

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS E PROCESSOS
INDUSTRIAIS – MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM CONTROLE
E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS**

Daniela Mueller

**METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS
UTILIZADOS COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO APLICANDO
MÉTODOS MULTIVARIADOS DE ANÁLISE**

Santa Cruz do Sul, fevereiro de 2012

Daniela Mueller

**METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS
UTILIZADOS COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO APLICANDO
MÉTODOS MULTIVARIADOS DE ANÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais – Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção ao título de Mestre e Sistemas e Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Marder

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão

Santa Cruz do Sul, fevereiro de 2012

Daniela Mueller

**METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS
UTILIZADOS COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO APLICANDO
MÉTODOS MULTIVARIADOS DE ANÁLISE**

Esta dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais – Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção ao título de Mestre e Sistemas e Processos Industriais.

Dr. Luciano Marder

Professor Orientador

Dr. Marco Flôres Ferrão

Professor Co-orientador

Dr. Adilson Ben da Costa

Dr. Edson Irineu Müller

*Ao meu marido Júlio César de Lara, por seu
amor, parceria e apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Á Deus:

"Mais importante que o lugar que ocupas em mim, é a intensidade de tua presença em tudo que faço."

Á minha família, em especial ao meu marido e ao meu filho:

Não imagino concluindo qualquer etapa da minha vida sem ter o apoio, o amor e o incentivo de vocês. Se hoje alcancei vários objetivos, foi por que sempre tive um ombro amigo, um beijo, um carinho que me impulsionaram e me deram a certeza de que tudo vale à pena.

Aos professores, em especial:

Ao professor orientador, Dr. Luciano Marder pelo seu apoio, dedicação e amizade durante a elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Marco Flôres Ferrão pela disponibilidade em ajudar e transmitir sua ampla sabedoria na construção deste trabalho.

Ao Dr. Adilson Ben da Costa por acreditar neste trabalho e auxiliar no seu desenvolvimento.

Aos meus colegas:

Aos meus colegas, que proporcionaram saudosos momentos nestes dois anos de dedicação que jamais serão esquecidos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais:

Especialmente a secretária Janaina Ramires Hass que sempre esteve disponível para ajudar e principalmente pela amizade estabelecida.

Á Capes,

Pelo apoio financeiro.

E á todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho, seja com uma palavra amiga, ou seja, com um gesto de incentivo.

Eu sei que a gente se acostuma, mas não devia.

A gente se acostuma a morar em apartamento de fundos e a não ter outra vista que não as janelas ao redor. E porque não tem vista logo se acostuma a não olhar para fora.

E porque não olha para fora, logo se acostuma a não abrir de todo as cortinas.

E porque não abre as cortinas, logo se acostuma a acender mais cedo à luz.

E porque à medida que se acostuma esquece o sol, esquece o ar, esquece a amplitude.

A gente se acostuma à poluição. À luz artificial de ligeiro tremor. Ao choque que os olhos levam na luz natural. Às besteiras das músicas, às bactérias da água potável. À

contaminação da água do mar. À luta. À lenta morte dos rios.

E se acostuma a não ouvir passarinhos, a não colher frutas do pé, a não ter sequer uma planta. A gente se acostuma a coisas demais, para não sofrer.

Em doses pequenas, tentando não perceber. Se a praia está contaminada, a gente só molha os pés e sua no resto do corpo.

A gente se acostuma para não se ralar na aspereza, para preservar a pele.

Acostuma-se para evitar feridas, sangramentos, para esquivar-se da faca e da baioneta, para poupar o peito. A gente se acostuma para poupar a vida.

Que aos poucos se gasta, e que, de tanto acostumar, se perde de si mesma.

COLASANTI, 1996.

RESUMO

O objetivo principal deste estudo foi desenvolver uma metodologia para identificação dos óleos vegetais utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel por espectroscopia no infravermelho aplicando métodos multivariados de análise. O trabalho foi desenvolvido em três etapas principais: identificação de óleos vegetais (soja, canola, girassol, arroz, azeite de oliva e milho) e óleos degomados (canola, girassol, soja, algodão, palma e milho) e identificação e classificação de diferentes amostras de biodiesel (canola, girassol, soja, algodão, palma e milho). Também foram avaliadas três amostras de B100 obtidos predominantemente a partir de óleo de soja. Foram empregadas técnicas de espectroscopia no infravermelho médio e próximo associados à análise multivariada, como a análise por componentes principais (PCA), análise por agrupamentos hierárquicos (HCA), análise por componentes principais por intervalo (*i*PCA) e modelagem independente e flexível por analogia de classe (SIMCA). A PCA, HCA e SIMCA foram realizadas através do programa computacional Pirouette 3.11 e a *i*PCA através do software Matlab 7.11.0. Para os óleos degomados foram ainda empregados dados obtidos em análise por cromatografia à gás utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC - 2010 com detector GCMS – QP 2010 *Plus Gas Chromatograph Spectrometer*. As amostras de óleos degomados e de biodiesel foram caracterizadas por análises através de métodos normatizados pela AOCS (*American Oil Chemists Society*) e EN (*European Norm*). Os espectros de infravermelho médio foram adquiridos no espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer modelo *Spectrum 400* com transformada de Fourier a partir de um acessório de reflectância atenuada universal (UATR-FTIR). Foi utilizado o intervalo entre 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os espectros de infravermelho próximo foram adquiridos no mesmo equipamento a partir de um acessório contendo esfera de integração e utilizando detector Índio-Galio-Arsênio (InGaAs). Foi utilizado o intervalo entre 10000 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os resultados obtidos indicam que é possível desenvolver uma metodologia para identificação de óleos vegetais e degomados utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel por espectroscopia no infravermelho aplicando métodos multivariados de análise. Ressalta-se ainda que os resultados obtidos com as amostras de óleos degomados demonstraram que tanto no infravermelho médio como no infravermelho próximo, as amostras de palma e algodão se diferenciam das

demais amostras, fato este justificado por possuírem maiores quantidades de ácidos graxos saturados em sua composição. Igualmente este aspecto foi observado nas amostras de biodiesel em ambas as faixas espectrais avaliadas. Ao comparar as amostras de óleos degomados e de biodiesel no infravermelho médio através da PCA, evidencia-se que a origem do óleo vegetal tem a mesma influência nas componentes principais nos correspondentes amostras de biodiesel. Ainda observou-se que a *i*PCA possibilitou localizar o melhor intervalo espectral para separação das amostras de biodiesel no infravermelho médio, e mediante a este resultado, a modelagem por SIMCA permitiu a classificação 100 % dos lotes de biodiesel de soja.

Palavras-chave: análise multivariada, biodiesel, espectroscopia de infravermelho, óleos degomados e vegetais.

ABSTRACT

The main objective of this study was to develop a methodology for identification of vegetable oils used as raw material in the production of biodiesel by infrared spectroscopy applying multivariate methods of analysis. The study was conducted in three main steps: identification of vegetable oils (soybean, canola, sunflower, rice, olive oil and corn) and degummed oils (canola, sunflower, soybean, cotton, palm and corn) and identification and classification of different samples of biodiesel (canola, sunflower, soybean, cotton, palm and corn). Three samples of B100 were also evaluated obtained predominantly from soy oil. Techniques were employed in mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis associated with the next, such as principal component analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA), principal component analysis interval (*i*PCA) and for independent and flexible modeling of Analog class (SIMCA). The PCA, HCA and SIMCA were performed using the computer program Pirouette 3.11 and *i*PCA through the Matlab 7.11.0. To degummed oils were also used data obtained from analysis by gas chromatography using a Shimadzu GC Shimadzu - detector GCMS 2010 - QP 2010 Plus Gas chromatograph Spectrometer. The samples degummed oils and biodiesel were characterized by analysis using methods standardized by the AOCS (*American Oil Chemists Society*) and EN (*European Norm*). The mid-infrared spectra were acquired on a Perkin Elmer infrared spectrophotometer model Spectrum 400 Fourier transform from a universal attenuated reflectance accessory (UATR-FTIR). We used the interval between 4000 to 650 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans. The near-infrared spectra were acquired on the same equipment from an attachment containing the integrating sphere and detector using indium-gallium-arsenic (InGaAs). We used the interval between 10000 to 4000 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans. The results indicate that it is possible to develop a methodology for identifying and degummed vegetable oils used as raw material in the production of biodiesel by infrared spectroscopy applying multivariate methods of analysis. It is noteworthy that the results obtained with the degummed oil samples showed that both mid-infrared and near infrared, the palm and cotton samples differ from other samples, a fact justified by a higher amount of saturated fatty acids in their composition. Also this aspect was observed in samples of biodiesel in both spectral ranges evaluated. By comparing samples of degummed oils and biodiesel in the mid-infrared through the PCA,

it is clear that the source of vegetable oil has the same influence on the major components in samples corresponding biodiesel. Although it was observed that the *i*PCA find the best possible spectral range for separation of samples of biodiesel in the mid-infrared, and by this result, the SIMCA modeling allowed us to 100% of the batches of biodiesel from soybeans.

Keywords: multivariate analysis, biodiesel, infrared spectroscopy and degummed vegetable oils.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Oferta interna de energia.....	28
Figura 2. Representação do triacilglicerol.....	30
Figura 3. Reação de transesterificação de produção do biodiesel.....	35
Figura 4. Craqueamento de um triglicerídeo.....	35
Figura 5. Representação esquemática do processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação.....	36
Figura 6. Potencialidade para a produção e consumo de combustíveis vegetais.....	38
Figura 7. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	39
Figura 8. Espectros de absorção no infravermelho médio do óleo diesel, biodiesel de soja e óleo de soja.....	45
Figura 9. Representação da propagação da radiação infravermelha através do elemento de ATR.....	47
Figura 10. Espectros no infravermelho para amostras de ésteres etílicos provenientes de óleos diversos.....	48
Figura 11. Representação da reflectância especular e difusa.....	50
Figura 12. Divisão da dissertação em três etapas.....	61
Figura 13. Fluxograma executivo do projeto de pesquisa – Etapa 01.....	62
Figura 14. Fluxograma executivo do projeto de pesquisa – Etapa 02.....	63
Figura 15. Fluxograma executivo do projeto de pesquisa – Etapa 03.....	64
Figura 16. Processo de obtenção das amostras de biodiesel.....	69
Figura 17. Amostras de biodiesel produzidas em escala laboratorial.....	70
Figura 18. Processo de evaporação do álcool metílico nas amostras de biodiesel.....	71

Figura 19. Espectrômetro PERKIN ELMER modelo Spectrum 400.	72
Figura 20. Reflexões da radiação nas paredes internas da esfera (a) e a reflectância do feixe de luz no contato com a amostra (b).....	73
Figura 21. Placa de vidro e acessório de alumínio para a aquisição da leitura do branco... 73	
Figura 22. Amostra sendo inserida na placa para a aquisição da leitura do espectro.....	74
Figura 23. Espectros médios das blendas obtidas na faixa de 4000 a 650 cm^{-1}	75
Figura 24. Espectros dos óleos degomados obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1}	76
Figura 25. Espectros dos óleos degomados obtidos na faixa de 10000 a 4000 cm^{-1}	76
Figura 26. Espectros das amostras de biodiesel obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1}	77
Figura 27. Espectros das amostras de biodiesel obtidos na faixa de 10000 a 4000 cm^{-1}	77
Figura 28. Espectros médios após a aplicação da primeira derivada e as regiões excluídas em destaque.	79
Figura 29. Espectros dos óleos degomados no MIR após a aplicação da primeira derivada e SVN e com as regiões excluídas em destaque.....	80
Figura 30. Espectros dos óleos degomados no NIR após a aplicação da primeira derivada e com as regiões excluídas em destaque.	81
Figura 31. Espectros das amostras de biodiesel no MIR após a aplicação da primeira derivada e SVN e com as regiões excluídas em destaque.	82
Figura 32. Espectros das amostras de biodiesel no NIR após a aplicação da primeira derivada e com as regiões excluídas em destaque.....	83
Figura 33. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC2 para os óleos vegetais.	88
Figura 34. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC3 para os óleos vegetais.	88
Figura 35. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC2 para os óleos degomados no MIR. ...	91
Figura 36. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC3 para os óleos degomados no MIR.....	92
Figura 37. Dendrograma das amostras de óleos degomados no MIR.	93

Figura 38. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC2 para os óleos degomados no NIR.	94
Figura 39. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC3 para os óleos degomados no NIR.	95
Figura 40. Dendrograma das amostras de óleos degomados no NIR.....	96
Figura 41. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC2 da análise cromatográfica dos óleos degomados.....	98
Figura 42. Gráfico de <i>loadings</i> para PC1 <i>versus</i> PC2 da análise cromatográfica dos óleos degomados.....	99
Figura 43. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de biodiesel no MIR.	102
Figura 44. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC3 para as amostras de biodiesel no MIR.	103
Figura 45. Dendrograma dos lotes de biodiesel no infravermelho médio.....	103
Figura 46. Dendrograma das amostras de biodiesel de algodão e palma no MIR.	104
Figura 47. Dendrograma das amostras de biodiesel de soja, girassol, canola e soja no MIR.	105
Figura 48. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC2 das amostras de biodiesel no NIR. .	106
Figura 49. Gráfico de escores para PC1 x PC3 das amostras de biodiesel no infravermelho próximo.....	107
Figura 50. Dendrograma dos lotes de biodiesel no NIR.....	108
Figura 51. Dendrograma das amostras de biodiesel de algodão e de palma no NIR.	108
Figura 52. Dendrograma das amostras de biodiesel soja, girassol, canola e milho no NIR.	109
Figura 53. Gráfico de escores dos lotes de biodiesel e das amostras de óleos degomados para PC1 <i>versus</i> PC2 no MIR.	111

Figura 54. Dendrograma dos lotes de biodiesel e das amostras óleos degomados no MIR.	112
Figura 55. Dendrograma dos lotes de biodiesel no MIR.	112
Figura 56. Dendrograma das amostras de óleos degomados no MIR.	113
Figura 57. Variância percentual para os espectros no MIR divididos em 16 intervalos. ..	114
Figura 58. Variância percentual para os espectros no NIR divididos em 16 intervalos....	114
Figura 59. Gráfico de escores no <i>i</i> PCA para PC1 <i>versus</i> PC2 no MIR com 16 intervalos.	115
Figura 60. Representação dos modos de estiramento das ligações C-O em um éster. Em destaque os átomos envolvidos nos estiramentos assimétricos.	115
Figura 61. Gráfico de escores no <i>i</i> PCA para PC1 <i>versus</i> PC2 no NIR com 16 intervalos.	116
Figura 62. Gráfico de escores para PC1 <i>versus</i> PC2 das amostras de biodiesel de calibração da modelagem SIMCA.	118
Figura 63. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe I <i>versus</i> Classe II).	119
Figura 64. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe I <i>versus</i> Classe III).	119
Figura 65. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe II <i>versus</i> Classe III).	120
Figura 66. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe I <i>versus</i> Classe IV).	120
Figura 67. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe II <i>versus</i> Classe IV).	121
Figura 68. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe III <i>versus</i> Classe IV).	121

