ago. 2005, 12 ago. 2008.

KAZEMIAN, H.; TUROWEC, B.; SIDDIQUEE, M. N.; ROHANI, S. Biodiesel production using cesium modified mesoporous ordered silica as heterogeneous base catalyst. *Fuel*. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112006187>>. Acesso em: 10 novembro 2012.

KEALEY, D.; HAINES, P.J. **Instant Notes: Analytical Chemistry**. 1^a ed. New York: Springer-Verlag New York Inc, 2005. 353p.

KHENG, Y. K. **Intermolecular Photoreactions and Selectivity Studies in Confined Space of Cation-Exchanged Y Zeolites**. 2005. 147p. Dissertação (Mestrado em Química). Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, Malásia. Disponível em <http://eprints.utm.my/4451/1/YeohKarKhengKPF_S2005TTT.pdf>. Acesso em: 21 agosto 2010.

KLOTZ, A.; UHLER, W.; STAEMPFLE, M. **Method and device for the exchange and processing of data into fusion data**. US7340380, 7 jun. 2002, 4 mar. 2008.

KNOTHE, G. Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **JAOCs**, V. 77, no. 5, p. 489-493, 2000.

KNOTHE, G. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. **Trans ASAE**, v. 44(2), p. 193–200, 2001.

KOH, M. Y.; Ghazi, T. I. M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas L.* oil. *Ren. and Sust. Energy Rev*, v. 15, p. 2240–2251, 2011.

KOMERS, K.; STLOUKAL, R.; MACHEK, J.; SKOPAL, F. Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH. 3. Analysis of composition of actual mixture. *Eur J Lipid Sci Technol*, v. 103(6), p. 363–71, 2001.

KONG, W.; POLLARD, A. E.; FAST, V. G. A New Optrode Design for Intramural Optical Recordings. *IEEE Transactions On Biomedical Engineering*, vol. 58, n. 11, p. 3130-3134, 2011.

LEUNG, D.Y.C; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technol*, v. 87, p. 883–90, 2006.

LI, G.; ZHANG, W. Data **Fusion Alarm System And Method For Line Type Fire Detector**. US 2008/0136651 A1, 16 mar. 2006.

LI, J.; FU, Y.; QU, X.; WANG, W.; LUO, M.; ZHAO, C.; ZU, Y. **Biodiesel production from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia Bunge.*) seed oil using ion exchange resin as heterogeneous catalyst**. *Bioresource Technology*. V. 108, p. 112–118, 2012.

LIDE, David R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 87 Ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2007. 2388p.

LLOYD, H. **On the phenomena presented by light in its passage along the axes of biaxial crystals**. *Phil. Mag.* 1, 112–120 and 207–210, 1833.

LLOYD, H. **On the phenomena presented by light in its passage along the axes of biaxial crystals**. *Trans. R. Irish Acad.* 17, 145–158, 1837.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. *Quím. Nova* v.32, p. 1596-1608, 2009.

LORSCHTEITER, T. A.; PAIM, J. P.; DE BONI, L. A. B.; SILVA, I. N. L. **Lorscheiter Viewer**, 2011. Disponível em: <<http://www.lviewer.tk/>>. Acesso em: 02 agosto 2011.

LOZANO, P.; CHIRAT, N.; GRAILLE, J.; PIOCH, D. Measurement of free glycerol in biofuels. **Fresenius J Anal Chem**, v.354, p.19–22, 1996.

Ludovico, Fatima. **Relatório Final da INI-Biotecnologia**. Disponível em <<http://www.abdi.com.br/estudo/estudo%20prospectivo%20biotecnologia.pdf>>. Acesso em: 13 dezembro 2009.

Lui, KeShun. **Soybeans: Chemistry, Technology and Utilization**. 1999 New York. Aspen Publishers, Inc.

LURGI GmbH. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broshures_Flyer/englisch/0301e_Biodiesel.pdf>. Acesso em: 21 janeiro 2011.

MA, F.; CLEMENTS L.D.; HANNA M. A. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Trans Am Soc Agric Eng**, v. 41, p. 1–4, 1998.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. **Bioresource Technology**, v. 69, n. 3, p. 289-293, 1999.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, n.70, p. 1-15, 1999. Disponível em: <<http://www.pages.drexel.edu/~ajl23/Biodiesel01.pdf>>. Acesso em: 25 outubro 2006.

MANGOLINI, M., **Apport de la fusion d'images satellitaires multicateurs au niveau pixel en télédétection et photo-interprétation**. Tese de Doutorado, Universidade Nice - Sophia Antipolis, France, 174 p., 1994.

MANNING, Henry Parker. **Non-Euclidean Geometry**. Boston: Ginn & Company, Publishers, 1901. 116p.

