



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA  
AGRÍCOLA**



**TESE**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROCESSAMENTO E ARMAZENAMENTO  
DE PRODUTOS AGRÍCOLAS**

**OBTENÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE BIODIESEL PROVENIENTE DE  
ÓLEOS VEGETAIS EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA NIR ASSOCIADA À  
ANÁLISE MULTIVARIADA**

**CLEBIA PEREIRA DE FRANÇA**

**CAMPINA GRANDE - PB  
AGOSTO – 2014**

**OBTENÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE BIODIESEL PROVENIENTE DE  
ÓLEOS VEGETAIS EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA NIR ASSOCIADA À  
ANÁLISE MULTIVARIADA**

**CLEBIA PEREIRA DE FRANÇA**

**Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola.**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas

**ORIENTADORES:** Dr. Everaldo Paulo de Medeiros (Embrapa Algodão)  
Dr. Juarez Paz Pedroza (UAEA/CTRN/UFCG)

**CAMPINA GRANDE, PB**

**AGOSTO – 2014**

## **DEDICÁTORIA**

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, esposo e irmãos pelo amor, carinho, compreensão e apoio. E especialmente a Deus, por iluminar meus caminhos e minha mente para continuar a concluir esta etapa tão importante em

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes”.

(Cora Coralina)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar todos meus passos nesse caminho, e por ter colocado em minha vida grandes oportunidades e pessoas maravilhosas que sempre me ajudaram.

Aos meus pais, Maria Vilani e Francisco José, por serem tudo em minha vida e aos meus irmãos, Claudete e Cláudio, por me apoiarem quando necessário. A meu esposo, Mackson, por sua dedicação, amor e incentivo.

Aos Meus orientadores, Dr. Juarez Paz Pedroza e Dr. Everaldo Paulo de Medeiros, por dividirem comigo os seus conhecimentos com paciência e destreza me conduzirem até o final desta etapa.

À Dra. Josivanda Palmeira Gomes, Dra. Maria Betânia Hermenegildo Santos e Dra. Riselane de Lucena Alcântara Bruno por aceitarem o convite de fazer parte da Banca Examinadora.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pela possibilidade de cursar o doutorado em uma instituição bem conceituada. À Coordenação do Curso de Pós – Graduação em Engenharia Agrícola, em especial ao professor Dr. Dermeval Araújo Furtado, e funcionários, Aparecida e Gilson, os quais, sempre me ajudaram nos momentos mais difíceis.

À Embrapa Algodão, por disponibilizar suas dependências e equipamentos para execução do trabalho, e a todos os amigos: professoras (Riselane e Betânia), pesquisadores (Everaldo Paulo, Fátima Sanches, João Paulo), funcionários (Daíse, Edijane, Joabson, Meneses) e estagiários (Ademir, Adenilton, Demetrius, Emanice, Élide, Germana, Gustavo, Iranilma, Josiane, Lidiane, Ligia, Márcia, Nathália, Priscila, Polyne, Thércio e Welma).

À CAPES, pelo apoio financeiro por meio de bolsa de pesquisa concedida para realização deste trabalho.

Ao Professores, Líbia de Sousa Conrado Oliveira e Eudésio Oliveira Vilar, por disponibilizarem o LEEq (Laboratório de Engenharia Eletroquímica) e a Danielle Freire de Araújo por me auxiliar realização das análises.

As professoras Ionara, Paulina e Paula os meus sinceros agradecimentos.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para execução deste trabalho, o meu MUITO OBRIGADA.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>3</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Matriz energética brasileira.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Matéria-prima para produção de biodiesel.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1 Algodão.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2 Canola.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.3 Girassol.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.4 Soja.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Prazo de validade dos óleos vegetais.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 O biodiesel.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4.1 Reação de transesterificação.....</b>	<b>14</b>
<b>2.5 Controle de qualidade do biodiesel.....</b>	<b>17</b>
<b>2.6 Classificação do biodiesel.....</b>	<b>19</b>
<b>2.7 Espectroscopia.....</b>	<b>21</b>
<b>2.7.1 Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-VIS).....</b>	<b>23</b>
<b>2.7.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).....</b>	<b>24</b>
<b>2.8 Quimiometria.....</b>	<b>26</b>
<b>2.8.1 Pré-processamento dos dados.....</b>	<b>26</b>
<b>2.8.1.1 A derivação.....</b>	<b>26</b>
<b>2.8.1.2 Correção multiplicativa de sinal (MSC).....</b>	<b>27</b>
<b>2.8.1.3 A correção de linha de base Linear (Baseline).....</b>	<b>28</b>
<b>2.8.2 Análise multivariada dos dados.....</b>	<b>28</b>
<b>2.8.2.1 Análise de reconhecimento de padrão.....</b>	<b>29</b>
<b>2.8.2.2 Análise de componentes principais (PCA).....</b>	<b>29</b>

2.8.2.3 Modelagem Independente por Analogia de Classes (SIMCA).....	31
2.8.2.4 Seleção de variáveis (APS) e de amostras (SPXY).....	32
2.8.3 Calibração multivariada.....	33
2.8.3.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	33
2.8.3.2 Regressão Linear Múltipla (MLR).....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Localização do experimento.....	35
3.2 Obtenção das amostras de óleos vegetais.....	35
3.3 Síntese do biodiesel (rota metílica).....	35
3.4 Caracterização físico-química do biodiesel.....	37
3.4.1. Índice de acidez.....	37
3.4.2. Viscosidade cinemática.....	37
3.5 Ensaio de pré-leituras no espectrofotômetro para a escolha do caminho óptico.....	38
3.5.1 Medidas de transfectância do biodiesel.....	39
3.6 Tratamento dos dados experimentais.....	40
3.6.1 Tratamentos quimiométricos dos dados experimentais.....	40
3.6.1.1 Pré-processamento.....	41
3.6.1.2 Reconhecimento de padrões.....	41
3.6.1.3 Calibração.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 Caracterização físico-química.....	42
4.2 Perfil dos espectros das amostras do biodiesel na região de 400 a 2500 nm.....	43
4.3 Métodos de Reconhecimento de Padrões.....	45
4.3.1 Análise de Componentes Principais (PCA) na faixa espectral do visível.....	45
4.3.1.1 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de algodão na faixa espectral do visível .....	46
4.3.1.2 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de canola na faixa espectral do visível.....	47
4.3.1.3 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de girassol na faixa espectral do visível.....	48
4.3.1.4 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de	

<b>biodiesel de óleo de soja na faixa espectral do visível.....</b>	<b>49</b>
<b>4.3.2 Construção do Modelo SIMCA para amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.....</b>	<b>50</b>
<b>4.4 Calibração multivariada dos dados.....</b>	<b>52</b>
<b>4.4.1 Gráficos associados à seleção de variáveis algoritmo de projeções sucessivas (APS) para a acidez na faixa espectral do visível.....</b>	<b>52</b>
<b>4.4.2 Gráficos associado à seleção de variáveis (APS) para a viscosidade cinemática na faixa espectral do visível.....</b>	<b>53</b>
<b>4.4.3 Construção do Modelo de calibração multivariada para predição da acidez e viscosidade nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4.3.1 Construção do Modelo de calibração PLS para predição da acidez nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4.3.2 Construção do Modelo de calibração PLS para predição da viscosidade cinemática nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.....</b>	<b>56</b>
<b>4.4.3.3 Gráfico dos valores preditos de acidez em função dos valores determinados utilizando o modelo MLR nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.....</b>	<b>57</b>
<b>4.4.3.4 Construção do Modelo MLR de calibração multivariada para viscosidade cinemática nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.....</b>	<b>58</b>
<b>4.5 Análise exploratória dos dados (faixa do Infravermelho próximo).....</b>	<b>59</b>
<b>4.5.1 Análise de Componentes Principais (PCA) na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>59</b>
<b>4.5.2 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de algodão na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>60</b>
<b>4.5.3 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de canola na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>61</b>
<b>4.5.4 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de girassol na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>62</b>
<b>4.5.5 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de soja na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>63</b>

<b>4.6 Construção do Modelo SIMCA para amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>64</b>
<b>4.7 Calibração multivariada dos dados na Faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>65</b>
<b>4.7.1 Gráficos associado à seleção de variáveis (APS) para a acidez na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>65</b>
<b>4.7.2 Gráficos associado à seleção de variáveis Algoritmo de Projeções Sucessivas (APS) para a viscosidade cinemática na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>66</b>
<b>4.7.3 Construção do Modelo de calibração multivariada para predição da acidez e viscosidade nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>67</b>
<b>4.7.4 Construção do Modelo de calibração PLS para predição da acidez nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm....</b>	<b>68</b>
<b>4.7.5 Construção do Modelo de calibração PLS para predição da viscosidade cinemática nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>69</b>
<b>4.7.6 Gráfico dos valores preditos de acidez em função dos valores determinados utilizando o modelo MLR nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>70</b>
<b>4.7.7 Construção do Modelo de calibração MLR para predição da viscosidade cinemática nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....</b>	<b>71</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>72</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>73</b>
<b>7. ANEXOS.....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Produção brasileira de biodiesel (m <sup>3</sup> ).....	14
<b>Figura 2 -</b>	Transesterificação global para obtenção do biodiesel.....	16
<b>Figura 3 -</b>	Representação esquemática do espectrofotômetro.....	25
<b>Figura 4 -</b>	Mistura reacional em funil de decantação.....	36
<b>Figura 5 -</b>	Processo de neutralização do catalisador durante a obtenção do biodiesel.....	36
<b>Figura 6 -</b>	Viscosímetro Cannon-Fenske, utilizado na determinação da viscosidade do biodiesel.....	38
<b>Figura 7 -</b>	Medidas realizadas no espectrofotômetro NIR. Espectrofotômetro XDS near-infrared Rapid Content™ Analyser da FOSS Analytical (A), Caminho Óptico de 0,50 mm (B), cubeta de quartzo (C), Amostra de biodiesel (D).....	39
<b>Figura 8 -</b>	Espectros originais das amostras de biodiesel das diferentes classes de óleos vegetais e prazos de validade.....	43
<b>Figura 9 -</b>	Espectros derivativos das 261 amostras registradas na faixa de 400 a 2500 nm. E a definição das regiões espectrais evidenciadas: Visível (A) e Infravermelho próximo NIR(B).....	44
<b>Figura 10 -</b>	Gráfico dos escores da PC1 × PC2 do conjunto de dados do biodiesel oriundo das classes diferentes de óleos vegetais (algodão, canola, girassol e soja) válidos e não válidos, na região espectral VIS, referentes à 400 a 800 nm. Biodiesel proveniente de óleo de algodão(A), biodiesel proveniente de óleo de canola (B), biodiesel proveniente de óleo de girassol (C), e biodiesel proveniente de óleo de soja(D).....	45
<b>Figura 11 -</b>	Escore de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de algodão: matéria prima válida 2013, e não válidas 2008, 2010 e 2012 com matéria prima não válida.....	46
<b>Figura 12 -</b>	Escore de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de canola, sendo (A) matéria prima válida 2013 e não válidas 2011 e 2009 com matéria prima com prazo de validade vencido.....	47
<b>Figura 13 -</b>	Escore de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de girassol,	

	sendo matéria prima válida, 2013 e as não válidas 2011 e 2009 com matéria prima não válida.....	
<b>Figura 14 -</b>	Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de soja, sendo amostras válida 2013, amostras não válidas 2011 e 2009.....	49
<b>Figura 15 -</b>	Escolha das variáveis espectrais selecionadas pela estratégia APS para a construção do modelo de Regressão Linear Múltipla(MLR) na determinação da acidez do biodiesel de óleos vegetais.....	52
<b>Figura 16 -</b>	Escolha de variáveis latentes e gráfico pelo modelo APS(A),distribuição das variáveis do modelo de calibração para a viscosidade cinemática (B).....	53
<b>Figura 17 -</b>	Valores previstos em função dos valores de referência para acidez de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade. 2013(A), 2012 e 2011(B), 2010 e 2009(C) e 2008 (D).....	55
<b>Figura 18 -</b>	Curva de valores previstos em função dos valores de referência para viscosidade cinemática de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade biodiesel de soja(A), biodiesel de algodão(B), biodiesel girassol (C) biodiesel de canola (D) e biodiesel de algodão (E).....	56
<b>Figura 19 -</b>	Valores previstos em função dos valores de referência para acidez de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade. 2013(A), 2012e 2011 (B), 2010 e 2009(C) e 2008 (D).....	57
<b>Figura 20 -</b>	Curva de valores previstos em função dos valores de referência para viscosidade cinemática de biodiesel de diferentes classes de óleos vegetais com diferentes prazos de validade biodiesel de soja(A), biodiesel de algodão(B), biodiesel girassol (C), biodiesel de canola (D) e biodiesel de algodão (E).....	58
<b>Figura 21 -</b>	Escores da PC1 x PC2 do conjunto de dados do biodiesel oriundo das classes diferentes de óleos vegetais (algodão, canola, girassol e soja) válidos e não válidos, na região espectral no infravermelho próximo (NIR) referentes à 1100 a 2500 nm. Biodiesel de algodão(A), biodiesel	

	de canola(B), biodiesel de girassol(C, D e E), e biodiesel de soja(F).....	59
	.....	
<b>Figura 22 -</b>	Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de algodão, com matéria prima válida 2013 e não válidas 2012, 2010 e 2008.....	60
<b>Figura 23 -</b>	Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de canola, com prazo de validade de 2013 e não válidas 2009, e 2011.....	61
<b>Figura 24 -</b>	Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de girassol, sendo matéria prima válida, 2013 e não válidas 2011, 2009.....	62
<b>Figura 25 -</b>	Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de soja, (A) com matéria prima válida, 2013 e (B) não válida, 2011 e 2009.....	63
<b>Figura 26 -</b>	Escolha das variáveis espectrais selecionadas pela estratégia APS para a construção do modelo MLR na determinação da acidez do biodiesel de óleos vegetais.....	65
<b>Figura 27 -</b>	Escolha de variáveis latentes (A) e Variáveis espectrais selecionadas pelo APS (B) na construção dos modelos de calibração para a viscosidade cinemática.....	66
<b>Figura 28 -</b>	Valores previstos em função dos valores de referência para acidez de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade. 2013(A), 2012 e 2011(B), 2010 e 2009 (C) e 2008 (D).....	68
<b>Figura 29 -</b>	Valores previstos em função dos valores de referência para viscosidade cinemática de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade biodiesel de algodão e soja(A), biodiesel de algodão e girassol(B), biodiesel de canola (C).....	69
<b>Figura 30 -</b>	Valores previstos em função dos valores de referência para acidez de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade. 2013(A), 2012 e 2011(B), 2010 e 2009 (C) e 2008 (D).....	70
<b>Figura 31 -</b>	Valores previstos em função dos valores de referência para viscosidade cinemática de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade biodiesel de algodão e soja(A), biodiesel de algodão e	

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Composição dos ácidos graxos em óleos vegetais.....	<b>7</b>
<b>Tabela 2 -</b>	Características de alguns dos principais parâmetros de qualidade do biodiesel.....	<b>18</b>
<b>Tabela 3 -</b>	Frequência de absorção de alguns grupos funcionais.....	<b>21</b>
<b>Tabela 4 -</b>	Divisão do espectro eletromagnético na região do infravermelho em três partes próximo, médio e distante.....	<b>22</b>
<b>Tabela 5 -</b>	Amostras de óleos vegetais empregados na obtenção do biodiesel com diferentes prazos de validade.....	<b>40</b>
<b>Tabela 6 -</b>	Variáveis físico-químicas do biodiesel provenientes de diferentes óleos vegetais usado no experimento.....	<b>42</b>
<b>Tabela 7 -</b>	Classificação dos modelos SIMCA (0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 25% de nível de significância) para biodiesel de óleos vegetais válidos e não válidos.....	<b>50</b>
<b>Tabela 8 -</b>	Resumo da classificação dos modelos SIMCA (10% de nível de significância) para biodiesel de óleos vegetais válidos e não válidos na faixa espectral do visível.....	<b>51</b>
<b>Tabela 9 -</b>	- Modelos de regressão multivariada para predição de acidez e viscosidade cinemática de biodiesel proveniente de óleos vegetais.....	<b>54</b>
<b>Tabela 10 -</b>	Resultados da classificação dos modelos SIMCA (0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 25% de nível de significância) para biodiesel de óleos vegetais válidos e não válidos na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.....	<b>64</b>
<b>Tabela 11 -</b>	Modelos de regressão multivariada para predição de acidez e viscosidade cinemática de biodiesel de óleos vegetais.....	<b>67</b>

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AGQM	Arbeitsgemeinschaft Qualitaetmanagement Biodiesel e.V. (Grupo de Funcionamento em Biodiesel de Administração de Qualidade)
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APS	Algoritmo das Projeções Sucessivas
CNPA	Centro Nacional de Pesquisa de Algodão
CP	Componente Principal
CTRN	Centro de Tecnologia e Recursos Naturais
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FT	<i>Fourier Transform</i> (Transformada de Fourier)
HCA	<i>Hierarchical Cluster Analysis</i> (Análise Hierárquica de Agrupamentos)
KOH	Hidróxido de Potássio
LATECQ	Laboratórios de Tecnologia Química
LDL	<i>Low Density Lipoproteins</i> (proteínas de baixa densidade)
LEEq	Laboratório de Engenharia Eletroquímica
MLR	<i>Multiple linear regression</i> (Regressão linear múltipla)
MSC	<i>Multiplicative Scatter Correction</i> (correção multiplicativa de sinal)
NaOH	Hidróxido de sódio
NIR	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho Próximo)
OVV	Óleos Vegetais Válidos
PCA	<i>Principal Components of Analysis</i> (Análise de Componente Principal)
PC <sub>s</sub>	<i>Principal Components</i> (Componentes Principais)

PET	Politereftalato de etileno
PLS	<i>Partial Least Squares</i> (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)
PR	<i>Pattern Recognition</i> (Reconhecimento de Padrões)
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> (Raiz Quadrada dos erros médios de predição)
SIMCA	<i>Soft Independent Modelling of Class Analogy</i> (Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe)
SPXY	<i>Sample set Partitioning Based on joint X –Y Distances</i> (Particiamento das amostras com base no conjunto X e nas distancias Y)
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UV-VIS	Ultravioleta Visível
VIS	Visível

## RESUMO

Atualmente a humanidade vive na dependência quase exclusiva do petróleo, uma fonte energética não renovável, evidenciando a necessidade do aumento exponencial no mundo da oferta de fontes renováveis de energia para suprir a escassez dos combustíveis de origem fóssil. Nessa conjuntura é cada vez mais crescente o interesse na produção de biocombustíveis, várias rotas tecnológicas de obtenção e uma vasta gama de matérias primas aptas a serem aproveitadas, dentre elas o biocombustível, o que torna imprescindível identificar parâmetro de qualidade para um maior desempenho desse combustível. Nesse contexto, este trabalho propôs avaliar variáveis determinantes para classificação de parâmetros de qualidade do biodiesel metílico de óleos vegetais, originado de diferentes oleaginosas (algodão, canola, girassol e soja) e prazo de validade (2008, 2009, 2010, 2011, 2012 e 2013) auxiliada pela espectroscopia NIR e quimiometria. Para construção dos modelos de classificação foram utilizadas 42 amostras de óleo de algodão, sendo 28 com prazo de validade vencido e 14 válidas. As classes de óleos vegetais (canola, girassol e soja) foram constituídas de 30 amostras com prazo de validade vencido e 15 válidas, respectivamente. O biodiesel foi obtido a partir da síntese dos óleos de algodão, canola, girassol e soja utilizando solução metílica de NaOH a 16,7% (m/v) com temperatura de 50°C simultaneamente com os óleos vegetais. Cada amostra de biodiesel sintetizado fora formado por 3 repetições. Os parâmetros de qualidade do biodiesel utilizados na especificação do biodiesel foram compostos pelo índice de acidez e viscosidade. As medidas de transmittância foram realizadas na região do infravermelho visível (VIS) de 400 a 800 nm e na região do infravermelho próximo (NIR) de 1100 a 2500 nm com 0,5 nm de resolução. Os dados obtidos foram submetidos à análise de reconhecimento de padrão utilizando PCA (Análise de Componentes Principais), SIMCA (Análise Independente por Analogia de Classes) e método de calibração multivariada PLS (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais) e MLR (Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe). O modelo (PCA) aplicado aos espectros VIS do biodiesel de diferentes classes de óleos vegetais foi eficiente para observar a tendência de formação de classes entre essas amostras, tanto em relação à origem do óleo vegetal como ao prazo de validade da matéria prima utilizada. O modelo SIMCA foi capaz de classificar com maior exatidão as amostras na região do VIS no nível de significância de 10% possibilitando ser empregada para identificação de amostras de biodiesel. As ferramentas de classificação multivariada utilizadas aos dados da região VIS de 400 a 800 nm no controle de qualidade do biodiesel oriundos de óleos vegetais são apropriadas para observar a tendência promissora de classificação das amostras referente ao parâmetro de acidez, ocorrendo na região do NIR de 1100 a 2500 nm o desempenho eficiente para o parâmetro de viscosidade. A espectroscopia na região do visível e do infravermelho

próximo associada aos métodos de calibração multivariada PLS e MLR que preenche os requisitos necessários para a determinação da qualidade do biodiesel com relação à classe de óleo vegetal e ao prazo de validade de forma não destrutiva.

**Palavras-chave:** quimiometria, biocombustível, prazo de validade

## ABSTRACT

Currently mankind lives in almost exclusive dependence on petroleum, a non renewable energy source, highlighting the need for an exponential increase in the world supply of renewable energy sources to meet the shortage of fossil fuels. At this juncture it is increasingly growing interest in biofuel production, various technological routes and obtaining a wide range of raw materials able to be harnessed, among them the biofuel, which makes it imperative to identify quality parameter for performance of this fuel. In this context, this paper proposed to evaluate predictive variables for classifying quality parameters of methyl biodiesel from vegetable oils, originated from different oilseeds (cotton, canola, sunflower and soy) and expiration date (2008, 2009, 2010, 2011, 2012 and 2013) aided by NIR spectroscopy and chemometrics. Construction of classification models 42 samples of cottonseed oil, 28 with expiry date and valid 14 were used. Classes of vegetable oils (canola, sunflower and soy) consisted of 30 samples with expiry date and valid 15 respectively. The biodiesel was obtained from synthetic oils, cotton, canola, sunflower and soybeans using methyl NaOH solution 16.7% (w / v) at a temperature of 50 ° C simultaneously with vegetable oils. Each sample of biodiesel synthesized was formed by three repetitions. The quality parameters of biodiesel used in the specification of biodiesel were composed by the acid number and viscosity. Transflectance measurements were performed in the visible infrared (VIS) 400 to 800 nm region and in the near infrared (NIR) from 1100 to 2500 nm with 0.5 nm resolution region. Data were subjected to analysis of pattern recognition using PCA (Principal Component Analysis), SIMCA (Independent Analysis by Class Analogy) and multivariate calibration method PLS (Partial Least Squares Regression) and MLR (Independent Flexible Modeling by Analogy Class). The model (PCA) applied to VIS spectra of different classes of biodiesel from vegetable oils was effective to observe the trend of class formation among these samples, both in relation to the origin of vegetable oil as the expiration date of the raw material used. The SIMCA model was able to classify more accurately the samples in the visible significance of allowing 10% to be used for identification of samples of biodiesel region. The tools used for classification of multivariate data VIS region 400-800 nm in quality control of biodiesel derived from vegetable oils are suitable to observe the promising trend of classification of samples related to acidity parameter, occurring in the NIR region 1100 2500 nm for the efficient performance of the viscosity parameter. Spectroscopy in the visible and near infrared region associated with multivariate calibration PLS and MLR that meets the requirements for determining the quality of biodiesel with respect to the class of vegetable oil and the duration of non-destructively.

Keywords: chemometrics, biofuel, expiration date

## 1.INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no Brasil e no mundo é derivada do petróleo, e cada vez mais surge a necessidade da diversificação da matriz energética por haver, em um futuro próximo, uma menor demanda do combustível diesel. Esse fato vem estimulando o uso de novas tecnologias e fontes alternativas de energia devido à possibilidade de suprir o consumo futuro de combustível diesel e à redução da poluição causada pela emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, contribuindo para mudanças climáticas globais.

A preocupação com o emprego de novas fontes renováveis de energia despertou em um primeiro momento a aspiração ao uso de óleos vegetais para substituir o diesel. Neste contexto, o programa de óleos vegetais (OVEG) na década de 80 foi o passo pioneiro para o programa do biodiesel (PROBIODIESEL), que resultou na inclusão do biodiesel na matriz energética brasileira substituindo, em parte, o combustível diesel.

O biodiesel foi adicionado à matriz energética em 2005 (Lei nº 11.097/2005) de acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) do Governo Federal. O programa foi apoiado na crescente demanda por combustíveis de fontes renováveis e no potencial brasileiro para atender parte expressiva dessas necessidades (BRASIL, 2005).

Os óleos vegetais são produzidos em larga escala no Brasil, não só pela diversidade de espécies oleaginosas existentes, mas também pela elevada oferta de matéria-prima, já que existe abundância de solo agricultável. A maior parte dos óleos vegetais processados no país é para o consumo humano, tornando importante um controle rigoroso de qualidade não só em sua produção, mas no período propício de consumo, em que as propriedades nutricionais estão ativas.

A validade dos óleos vegetais é estruturada com base nas normas técnicas vigentes utilizadas nas indústrias alimentícias, inutilizando-os para consumo humano os

que estão fora dos limites previamente estipulados para produtos válidos. No entanto, a inutilização desse produto para o consumo humano incentiva o mesmo a ser integrado no programa de produção do biodiesel.

Com a adição de uma gama de matéria-prima, técnicas de obtenção e conservação, torna-se necessário o controle de qualidade do biodiesel. Por esse motivo, vários métodos são utilizados para atestar essa qualidade e dentre eles, os métodos analíticos são os que têm sido propostos para determinar parâmetros de qualidade dos biocombustíveis.

Assim, a espectroscopia NIR surge como uma alternativa para análise dos parâmetros de qualidade dos biocombustíveis utilizando métodos exploratórios e de calibração multivariada. Tornando-se uma importante ferramenta na identificação dos constituintes com relação as oleaginosas de síntese em amostras de biocombustíveis (LÔBO et al., 2009; SANTOS et al., 2012; SOUZA e POPPI, 2012).

Para a análise dos dados de origem espectroscópicas faz-se necessário a aplicação de ferramentas quimiométricas por essa técnica gerar uma gama de dados. Esse tratamento permite um estudo com várias espécies de fenômenos presentes ao mesmo tempo, não importando a existência ou ausência de diferenças espectrais marcantes entre elas, nem a existência de alta correlação nos dados (FERREIRA et al., 1999; GUAREIRO et al., 2008).

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Desenvolver um modelo analítico fundamentado na espectroscopia (NIR) em conjunto com a quimiometria para classificação e predição do biodiesel provenientes de diferentes óleos vegetais com prazo de validade válido e não válido.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Produzir e caracterizar as amostras de biodiesel metílico obtidas através da reação de transesterificação, via catálise homogênea alcalina;
- Avaliar o perfil das amostras de biodiesel na região do visível de 400 a 800 nm e no infravermelho próximo de 1100 a 2500 nm, aplicando técnicas exploratórias não supervisionadas, Análise de Componentes Principais (PCA) e supervisionada, Modelagem independente e flexível por analogia de classe (SIMCA);
- Construir e validar modelos de calibração através de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Modelagem independente por analogia de classe (MLR) para predição não destrutiva do biodiesel em relação à matéria-prima e ao período de validade determinado pelo fabricante.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Matriz energética brasileira**

No cenário mundial em desenvolvimento, o Brasil é um país que possui larga vantagem em relação aos outros por sua matriz energética estar baseada em fontes renováveis de energia. No entanto, com o crescimento econômico atual e a descoberta de grandes reservas de petróleo e gás natural têm levado a um aumento da participação das fontes não renováveis na matriz energética do Brasil (VICHI e MANSOR, 2009).

Atualmente, o Brasil possui a matriz energética mais renovável do mundo industrializado, com 45,3% de sua produção proveniente de fontes como recursos hídricos, biomassa e etanol, além das energias eólica e solar, e 18% dos combustíveis consumidos são renováveis. As usinas hidrelétricas são responsáveis pela geração de mais de 75% da eletricidade do país. Vale lembrar que a matriz energética mundial é composta por 13% de fontes renováveis no caso de países industrializados, caindo para 6% nas nações em desenvolvimento (PORTAL BRASIL, 2010).

No panorama mundial, a produção de biodiesel é dominada pela União Europeia, estando em contínuo crescimento o qual é atribuído ao número de estados e membros da produção de biodiesel, sendo eles: Alemanha e França, seguida da Espanha, Itália e Polônia que aprimoram a produção nacional de biodiesel e as negociações de consumo (LAMMERS, 2011).

No Brasil, foi produzido até maio de 2013 mais de 1,15 bilhão de litros de biodiesel. Trata-se do maior patamar para os cinco primeiros meses do ano. No mês abril, a produção das usinas de biodiesel constituiu um novo recorde mensal: cerca de 257 milhões de litros (ANP, 2013).

Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel no país figuram os óleos de soja e de girassol, e alguns tipos de óleos de frituras, como aqueles derivados do processamento industrial de alimentos para refeições. Outros tipos de

óleos vegetais também representam alternativas importantes, como os óleos de babaçu, dendê, mamona, coco, oliva, algodão, soja e canola (FERRARI et al., 2005; JANAUN e ELLIS, 2010).

## **2.2 Matéria-prima utilizada na produção do biodiesel**

A cadeia produtiva do biodiesel no Brasil possui várias etapas de produção e obtenção da matéria-prima básica como os óleos vegetais, gorduras animais, óleos residuais e outros insumos para o processo de transesterificação, dando continuidade com a distribuição do biodiesel através de distribuidoras atacadistas e varejistas para os consumidores finais no mercado interno, onde é vendido misturado ao diesel (RAMOS et al., 2003; CÉSAR e BATALHA, 2011).

O estímulo nacional para produção e uso do biodiesel depende das regiões em que estão localizadas: no norte, com aproveitamento de espécies locais como a palma e o babaçu, para geração de energia em áreas remotas e de difícil acesso e para o abastecimento de embarcações. No centro-oeste, com a utilização da soja para redução dos custos de transportes de gás combustível para as regiões litorâneas. E no Nordeste, na produção de mamona por meio da agricultura familiar e promoção de políticas públicas de inclusão social. Sul/Sudeste, para a melhoria das condições do ar atmosférico em grandes cidades, devido à possibilidade de redução dos gases poluentes gerados pela queima dos combustíveis de origem fóssil (gasolina, diesel e gás combustível) (COUTO et al., 2007).