Figura 69. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para o lote de validação (Classe II <i>versus</i> Classe IV).....	122
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas e composição de ácidos graxos dos óleos vegetais.	32
Tabela 2. Vantagens e desvantagens do processo de transesterificação utilizando a rota metílica e etílica.	34
Tabela 3. Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético.	37
Tabela 4. Principais vantagens da utilização de biodiesel.	42
Tabela 5. Principais limitações da utilização de biodiesel.	43
Tabela 6. Divisão do espectro eletromagnético na região do infravermelho em três partes principais e as suas características.	44
Tabela 7. Métodos multivariados para análise de biodiesel.	57
Tabela 8. Identificação da origem dos óleos vegetais.	65
Tabela 9. Identificação e origem das amostras dos óleos degomados utilizados no MIR. .	66
Tabela 10. Identificação e origem das amostras dos óleos degomados utilizados no NIR. .	66
Tabela 11. Identificação e origem das amostras de biodiesel utilizadas no MIR.	68
Tabela 12. Identificação e origem das amostras de biodiesel utilizadas no NIR.	68
Tabela 13. Conjunto dos dados de calibração e de validação do modelo SIMCA para as amostras de biodiesel de soja.	85
Tabela 15. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.	87
Tabela 16. Resultados obtidos com a caracterização dos óleos degomados.	90

Tabela 17. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.	91
Tabela 18. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.	94
Tabela 19. Resultados obtidos médios por cromatografia gasosa.	97
Tabela 20. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.	98
Tabela 21. Resultados obtidos com a caracterização das amostras de biodiesel.....	100
Tabela 22. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.	101
Tabela 23. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.	106
Tabela 24. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.	110
Tabela 25. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais	117
Tabela 26. Resumo dos resultados da modelagem SIMCA no infravermelho médio.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
AOCS	<i>American Oil Chemists Society</i>
ATR	Reflectância Total Atenuada
CEIB	Comissão Executiva Interministerial
CP's	Componentes Principais
dp	Profundidade de penetração
DRIFTS	Reflexão difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier
FAR	Infravermelho distante
FBC	Fundo Bio de Carbono
FTC	Fundo Protótipo de Carbono
FTIR	Espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier
FTNIR	Espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier
GCMS – QP	<i>Plus Gas Chromatograph Spectrometer</i>
GG	Grupo Gestor
HCA	Análise por Agrupamento Hierárquico
InGaAs	Detector Índio Galio-Arsênio
iPCA	Análise por Componentes Principais por Intervalo
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MDL	Mecanismos de Desenvolvimento Limpo
MIR	Infravermelho médio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NIR	Infravermelho próximo
NIRS/NIRR	Espectroscopia de reflexão no infravermelho próximo
PCA	Análise de Componentes Principais
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PROBIODIESEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel
RNC	Registro Nacional de Cultivares
SIMCA	Modelagem Independente Flexível por Analogias de Classes
SNV	Varição Normal Padrão
SPSS	<i>Statistical Package for the Social Sciences</i>
SVD	Decomposição de valor singular
UATR-FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier a partir de um acessório de reflectância atenuada universal
ZnSe	Seleneto de zinco

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	22
1 OBJETIVOS.....	26
1.1 Objetivo Geral	26
1.2 Objetivos Específicos	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 Motivações para produção de biocombustíveis.....	27
2.2 Óleos vegetais e especificações técnicas	30
2.3 Biodiesel e rotas tecnológicas de produção.....	33
2.4 Características das matérias-primas para produção de biodiesel.....	37
2.5 Especificações de qualidade do biodiesel.....	39
2.6 Vantagens e limitações da produção de biodiesel	41
2.7 Métodos espectrométricos	43
2.7.1 Principais técnicas de reflexão no infravermelho	46
2.7.1.1 Espectroscopia por reflectância total atenuada (ATR).....	46
2.7.1.2 Espectroscopia por reflexão externa ou especular	49
2.7.1.3 Espectroscopia por reflexão difusa e especular	50
2.8 Métodos quimiométricos de análise	52
2.8.1 Tratamento e pré-processamento dos dados	52
2.8.2 Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA).....	54
2.8.3 Análise de Componentes Principais (PCA)	55
2.8.3.1 Análise por Componentes Principais por intervalo (iPCA).....	58
2.8.5 Modelagem Independente Flexível por Analogias de Classes (SIMCA)	59

3 METODOLOGIA.....	61
3.1 Origem e identificação das amostras de óleos vegetais.....	64
3.2 Origem e identificação das amostras de óleos degomados.....	65
3.3 Origem e identificação das amostras de biodiesel.....	67
3.4 Processo de produção das amostras de biodiesel.....	69
3.5 Caracterização das amostras de óleos degomados e biodiesel	71
3.6 Aquisição dos espectros no infravermelho	71
3.6.1 Aquisição dos espectros dos óleos vegetais	74
3.6.2 Aquisição dos espectros dos óleos degomados.....	75
3.6.3 Aquisição dos espectros das amostras de biodiesel	77
3.7 Análise multivariada dos dados	78
3.7.1 Modelagem dos óleos vegetais	78
3.7.2 Modelagem das amostras de óleos degomados.....	79
3.7.2.1 Modelagem das amostras de óleos degomados no infravermelho médio	79
3.7.2.2 Modelagem das amostras de óleos degomados no infravermelho próximo ..	80
3.7.3 Modelagem das amostras de biodiesel.....	81
3.7.3.1 Modelagem das amostras de biodiesel no infravermelho médio	81
3.7.3.2 Infravermelho próximo (NIR).....	82
3.7.4 Modelagem conjunta das amostras de óleos degomados e de biodiesel infravermelho médio	83
3.7.5 Análise por Componentes Principais por intervalo (iPCA)	84
3.7.6 Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA).....	84
3.8 Análise cromatográfica.....	85
3.8.1 Derivatização dos óleos para análise cromatográfica	85
3.8.2 Cromatografia gasosa.....	86

	21
4. RESULTADOS	87
4.1 Óleos vegetais.....	87
4.2 Óleos degomados.....	90
4.2.1 Caracterização dos óleos degomados	90
4.2.2 Análise dos óleos degomados no infravermelho médio.....	90
4.2.3 Análise dos óleos degomados no infravermelho próximo	93
4.2.4 Análise cromatográfica dos óleos degomados	97
4.3 Biodiesel	100
4.3.1 Caracterização das amostras de biodiesel	100
4.3.2 Análise das amostras de biodiesel no infravermelho médio	101
4.3.3 Análise das amostras de biodiesel no infravermelho próximo.....	105
4.4 Análise conjunta entre das amostras de biodiesel e de óleos degomados no infravermelho médio.....	110
4.5 Análise por Componentes Principais por intervalo (<i>i</i> PCA).....	113
4.6 Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA)	117
CONCLUSÕES	123
REFERÊNCIAS	124
ANEXO A: Padrões de qualidade do biodiesel segundo ANP 07/2008, EN 14214 e ASTM D6751.	136
ANEXO B: Apêndices de publicações.....	137

INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, a competitividade econômica dos países e a qualidade de vida de seus cidadãos são intensamente influenciadas pela energia. Em um mercado global e em face das crescentes preocupações com o meio ambiente, essa influência se mostra cada vez mais decisiva. Nesse sentido, as economias que melhor se posicionarem quanto ao acesso a recursos energéticos de baixo custo e de menor impacto ambiental obtêm importantes vantagens competitivas (TOLMASQUIM et al., 2007).

Nas próximas décadas, esta questão se apresenta para o Brasil como um desafio e uma oportunidade. Desafio, porque o desenvolvimento econômico e social demandará uma expressiva quantidade de energia e com isso um alto grau de segurança e de sustentabilidade energética. Oportunidade, porque o Brasil dispõe de condições especialíssimas de recursos energéticos renováveis e de tecnologia para transformar suas riquezas naturais em energia e dessa forma agregar valor à sua produção de riqueza (TOLMASQUIM et al., 2007).

O Brasil tem se destacado no cenário mundial como um dos países com maior *know how* na produção de biocombustíveis, sendo o segundo maior produtor de biodiesel em 2010 e 1º maior consumidor mundial em 2011 (BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS, 2011a).

As primeiras experiências com a utilização do etanol em motores do ciclo Otto datam do início do século XX. Na década de 1970, com a crise do petróleo, foi criado o Programa Pró-Álcool, lançado no ano de 1975 pelo governo brasileiro, com o objetivo de amenizar a alta dos preços do petróleo no mercado mundial, criando uma rota alternativa para o fornecimento de combustíveis no país. O primeiro passo no Brasil foi incentivar a produção de álcool anidro (99,33% de pureza), para servir como aditivo e mistura na gasolina. Com o agravamento da crise do petróleo em 1979, surge o incentivo, inclusive com grandes subsídios governamentais, para a produção de álcool hidratado a ser utilizado como combustível alternativo (BUENO, 2007).

Embora os estudos sobre biocombustíveis no Brasil venham de longa data, foi só no século 21 que o país começou a pôr em prática o plano de produzir biodiesel em grande escala, beneficiando-se da experiência adquirida com o Programa Pró-Álcool. Com o

intuito de ampliar a matriz energética brasileira, o Governo Federal lançou em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

O biodiesel pode ser definido pela a Agência Nacional do Petróleo (ANP), por meio da Portaria N° 255, de 15 de Setembro de 2003, como sendo um combustível composto derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, este designado como B100. Ele pode ser utilizado para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Assim, há amplas possibilidades de uso do biodiesel em transportes urbanos, rodoviários, ferroviários, geradores de energia, motores estacionários e outros.

De acordo com Resende (2009), o biodiesel é um provável sucessor do diesel mineral por possuir características físico-químicas e rendimento semelhantes. Ele apresenta vantagens em relação ao combustível fóssil, sendo que a principal é ser de origem renovável. Além disto, cabe destacar que o biodiesel não é tóxico, é isento de enxofre, apresenta menor emissão de material particulado, não apresenta riscos de explosão, possui maior ponto de fulgor e pode ser produzido em qualquer região do país, contribuindo para o desenvolvimento sócio-econômico nacional.

O biodiesel é obtido através da reação de transesterificação de óleos vegetais, onde um triglicerídeo reage com um álcool na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes matérias. É possível obter o combustível a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou produtos residuais, como óleo de fritura já usado.

O Brasil encontra-se em uma posição privilegiada em relação aos demais países, em função a biodiversidade, já que possui uma extensa área territorial, o que favorece o aparecimento de espécies distintas em cada região. Sendo assim, a fonte de matérias-primas para a produção do biodiesel pode ser escolhida de acordo com a disponibilidade de cada região ou país (PINTO et al., 2005). Destacam-se, dentre elas, as oleaginosas, como algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e soja (BIODIESEL, 2010b; PARENTE, 2003; RAMOS et al., 2003a). Atualmente o óleo de soja é a matéria-prima vegetal mais utilizada na fabricação do biodiesel no Brasil tendo uma participação média de 78% da produção do biodiesel, seguida do óleo de algodão com 4% de participação. Os demais percentuais são referentes à gordura animal e outros materiais graxos (BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS, 2010a).

Além da localização privilegiada, outros dois fatores auxiliam o Brasil na produção de biodiesel. O primeiro é a quantidade de área cultivável e o segundo é a disponibilidade de recursos hídricos. De acordo com o Ministério da Agricultura, somando-se apenas as áreas novas que podem ser destinadas a produção de vegetais, o Brasil disporia de aproximadamente 200 milhões de hectares (BIODIESEL, 2010a).

Apesar do óleo de soja ser volumetricamente a matéria-prima mais importante na produção do biodiesel, o Governo Federal vem fomentando o desenvolvimento de outras culturas de oleaginosas, especialmente vinculados a agricultura familiar. Além disto, a manutenção de uma única cultura como principal responsável pela matéria-prima de um importante projeto de autonomia energética nacional pode torná-lo insustentável, por promover o desenvolvimento econômico apenas (ou principalmente) de regiões onde as características climáticas e geológicas são favoráveis, bem como deixá-lo sujeito as pressões econômicas de uma única cadeia produtiva. Problemas semelhantes ocorreram no desenvolvimento do Programa Pró-Álcool na década 1970.

Neste sentido, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) vem desenvolvendo um trabalho junto aos agricultores para auxiliar no manejo das culturas, a partir de auxílio de cultivares na produção de biodiesel – como dendê, mamona, girassol, e amendoim. Com este trabalho, o governo brasileiro incentiva a produção de biodiesel a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas, possibilitando a participação do agronegócio e da agricultura familiar (BIODIESEL, 2010a).

Da mesma forma, os decretos federais regulamentam o regime tributário com diferenciação por região de plantio, por matéria-prima e por categoria de produção, onde há tributação diferenciada para agronegócio e para a agricultura familiar, esta prioritária no programa. Outro ponto que estimula o cultivo de várias oleaginosas são os financiamentos facilitados e taxas de juros reduzidas, além de obrigatoriedade das empresas produtoras do biodiesel em adquirir 5% de matéria-prima proveniente da agricultura familiar. Além de incentivo para a produção de biocombustíveis alinhado ao desenvolvimento da econômico com a produção de oleaginosas, a adoção de um programa de controle de qualidade é essencial para a identificação dos diferentes tipos de origem destes biocombustíveis.

Esta necessidade torna-se ainda mais relevante à medida que aumentam os atrativos financeiros na produção de combustíveis alternativos de fontes renováveis, em que uma diversidade de formulações de combustíveis é (ou pode ser) disponibilizada no mercado.

Além de inibir a utilização de matérias-primas e produção de biodiesel sem a autorização do órgão regulamentador.

Entretanto, poucos estudos tem como objetivo identificar a origem dos vegetais utilizados na produção dos biocombustíveis. Com o incentivo do Governo Federal que favorece o incremento de novas matérias-primas para a produção do biodiesel, faz-se necessário a identificação da origem destes e para isto é necessário utilizar metodologias que permitem identificar a origem dos óleos vegetais. Segundo PINTO et al., 2005, no que se referem à química, os óleos vegetais de distintas fontes têm composição química de ácidos graxos diferentes. Estes se diferem em relação ao comprimento da cadeia, do grau de saturação ou a presença de outras funções químicas, propriedades estas que podem ser identificadas utilizando técnicas espectrométricas, conforme citam os autores LIRA et al. (2010); KNOTHE et al. (2001); FOGLIA et al. (2005), PIMENTEL et al. (2006), GHESTI et al. (2010), VERAS et al. (2010) e SILVA & PONTES (2010).

Um dos principais motivos para caracterizar a sua origem é para fiscalizar, pois alguns países aplicam políticas diferentes dependendo da matéria-prima. Outro motivo está relacionado às propriedades físico-químicas específicas de cada óleo vegetal e a sua relação com a correta aplicação. Neste contexto, além do desenvolvimento de pesquisa para viabilizar tecnicamente e economicamente a maior aplicação de outras matérias-primas na produção de biodiesel, torna-se evidente (ou conseqüente) a necessidade do desenvolvimento de técnicas analíticas que permitam a identificar do vegetal de origem dos óleos vegetais utilizados na produção do biodiesel.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste estudo é desenvolver uma metodologia para identificação dos óleos vegetais utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel por espectroscopia no infravermelho aplicando métodos multivariados de análise.