MARCHETTI, J. M., V. U. Miguel, and A. F. Errazu. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300 – 1311, 2005. Disponível em: <<http://envsus610.110mb.com/biodiesel7.pdf>>. Acesso em: 3 março 2009.

MCNARY, C.; REISER, K.; DORIA, D. M.; WEBSTER, D. W.; CHEN, Y. **Hierarchical information fusion object recognition system and method**. US5963653, 19 jun. 1997, 5 out. 1999.

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. **Prioridade Estratégica III - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Áreas Estratégicas**. Disponível em:<http://www.mct.gov.br/upd_blob/0021/21593.pdf>. Acesso em: 20 agosto 2007.

MD - Ministério da Defesa. **Tecnologias de Interesse da Defesa Nacional**. Disponível em: <https://www.defesa.gov.br/ciencia_tecnologia/links_ass_acade_1.htm>. Acesso em: 15 agosto 2009.

MD - Ministério da Defesa – MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. Concepção estratégica: Ciência, Tecnologia e Inovação de Interesse da Defesa Nacional / Ministério da Defesa ; Ministério da Ciência e Tecnologia. Brasília: MD/MCT, 2003. 56p. Disponível em <https://www.defesa.gov.br/arquivos/pdf/ciencia_tecnologia/palestras/cti.pdf>. Acesso em: 16 agosto 2008.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 10, p. 248–268, 2006.

MENDONÇA, S. EMBRAPA Agroenergia - Produção de biodiesel. Disponível em: <<http://www.youtube.com/watch?v=62G6NXsBa-o>>. Acesso em: 23 agosto 2011.

MITTELBACH, M. Diesel fuel from vegetable oils, V: gas chromatographic determination of free glycerol in transesterified vegetable oils. **Chromatographia**, v. 37, p. 11–12, 1993.

MILCHAREK, Caroline Debastiani; TCHEQUIMICA, Consultoria Educacional LTDA. **Aperfeiçoamento da técnica de purificação do biodiesel visando a redução de volume de resíduos gerados e seu posterior aproveitamento na forma de produtos**. Porto Alegre: UFRGS - RS, 2006. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2006.

MILLER, Audrey; SOLOMON, Philippa. **Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry**. 2 Ed. San Diego: Academic Press. 1999. 471p.

Ministério do Meio Ambiente, **Resolução CONAMA, n. 357, 2005**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 14 março 2011.

Ministério do Meio Ambiente, **Resolução CONAMA, n. 436, 2011**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660>>. Acesso em: 10 novembro 2012.

MINKOWSKI, Hermann. **Die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern**. Ed. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. pp. 53–1. 1908. Disponível em <http://en.wikisource.org/wiki/The_Fundamental_Equations_for_Electromagnetic_Processes_in_Moving_Bodies>. Acesso em: 29 de maio de 2012.

MOCKEL, W. D.; THOMAS, M. P. Determination of transesterification reaction endpoint using NIR spectroscopy. **Proc. SPIE**, v. 1681, p. 220, 1992.

MONK, Paul. **Physical Chemistry Understanding our Chemical World**. 1 Ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 2004. 619p.

MOOKERJEE, P.; REIFLER, F. J. **Track fusion by optimal reduced state estimation in multi-sensor environment with limited-bandwidth communication path.** US7719461, 5 ago. 2008, 18 mai. 2010.

NÆS, Tormod; ISAKSSON, Tomas; FEARN, Tom; DAVIES, Tony. **A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification.** 1Ed. Chichester: NIR Publications, 2004. 344p.

NILSEN, P. J.; PIASECKI, W.. **Electrostatic separator.** US. Pat. 2005/0036924 A1, 17 Feb 2005. 10p.

NOHARA, T. J.; PREMJI, A.; UKRAINEC, A. M.; WEBER, P. T.; JONES, G. S.; KRASNOR, C. E. **Low-cost, high-performance radar networks.** US7940206, 20 abr. 2005, 10 mai. 2011.

NOUREDDINI, H.; ZHU D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **J Am Oil Chem Soc**, v. 74, n. 11, p. 1457–63, 1997.

NGUYEN, T. T.; EVERT, M. F.; BARRET, F. T. **Integrated security administrator.** US 2004/0064731 A1, 5 jun, 2003.

OFICINA DE TRABALHO, 2, 2008, Brasília. **Construção da Visão de Futuro e Agenda INI – Biotecnologia: 2008-2025.** Brasília: MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia; CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos; ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. 2008.

OLIVEIRA, E. J. Tecnologia de fusão de dados de múltiplos sensores. **Periódico Tchê Química**, v. 6, n. 12, p. 30-34, 2010. Disponível em <<http://www.deboni.he.com.br/ccount/click.php?id=61>>. Acesso em: novembro 2010.