Como uma importante fonte de matéria-prima, os óleos vegetais constituem fontes renováveis mais propícias para obtenção de combustíveis líquidos e lubrificantes. Além do alto poder calorífico e da elevada viscosidade, os mesmos detêm qualidades que frequentemente não são encontradas em outras formas alternativas de combustíveis e lubrificantes, e não possuem enxofre na mistura de glicerídeos, diminuindo a geração de substâncias danosas ao meio ambiente (SARTORI et al., 2009).

O Brasil contém fontes de óleos e gorduras com potencialidade para produzir um combustível que venha a substituir parcial ou totalmente o diesel fóssil, existindo aspectos de suma importância que possam ser atendidos para a viabilidade das matérias-primas: a viabilidade técnica econômica para transformá-la em biocombustível e

garantias de que a qualidade do biocombustível produzido será compatível com o seu uso em motores veiculares ou estacionários (PARENTE et al., 2003).

Segundo(MOURAD,2006) o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNUB) pode se desdobrar nas diferentes regiões geográficas a partir das características específicas de cada cultivo e do panorama atual de produção dos mesmos. Combinando-se as produções de dendê, amendoim, milho, soja, côco-da-baía, algodão, mamona, girassol e canola de cada região geográfica com os rendimentos médios em óleo para o ano de referência de 2004, calculou-se que o potencial de geração de óleo para as regiões Sul (32,9%) e Centro-Oeste (40,8%), regiões de alta renda per capita, são bem maiores que as regiões Norte (3,4%) e Nordeste (10,1%), em função, principalmente, das elevadas produções de soja e milho. Considerando a participação de todas estas oleaginosas, estimou-se que seria necessário aumentar cerca de 5% da produção das mesmas para posterior transformação em combustível vegetal para suprir a demanda.

Conforme os aspectos dos constituintes favoráveis para produção do biodiesel, os óleos vegetais são quimicamente constituídos de substâncias conhecidas como triglicerídeos (também chamadas de triacilgliceróis ou triacilglicerídeos de ácidos graxos livres (originados dos processos de extração dos óleos vegetais), fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis. Os triglicerídeos são ésteres formados por um tri-álcool (o glicerol) e 3 moléculas de ácidos graxos, comumente têm origem nos grupos das alquilas de cadeia longa (CHIU et al., 2008).

Portanto, segundo Castro Neto(2007), tanto os ésteres originários de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico) como os poliinsaturados (linolênico, linoléico) oferecem atributos indesejáveis aos combustíveis. Antes o exposto, os óleos que possuem maiores quantidades e ácidos graxos monoinsaturados são os dispensáveis aos combustíveis. Na Tabela 1, pode-se observar.

**Tabela 1** - Composição dos ácidos graxos em óleos vegetais.

<b>Produtos</b>	<b>Monoinsaturado</b>	<b>Poliinsaturado</b>	<b>Saturado</b>
Óleo Algodão	17,9%	56,8%	25,7%
Óleo de Canola	64,4%	28,6%	7,0%
Óleo de Girassol	15,9%	71,7%	12,4%
Óleo de Soja	21,7%	63,2%	15,1%

Fonte: Helfer et al. (2013).

### 2.2.1 Algodão

A produção do algodoeiro tem como prioridade o fruto e sua massa que é composta pelas sementes (52%), fibras (40%) e demais estruturas botânicas (8%). Atualmente, dados revelam que, no mundo, os 35 milhões de hectares de algodão em média produzidos são cultivados por ano, a um crescimento anual médio de 2% e um aumento gradativo desde a década de 1950 (DONKE et al., 2013; ABRAPA, 2013).

A semente de algodão contém, em média, cerca de 14 a 25% de óleo, 1-2% de ácido graxo mirístico; 18-25%, de palmítico; 1-25%, de esteárico; 1-2 %, de palmitoleico; 17-38%, de oléico e 45-55%, de linoléico (BELTRÃO, 1999; SOLOMONS, 2002).

O óleo de algodão é o óleo comestível mais antigo produzido industrialmente no Brasil, extraído das sementes da variedade *Gossypium herbaceum*, tendo como o seu principal produto de comercialização a pluma (BAILEY et al., 1966).

O óleo extraído das sementes é utilizado na alimentação humana após a retirada do gossypol, um alcaloide. Aproveita-se também a torta, subproduto da extração do óleo que é utilizada na alimentação animal por possuir alto valor protéico, com cerca de 40 a 45% de proteínas. E, por último, aproveita-se ainda o tegumento, o qual é empregado para fabricar certos tipos de plásticos e de borracha sintética (MELO FILHO e RICHETTI, 2001; SANTOS et al., 2007).

No ano de 2013 o Brasil produziu 2% dos dois bilhões de litros de óleo de algodão que se emprega hoje para a produção de biodiesel. A quantidade de óleo presente na semente do algodão é baixa em relação a outras culturas, com uma média de 14%. Para cada litro de óleo são necessários 12 quilos de algodão. O custo de produção para conversão em biodiesel é um dos mais baratos que existem no mundo, além de existirem pesquisas para se desenvolver mais variedades com alto teor oléico (ROYO, 2011; ABIOVE, 2013).

Diversos pesquisadores vêm realizando estudos para melhor emprego do biodiesel de algodão. Tendo como exemplo SOUZA et al. (2007), que obtiveram biodiesel de algodão por transesterificação (rota metílica e etílica) e confirmaram sua obtenção através da cromatografia gasosa, infravermelho e ressonância magnética nuclear de prótons. Os mesmos autores ainda realizaram o estudo cinético através estabilidade térmica e comportamento reológico.

E estudos realizados por Proença et al. (2011) comprovam que o algodão tem dado resultados otimistas em relação ao fato de ser utilizado como biocombustível devido à quantidade de óleo presente na amêndoa que pode chegar a 40%, e pelo seu processo extrativo ser por prensagem hidráulica, processo simples, que é o mesmo utilizado para maioria dos óleos vegetais.

### 2.2.2 Canola

O nome canola é derivado da sigla *Canadian Oil Low Acid*, registrado pela *Western Canadian Oilseed Crushers Association* e vem da expressão *canadian oil low acid*, que significa “óleo canadense com baixo teor de ácido erúico”. As sementes foram obtidas por modificação genética das espécies *Brassica napus* e *Brassica rapa (campestris)* (PERUZZO e CANTO, 2003).

Atualmente a canola é a terceira oleaginosa mais plantada em todo o mundo. Pode ser utilizada na produção de biodiesel. A variedade produzida no Brasil é constituída por aproximadamente 24 a 27% de proteína, e de 34 a 40% de óleo, valor que supera em mais do que o dobro o índice médio atingido pela soja, que é da ordem de 18% (EMBRAPA, 2010).

O óleo de canola é um dos mais saudáveis, por possuir elevada quantidade de ômega-3 (o qual reduz triglicerídeos e controla arteriosclerose), vitamina E (antioxidante que reduz radicais livres), gorduras mono-insaturadas (reduzem LDL) e o menor teor de gordura saturada (controle do colesterol) de todos os óleos vegetais (SANTOS et al., 2009).

As cultivares de canola se caracterizam por conter baixo teor de ácido erúico ( $C_{21}H_{41}COOH$ ), cerca de menos de 2%, o ácido erúico é altamente prejudicial à saúde cardíaca. Na colza comum, o teor desse ácido graxo pode chegar a 50% (ALADEDUNYE e PRZYBYLSKI, 2009).

O biocombustível de óleo de canola vem sendo utilizado em diversos trabalhos como, por exemplo, na etapa da obtenção por transesterificação. (ANWAR e RASHID, 2008) estudaram a transesterificação do óleo de canola com catalisadores homogêneos básicos, NaOH, KOH e metóxido e o comportamento das variáveis do sistema, quantidade de catalisador, óleo, temperatura, tempo de reação e velocidade de agitação foram observados. A conversão de 96% foi obtida utilizando 1% de KOH como

catalisador, temperatura a 65°C, metanol: óleo de 6:1, agitação de 600 rpm, em 2 horas de reação. Neste trabalho observou-se que a conversão não é diretamente proporcional a algumas variáveis do sistema, como a quantidade de catalisador e a razão álcool/óleo, onde existe um ponto ótimo de uso para estes parâmetros.

### 2.2.3 Girassol

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é uma dicotiledônea da família *Compositae*, originária do continente Norte-Americano e atualmente é cultivado em todo o mundo. A grande importância da cultura do girassol deve-se à excelente qualidade do óleo comestível que se extrai de suas sementes. Destaca-se como a quarta oleaginosa em produção de grãos e a quinta em área cultivada no mundo (FAGUNDES, 2012).

O girassol no Brasil possui alta probabilidade de crescimento na área cultivada pelo fato de esta espécie ser bastante favorável a se adaptar ao clima do Brasil e vem crescendo em diferentes regiões. Ele desponta como uma nova opção para a produção de biocombustível a partir do seu óleo devido ao alto teor deste no grão. O girassol está entre as três culturas anuais mais produtoras de óleo do mundo, tendo grande importância na economia mundial (BALBINOT et al., 2009; BARROS e ROSSETTO, 2009).

No processamento industrial de extração de óleo, os grãos de girassol fornecem um teor de óleo bruto, de 36 a 42% do peso do grão, e 10% de teor de umidade a torta desengordurada (com no máximo de 2% de óleo) rica em proteína. Da torta é possível a obtenção de três derivados destinados a alimentação humana: farinha desengordurada, concentrado proteico e isolado proteico, com 40, 70 e 90% de proteína, respectivamente (LAZZAROTTO et al., 2005).

O óleo de girassol é caracterizado pela presença das unidades provenientes dos ácidos: mirístico (0,1%), palmítico (5,8 – 6,6%), palmitoleico (0,1%), esteárico (3,8 – 5,2%), oleico (16 – 23,8%), linoleico (64,6 – 71,5%), linolênico (0,1 – 0,4%), arquídico (0,2 – 0,4%), gadoleico (0,1 – 0,3%), behênico (0,6 – 0,8%) e lignocérico (0,1%) (JORGE et al., 2005; MANDARINO, 2005).

Gama et al.(2010) estudaram as reações de transesterificação in situ homogêneas de sementes de girassol com 5% p/p dos catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KOH, e apresentaram

conversão total de triacilgliceróis em ésteres metílicos (biodiesel). Foi possível desenvolver um novo processo para a obtenção de biodiesel via catálise heterogênea com o emprego direto de sementes de girassol. Dentre as condições estudadas, a reação com emprego da relação molar óleo/metanol, de 1:120, e 5% de catalisador apresentou conversão total de triacilgliceróis em ésteres metílicos. Todas as amostras de biodiesel produzidas pelo método *in situ* com conversão total de triacilglicerídeos em ésteres metílicos apresentaram alta qualidade, enquadrando-se dentro dos limites de álcool e glicerol determinados pela ANP, além de apresentar baixa porcentagem de glicerídeos presentes.

#### **2.2.4 Soja**

A soja (*Glycine max* L.Merr.) é uma leguminosa pertencente a família Fabaceae, à sub-família Papilionoidea, do grupo das Faseoleas. Originária do atual território do Vietnã, no leste da Ásia, seu cultivo é conhecido na China há cerca de 5.000 anos (GUNSTONE, 2005).

No contexto mundial, Brasil possui expressiva participação na oferta e na demanda de produtos do complexo agroindustrial da soja, o qual vem realizando papel fundamental para o desenvolvimento de várias regiões do país (LAZZAROTTO et al., 2005; GUILHOTO et al., 2006).

Além disso, é a cultura com maior produção e área plantada do Brasil, sendo o país o segundo maior produtor dessa commodity, atrás apenas dos EUA. Na safra 2009/2010, a cultura ocupou uma área de 23,5 milhões de hectares no país, o que totalizou uma produção de 68,7 milhões de toneladas. A produtividade média da soja brasileira nessa safra foi de 2.927 kg/ha (CONAB, 2012).

O óleo de soja é produzido em maior quantidade do que qualquer outro óleo vegetal. É cultivada principalmente nos Estados Unidos, Brasil, Argentina e China. Representa uma parte muito significativa da dieta nos três primeiros países (talvez mais de 80% da ingestão de gorduras nos Estados Unidos). O Brasil é responsável por cerca de 28% da produção mundial de soja, com a safra de 2010/13 estimada ao redor de 75 milhões de toneladas. O país é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja em grão, farelo e óleo de soja (ABIOVE, 2013).

Os grãos de soja são constituídos por cerca de 40% de proteínas e 20% de óleo em base seca. É fonte de vitaminas do complexo B e de minerais. Contém ainda

componentes conhecidos como fatores antinutricionais, ou seja, fatores que possuem efeitos negativos em relação ao crescimento e saúde de animais e homens, que incluem inibidores de proteases, lectinas, oligossacarídeos, fitatos e saponinas, os compostos fenólicos (taninos) que afetam a digestão e fisiologia dos animais (SANTANA, 2004).

A soja apresenta-se como uma cultura de extrema importância para a conjuntura energética atual. Boa parte do biodiesel produzido atualmente no mundo deriva-se do seu óleo. Apesar de possuir teor relativamente baixo de óleo nos grãos de 18 a 20% quando comparada a outras culturas, entre 18% a 20%, o domínio tecnológico do seu sistema de cultivo possibilita grandes produtividades (KOHLHEPP, 2010).

Ferrari et al. (2005) obtiveram o biodiesel a partir do óleo de soja neutro, encontrando uma conversão de 97,5% do óleo em ésteres etílicos pela catálise básica. Quanto aos parâmetros químico e físico, o biodiesel apresentou-se com qualidade dentro dos limites especificados pela ANP, possuindo predominância de ácidos graxos insaturados (oléico C18:1 com 24% e linoléico C18:2 com 55%) na sua composição.

### **2.3 Prazo de validade dos óleos vegetais**

O óleo vegetal está sujeito à ação de agentes externos como luz, calor e umidade, e quando se trata de um composto que contém dois ou mais componentes, somam-se a agentes externos as interações químicas entre os próprios componentes, o que possibilita transformações químicas que vão desde aquelas nitidamente visíveis até aquelas que, mesmo sem percepção visual, acarretam no comprometimento de algumas de suas características originais. E como consequência, por critério de segurança, todo material deve ser avaliado e a ele atribuído o período de tempo em que poderá ser utilizado para o fim a que se propõe, sem qualquer modificação que comprometa a sua função. Esse período de tempo é definido como prazo de validade e sendo citado no código de defesa do consumidor, onde se afirma que os produtos cujo prazo de validade esteja vencido são impróprios para o uso e consumo (BRASIL, 1993).

Os novos hábitos sociais de consumo alimentar vêm evoluindo ao longo do tempo acarretando transformação no comportamento do consumidor contribuiu para a evolução do comércio de refeições e alimentos, trazendo mais uma preocupação para os profissionais responsáveis pelos estabelecimentos: garantir a qualidade dos produtos e serviços fornecidos aos clientes (AKUTSU et al., 2005; BELLIZZI, et al., 2005).

Nestes casos, as alterações dos óleos vegetais têm origem nas transformações ocorridas em sua composição, acompanhadas do crescimento de microrganismos nocivos ao organismo, tornando-os impróprios para o consumo humano. A principal causa da degradação de óleos e gorduras é conhecida como rancidez, a qual está associada à formação de produtos inaceitáveis organolepticamente devido à ocorrência de odores e sabores estranhos, além da perda de cor do produto, inativação de vitaminas e polimerização (SILVA et al., 1999).

A oxidação dos alimentos é responsável pela diminuição da vida de prateleira das matérias-primas e dos produtos industrializados, levando a uma significativa perda econômica. A rancidez resulta em alterações dos principais parâmetros de qualidade como a cor e produção de compostos voláteis responsáveis pela formação de sabores e odores estranhos (*off flavors e off odors*) (DEGÁSPARI e WASZCZYNSKYJ, 2004).

O valor nutritivo é alterado pela inativação de 14 vitaminas (A, D, E, K e C), além da alteração na estrutura de ácidos graxos essenciais, clorofila, carotenos, aminoácidos, proteínas e enzimas, tornando importante o conhecimento dos mecanismos das reações e formas de controle para a indústria de alimentos. Entre as principais reações de oxidação em alimentos se destacam o escurecimento enzimático e a oxidação de lipídios (NOGALA et al., 2005; O'BRIEN et al., 2000).

A produção mundial de biodiesel, estando em pleno desenvolvimento, expõe uma discussão importante no que se refere à disponibilidade de óleos vegetais para essa finalidade, já que essa nova aplicação influencia o mercado nacional e internacional de oleaginosas do setor de alimentos. Isso poderá causar um desvio das matérias-primas agrícolas de sua finalidade principal, que é para o consumo humano, e influenciar a alta nos preços com a escassez do produto, o que deverá exigir atenção maior em relação à segurança alimentar em países importadores de alimentos, em especial os mais pobres, tornando assim uma alternativa de suma importância o uso dos óleos vegetais impróprios para o consumo humano na produção do biodiesel.

## **2.4 O biodiesel**

O uso do óleo vegetal como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel foi proposto no começo de 1980. O estudo mais avançado na época com o óleo de girassol aconteceu na África do Sul por causa do embargo do

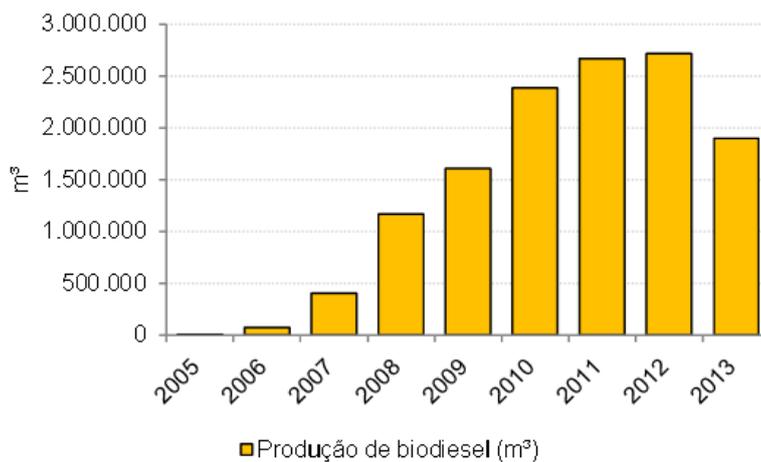
óleo diesel. A primeira Conferência Internacional de Plantas e Óleos Vegetais foi organizada em Fargo, Dakota do Norte em agosto de 1982 (FANGRUI et al., 1999).

No final do século XIX o biodiesel foi originado, quando o engenheiro mecânico Rudolf Christian Karl Diesel apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris, uma das primeiras experiências com motores de combustão por compressão que foram conduzidas com óleo de amendoim que explorava de forma controlada os efeitos de uma reação química que acontece quando o oxigênio puro e óleo misturam-se causando uma explosão. Vale ressaltar que, em 1911, o mesmo afirmara que “o motor a óleo diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e ajudar, consideravelmente, o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar”(SUAREZ et al., 2009).

O biocombustível derivado de biomassa renovável pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel derivado de petróleo. Ele pode ser usado puro ou misturado ao óleo diesel em diversas proporções (BRASIL, 2005). Tanto em motores automotivos de ciclo diesel (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, entre outros) como em motores estacionários (geradores de eletricidade ou calor).

O Brasil é um grande consumidor de óleo diesel, uma vez que seu modelo de transportes é baseado, na maior parte, no transporte rodoviário. Devido à grande demanda diesel, nos últimos anos, tem-se impulsionado a procura viável de um combustível alternativo para ser utilizado em motores de ciclo diesel. No país passou-se a introduzir o uso do biodiesel misturado ao óleo diesel, pois o mesmo possui propriedades comparáveis às do óleo diesel convencional (TEIXEIRA e TAOUIL, 2010).

De janeiro a agosto de 2013, foram produzidos 1.902.009 m<sup>3</sup> de biodiesel no Brasil, representando um aumento de 10,4% em relação ao mesmo período de 2012. Em agosto de 2012, foram fabricados 245.831m<sup>3</sup> de biodiesel, queda de 4,4% em relação a julho. Já na comparação do volume produzido em agosto de 2013, nota-se um decréscimo de 3,4% no volume produzido. Na Figura 1 nota-se a produção de biodiesel de 2005 a 2013 (ABIOVE, 2013).



**Figura 1** - Produção brasileira de biodiesel (m<sup>3</sup>) (ABIOVE, 2013).

#### 2.4.1 Reação de transesterificação

Os óleos vegetais apresentavam dificuldades para obter uma boa combustão, atribuídas a sua elevada viscosidade, o que impedia uma adequada injeção nos motores. Esse problema incentivou a descoberta da transesterificação, que é a quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool. Em 1937 um cientista belga, denominado de G. Chavanne, patenteou o processo de produção do biodiesel pelo processo de transesterificação. Porém, os primeiros a utilizar a feliz denominação de biodiesel para esses combustíveis em 1988 foram pesquisadores chineses (KNOTHE, 2001).

Desde então, há a disposição um grande número de estudos sobre reações de transesterificação, empregando diferentes matérias-primas. De fato, o processo de obtenção de biodiesel, por transesterificação, envolve a reação de triacilglicerídeos com alcoóis de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a ésteres de ácidos graxos (SUAREZ et al., 2007; CHAVANNE e BELGIAN, 2013).

Normalmente, a transesterificação dos triacilglicerídeos é realizada em presença de metanol como agente de alcoólise, pois a reação ocorre com maior eficácia na presença desse álcool. Por outro lado, o uso do etanol, apesar das taxas de reação mais lentas (quando comparado ao metanol), torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O etanol possui características singulares que são vantajosas para sua utilização na produção de biodiesel no Brasil, pois além da reconhecida capacidade de

produção desse insumo no país, o etanol possui baixa toxicidade e é produzido a partir de fontes renováveis, como cana de açúcar (MENEGETTI et al., 2007).

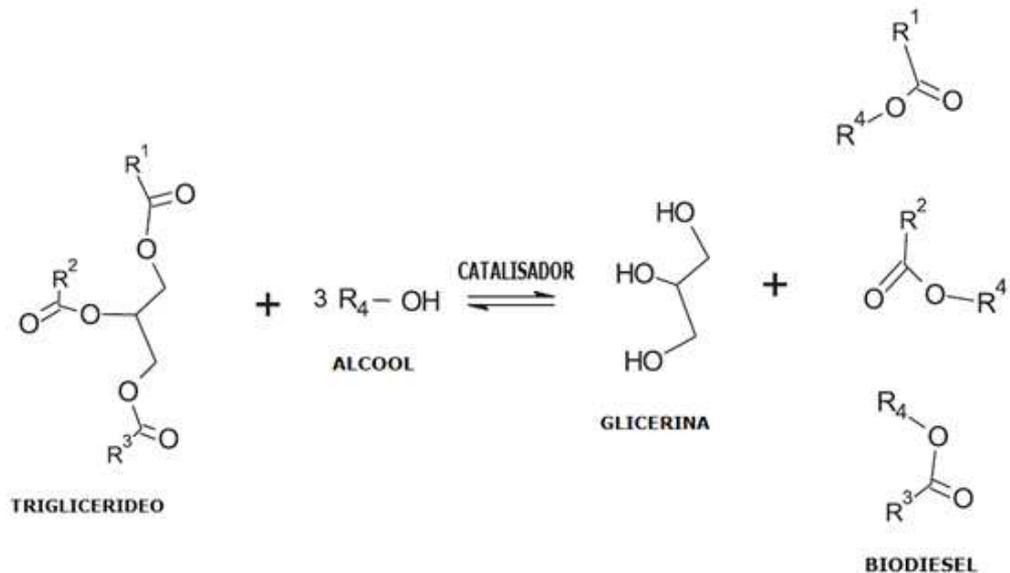
A reação de transesterificação é o processo químico considerado com maior viabilidade para a obtenção do biodiesel. Nessa reação os triacilglicerídeos provenientes de óleos vegetais reagem com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo o biodiesel e o glicerol. O processo global é composto por três etapas reversíveis e consecutivas, nas quais diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são formados como intermediários (GERIS et al., 2007; RABELO et al., 2011).

Porém, distintos fatores podem afetar a reação de transesterificação, tais como: o tipo de catalisador (básico, ácido, enzimático ou heterogêneo ou heterogêneo), a razão molar álcool/óleo, o tipo de álcool (metanol ou etanol), a temperatura da reação e a velocidade de agitação (MEHER et al., 2006).

A reação de transesterificação ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (FANGRUI et al., 1999; FERRARI et al., 2005).

O etanol, porém, é consideravelmente menos tóxico e pode ser obtido a partir de fontes renováveis. Além disso, produz um biodiesel com maior índice de cetano. Uma desvantagem do etanol é que promove uma maior dispersão da glicerina no biodiesel dificultando a separação das fases, o que, conseqüentemente, requer uma maior razão molar álcool/óleo para aumentar o rendimento da reação (ENCINAR et al., 2007; BOUAID et al., 2009).

Nessa reação, inicialmente a molécula do triacilglicerídeo é convertida em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo e, finalmente, em glicerol; produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como coproduto. Este subproduto possui um alto valor agregado devido às suas aplicações comerciais (indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos). (ZHANG et al., 2003; SUAREZ et al., 2007). Na Figura 2 está representada a reação de transesterificação para obtenção do biodiesel.



**Figura 2** - Transesterificação global para obtenção do biodiesel.

A reação de transesterificação dos óleos vegetais ocorre em etapas. Na primeira, acontece a reação da base com metanol, que produz o alcóxido (base conjugada) e água (ácido conjugado). O alcóxido, agindo como nucleófilo, ataca o átomo de carbono deficiente em elétrons do grupo carbonila do triacilglicerídeo, conduzindo à formação do intermediário tetraédrico; a ruptura da ligação entre carbono e oxigênio do glicerídeo no intermediário tetraédrico conduz ao produto carbonilado (éster metílico) e ao diacilglicerídeo, este último formado após a remoção do átomo de hidrogênio do metanol, obtendo o ânion metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional. Diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres metílicos e glicerol (GERIS et al., 2007).

## 2.5 Controle de qualidade do biodiesel

A gestão da qualidade do biodiesel surgiu em 1999 na União Europeia como uma necessidade de controlar a qualidade do biodiesel. Nestes anos, houve um aumento na demanda de biodiesel devido ao aumento do preço do barril do petróleo, porém o biodiesel produzido não atingia a qualidade necessária, pondo em risco a aprovação da indústria automotiva. Assim, a Alemanha resolveu fundar uma associação a AGQM (Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel), que controla a cadeia de

produção de biodiesel produtores, operadores de mercado, instituições de apoio, indústrias de aditivos, etc. (KNOTHE et al., 2006; GUTIERREZ OPPE e ROTONDARO, 2013).

No Brasil, as pesquisas sobre o biodiesel vêm se ampliando há quase meio século, sendo o nosso país um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre a metodologia de produção e utilização do biodiesel, que voltou a ser estudado nos anos 80 pelo Professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, sendo o autor da patente PI 8007957. Esta foi a primeira patente a nível mundial de biodiesel e querosene vegetal de aviação. Nesta década, já eram realizados debates entre as indústrias automobilísticas e pesquisadores sobre a utilização de biodiesel como alternativa ao diesel importado (BARDAWIL, 2005).

Com base nas reformulações feitas no relatório anterior, foi utilizado um relatório técnico do Grupo de Trabalho Interministerial, criado e redigido pelo governo em 2003. Aspectos relacionados à “produção, distribuição, comercialização, tributação e controle de qualidade” foram discutidos no documento, além de apontar “que a produção de biodiesel deveria ocorrer de forma descentralizada, contemplando as diversas rotas tecnológicas, matérias-primas utilizadas, categorias de produtores, características regionais e tamanhos de plantas industriais” (MATTEI, 2008).

Neste caso, as ações legais promulgadas neste marco regulatório definem o percentual de mistura do biodiesel ao óleo diesel; as especificações do biodiesel e o regime tributário com distinção por região de plantio, por oleaginosa e por categoria de produção (agronegócio e agricultura familiar). Foram adotados igualmente o selo Combustível Social e o formato do produtor de biodiesel, além de estruturar a cadeia de comercialização (MME, 2013).

Um parâmetro importante no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, que tem um limite máximo permitido de 0,02%, pois um alto teor pode resultar na separação da glicerina, causando problemas durante o armazenamento e no sistema de injeção de combustível. A glicerina livre é associada, também, com depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes como a água, aumentando assim a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil (FERRARI et al., 2005; MONTEIRO et al., 2009).

No Brasil, o órgão responsável para estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, que determinou por meio da presente Resolução ANP N° 14, DE

11.5.2012 - DOU 18.5.2012, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional (ANP, 2013).

A quantificação dos biocombustíveis, bem como dos triglicerídeos, glicerol e ésteres, é necessária para avaliação da qualidade. As agências regulamentadoras vêm buscando atender as especificações do biocombustível, bem como o monitoramento da reação, sendo que ela envolve análises laboratoriais sofisticadas (ANP, 2012).

Segundo a resolução determinada pela ANP, o biodiesel deve satisfazer alguns parâmetros de qualidade que são avaliados a partir da análise físico-química. Algumas dessas características são de essencial importância ao funcionamento do motor diesel e estabilidade no armazenamento. Nessa análise devem fazer parte, o parâmetro analisado, unidade de referência, método de ensaio e os resultados obtidos. Algumas das principais características de alguns dos parâmetros de qualidade do biodiesel estão disponíveis na Tabela 2 (LÔBO e FERREIRA, 2009).

**Tabela 2** - Características de alguns dos principais parâmetros de qualidade do biodiesel.

<b>Parâmetro</b>	<b>Que expressa</b>	<b>Efeitos</b>
Acidez	Medida pela presença de ácidos graxos livres	Indica a presença de água. Corrosão
Cinzas	Teor de resíduos minerais	Danos ao motor
Enxofre total	Contaminação por material Proteico e/ou resíduo de catalisador, ou material de Neutralização do biodiesel	Emissão de SO <sup>2</sup>
Estabilidade à oxidação	Degradação do biodiesel ao Longo do tempo	Aumento da acidez e corrosão do resíduo
Glicerina livre	Separação incompleta da Glicerina após a transesterificação	Depósitos de carbono no motor
Glicerina total	Esterificação incompleta	Depósitos de carbono no

		motor
Mono, di e triglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósitos de carbono no motor Formação de sabão
Na + K, Ca + Mg e P	Resíduos de catalisador Refino incompleto de fosfolípidios Metais de óleos usados	Danos ao motor e entupimento de injetores
Número de Cetano	Mede a qualidade da ignição. Depende do teor de oxigenados no biodiesel	Aumento nas emissões
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação de amostra	Segurança de manuseio Indicação excessiva de álcool
Resíduos de carbono	Resíduos de carbono após a combustão no motor	Entupimento dos bicos injetores por resíduos sólidos
Teor de água	Excesso de água no combustível	Reação com éster Crescimento microbiano Formação de sabão e corrosão
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo do combustível sob gravidade	Funcionamento inadequado dos sistemas de injeção

Fonte: (LÔBO e FERREIRA, 2009).