1.2 Objetivos Específicos

1. Identificar diferentes óleos vegetais através da espectroscopia de infravermelho médio associada à análise de componentes principais (PCA);
2. Identificar amostras de óleos degomados de diferentes origens através da espectroscopia no infravermelho médio e próximo associada à análise multivariada;
3. Identificar amostras de biodiesel de diferentes origens através da espectroscopia no infravermelho médio e próximo associada à análise multivariada;
4. Localizar a região espectral no infravermelho médio e próximo onde há melhor separação das amostras de biodiesel utilizando análise por componentes principais por intervalo (*i*PCA);
5. Classificar diferentes amostras de biodiesel através da espectroscopia de infravermelho médio associada à modelagem independente e flexível por analogia de classe (SIMCA).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão de literatura abordada nesta pesquisa está dividida em 8 tópicos principais. O primeiro compreende as motivações ambientais, sociais e econômicas para a produção do biodiesel. O segundo e o terceiro tópicos abrangem inicialmente a definição de óleos vegetais e de biodiesel, características e especificações das rotas tecnológicas de produção do biodiesel, além das normas que regem os parâmetros de qualidade dos biocombustíveis. O quarto tópico retrata as características das matérias-primas para produção de biodiesel. Já o quinto e sexto tópico abrangem as especificações de qualidade de biodiesel, além das vantagens e limitações do seu processo de produção. Por fim, os tópicos sétimo e oitavo estão relacionados aos métodos espectrométricos e métodos multivariados de análise.

2.1 Motivações para produção de biocombustíveis

A maior parte de toda energia consumida no mundo provém de petróleo e carvão. Essas fontes, porém, são limitadas e com perspectiva de esgotamento no futuro, o que torna a busca por fontes alternativas de energia um assunto de suma importância (REZENDE, 2006).

No Brasil, entre as décadas de 1970 e 1980, durante uma grave crise de abastecimento de petróleo, foram desenvolvidos programas para obtenção de combustíveis a partir de biomassa. Um dos exemplos marcantes foi o Pró-Álcool, que procurava substituir o uso da gasolina por álcool combustível, preparado a partir da cana-de-açúcar. Os resultados positivos do Pró-Álcool podem ser vistos ainda hoje, uma vez que o Brasil possui a maior frota mundial de veículos movidos a álcool (OLIVEIRA, 2006a).

Com a experiência adquirida com o Pró-Álcool, o Governo Federal através do Ministério da Ciência e Tecnologia lança o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), em 30 de outubro de 2002, pela Portaria Ministerial 702. Em dezembro de 2003 foi publicado o Decreto do Governo Federal que institui a Comissão Executiva Interministerial (CEIB) e o Grupo Gestor (GG) encarregado

da implantação das ações para produção e uso de biodiesel e em 06 de dezembro de 2004 ocorreu o lançamento do Programa de Produção e Uso do Biodiesel (COSTA, 2007).

Neste cenário, a utilização de biodiesel como combustível para motores de ignição por compressão tem apresentado potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, por ser menos agressivo ao meio ambiente, reduzindo qualitativa e quantitativamente os níveis de poluição ambiental. E em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel, reduzindo também a dependência brasileira de importação deste combustível (REZENDE, 2006).

Na matriz energética brasileira, os derivados de petróleo contribuem com uma oferta interna de energia em 37,9%. Conforme apresentado na Figura 1, que retrata a matriz energética brasileira do ano de 2009, a introdução do biodiesel reforça a promoção do uso de fontes renováveis de energia e a diversificação da matriz energética brasileira. Isto proporcionará ganhos em longo prazo à economia nacional a partir da redução das importações brasileiras de diesel de petróleo, da preservação do meio ambiente e da geração de emprego e renda no campo e na indústria de bens e serviços.

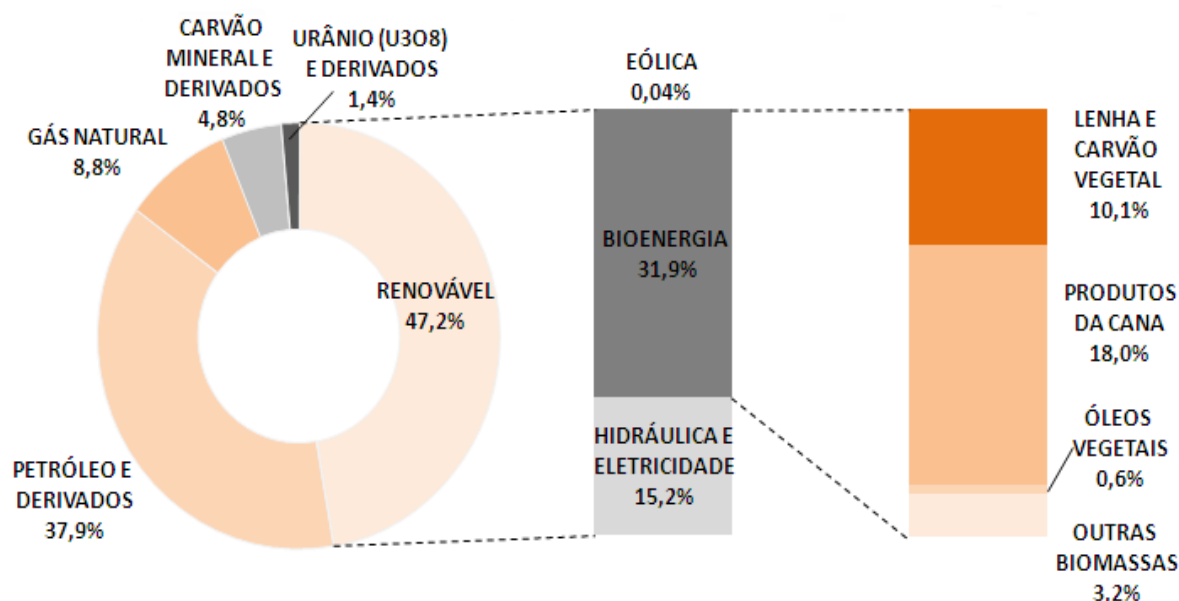


Figura 1. Oferta interna de energia.
Fonte: Energia Renovável, 2009.

Neste contexto apresentado, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), instituído em 2004, têm se destacado como alternativas para diminuir a demanda por combustíveis derivados do petróleo. O objetivo deste programa é introduzir e sustentar

o uso desta fonte de energia renovável na matriz energética brasileira (BIODIESEL, 2010b).

De acordo com este programa, as principais diretrizes definidas pelo Ministério de Minas e Energia são baseadas nestes três pilares. O primeiro está baseado em implantar um programa energético auto-sustentável. Já o segundo está fundamentado em incentivar a diversificação das matérias-primas para a produção do biodiesel em todas as regiões do país e incorporar a agricultura familiar na cadeia de produção destes biocombustíveis. E por fim o terceiro tem o intuito de regular o funcionamento do biodiesel no mercado do Brasil, através do estabelecimento de percentuais obrigatórios do biocombustível no diesel, propiciando geração de emprego e renda e com sustentabilidade ambiental (BIODIESEL, 2010b).

Ainda do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, considerando-se que o diesel é o combustível mais consumido no Brasil e a importação desse produto vem crescendo ao longo dos anos (OLIVEIRA, 2006a e BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS, 2010b). De acordo com os dados divulgados no Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis (2011), seis Estados que pertencem a União Européia aumentaram, em 2011, o percentual de biocombustíveis em comparação a 2010 (base de conteúdo energético), sendo eles: Finlândia (de 4% para 6%), Polônia (de 5,75% para 6,2%), Itália (de 3,5% para 4%), Espanha (de 5,83% para 7%), Bulgária (de 3,5% para 5%) e Dinamarca (3,5% obrigatório pela primeira vez). Como resultado do aumento das obrigatoriedades, estima-se um aumento do consumo de biocombustíveis na União Européia.

O biodiesel surge ainda com uma forte motivação social. Várias oleaginosas adaptam-se generosamente ao semi-árido brasileiro, o que oferece uma opção econômica para as regiões pobres. A utilização de áreas ociosas e a recuperação de áreas degradadas, somadas às ações do programa de produção e uso de biodiesel, é um caminho de desenvolvimento (FERREIRA et al., 2006). Além de que as vantagens econômicas e sociais da utilização do biodiesel poderiam vir do enquadramento deste nos acordos estabelecidos no Protocolo de Quioto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), que possibilita a venda de cotas de carbono por intermédio do Fundo Protótipo de Carbono (FTC), pela redução das emissões de gases

poluentes e também créditos de “sequestro de carbono”, pelo Fundo Bio de Carbono (FBC), administrados pelo Banco Mundial (SILVA, 2007).

Avaliando as motivações ambientais, o diesel renovável apresenta a possibilidade de reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando a reabsorção pelas plantas, além de reduzir em 90 % as emissões de fumaça e praticamente eliminar as emissões de óxido de enxofre (SILVA, 2007). Outro fator importante e de relevância ambiental é a procedência do biodiesel, este produzido a partir de matéria-prima renovável, o que o difere dos derivados de petróleo.

2.2 Óleos vegetais e especificações técnicas

Em todo o mundo existem muitos tipos de plantas oleaginosas, umas mais abundantes em uma determinada região e menor ou inexistente em outras. Hoje o Brasil possui uma larga variedade de plantas de onde pode se extrair óleos, para os mais variados fins.

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, de origem animal, vegetal ou microbiana, constituídas por produtos de condensação entre “glicerol” e “ácidos graxos” chamados triglicerídeos. A diferença entre óleo e gordura encontra-se apenas na aparência física. Os óleos apresentam-se líquidos, enquanto as gorduras no estado sólido (MORETTO & FETT, 1998).

Os óleos e gorduras são formados como produtos da reação de uma molécula de glicerina com até três moléculas de ácidos graxos, formando mono, di e triacilgliceróis. Plantas oleaginosas produzem uma fusão de óleos fixos, ou seja, óleos que possuem ponto de ebulição elevado e são principalmente obtidos através das sementes das plantas. O principal constituinte de óleo fixo é o triacilglicerol apresentado na Figura 2.

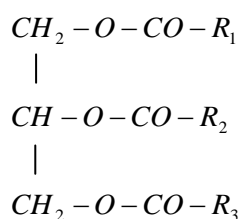


Figura 2. Representação do triacilglicerol.
Fonte: Moretto & Fett, 1998.

Segundo Rooney & Weatherley (2001), uma das primeiras etapas para a obtenção de derivados químicos de óleos vegetais é o processo de hidrólise, que conduz a glicerol, mono e diglicerídeos e uma mistura de ácidos graxos. Moreira et al. (2002) citam que os ácidos graxos são ácidos carboxílicos classificados segundo a cadeia carbônica em saturados sem duplas ligações e insaturados, contendo uma ou mais duplas ligações. Os ácidos graxos são classificados de acordo com o número de carbonos na cadeia, o número de ligações duplas e a posição da primeira ligação dupla. Os ácidos graxos de cadeia curta possuem de 4 a 6 carbonos, os de cadeia média de 6 a 12 carbonos e os de cadeia longa de 16 a 22 carbonos. Cada carbono na cadeia de ácido graxo possui quatro locais de ligação de hidrogênio.

A diferença entre os ácidos graxos está, basicamente, no comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição de duplas ligações existentes na molécula. A ausência de ligações duplas na cadeia de grupos alquila, contribui para que os óleos e gorduras que contêm quantidades apreciáveis desta unidade de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez auto oxidativa (MORETTO & FETT, 1998).

Os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos a temperatura ambiente e aqueles com 10 ou mais são sólidos, ocorrendo um aumento progressivo do ponto de fusão com o aumento do comprimento da cadeia carbônica. Logo, as insaturações associam-se às gorduras líquidas de menor ponto de fusão, maior solubilidade e maior reatividade química (BORSATO et al., 2004 e (MORETTO & FETT, 1998).

A Tabela 1 apresenta a classificação dos óleos vegetais quanto à composição de ácidos graxos de acordo com os Valores de Referência, RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA e também as características Físico-Químicas de acordo com os Valores de Referência da *American Oil Chemists Society* (AOCS).

Tabela 1. Características físico-químicas e composição de ácidos graxos dos óleos vegetais.

ÍNDICES	UNIDADES	ALGODÃO	PALMA	SOJA	GIRASSOL	MILHO	CANOLA
Peso Específico (25°C)	g/c m ³	0,915 - 0,923	0,891 - 0,899	0,916 - 0,922	0,915 - 0,920	0,917 - 0,925	0,914 - 0,920
Índice de Refração (40°C)	-	1,458 - 1,466	1,454 - 1,456	1,465 - 1,475	1,467 - 1,469	1,470 - 1,473	1,465 - 1,467
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	99 – 119	50 - 60	120 - 141	110 - 143	107 - 135	110 - 126
Índice de Saponificação	mg KOH/g	189 – 198	190 - 209	180 - 200	188 - 194	187 - 195	182 - 193
Matéria Insaponificável	%	< 1,5	< 1,2%	< 1,0%	< 1,5%	< 3,0%	< 2,0
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico/100g	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0	< 10,0	< 2,0	< 10,0	< 10,0	< 10,0
Ácido Láurico	C12:0	-	< 0,4	< 10,0	-	-	-
Ácido Mirístico	C14:0	0,4 - 2,0	0,5 - 2,0	< 0,5	< 0,5	< 0,1	< 0,2
Ácido Palmítico	C16:0	17,0 - 31,0	35,0 - 47,0	7,0 - 14,0	3,0 - 10,0	9,0 - 14,0	2,5 - 6,5
Ácido Palmitoleico	C16:1	0,5 - 2,0	< 0,6	< 0,5	< 1,0	< 0,5	< 0,6
Ácido Esteárico	C18:0	1,0 - 4,0	3,5 - 6,5	1,4 - 5,5	1,0 - 10,0	0,5 - 4,0	0,8 - 3,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	13,0 - 44,0	36,0 - 47,0	19,0 - 30,0	14,0 - 35,0	24,0 - 42,0	53,0 - 70,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	33,0 - 59,0	6,5 - 15,0	44,0 - 62,0	55,0 - 75,0	34,0 - 62,0	15,0 - 30,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	0,1 - 2,1	< 0,5	4,0 - 11,0	< 0,3	< 2,0	5,0 - 13,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 0,7	< 1,0	< 1,0	< 1,5	< 1,0	0,1 - 1,2
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5	-	< 1,0	< 0,5	< 0,5	0,1 - 4,3
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5	-	< 0,5	< 1,0	< 0,5	< 0,6
Ácido Erúcido	C22:1	< 0,5	-	-	< 0,5	-	< 2,0
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,5	-	-	< 0,5	< 0,5	< 0,2
Ácido Nervônico	C24:1	-	-	-	< 0,5	-	< 0,2

Fonte: ANVISA, 1999.

2.3 Biodiesel e rotas tecnológicas de produção

Segundo a “*National Biodiesel Board*” (2010) dos Estados Unidos, o biodiesel é definido como derivado mono alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motor diesel) (ADÃO et al., 2005).