O'SHEA, Donal. **A solução de Poincaré.** 1 Ed. São Paulo: Editora Record, 2009. 348p.

PAIM, João Paulo Silveira; Lorscheiter, Thiago Aguirre; DE BONI, Luis Alcides Brandini; SILVA, Isaac Newton Lima. Utilização do Ms-Visual Studio e do Arduino para Medições De Temperatura. **Periódico Tchê Química** v. 8, n.16, p 60-66, 2011.

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, v. 88, p. 1302–1306, 2009.

PINE, D. J.; WEITZ, D. A.; ZHU, J. X.; HERBOLZHEIMER, E. Diffusing-wave spectroscopy: dynamic light scattering in the multiple scattering. **J. Phys. France**, v. 51, pp 2101-2107, 1990.

PINZI, S.; ALONSO, F.; OLMO, J. G.; DORADO, M. P. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production. **Fuel** v. 92, p.354–359, 2012.

PEDROSO, L. M.; SIMÕES, P. N.; FERREIRA, J. L.; PORTUGAL, A. A.; FALCÃO, J. e SIMÃO, A.V. **Biodiesel – alternative fuel**. (2005) Disponível em: <http://www.eq.uc.pt/cem/glicerol/LMP_Chempor_05-1.pdf>. Acesso em: 18 outubro 2011.

PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol and mona-,di-, and triglycerides in vegetable oil metllyl esters by capillary gas chromatography. **J. Chromatogl: A**. v. 697 n. 1, p. 461-468, 1995.

POORE, A. B. Jr. **Method and system for tracking multiple regional objects by multi-dimensional relaxation**. US5537119, 14 mar. 1995, 16 jul. 1996.

PORTER, D. W.; VANDERGRAFT, J. S.; BECK, B. G.; GIBBS, B. P. **Data fusion workstation**. US5321613, 12 novembro 1992, 14 jun. 1994.

PRÉKOPA, Andras; MOLNÁR, Emil. **Non-Euclidean Geometries, Janos Bolyai Memorial**. Volume. 1^a ed. New York: Springer, 2006. 496p.

QUADRI, M. B., DIAS, R., ELIAS, D. T., BATTISTI, A. P. **Determinação da conversão do óleo em biodiesel por RMN ¹H e HPLC na reação de transesterificação.** Disponível em: <www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/91722801.pdf>. Acesso em: 15 setembro 2012.

QUERINI, C. A.; DALLA COSTA, B. O.; PISARELLO, M. L.. **Biodiesel production from high acidity raw materials.** Ago. 2005. Disponível em: <http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0238_238_enpromer_bio_05_corr.pdf>. Acesso em: 12 agosto 2010.

RAMOS, Theodoro A. **A Theoria da relatividade e as raias espectraes do hydrogenio.** Annaes da Academia Brasileira de Ciências. 1929.

RAMOS, L. P. **Seminário de Biodiesel do Estado do Paraná.** Ago 2003. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Palestras/07-C-Luiz%20P%20Ramos%20-%20Aspectos%20tecnicos...pdf>>. Acesso em: 15 dezembro 2006.

RASHID, U.; ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline catalyzed transesterification of rapeseed oil. **Fuel**, v. 87, p. 265–273, 2008.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. A.; MESQUITA, C. S.; DOMINGOS, A. K.; FURTADO, N. C. C.; ANTONIOSI F. N. R.; ARANDA, D. A. G. **Estudo empírico da hidrólise de óleos vegetais.** Disponível em <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/35.pdf>. Acessado em: 14 maio 2009.

RODEMBUSCH, Fabiano Severo. **Espalhamento de luz estático e dinâmico em polímeros do tipo polimetacrilato, fluorescentes por transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (TPIEE).** Porto Alegre. 2001. 91p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Curso de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

ROSE-PEHRSSON, S. L.; WILLIAMS, F.; OWRUTSKY, J. C.; GOTTUK, D. T.; STEINHURST, D. A.; MINOR, C. P.; WALES, S. C. Volume Sensor: **Data Fusion-Based, Multi-Sensor System For Advanced Damage Control**. US 2008/0036593 A1, 3 ago. 2007.

RS COMPONENTS. Light dependent resistors. Disponível em <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/gelisim/elektronik/dosyalar/40/LDR_NSL19_M51.pdf>. Acesso em: jun 2012.

RUSSELL, L. **Enhanced Tessellated Conflict Space Data Fusion Process**. US 2009/0043551 A1, 5 ago. 2008.

RUSCHEL, Marcírio. **Sistema Supervisório 2ki10**. Disponível em: <<http://blog.jumpear.com.br/2010/10/28/supervisorio/>>. Acesso em mar 2011.

SAHOO, P.K.; DAS, L. M. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. **Fuel** v. 88, n.15, p. 88–94, 2009.