## 2.6 Classificação do biodiesel

O biodiesel apresenta-se como uma potencial e promissora alternativa para a redução de poluentes de forma qualitativa e quantitativa em relação ao diesel. As análises quantitativas comumente utilizadas para os biocombustíveis estão sendo substituídas por técnicas instrumentais com o objetivo de aprimorar o controle de qualidade e o monitoramento de processos como: ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no visível/ultravioleta, voltametria, etc.

Tais técnicas aliam a velocidade de análise com uma boa qualidade de resultados (FERREIRA et al., 1999; GUARIEIRO et al., 2008).

GUARIEIRO et al. (2008) desenvolveram de uma metodologia de análise por infravermelho para classificação do biodiesel, utilizando calibração univariada para quantificar o percentual de biodiesel misturado ao diesel. A metodologia foi proposta para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel/diesel. Na faixa de 0,5 a 5% de biodiesel adicionado ao diesel, apresentando uma linearidade maior que 99%. O método mostrou-se viável para determinar o teor de biodiesel devido ao teor das misturas biodiesel/ diesel a serem analisadas estar acima do limite de detecção do método, que foi de 0,1% de biodiesel. Porém, torna-se necessária a construção de uma curva de calibração específica para cada tipo de equipamento.

De acordo com LÔBO et al. (2009), os métodos espectroscópicos aliados à análise multivariada têm sido propostos para análise do biodiesel. Embora ainda não seja possível aplicá-los na análise de contaminantes, presentes em nível de traço, eles têm sido apresentados como ferramentas úteis na determinação de outras propriedades e no estudo e monitoramento da reação de transesterificação.

VERAS et al. (2012), utilizando técnicas de reconhecimento de padrões e a espectrometria de absorção molecular na região do visível em seus trabalhos, classificaram amostras de biodiesel, baseados na diferença de composição e proporções dos ácidos graxos dos óleos precursores, que representam quase 90% da produção nacional de biodiesel. Entretanto, a adição de corantes ou de outros aditivos coloridos, e a presença de contaminantes nos óleos podem proporcionar erros de classificação, falseando os resultados que podem ser corrigidos com uma lavagem de biodiesel adequada. Por fim, mostrou-se satisfatória para classificação de biodiesel de forma rápida e não destrutiva, podendo ser empregada no controle de qualidade na forma de análise do tipo screening.

## **2.7 Espectroscopia**

A espectroscopia consiste no estudo da radiação eletromagnética emitida ou absorvida por uma luz visível, infravermelho, ultravioleta, raios-X, etc. O processo de medida analítica que emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorverem e/ou emitirem energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético é denominado espectrofotometria (CIENFUEGOS e VAITSMAIN, 2000).

A absorção ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Quando uma molécula absorve radiação infravermelha, seus átomos vibram com maior amplitude. Esse comportamento é similar ao de um oscilador harmônico que, pela mecânica quântica, apresenta os níveis de energia vibracional entre dois átomos de uma molécula quantizadas (VOGEL et al., 2002).

Ao absorver radiação de infravermelhos, verificou-se uma transição entre os níveis de energia vibracionais que, mediante a frequência e quantidade da mesma, pode indicar qual o tipo e número de ligações entre átomos e grupos funcionais (NAES et al., 2002; SANTOS et al., 2009).

Região de estiramento axial,  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ . Bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo  $\text{--OH}$ ,  $\text{--NH--}$  e  $\text{--CH}$ . Bandas fracas na região de  $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  e podem indicar o estiramento axial da ligação  $\text{--CH}$  do grupo formila de aldeídos. Bandas fortes em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  aparecem em quase todos os espectros de compostos orgânicos, pois são decorrentes da presença do estiramento  $\text{C--H}$ . A região de estiramento da carbonila, compreende a faixa espectral de  $1850\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  (HOLLER et al., 2009). As frequências de absorção de alguns grupos funcionais estão especificadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Frequência de absorção de alguns grupos funcionais.

Ligação	Função	Faixa de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{--O--H}$	Álcool, fenol, enol, ácido carboxílico	3650 – 3200, aguda aberta
$\text{--R}_2\text{NH}$	Aminas secundárias, 1 banda	3400 – 3140, média
$\text{--NH}_2$	Aminas primárias. 2 bandas	3400 – 3350, média
$\text{--C--H}$	Em alcanos	2962 – 2853, forte
$\text{--C--H}$	Em alcenos	3095 – 3010
$\text{--CO--C--H}$	Em aldeídos	2900 – 2800, 2700 – 2775
$\text{--C}\equiv\text{C--}, \text{C}\equiv\text{N}$	Alcinos e nitrilas	2500 – 2000
$\text{R}_2\text{C=O}$	Em carbonilas	1630 – 1850
$\text{H}_2\text{C=CH}_2$	Em alcenos	1680 – 1650
$\text{--C=C--}$	Em aromáticos	1600 – 1650, 1450 – 1500

Fonte: SUAREZ et al. (2007).

A região espectral do infravermelho compreende a radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente  $12800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$  ou comprimentos de onda de  $780$  a  $10^6$  nm. Tabela 4, Do ponto de vista de aplicação, como também de instrumentação, o espectro no infravermelho é convenientemente dividido em infravermelho próximo, médio e distante (LIMA et al., 2009).

**Tabela 4** - Divisão do espectro eletromagnético na região do infravermelho em três partes próximo, médio e distante.

<b>Região</b>	Comprimento de onda/frequência ( $\lambda$ ), nm	Características
<b>Infravermelho próximo</b>	780 a 2500	Região harmônica/combinatória
<b>Infravermelho médio</b>	2500 a 5000	Região de vibração- rotação
<b>Infravermelho distante</b>	5000 a $10^6$	Região de rotação

Fonte: Adaptado de SKOOG et al. (2009)

### 2.7.1 Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-VIS)

A espectrometria na região ultravioleta-visível (UV-VIS) é uma técnica analítica que vem sendo aplicada há mais de 50 anos para a identificação e determinação quantitativa de muitas espécies moleculares inorgânicas, orgânicas e bioquímicas em diferentes tipos de materiais. Ela é baseada em transições eletrônicas intra-atômicas ou moleculares. A espectroscopia eletrônica, (UV-VIS), é responsável pela absorção de radiação luminosa na região do ultravioleta (200-400 nm) e no visível (400-800 nm) (SKOOG et al., 2009; ROCHA, 2004).

A energia da radiação eletromagnética promove transições eletrônicas entre os estados ligantes e os não ligantes do estado fundamental para os estados excitados antiligantes. As bandas de absorção associadas a transições eletrônicas deveriam ser bem definidas, uma vez que a energia de transição é quantizada. Contudo, a radiação na região do UV-VIS provoca também mudanças nos estados vibracionais da molécula que alargam as bandas, formando bandas de absorção. Devido às bandas de absorção se apresentarem muito alargadas, sobrepostas e carentes de detalhes, torna-se muito

complexa e de difícil interpretação uma análise qualitativa da amostra (ATKINS, 2003; SKOOG et al., 2009).

As determinações qualitativa e quantitativa de cada constituinte de uma amostra são tarefas muito laboriosas ao se usar a espectrofotometria UV-VIS. (SKOOG et al., 2009). Sendo assim, para finalizar a caracterização de uma amostra, muitas vezes recorre-se a reagentes apropriados para a espécie absorvente, cuja determinação quantitativa é desejada. Neste sentido, a espectroscopia UV-VIS associada a métodos quimiométricos torna-se uma ferramenta muito útil no desenvolvimento de modelos de classificação para este tipo de amostra (HARRIS et al., 2005).

A radiação eletromagnética, a qual está fixa a luz Ultravioleta e a Visível, é descrita pelo Princípio da Dualidade considerando seu comportamento em termos de partícula e de onda. Consiste de dois planos oscilantes perpendiculares, isto é, um campo magnético (M) e um elétrico (E), que se propagam através de um eixo comum (eixo de propagação). O campo elétrico é o de maior intensidade e a distância entre os dois máximos das cristas das ondas é o comprimento de onda ( $\lambda$ ). Toda radiação eletromagnética transporta energia na forma de fótons, que são “pacotes” eletromagnéticos cujas energias são inversamente proporcionais ao comprimento de onda. Ela é dada por:

$$\Delta E = hc / \lambda \quad (1)$$

Em que:

h- Constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J s)

c- Velocidade da luz ( $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

$\lambda$ - Comprimento de onda

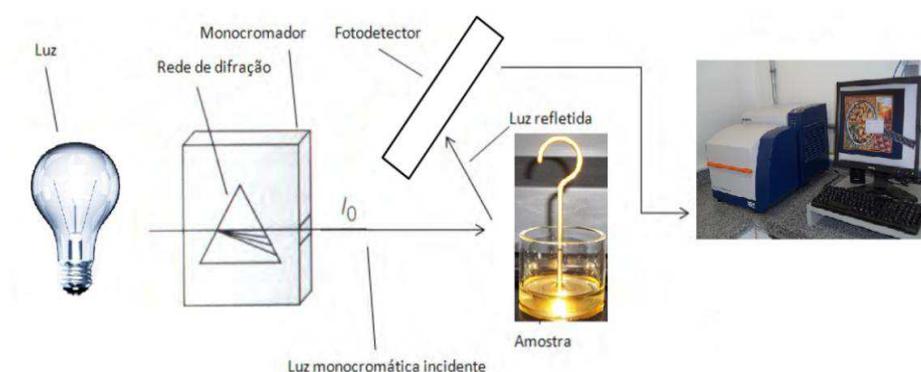
### **2.7.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)**

A radiação na região do infravermelho próximo foi descoberta em 1800 pelo anglo-alemão astrônomo, cientista e musicista *Frederick William Herschel*, que acreditava que a compreensão das propriedades físicas da radiação eletromagnética na região do visível poderia ajudá-lo em seus estudos a respeito dos corpos celestes. Ele criou o termo para designar a luz vermelha invisível, de alta temperatura, com um

comprimento entre 60 microns e 7 mil Å, abaixo no espectro do vermelho da faixa de luz visível. Algumas tentativas, em 1856, pelo astrônomo escocês *Charles Piazzi Smyth*, e em 1870, pelo irlandês *William Parsons* (Lorde Rosse) para calcular a temperatura da Lua os levou a detectar radiação de infravermelho do satélite da Terra (MACDONALD, 2006).

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) compreende a faixa espectral de 780 a 2500 nm (ou 12800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). As bandas de absorção relativamente específicas permitem uma seletividade espectral capaz de possibilitar determinações de diversos compostos simultaneamente, com auxílio de métodos quimiométricos. (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

A espectroscopia engloba os fenômenos associados à absorção e à emissão de energia radiante que ocorre em três regiões do espectro eletromagnético. Esses espectrofotômetros NIRS apresentam diversas alternativas de leitura, quer seja por transmitância, absorbância ou reflectância. No modo de transmitância, o princípio de funcionamento baseia-se na absorção da radiação que é aplicada na amostra e na posterior diminuição do sinal que eventualmente chega ao detector numa determinada frequência. Analisando a diferença entre a energia emitida e aquela que chega ao sensor podemos assim conseguir uma informação precisa sobre as frequências que a amostra mais absorveu. O processo descrito está representado na Figura 3 (SANTOS et al., 2009).



**Figura 3** - Representação esquemática do espectrofotômetro.

As vibrações resultantes do processo NIRS classificam-se em duas categorias, sendo estas as de alongamento (*stretching*), caso se movam sobre o eixo de ligação, podendo ser simétricas ou assimétricas, e as de deformação angular (*bending*), cujo

ângulo de ligação entre os átomos é modificado, podendo apresentar-se como tesoura, baloiço, meneio e torção, dependendo do movimento efetuado (MORGANO et al., 2008; SILVA e FREITAS, 2008).

Os sobretons (*overtones*) possuem valores de frequência que correspondem a múltiplos inteiros dos valores das vibrações fundamentais que ocorrem na região do infravermelho médio. Tomando como exemplo, um valor  $v$ , de frequência de um dado modo fundamental de vibração, os *overtones* darão origem a valores aproximados de  $2v$ ,  $3v$ , e assim sucessivamente (PASQUINI, 2003; RODRIGUES et al., 2008).

Os eventos espectrais na região NIR são dominados por sobretons e combinação de bandas de absorção. No entanto, alguns outros efeitos podem ser observados e contribuir para a complexidade do espectro NIR (acoplamento ou ressonância entre as vibrações diferentes do mesmo grupo funcional) (PASQUINI, 2003).

A técnica de espectroscopia do infravermelho próximo tem sido frequentemente aplicada como um método analítico que fornece resultados promissores, na determinação de moléculas orgânicas (como por exemplo: proteínas e gorduras) e parâmetros qualitativos de produtos da agricultura e de alimentos (DRENNEN et al., 1991).

Uma das vantagens do NIR é facilitar a efetivação de análise não destrutiva das amostras, o que é essencial, pois quanto mais tratada é a amostra para se conseguir o resultado final, maior será a introdução de erros na análise. O NIR possui sistemas óticos simplesmente disponíveis, detectores adequados, simplicidade referente à instrumentação, e o fato de quase todos os compostos orgânicos absorverem esta região (PASQUINI, 2003; CAMOLESI, 2009).

## **2.8 Quimiometria**

A quimiometria é uma área da química analítica quantitativa que aplica métodos estatísticos e matemáticos associados à computação. A ênfase é dada aos sistemas multivariados onde é possível medir muitas variáveis simultaneamente ao analisar uma amostra qualquer (BARROS NETO et al., 2006; PAKYARI, 2008).

A manipulação de grande número de dados obtidos dos ensaios laboratoriais tem possibilitado identificar características que antes seriam difíceis de observar. A partir de meados da década de 70, uma poderosa ferramenta matemática associada ao

desenvolvimento dos microprocessadores tem propiciado um substancial avanço no campo da química e estatística (BRUNS e FAIGLE, 1985; BRERETON, 2000).

A esse conjunto de métodos matemáticos com objetivo de otimizar o planejamento e a seleção de experimentos, extraindo um maior número de informações dos dados, deu-se o nome de quimiometria (BALABIN et al., 2010).

### **2.8.1 Pré-processamento dos dados**

Dependendo da natureza dos dados, o pré-processamento em geral é necessário antes da aplicação de técnicas de análise de dados multivariados. Por existirem informações que não contribuem para avaliação dos componentes das amostras como, por exemplo, o ruído, necessária a utilização do pré-processamento por diferentes métodos (BRERETON, 2003).

O método de suavização tem como principal função eliminar o ruído sem alargar excessivamente os picos, derivação, para ressaltar a informação (picos e vales), convolução para o aumento do sinal, transformada de Fourier (FT) para converter dados brutos no “domínio do tempo” para o “domínio da frequência”, transformada wavelet, para alisamento ou compressão de dados, métodos bayesianos, ortogonalização, para a remoção de variações sistemáticas dos dados que não estão correlacionadas com o membro de classe (WOLD et al., 2001).

#### **2.8.1.1 A derivação**

A derivação tem por finalidade corrigir problemas com linhas base dos espectros, bem como remover os ruídos e melhoradas definições de bandas que se encontram sobrepostas com aplicação da primeira ou segunda derivada (FERRÃO, 2001; CHEN et al., 2006; MORGANO et al., 2008).

A principal desvantagem deste procedimento é que o ruído presente nos espectros pode ter seu valor amplificado, o que diminui a relação sinal/ruído, desta forma é muito empregado a derivação junto com alisamento tendo esta técnica como objetivo suavizar o ruído que acompanha o sinal analítico (SOUZA, 2005).

Inicialmente os dados espectrais são separados em grupos contendo um número fixo de elementos onde é calculado o valor médio. Na sequência, ajusta-se o valor médio no modelo polinomial pelos mínimos quadrados. Portanto, os ruídos são

reduzidos pela raiz quadrada do número de pontos empregados, sendo este procedimento realizado através do algoritmo de Savitzky - Golay (RINNAN et al., 2009).

Existem vários tipos de suavização, porém o de polinômio móvel (método de Savitzky – Golay) é o mais utilizado. Ele ajusta um polinômio de baixa ordem aos pontos de uma janela pelos mínimos quadrados. Deve-se escolher um número adequado de pontos, pois um número elevado pode acarretar em perda de informação, enquanto um número pequeno resulta na permanência de ruídos (BEEB et al., 1998; BRERETON, 2003).

### **2.8.1.2 Correção multiplicativa de sinal (MSC)**

A técnica de correção multiplicativa do sinal, em inglês *Multiplicative Scatter Correction* (MSC), é um método matemático que minimiza a interferência através da correção da linha base dos espectros de modo que todos os espectros apresentem o espalhamento “ideal”, ou seja, o espalhamento médio de todos os espectros do conjunto de calibração (AZZOUZ et al., 2003; PIZARRO et al., 2004).

A correção Multiplicativa do Sinal auxilia também na correção das variações do espalhamento da luz ocasionadas pelas medidas de reflectância difusa, que ocorrem principalmente pela falta de homogeneidade da amostra e diferenças na granulometria (ROGGO et al., 2007).

### **2.8.1.3 A correção de linha de base Linear (Baseline)**

A correção de linha de base pode ser aplicada para minimizar variações sistemáticas de linha de base. Nesse método o espectro pré-processado é obtido subtraindo-se os dados originais a partir de uma função de feição de linha de base, a qual pode ser uma função linear. Eles são usados principalmente para fins espectroscópicos (CHAU et al., 2004; POPPI, 2004).

Essa ferramenta também pode ser associada a técnicas de suavização para minimização do ruído tais como: filtro média móvel e polinômio móvel com filtro de *Savitzky-Golay* citados anteriormente (POPPI, 2004). O deslocamento da linha de base tem uma expressão que pode ser escrita como segue a Equação 2:

$$f(x) = x - \min(X) \quad (2)$$

Em que:

x- É uma variável

X- Indica a todas as variáveis selecionadas para esta amostra

Para cada amostra, o valor do ponto mais baixo do espectro é subtraído de todas as variáveis. A técnica aponta duas variáveis que devem definir a nova linha de base. Ambas são definidas como 0, e o resto das variáveis são transformadas de acordo com a interpolação /extrapolação linear (SABIN et al., 2004; POPPI, 2004).

## **2.8.2 Análise multivariada dos dados**

A análise multivariada é definida como um conjunto de métodos que permite a análise simultânea de duas ou mais variáveis em uma única amostra. Para os dados espectroscópicos a análise multivariada é a mais recomendada, sendo utilizada na obtenção de um modelo de calibração, onde os dados obtidos espectroscopicamente e os dados de referência, obtidos pelos métodos analíticos convencionais, serão correlacionados (FERREIRA et al., 1999).

Dessa forma, para descrever totalmente os dados encontrados em análises multivariadas, é necessário que se faça a disposição dos dados obtidos em matrizes algébricas, onde as linhas representam as n-amostras e as colunas representam as m-variáveis (MILLER e MILLER, 2005; TISTAERT et al., 2009).

### **2.8.2.1 Análise de reconhecimento de padrão**

Nos métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões e classificação são utilizados modelos multivariados possibilitando identificar similaridades e diferenças nas propriedades físicas ou químicas das amostras e/ou variáveis, podendo também identificar a presença de amostras anômalas. Torna-se necessário representar os dados em duas dimensões ou no máximo em três dimensões devido à incapacidade do indivíduo de reconhecer padrões em planos com mais que três dimensões. Portanto, esses métodos quimiométricos são utilizados com o intuito de reduzir um conjunto de dados complexos em outro mais simples (com menos dimensões), levando a uma

visualização mais fácil pelo ser humano do comportamento dos dados (CORREIA e FERREIRA, 2007).

Os métodos não supervisionados, nomeados também de métodos de análise exploratória, são aqueles empregados apenas para analisar similaridades ou diferenças entre amostras, bem como para identificar a formação de padrões no espaço multidimensional (BARROS NETO et al., 2006). Os métodos de reconhecimento de padrões podem ocorrer de forma não supervisionada e supervisionada. Dessa forma, destacam-se dois métodos: Análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamentos Hierárquicos (HCA), sendo o primeiro método utilizado no presente trabalho.

Os métodos supervisionados são aqueles frequentes usados para prever se uma amostra futura pertence a uma classe; são eles: o método do k vizinho mais próximo (do inglês: *K-Nearest Neighbor-KNN*) e o método de modelagem independente e flexível por analogia de classes (do inglês: *Soft Independent Modelling of Class Analogy-SIMCA*) (BEEB e MULLER, 1998; BRERETON, 2003). E com relação aos métodos supervisionados ocorrem a modelagem independente flexível por analogia de classe (SIMCA), análise discriminante linear (LDA) e análise discriminante pelos mínimos quadrados parciais (PLS-DA).

### **2.8.2.2 Análise de componentes principais (PCA)**

APCA (do inglês, Principal Component Analysis) é um método matemático usado para maximizar as informações extraídas de um conjunto de dados e, assim, reduzir o número de variáveis da matriz original dos dados envolvidos no modelamento. Ela opera de modo a simplificar a série de dados e reduzir a dimensão mesmos com a finalidade de gerar novas variáveis que não são correlacionadas. Por causa dessa habilidade, diz-se de grosso modo que acontece uma “compressão de dados” (FERREIRA et al., 1999).

A análise de componentes principais (PCA) é baseada na alteração de coordenadas da matriz de dados originais com o objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis através de um número menor de variáveis. Dessa forma a PCA é um método que permite a redução da dimensionalidade através da representação do conjunto de dados em novo sistema de eixos, que constitui novas variáveis ortogonais entre si, designadas de componentes principais (PC), facilitando a

visualização da origem multivariada dos dados em gráficos bi - ou tridimensional (PANERO e SILVA, 2008).

A matriz (X) na PCA dos dados originais é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas escores (T) e pesos (P), mais uma matriz de erros (E), de acordo com a Equação 3:

$$X = TP^T + E \quad (3)$$

Em que:

X- Matriz de dados

T- Scores

P- Pesos (loadings)

E- Resíduos

Do mesmo modo os dados originais são agrupados em função das correlações existentes entre as variáveis através de combinações lineares, gerando um novo conjunto de eixos (componentes principais), onde a primeira componente principal (PC1) representa a maior variação do conjunto de dados, e a segunda (PC2), que é ortogonal a primeira, descreve a maior percentagem da variação não explicada pela PC1 e assim por diante (SOUZA e POPPI, 2012).

Em relação à identificação, a análise de componentes principais é um dos métodos de Reconhecimento de Padrões (PR – *Pattern Recognition*) Não Supervisionados e o HCA (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*) (ROGGO et al., 2007).

A análise de componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados, ou seja, as n-variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n-componentes principais, e é através da principal característica, além da ortogonalidade, que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância (BARROS NETO et al., 2006; TEÓFILO, 2013).

Então, o agrupamento das amostras define a estrutura dos dados através de gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são componentes principais (PCs) nos quais os dados são projetados. Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às amostras, enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as PCs são ortogonais, é possível examinar as relações entre amostras e

variáveis através dos gráficos dos *scores* e dos *loadings*. O estudo conjunto de *scores* e *loadings* ainda permite estimar a influência de cada variável em cada amostra (BEEBE et al., 1998; FERREIRA, 1999).

Neste contexto, regiões espectrais selecionadas, sinais ou comprimentos de onda específicos selecionados em conjunto com a PCA costumam oferecer melhores resultados nas classificações do que o uso de toda a informação espectral. Além disso, elas podem ser selecionadas com base no conhecimento de que os sinais analíticos indicam a presença de grupos químicos específicos ou com base em tratamentos quimiométricos (SOHN et al., 2005).

### **2.8.2.3 Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classes (SIMCA)**

Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classes (SIMCA) é uma técnica que modela a localização das classes no espaço multidimensional através do uso de componentes principais, de forma que para cada agrupamento ou classe de amostras é criado um modelo PCA que delimita uma região espacial (as fronteiras), construindo-se caixas multidimensionais (BYLESJÖ et al., 2006).

A Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA) é a mais utilizada das técnicas de modelagem de classe. Em SIMCA, cada categoria é modelada de forma independente utilizando PCA e pode ser descrita por um número diferente de componentes principais (PCs). O número de PCs para cada classe no conjunto de treinamento é determinado por validação cruzada. Desta forma, um número suficiente de componentes principais é mantido de modo a ser responsável pela maior parte da variação dentro de cada classe, embora assegurando uma elevada relação sinal-ruído sem incluir no modelo de classe as chamadas componentes principais secundárias ou que contenham apenas ruído (LAVINE, 2000).

Assim, pode-se classificar uma amostra desconhecida como pertencente a uma das classes previamente modeladas se ela possuir características que permitam que seja inserida na caixa multidimensional de um dos agrupamentos (BYLESJÖ, et al., 2006).

A classe a que pertence uma amostra determina que região do espaço ela ocupa, projetando o seu vetor de medida em cada um dos modelos SIMCA do conjunto de validação. Na predição SIMCA, uma amostra pode ser classificada como pertencente a uma, a várias ou a nenhuma classe (TOMINAGA, 1999).

A previsão por um modelo SIMCA compreende o cálculo das distâncias a, b e c, ou seja, determina se uma amostra desconhecida pertence à classe definida pelo seu modelo SIMCA. A amostra é classificada como pertencente à classe se apresentar variância dentro de um valor crítico determinado pelo modelo. Este valor crítico é função do valor de “a”, que corresponde à proximidade de X em relação à fronteira da caixa tridimensional e pode ser obtido pela Equação 4.

$$a^2 = b^2 + c^2 \quad (4)$$

Em que:

a - Corresponde à proximidade de X em relação à fronteira da caixa tridimensional

b- Distância entre a fronteira e a projeção de X na PCA

c- Resíduo da PCA

Calculado o valor de “a”, este é dividido pela variância da classe para formar um valor calculado, F calculado. Utiliza-se, então, o teste F, onde um valor crítico é escolhido empiricamente ou a partir de uma tabela do teste F. Se o F calculado for menor que o valor crítico adotado, a amostra desconhecida pode ser classificada como pertencente à classe (BRERTON, 2003; BRANDE e HUBERT, 2005).

#### **2.8.2.4 Seleção de variáveis (APS) e de amostras (SPXY)**

Em uma análise multivariada onde as dimensões do conjunto de dados são extensas ou apresentam poucas amostras ou muitas variáveis, a utilização e o desempenho de certos métodos de reconhecimento de padrões e de regressão pode ser prejudicada, pois muitas variáveis são irrelevantes ou redundantes (PONTES, 2009).

O Algoritmo das Projeções Sucessivas APS (do inglês *Successive Projections Algorithm* - SPA) é uma técnica empregada para a seleção partindo de uma variável inicial  $x_{ke}$  vai acionando em cada iteração uma nova variável com a menor multicolinearidade provável em relação as já escolhidas (ARAÚJO et al., 2001). As técnicas de seleção de variáveis fundamentam-se no princípio de que um pequeno número de variáveis é capaz de gerar bom preditores e remover variáveis não informativas e minimizar a multicolinearidade (SOARES, 2010).

Segundo GALVÃO et al. (2005), o algoritmo SPXY (do inglês: *Sample set Partitioning based on joint x – y distances*) é um método alternativo para a divisão de conjunto de calibração. Esse método é uma extensão do algoritmo KS que leva em consideração tanto as diferenças de X quanto as de Y no cálculo das distâncias inter-amostras. Este algoritmo calcula cada distância  $d_x(a,b)$  e cada distância  $d_y(a,b)$ , soma as distâncias de X com Y e normaliza dividindo  $d_x(a,b)$  e  $d_y(a,b)$  pelos seus valores máximos no conjunto de dados (Equação 5).

$$d_{xy}(a,b) = \frac{d_x(a,b)}{\max_{a,b \in [1,N]} d_x(a,b)} + \frac{d_y(a,b)}{\max_{a,b \in [1,N]} d_y(a,b)}; \quad a, b \in [1,N] \quad (5)$$

Em que:

$d_x(a,b)$  - Distância de x

$d_y(a,b)$  - Distância de y

N - Conjunto de amostras

$\text{Max}_{a,b \in [1,N]} d_x(a,b)$  - Valor máximo no conjunto x

$\text{Max}_{a,b \in [1,N]} d_y(a,b)$  - Valor máximo no conjunto y

### 2.8.3 Calibração multivariada

A Calibração multivariada é provavelmente a área da Quimiometria que tem atraído um maior interesse em aplicações da espectrofotometria na região do infravermelho (ESBENSEN, 2002). O propósito da calibração é estabelecer uma relação matemática quantitativa entre os dados de saída de um instrumento e o parâmetro físico ou químico de interesse previamente determinado por uma técnica independente (FERREIRA et al, 1999).

#### 2.8.3.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS), do inglês “*Partial Least Squares*”, é uma técnica de análise de dados multivariados utilizada para relacionar uma ou mais variáveis resposta (Y), com diversas variáveis independentes (X), baseada no uso de fatores. Usando como exemplo, uma matriz X que seria formada por valores de absorvância em diversos comprimentos de onda na região do infravermelho e a matriz

Y formada por valores de concentração ou propriedades físicas das amostras (FERREIRA et al., 1999; BALABIN e SMIRNOV, 2011) que pode ser calculada pela Equação 5.

$$X = T * L^T + E \quad (6)$$

Onde:

X -é a matriz de dados originais

T -é a matriz dos escores de X

$L^T$  -é a matriz transposta dos pesos de X

E -é a matriz de resíduos de X

Este método é muito eficiente no tratamento de ruídos experimentais e na resolução de problemas de colinearidade. Também é um método robusto, o que significa que os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração. Essa robustez permite que seja possível trabalhar com sistemas industriais, cujas características nem sempre são mantidas rigorosamente da mesma maneira durante todo o processo, ou seja, é possível acrescentar estas “novas amostras” conforme elas apareçam sem alterar os parâmetros do modelo criado inicialmente (PARREIRA, 2003).

### **2.8.3.2 Regressão Linear Múltipla (MLR)**

Regressão linear múltipla é um modelo estatístico usado para determinar o valor de uma variável dependente quantitativa e contínua com base na sua relação linear com uma regressão linear simples ou mais variáveis independentes. O objetivo desta técnica consiste em descrever, prever e controlar a variável de interesse com base nas variáveis independentes (HILL e LEWICKI, 2006).

Em geral, a utilização de mais do que uma variável independente permite melhorar a capacidade de previsão do modelo de regressão linear simples, visto que, a variável dependente é normalmente afetada por mais do que uma variável (BRERETON, 2003).

O algoritmo de projeções sucessivas(APS) é uma técnica originalmente concebida para selecionar variáveis minimamente colineares em calibração multivariada baseada

em MLR. Os modelos MLR-APS apresentaram desempenho (medido em termos de habilidade de predição) melhor que os modelos PLS em muitas aplicações (ARAÚJO et al., 2001; CANECA et al., 2006).