O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral e pode ser utilizado puro ou misturado ao primeiro em quaisquer proporções em motores do ciclo diesel. As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel de petróleo são designadas pela abreviação BX, onde X é a proporção em volume de biodiesel na mistura (NETO et al., 1999).

O biodiesel é formado por ésteres produzido na reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais em conjunto com um álcool (metanol ou etanol). Na presença de um catalisador, são convertidos em ácidos graxos e, finalmente, a ésteres, com o glicerol (glicerina) como subproduto (COSTA, 2007). Além do processo de transesterificação, três outros métodos foram investigados para reduzir a alta viscosidade de óleos e vegetais e assim, permitir seu uso em motores diesel sem ocasionar problemas operacionais, como por exemplo, as incrustações e os depósitos. Os métodos são pirólise, microemulsificação (ou mistura co-solvente) e o uso de misturas binárias com o petrodiesel (SCHWAB et al., 1987).

Entretanto, as duas rotas tecnológicas ou processos químicos, praticamente já de domínio das instituições de pesquisa, e que são utilizados para obtenção do biodiesel são o craqueamento catalítico e a transesterificação. O processo da transesterificação consiste na reação química do óleo vegetal ou gordura animal com o etanol (rota etílica) ou com o metanol (rota metílica), na presença de um catalisador básico (hidróxido de sódio ou de potássio) ou ácido (ácido sulfúrico) (COSTA et al., 2006). Segundo o mesmo autor, o mais comumente utilizado como catalisador é o NaOH (hidróxido de sódio) pelo seu baixo custo e disponibilidade. Para remoção da glicerina, que aparece como subproduto da produção de biodiesel, são necessários volumes de 10 a 15% de etanol ou metanol. A glicerina pode ser utilizada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis e outros, aumentando assim, a competitividade do produto. As

vantagens e desvantagens das rotas etílica e metílica estão descritas na Tabela 2, segundo os autores Tecbio (2005), GTI (2004) e Dorneles (2005) citados por Caixeta (2009, p.59).

Tabela 2. Vantagens e desvantagens do processo de transesterificação utilizando a rota metílica e etílica.

Rota metílica	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> ✓ O consumo de metanol no processo de transesterificação é de 45% menor que do etanol anidro; ✓ É mais reativo; ✓ Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol; ✓ Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é de 20% do consumo na rota etílica, para a mesma produtividade e mesma qualidade. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um combustível fóssil; ✓ É bastante tóxico; ✓ Maior risco de incêndios (mais volátil) ✓ Transporte controlado pela polícia federal; ✓ Apesar de ociosa, a capacidade atual de produção brasileira garantiria só o estágio inicial do programa no âmbito nacional.
Rota etílica	
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Produção alcooleira já consolidada no Brasil; ✓ Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico; ✓ Gera mais ocupação e renda no meio rural; ✓ Não é tóxico como o metanol; ✓ Menor risco de incêndios; 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Os ésteres etílicos possuem maior afinidade á glicerina, dificultando a separação; ✓ Possui azeotropia, quando misturado a água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos; ✓ Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos mesmos equipamentos para a rota etílica, para a mesma produtividade e mesma qualidade; ✓ Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção do biodiesel etílico podem ser até 100% maiores do que o metílico.

Fonte: Caixeta, 2009 (p.59).

De acordo com KNOTHE et al., (2006), a reação de transesterificação é a maneira mais comumente empregada para óleos vegetais e matérias-primas a fins. O esquema geral da reação de transesterificação está apresentado na Figura 3.

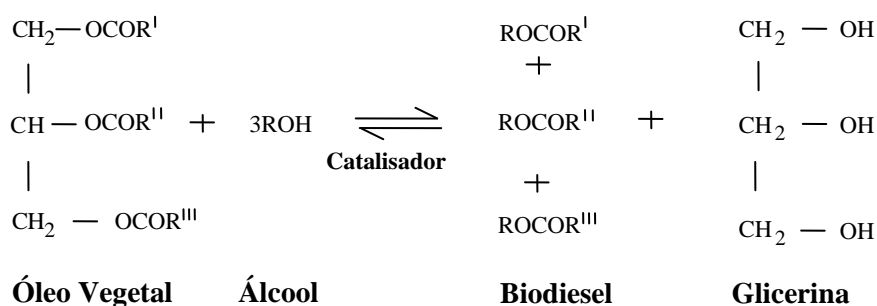


Figura 3. Reação de transesterificação de produção do biodiesel.
Fonte: Knothe et al., 2006.

Várias revisões bibliográficas relacionadas à transesterificação como processo para produção de biodiesel já foram publicadas na literatura, tais como: BONDIOLI (2004), COSTA & OLIVEIRA (2006) e DEMIRBAS (2003).

O processo de craqueamento térmico consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal por aquecimento a altas temperaturas e utiliza-se um catalisador que remove os compostos oxigenados corrosivos. O craqueamento térmico pode ser uma metodologia adequada à produção de biodiesel em pequenas localidades. No processo de craqueamento, há um gasto relativamente alto com energia térmica, uma vez que a quebra molecular ocorre a partir dos 350°C, e a produção é de pequena escala COSTA & OLIVEIRA (2006).

A Figura 4 mostra que além das cadeias longas de carbono, as quais apresentam características semelhantes o do diesel. Neste processo de craqueamento é formado também o ácido propiônico (ou propanóico), monóxido de carbono, dióxido de carbono e água (SUAREZ et al., 2006).

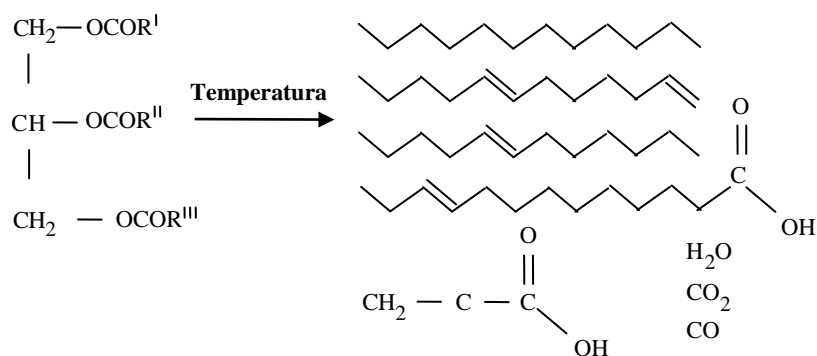


Figura 4. Craqueamento de um triglicerídeo.
Fonte: Suarez et al., (2006).

O processo de produção de biodiesel, partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, envolve etapas operacionais, conforme apresentado na Figura 5.

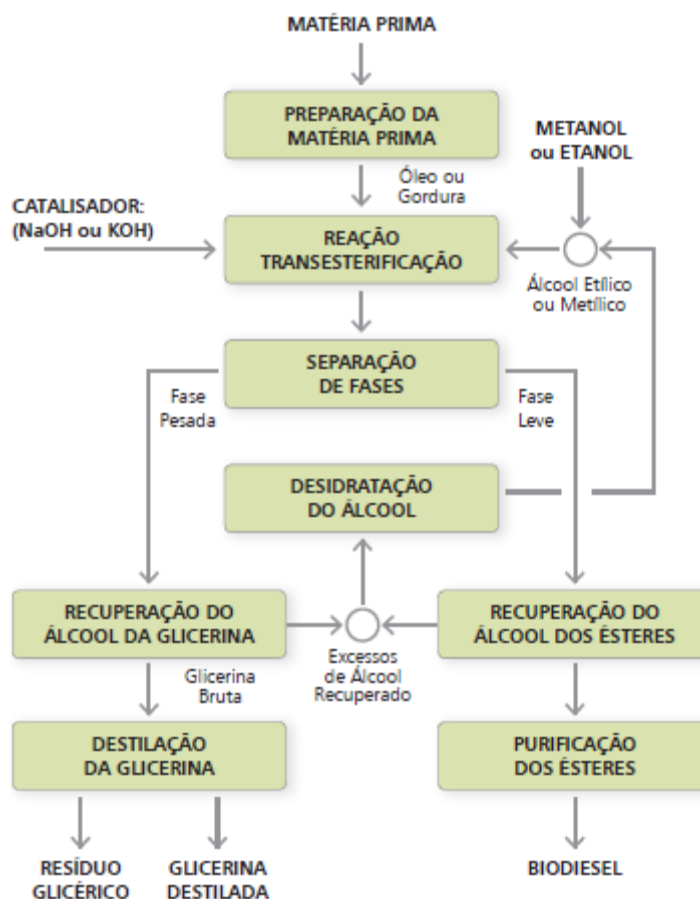


Figura 5. Representação esquemática do processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação.

Fonte: Parente, 2003.

A separação de fases é uma etapa importante da produção de biodiesel. O processo de refino dos produtos decorrentes da sua produção pode ser tecnicamente difícil e pode elevar substancialmente os custos de produção. A pureza do biodiesel deve ser alta e de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP. Cabe salientar que existem, no Brasil, fabricantes de equipamentos que oferecem plantas de biodiesel projetadas para funcionar tanto na rota metílica como na rota etílica, podendo processar diversos tipos de oleaginosas, uma vez que o biodiesel pode ser produzido com base em diferentes matérias-primas (gorduras vegetais e animais, óleos vegetais virgens, resíduos de gorduras e óleos utilizados na indústria ou no comércio e resíduos obtidos no processo de tratamento de esgotos) (PRATES et al., 2007).

2.4 Características das matérias-primas para produção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias matérias-primas diferentes. O Brasil é um país que, por sua extensa área geográfica e clima tropical e subtropical, favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Destacam-se, dentre elas, as oleaginosas, como algodão, amendoim, dendê, girassol, mamona, pinhão manso e soja (BIODIESEL, 2010b; PARENTE, 2003; RAMOS et al., 2003a; MARQUES et al., 2008).

Mesmo sendo o Brasil detentor de uma grande extensão territorial a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica-econômica e sócio-ambiental, passando inclusive por importantes aspectos agrônômicos. De acordo com Pinto et al. (2005) e Ramos et al. (2003a), a viabilidade de cada oleaginosa dependerá do teor em óleos vegetais, da produtividade agrícola (produção por unidade de área, do equilíbrio agrônômico, dos diferentes sistemas de produção, do ciclo cultural (sazonalidade), da adaptação regional, que deve ser ampla para atender a diferentes condições climáticas e dos impactos sócio-ambientais de seu desenvolvimento.

Ainda citam os autores que, as avaliações dessa natureza são imprescindíveis para adequada análise do ciclo de vida do biodiesel, fato este de extrema importância para um país que pretende explorar o potencial energético de seus recursos naturais (biomassa) de forma comprovadamente sustentável. A Tabela 3 apresenta as características de algumas oleaginosas para a produção de biodiesel no Brasil, considerando produtividade, teor de óleo e o ciclo de cada uma.

Tabela 3. Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético.

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo do óleo (%)	Meses de colheita	Rendimento em óleo (t.ha ⁻¹)
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	17	03	0,2 – 0,6
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Grão	38-48	03	0,5 – 1,5
Dendê (<i>Elaeis guineensis N</i>)	Amêndoa	26	12	3,0 -6,0
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	Grão	43-45	03	0,5 – 1,0
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	Grão	40 – 50	03	0,6 – 0,8

Fonte: Costa (2003) apud NAE (2005).

Segundo Candeia (2008), diante de toda diversidade de oleaginosas promissoras para a produção do biodiesel no Brasil, faz-se necessárias avaliações perante as suas reais potencialidades tecnológicas, econômicas, agrícolas, levando em consideração as características da regionalização (Figura 6), como sazonalidade e escala periódica, características físicas e químicas, por exemplo, teor de óleo no grão, composição, ciclo de vida e outros (Tabela 3).



Figura 6. Potencialidade para a produção e consumo de combustíveis vegetais.
Fonte: Biodiesel, 2010b.

A Figura 7 apresenta a evolução da participação das matérias-primas usadas na produção do biodiesel. No mês de setembro de 2011, a participação das três principais matérias-

primas foi: 78,5% (soja), 13,0% (gordura bovina) e 5,0% (algodão) (BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS, 2010b e BIODIESEL, 2010a).

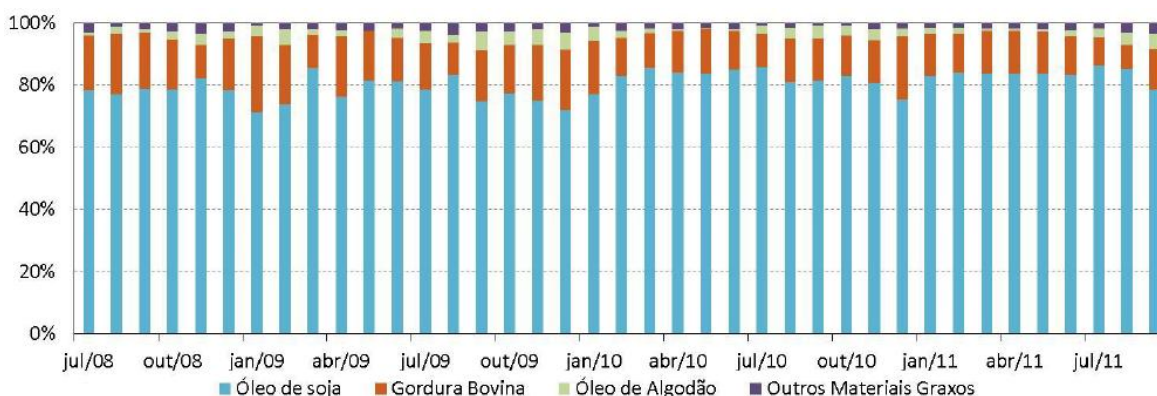


Figura 7. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.
Fonte: Boletim mensal dos combustíveis renováveis, 2011b.

Como observado na Figura 7, a porcentagem de biodiesel brasileiro derivado da soja, vem variando entre 75 a 85% do total nacional. Para reduzir esta dependência de um só produto, o governo vem incentivando também o uso de outras matérias-primas. Entre outros vegetais que estão presentes na produção brasileira, ou que são apostas para um futuro próximo, estão o algodão e o dendê.

Neste sentido, o governo brasileiro, através do Ministério da Agricultura, preparou um pacote que incluirá pelo menos 42 cultivares até 2012. Estes estão na lista de Registro Nacional de Cultivares (RNC) disponível no site do Ministério de Agricultura e suas algumas das características estão publicadas no Anuário Estatístico da Agroenergia de 2009. Entretanto, algumas matérias-primas em potencial, como o pinhão-mansão não está presente na lista. O motivo é que o desenvolvimento de uma matéria-prima pode levar até 4 anos, uma vez que é necessário tempo para consolidação das pesquisas. E somente depois de todo o levantamento incluído é que o cultivo passa a fazer parte do Registro Nacional de Cultivares (BIODIESEL, 2010a).