SAMS, G. W.; SUMMERS, W. A.; RANDHAVA, S. S.; WALLACE, H. G. **Removal of Glycerin from Biodiesel Using an Electrostatic Process**. US. Pat. 2010/0108523 A1, 30 Oct 2008. 15p.

SANTOS, A. L. F. ; RIBEIRO, R. A. M. ; QUIRINO, R. L. ; RUBIM, J. C. ; LIMA, D . **Bio-óleo obtido pela pirólise de fontes animais e vegetais**. In: 29^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. 29^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química.

SARTOR, M. **Dynamic Light Scattering to determine the radius of small beads in brownian motion in a solution**. University of California San Diego. Disponível em: <http://www-physics.ucsd.edu/neurophysics/courses/physics_173_273/dynamic_light_scattering_03.pdf>. Acesso em: 15 outubro 2010.

SERGUEI, B.; SHIM, J.; ROH, K.; HAN, W.; KWON, W. **Method and apparatus for navigating unmanned vehicle using sensor fusion**. US 2007/0233336 A1, 29 setembro 2004.

Siemens AG. **Process Instrumentation for Biodiesel E20001-A729-P710-X-600.pdf**. Disponível em <<http://www.sea.siemens.com/us/internet-dms/Internet/Chemical/General/Docs/Process%20Instrumentation%20for%20Biodiesel%20E20001-A720-P710-X-7600.pdf>>. Acesso em: 15 agosto 2010.

SIOCHI, E. J.; SIOCHI, A. L. J.; YOST, W. T.; SIOCHI, A. C.; ABDEL-FATTAH, T. **Method for purifying biodiesel fuel**. US. Pat. 0212219 A1, 11 setembro 2009.

SILVA, Tatiana de Oliveira Magalhães da. **Síntese e caracterização de biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus derivados**. Porto Alegre: PUCRS, 2008. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, 2008.

SORIANO, N.U.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D.S. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, v. 88, pp. 560–565, 2009.

SOUZA, P. B.; NAKANISHI, T.; CUNHA, J. B. S. **Um Ambiente para o Desenvolvimento de Software Embarcado em Satélite**. Anais do I WORCAP, INPE, São José dos Campos, 25 de Outubro de 2001, p. 63 - 65. Disponível em <http://mtc-m18.sid.inpe.br/col/lac.inpe.br/worcap/2004/05.10.18.49/doc/artigo%2021%20pp%2063-65%20M%20Primavera_lworCAP.pdf>. Acesso em: 23 janeiro 2012.

STEINHAUS, H. **Mathematical Snapshots**. 3 Ed. New York: Dover, p. 251, 1999.

SVANBERG, Christer. **Introduction to Photon Correlation Spectroscopy**. Chalmers - Göteborg University. Disponível em

<http://fy.chalmers.se/~f1xjk/TIF060/home_files/PCS_exp_phys_A.ppt>. Acesso em: 25 outubro 2010.

SWOKOWSKI, Earl W. **Cálculo com Geometria Analítica**. V. 1. 2 Ed. São Paulo: Makron Books do Brasil LTDA. 1995. 744p.

SYKES, Peter. **A guidebook to mechanisms in organic chemistry**. 6 Ed. New York: Prentice Hall. 1996. 416p.

TARBET, B.; TARBET, K. **Biodiesel production unit and biodiesel compositions**. US. Pat. 0197943 A1, 3 fev. 2009.

The MERCK Index, an encyclopedia of chemicals and drugs: Glycerol. New Jersey: MERCK & CO., INC., 1976. v. 1, 581.

THORLABS. **Ø1/2" Pellicle Beamsplitter, Uncoated for 8:92 (R:T) Split Ratio for 400-2400nm**. Disponível em <http://www.thorlabs.com/_SD-Popup.cfm?partnumber=BP058>. Acesso em: 26 novembro 2011.

TOMASEVIC, A.V.; SILER-MARINKOVIC; S.S. Methanolysis of used frying oils. **Fuel Process Technol**, v. 81, p. 1–6, 2003.

TRAN, M. **Complementary threat sensor data fusion method and apparatus**. US5287110, 17 novembro 1992, 15 fev. 1994.

TRATHNIGG, B.; MITTELBAACH, M. Analysis of triglyceride methanolysis mixtures using isocratic HPLC with density detection. **J Liq Chromatogr**, v.13, n. 1, p. 95–105, 1990.

TREVISAN, M. G. **Monitoramento de Reações Químicas Empregando Espectroscopia no Infravermelho**. Campinas. 2009 147p. Tese (Química Analítica). Instituto de Química, UNICAMP, Brasil.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86 p. 1097 – 1107, 2005. Disponível em: <<http://users.rowan.edu/~marchese/froshclinic2-07/vangerpen.pdf>>. Acesso em: 18 janeiro 2009.