Uma limitação do APS é que o critério de seleção de variáveis não leva em consideração a correlação da variável da matriz de resposta instrumental (X) com a matriz da propriedade a ser determinada (y). Para contornar o problema, apresenta-se uma nova proposta onde cada vetor de projeção é multiplicado por um fator, dado pelo coeficiente de correlação entre a variável de X com y. (KOMPANY-ZAREH e AKHLAGHI, 2007; YE et al., 2008).

### **3.MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Localização do experimento**

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Tecnologia Química (LATEC) do Centro Nacional de Pesquisa do Algodão (CNPA) da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Laboratório de Armazenamento e Pré-processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) e no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). No período de dois anos à partir de Março de 2011.

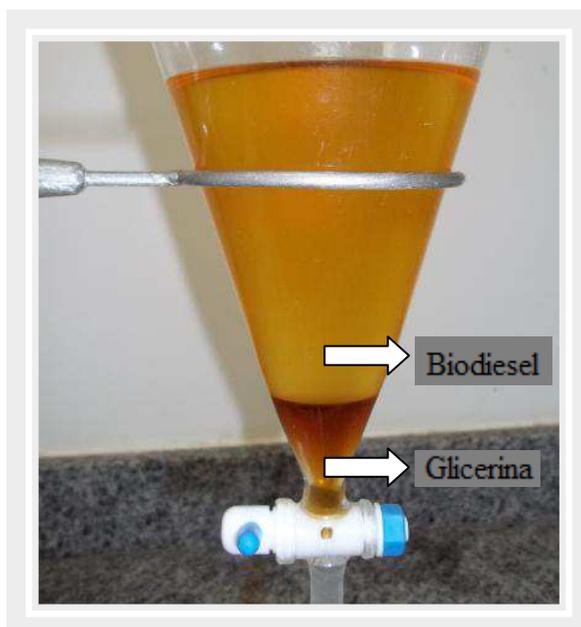
#### **3.2 Obtenção das amostras de óleos vegetais**

Foram utilizadas quatro classes de óleos vegetais: algodão, canola, girassol e soja, obtidas em estabelecimentos comerciais da cidade de Campina Grande – PB. A aquisição das amostras ocorreu com prazos de validade para os anos de 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 e 2013, oriundos de lotes distintos para cada amostra, contendo em cada embalagem 900 mL de óleo vegetal refinado.

### 3.3 Síntese do biodiesel (rota metílica)

A transesterificação foi usada seguindo a metodologia adaptada de GARCIA (2006), de transesterificação por meio de catálise básica, utilizando-se 40g de álcool metílico, 2g de hidróxido de potássio (KOH) para cada 200 g de óleo, razão molar (1:6). Em um béquer foi adicionada a solução de metóxido de potássio ( $\text{CH}_3\text{KOH}$ ) e colocada em um agitador com aquecimento até atingir a temperatura 50 °C, simultaneamente o óleo vegetal foi submetido ao mesmo procedimento. Após atingir 50 °C está a solução foi adicionada ao óleo vegetal. A mistura do óleo vegetal com o metóxido de potássio ( $\text{CH}_3\text{KOH}$ ) em seguida este foi colocado sob agitação constante por 10 minutos para efetuar a reação de transesterificação.

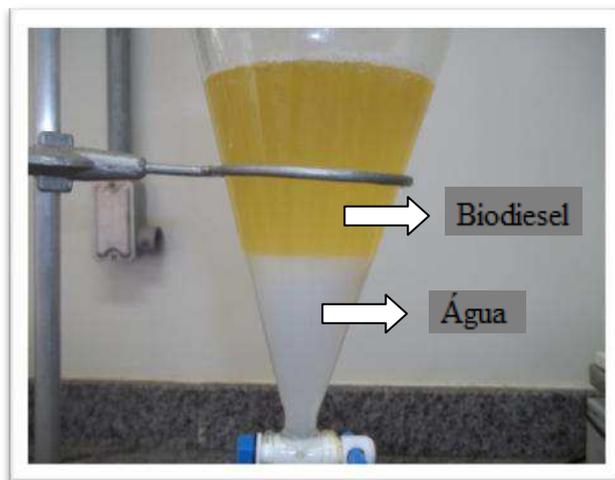
Posteriormente, a mistura reacional foi colocada em um funil de decantação para separação das fases. Após repouso de 30 minutos, foram observadas a separação de duas fases: uma menos densa e clara (contendo ésteres metílicos) e outra mais densa e escura (rica em glicerina), segundo o processo ilustrado na Figura 4.



**Figura 4** - Mistura reacional em funil de decantação. Campina Grande, PB, 2013.

Dessa forma, foi promovida a quebra da molécula do triglicerídeo, gerando mistura de ésteres metílicos, dos ácidos graxos correspondentes e liberando a glicerina. Após um repouso de 30 minutos, a glicerina foi retirada e o conteúdo restante do funil de decantação foi submetido ao processo de lavagem para remoção das impurezas e dos

álcalis residuais. A lavagem foi efetuada neutralizando o meio com água destilada, processo indicado na Figura 5.



**Figura 5** - Processo de neutralização do catalisador durante a obtenção do biodiesel. Campina Grande, PB, 2013.

A neutralização do catalisador foi confirmada por meio de papel indicador universal utilizado na água de lavagem. Para finalizar o processo, o biodiesel foi colocado em um béquer com capacidade de 500mL obtido foi aquecido em estufa de circulação de ar à temperatura de 105 °C, por 2 horas, para eliminar o álcool e água. Em seguida as amostras foram acondicionadas em embalagens de 500 mL de Politereftalato de etileno (PET) e, devidamente identificadas, colocadas em dessecadores até atingir a temperatura da sala climatizada que varia de 17 a 20 °C com umidade relativa do ar de 40 a 50% para a análise de toda as amostras. Após o período das análises as amostras foram estocadas num freezer.

### **3.4 Caracterização físico-química do biodiesel**

Na segunda etapa do trabalho efetuou-se a caracterização físico-química do biodiesel metílico proveniente dos óleos vegetais de algodão, canola, girassol e soja. As propriedades utilizadas na especificação do biodiesel foram: o índice de acidez (mg KOH/g óleo) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985) e a viscosidade cinemática (EN ISO 3104, 1994).

#### **3.4.1. Índice de acidez**

Para determinação do índice de acidez foram pesados aproximadamente 2,5 g da amostra de biodiesel e adicionadas 50 mL de uma mistura éter etílico com álcool etílico na proporção de 2:1 para solubilizar o biodiesel e, como indicador, acrescentou-se seis gotas da solução de fenolftaleína 1%. Em seguida, titulou-se a mistura com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/ L previamente padronizada com três repetições para cada amostra. O volume gasto de base foi anotado e o índice de acidez calculado conforme Equação 7.

$$IA = V \times N_{AP} \times F \times \text{meq-m(KOH)} / g \quad (7)$$

Em que:

V- Volume de NaOH gasto na titulação (mL)

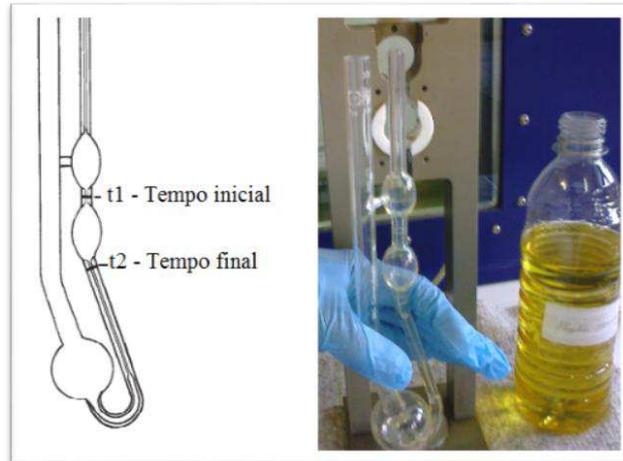
$N_{AP}$ – Normalidade aparente da solução de NaOH

F- Fator de correção da concentração da solução de NaOH

G- Massa da amostra de biodiesel em gramas

### **3.4.2. Viscosidade cinemática**

A viscosidade foi obtida através de um viscosímetro capilar Cannon-Fenske em banho termostático a 40°C (Figura 6). O procedimento no qual consistiu em medir o tempo necessário para que o volume de 10 mL da amostra de biodiesel escorra pelo capilar sob a ação da gravidade e multiplicado pela constante do viscosímetro, conforme indicado na Figura 6.



**Figura 6** - Viscosímetro Cannon-Fenske, utilizado na determinação da viscosidade do biodiesel. Campina Grande, PB, 2013.

$$\mu = \kappa \cdot t \quad (8)$$

Em que:

$\mu$ - Viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ )

t- Tempo de escoamento da amostra (s)

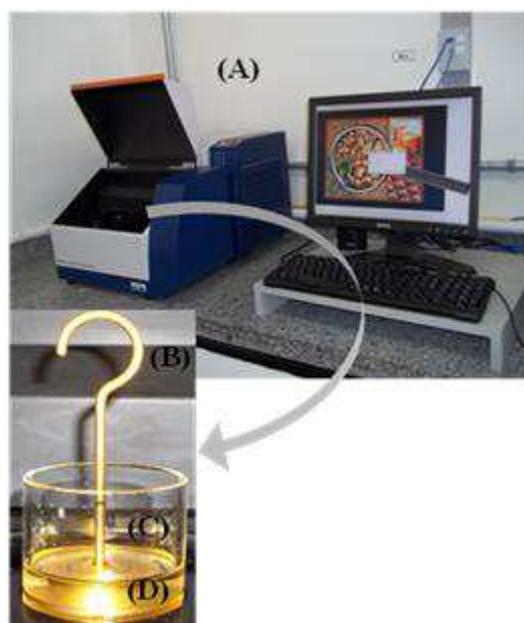
k- Constante do capilar ( $\text{mm}^2 \text{s}^2$ )

### 3.5 Ensaios de pré-leituras no espectrofotômetro para a escolha do caminho ótico

Com a finalidade de escolher qual o caminho ótico para as leituras no espectrofotômetro foi realizado alguns testes. Estes deram-se por meio de ensaios com os caminhos óticos de 0.50, 1.0 e 2.0 mm existentes no Kit de Líquidos do espectrômetro XDS da FOSS, os quais foram iniciados colocando 12 mL da amostra do biodiesel nas cubetas de quartzo e, em seguida, feitas leituras com os 3 tipos de caminhos óticos utilizando 10 repetições para cada amostra. De acordo com os espectros gerados foi selecionado o caminho ótico de 0.50 mm em combinação com parâmetros pré-estabelecidos em análises de rotina.

#### 3.5.1 Medidas de transfectância do biodiesel

As medidas de transfectância realizadas no espectrofotômetro NIR (Figura 7), foram feitas com as amostras do biodiesel de óleos vegetais em condições de temperatura de 17°C e umidade relativa do ar de 60%. Inicialmente, inseriu-se nas cubetas de quartzo do espectrômetro XDS da FOSS 100 mL de cada amostra de biodiesel, quantidade mínima ideal da amostra e, em seguida, ajustou-se o caminho óptico selecionado (0,50 mm) e efetivou-se as medidas.



**Figura 7** - Medidas realizadas no espectrofotômetro NIR. Espectrofotômetro XDS near-infrared Rapid Content<sup>TM</sup> Analyser da FOSS Analytical(A), Caminho Óptico de 0,50 mm(B), cubeta de quartzo(C), Amostra de biodiesel(D). Campina Grande, PB, 2013.

Os espectros foram obtidos de um conjunto de 261 amostras com cinco repetições autênticas de leitura para cada unidade experimental respectivamente. As construções dos modelos de análise exploratória, de classificação e calibração ocorreram utilizando a faixa espectral de 400 a 2.500 nm.

### **3.6 Tratamento dos dados experimentais**

O experimento foi realizado utilizando-se amostras de biodiesel do óleo de algodão, com prazos de validade definidos pelo fabricante de 2008, 2010, 2012 e 2013, e amostras de biodiesel de canola, girassol e soja com validade de 2009, 2011 e 2013. Para cada ano de prazo de validade foram obtidas cinco unidades de óleo vegetal

refinado de lotes diferentes para produção do biodiesel, contabilizando no total 87 x 3 repetições, totalizando 261 sub-amostras.

Para construção dos modelos quimiométricos foram utilizadas amostras de várias classes de óleos vegetais com diferentes prazos de validade que estão descritas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Amostras de óleos vegetais empregados na obtenção do biodiesel com diferentes prazos de validade.

<b>Classe</b>	<b>Prazo de validade</b>	<b>Amostras</b>
Algodão	2008	14
	2010	7
	2012	7
	2013	14
Canola	2009	5
	2011	5
	2013	5
Girassol	2009	5
	2011	5
	2013	5
Soja	2009	5
	2011	5
	2013	5

### **3.6.1 Tratamentos quimiométricos dos dados experimentais**

As análises quimiométricas foram executadas no software Unscrambler® 9.8 da CAMO, com a finalidade de modelar e prever as variáveis químicas diretamente a partir de seus espectros do NIR. O algoritmo de seleção de amostras Kennard-Stone e de variáveis foram feitos pelo SPA, executadas no software MatLab 2013a.

#### **3.6.1.1 Pré-processamento**

As amostras avaliadas ao longo desta pesquisa proporcionaram variações sistemáticas em relação à linha de base. Para minimizar esses problemas, foi aplicado pré-processamento de Savitzky - Golay que proporcionou a suavização de ruído instrumental atuando diretamente sobre o sinal analítico e não sobre as frequências que compõem tal sinal.

### **3.6.1.2 Reconhecimento de padrões**

Inicialmente foi realizada uma análise exploratória não supervisionada dos dados utilizando-se a PCA a fim de avaliar se é possível identificar similaridades e diferenças entre as amostras do conjunto de dados utilizadas na construção dos modelos de classificação e calibração de acordo com a sua composição química para o caminho óptico 0.50 mm. Em seguida, a partir dos resultados obtidos, foram empregadas técnicas multivariadas para análise exploratória supervisionada (SIMCA) para classificação.

### **3.6.1.3 Calibração**

A etapa de calibração multivariada dos dados consistiu no emprego de técnicas de regressão por PLS (Mínimos Quadrados Parciais) e MLR (Regressão Múltipla Linear). A seleção das amostras foi realizada através do Algoritmo SPXY com a seleção do grupo de 131 amostras para calibração, 65 para validação e 65 amostras para predição. Os cálculos de seleção de variáveis foram feitos pelo SPA (Algoritmo das Projeções Sucessivas).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Caracterização físico-química**

Na Tabela 6 encontra-se uma comparação dos parâmetros físico-químicos (índice de acidez e viscosidade cinemática) do biodiesel, proveniente das diferentes classes de óleos vegetais, com o biodiesel especificado da produção da Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustível (ANP).

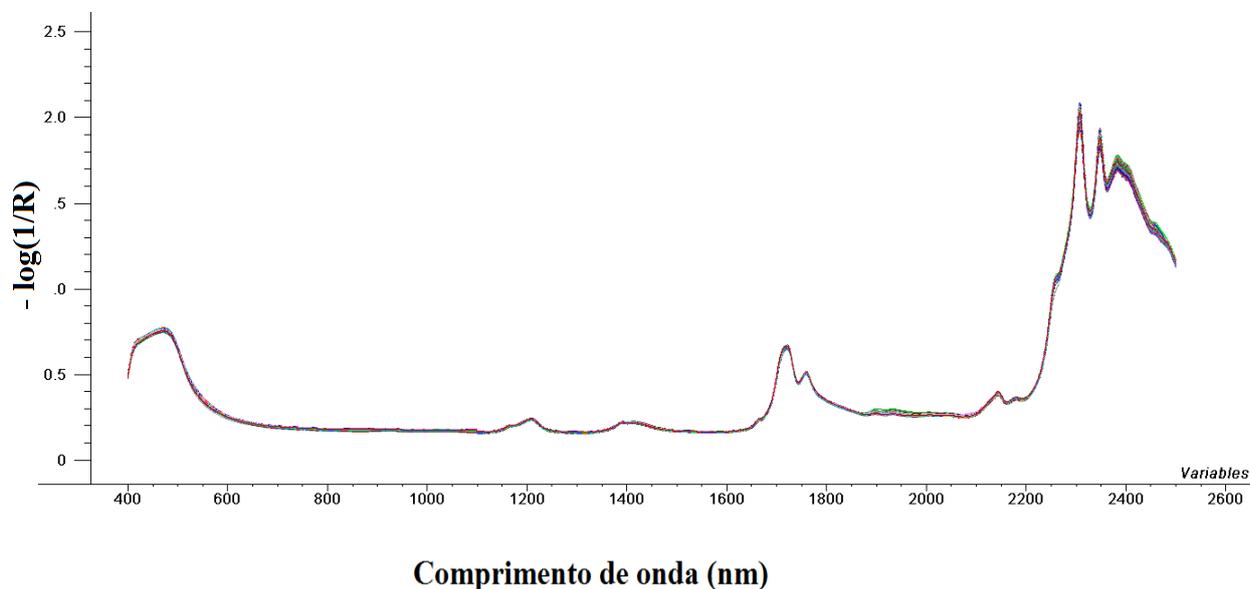
**Tabela 6** - Variáveis físico-químicas do biodiesel provenientes de diferentes óleos vegetais usado no experimento.

Biodiesel	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Desvio padrão [%]	Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão [%]
Especificação do biodiesel Resolução ANP N° 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008	<b>0,5</b>		<b>3,0 a 6,0</b>	
Algodão 2008	0,6		4,8	
Algodão 2010	0,5		4,8	
Algodão 2012	0,4		5,2	
Algodão 2013	0,3		4,8	
Canola 2009	0,5		5,0	
Canola 2011	0,4		5,0	
Canola 2013	0,3		5,0	
Girassol 2009	0,5		4,9	
Girassol 2011	0,5		5,0	
Girassol 2013	0,4		4,8	
Soja 2009	0,5		4,7	
Soja 2011	0,4		4,6	
Soja 2013	0,4		4,6	

Analisando-se a referida (Tabela 6), observa-se que o índice de acidez do biodiesel proveniente das diferentes classes de óleos vegetais e diferentes prazos de validade está de acordo com as especificações da ANP, com exceção do biodiesel proveniente de óleo de algodão com prazo de validade de 2008. Com relação à viscosidade cinemática, observa-se que a mesma encontra-se dentro dos valores limites estabelecidos pela ANP.

#### 4.2 Perfil dos espectros das amostras do biodiesel na região de 400 a 2500 nm

Na Figura 8 é observado o perfil dos espectros originais das 261 amostras do biodiesel das diferentes classes de óleos vegetais refinados obtidos na região de 400 a 2500 nm.

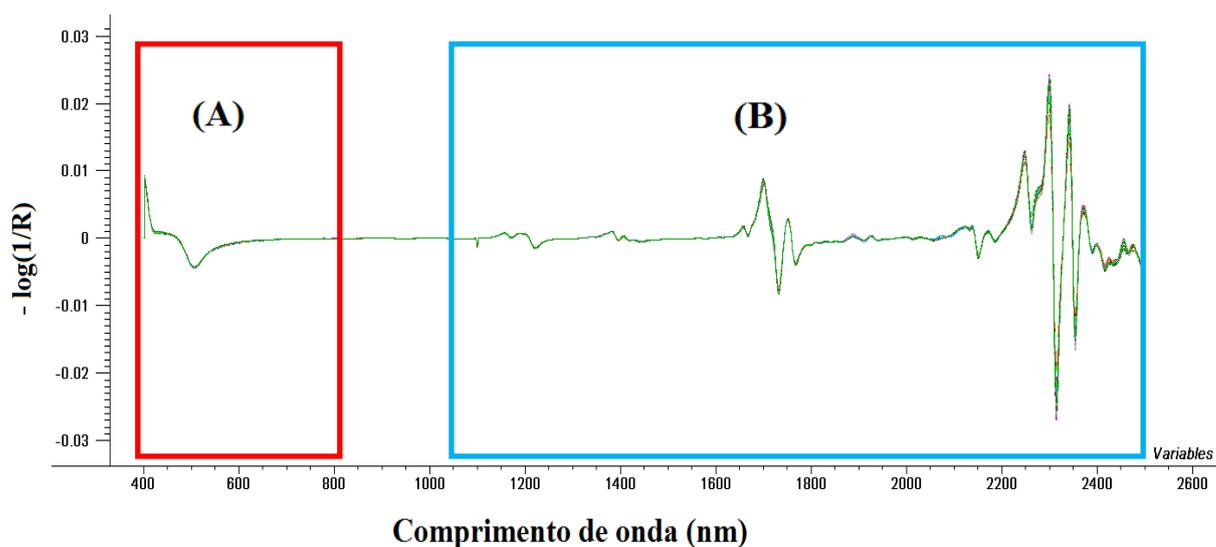


**Figura 8** - Espectros originais das amostras de biodiesel das diferentes classes de óleos vegetais e prazos de validade. Campina Grande, PB, 2013.

Observa-se na Figura 8, que as amostras analisadas apresentam perfis espectrais semelhantes e sobrepostos, possuindo formações de alterações relacionadas as bandas de combinação O-H, C-O e C=O referente aos ésteres espectral, influenciando assim a faixa espectral que foi estudada.

Ao analisar a Figura 8, nota-se que no espectro não há ruídos instrumentais evidente. Porém observa-se uma alteração na linha de base. Para a correção esta foi empregada a primeira derivada com o filtro de Savitky-Golay, polinômio de segunda ordem e uma janela de 11 pontos, onde o número de pontos foi selecionado com base dos melhores resultados com relação a janelas com números inferiores e superiores anteriormente testados.

Na Figura 9 está expresso os espectros derivativos das amostras de biodiesel de óleos vegetais refinados (algodão, canola, girassol e soja) e prazo de validade (2008, 2009, 2010, 2011, 2012 e 2013), obtidos na região de 400 a 2500 nm.



**Figura 9** - Espectros derivativos das 261 amostras registradas na faixa de 400 a 2500 nm. E a definição das regiões espectrais evidenciadas: Visível (A) e Infravermelho próximo NIR(B). Campina Grande, PB, 2013.

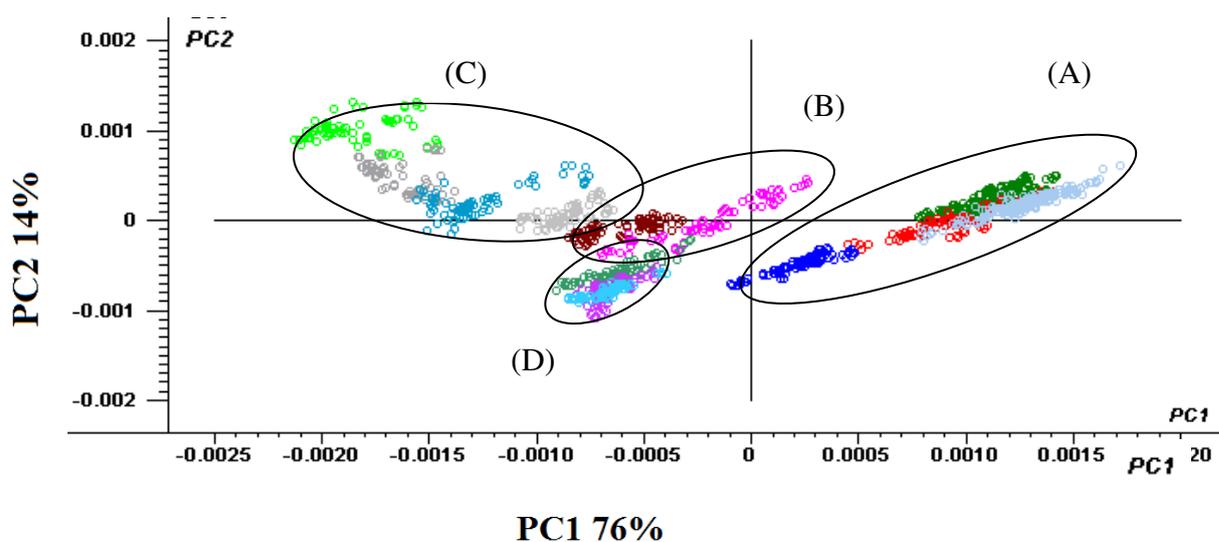
Na Figura 9 está evidenciado a correção da linha de base com o procedimento empregado. Destaca-se ainda nesta figura a seleção dos comprimentos de onda de maior relevância na avaliação da qualidade do biodiesel procedente de classes distintas de óleos vegetais, sendo selecionadas a região do visível (VIS) de 400 a 800 nm e a faixa espectral do infravermelho próximo (NIR) de 1100 a 2500 nm.

As faixas espectrais foram selecionadas por serem mais significativas na classificação do biodiesel com relação a faixa espectral não selecionada e também por esse intervalo de faixa não selecionada possuir mudança de detector que influencia negativamente (Figura 9). De acordo com VÉRAS et al., (2012) estudando classificação de biodiesel por espectroscopia NIR, utilizaram a região de 12.500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 5000-4500  $\text{cm}^{-1}$  com técnicas quimiométricas para classificação (HCA, PCA e SIMCA) do biodiesel de óleos vegetais (algodão, canola, girassol e soja) com dados pré-processados (Savitzky-Golay de segunda ordem polinomial foi utilizada com 21 pontos) para classificar biodiesel. Mostrando satisfatória para classificação de biodiesel baseada na diferença da composição e proporção dos ácidos graxos dos óleos precursores. Ou seja, nos estudos de VÉRAS et al., (2012) as faixas espectrais do visível e NIR selecionadas obtiveram resultados semelhantes com relação a classificação do biodiesel de diferentes classes de óleos vegetais, como observado na Figura 10.

### 4.3 Métodos de Reconhecimento de Padrões

#### 4.3.1 Análise de componentes principais (PCA) na faixa espectral do visível

A partir das 261 amostras de biodiesel oriundas de quatro classes diferentes de óleos vegetais, válidos e não válidos, foram realizadas as análises de componentes principais (PCA) aos espectros pré-processado, conforme a Figura 10.



**Figura 10** - Gráfico dos escores da PC1 × PC2 do conjunto de dados do biodiesel oriundo das classes diferentes de óleos vegetais (algodão, canola, girassol e soja) válidos e não válidos, na região espectral VIS, referentes à 400 a 800 nm. Biodiesel proveniente de óleo de algodão(A), biodiesel proveniente de óleo de canola(B), biodiesel proveniente de óleo de girassol (C), e biodiesel proveniente de óleo de soja(D). Campina Grande, PB, 2013.

Verifica-se uma disposição no gráfico dos escores das amostras agrupando-se conforme a matéria prima de origem e de acordo com a similaridade na composição dos ácidos graxos, onde se permitiu verificar que quanto maior a semelhança da configuração dos ácidos graxos mais próximos os grupos permanecem.

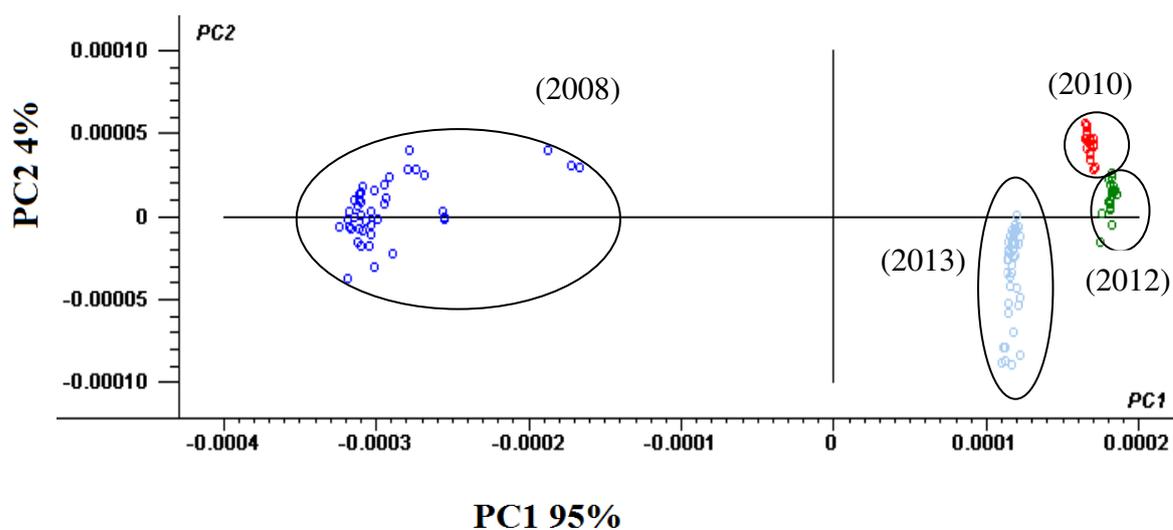
Verifica-se que ocorreu formação de subgrupos em relação ao prazo de validade da matéria prima a qual foi obtida o biodiesel, como ilustrado na Figura 10. No gráfico dos escores das amostras de biodiesel, o percentual da variância explicada para cada PC que está indicada por (76%) para a primeira componente principal (PC1) e (14%) para a

segundo componente principal (PC2) contendo na soma das PC1 e PC2 em sua totalidade o percentual da variância explicada 90%.

CARNEIRO e BORIN (2012) relataram que foi possível realizar a análise de componentes principais (PCA) a partir dos espectros no infravermelho de 24 amostras de biodiesel produzidos a partir destes óleos vegetais. Pelo PCA observou-se uma nítida separação das amostras de biodiesel de óleos vegetais confirmando a diferença espectral entre amostras dos biodiesel oriundos de diferentes óleos. Confirmando resultados semelhantes como verificados na Figura 10.

#### 4.3.1.1 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de algodão na faixa espectral do visível.

A análise da PCA do conjunto de amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de algodão válidas e não válidas encontra-se na Figura 11.



**Figura 11** - Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de algodão: matéria prima válida 2013, e não válidas 2008, 2010 e 2012 com matéria prima não válida. Campina Grande, PB, 2013.