2.5 Especificações de qualidade do biodiesel

Segundo Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel (BIODIESEL, 2010b) e também citado por Câmara (2010), o biodiesel nacional se refere a um combustível

originado a partir da mistura de uma pequena parte (5%) de “diesel de origem vegetal ou animal” com uma maior parte (95%) de diesel de origem mineral (petróleo). Para isto é necessário a elaboração de uma especificação técnica baseada nas seguintes premissas básicas:

- a) necessidade de identificar e estabelecer limites rígidos de qualidade do biodiesel, visando à garantia da integridade dos motores e dos sistemas de injeção de combustível criados pela indústria automotiva;
- b) garantir para a indústria de refino que o biodiesel não gere problemas de qualidade para o diesel de petróleo quando misturado a este e nem problemas relacionados à sua armazenagem e distribuição;
- c) oferecer ao produtor de biodiesel uma especificação técnica relativamente simples de maneira a proporcionar uma avaliação de qualidade do produto fundamentada em análises simples e de baixo custo.

Neste sentido no Brasil, as especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivo. Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D-6751 e EN 14214. A mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 07/2008. O anexo A retrata os padrões de qualidade do biodiesel de acordo com ANP 07/2008, EN14214 e ASTM D6751.

Outra lei importante na área de biocombustíveis é a Lei Nº 11.116 de 18 de maio de 2005, que atribui à ANP o estabelecimento dos termos e condições de marcação do biodiesel para a sua identificação. O marcador de biodiesel permite a identificação e quantificação do biodiesel quando adicionado ao óleo diesel de petróleo e faz parte de um conjunto de ações destinadas a garantir a qualidade e inibir a adulteração deste produto a ser disponibilizado à sociedade em qualquer parte do território nacional. O produto utilizado como marcador de Biodiesel é o *Tracerco F359B* da Tracerco[®], empresa do Grupo Johnson Matthey, sendo este caracterizado como produto químico de cadeia orgânica, estável, inerte, não tóxico e não corrosivo (CÂMARA, 2010).

Lôbo et al. (2009) salientam que para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham

prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. A comercialização do biodiesel somente é realizada após o produto ser aprovado por um controle de qualidade. O produto é submetido a um conjunto de ensaios de laboratório e este deve se apresentar conforme as características especificadas no Anexo A.

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, ou do processo de produção formados durante a estocagem do biodiesel (LÔBO et al., 2009). As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações.

Ainda de acordo com o autor, os contaminantes procedentes da matéria-prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água.

2.6 Vantagens e limitações da produção de biodiesel

As vantagens decorrentes da fabricação e consumo de biocombustíveis pode ser tecnológicas, ambientais e sociais. Entretanto, a principal vantagem dos biocombustíveis é ele ser de origem renovável. No entanto, cabe destacar que o biodiesel produzido no Brasil, e em todo o mundo, não é um combustível 100% renovável, pois utiliza quase totalmente, como matéria-prima no processo de transesterificação, o metanol que é um álcool feito a partir do gás natural ou extraído do petróleo (OLIVEIRA, 2007).

Na Tabela 4 estão apresentadas as principais vantagens da utilização do biodiesel segundo diferentes autores.

Tabela 4. Principais vantagens da utilização de biodiesel.

Vantagens	Referências
<p>Características físico-químicas do biodiesel são semelhantes às do diesel. Além de que a mistura de biodiesel e óleo diesel pode ser usada no motor dos veículos regularmente, sem qualquer alteração ou exigências de qualquer tipo. Isto permitirá que os consumidores de biodiesel possam utilizar seus veículos sem a necessidade de qualquer modificação dos motores.</p>	<p>GONÇALVES & NOGUEIRA, 2007 DEMIRBAS, 2007</p>
<p>O biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor.</p>	<p>CARRARETTO et al., 2004, GROSCURTH et al., 2000, MURUGESAN et al., 2008.</p>
<p>Desenvolvimento da cadeia dos biocombustíveis no Brasil pode minimizar os problemas de abastecimento de combustível em regiões tipicamente rurais.</p>	<p>KNOTHE et al., 2006</p>
<p>O uso como combustível proporciona ganho ambiental, pois seu uso diminui a emissão de gases que contribuem para o aquecimento global, tais como: CO₂, CO e CH₄.</p>	<p>RIBEIRO et al., 2008.</p>
<p>Disponibilidade de áreas agrícolas, que não é uma realidade na maioria dos países produtores, especialmente dos países europeus.</p>	<p>FRONDEL & PETER, 2007 BIODIESEL, 2010a</p>
<p>Pode ser utilizada nas caldeiras com eficiência comparável a obtida com diesel.</p>	<p>CARRARETTO et al., 2004, GROSCURTH et al., 2000, MURUGESAN et al., 2008,</p>
<p>Diminui a temperatura dos gases de combustão.</p>	<p>CARRARETTO et al., 2004, GROSCURTH et al., 2000, MURUGESAN et al., 2008;</p>
<p>Maior independência energética pela redução da dependência do petróleo.</p>	<p>ARREDONDO, 2009.</p>
<p>O biodiesel é biodegradável diminuindo os riscos ambientais quando apresentam escapes ou dispersões do combustível.</p>	<p>MURUGESAN et al., 2008, GROSCURTH et al., 2000, CARRARETTO et al., 2004.</p>
<p>Economia de importações de combustíveis.</p>	<p>ARREDONDO, 2009.</p>
<p>Geração de empregos.</p>	<p>SLUSZZ & MACHADO, 2006.</p>
<p>Melhor regulamentação dos preços dos combustíveis.</p>	<p>ARREDONDO, 2009.</p>

Fonte: Autor, 2011.

Já na Tabela 5 estão listadas as principais limitações da utilização do biodiesel de acordo com alguns autores.

Tabela 5. Principais limitações da utilização de biodiesel

Limitações	Referências
Poder calorífico inferior do biodiesel (PCI) é menor do que a gasolina, necessitando 1,5 a 1,8 vezes mais quantidade mássica de etanol para obter a mesma potência de saída do motor	KALTSCHMITT et al., 1997.
Uso de matérias-primas que competem com o mercado de alimento	ARREDONDO, 2009.
Os custos atuais da produção de biocombustíveis quando comparada com a energia mineral, não são tão competitivos. Porém salienta-se que a redução de custos depende da experiência acumulada em tecnologias e estas vão superar os obstáculos iniciais nesta cadeia produtiva.	LENSINK & LONDO, 2009.
Quando o biodiesel é armazenado por longos períodos apresentam depósitos de carbono nos recipientes de armazenamento e nos sistemas de injeção dos motores.	KALTSCHMITT et al., 1997.
O cultivo dos vegetais incrementa a acidificação e a eutrofização do solo devido às cargas de nitrogênio adicionado com os adubos inorgânicos durante o cultivo.	KALTSCHMITT et al., 1997. KNOTHE et al., 2006, FRONDEL & PETER, 2007
Necessidade de terra para o cultivo	ARREDONDO, 2009.

Fonte: Autor, 2011.

2.7 Métodos espectrométricos

A espectroscopia molecular é uma das técnicas analíticas mais importantes para a química moderna, amplamente empregada na identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas, e na análise de misturas complexas como gasolina e poluentes atmosféricos (BARBOSA, 2007). A espectroscopia no infravermelho fornece informações sobre estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas (SALA, 1996).

De acordo com Resende (2009), a espectrometria faz parte da classe dos métodos analíticos que relacionam a interação eletromagnética com a matéria. Todas as técnicas

espectroscópicas que utilizam da absorção de energia radiante são ferramentas valiosas para a caracterização, identificação e análise quantitativa de substâncias por oferecer boa sensibilidade, precisão, baixo custo de análise e fácil operação.

Esta técnica descreve a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos é o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas, cujas transições eletrônicas são situadas principalmente na região do espectro ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (BARBOSA, 2007).

A maioria dos compostos orgânicos possui ligações covalentes, que absorvem radiação na região do infravermelho (PASQUINI, 2003). A faixa da região do infravermelho compreende aproximadamente de 0,8 μm a 1000 μm . A Tabela 6 ilustra a porção desta faixa no espectro eletromagnético e a sua divisão em três partes (SKOOG et al., 2009).

Tabela 6. Divisão do espectro eletromagnético na região do infravermelho em três partes principais e as suas características.

Região	Número de Onda (cm^{-1})	Frequência (λ)
Infravermelho próximo (NIR)	12800 - 4000	0,78 - 2,5 μm
Infravermelho médio (MIR)	4000 - 200	2,5 - 50 μm
Infravermelho distante (FAR)	200 - 10	50 - 1000 μm

Fonte: SKOOG et al., 2009.

Com exceção de algumas moléculas mononucleares, tipicamente O_2 , N_2 e Cl_2 , a espectroscopia do infravermelho constitui uma importante ferramenta para a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, uma vez que, todas as espécies moleculares absorvem a radiação no infravermelho. Além disto, com exceção de alguns compostos quirais no estado cristalino, cada espécie molecular apresenta um espectro de infravermelho de absorção que é único, sendo considerada uma propriedade físico-química característica (SKOOG et al., 2009; PASQUINI & BUENO, 2007).

A espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada no monitoramento da reação de transesterificação e na quantificação de contaminantes, de éster no biodiesel e em blendas através do uso de métodos quimiométricos. A Figura 8 mostra um comparativo entre os

espectros de absorção do óleo vegetal, óleo diesel, biodiesel e todos os espectros juntos, conforme apresentado por Rizzi (2008).

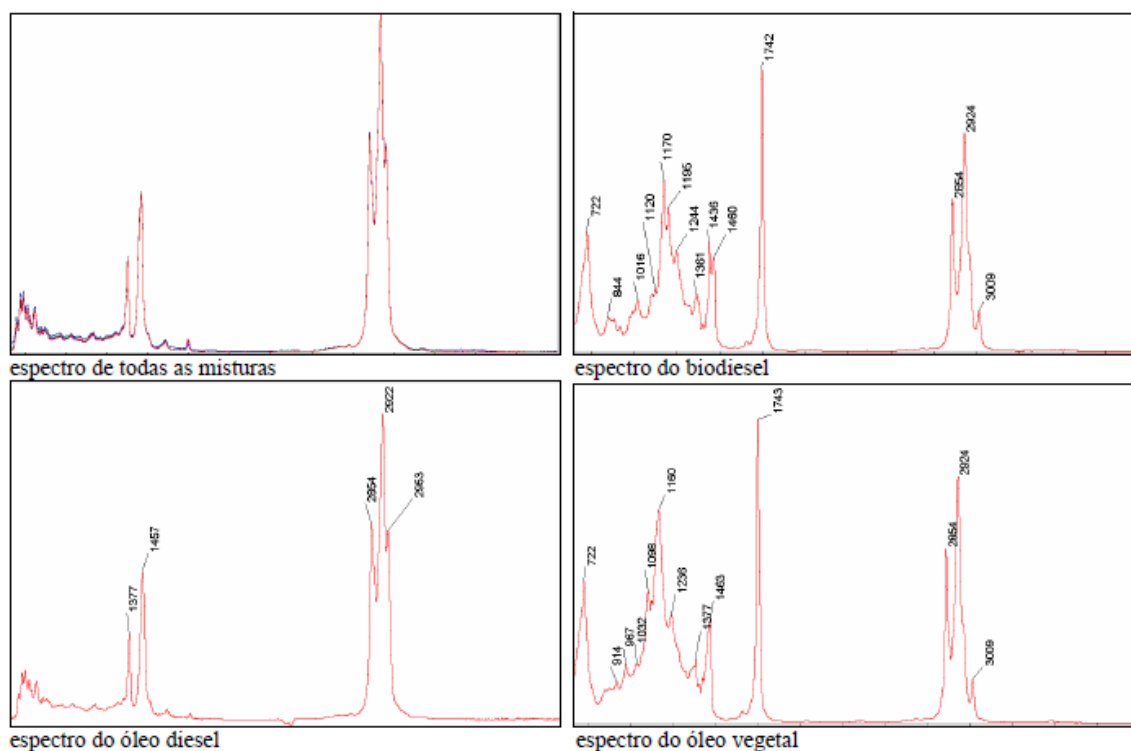


Figura 8. Espectros de absorção no infravermelho médio do óleo diesel, biodiesel de soja e óleo de soja.

Fonte: Rizzi, 2008.

Na Figura 08 observa-se que a banda da carbonila é muito semelhante, sinal em 1742 cm^{-1} para o biodiesel e em 1743 cm^{-1} para o óleo, não sendo suficiente para gerar informação de discriminação, mesmo quando aplicada regressão multivariada. Por outro lado, ratificando os resultados encontrados pela otimização, a região referente ao C-O apresenta modificações bem mais representativas. Se por um lado o principal sinal no espectro do biodiesel encontra-se em 1170 cm^{-1} , por outro lado este mesmo sinal desloca-se para 1160 cm^{-1} para o óleo vegetal (RIZZI, 2008).

Ainda segundo Rizzi (2008), o mesmo é verificado para a faixa de compreende o intervalo entre $1100\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, região para as quais diversos modelos otimizados apresentam soluções tanto para o biodiesel quanto para diesel com baixos erros dentro da faixa preconizada pela proposta de norma.

Segundo Resende (2009), os ésteres de ácidos graxos apresentam um padrão com três bandas características que são a base para a quantificação de misturas biodiesel/diesel por não estarem presentes no espectro do diesel mineral. Guarieiro et al. (2008) cita que,

algumas regiões as substâncias carboniladas, especificamente ésteres, apresentam duas absorções característica que têm origem nos estiramentos da ligação C=O (são bastante intensas) e C-O (razoavelmente intensas). Ainda segundo este autor, em torno do pico de 1747-1741 cm^{-1} que é a principal absorção no espectro dos ésteres de óleos vegetais e se refere à deformação axial de estiramento do grupo C=O. As outras duas, apresentam banda de C-C(C=O)-O nas regiões de 1245-1243 cm^{-1} e 1180-1166 cm^{-1} , com intensidades moderadas atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados de C-O dos ésteres.

2.7.1 Principais técnicas de reflexão no infravermelho

Barbosa (2007) salienta que as técnicas de reflectância são muito úteis e permitem a obtenção dos espectros de qualquer substância sólida ou líquida. As técnicas utilizando método por reflexão total atenuada, método por reflexão especular (ou externa), método por reflexão difusa, que são cada vez mais aplicadas, particularmente por que não envolvem processos laboriosos de preparo de amostras, sendo úteis tanto para análises qualitativas quanto quantitativas.

2.7.1.1 Espectroscopia por reflectância total atenuada (ATR)

A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite obter informações qualitativas e quantitativas rapidamente e, quando associada à Reflectância Total Atenuada (ATR), simplifica a realização das análises (BORIN & POPPI, 2005).

Esta técnica caracteriza-se pelas múltiplas reflexões de radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais, de materiais com alto índice de refração como, por exemplo, o seleneto de zinco (ZnSe), interagindo apenas com a amostra que estiver superficialmente no cristal (FERRÃO, 2001).