VAN GERPEN, J. **Biodiesel: Iowa's Energy Future**. 2002. Disponível em: <<http://www.uidaho.edu/bioenergy/bioenergy.ram>>. Acesso em: 22 agosto 2007.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, J. V.; PRUSZKO, R. **Biodiesel Production Technology**. U.S. Department of Energy. Ago. 2002. Disponível em: <www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf> Acesso em: 15 outubro 2006.

U.S. DEPARTMENT OF DEFENCE (DoD) - Joint Directors of Laboratories (JDL), **Data Fusion Subpanel of the Joint Directors of Laboratories, Technical Panel for C3**, "Data fusion lexicon," 1991.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 184–188, 2005.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S.. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, p. 107–112, 2006.

WAKAMATSU, M.; ISAYAMA, T.; HATTORI, M.; MURAKAMI, H.; HAMANISHI, N.; SAKAKIBARA, T. **Process for production of fatty acid alkyl ester, and production system for the process**. US. Pat. 0292133 A1. 26 novembro 2009.

WOLMAN, A. G.; GLICKMAN, J. B. **Energy minimization for data merging and fusion**. US6968342, 19 jun. 2001, 22 novembro 2005.

WOLMAN, A. **Geometrization for pattern recognition, data analysis, data merging, and multiple criteria decision making**. US7222126, 30 jul. 2003, 22 mai. 2007.

ZADRA, R. **Catalisadores de Alto Desempenho para a Produção de Biodiesel - Seminário da Delegação Empresarial Alemã do Setor de Biodiesel**. Disponível em: <http://www.ahkbrasil.com/upload_arq/RogérioZadraht-BASF.pdf>. Acesso em: 18 março 2007.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D. D.; KATES M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p.1–16, 2003.

ZHANG², Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D. D.; KATES M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresour Technol**, v. 90, p. 229–40, 2003.

ZHANG, Y.; STANCIULESCU, M.; IKURA, M. Rapid Transesterification of Soybean Oil With Phase Transfer Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, p. 176–183, 2009.

ZHOU W.; KONAR S. K.; BOOCOOCK D. G. V. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **J Am Oil Chem Soc**, v. 80, p. 367–71, 2003.

ZOHAR, R.; REINITZ, D. **Tracking And Imaging Data Fusion**. US 2010/0157056 A1, 20 mai. 2008.

ANEXOS

SOMMARIO

DE BONI, Luis Alcides Brandini. **Monitoraggio della reazione di transesterificazione attraverso l'integrazione di dati acquisiti tramite sensori multipli.** Porto Alegre. 2012. Tesi. Programma di post-graduazione in Ingegneria e Tecnologia dei Materiali, PONTIFICIA UNIVERSITA' CATTOLICA DEL RIO GRANDE DO SUL.

Il biodiesel è un combustibile sintetico, generalmente prodotto attraverso la reazione di transesterificazione. Il presente studio è stato condotto per monitorare la cinetica della reazione di transesterificazione tra l'olio di soia e il metanolo, catalizzata da metossido di potassio. Una serie di reazioni è stata monitorata con uno spettrometro laser, utilizzato per analizzare l'assorbimento e la diffusione della luce in tempo reale. Uno degli obiettivi del presente lavoro era determinare il momento in cui la reazione raggiungeva una condizione di equilibrio chimico. Questo obiettivo è stato raggiunto osservando il fenomeno durante un intervallo di tempo arbitrario, determinato sperimentalmente a partire dal grafico della resistenza elettrica espressa in funzione del tempo. Il tempo di reazione è stato ottimizzato attraverso un sistema di monitoraggio in grado di combinare le informazioni rilevate da sensori multipli. Un ulteriore obiettivo consisteva nel determinare se il fenomeno ottico osservato durante la reazione potesse essere descritto dalla geometria euclidea e se questo presentasse una relazione con la diffrazione conica interna. È stato osservato che il fenomeno non risulta correlato con la diffrazione conica interna ma, a seconda della scala impiegata per osservare il fenomeno ottico, è possibile descriverlo con la geometria euclidea. L'obiettivo consistente nello sviluppo di strumentazione analitica è stato raggiunto attraverso la realizzazione di uno spettrometro laser non invasivo.

Keywords: Attività ottica delle reazioni chimiche, cinetica chimica, laser spettrometria, biodiesel, transesterificazione.

RESUMEN

DE BONI, Luis Alcides Brandini. **Seguimiento de la reacción de transesterificación mediante la integración de datos de múltiples sensores.** Porto Alegre. 2012. Tesis. Programa de Posgrado en Ingeniería y Tecnología de Materiales, PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE RIO GRANDE DO SUL.