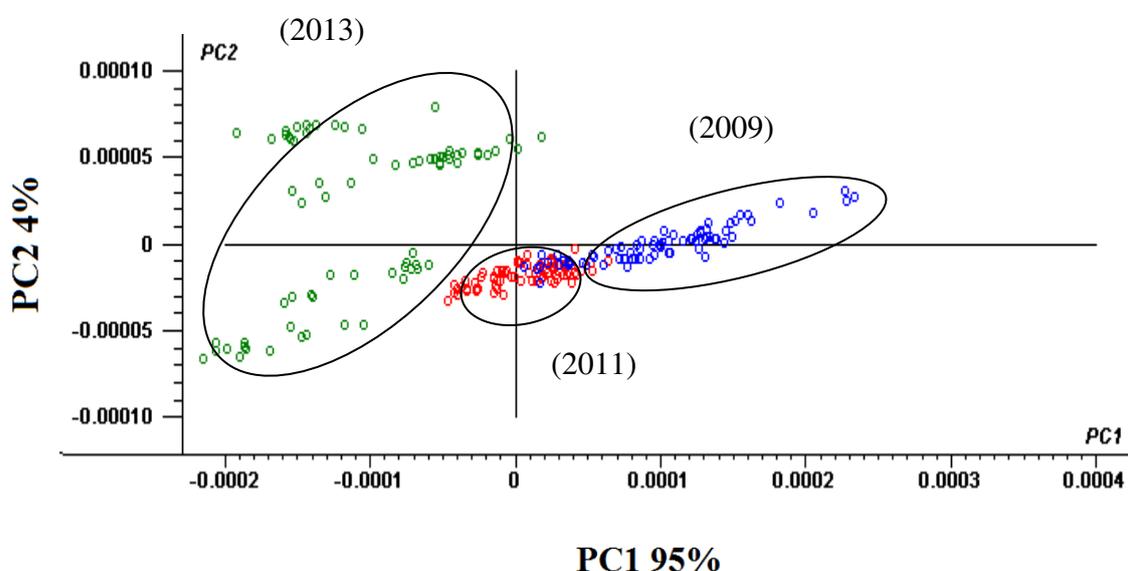
Observa-se no gráfico dos escores PC1 x PC2, apresentado na Figura 11, que grande parte da informação espectral pode ser representada por apenas duas componentes principais, as quais são responsáveis por elucidar aproximadamente 99% da informação contida nos dados pré processados.

Ao longo da PC1 ocorre uma distinta formação de grupos permitindo uma fácil detecção das amostras de biodiesel de algodão, de acordo com o prazo de validade

percebe-se que quanto maior a distância entre os grupos, maior é o período em que matéria-prima está vencida, constatando-se uma distância maior entre as amostras vencidas ano de 2008, do grupo das amostras válidas ano de 2013.

#### 4.3.1.2 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de canola na faixa espectral do visível.

Na Figura 12 visualiza-se o gráfico dos escores como resultados da aplicação da PCA ao biodiesel originado de óleo de canola.



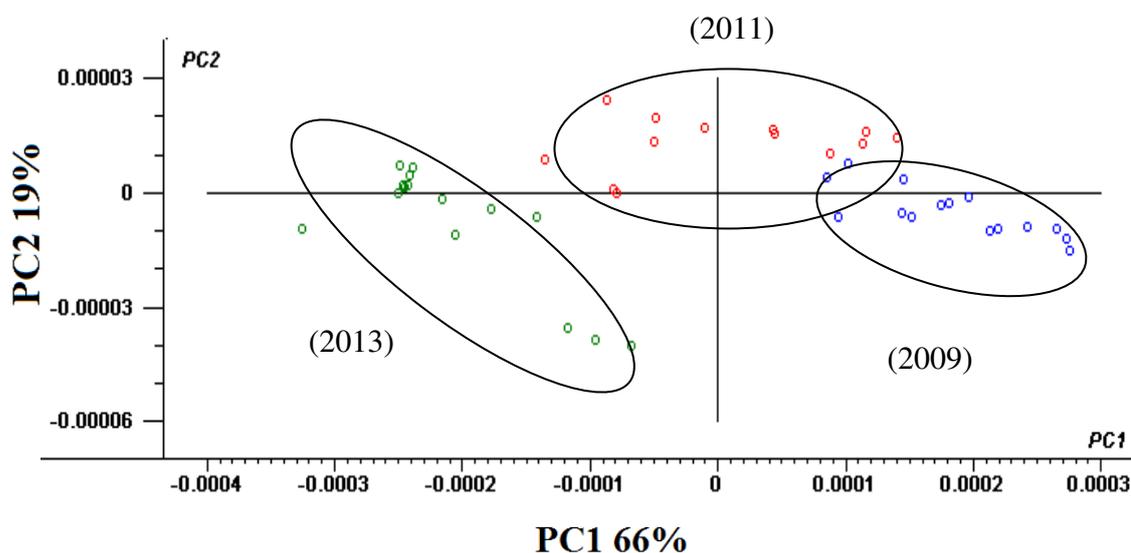
**Figura 12** - Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de canola, sendo (A) matéria prima válida 2013 e não válidas 2011 e 2009 com matéria prima com prazo de validade vencido. Campina Grande, PB, 2013.

Nota-se no gráfico dos escores, da Figura 12, uma tendência de reparação da maioria de das amostras de biodiesel de óleo de canola na faixa espectral do visível de (400-800 nm). Observa-se a formação de três grupos de amostras em que a PC1 x PC2 esclarece 99% da variância explicada dos dados.

A sobreposição das amostras vencidas ano de 2011 e ano de 2009, acontece devido as mesmas possuírem um menor intervalo de tempo de validade, e um distanciamento maior das amostras válidas em relação ao grupo de amostras de biodiesel vencidas.

#### 4.3.1.3 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de girassol na faixa espectral do visível.

No gráfico dos escores da Figura 13, está representada as amostras do biodiesel de óleo de girassol conforme o gráfico dos escores PC1 x PC2.



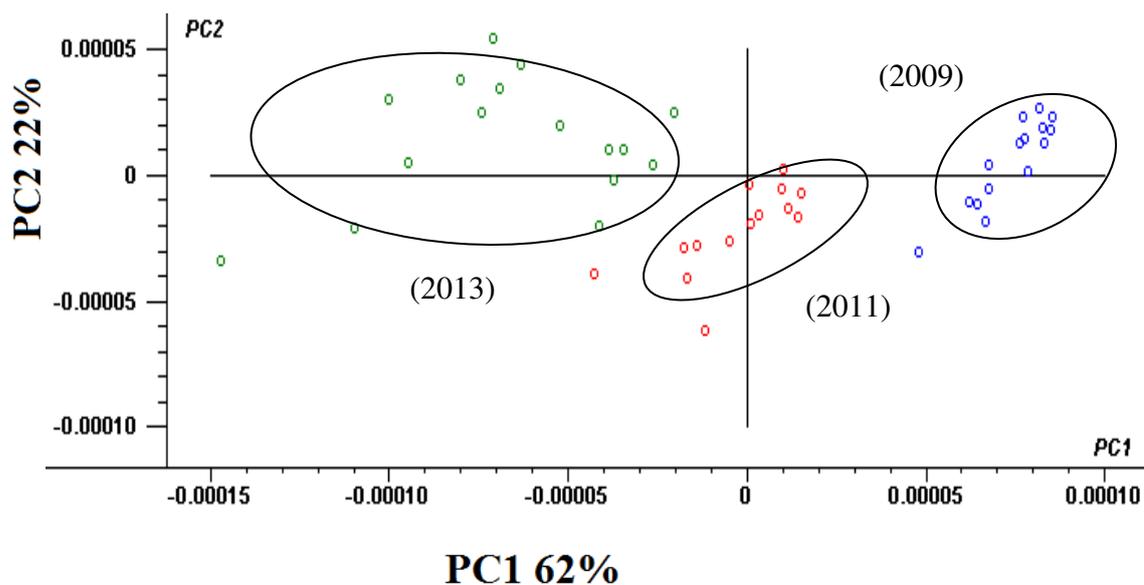
**Figura 13** - Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de girassol, sendo matéria prima válida, 2013 e as não válidas 2011 e 2009 com matéria prima não válida. Campina Grande, PB, 2013.

Na Figura 13, pode-se observar-se que, no gráfico dos escores, acontece a formação de grupos de amostras vencidas e válidas, sendo constatada uma sobreposição das amostras vencidasano de 2011 e ano de 2009, e um maior afastamento das amostras de biodiesel de óleo de girassol válidasano de 2013.

Os diferentes prazos de validade da matéria-prima do biodiesel foram essenciais para a formação de grupos, ou seja, quanto mais deteriorado o óleo vegetal utilizado como matéria-prima para obtenção do biodiesel, mais distante ficou localizado das amostras válidas de biodiesel.

#### 4.3.1.4 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de soja na faixa espectral do visível.

Na Figura 14, está apresentada a distribuição das amostras de biodiesel de óleo de soja no gráfico dos escores PC1 x PC2.



**Figura 14** - Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de soja, sendo amostras válida 2013, amostras não válidas 2011 e 2009. Campina Grande, PB, 2013.

Como é visível na Figura 14, a análise de PCA permite distinguir a formação de grupos das amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de soja, podendo ser observada uma discriminação efetiva dos grupos de amostras válidas (A) ano de 2013 e vencidas (B e C) anos de 2011 e 2009.

Verifica-se nesta Figura que a PC1 preserva 62% das informações. Embora as componentes principais evidenciem a relevância das variáveis na caracterização dos dados, sobre a mesma componente principal, é frequente estar representada informação correlacionada. É importante ressaltar que a PC2 detém 22% dessas informações sendo possível distinguir os grupos das amostras válidas e não válidas das amostras de biodiesel de óleo de soja.

#### **4.3.2 Construção do Modelo SIMCA para amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.**

Na Tabela 7 encontram-se os modelos SIMCA (Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe) que foram construídos para classes de amostras de biodiesel de óleos vegetais (algodão, canola, girassol e soja) e um conjunto de treinamento, validação e teste que possibilitou a obtenção de um algoritmo para classificação dos modelos para as classes de biodiesel com matéria-prima válida e não

válida na região do visível entre 400 à 800 nm. O Erro tipo I aconteceu quando a amostra avaliada não é classificada na sua verdadeira classe, ou seja, falso negativo; e do erro tipo II ocorreu quando a amostra foi classificada como pertencente a uma classe errada, ou seja, falso positivo. Existe a possibilidade de ocorrência dos dois tipos de erros simultaneamente quando as amostras não são classificadas em sua classe de origem, Tabela 7.

**Tabela 7** - Classificação dos modelos SIMCA (0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 25% de nível de significância) para biodiesel de óleos vegetais válidos e não válidos.

Nível de significância													
AMOSTRAS	Erro Tipo I						Erro Tipo II						
	0,1%	0,5%	1%	5%	10%	25%	0,1%	0,5%	1%	5%	10%	25%	
Algodão	-	-	-	-	-	3	16	14	8	-	-	-	
Canola	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Girassol	-	-	-	-	-	-	2	1	1	2	-	-	
Soja	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Observa-se na Tabela 7 que não ocorrem os erros do tipo I, nos níveis de significância de 0,1 a 10%, para todas as amostras de biodiesel oriundos das diferentes classes de óleos vegetais avaliadas, bem com relação ao prazo de validade das mesmas, com exceção do biodiesel proveniente de óleo de algodão no nível de significância de 25%. Ressalta-se ainda, na mesma Tabela, que o biodiesel proveniente do óleo de algodão e de girassol apresentou erro de tipo II, e nos níveis de 0,1 a 1% e de 0,1 a 5%, respectivamente. E na sequência está representada na Tabela 8 o resumo dos modelos SIMCA classificados a nível de significância de 10%.

**Tabela 8** - Resumo da classificação dos modelos SIMCA (10% de nível de significância) para biodiesel de óleos vegetais válidos e não válidos na faixa espectral do visível.

Amostras	SIMCA - Biodiesel (OVV)
Algodão 2008	
Algodão 2010	
Algodão 2012	

Algodão 2013	*
Canola 2009	
Canola 2011	
Canola 2013	*
Girassol 2009	
Girassol 2011	
Girassol 2013	*
Soja 2009	
Soja 2011	
Soja 2013	*

O Símbolo \* significa que as amostras foram classificadas como válidas

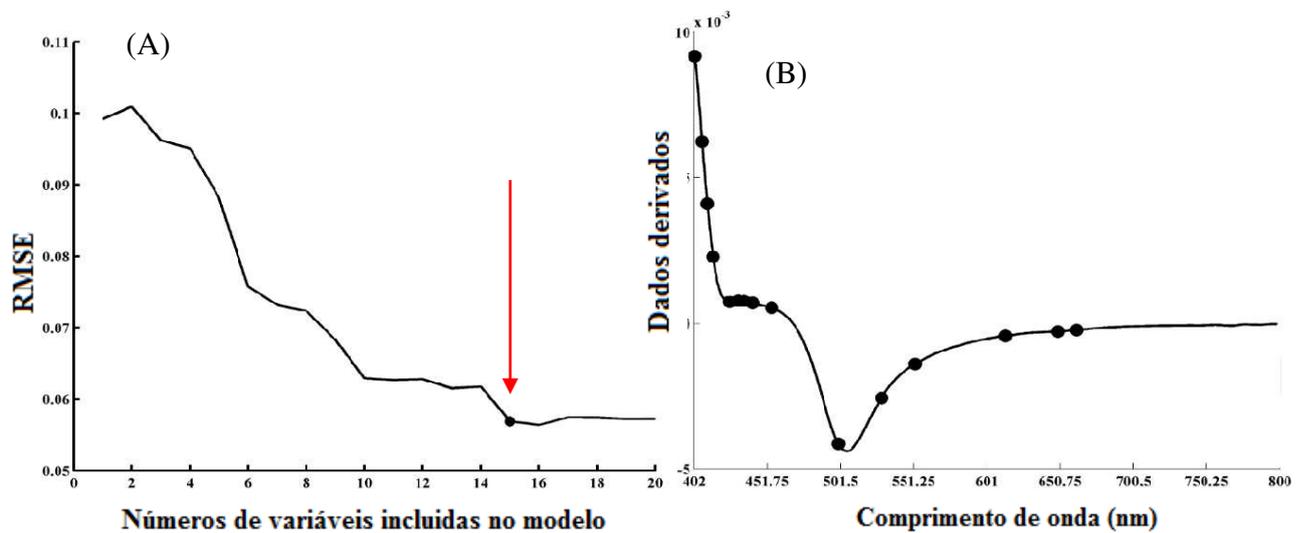
Analisando os resultados obtidos na Tabela 8 pelo modelo empregando a validação cruzada para a obtenção de um algoritmo SIMCA, observou-se a classificação das amostras do biodiesel, onde não ocorrem erros do tipo I e nem do tipo II ao nível de significância de 10%, ou seja, a modelagem SIMCA classificou corretamente em 100% o biodiesel de óleos vegetais válidos e não válidos na faixa espectral VIS 400 a 800 nm.

Em relação às amostras de biodiesel de óleos vegetais com matéria-prima não válida (2008, 2009, 2010, 2011 e 2012), nenhuma delas foi classificada no modelo criado para as amostras de biodiesel de óleo vegetal com matéria-prima válida, e todas as amostras válidas, foram classificadas no modelo criado.

#### **4.4 Calibração multivariada dos dados**

##### **4.4.1 Gráficos associados à seleção de variáveis algoritmo de projeções sucessivas (APS) para a acidez na faixa espectral do visível.**

Na Figura 15, destaca-se os gráficos da seleção de variáveis para a construção do modelo MLR.

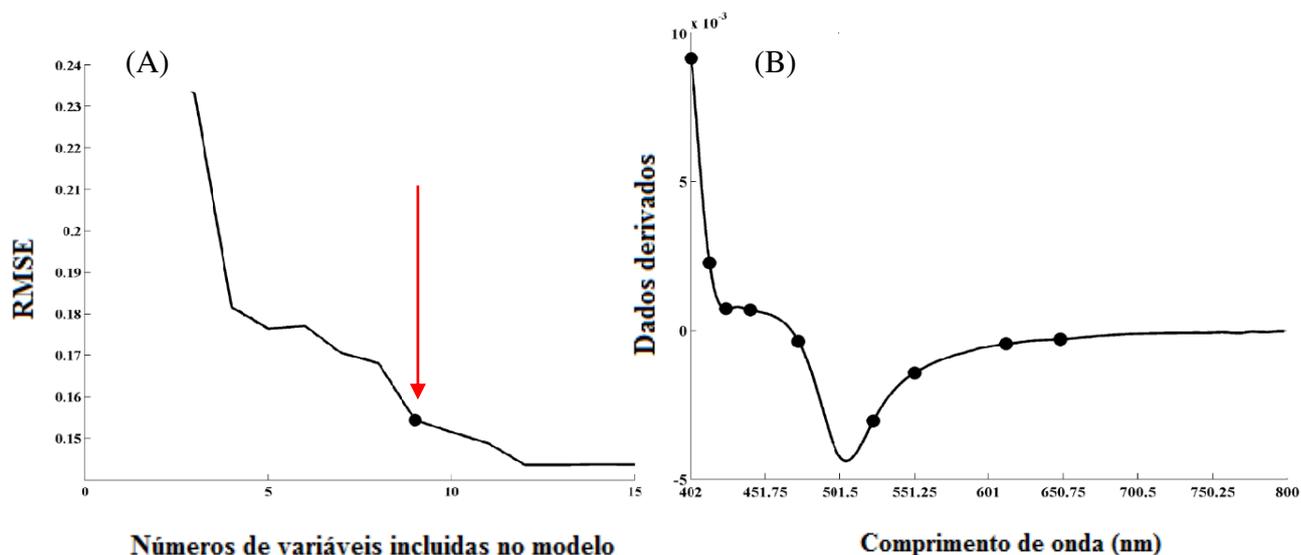


**Figura 15** - Escolha das variáveis espectrais selecionadas pela estratégia APS para a construção do modelo de Regressão Linear Múltipla(MLR) na determinação da acidez do biodiesel de óleos vegetais. Onde dados derivados =  $\frac{\partial[-\log(1/R)]}{\partial\lambda}$  Campina Grande – PB.

Na Figura 15 (A), pode observa-se que 15 variáveis foram selecionadas pelo modelo. Verifica-se ainda na Figura 15 (B), a distribuição dos números de variáveis selecionadas pelo programa para o parâmetro de acidez na faixa espectral de 400 a 800 nm.

#### 4.4.2 Gráficos associado à seleção de variáveis (APS) para a viscosidade cinemática na faixa espectral do visível.

Na Figura 16, estão ilustrados os gráficos da seleção de variáveis pelo o modelo APS.



**Figura 16** - Escolha de variáveis latentes e gráfico pelo modelo APS(A), distribuição das variáveis do modelo de calibração para a viscosidade cinemática (B). Onde dados derivados =  $\frac{\partial[-\log(1/R)]}{\partial\lambda}$  Campina Grande - PB

Na Figura 16 (A) está evidenciado o número de variáveis necessária para a formação do modelo com relação ao parâmetro de viscosidade cinemática onde foi necessária a escolha de 9 variáveis pelo modelo APS. Pode-se visualizar na Figura 16 (B) a distribuição das variáveis selecionadas pelo modelo APS por toda a faixa espectral de 400 a 800 nm.

#### 4.4.3 Construção do Modelo de calibração multivariada para predição da acidez e viscosidade nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.

**Tabela 9** - Modelos de regressão multivariada para predição de acidez e viscosidade cinemática de biodiesel proveniente de óleos vegetais.

<b>Acidez</b>				
<b>Método de calibração</b>	<b>Nº (VL) *</b> <b>Nº (SV) *</b>	<b>RMSEP (mg KOH/g)</b>	<b>Correlação (R)</b>	<b>Bias</b>
<b>PLS</b>	5	0,07	0,75	- 0,007
<b>MLR</b>	15	0,06	0,75	- 0,010
<b>Viscosidade</b>				
<b>Método de calibração</b>	<b>Nº (VL) *</b> <b>Nº (SV) *</b>	<b>RMSEP (mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Correlação (R)</b>	<b>Bias</b>
<b>PLS</b>	5	0,16	0,50	0,0417
<b>MLR</b>	9	0,17	0,52	0,0394

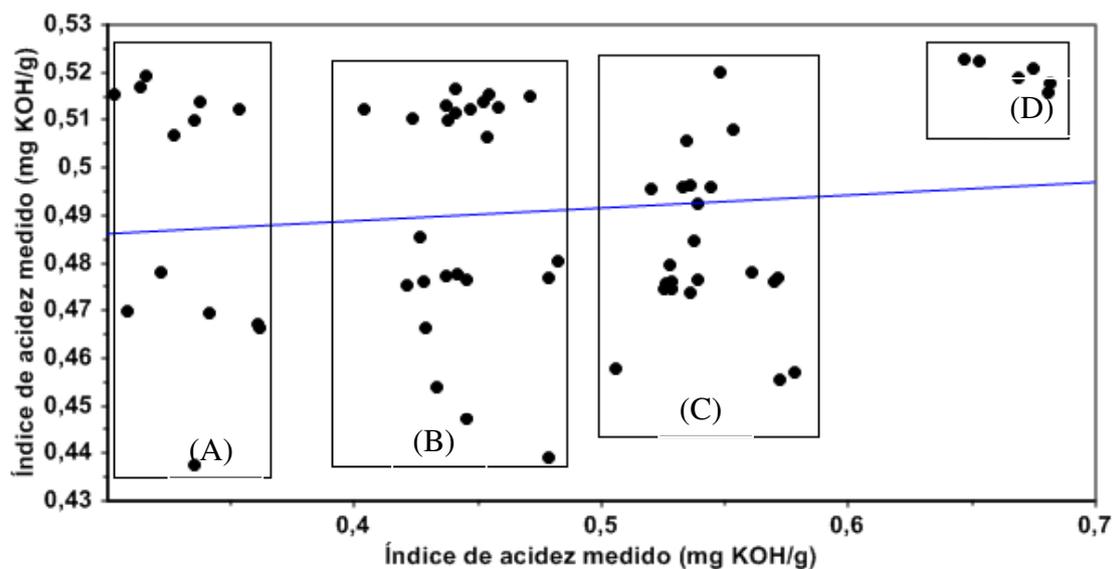
\*(VL) variável latente; \*(SV) seleção de variáveis (RMSEP) Raiz Quadrada dos Erros Médios de Predição

Na Tabela 9 visualiza-se os resultados dos modelos de predição PLS e MLR para a acidez, observou-se que para ambos os modelos tanto a raiz quadrada do erro médio quadrático de predição (RMSEP) quanto a correlação apresentaram valores similares, ou seja, o desempenho dos modelos de regressão PLS e MLR quando comparados apresentaram valores análogos. Os modelos apresentaram propriedades favoráveis em relação à acidez do biodiesel de óleos vegetais, com coeficiente de correlação com alto valor, ocorrendo 0.75 para ambos os modelos e de RMSEP de 0,07 para PLS e 0,06 para MLR, também incidindo o mesmo comportamento no Bias com valores de - 0.007 para o modelo PLS e de - 0.010 para o MLR.

Observa-se ainda na Tabela 9 que dos resultados dos modelos de regressão PLS e MLR para a viscosidade também foram semelhantes para o RMSEP, para correlaçãoressalta-se ainda que para os valores obtidos no Bias para viscosidade cinemática, o modelo de regressão PLS obteve variação mínima de desempenho quando comparado com o modelo MLR de regressão.

#### **4.4.3.1 Construção do Modelo de calibração PLS para predição da acidez nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.**

Na Figura 17, esta ilustrada a curva de regressão PLS obtidas a partir dos dados espectrais das amostras de biodiesel proveniente de óleos vegetais para acidez.



**Figura 17-** Valores previstos em função dos valores de referência para acidez de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade. 2013(A), 2012 e 2011(B), 2010 e 2009(C) e 2008(D). Campina Grande, PB, 2013.

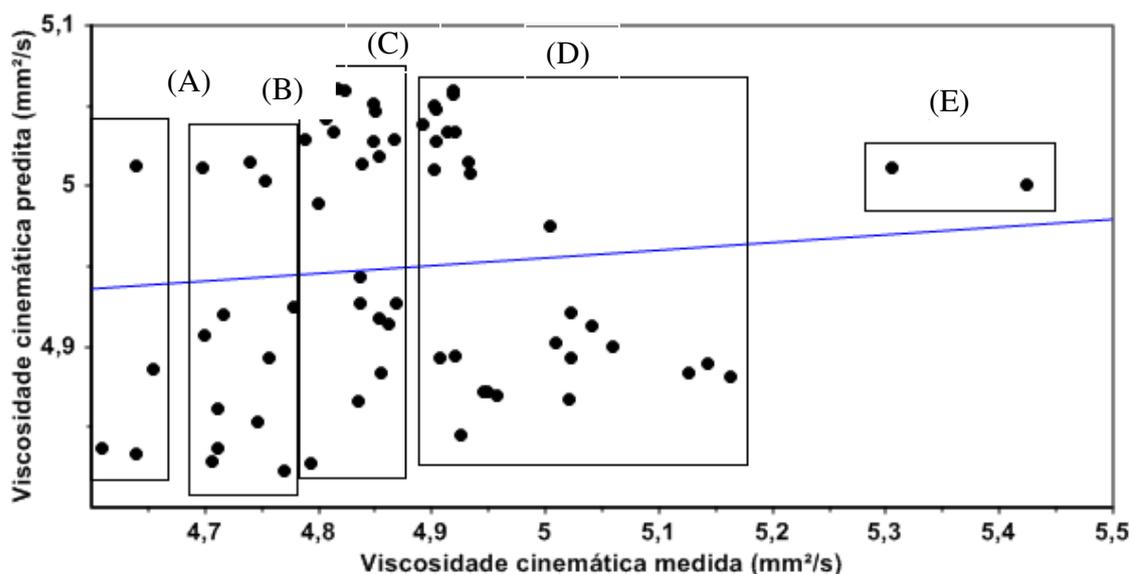
Os valores de regressão por PLS para a acidez(Figura 17) apresentaram comportamento coerente em relação às amostras de biodiesel de óleos vegetais. Os valores previstos pelo modelo implicam que as amostras de biodiesel de óleos vegetais com o prazo de validade mais antigo (D), ano de 2008, contendo maior valor de acidez e as amostras de biodiesel de óleos vegetais válidas (A), ano de 2013, ficaram nas extremidades da curva.

Neste caso, a predição por PLS das amostras de biodiesel de óleos vegetais (algodão, canola girassol e soja) obteve com precisão os resultados dos parâmetros de calibração para acidez com relação ao prazo de validade das amostras de biodiesel de óleos vegetais, nos quais foram obtidos valores de correlação 0,75%, (RMSEP), 0.07 e de Bias -0.007.

A separação pelo prazo de validade pode ter ocorrido por razão do escurecimento enzimático que geralmente acontece no estado de deterioração do biodiesel, ou seja, quando mais escuro o biodiesel maior o tempo em que ele oxidado. Segundo KNOTHE et al. (2006) observaram que o escurecimento do biodiesel ocorre com o aumento da oxidação. Com a existência de água, os ésteres podem hidrolisar a ácidos graxos de cadeia longa promovendo o aumento de acidez.

#### 4.4.3.2 Construção do Modelo de calibração PLS para predição da viscosidade cinemática nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.

Encontra-se na Figura 18, a curva de regressão PLS para as amostras de biodiesel de óleos vegetais para viscosidade cinemática.



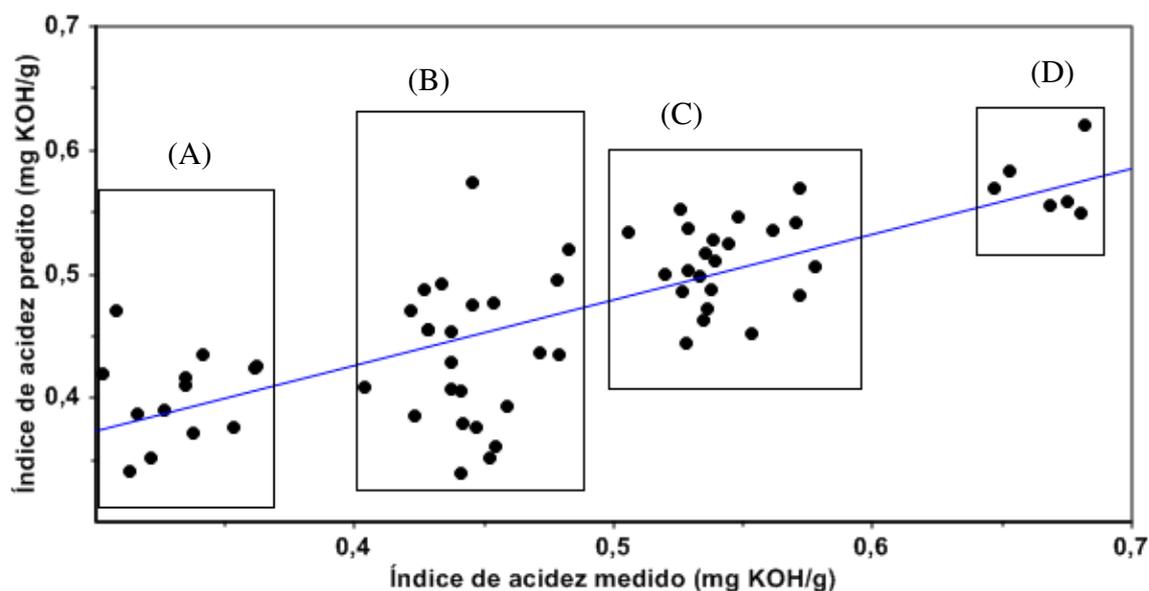
**Figura 18** - Curva de valores previstos em função dos valores de referência para viscosidade cinemática de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade biodiesel de soja(A), biodiesel de algodão(B), biodiesel girassol (C) biodiesel de canola (D) e biodiesel de algodão(E). Campina Grande, PB, 2013.

Os valores de regressão por PLS para a viscosidade cinemática (Figura 18) proporcionou a distribuição das amostras de biodiesel de óleos vegetais de acordo com o índice de viscosidade cinemática foi distribuída do seu menor ao maior valor. Neste caso, as amostras de biodiesel de óleos vegetais foram distribuídas em reação as classes de óleos vegetais fonte da matéria prima do biodiesel (algodão, canola girassol e soja) e semelhança em sua composição de ácidos graxos (Tabela 1), em que foram obtidos valores de correlação 0,50, (RMSEP), 0,16, e de Bias de 0.0417.

Esses resultados demonstraram uma satisfatória predição da viscosidade cinemática do biodiesel de óleos vegetais, a faixa espectral do visível (VIS) para obtenção de espectros, evidenciando a elevada exatidão alcançada pela técnica NIRS na predição da viscosidade do biodiesel de óleos vegetais.

#### 4.4.3.3 Gráfico dos valores preditos de acidez em função dos valores determinados utilizando o modelo MLR nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível

Na Figura 19, observa-se a curva de regressão por MLR obtidas a partir dos dados espectrais das amostras de biodiesel de óleos vegetais para acidez.