A fração do feixe de luz incidente refletida aumenta de forma direta e progressiva ao ângulo de incidência, e a reflexão se torna completa quando excede um determinado ângulo crítico (RIVERO et al., 2008). Conforme observações experimentais, no ponto de reflexão, o feixe atua como se penetrasse uma pequena distância dentro da amostra (Figura 9). A profundidade de penetração (dp) é dada pela equação 1:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[\text{sen}^2 \theta_i - \left(\frac{n_3}{n_2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

Onde: n_1 = índice de refração (cristal ATR); n_3 = índice de refração (amostra); θ_i = o ângulo de incidência; λ = o comprimento de onda da radiação.

A radiação de penetração é chamada de onda evanescente. Se a amostra absorve determinado comprimento de onda evanescente, há uma atenuação do feixe ao comprimento de ondas e que corresponde às bandas de absorção no infravermelho. É em função deste mecanismo que surge o espectro.

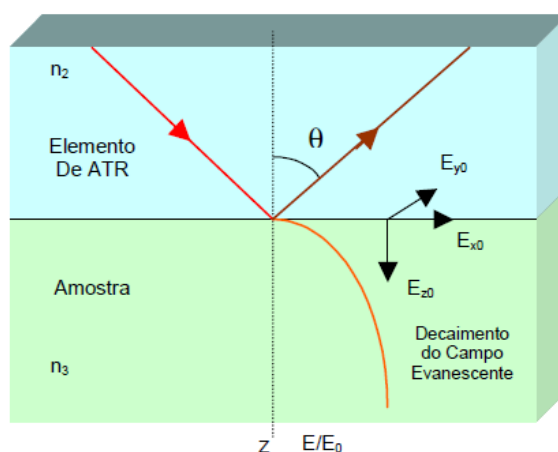


Figura 9. Representação da propagação da radiação infravermelha através do elemento de ATR.
Fonte: Adap. Mirabella, (1985).

O acessório de reflexão total atenuada opera medindo as mudanças que ocorrem em um feixe de infravermelho que sofre reflexão interna total, ao entrar em contato com a amostra. O feixe de infravermelho é direcionado para um cristal opticamente denso com alto índice de refração (ALISKE, 2010). Ainda de acordo com o autor, a técnica de

reflectância total atenuada tem em anos revolucionado análises de amostras líquidas e sólidas porque combate os aspectos mais desafiadores da análise em infravermelho.

A Figura 10 mostra os espectros de absorção no infravermelho de quatro amostras diferentes de biodiesel produzido através da rota etílica conforme apresentado por Aliske, (2010).

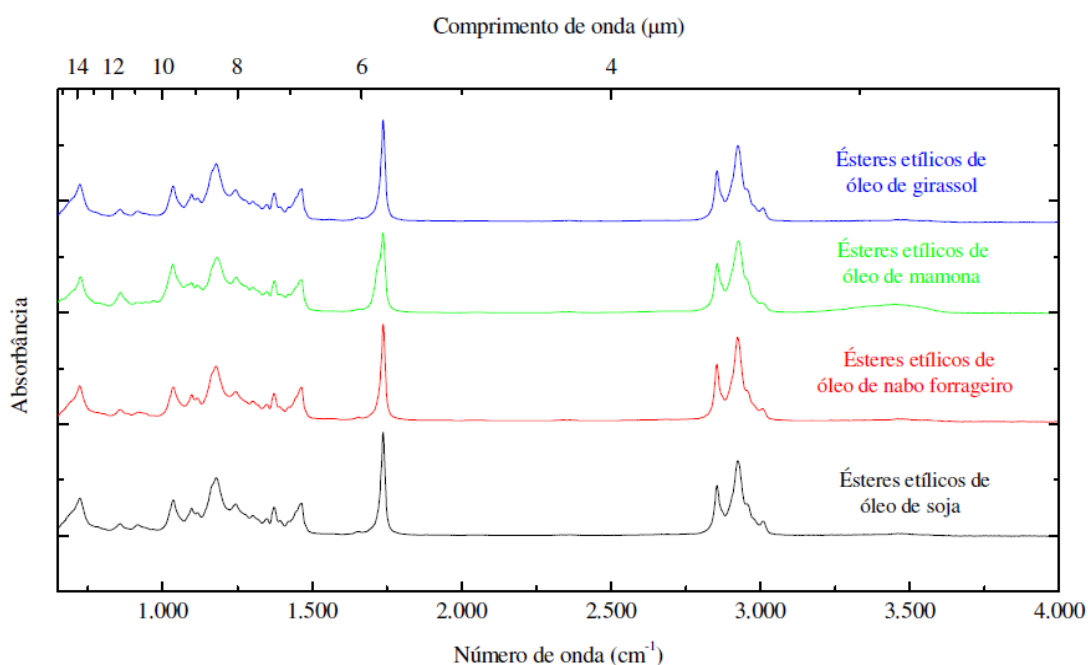


Figura 10. Espectros no infravermelho para amostras de ésteres etílicos provenientes de óleos diversos.

Fonte: Aliske, 2010.

Segundo citado pelo autor, percebe-se o alto grau de similaridade que existe entre o espectro dos ésteres etílicos de óleo de soja, do óleo de girassol e o do óleo de nabo forrageiro. Constata-se, ainda, no comparativo, que o espectro dos ésteres etílicos de óleo de mamona apresenta diferenças dignas de nota em relação aos demais espectros apresentados.

Este fato explica-se pela composição química peculiar do biodiesel derivado de óleo de mamona e etanol, que é formado predominantemente por moléculas de ricinoleato de etila. O ácido ricinoléico, presente na forma esterificada com glicerol, representa parte substancial da massa do óleo de mamona, sendo raro em outros óleos. Assim, transmite algumas propriedades bastante singulares a seus derivados. No espectro do biodiesel de óleo de mamona, destaca-se uma absorção relativamente larga e de baixa intensidade, centrada em cerca de 3450 cm^{-1} , que corresponde à região de ocorrência de banda devida

às vibrações de deformação axial do grupo hidroxila (OH). Comparativamente, os ésteres etílicos de óleo de mamona são responsáveis pelo espectro com maior área (intensidades integradas). Para as quatro amostras de biodiesel, o pico da carbonila tende a aparecer centrado em 1738 cm^{-1} .

Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, através de simples exame do espectro. (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

Outro trabalho utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho foi realizado por Viera et al. (2009). Neste trabalho o propósito foi apresentar a viabilidade da técnica de espectroscopia no infravermelho juntamente com a metodologia de adição padrão, para o monitoramento das blendas de biodiesel/diesel. A amostragem foi realizada com a coleta de combustível em seis postos distintos, situados na região do Vale do Rio Pardo/RS.

Neste trabalho os resultados alcançados indicam que a técnica de reflexão total atenuada no infravermelho pode ser utilizada para quantificar o biodiesel em blendas com diferentes percentuais de biodiesel em diesel, tendo como vantagem o fato de ser uma técnica não destrutiva e não geradora de resíduos. Este método de adição padrão se mostrou satisfatório na quantificação das blendas comerciais, quando associado aos cálculos das áreas da região espectral correspondente a carbonila, sendo especialmente apropriado quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa, eliminando-se assim os problemas oriundos do efeito matriz.

2.7.1.2 Espectroscopia por reflexão externa ou especular

A reflexão externa ou especular não é uma técnica muito popular em espectroscopia no infravermelho. As aplicações mais comuns do método de reflexão especular envolvem estudos diretos de filmes, revestimentos de superfícies, contaminantes em superfícies diversas e superfícies de metais. Essas medidas são algumas vezes denominadas transreflectância ou absorção/reflexão (BARBOSA, 2007).

De acordo com o mesmo autor, transreflectância à radiação passa pela amostra duas vezes (ela passa uma vez ao penetrar na amostra e outra ao ser refletida), o que resulta em um espectro duas vezes mais intenso que o obtido pelo método de transmitância normal, através de um filme. Tanto o ângulo de incidência quanto o de reflexão sobre a superfície são importantes, uma vez que eles impactam a intensidade do espectro final obtido. No caso de filmes mais finos, os estudos devem ser realizados com um ângulo de 80° a 85°, uma vez que, quanto maior o ângulo de incidência, maior a intensidade da radiação refletida.

2.7.1.3 Espectroscopia por reflexão difusa e especular

A aplicação dessa técnica tem sido realizada associada aos equipamentos que operam no infravermelho próximo, geralmente designado de espectroscopia de reflexão no infravermelho próximo (NIRS ou NIRR); ou associada àqueles que operam na região do infravermelho médio, sendo conhecida por espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS, do inglês *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*) (BOVOLINI, 2010).

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) com esfera de integração apresenta medida de reflectância absoluta e eficiente combinando especular (Figura 11), detecção uniforme mesmo em amostras heterogêneas e redução dos efeitos de polarização oriundos do feixe de iluminação e da amostra. É uma excelente ferramenta para análises qualitativas e quantitativas, possui detector Índio Galio-Arsênio (InGaAs) proporcionando alta relação sinal/ruído (PERKIN ELMER, 2010).

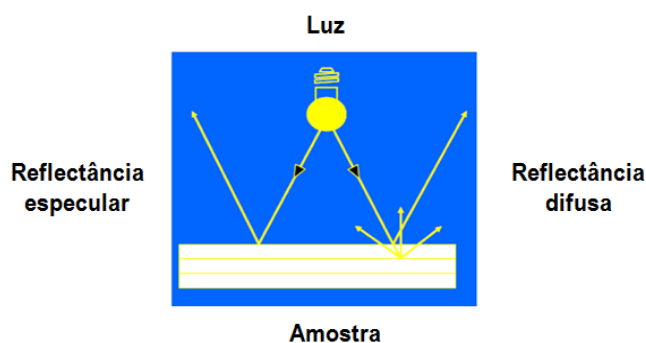


Figura 11. Representação da reflectância especular e difusa.
Fonte: PERKIN ELMER, 2010.

A reflexão difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (na forma de pó). Neste processo de reflexão, o feixe de luz incidente penetra a superfície da amostra, interagindo com a matriz, retornando à superfície da mesma após absorção parcial e múltiplos espalhamentos (FERRÃO, 2001).

O infravermelho próximo (NIR) vem ganhando grande aceitação em diferentes campos em virtude das vantagens que apresenta em relação a outras técnicas analíticas, sendo que, entre elas, a mais saliente é sua capacidade de gerar espectros de amostras sólidas e líquidas, sem qualquer pré-tratamento. Essa característica o torna especialmente atraente, tornando as análises diretas e rápidas de recursos naturais e produtos sintéticos. Os aspectos relacionados à segurança também podem ser relacionados como uma das vantagens, devido às sondas de medida de segurança intrínseca e fibra óptica contidas nos equipamentos (XIAOBO et al., 2010).

É importante salientar que, em um experimento de refletância difusa, será também observada a reflexão especular, sendo a mais importante àquela que ocorre na interface da superfície da matriz, mas também na que acontece nas faces das partículas, mas cujo efeito pode ser minimizado pela redução do tamanho da partícula. A reflexão especular é de maior intensidade na região onde a amostra apresenta forte absorção e, neste caso, podem ocorrer severas distorções no espectro obtido (FERRÃO, 2001).

Estudos realizados por Francesquett (2011) viabilizaram o desenvolvimento de uma metodologia para quantificação do poder calorífico de gasolinas utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e análise multivariada. De acordo com os resultados apresentados, o modelo utilizado apresentou resultados promissores na utilização dos espectros como fonte de informação para a determinação do poder calorífico dos combustíveis investigados, apresentando baixos erros de calibração e predição.

Outros estudos descrevem o uso da espectroscopia em análises de óleos vegetais e biodiesel, tais como: OLIVEIRA et al. (2006b), PANERO et al. (2008), GHESTI et al. (2010), VERAS et al. (2010) e SILVA & PONTES (2010).

2.8 Métodos quimiométricos de análise

A quimiometria é uma ferramenta matemática e estatística freqüentemente utilizada para maximizar as informações que podem ser extraídas de um conjunto de dados (MORGANO et al., 1999). Além do planejamento experimental, a estatística multivariada aplicada à química é freqüentemente utilizada no tratamento de dados analíticos (TEÓFILO & FERREIRA, 2006). De acordo com este mesmo autor, esta área da quimiometria desenvolve ferramentas computacionais que permitem explorar os resultados obtidos por meio de análises químicas, a fim de verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química.

Os métodos de análise multivariada aplicados na modelagem de informação química fazem parte da área da quimiometria e são assim denominados, pois no caso da espectroscopia permitem manipular dados de absorbância espectrais associados a uma ou mais freqüência ao mesmo tempo. Estes métodos têm possibilitado modelar propriedades químicas e físicas de dados simples e complexos a partir de dados espectrais (ZAMORA et al., 2005).

O número de parâmetros analisados (variáveis) nos estudos de reconhecimento de padrões é elevado, e a representação gráfica de todo o conjunto de dados facilita a interpretação dos resultados. Alguns algoritmos foram desenvolvidos para elaborar gráficos que representem a maior quantidade possível das informações contidas em um conjunto de dados analíticos. Entre eles, destacam-se a Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA) e a Análise de Componentes Principais (PCA) (MOITA NETO & MOITA, 1998).

2.8.1 Tratamento e pré-processamento dos dados

Uma etapa anterior à utilização dos dados para construção de modelos de calibração refere-se à transformação dos mesmos, com objetivo de distribuí-los adequadamente, possibilitando a extração de informações úteis e facilitando a interpretação (FERREIRA et al., 2002). Alguns fenômenos não desejados podem ocorrer, como, por exemplo, o

espalhamento de luz, provocado pela não homogeneidade da amostra, principalmente pelas diferenças de granulometria, geometria, empacotamento e orientação das partículas. Também costumam acompanhar os sinais analíticos, obtidos por técnicas instrumentais, ruídos das mais diversas origens. A presença destes ruídos pode dificultar a interpretação, bem como a modelagem das propriedades associadas aos sinais espectrais, sendo recomendada sua eliminação ou minimização (FERRÃO, 2001).

Diversos tipos de tratamentos de dados podem ser aplicados aos espectros originais antes do desenvolvimento do modelo, pois a distribuição dos dados pode não ser adequada para a extração das informações. Neste trabalho, os procedimentos utilizados foram:

- Normalização: consiste em dividir cada intensidade do espectro pela média e é usado para deixar os dados numa mesma escala;

- Variação Normal Padrão (SNV): nesse procedimento, cada espectro é corrigido individualmente, sendo os valores centrados e posteriormente escalados pelo desvio padrão calculado dos valores espectrais individuais (BOVOLINI, 2010). A transformação corretiva SNV também é utilizada para compensar a dispersão das variações espectrais (QU et al., 2008). Calcula-se a média e o desvio padrão de uma amostra baseados na primeira variável incluída, e o valor para cada variável incluída é corrigida pela primeira subtraindo e em seguida dividindo pelo desvio padrão (INFOMETRIX, 2008).

- Primeira Derivada: Geralmente utilizadas para remover as compensações de base e os efeitos de espalhamento, este processo elimina as mudanças de base, mas mantém as diferenças do restante do espectro (INFOMETRIX, 2008; WU *et al.*, 2010).