El biodiesel es un combustible sintético producido usualmente por una reacción de transesterificación. Este estudio fue realizado para monitorear la cinética de la reacción de transesterificación del aceite de soya y metanol catalizada por metóxido de sodio. Una serie de reacciones fueron monitoreadas con un espectrómetro de laser mediante una luz de absorción de tiempo real y análisis de dispersión. El presente estudio tiene como objetivo determinar el momento en el cual la reacción alcanza el equilibrio químico. Esto se logró observando la reacción en un intervalo arbitrario de tiempo, estimado experimentalmente de la gráfica de resistencia eléctrica en función del tiempo; la reacción se optimizó empleando un sistema de monitoreo que permite combinar la información recibida en múltiples sensores. Otro objetivo consistió en determinar si el fenómeno óptico observado durante la reacción puede ser descrito por medio de la geometría Euclidiana y si está relacionado con la difracción cónica. Se encontró que el fenómeno sí puede ser descrito por geometría Euclidiana. El objetivo de desarrollar instrumentación analítica fue logrado con la construcción de un espectrómetro láser no invasivo.

Palabras clave: Actividad óptica de reacciones químicas, cinética química, láser espectrometría, biodiesel, transesterificación.

LABURPENA

DE BONI, Luis Alcides Brandini. **Integrazio datuen hainbat sentsore erabiliz erreakzio transesterikoaren jarraipena**. Porto Alegre. 2012. Lizentziatuen programan Materialen Ingeniaritza eta Teknologian Doktore tesia, RIO GRANDE DO SUL-EKO UNIBERTSITATE KATOLIKO PONTIFIKALA.

Biodisela, normalean erreakzio transesterifikazio baten bidez ekoizten den erregai sintetiko bat da. Azterketa hau soja olioaren eta potasio metoxidoaren bidez katalizatutako metanolaren arteko erreakzio transesterikoren zinetika aztertzeko egin da. Espektrometro laser bat erabiliz erreakzio serie batzuk kontrolatu dira, denbora errealean argiaren xurgapena eta dispersioa aztertzeko. Ikerketa honen helburuetako bat erreakzioa oreka egoera kimikora noiz heltzen den zehaztea da. Jomuga hau, erresistentzia elektrikoa denboraren menpe dagoen esperimentalki balioztatuko grafika batetatik denboraldi arbitrario bat ikusiz lortu da; sentsore anizetik batutako informazioa konbinatzeko gai den sistema bat erabiliz optimizatu da erreakzio denbora. Beste xedeetako bat erreakzioan ikusitako fenomeno optikoa ea geometria Euklidentarraren bitartez deskribatzea posible den eta barrualdeko difrakzio konikoarekin erlazionatuta dagoen zehaztea da. Fenomenoak barrualdeko difrakzio konikoarekin ez daukala erlaziorik aurkitu da; hala ere, fenomeno optikoa ikusteko erabiltzen den eskalaren arabera geometria Euklidentarraren bitartez deskriba daiteke. Instrumentazio analitikoaren garapenaren helburua laser espektrometro ez inbaditzaile bat eraikiz lortu da.

Hitz gakoak: Erreakzio kimikoen jarduera optikoa, Zinetika kimikoa, laser espektrometria. biodiesel, transesterifikazio.

RÉSUMÉ

DE BONI, Luis Alcides Brandini. **Suivi de la réaction de transestérification à l'aide de plusieurs détecteurs de traitement de données.** Porto Alegre. 2012. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Le biodiesel est un carburant synthétique habituellement produit par une réaction de transestérification. La présente étude a été menée dans le but de suivre la cinétique de la réaction de transestérification entre l'huile de soja et le méthanol catalysée par le méthoxyde de potassium. Une série de réactions a été suivie par un spectrophotomètre laser utilisé pour l'analyse de la lumière en temps réel ainsi que de sa dispersion. Cette étude vise à déterminer le moment à partir duquel la réaction atteint un stade d'équilibre chimique. Cet objectif a été atteint en se basant sur un intervalle de temps arbitraire, estimé expérimentalement à partir du graphique représentant la résistance électrique en fonction du temps. La durée de la réaction a été optimisée grâce à l'utilisation d'un système de contrôle capable de rassembler les informations provenant de plusieurs détecteurs. Un second objectif consistait à déterminer si le phénomène optique observé au cours de la réaction pouvait être décrit par la géométrie Euclidienne et également si il était étroitement lié avec la diffraction interne conique. Il a été démontré qu'il n'y avait pas de relation entre le phénomène et (la diffraction interne conique); cependant, en se basant sur l'échelle utilisée pour observer le phénomène optique, il peut être décrit par la géométrie euclidienne. Le but du développement d'instruments analytiques a été atteint suite à la construction d'un spectrophotomètre laser non-invasif.