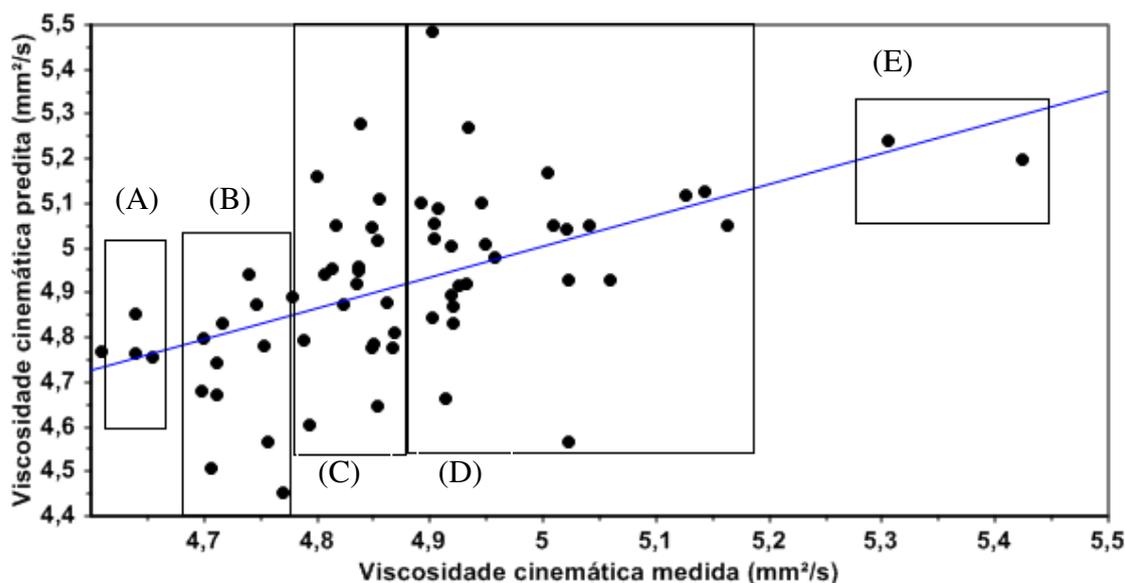
**Figura 19** - Valores previstos em função dos valores de referência para acidez de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade. 2013(A), 2012e 2011 (B), 2010 e 2009(C) e 2008(D). Campina Grande, PB, 2013.

Na Figura 19, nota-se que o modelo MLR proporcionou comportamento coerente em relação às amostras de biodiesel de óleos vegetais. Os valores previstos pelo modelo indicam que as amostras de biodiesel de óleos vegetais foram distribuídas com relação ao prazo de validade das amostras, ou seja, quanto mais alto os valores de acidez, maior o tempo que a matéria-prima está vencida, independente da relação com as classes de óleo vegetal de origem. Esses resultados estão contidos no ANEXO.

Nesse caso, a predição por MLR das amostras de biodiesel de óleos vegetais (algodão, canola girassol e soja) também conseguiu de forma não destrutiva com precisão os resultados dos parâmetros de calibração para acidez com relação ao prazo de validade das amostras de biodiesel de óleos vegetais, nos quais foram obtidos valores de correlação 0.75, (RMSEP), 0.06 e de Bias -0.010.

#### 4.4.3.4 Construção do Modelo MLR de calibração multivariada para viscosidade cinemática nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral do visível.

Na Figura 20, observa-se a curva de regressão do modelo MLR adquirida dos dados das amostras de óleos vegetais para viscosidade cinemática.



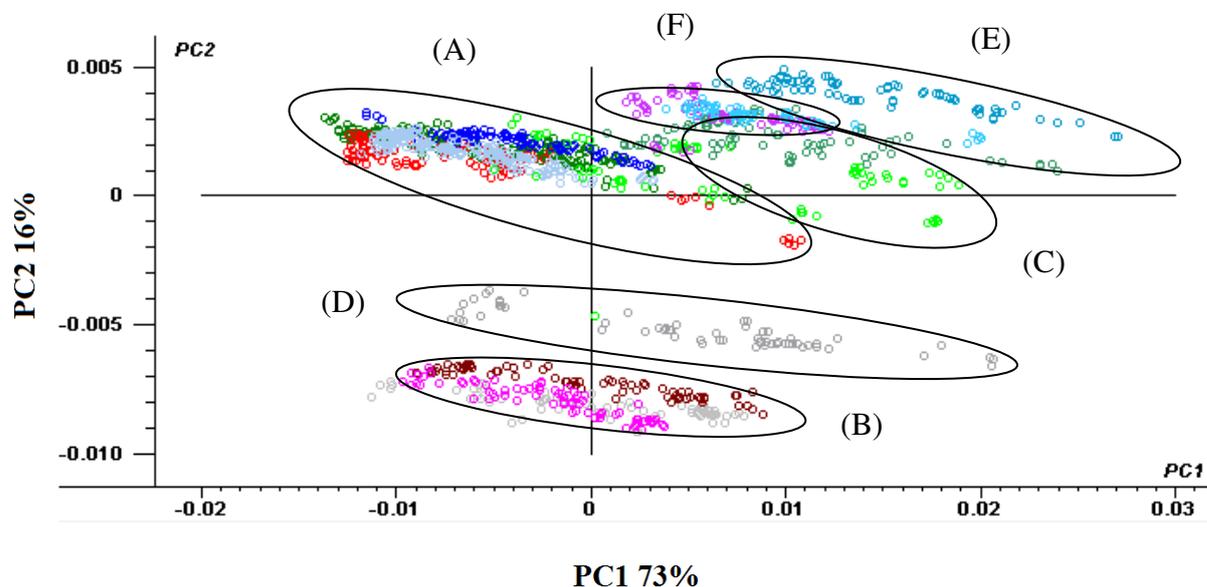
**Figura 20** - Curva de valores previstos em função dos valores de referência para viscosidade cinemática de biodiesel de diferentes classes de óleos vegetais com diferentes prazos de validade biodiesel de soja(A), biodiesel de algodão(B), biodiesel girassol (C),biodiesel de canola (D) e biodiesel de algodão(E). Campina Grande, PB, 2013.

Na Figura 20, os resultados obtidos no gráfico demonstram que no modelo de regressão MLR das amostras biodiesel de diferentes classes de óleos vegetais ressaltam à posição das amostras com a viscosidade cinemática da matéria-prima de origem e degradação. A aplicabilidade dessa região espectral tornou possível a predição da viscosidade do biodiesel de óleos vegetais.

#### 4.5 Análise exploratória dos dados (Faixa do Infravermelho Próximo)

##### 4.5.1 Análise de Componentes Principais (PCA) na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

Na Figura 21 está ilustrada a PCA das 261 amostras de biodiesel procedentes das quatro classes diferentes de óleos vegetais, algodão, canola, girassol e soja na faixa espectral de 1100-2500 nm.



**Figura 21** -Escore da PC1 × PC2 do conjunto de dados do biodiesel oriundo das classes diferentes de óleos vegetais (algodão, canola, girassol e soja) válidos e não válidos, na região espectral no infravermelho próximo (NIR) referentes à 1100 a 2500 nm. Biodiesel de algodão(A), biodiesel de canola(B), biodiesel de girassol(C, D e E), e biodiesel de soja(F). Campina Grande, PB, 2013.

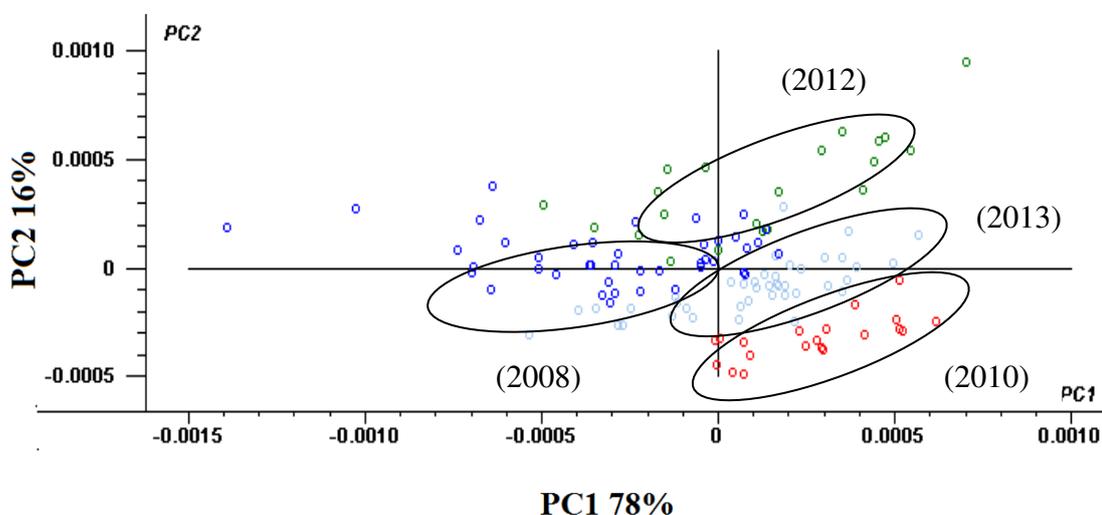
Os resultados obtidos evidenciam que, para o gráfico dos escores na Figura 21, na faixa espectral do infravermelho próximo (NIR). Na Figura 21 nota-se uma sobreposição das classes das amostras, pois ocorreu grupo não tão definido para o biodiesel de girassol tornando subdividido em três grupos (C, D e E). A faixa espectral de 1100 a 2500 não mostra de maneira clara o conjunto formado pelas classes das amostras, já que surgem então grupos homogêneos como o (A) algodão, (B) canola, (F) soja e as amostras do biodiesel de óleo de girassol que se sobrepuseram entre as demais amostras. Na região do NIR ocorreram combinações e sobretons de transições vibracionais, principalmente dos grupamentos –OH, -NH, -SH e C-H, o que significa que os espectros de NIR possuem grande quantidade de informação a respeito da organização da maioria dos compostos orgânicos (PASQUINI, 2003). Por esse motivo

algumas classes de óleos vegetais, matérias-primas do biodiesel, possuem em sua composição algumas semelhanças justificando assim a sobreposição dos grupos.

Contendo assim o percentual da variância explicada para cada PC indicado por (73% variância explicada) para PC1 e (16% variância explicada) para PC2 na faixa do VIS para o grupo das 261 amostras de biodiesel avaliadas. Segundo ALMEIDA (2012) utilizou técnicas de classificação por componentes principais (PCA) para distinguir os óleos vegetais e misturas pela composição dos ácidos graxos, empregando a espectroscopia NIR e verificou que algumas classes de óleos vegetais se agrupam porque se assemelham com relação à estrutura de ácidos graxos.

#### 4.5.2 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de algodão na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

A partir das 126 amostras de biodiesel oriundas de óleos de algodão válidos e não válidos, na Figura 22.



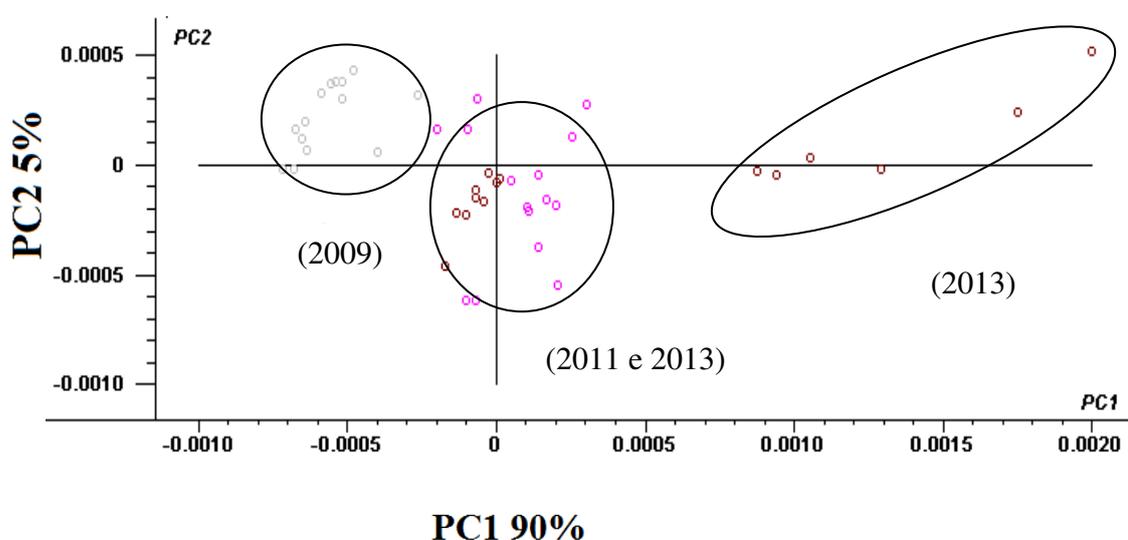
**Figura 22** - Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de algodão, com matéria prima válida 2013 e não válidas 2012, 2010 e 2008. Campina Grande, PB, 2013.

No gráfico dos escores de PC1 versus PC2, das amostras de biodiesel de óleo de algodão, pode ser observada uma forte sobreposição entre as classes, não sendo possível obter uma discriminação efetiva das amostras do biodiesel válido em relação às demais amostras que estão fora do prazo de validade na faixa espectral do infravermelho

próximo de (1100-2500nm). Conforme observa-se que as duas primeiras PC's explicam um total de 94 % da variância dos dados.

#### 4.5.3 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de canola na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

De acordo com a Figura 23, pode ser visualizada as amostras das 45 amostras de biodiesel de canola.

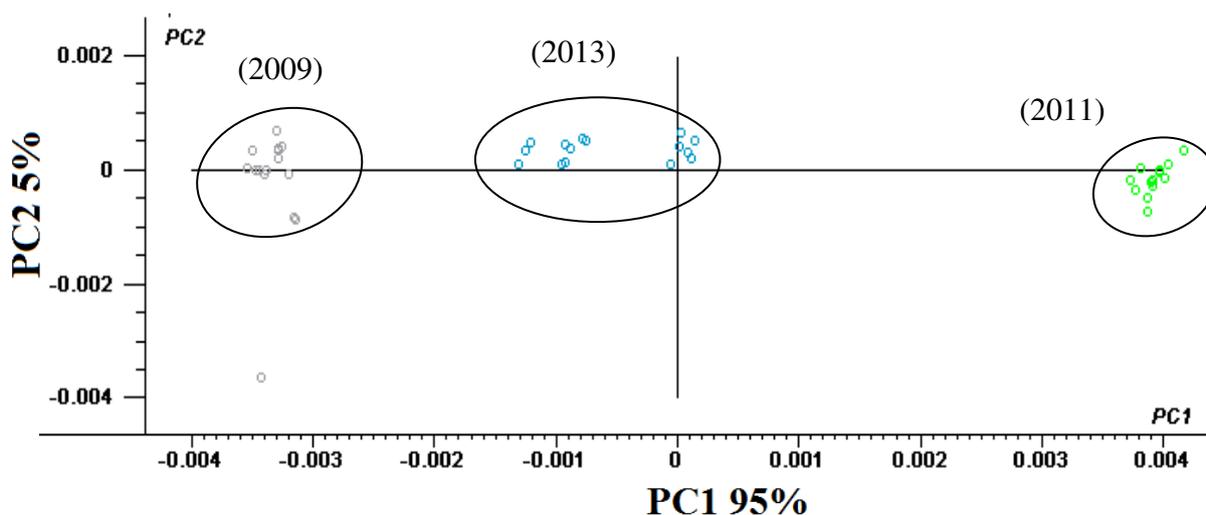


**Figura 23** - Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de canola, com prazo de validade de 2013 e não validas 2009, e 2011. Campina Grande, PB, 2013.

Nota-se na Figura 23 que as amostras do biodiesel de óleo de canola da figura 21 distribuem-se aleatoriamente ao longo da PC1, não ocorrendo à formação de um grupo distinto referente às amostras de biodiesel com prazo de validade de 2009, tornando assim a faixa espectral de 1100 a 2500 nm, não tão apropriada para a formação dos grupos das amostras de biodiesel. Na figura 25, a PC1 explica 90%, e PC2 explica 5% da variância explicada dos dados e está relacionada à degradação da matéria-prima da produção do biodiesel.

#### 4.5.4 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de girassol na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

Na Figura 24, Gráfico dos escores para mostras de biodiesel de óleo de girassol.

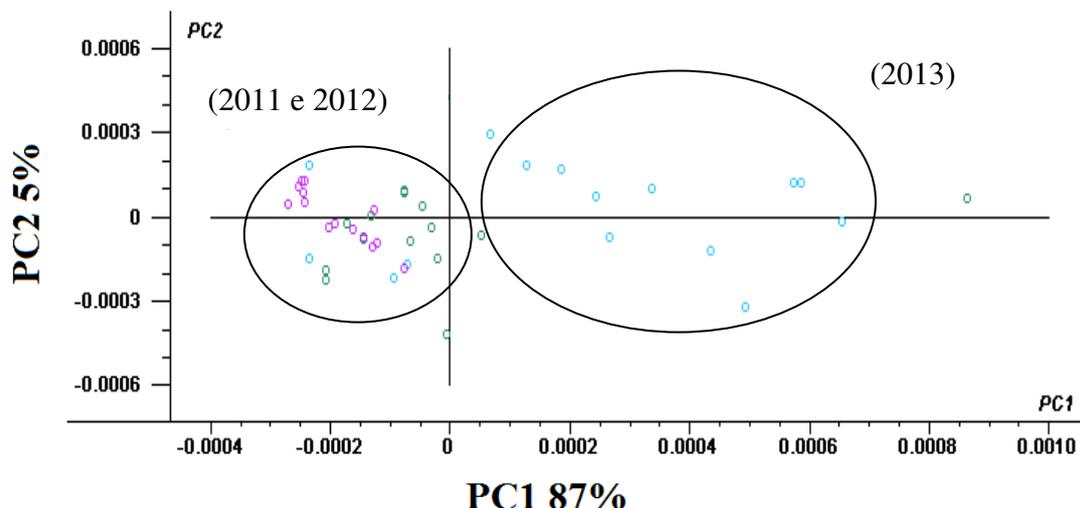


**Figura 24** - Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de girassol, sendo matéria prima válida, 2013 e não válidas 2011, 2009. Campina Grande, PB, 2013.

Analisando-se a mesma, observa-se a distinção das 45 amostras de biodiesel (óleo de girassol) ao longo da PC1. Nota-se modelo das PCs apresenta a distribuição das amostras de biodiesel estudadas, baseando-se em três grupos de acordo com os prazos de validade da matéria-prima sendo possível verificar a formação do grupo válido e não válido associados, com a separação características dos dois grupos do biodiesel com a matéria-prima inválida.

#### **4.5.5 Análise de Componentes Principais (PCA) para as amostras de biodiesel de óleo de soja na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.**

Na Figura 25 está apresentada o gráfico dos escores das amostras de biodiesel de óleo de soja, com matéria prima válidas e não válidas.



**Figura 25** - Escores de PC1 x PC2 do biodiesel originado de óleo de soja, (A) com matéria prima válida, 2013 e (B) não válida, 2011 e 2009. Campina Grande, PB, 2013.

Como é visível na Figura 25, a análise de PCA das amostras não permitiu distinguir os grupos produzidas a partir de óleo de soja com prazo de validade vencido. A análise de PCA não foi precisa em relação ao comportamento dos agrupamentos das amostras de biodiesel de óleo de soja, não possibilitando assim verificar um distanciamento considerável do conjunto das amostras de biodiesel válidas em relação a não válidas.

A análise de componentes principais baseada em antecedentes espectroscópicos na faixa espectral de 1100 a 2500 não proporcionou potencialidade para a discriminação do biodiesel de óleo vegetal de acordo com as classes das amostras válidas e não válidas com algumas exceções provocadas por características similares entre os óleos vegetais.

O percentual da variância explicada na faixa de 1100 a 2500 nm infravermelho próximo composta da PC1 x PC2 foi de (92%) para o grupo das 45 amostras de biodiesel avaliadas.

#### **4.6 Construção do Modelo SIMCA para amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.**

Os modelos SIMCA foram construídos para amostras de biodiesel de óleos vegetais (algodão, canola, girassol e soja) do conjunto de predição modelos para as

classes de biodiesel com matéria-prima válida e não válida na região do NIR (Tabela 10).

**Tabela 10** – Resultados da classificação dos modelos SIMCA (0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 25% de nível de significância) para biodiesel de óleos vegetais válidos e não válidos na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

		Nível de significância											
		Erro Tipo I						Erro Tipo II					
AMOSTRA	S	0,1	0,5	1	5	10	25	0,1	0,5	1	5	10	25
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Algodão		1	1	1	1	2	3	74	71	70	66	60	9
Canola		-	-	-	-	-	-	27	26	27	23	18	2
Girassol		-	-	-	-	-	1	11	2	-	-	-	-
Soja		-	-	-	-	-	-	32	29	27	27	24	9

Foi verificado durante a classificação dos modelos SIMCA do biodiesel provenientes das quatro classes de óleos vegetais pesquisados que ocorreram comportamento diferentes para as amostras válidas e não válidas que na faixa espectral de 400 a 800nm, observa-se que ocorreram erros dos tipos I e II na faixa espectral de 1100 a 2500 nm, principalmente o erro do tipo II.

Com os resultados obtidos pelos modelos SIMCA, observa-se que não ocorrem erros do tipo I nas amostras de biodiesel de canola e soja, ocorrendo esse tipo de erro em todas as porcentagens nas amostras de algodão. Nas amostras de biodiesel provenientes de óleo de girassol ocorreu erro ao nível de 25% de significância. O erro do tipo II ocorreu em todas as amostras, com exceção das amostras do biodiesel de óleo de girassol nos níveis de 1 a 25% de significância.

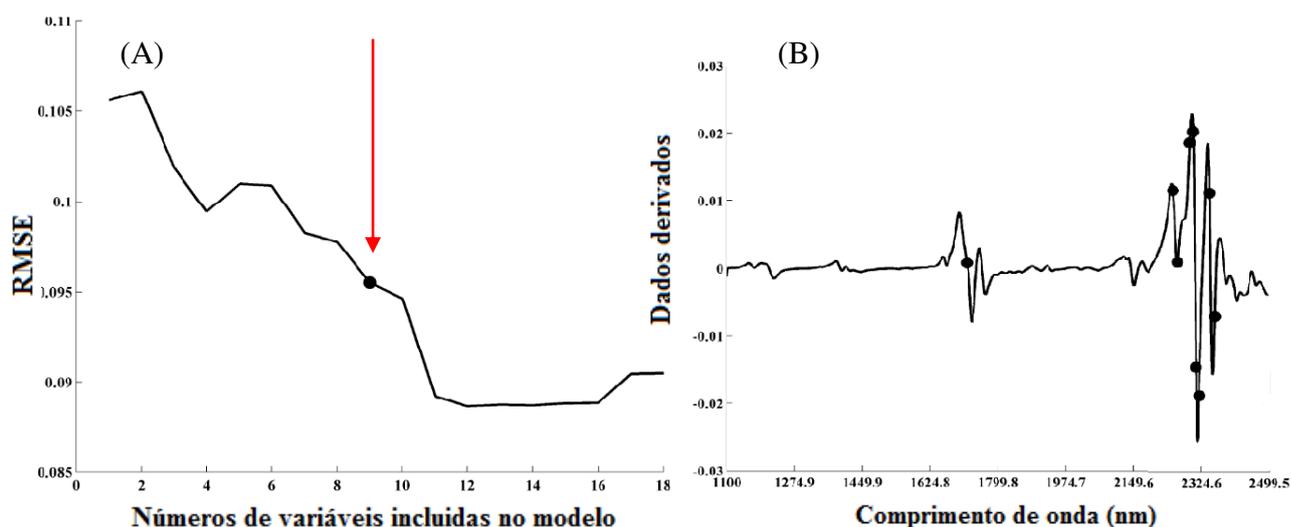
No modelo SIMCA criado para as amostras de biodiesel com matérias-primas válidas e não válidas de biodiesel de todas as classes de óleos vegetais refinados utilizadas na faixa espectral de 1100 a 2500 nm foram classificadas satisfatoriamente em relação ao erro do tipo I com exceção das amostras de biodiesel de girassol ao nível de significância de 25% e das amostras de biodiesel de algodão que não foram classificadas.

No erro do tipo II todas as amostras de biodiesel de algodão, canola e soja não foram classificadas com exceção das amostras de biodiesel de girassol aos níveis de significância de 1% a 25%. Ocorreu assim uma não uniformidade das amostras que foram classificadas nas classes não corretas.

#### 4.7 Calibração multivariada dos dados na Faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

##### 4.7.1 Gráficos associados à seleção de variáveis Algoritmo de Projeções Sucessivas (APS) para a acidez na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

Destaca-se na Figura 26, os gráficos da seleção de variáveis para a construção do modelo APS, e todas as variáveis selecionadas

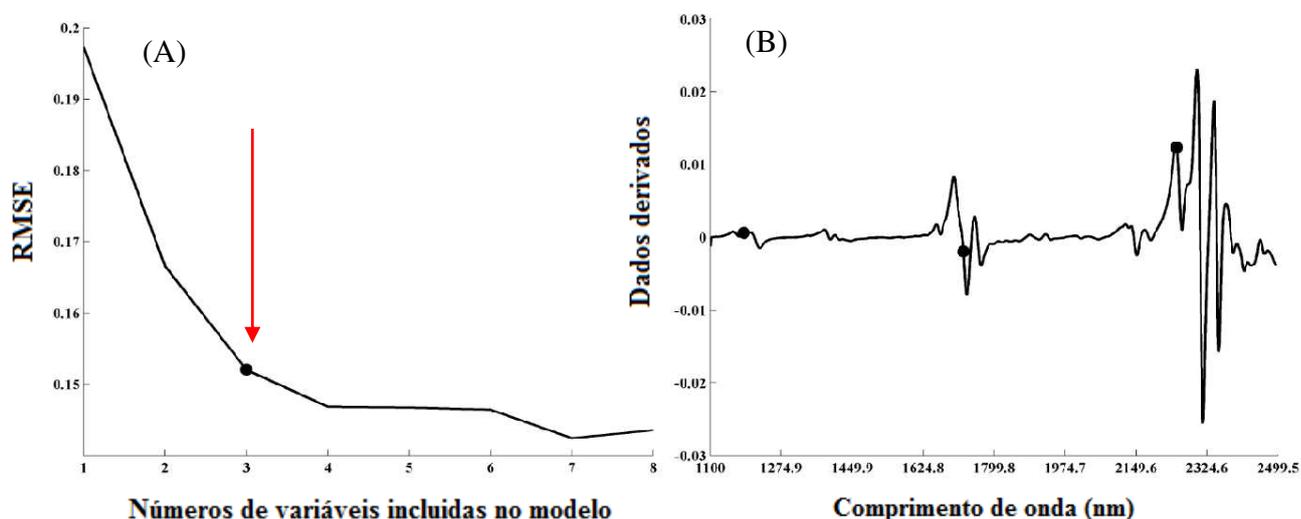


**Figura 26** -Escolha das variáveis espectrais selecionadas pela estratégia APS para a construção do modelo MLR na determinação da acidez do biodiesel de óleos vegetais. Onde dados derivados =  $\frac{\partial[-\log(1/R)]}{\partial\lambda}$  Campina Grande – PB.

Como pode ser visto(Figura 26) o modelo utilizou 9 variáveis que foram incluídas. No gráfico (A) constata-se o número de amostras selecionadas pelo programa para o parâmetro de acidez, e no gráfico (B), encontra-se a distribuição das amostras de biodiesel de óleos vegetais.

##### 4.7.2 Gráficos associado à seleção de variáveis Algoritmo de Projeções Sucessivas (APS) para a viscosidade cinemática na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

Na Figura 27, encontram-se os gráficos da seleção de variáveis para o modelo APS.



**Figura 27** - Escolha de variáveis latentes (A) e Variáveis espectrais selecionadas pelo APS (B) na construção dos modelos de calibração para a viscosidade cinemática. Onde

$$\text{dados derivados} = \frac{\partial[-\log(1/R)]}{\partial\lambda} \text{ Campina Grande - PB.}$$

Na Figura 27 (A) está demonstrada a quantidade de variáveis necessária para a formação do modelo, que para a viscosidade cinemática foram necessárias 3 amostras de biodiesel de óleos vegetais, sendo as mesmas distribuídas na Figura 27 (B) por toda a faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

#### **4.7.3 Construção do Modelo de calibração multivariada para predição da acidez e viscosidade nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.**

**Tabela 11** - Modelos de regressão multivariada para predição de acidez e viscosidade cinemática de biodiesel de óleos vegetais.

<b>Acidez</b>				
<b>Método de calibração</b>	<b>Nº (VL) *</b> <b>Nº (SV) *</b>	<b>RMSEP (mg KOH/g)</b>	<b>Correlação (R)</b>	<b>Bias</b>
<b>PLS</b>	7	0,15	0,25	- 0,069
<b>MLR</b>	9	0,09	0,36	- 0,028
<b>Viscosidade</b>				
<b>Método de calibração</b>	<b>Nº (VL) *</b> <b>Nº (SV) *</b>	<b>RMSEP (mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Correlação (R)</b>	<b>Bias</b>
<b>PLS</b>	2	0,11	0,67	0,019
<b>MLR</b>	3	0,10	0,74	0,040

\*(VL) variável latente; \*(SV) seleção de variáveis RMSEP Raiz Quadrada dos Erros Médios de Predição

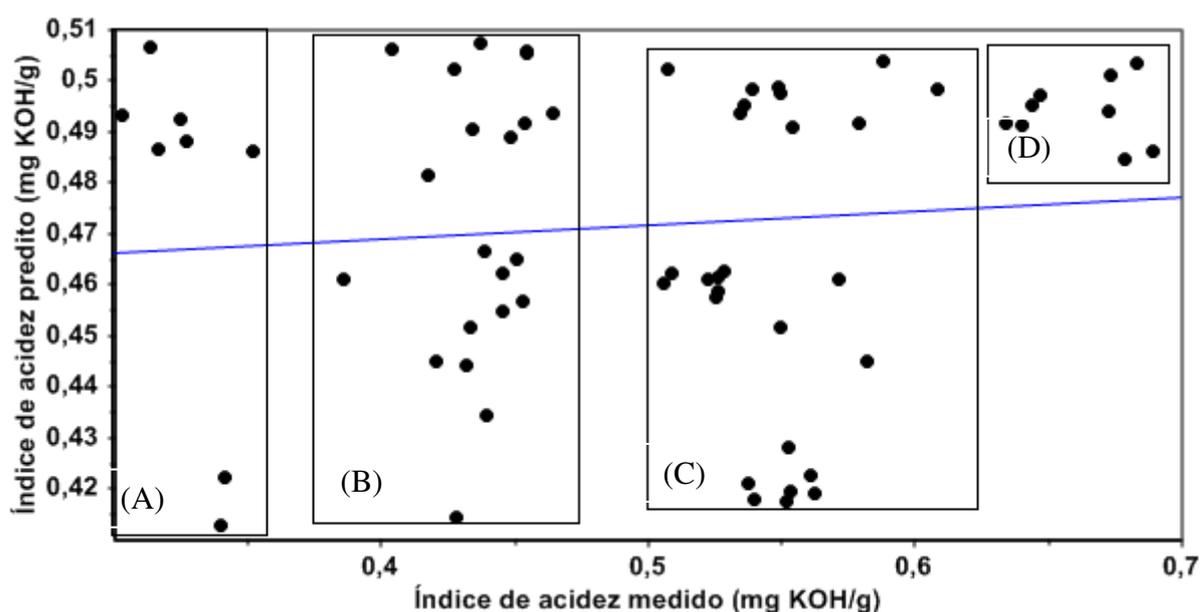
Nos resultados dos modelos de predição na Tabela 11, PLS e MLR para a acidez, observou-se que para ambos os modelos, tanto (RMSEP), correlação e Bias, os valores não foram próximos quanto os obtidos na faixa espectral de 400 a 800 nm, ou seja, o desempenho dos modelos de regressão PLS e MLR, quando comparados, não ofereceu valores semelhantes. O modelo MLR apresentou desempenho semelhante quando comparado com o modelo PLS, com uma boa predição em relação à acidez do biodiesel de óleos vegetais, com coeficiente de correlação 0,36, RMSEP de 0,09 mg KOH/g e Bias de -0.028.