O pré-processamento permite comparar as variáveis em diferentes dimensões. Entre os pré-processamentos mais utilizados em análises multivariadas destacam-se o processo de auto-escalar os dados e centrá-los na média (MORGANO et al., 1999). Centrar os dados na média consiste em subtrair cada intensidade do respectivo valor médio para cada comprimento de onda, e autoescalar os dados, é centrar os dados na média e dividir pelo respectivo desvio padrão (GELADI & KOWALSKI, 1985).

2.8.2 Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA)

Esta é uma ferramenta excelente para análise preliminar dos dados sendo útil para determinar a semelhança entre objetos e identificar amostras anômalas. O método relaciona as amostras de forma que as mais semelhantes são agrupadas entre si com relação às variáveis usadas no processo de agrupamento (MORGANO et al.,1999).

Segundo Mingoti (2005), a análise de agrupamentos (*clustering analysis*) é uma técnica de análise que procura organizar um conjunto de dados de uma determinada matriz n , observando apenas as similaridades ou dissimilaridades existentes entre as características dos mesmos. Moita Netto (2004) cita que existem várias maneiras de aglomerar matematicamente estes pontos no espaço multidimensional para formar os agrupamentos hierárquicos. Cada um corresponde a um algoritmo específico, ou seja, o modo particular como os cálculos serão feitos pelo computador, que usa as informações da matriz de proximidade para criar um dendrograma de similaridade.

Ainda segundo este autor, a interpretação de um dendrograma de similaridade entre amostras fundamenta-se na seguinte intuição: duas amostras próximas devem ter também valores semelhantes para as variáveis medidas, isto é, devem ser próximas matematicamente no espaço multidimensional. Portanto, quanto maior a proximidade entre as medidas relativas às amostras, maior a similaridade entre elas. Esta representação é demonstrada através de um gráfico bidimensional e independe do número de variáveis do conjunto de dados (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

Este método tem por finalidade verificar a semelhança entre as linhas (amostras) de uma matriz de dados (espectros), calculando-se a distância no espaço n -dimensional (variáveis), na maioria das vezes, a distância Euclidiana, conforme equação 2.

$$d_{ab} = \sqrt{\sum_{i=1}^m (x_{ai} - x_{bi})^2} \quad (2)$$

O resultado é apresentado na forma gráfica denominado dendrograma (FERREIRA, 2002; SABIN et al., 2003) assemelhando-se a uma estrutura em forma de árvore, sendo que S_{ab} corresponde à distância entre os pontos a e b , e $d_{\text{máx}}$ representa a distância entre

qualquer par de pontos (amostras), onde são informadas a similaridade conforme equação 3 .

$$S_{ab} = 1 - \frac{d_{ab}}{d_{m\acute{a}x}} \quad (3)$$

VERAS et al. (2010), publicaram um estudo descrevendo um dendrograma de agrupamento de amostras de biodiesel em função dos vegetais utilizados na produção. Neste trabalho os espectros foram pré-processados, selecionando uma gama de comprimentos de onda entre 5000-4500 cm^{-1} . A matriz continha 380 variáveis e verificou-se o agrupamento de biodiesel as amostras óleos vegetais de canola, soja, algodão e girassol. Ainda foi observado que os grupos de amostras de biodiesel diferiram entre as distâncias. O *cluster* de soja ao girassol apresentou uma distância de distância de 32%, o *cluster* de soja para o girassol e o algodão apresentou 47% e o cluster de girassol, soja e algodão para o *cluster* de canola apresentou 100% de distância de ligação. Neste sentido, os resultados da HCA mostram a formação de distintos *clusters* para cada tipo de biodiesel, sendo que a amostra do óleo vegetal da canola foi notavelmente diferente dos demais.

2.8.3 Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais é um método de “compressão” de dados que se baseia na correlação de variáveis. Realizar-se-á o agrupamento de variáveis correlacionadas substituindo o conjunto total de variáveis por um novo conjunto denominado de “Componentes Principais (CP’s)”, nos quais os dados serão projetados (FERRÃO et al. 2004, BRERETON, 2003).

De acordo com Morgano et al. (1999), o método PCA está baseado na correlação entre variáveis e as colunas da matriz de *loadings*, correspondem aos autovetores da matriz de correlação (ou variância e covariância dependendo do pré-processamento utilizado), enquanto os autovalores representam uma fração da variância total dos dados. Assim, cada componente principal descreve uma porcentagem da variância total dos dados. Ainda segundo este autor, uma das vantagens destas transformações é que ruídos experimentais

podem ser eliminados, pois estes não estão correlacionados com as informações contidas na matriz de dados original.

De acordo com Moita Neto & Moita (1998), a análise de componentes principais também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico.

A análise de fatores é realizada sobre uma matriz de dados que relaciona um conjunto de variáveis a diversos experimentos (amostras). Geralmente esta matriz de dados X é centrada na média, sendo que os dados também podem sofrer outros tipos de tratamento, como, por exemplo, os escalonamentos.

Existem pacotes computacionais de estatística que fazem todas as operações necessárias à obtenção de componentes principais e agrupamento hierárquico, inclusive o tratamento prévio de padronização e escalonamento dos dados, como é o caso do SPSS, SYSTAT, PIROUETTE, etc. No SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*), a opção de componentes principais aparece no menu através de uma de suas finalidades, a de redução de dados. As componentes principais também podem ser obtidas como um dos métodos da análise de fatores (*Factor Analysis*) (MOITA NETO & MOITA, 1998).

Soares et al., (2011) apresentaram resultados satisfatórios utilizando a espectroscopia no infravermelho médio e técnicas quimiométricas em amostras de biodiesel adulteradas. Neste estudo, três diferentes origens de biodiesel (algodão, mamona e palma) foram adulteradas com óleo de soja cru, em concentrações variando de 1 a 40% (m/m). Estas amostras foram analisadas por espectrometria de infravermelho médio e os seus espectros foram estudados em três diferentes faixas espectrais: espectro inteiro (4000-665 cm^{-1}), e nas faixas de 1800-1700 cm^{-1} e 1800-1000 cm^{-1} . Para determinar a origem do biodiesel utilizado no sistema adulterado, os dados espectrais foram analisados pela ferramenta análise de componentes principais (PCA) e a melhor segregação das origens foi obtida para o espectro inteiro (4000-665 cm^{-1}). Os resultados obtidos demonstraram que com três componentes principais foi possível descrever 99% de variância dos dados, além de diferenciar as amostras de biodiesel, de acordo com sua fonte, mesmo havendo uma quantidade de adulterante, neste caso, óleo de soja.

Conforme apresentado por Lôbo et al. (2009), existem vários trabalhos utilizando métodos multivariados para análise de biodiesel/diesel. Destes pode-se citar os que utilizaram a técnica de PCA e que estão listados na Tabela 7.

Tabela 7. Métodos multivariados para análise de biodiesel.

Técnica	Ferramenta	Comentário da pesquisa
FTIR ATR	PCA	Classificação de amostras de biodiesel de palma, algodão e mamona, na presença de adulterante óleo de soja refinado, nas proporções de 1 a 40%.
1H-NMR	PCA	Análise exploratória de perfis espectrais de 1H RMN para em misturas de biodieseis de palma, palmiste e maracujá com diesel mineral nas proporções de 2, 5 e 100%.
FTIR	PCA e PLS	<p>Monitoramento da cinética da transesterificação etílica do óleo de soja degomado.</p> <p>O melhor resultado foi obtido na região de 1700 a 1800 cm^{-1}, correspondente à mudança no estiramento vibracional C=O, que foi utilizada para construir o modelo de calibração multivariada, empregando o método PLS.</p> <p>Os resultados apresentaram pequena discrepância em baixas concentrações que foram atribuídas à presença de interferentes não modelados, no caso, mono- e di-glicerídeos.</p>
FTIR NIR	PCA e PLS	<p>Quantificação de misturas de biodiesel e óleos vegetais em diesel mineral.</p> <p>Foram preparadas amostras utilizando óleos de soja, de mamona, de fritura usada e seus respectivos ésteres.</p> <p>A melhor região espectral NIR situa-se entre 2200 e 2280 nm. Já para FTIR a melhor região foi entorno do pico de absorção da carbonila, aproximadamente 1750 cm^{-1}.</p> <p>De acordo com os resultados, as performances dos modelos de calibração NIR e FTIR foram muito parecidas.</p>

(continua)

(conclusão)

FTIR	PCA e PLS	Previsão da viscosidade em biodiesel de mamona e em suas misturas com ésteres de outras oleaginosas, onde a fração mássica do biodiesel de mamona variou de 0 a 100%, em intervalos de 5%. Os resultados obtidos apresentaram erros de previsão menor que 10%.
LS	PCA	Identificação de adulteração do diesel por adição de óleos vegetais. Foram analisadas amostras de diesel com diferentes concentrações de biodieseis de mamona e de soja, óleos de soja e de mamona. As separações dos grupamentos se deram pela diferença de fluoróforos característicos de cada componentes das amostras. Foi possível identificar não somente a adição de óleo vegetal ao diesel como também grupos de amostras com alta e baixa concentração de biodiesel.
NIR	PCA e PLS	Previsão da composição do biodiesel em termos dos seus principais ésteres metílicos. Utilizou a região compreendida entre 9000 e 4500 cm^{-1} para determinação em amostras de biodieseis de diferentes oleaginosas, óleo de fritura e misturas.
NIR	PCA e PLS	Elaboração de modelo para previsão do índice de iodo, ponto de entupimento de filtro a frio, viscosidade cinemática a 40 °C e densidade a 15 °C em biodieseis de óleos de diferentes oleaginosas e suas misturas.

Fonte: Lôbo et al., 2009.

2.8.3.1 Análise por Componentes Principais por intervalo (*i*PCA)

A análise *i*PCA consiste em dividir o conjunto de dados em um número de intervalos equidistantes. Para cada intervalo realiza-se uma PCA, e os resultados são apresentados em gráficos de escores. Este método é planejado para dar uma visão geral dos dados e pode ser útil na interpretação de quais sinais do espectro são mais representativos na construção de um bom modelo de calibração multivariada (LEARDI & NORGAARD, 2004).

Entretanto, deve-se atentar para o tamanho do intervalo, pois, se ele for muito grande o modelo pode utilizar informações que não são representativas para o problema, ao passo

que, se for muito pequeno, pode acontecer o inverso, isto é, não conseguir utilizar as informações necessárias para prever adequadamente a propriedade de interesse (NORGAARD et al., 2000).

Estudos realizados por Vieira (2011) apresentam resultados satisfatórios utilizando *i*PCA para diferenciar as regiões espectrais mais relevantes em amostras contendo diesel interior e metropolitano, bem como a diferenciação dos dois equipamentos utilizados nas análises espectroscópicas.

2.8.5 Modelagem Independente Flexível por Analogias de Classes (SIMCA)

O método de reconhecimento de padrão supervisionado SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*), introduzido por Svante Wold em 1976, tem sido um dos métodos mais utilizados na classificação de amostras. De acordo com Carneiro (2008), esta ferramenta considera para a classificação informações da distribuição da população, estima um grau de confiança da classificação e pode prever novas amostras como pertencentes a uma ou mais classes ou nenhuma classe.

Este método é construído a partir de modelos baseados em componentes principais, no qual cada classe corresponde a um conjunto de treinamento. Um número ótimo de componentes principais é determinado independentemente para cada classe e o modelo final é obtido através da definição da fronteira entre cada PCA modelado. Como consequência, uma hipercaixa com tantas dimensões quantas forem o número de CP's mais adequados para cada classe é obtida. Uma vez definidas as hipercaixas é importante verificar se existem classes com sobreposição. O poder de discriminação dos modelos SIMCA se baseia na não existência de sobreposição entre duas classes diferentes, bem como na maior distância interclasses possível. A classificação de uma amostra externa àquelas empregadas na modelagem SIMCA é baseada nas diferentes projeções possíveis no espaço dos escores avaliando-se se a mesma encontra-se dentro das fronteiras definidas para a respectiva classe em todas as projeções obtidas (SABIN et al., 2004).

De acordo com Beebe et al. (1998); Massart et al. (1997), Brereton (2003) e Branden et al. (2005), primeiramente deve-se encontrar os valores de a , b e c , onde " a " corresponde à proximidade de X em relação à fronteira da caixa tridimensional, " b " é a distância entre

a fronteira e a projeção de X na PCA e “ c ” o resíduo da PCA. O valor de a pode ser obtido pela Equação 5:

$$a^2 = b^2 + c^2 \quad (5)$$

Ainda de acordo com os autores, o cálculo das distâncias a , b e c determina se uma amostra desconhecida pertence à classe definida pelo seu modelo SIMCA.

Segundo Sanches (2009), ao se comparar o método PCA com o SIMCA, pode-se dizer que a PCA simplesmente define um sistema de coordenadas no qual as amostras estão representadas, sendo esta utilizada apenas para análise exploratória dos dados, e não para classificação. Já o SIMCA utiliza os eixos definidos por estes sistemas de coordenadas, estabelecendo fronteiras sendo usado justamente para classificar amostras.

O SIMCA é um método bem estabelecido na literatura e é largamente utilizado para classificação de amostras em conjuntos de dados com alta dimensionalidade. Alguns estudos descrevem o uso deste método, tais como: FERREIRA (2002), SABIN et al. (2004), MORALES et al. (2008), SANCHES (2009), VERAS et al. (2011).

Em conclusão a fundamentação teórica realizada, e dando sequência a este trabalho, segue a apresentação da metodologia utilizada.

3 METODOLOGIA

Tendo como base os objetivos anteriormente descritos, os procedimentos metodológicos adotados nesta pesquisa foram exploratórios, descritivos e experimentais. Santos (2000) salienta que estas pesquisas visam desenvolver uma maior familiaridade com o tema estudado, seja através de levantamento bibliográfico ou com entrevistas com os profissionais que atuam na área. Além de apresentar informações necessários a construção de problema ou fenômeno através de um conjunto de amostras.

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios do Curso de Química da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC e foi dividido em três etapas conforme apresentado na Figura 12.

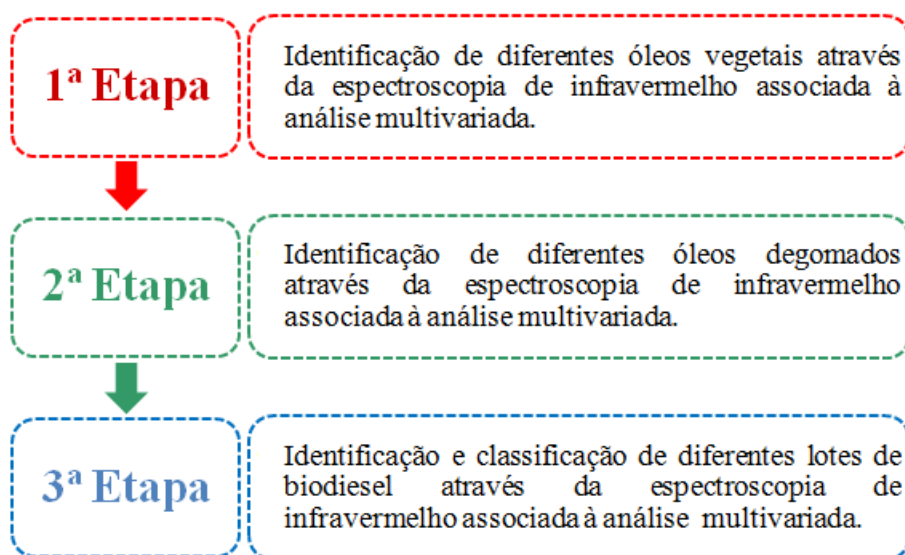


Figura 12. Divisão da dissertação em três etapas.
Fonte: Autor, 2011.