Mots-clés: activité optique de réactions chimique, cinétique chimique, spectrométrie laser, biodiesel, transestérification.

Автореферат.

Луис Алкид Брандини де Бони. **Мониторинг реакции переэтерификации путем интегрирования данных с множественных датчиков.** Порту-Алегри. 2012 год. Диссертация на соискание степени Доктора Философии. Аспирантура по программе материаловедения и технологий Папского Католического университета Рио-Гранде-ду-Сул.

Биодизель представляет собой синтетическое топливо, обычно получаемое реакцией переэтерификации. Данное исследование было выполнено для мониторинга кинетики реакции переэтерификации между соевым маслом и метанолом, катализируемой метоксидом калия. Серия реакций подвергалась мониторингу с помощью лазерного спектрометра, используемого для анализа поглощения и рассеяния света в режиме реального времени. Целью настоящего исследования было определение момента времени, когда реакция достигла состояния химического равновесия. Эта цель была достигнута путем наблюдения за произвольным промежутком времени, определенным экспериментально из графика зависимости электрического сопротивления от времени, что позволяет оптимизировать время реакции с помощью системы мониторинга, которая объединяет информацию, полученную с нескольких датчиков. Другая цель состояла в определении возможности описания евклидовой геометрией оптического явления, наблюдаемого в ходе реакции, а также в определении того, имеет ли оно отношение ко внутренней конической дифракции. Было обнаружено, что данное явление не связано с внутренней конической дифракцией. Однако, в зависимости от масштабов применяемых при наблюдении за оптическим явлением, оно может быть описано евклидовой геометрией. Цель разработки аналитических приборов была достигнута путем построения неинвазивного лазерного спектрометра.

Ключевые слова: оптическая активность химических реакций, химическая кинетика, лазерная спектрометрия, биодизеля, переэтерификации.

ملخص

دي بوني, لويس السيدس برانديني. مراقبة تفاعلات الجزيئات التبادلي باستعمال تكامل البيانات لأجهزة استشعار متعددة. بورتو الجر. 2012 رسالة الدكتوراه في هندسة و تكنولوجيا المواد, الجامعة البابوية الكاثوليكية في ريو غراندي دو سول.

وقود الديزل الحيوي هو وقود يتم الحصول عليه نتيجة تفاعلات جزيئية تبادليه. الهدف من هذه الدراسة هو مراقبة التفاعلات الجزيئية التبادليه بين زيت الصويا و الميثانول المحفز بواسطة ميثوكسيد البوتاسيوم. لقد تمت مراقبة عدد من التفاعلات بواسطة مقياس طيف ليزري من اجل توفير قياسات للإمتصاص و التشتت الضوئي في الوقت الحقيقي. الهدف من هذه الدراسة هو معرفة متى يصل التفاعل إلى مرحلة التوازن الكيميائي. تم تحقيق هذا الهدف بواسطة مراقبة التفاعل واخذ قراءات خلال مدد زمنية عشوائيه, قدرت تجريبيا من الرسم البياني للمقاومة الكهربائية مقابل الزمن; لقد تم تحسين النتائج من خلال نظام مراقبه قادر على تجميع و تحليل المعلومات المستفاه من عدة أجهزة استشعار في نفس الوقت. هدف آخر للدراسة هو تحديد اذا ما كانت الظاهرة البصريه الملاحظه خلال التجربة من الممكن وصفها من خلال الهندسة الإقليديه و اذا كانت مرتبطة بمخروط الحيود الداخليه. لقد اثبتت التجربة عدم وجود علاقة للظاهرة البصريه مع مخروط الحيود الداخليه ; ولكن حسب المقياس المستعمل في مراقبة الظاهرة الضوئية فإنه من الممكن وصفها باستعمال الهندسة الإقليديه. لقد تم تحقيق الهدف المتعلق ببناء اداة تحليل ببناء مطياف ضوئي غير غازي.

كلمات دلالية: النشاطات الضوئية للتفاعلات الكيميائية, التفاعلات الكيميائية, الليزر الطيف, وقود الديزل

.الحيوي، الأسترة

Anexo 2

O EXPERIMENTO DA CAIXA

O presente experimento objetivava tornar visível o comportamento de um feixe de luz laser ($\lambda = 650\text{nm}$) durante o monitoramento de uma reação de transesterificação, em particular, o comportamento do um feixe de laser após atravessar o reator de vidro.

Para observar este acontecimento a reação foi disposta no interior de uma caixa, cuja qual teve um de seus lados cortados e substituídos por uma parede de vidro. A atmosfera interior da caixa foi preenchida com fumaça, o que possibilitaria observar a trajetória da luz.