Os mesmos resultados foram obtidos nos modelos de predição na Tabela 11, de PLS e MLR para a viscosidade cinemática. Observou-se que para ambos os modelos, tanto (RMSEP) correlação quanto e Bias, os valores não foram próximos quanto os obtidos na faixa espectral de 400 a 800 nm. O modelo MLR apresentou performance semelhante quanto confrontado com o modelo PLS. Para o modelo MLR, a predição em relação à acidez do biodiesel de óleos vegetais apresentou valores de coeficiente de correlação 0,74, RMSEP de 0,10mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>e Bias de 0,040. De acordo com CARNEIRO e BORIN (2012) o modelo PLS para quantificação da viscosidade do conjunto de amostras de biodieseis, onde ocorreram cinco variáveis latentes o modelo se mostrou adequado, apresentando erros relativos para o conjunto de previsão de até 14%. Porém, o modelo desenvolvido para quantificação do índice de acidez não se mostrou aceitável, pois apresentou erros relativos muito altos. Uma alternativa para este caso seria a aplicação de um modelo de regressão não linear como redes neurais artificiais. Porém, o modelo PLS para quantificação de viscosidade das amostras de biodieseis pode

serconsiderado adequado, pois apresentou errosrelativos de até 14%. Entretanto, o modelo paraquantificação do índice de acidez não se mostrouadequado pois apresentou valores muito altos,especialmente, para biodieseis de óleos vegetais desoja e de canola. Uma alternativa seria modelarestes dados com modelos não lineares como redesneurais.

#### 4.7.4 Construção do Modelo de calibração PLS para predição da acidez nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm

Na Figura 28 visualiza-se a curva de regressão para o modelo de regressão PLS, obtidas a partir dos dados espectrais das amostras de biodiesel de óleos vegetais



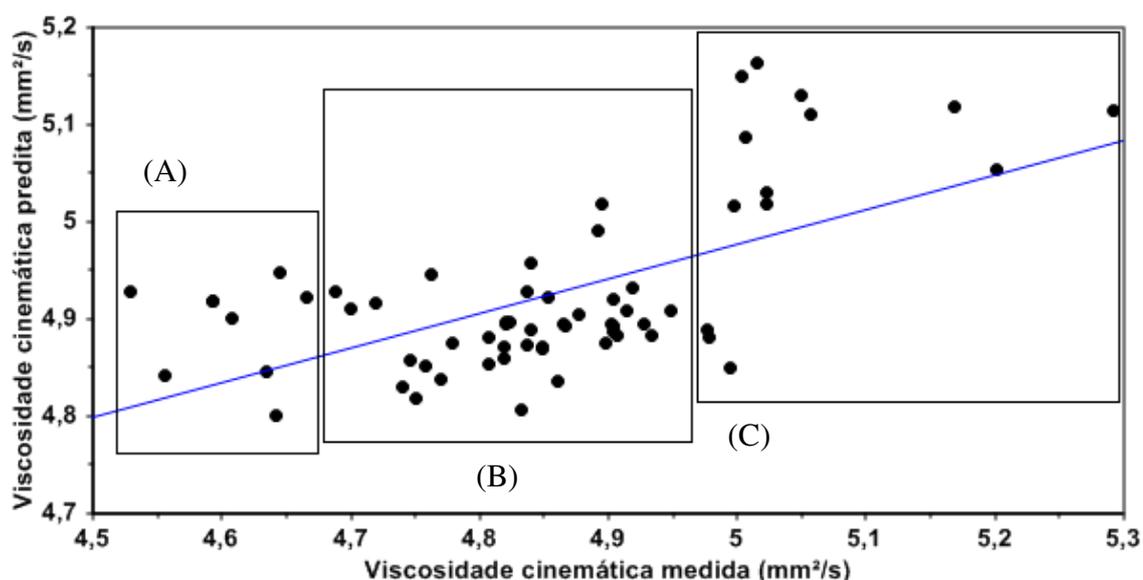
**Figura 28** - Valores previstos em função dos valores de referência para acidez de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade. 2013(A), 2012 e 2011(B), 2010 e 2009 (C) e 2008(D). Campina Grande, PB, 2013.

Ao analisar a Figura 28, nota-se que os valores de regressão PLS na faixa do NIR (1100 a 2500) apresentam comportamento semelhante para a acidez. Eles apresentaram o mesmo comportamento em relação às amostras de biodiesel de óleos vegetais. Os valores previstos pelo modelo indicam que as amostras de biodiesel de óleos vegetais vencidas por um período maior de tempo (D) ano de 2008 possuem o maior valor de acidez, enquanto que as amostras de biodiesel de óleos vegetais válidas possuem o menor valor de acidez (A) ano de 2013.

Nesse caso, a predição por PLS das amostras de biodiesel de óleos vegetais (algodão, canola girassol e soja) obteve uma precisão inferior nos resultados dos parâmetros de calibração para acidez com relação ao prazo de validade das amostras de biodiesel de óleos vegetais.

#### 4.7.5 Construção do Modelo de calibração PLS para predição da viscosidade cinemática nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

Na Figura 29, verifica-se a curva de regressão obtidas a partir dos dados espectrais das amostras de biodiesel de óleos vegetais.



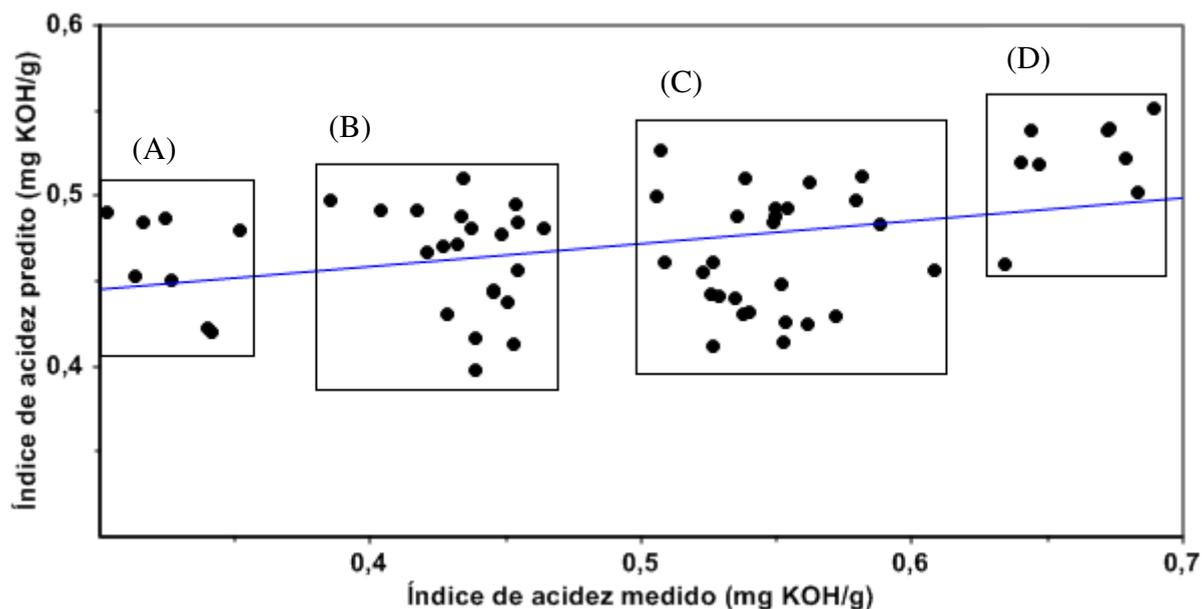
**Figura 29** - Valores previstos em função dos valores de referência para viscosidade cinemática de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade biodiesel de algodão e soja(A), biodiesel de algodão e girassol(B), biodiesel de canola(C). Campina Grande, PB, 2013.

Os resultados obtidos na Figura 29 demonstraram que os valores de regressão por PLS para a viscosidade cinemática obtida na predição na faixa espectral de 1100 a 2500 não expressa com exatidão a predição da viscosidade do biodiesel de óleos vegetais.

Neste caso, as amostras de biodiesel de óleos vegetais não foram distribuídas satisfatoriamente de acordo com o grau de viscosidade. Foram obtidos valores de correlação 0,67, (RMSEP) 0.11% e Bias 0.019.

#### 4.7.6 Gráfico dos valores preditos de acidez em função dos valores determinados utilizando o modelo MLR nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

Na Figura 30, esta ilustrada a curva de regressão por MLR obtidas a partir dos dados espectrais das amostras de biodiesel de óleos vegetais.

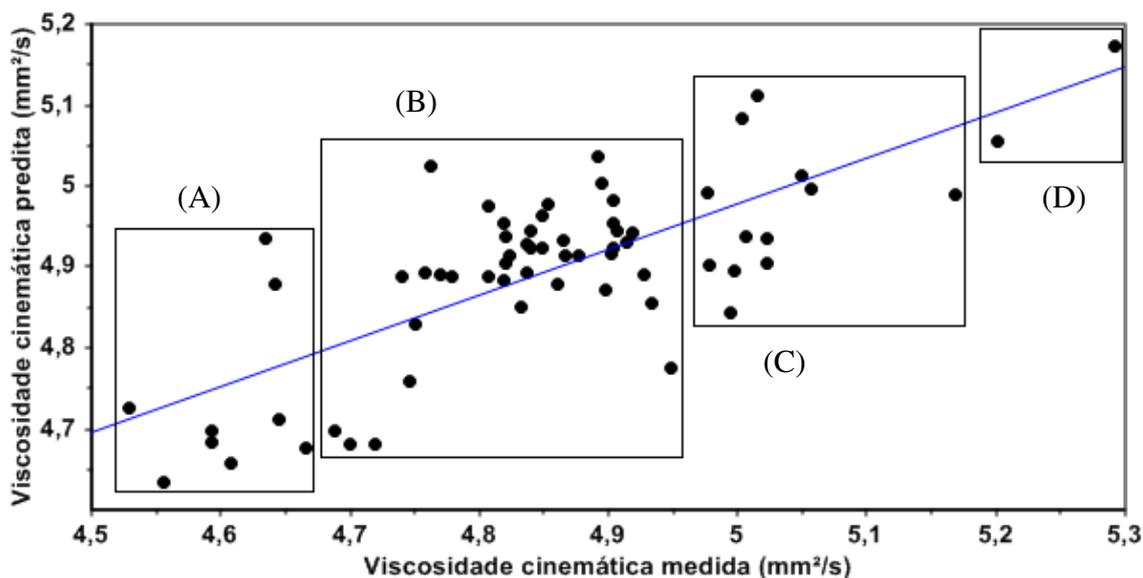


**Figura 30** - Valores previstos em função dos valores de referência para acidez de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade. 2013(A), 2012 e 2011(B),2010 e 2009 (C) e 2008(D). Campina Grande, PB, 2013.

O mesmo comportamento do PLS foi encontrado para a acidez na Figura 30, no MLR, com relação às amostras de biodiesel de óleos vegetais. Os valores previstos pelo modelo PLS e MLR são similares quanto na faixa de 400 a 800 nm, as mesmas indicaram que as amostras de biodiesel de óleos vegetais vencidas por um período maior de tempo (D) ano de 2008 possui o maior valor de acidez, enquanto que as amostras de biodiesel de óleos vegetais válidas possuem o menor valor de acidez (A) ano de 2013.

#### 4.7.7 Construção do Modelo de calibração MLR para predição da viscosidade cinemática nas amostras de biodiesel de óleos vegetais na faixa espectral de 1100 a 2500 nm.

Na Figura 31, encontra-se a curva de regressão para o modelo MLR dos dados espectrais referente as amostras de biodiesel de óleos vegetais



**Figura 31** - Valores previstos em função dos valores de referência para viscosidade cinemática de biodiesel de óleos vegetais com diferentes prazos de validade biodiesel de algodão e soja(A), biodiesel de algodão e girassol(B), biodiesel de canola (C) e biodiesel de algodão(E). Campina Grande, PB, 2013.

Os resultados obtidos a Figura 31 demonstram que no modelo de regressão MLR não houve uma distribuição tão nítida das amostras de biodiesel de óleos vegetais em relação à viscosidade cinemática se comparada com a faixa espectral de 400 a 800 nm. Vale ressaltar que com relação ao PLS, os parâmetros foram semelhantes. Para o PLS e MLR, a correlação de 0.67 e 0.74, RMSEP 0.11% e 0.10 e Bias 0.019 e 0.040.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

- O modelo exploratório de reconhecimento padrão não supervisionado PCA aplicado aos espectros na região espectral de 400 a 800 nm (visível) para as amostras biodiesel de

diferentes classes de óleos vegetais é eficiente para observar a tendência de formação de classes entre essas amostras tanto em relação com o tipo de óleo vegetal como o prazo de validade da matéria-prima utilizada;

- Os resultados da PCA aplicados aos espectros na faixa espectral de 1100 a 2500 nm do biodiesel de óleos vegetais não contribuíram para uma eficiente formação de classes entre essas amostras, tanto em relação ao tipo de óleo vegetal empregado como ao prazo de validade;
- O modelo SIMCA permite classificar com exatidão de 100% as amostras na região do visível na região espectral de 400 a 800 nm nos níveis de significância de 10%, possibilitando ser empregada para identificação de amostras de biodiesel;
- A espectroscopia no infravermelho próximo das faixas espectrais de 400 a 800 nm teve melhor eficácia com relação para ao parâmetro de acidez tanto para PLS quanto para APS-MLR e para o parâmetro de viscosidade cinemática teve resultados superiores na faixa espectral de 1100 a 2500 nm, associada ao método de calibração multivariada (PLS e APS-MLR), preenchendo requisitos necessários para a determinação da qualidade do biodiesel com relação à classe de óleo vegetal e ao prazo de validade de forma não destrutiva.

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de óleos Vegetais. Análise Mensal do Mercado de Biodiesel Edição nº 9 – Outubro/2013. Disponível em: [http://www.abiove.org.br/analise\\_abiove\\_do\\_mercado\\_de\\_biodiesel.pdf](http://www.abiove.org.br/analise_abiove_do_mercado_de_biodiesel.pdf). Acesso em: 02/01/14.

ABRAPA - Associação Brasileira dos Produtores de Algodão. O algodão no Brasil. Disponível em: [www.abrapa.com.br/estatisticas/Paginas/Algodao-no-Brasil](http://www.abrapa.com.br/estatisticas/Paginas/Algodao-no-Brasil). Acesso em: 10 abril de 2013.

AKUTSU, R. C.; BOTELHO, R. A.; CAMARGO, E. B.; SÁVIO, K. E. O.; ARAÚJO, W. Adequação das boas práticas de fabricação em serviços de alimentação. **Revista de Nutrição**, v.3, p.419 - 427. 2005.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Manuseio e Armazenagem de Óleo Diesel B. 2010. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em: 12 jul. 2012.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Manuseio e Armazenagem de Óleo Diesel B. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em: 11 Mar. 2013.

ANWAR, F.; RASHID, U. Production of Biodiesel through Optimized Alkaline-catalyzed Transesterification of Rapeseed Oil. **Fuel**, v. 87, p. 265 - 273, 2008.

ALADEDUNYE, F. A. E.; PRZYBYLSKI, R. Protecting oil during frying: A comparative study. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, p.893 - 901, 2009.

ALMEIDA, K. M. de. **Obtenção de misturas de óleos vegetais: otimização, caracterização e predição de propriedades físicas e químicas**. 76 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais Campina Grande, 2012.

ARAÚJO, M C U, SALDANHA, T C B; GALVÃO, R K H; YONEYAMA, T; CHAME, H C; VISANI, V. The Successive Projections Algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, vol 65, pág 57, 2001.

ATKINS, P. W. Físico-Química Fundamentos. 2ed. Oxford: LTC. 2003.476p.

AZZOUZ, T.; PUIGDOMÉNECH, A.; ARAGAY, M.; TAULER, R. Comparison between different data pré-treatment methods in the analysis of forage sample using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy and partial least – squares multivariate calibration method. **Analytica Chimica Acta**, v. 484, p.121 - 134, 2003.

BAILEY, A. V.; HARRIS, J. A.; SKAU, E. L. Cyclopropenoid latty acid contentand fatty composition of crude oils from twenty-five varieties of cottonseed. **Journal American Oil Chemistry**, v. 43, p. 107 - 110, 1966.

BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z.; LOMAKINA, E. I. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques, **Analytica Chimica Acta**, n. 67, p.27 - 35, 2010.

BALABIN, R. M.; SMIRNOV, S. V. Variable selection in near-infrared spectroscopy: Benchmarking of feature selection methods on biodiesel. **Analytica Chimica Acta**, v.692, p.63 -72, 2011.

BALBINOT JR., A. A.; BACKES, R. L.; SOUZA, A. M. Desempenho de cultivares de girassol em três épocas de semeadura no planalto norte catarinense. **Revista Scientia Agraria**, Curitiba, v.10, n.2, p.127 - 133, 2009.

BARDAWIL, O. Cearense registrou primeira patente de produção de biodiesel em todo o mundo. **Agência Brasil**. 21/09/2005. Disponível em: <<http://www.radiobras.gov.br/materia>. Acesso em 21/10/2012.

BARROS, C.S.; ROSSETTO, C.A.V. Teste de germinação sob condições de restrição hídrica para avaliar o vigor de sementes de girassol. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n. 9, p.2621 - 2624, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401, 2006.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6, p. 1628 -1634, 2009.

BELLIZZI, A.; SANTOS, C.L.; COSTA, E.Q.; BERNARDI, M.R.V. **Treinamento de manipuladores de alimentos: Uma revisão de literatura**. Higiene Alimentar. São Paulo: v.19, n.133, p. 36 - 48, 2005.

BELTRÃO, N. E. M.; **O Agronegócio do Algodão no Brasil**, 1ª edição, EMBRAPA, Campina Grande –PB, V. 1, 1999, 309 p.

BEEB, K.R.; PELL, R.J; SEASHOLTZ, M.B; KOWALSKI, B. R. Chemometrics A Practical Guide. An introduction to multivariate calibration and analysis. **Analytical Chemistry**, v.59, p. 1007 - 1987, 1998.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: A practical guide**. 1 ed.; John Wiley & Sons Inc: New York, 1998, p 348.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2234 -2239, 2009.

BYLESJÖ, M.; RANTALAINEN, M.; CLOAREC, O.; NICHOLSON, J. K.; HOLMES, E.; TRYGG, J. OPLS. Discriminant analysis: combining the strengths of PLS-DA and SIMCA classification. **Journal of Chemometrics**, v. 20, p.341 - 351, 2006.

BRANDEN, K.V.; HUBERT, M. Robust classification in high dimensions based on the SIMCA Method. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.79, p.10 - 21, 2005.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei nº 1.097, de 13 jan. 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478,

de 6 ago. 1997, 9.847, de 26 out. 1999 e 10.636, de 30 dez. 2002; e dá outras providências. DOU, 14 jan. 2005.

BRASIL, Portaria 113 de 22 de novembro de 1993, Plano de Limpeza e Desinfecção - P.L.D. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, 24 de nov. 1993. Disponível em: <http://elegis.bvs.br/leisref/public>. Acesso em: 12 de Dezembro de 2012.

BRERETON, R.G. **Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant**. Ed. Wiley. University of Bristol, UK, 2003.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry Electronic Supplementary Information available. **Analyst**, v. 125, n. 11, p. 2125 - 2154, 2000.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v.8, p.84 - 99, 1985.

CAMOLESI, V. J. **Caracterização do querosene através da espectroscopia no Infravermelho próximo**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade de São Paulo, São Paulo.

CANECA, A. R.; PIMENTAL, M. F.; GALVÃO, R. K. H.; DA MATTA, C.E.; DE CARVALHO, F. R.; RAIMUNDO, I. M.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J.J.R. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. **Talanta**, V. 70, p.344-352, 2006.

CARNEIRO, G. P; BORIN, A. Desenvolvimento de modelo de calibração multivariada para determinação de índices de acidez e viscosidade em biodiesel empregando espectroscopia no infravermelho médio. Anais do XVII Encontro de Iniciação Científica. II Encontro de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Setembro de 2012.

CASTRO NETO, M. **Vantagens e desvantagens no uso do biodiesel**. 2007. Disponível em: [www.brasilbio.blogspot.com/](http://www.brasilbio.blogspot.com/). Acesso em: 5 mar, 2013.

CÉSAR, A. D. S.; BATALHA, M. O. Analysis of the competitiveness drivers on the biodiesel productive chain: the case of castor bean. **Produção**, v.21, n.3, p.484 - 497, 2011.

CHAU, F. T.; LIANG, Y. Z.; GAO, J.; SHAO, X. G. **Chemometrics: From Basics to Wavelet Transform**. In Chemical analysis, 1 ed.; Winefordner, J. D., Ed. John Wiley & Sons Inc: New Jersey, 2004, v. 164.

CHAVANNE, C. G.; BELGIAN. Patente. Transformação de óleo vegetal em combustível. 28 de Julho de 1937. Número: 422877. Disponível em: <http://lipidlibrary.aocs.org/history/Diesel/patent.pdf>. Acesso em 06 de Março de 2013.

CHEN, Q.; ZHAO, J.; ZHANG, H.; WANG, X. Feasibility study on qualitative and quantitative analysis in tea by near infrared spectroscopy with multivariate calibration. **Analytica Chimica Acta**, v.572, p.77 - 84, 2006.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A.; GRIMALDI, R. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média: I- Composição em ácidos graxos e em triacilgliceróis. **Química Nova**, v. 31, p. 232 - 237, 2008.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**, 1ª Ed., Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda., 2000.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481 - 487, 2007.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Canola, Período: Outubro de 2012. **Conjuntura Mensal**. 2012. 8p. Disponível em: [www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11\\_10\\_13\\_09\\_12\\_14\\_canolaoutubro2012.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_10_13_09_12_14_canolaoutubro2012.pdf). Acesso em: 03 Janeiro de 2013.

COUTO, L.C.; COUTO, L.; WATIZLAWICK, L.F.; BARCELLOS, D.C.; MUELLER, M. Biodiesel: uma revisão. **Biomassa & Energia**, v. 3, n. 2, p. 137 - 183, 2007.

DEGÁSPARI, C.H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v.5, n.1, p.33 - 40, 2004.

DONKE, A. C. G.; BARRANTES, L. D. S.; SCACHETT, M.T.; SUASSUNA, N. D.; FIGUEIREDO, M. C. B. DE; KULAY, L.; MATSURA, M. I. DA S. F. **Life cycle impact assessment of cotton production in the Brazilian Savanna**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON LIFE CYCLE ASSESMENT, CILCA. Mendoza. Sustainability metrics from cradle to grave: proceedings. Mendoza: Facultad Regional Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional, p. 189 - 195, 2013.

DRENNEN, K. J.; KRAEMER, E. G.; LODER, R. A. Advances and Perspectives in Near-Infrared Spectrophotometry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.22, n. 6, p. 443 - 475 ,1991.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: [www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/index.htm](http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/index.htm)> Acesso em: 25 out. 2013.

ENCINAR, J. M.; JUAN, F.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ R. A. Ethanolysis of used frying oils: Biodiesel preparation and characterization. **Fuel processing technology**, v.88, p. 513 - 522, 2007.

FAGUNDES, M. H. **Sementes de girassol**. CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento. <http://www.conab.gov.br>. Acesso em 5 Outubro de 2012.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1 - 15, 1999.

FERRÃO, M. F.; Técnicas de reflexão no infravermelho aplicadas na análise de alimentos. **Tecnológica**, v. 5, p. 63, 2001.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19 - 23, 2005.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v.22, n.5, p. 724 - 731, 1999.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v.33, n. 9, p. 1859 – 1862, 2010.

GALVÃO, R. K. H.; ARAUJO, M. C. U.; JOSÉ, G. E.; PONTES, M. J. C.; SILVA, E. C.; SALDANHA, T. C. B. A method for calibration and validation subset partitioning. **Talanta**, v. 67, p. 736 - 740, 2005.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. 2006. 105f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Curso de Pós Graduação em Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas - SP.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1369 - 1373, 2007.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de Biodiesel na mistura Biodiesel: Diesel utilizando espectroscopia na região do Infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.2, p.421 - 426, 2008.

GUILHOTO, J. J.; SILVEIRA, F. G.; ICHIHARA, S. M.; AZZONI, C. R. A importância do agronegócio familiar no Brasil. **Revista de economia e sociologia rural**, v.44, p.355 - 382, 2006.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005, v.1, c. 6, p. 213 - 268.

GUTIERREZ OPPE, E. E.; ROTONDARO, R. G. Gestão da Qualidade do biodiesel no Brasil comparada com modelos internacionais. **GEPROS. Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, v. 8, n. 2, p. 131, 2013.

HARRIS, D. C.; BONAPACE, J. A. P.; BARCIA, O. E. “**Análise Química Quantitativa**”. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005, 876p.

HELPER, G. A.; SILVA, L. D. F. F. D.; BOCK, F. C.; MARDER, L. 2013. **Análise de componentes principais por intervalos (ipca) como método de seleção de região espectral no infravermelho próximo para discriminação de óleos vegetais**. In II Workshop em Sistemas e Processos Industriais.

HILL, T.; LEWICKI, P. **Statistics: Methods and Applications**. 2006. A Comprehensive Reference for Science, Industry, and Data Mining, StatSoft, 1 Ed., p.41-813.

HONORATO, F. A.; BARROS Neto, B.; MARTINS, M.N.; GALVÃO, R.K.H.; PIMENTEL, M.F.; Transferência de calibração em métodos multivariados. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1301 - 1312, 2007.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**, 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v.1. Índice de acidez: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985, p. 245 - 246.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1312 - 1320, 2010.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v.28, n.6, p. 947, 2005.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos avançados**, São Paulo, v. 24, n. 68, 2010.

KOMPANY-ZAREH, M.; AKHLAGHI, Y. Correlation weighted successive projections algorithm as a novel method for variable selection in QSAR studies: investigation of anti-HIV activity of HEPT derivatives. **Journal of Chemometrics**, 21: 239, 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do biodiesel**. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.339 p.

KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **Revista A&G**, v. 47, n. 2, 2001.

LAMMERS, P. **International biodiesel markets. Developments in production and trade**. Ed. German Union for the Promotion of Oils and Protein Plants (UFOP), p. 1-24, 2011.

LAVINE, B. K. **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: Wiley, 2000.

LAZZAROTTO, J. J.; ROESSING, A. C.; MELLO, H. C. **O agronegócio do girassol no mundo e no Brasil**. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). Girassol no Brasil. Londrina: EMBRAPA, 2005, p. 15 - 42.

LIMA, K. M.; RAIMUNDO JR, I. M.; SILVA, A. M. S.; PIMENTEL, M. F. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1635-1643, 2009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v.51, n.8, p.1376 - 1388, 2006.

MANDARINO, J. M. G. **Óleo de girassol como alimento funcional**. In: LEITE, R. M. V. B.C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). Girassol no Brasil. Londrina: EMBRAPA, 2005, p. 43 -49.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n.1, p. 217- 232, 2010.

MATTEI, L. F. **Programa Nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): trajetória, situação atual e desafios**. In: “SOBER”.2008.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M.; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 3746 - 3747, 2007.

MELO FILHO, G. A. de; RICHETTI, A. Estimativa de custo de produção de algodão, safra 2001/02, em Mato Grosso do Sul. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2001. 4 p. (Embrapa Agropecuária Oeste. **Comunicado Técnico**, 39).

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel, **Bioresource technology**, v. 97, n. 12, p. 1392 - 1397, 2006.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (Brasil). Biodiesel. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>. Acessado em: Março de 2013.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 5th ed. England: Pearson Education Limited, 2005, 266p.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZINA, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; FILHO, E. R.; LIÃO, P. L. M.; FERREIRA, A. G. "Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using <sup>1</sup>H NMR and chemometrics," **Talanta**, v. 78, p. 660 - 664, 2009.

MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; FERREIRA, M. M. Determinação de açúcar total em café cru por espectroscopia no infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. **Química Nova**, v.30 n.2, p. 346 - 350, 2008.

MORGANO, M. A.; FARIA, C.G.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. C.; Determinação de proteína em Café Cru por Espectroscopia NIR e Regressão PLS. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*.Campinas, v.25, n.1, p.25 - 31, 2005.

MOURAD, A. L. (2006). Principais culturas para obtenção de óleos vegetais combustíveis no Brasil. Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural.**Anais...** Campinas: UNIFEI. 1

NAES T.; ISAKSSON T.; FEARN T.; DAVIES T. 2002. **A User-friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification**. NIRPublications: Chichester, UK.

NOGALA, K. M.; KORCZAK, J.; DRATWIA, M.; LAMPSRT-SZCZAPA, E.; SIGER, A.; BUCHOWSKI, M. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests. **Food Chemistry**, v. 93, p.227 - 235, 2005.

O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. **Introduction to fats and oils technology**. 2.ed.Champaign: AOCS Press, 2000.

PARENTE, E. J. S.; SANTOS JÚNIOR, J. N.; PEREIRA, J. A. B.; PARENTE JÚNIOR, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Tecbio, Fortaleza, Ceará, 2003, 68p.

PARREIRA, T. F.; FERREIRA, M. M. C.; SALES, H. J. S.; DE ALMEIDA, W. B. "Quantitative determination of epoxide soybean oil using near infrared spectroscopy and multivariate calibration", *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 56, p. 1607-1614, 2003.

PAKYARI, R. On bagging and estimation in multivariate mixtures. **Metodoloski zvezki**, v.5, p.9 - 18, 2008.

PANERO, F. S.; DA SILVA, H. E. B. Application of exploratory data analysis for the characterization of tubular wells of the North of Brazil, **Microchemical Journal**, v. 88, n. 2, p. 194 - 200, 2008.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n.2, p. 198 - 219, 2003.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. Química na abordagem do cotidiano. 3. ed., Vols. 1. São Paulo: Moderna, 2003.

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; NISTAL, A. J.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M. Influence of data pre-processing on the quantitative determination of the ash content and lipids in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v.509, p.217 - 227, 2004.

PONTES, M. J. C. **Algoritmo das projeções sucessivas para a seleção de variáveis espectrais em problemas de classificação**. 2009.123f Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de João Pessoa.

PORTAL BRASIL. Matriz Energética. Acesso em 25 de Novembro de 2012, disponível em Portal Brasil: [www.brasil.gov.br/cop/panorama/o-que-o-brasil-esta-fazendo/matriz-energetica](http://www.brasil.gov.br/cop/panorama/o-que-o-brasil-esta-fazendo/matriz-energetica). 2010.