Não foi possível observar com clareza suficiente a trajetória da luz, porém a luz que atingiu a parede da caixa formou um círculo, uma imagem sólida. Tal evidência foi suficiente para tornar o evento distinto da difração cônica interna, descrita por Hamilton (1837), que previu em seu experimento o surgimento de uma imagem oca.



1- Montagem do experimento. Da esquerda para a direita tem-se, cigarros (para gerar fumaça), reator, fonte do laser.



2- Adição da mistura catalítica (KOH em metanol) ao vaso de reação.



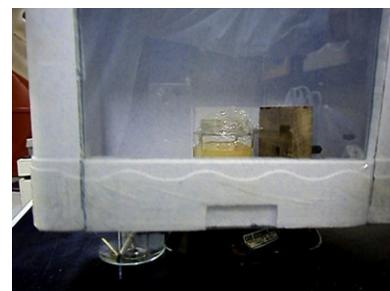
3- A mistura óleo + álcool torna a reação bastante pouco translúcida.



4- O reator é fechado com filme plástico.



5- Reator fechado com filme plástico



6- Isolando o experimento com a caixa de isopor para saturar o ambiente com fumaça.



7- Experimento em ambiente restrito.



8- Experimento com a luz externa desligada.



9- Reação em desenvolvimento



10- O feixe de laser é visível antes de passar pelo reator.



11- Reação em andamento. O lado esquerdo da reação não tem intensidade luminosa adequada.



12- Reação em andamento



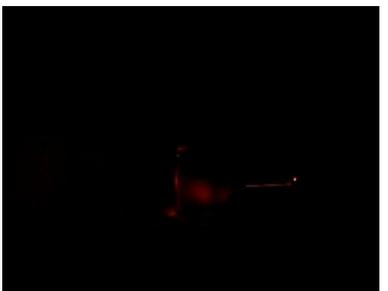
13- Reação em andamento



14- Reação em andamento, a caixa foi aberta e ocorreu um pouco de perda de fumaça, por isto o feixe está com pouca visibilidade nesta imagem



15- Reação em andamento.



16- Reação entrando em equilíbrio químico.



17- A figura formada na parede a esquerda não é oca.



18- Pela forma da imagem não ser oca, o fenômeno observado não é similar ao descrito por Hamilton (1837).



19- Início da separação da glicerina



20- Glicerina separada

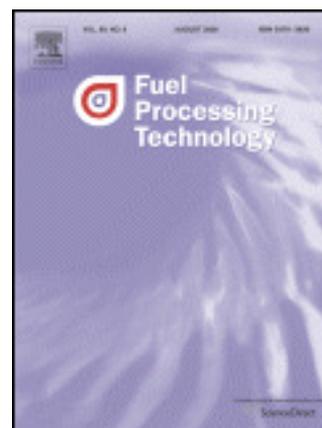


21- Como a imagem formada é sólida ao invés de oca, o fenômeno não é parecido com o descrito por Hamilton (1837).

Anexo 3

Materiais relacionados selecionados

Revistas selecionadas:



Processos selecionados:

1. "DITS09-2012-061 (*Técnica instrumental para o monitoramento da reação de transesterificação*)". UC – Portugal, em andamento (2012).
2. BONI, Luis Alcides Brandini de ; SILVA, I. N. Lima ; Krug, Rodrigo ; ASSIS, G. A. ; OLIVEIRA, M. R. ; Zanon, Fabiano ; Broilo, Tiago Leonardo. **Sensor óptico para monitoramento e método para monitoramento**. 2010, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1004415-9, data de depósito: 24/08/2010, título: "Sensor óptico para monitoramento e método para monitoramento" . Instituição(ões) financiadora(s): PETROBRAS / CNPq / PUCRS.
3. BONI, Luis Alcides Brandini de ; Zanon, Fabiano ; OLIVEIRA, M. R. ; Lima da Silva, Isaac Newton ; ASSIS, G. A. . **Compósito metálico, processo para sua produção e equipamentos compreendendo tais compósitos**. 2010, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1005075-2, data de depósito: 14/12/2010, título: "**Compósito metálico, processo para sua produção e**

equipamentos compreendendo tais compósitos". Instituição(ões) financiadora(s): PUCRS.

4. BONI, Luis Alcides Brandini de ; Zanon, Fabiano ; OLIVEIRA, M. R. ; ASSIS, G. A. ; SILVA, I. N. Lima. **Reator Para Várias Operações Unitárias e Processo Reacional.** 2010, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1005559-2, data de depósito: 14/12/2010, título: "Reator Para Várias Operações Unitárias e Processo Reacional." . Instituição(ões) financiadora(s): Convênio CNPq/PETROBAS.

Distinção selecionada:

Menção Honrosa, IBP2145_10. *Monitoring the production of biodiesel with real time laser spectroscopy.* Luis Alcides Brandini de Boni, Isaac Newton Lima da Silva - PUCRS.