POPPI, R.J. **Calibração Multivariada em Química**. In: 3ª Escola de Verão em Quimiometria, 2004, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Disponível em: [www.puc-rio.br/sobrepucc/depto/quimica/docs](http://www.puc-rio.br/sobrepucc/depto/quimica/docs). Acesso em: 06/03/13.

PROENÇA, C. A.; GREGÓRIO, F.; PIRES, J. A.; CORRER, L. D.; HARDER, M. N. C. Biodiesel a partir de caroço de algodão. **Bioenergia em Revista: Diálogos** v.1, n.1, p.49 - 64. 2011.

RABELO, I. D.; HATAKEYAMA, K.; CRUZ, C. M. G. da S. Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura. **Revista Educação & Tecnologia**, n. 8, 2011.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, n.29, 2003.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. (2005). Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira. II Seminário de Gestão de Negócios, 1.

RINNAN, A.; BERG, F. V. D.; ENGELSEN, S. B. Review of the most common preprocessing techniques for near - infrared spectra. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 1201 - 1222, 2009.

ROCHA, F. R. P. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria de UV-VIS. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 807 - 812, 2004.

RODRIGUES, L. O.; VIEIRA, L.; CARDOSO, J. P.; MENEZES, J. C. The use of NIR as a multi-parametric in situ monitoring technique in filamentous fermentation systems. **Talanta**, v.75, n.5, p.1356 - 1361, 2008.

ROGGO, Y.; CHALUS, P.; MAURER, L.; LEMA-MARTINEZ, C.; EDMOND, A. JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, n.3, p.683 – 700, 2007.

ROYO, J. **Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro**. VI Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Aracaju -SE. p.1 - 5, 2011.

SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, n. 3, p.387 - 396, 2004.

SANTANA, J. P. Biodiesel alimenta motor da economia, **Revista Química e Derivados**, v. 414, 2003. Acesso em: 29 abr. 2004.

SANTOS, A. R.; PINHEIRO, A. C.; SODERO, A. C. R.; CUNHA, A. S.; PADILHA, M. C.; SOUSA, P. M.; FONTES, S. P.; VELOSO, M. P. Atropoisomerismo: o efeito da quiralidade axial em substâncias bioativas, **Química Nova**, v. 30. n. 1. p.125 - 135, 2007.

SANTOS, V. C.; EZEQUIEL, J M. B.; OLIVEIRA, P. S. N. Consumo e digestibilidade de ovinos alimentados com grãos e subprodutos da canola. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 10, n. 1, p. 96 - 105, 2009.

SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUÑOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical determination of Inorganic contaminants in Automotive Fuels. **Electroanalysis**, v.24, n.8, p. 1681 - 1691, 2012.

SANTOS, R. B. D.; GOMIDE, J. L.; SOUSA, L. C. D. Prediction of wood and kraft pulp quality by near infrared spectroscopy (NIRS). **Revista Árvore**, v.33, n.4, p.759 - 767, 2009.

SARTORI, M. A; PEREZ, R; JÚNIOR, A. G. S; MACHADO, S. R. S; SANTOS, M. M. S; MIRANDA, C. A. C. Análise de arranjos para extração de óleos vegetais e suprimento de usina de biodiesel. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v.47 n.2, 2009.

SENA M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos, **Química Nova**, v.23, p.547 - 556, 2000.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. E. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**. Santa Maria, v.38, n.3, p.843 - 851, 2008.

SOARES, S. F. C. **Um novo critério para seleção de variáveis usando o Algoritmo das Projeções Sucessivas**. 2010.107f Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

SOHN, M.; HIMMELSBACH, D. S.; KAYS, S. E.; ARCHIBALD, D. D.; BARTON, F. E. NIR-FT/Raman spectroscopy for nutritional classification of cereal foods, **Cereal Chemistry**, v.82, p.660 - 665, 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, v.2. 2002.

SOUZA, A. G.; DANTA, H. J.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I.M. G.; FERNANDES Jr., V. J.; SINFRÔNIO, F.S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; NOVÁK, C. Thermal And Kinetic Evaluation Of Cotton Oil Biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 3, p. 945 - 949, 2007.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e

análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p.223 - 229, 2012.

SOUZA, E. R. **Determinação de parâmetros de qualidade de gasolina e estudo de contaminantes utilizando espectros do infravermelho próximo na fase vapor**. 2005.142f. Tese (doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP. Campinas, São Paulo.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, v.30, n.3. p.667, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Assuntos Gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **Vértices**, v. 12, n. 3, p. 17- 40, 2010.

TEÓFILO, R.F. **Métodos Quimiométricos: Uma Visão Geral - Conceitos básicos de quimiometria**, Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, v. 1, 2013.

THODE FILHO, S., CABRAL, G. B., DA SILVEIRA MARANHÃO, F., SENA, M. F. M., & DA SILVA, E. R. Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.18, n.2, p.658-664, 2014.

TISTAERT, C.; DEJAEGHER, B.; HOAI, N. N.; CHATAIGNÉ, G.; RIVIÈRE, C.; HONG, V. N. T.; VAN, M. C.; QUETIN-LECLERCQ, J.; HEYDEN, Y. V. Potencial antioxidant compounds in Mallotus species fingerprints. Part I: Indication, using linear multivariate calibration techniques. **Analytica Chimica Acta**, v.649, p.24 - 32, 2009.

TOMINAGA, Y. Comparative study of class data analysis with PCA-LDA, SIMCA, PLS, ANNs. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.49, n.1, p.105-115, 1999.

VÉRAS, G.; BRITO A. L. B. D.; SILVA, A. C. D.; SILVA, P. D.; COSTA, G. B. D.; FÉLIX, L. C. N.; FONTES, M. M. D. Biodiesel classification in the visible region. *Química Nova*, v.35, n.2, p.315 - 318, 2012.

VÉRAS, G; GOMES, A. de A.; SILVA, A. C. da; BRITO, A. L. B de; ALMEIDA, P. B. A. de; MEDEIROS, E. P. Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques. *Talanta*, v.83, p.565 – 568, 2010.

VICHI, F. M; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

VOGEL, A. I.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. *Análise Química Quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

WOLD, S. Personal memories of the early PLS development. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.58, n.83, 2001.

YE, S.; WANG, D.; MIN, S. Successive Projections Algorithm Combined with Uninformative Variable Elimination for Spectral Variable Selection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 91, n.2, p. 194 – 199, 2008.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour Technol*, v.89, n.1, 2003.

# **ANEXO**

**Tabela 1** - Dados experimentais do índice de acidez do biodiesel de óleos vegetais segundo o método (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Amostras	Índice de acidez
C.A.14.1 A1 2013	0.2280
C.A.14.2 A1 2013	0.3376
C.A.14.3 A1 2013	0.4180
C.A.13.1 A1 2013	0.3161
C.A.13.2 A1 2013	0.3062
C.A.13.3 A1 2013	0.3585
C.A.12.1 A1 2013	0.3162
C.A.12.2 A1 2013	0.3271
C.A.12.3 A1 2013	0.3329
C.A.11.1 A1 2013	0.3248
C.A.11.2 A1 2013	0.3282
C.A.11.3 A1 2013	0.3404
C.A.10.1 A1 2013	0.4177
C.A.10.2 A1 2013	0.4345
C.A.10.3 A1 2013	0.3027
C.A.9.1 A1 2013	0.6344
C.A.9.2 A1 2013	0.3523
C.A.9.3 A1 2013	0.3206
C.A.8.1 A1 2013	0.3127
C.A.8.2 A1 2013	0.4526
C.A.8.3 A1 2013	0.4613
C.A.7.1 A1 2013	0.4415
C.A.7.2 A1 2013	0.3112
C.A.7.3 A1 2013	0.4544
C.A.6.1 A1 2013	0.3533
C.A.6.2 A1 2013	0.4340
C.A.6.3 A1 2013	0.4539
C.A.5.1 A1 2013	0.3136
C.A.5.2 A1 2013	0.4235

C.A.5.3 A2 2013	0.4038
C.A.4.1 A1 2013	0.3075
C.A.4.2 A1 2013	0.4470
C.A.4.3 A1 2013	0.3164
C.A.3.1 A1 2013	0.4613
C.A.3.2 A1 2013	0.3311
C.A.3.3 A1 2013	0.3351
C.A.2.1 A1 2013	0.4372
C.A.2.2 A1 2013	0.3284
C.A.2.3 A1 2013	0.4273
C.A.1.1 A1 2013	0.4588
C.A.1.2 A1 2013	0.4119
C.A.1.3 A1 2013	0.4414
C.A.7.1 A1 2012	0.3400
C.A.7.2 A1 2012	0.3092
C.A.7.3 A1 2012	0.5210
C.A.6.1 A1 2012	0.4379
C.A.6.2 A1 2012	0.5559
C.A.6.3 A1 2012	0.5767
C.A.5.1 A1 2012	0.5588
C.A.5.2 A1 2012	0.4393
C.A.5.3 A1 2012	0.5392
C.A.4.1 A1 2012	0.4714
C.A.4.2 A1 2012	0.4547
C.A.4.3 A1 2012	0.4386
C.A.3.1 A1 2012	0.4893
C.A.3.2 A1 2012	0.5534
C.A.3.3 A1 2012	0.4538
C.A.2.1 A1 2012	0.5435
C.A.2.2 A1 2012	0.5238
C.A.2.3 A1 2012	0.4508
C.A.1.1 A1 2012	0.5349
C.A.1.2 A1 2012	0.4487

C.A.1.3 A1 2012	0.4332
C.A.7.1 A1 2010	0.5323
C.A.7.2 A1 2010	0.4569
C.A.7.3 A1 2010	0.4645
C.A.6.1 A1 2010	0.5331
C.A.6.2 A1 2010	0.6089
C.A.6.3 A1 2010	0.5489
C.A.5.1 A1 2010	0.5203
C.A.5.2 A1 2010	0.6376
C.A.5.3 A1 2010	0.5390
C.A.4.1 A1 2010	0.5649
C.A.4.2 A1 2010	0.5149
C.A.4.3 A1 2010	0.5271
C.A.3.1 A1 2010	0.4211
C.A.3.2 A1 2010	0.5425
C.A.3.3 A1 2010	0.5443
C.A.2.1 A1 2010	0.5258
C.A.2.2 A1 2010	0.5543
C.A.2.3 A1 2010	0.5794
C.A.1.1 A1 2010	0.5496
C.A.1.2 A1 2010	0.5360
C.A.1.3 A1 2010	0.5679
C.A.14.1 A1 2008	0.4023
C.A.14.2 A1 2008	0.6238
C.A.14.3 A1 2008	0.5077
C.A.13.1 A1 2008	0.5604
C.A.13.2 A1 2008	0.6792
C.A.13.3 A1 2008	0.6365
C.A.12.1 A1 2008	0.6697
C.A.12.2 A1 2008	0.6808
C.A.12.3 A1 2008	0.6831
C.A.11.1 A1 2008	0.6341
C.A.11.2 A1 2008	0.5831

C.A.11.3 A1 2008	0.6897
C.A.10.1 A1 2008	0.5480
C.A.10.2 A1 2008	0.6690
C.A.10.3 A1 2008	0.6402
C.A.9.1 A1 2008	0.6099
C.A.9.2 A1 2008	0.6945
C.A.9.3 A1 2008	0.6552
C.A.8.1 A1 2008	0.5882
C.A.8.2 A1 2008	0.6753
C.A.8.3 A1 2008	0.6529
C.A.7.1 A1 2008	0.5357
C.A.7.2 A1 2008	0.5053
C.A.7.3 A1 2008	0.5551
C.A.6.1 A1 2008	0.6471
C.A.6.2 A1 2008	0.6748
C.A.6.3 A1 2008	0.5570
C.A.5.1 A1 2008	0.4737
C.A.5.2 A1 2008	0.6470
C.A.5.3 A1 2008	0.6733
C.A.4.1 A1 2008	0.5282
C.A.4.2 A1 2008	0.5612
C.A.4.3 A1 2008	0.6742
C.A.3.1 A1 2008	0.5763
C.A.3.2 A1 2008	0.6726
C.A.3.3 A1 2008	0.5729
C.A.2.1 A1 2008	0.6819
C.A.2.2 A1 2008	0.6524
C.A.2.3 A1 2008	0.6443
C.A.1.1 A1 2008	0.6836
C.A.1.2 A1 2008	0.7572
C.A.1.3 A1 2008	0.6527
P.C.5.1 A1 2013	0.3368
P.C.5.2 A1 2013	0.3418

P.C.5.3 A1 2013	0.3083
P.C.4.1 A1 2013	0.3732
P.C.4.2 A1 2013	0.3298
P.C.4.3 A1 2013	0.3615
P.C.3.1 A1 2013	0.5537
P.C.3.2 A1 2013	0.4129
P.C.3.3 A1 2013	0.3694
P.C.2.1 A1 2013	0.5626
P.C.2.2 A1 2013	0.4287
P.C.2.3 A1 2013	0.3621
P.C.1.1 A1 2013	0.3402
P.C.1.2 A1 2013	0.3474
P.C.1.3 A1 2013	0.3210
P.C.5.1 A1 2011	0.3199
P.C.5.2 A1 2011	0.4657
P.C.5.3 A1 2011	0.5363
P.C.4.1 A1 2011	0.5399
P.C.4.2 A1 2011	0.5001
P.C.4.3 A1 2011	0.4131
P.C.3.1 A1 2011	0.4711
P.C.3.2 A1 2011	0.4283
P.C.3.3 A1 2011	0.4375
P.C.2.1 A1 2011	0.4788
P.C.2.2 A1 2011	0.5528
P.C.2.3 A1 2011	0.5538
P.C.1.1 A1 2011	0.5283
P.C.1.2 A1 2011	0.4212
P.C.1.3 A1 2011	0.4393
P.C.5.1 A1 2009	0.4217
P.C.5.2 A1 2009	0.5624
P.C.5.3 A1 2009	0.5723
P.C.4.1 A1 2009	0.5518
P.C.4.2 A1 2009	0.5788

P.C.4.3 A1 2009	0.5524
P.C.3.1 A1 2009	0.5614
P.C.3.2 A1 2009	0.5322
P.C.3.3 A1 2009	0.4271
P.C.2.1 A1 2009	0.4829
P.C.2.2 A1 2009	0.5378
P.C.2.3 A1 2009	0.4009
P.C.1.1 A1 2009	0.5378
P.C.1.2 A1 2009	0.5685
P.C.1.3 A1 2009	0.4579
S.G.5.1 A1 2013	0.3738
S.G.5.2 A1 2013	0.4317
S.G.5.3 A1 2013	0.4726
S.G.4.1 A1 2013	0.3516
S.G.4.2 A1 2013	0.3351
S.G.4.3 A1 2013	0.4445
S.G.3.1 A1 2013	0.4789
S.G.3.2 A1 2013	0.3406
S.G.3.3 A1 2013	0.3294
S.G.2.1 A1 2013	0.3819
S.G.2.2 A1 2013	0.4740
S.G.2.3 A1 2013	0.3560
S.G.1.1 A1 2013	0.3936
S.G.1.2 A1 2013	0.4677
S.G.1.3 A1 2013	0.3858
S.G.5.1 A1 2011	0.5805
S.G.5.2 A1 2011	0.4811
S.G.5.3 A1 2011	0.5442
S.G.4.1 A1 2011	0.4302
S.G.4.2 A1 2011	0.4337
S.G.4.3 A1 2011	0.4456
S.G.3.1 A1 2011	0.5301
S.G.3.2 A1 2011	0.4956

S.G.3.3 A1 2011	0.4916
S.G.2.1 A1 2011	0.5763
S.G.2.2 A1 2011	0.5723
S.G.2.3 A1 2011	0.5495
S.G.1.1 A1 2011	0.5237
S.G.1.2 A1 2011	0.4338
S.G.1.3 A1 2011	0.4352
S.G.5.1 A1 2009	0.5782
S.G.5.2 A1 2009	0.5217
S.G.5.3 A1 2009	0.6002
S.G.4.1 A1 2009	0.5703
S.G.4.2 A1 2009	0.5821
S.G.4.3 A1 2009	0.4801
S.G.3.1 A1 2009	0.5089
S.G.3.2 A1 2009	0.5061
S.G.3.3 A1 2009	0.5840
S.G.2.1 A1 2009	0.5061
S.G.2.2 A1 2009	0.5782
S.G.2.3 A1 2009	0.5078
S.G.1.1 A1 2009	0.4431
S.G.1.2 A1 2009	0.5176
S.G.1.3 A1 2009	0.5683
L.S.5.1 A1 2013	0.3305
L.S.5.2 A1 2013	0.3217
L.S.5.3 A1 2013	0.4510
L.S.4.1 A1 2013	0.3601
L.S.4.2 A1 2013	0.4420
L.S.4.3 A1 2013	0.3416
L.S.3.1 A1 2013	0.5227
L.S.3.2 A1 2013	0.3107
L.S.3.3 A1 2013	0.4231
L.S.2.1 A1 2013	0.4241
L.S.2.2 A1 2013	0.4322

L.S.2.3 A1 2013	0.4209
L.S.1.1 A1 2013	0.4217
L.S.1.2 A1 2013	0.4456
L.S.1.3 A1 2013	0.4490
L.S.5.1 A1 2011	0.5434
L.S.5.2 A1 2011	0.5396
L.S.5.3 A1 2011	0.4438
L.S.4.1 A1 2011	0.4011
L.S.4.2 A1 2011	0.3275
L.S.4.3 A1 2011	0.5265
L.S.3.1 A1 2011	0.5286
L.S.3.2 A1 2011	0.5394
L.S.3.3 A1 2011	0.4534
L.S.2.1 A1 2011	0.4520
L.S.2.2 A1 2011	0.5096
L.S.2.3 A1 2011	0.5378
L.S.1.1 A1 2011	0.5775
L.S.1.2 A1 2011	0.4387
L.S.1.3 A1 2011	0.4205
L.S.5.1 A1 2009	0.5288
L.S.5.2 A1 2009	0.5392
L.S.5.3 A1 2009	0.5199
L.S.4.1 A3 2009	0.5287
L.S.4.2 A1 2009	0.5264
L.S.4.3 A1 2009	0.4657
L.S.3.1 A1 2009	0.5753
L.S.3.2 A1 2009	0.5259
L.S.3.3 A1 2009	0.4088
L.S.2.1 A1 2009	0.4509
L.S.2.2 A1 2009	0.5098
L.S.2.3 A1 2009	0.5720
L.S.1.1 A1 2009	0.4460
L.S.1.2 A1 2009	0.5705

L.S.1.3 A1 2009	0.6177
-----------------	--------

**Tabela 2** - Dados experimentais do índice de viscosidade cinemática a 40°C, mm<sup>2</sup>.s-1 do biodiesel de óleos vegetais pelo método (EN ISO 3104, 1994).

Amostras	Índice de viscosidade
C.A.14.1 A1 2013	5.111190
C.A.14.2 A1 2013	5.046286
C.A.14.3 A1 2013	5.032378
C.A.13.1 A1 2013	4.865482
C.A.13.2 A1 2013	4.816804
C.A.13.3 A1 2013	4.807532
C.A.12.1 A1 2013	4.775080
C.A.12.2 A1 2013	4.714812
C.A.12.3 A1 2013	4.703222
C.A.11.1 A1 2013	5.076420
C.A.11.2 A1 2013	4.988336
C.A.11.3 A1 2013	4.953566
C.A.10.1 A1 2013	4.897934
C.A.10.2 A1 2013	4.837666
C.A.10.3 A1 2013	4.823758
C.A.9.1 A1 2013	4.969792
C.A.9.2 A1 2013	4.902570
C.A.9.3 A1 2013	4.888662
C.A.8.1 A1 2013	4.932704
C.A.8.2 A1 2013	4.877072
C.A.8.3 A1 2013	4.867800
C.A.7.1 A1 2013	4.918796
C.A.7.2 A1 2013	4.851574
C.A.7.3 A1 2013	4.832704
C.A.6.1 A1 2013	4.751900
C.A.6.2 A1 2013	4.698586

C.A.6.3 A1 2013	4.691632
C.A.5.1 A1 2013	4.833030
C.A.5.2 A1 2013	4.770444
C.A.5.3 A2 2013	4.758854
C.A.4.1 A1 2013	4.979064
C.A.4.2 A1 2013	4.914160
C.A.4.3 A1 2013	4.904888
C.A.3.1 A1 2013	4.928068
C.A.3.2 A1 2013	4.865482
C.A.3.3 A1 2013	4.853892
C.A.2.1 A1 2013	4.979064
C.A.2.2 A1 2013	4.918796
C.A.2.3 A1 2013	4.907206
C.A.1.1 A1 2013	4.921114
C.A.1.2 A1 2013	4.860846
C.A.1.3 A1 2013	4.849256
C.A.7.1 A1 2012	5.389350
C.A.7.2 A1 2012	5.305902
C.A.7.3 A1 2012	5.291994
C.A.6.1 A1 2012	5.521476
C.A.6.2 A1 2012	5.440346
C.A.6.3 A1 2012	5.424120
C.A.5.1 A1 2012	5.600288
C.A.5.2 A1 2012	5.423380
C.A.5.3 A1 2012	5.533066
C.A.4.1 A1 2012	5.843678
C.A.4.2 A1 2012	5.989712
C.A.4.3 A1 2012	5.978122
C.A.3.1 A1 2012	4.995290
C.A.3.2 A1 2012	4.935011
C.A.3.3 A1 2012	4.923432
C.A.2.1 A1 2012	4.907206
C.A.2.2 A1 2012	4.849256

C.A.2.3 A1 2012	4.839984
C.A.1.1 A1 2012	4.800578
C.A.1.2 A1 2012	4.740310
C.A.1.3 A1 2012	4.731038
C.A.7.1 A1 2010	4.700904
C.A.7.2 A1 2010	4.654544
C.A.7.3 A1 2010	4.645272
C.A.6.1 A1 2010	4.821440
C.A.6.2 A1 2010	4.819122
C.A.6.3 A1 2010	4.821144
C.A.5.1 A1 2010	4.879390
C.A.5.2 A1 2010	4.863164
C.A.5.3 A1 2010	4.860846
C.A.4.1 A1 2010	4.886344
C.A.4.2 A1 2010	4.837666
C.A.4.3 A1 2010	4.828394
C.A.3.1 A1 2010	4.770444
C.A.3.2 A1 2010	4.724084
C.A.3.3 A1 2010	4.717130
C.A.2.1 A1 2010	4.837666
C.A.2.2 A1 2010	4.779716
C.A.2.3 A1 2010	4.768126
C.A.1.1 A1 2010	4.934558
C.A.1.2 A1 2010	4.870118
C.A.1.3 A1 2010	4.858528
C.A.14.1 A1 2008	5.050922
C.A.14.2 A1 2008	4.983700
C.A.14.3 A1 2008	4.967474
C.A.13.1 A1 2008	4.939658
C.A.13.2 A1 2008	4.932704
C.A.13.3 A1 2008	4.907206
C.A.12.1 A1 2008	4.828394
C.A.12.2 A1 2008	4.770444

C.A.12.3 A1 2008	4.763490
C.A.11.1 A1 2008	4.965156
C.A.11.2 A1 2008	4.904888
C.A.11.3 A1 2008	4.893298
C.A.10.1 A1 2008	4.904888
C.A.10.2 A1 2008	4.851574
C.A.10.3 A1 2008	4.839984
C.A.9.1 A1 2008	5.048604
C.A.9.2 A1 2008	4.988336
C.A.9.3 A1 2008	4.976746
C.A.8.1 A1 2008	4.740310
C.A.8.2 A1 2008	4.904888
C.A.8.3 A1 2008	4.849256
C.A.7.1 A1 2008	4.807532
C.A.7.2 A1 2008	4.814486
C.A.7.3 A1 2008	4.754180
C.A.6.1 A1 2008	4.642954
C.A.6.2 A1 2008	4.819122
C.A.6.3 A1 2008	4.807532
C.A.5.1 A1 2008	4.988336
C.A.5.2 A1 2008	4.914160
C.A.5.3 A1 2008	4.904888
C.A.4.1 A1 2008	4.777398
C.A.4.2 A1 2008	4.682360
C.A.4.3 A 2008	4.680042
C.A.3.1 A1 2008	4.844620
C.A.3.2 A1 2008	4.788988
C.A.3.3 A1 2008	4.777398
C.A.2.1 A1 2008	4.640636
C.A.2.2 A1 2008	4.636000
C.A.2.3 A1 2008	4.633682
C.A.1.1 A1 2008	4.452878
C.A.1.2 A1 2008	4.429698

C.A.1.3 A1 2008	4.422506
P.C.5.1 A1 2013	5.159868
P.C.5.2 A1 2013	5.060194
P.C.5.3 A1 2013	5.041650
P.C.4.1 A1 2013	5.106554
P.C.4.2 A1 2013	5.020788
P.C.4.3 A1 2013	5.006880
P.C.3.1 A1 2013	5.169140
P.C.3.2 A1 2013	5.088010
P.C.3.3 A1 2013	5.071784
P.C.2.1 A1 2013	5.162186
P.C.2.2 A1 2013	5.067148
P.C.2.3 A1 2013	5.050922
P.C.1.1 A1 2013	5.067148
P.C.1.2 A1 2013	4.974428
P.C.1.3 A1 2013	4.958202
P.C.5.1 A1 2011	5.224772
P.C.5.2 A1 2011	5.143642
P.C.5.3 A1 2011	5.127416
P.C.4.1 A1 2011	5.099600
P.C.4.2 A1 2011	5.018470
P.C.4.3 A1 2011	5.002244
P.C.3.1 A1 2011	5.041650
P.C.3.2 A1 2011	4.689314
P.C.3.3 A1 2011	4.717113
P.C.2.1 A1 2011	5.092646
P.C.2.2 A1 2011	5.023106
P.C.2.3 A1 2011	5.009198
P.C.1.1 A1 2011	5.139006
P.C.1.2 A1 2011	5.062512
P.C.1.3 A1 2011	5.050922
P.C.5.1 A1 2009	5.034696
P.C.5.2 A1 2009	4.918796

P.C.5.3 A1 2009	4.902570
P.C.4.1 A1 2009	5.083374
P.C.4.2 A1 2009	5.016152
P.C.4.3 A1 2009	5.004562
P.C.3.1 A1 2009	5.108872
P.C.3.2 A1 2009	5.034696
P.C.3.3 A1 2009	5.023106
P.C.2.1 A1 2009	5.787380
P.C.2.2 A1 2009	5.011516
P.C.2.3 A1 2009	4.997608
P.C.1.1 A1 2009	5.057876
P.C.1.2 A1 2009	5.030060
P.C.1.3 A1 2009	5.023106
S.G.5.1 A1 2013	4.821440
S.G.5.2 A1 2013	4.756554
S.G.5.3 A1 2013	4.742623
S.G.4.1 A1 2013	4.992972
S.G.4.2 A1 2013	4.921114
S.G.4.3 A1 2013	4.907206
S.G.3.1 A1 2013	4.907206
S.G.3.2 A1 2013	4.846938
S.G.3.3 A1 2013	4.833030
S.G.2.1 A1 2013	4.923432
S.G.2.2 A1 2013	4.853892
S.G.2.3 A1 2013	4.839984
S.G.1.1 A1 2013	4.893298
S.G.1.2 A1 2013	4.853892
S.G.1.3 A1 2013	4.846938
S.G.5.1 A1 2011	5.046286
S.G.5.2 A1 2011	4.976746
S.G.5.3 A1 2011	4.965156
S.G.4.1 A1 2011	5.229408
S.G.4.2 A1 2011	5.164504

S.G.4.3 A1 2011	5.150596
S.G.3.1 A1 2011	5.201592
S.G.3.2 A1 2011	5.115826
S.G.3.3 A1 2011	5.099600
S.G.2.1 A1 2011	5.106554
S.G.2.2 A1 2011	5.018470
S.G.2.3 A1 2011	5.004562
S.G.1.1 A1 2011	4.935022
S.G.1.2 A1 2011	4.904888
S.G.1.3 A1 2011	4.895616
S.G.5.1 A1 2009	5.013834
S.G.5.2 A1 2009	4.946612
S.G.5.3 A1 2009	4.935022
S.G.4.1 A1 2009	5.329082
S.G.4.2 A1 2009	5.250270
S.G.4.3 A1 2009	5.236362
S.G.3.1 A1 2009	4.948930
S.G.3.2 A1 2009	4.870718
S.G.3.3 A1 2009	4.856210
S.G.2.1 A1 2009	4.835348
S.G.2.2 A1 2009	4.761172
S.G.2.3 A1 2009	4.747264
S.G.1.1 A1 2009	4.997608
S.G.1.2 A1 2009	4.925750
S.G.1.3 A1 2009	4.914160
L.S.5.1 A1 2013	4.814486
L.S.5.2 A1 2013	4.552872
L.S.5.3 A1 2013	4.712494
L.S.4.1 A1 2013	4.747264
L.S.4.2 A1 2013	4.747264
L.S.4.3 A1 2013	4.656862
L.S.3.1 A1 2013	4.571096
L.S.3.2 A1 2013	4.508510

L.S.3.3 A1 2013	4.494602
L.S.2.1 A1 2013	4.610502
L.S.2.2 A1 2013	4.529372
L.S.2.3 A1 2013	4.517096
L.S.1.1 A1 2013	4.670770
L.S.1.2 A1 2013	4.649908
L.S.1.3 A1 2013	4.645272
L.S.5.1 A1 2011	4.594276
L.S.5.2 A1 2011	4.540962
L.S.5.3 A1 2011	4.531690
L.S.4.1 A1 2011	4.619774
L.S.4.2 A1 2011	4.554870
L.S.4.3 A1 2011	4.543280
L.S.3.1 A1 2011	4.640636
L.S.3.2 A1 2011	4.571096
L.S.3.3 A1 2011	4.557188
L.S.2.1 A1 2011	4.707858
L.S.2.2 A1 2011	4.608184
L.S.2.3 A1 2011	4.594276
L.S.1.1 A1 2011	4.719448
L.S.1.2 A1 2011	4.649908
L.S.1.3 A1 2011	4.636000
L.S.5.1 A1 2009	4.770444
L.S.5.2 A1 2009	4.689314
L.S.5.3 A1 2009	4.673088
L.S.4.1 A3 2009	4.807532
L.S.4.2 A1 2009	4.719448
L.S.4.3 A1 2009	4.707858
L.S.3.1 A1 2009	4.666134
L.S.3.2 A1 2009	4.594276
L.S.3.3 A1 2009	4.575732
L.S.2.1 A1 2009	4.795942
L.S.2.2 A1 2009	4.712494

L.S.2.3 A1 2009	4.700904
L.S.1.1 A1 2009	4.793624
L.S.1.2 A1 2009	4.719448
L.S.1.3 A1 2009	4.705540