A primeira etapa foi realizada com óleos vegetais disponíveis no comércio local. A Figura 13 apresenta a sequência de procedimentos realizados com os óleos vegetais.

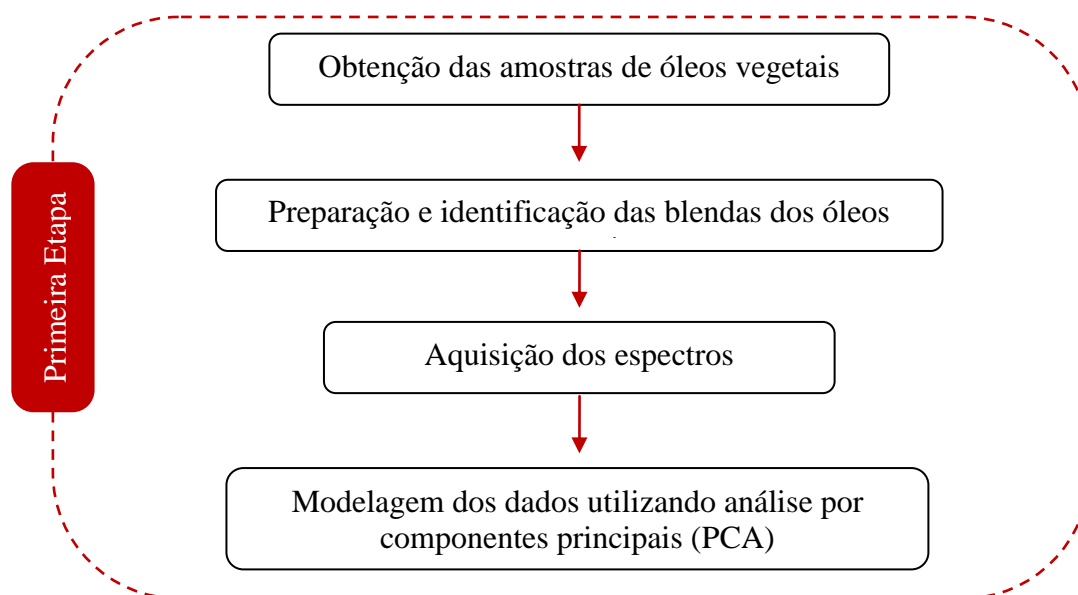


Figura 13. Fluxograma executivo do projeto de pesquisa – Etapa 01.
Fonte: Autor, 2011.

Na segunda etapa foram adquiridos amostras de óleos degomados proveniente de indústrias de óleos vegetais. O que difere os óleos vegetais utilizados na etapa 01 dos óleos degomados da etapa 02 é o processo de refino da matéria-prima. Os processos da produção para a obtenção do óleo degomado abrangem desde o armazenamento, a preparação e a extração do óleo bruto. Após estes procedimentos inicia-se o processo de refino. Esta etapa consiste em um conjunto de processos que visam transformar os óleos brutos (etapa 2) em óleos comestíveis (etapa 1). O processo de refinação tem como finalidade de melhorar a aparência, odor e sabor do óleo. A Figura 14 apresenta a sequência de procedimentos realizados com os óleos degomados.

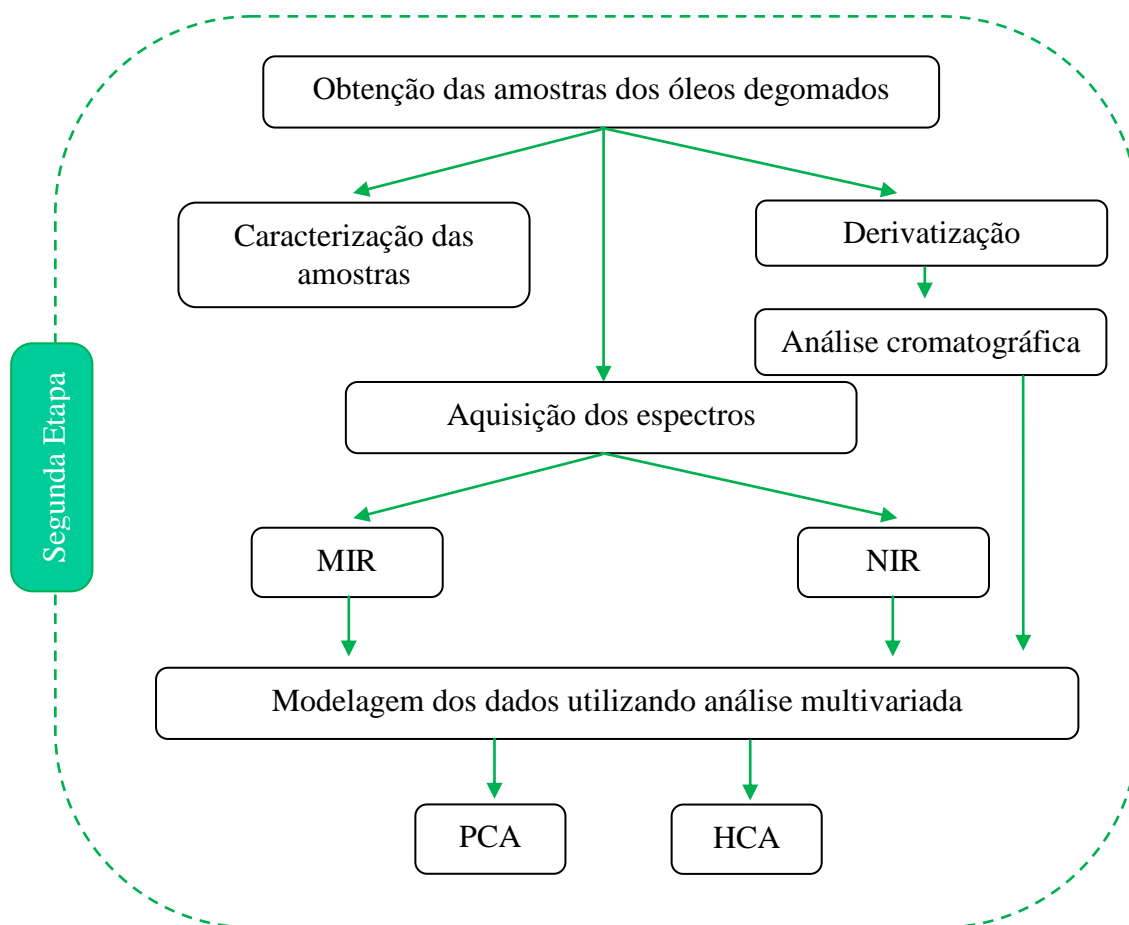


Figura 14. Fluxograma executivo do projeto de pesquisa – Etapa 02.
Fonte: Autor, 2011.

A terceira etapa desta pesquisa foi à produção das amostras de biodiesel a partir das amostras dos óleos degomados adquiridos na etapa 02. Nesta etapa também foram adquiridos três amostras de B100 predominantemente de soja de uma empresa localizada no estado do Rio Grande do Sul, Brasil. A Figura 15 descreve o fluxograma desta etapa.

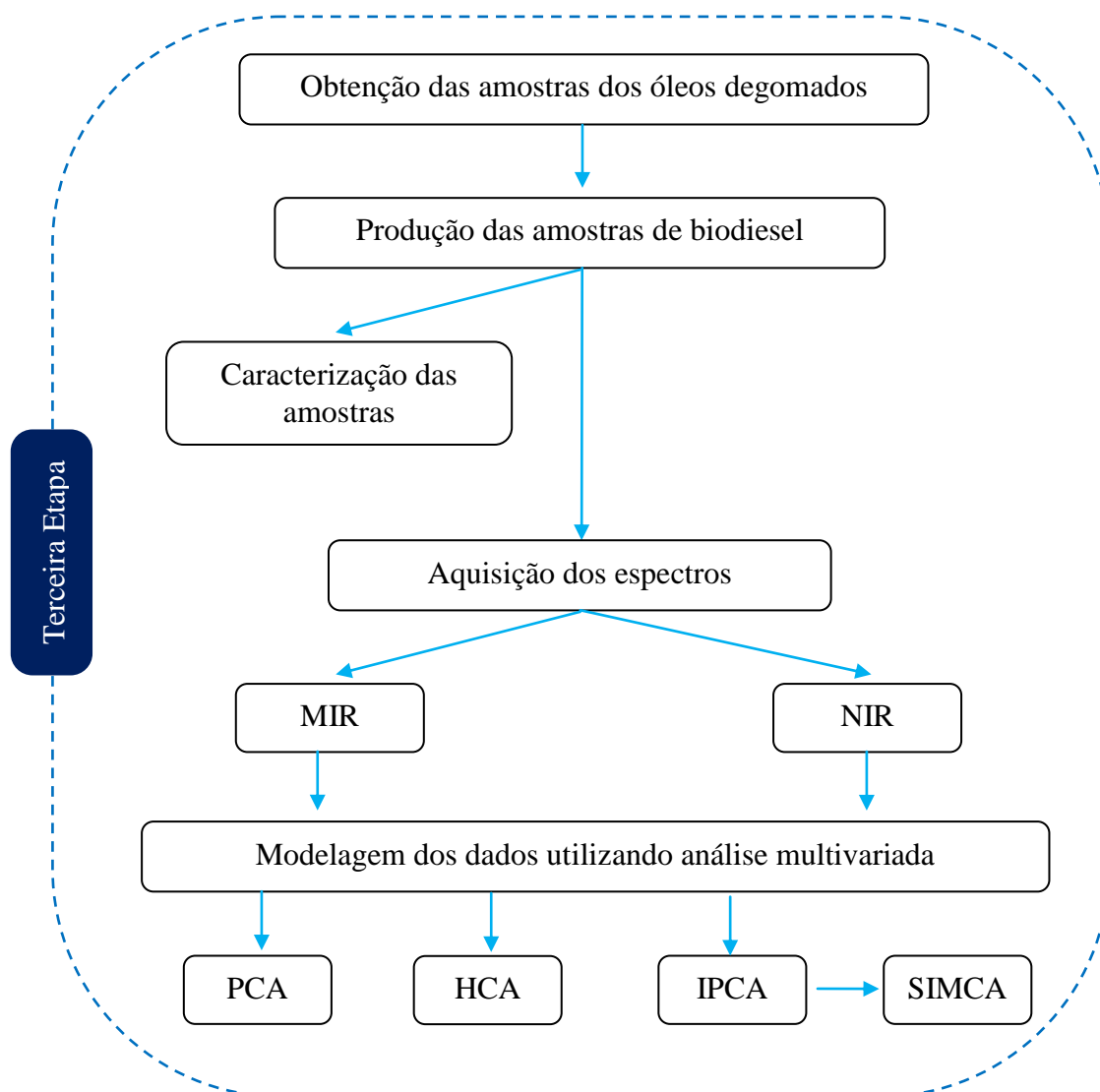


Figura 15. Fluxograma executivo do projeto de pesquisa – Etapa 03.
Fonte: Autor, 2011.

3.1 Origem e identificação das amostras de óleos vegetais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados seis diferentes óleos vegetais disponíveis no comércio local do município de Santa Cruz do Sul, RS e estes foram adquiridos nos meses de outubro e novembro de 2010. A descrição dos óleos vegetais utilizados neste trabalho está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. Identificação da origem dos óleos vegetais.

Óleo vegetal	Código	Marca	Lote	Fabricação	Validade
Soja	S	Camera	04H	05/08/2010	05/02/2011
Canola	C	Sinhá	L11 10 11	11/11/2009	10/2010
Girassol	G	Sinhá	L01 23 12	04/01/2010	10/2010
Arroz	A	Carreteiro	L112	-	04/2012
Azeite de oliva	O	Torero	0916156	28/01/2010	28/01/12
Milho	M	Sinhá	L03 1903	18/03/2010	12/2010

Fonte: Autor, 2011.

A partir destes óleos foram obtidas misturas binárias (blendas) em proporção de 10, 20, 40, 60, 80 e 100% m/m totalizando 1 g de amostra. Um total de 64 blendas foram preparadas, sendo que todas as amostras de óleos vegetais foram misturadas entre si, conforme as proporções citadas anteriormente, com exceção do óleo de milho, com o qual apenas foram preparadas blendas com óleo de soja a uma proporção de 80% m/m, com o óleo de arroz nas proporções de 10, 20, 40, 60, 80 e 100% m/m e com óleo de canola nas proporções de 10 e 20 % m/m.

As blendas foram preparadas em balança analítica e a temperatura ambiente. Para cada blenda um código foi utilizado para a identificação da mesma, como por exemplo, SM20. Isto representa que esta blenda contém 20 % de óleo de soja (S) e 80% óleo de milho (M).

3.2 Origem e identificação das amostras de óleos degomados

Seis diferentes amostras de óleos degomados foram utilizadas e estas foram adquiridas nos meses de janeiro a junho de 2011 em empresas dos estados do Rio Grande do Sul e Paraná. A descrição dos óleos degomados utilizados neste trabalho para a obtenção dos espectros MIR e NIR estão apresentados na Tabela 9 e 10, respectivamente. Para os óleos degomados de canola e soja foram adquiridas duas amostras de origem diferentes.

Tabela 9. Identificação e origem das amostras dos óleos degomados utilizados no MIR.

Óleo degomado	Amostras	Origem/Empresa	Local	Data	Identificação					
					OC1a	OC2a	OC3a	OC4a	OC5a	OC6a
Canola	Amostra A	Celena Alimentos SA	Eldorado do Sul/RS	Maió/2011	OC1a	OC2a	OC3a	OC4a	OC5a	OC6a
	Amostra B	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Junho/2011	OC1b	OC2b	OC3b	OC4b	OC5b	OC6b
Girassol	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	OG1a	OG2a	OG3a	OG4a	OG5a	OG6a
Algodão	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	OA1a	OA2a	OA3a	OA4a	OA5a	OA6a
Palma	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	ND*	OP1a	OP2a	OP3a	OP4a	OP5a	OP6a
Milho	Amostra A	Integrada Agroindustrial	Londrina/Paraná	Fevereiro/2011	OM1a	OM2a	OM3a	OM4a	OM5a	OM6a
Soja	Amostra A	Celena Alimentos SA	Eldorado do Sul/RS	Fevereiro/2011	OS1a	OS2a	OS3a	OS4a	OS5a	OS6a
	Amostra B	Bianchine S.A	Canoas/RS	Janeio/2011	OS1b	OS2b	OS3b	OS4b	OS5b	OS6b

Fonte: Autor, 2011.

*ND- Amostra sem data de procedência

Tabela 10. Identificação e origem das amostras dos óleos degomados utilizados no NIR.

Óleo degomado	Amostras	Origem/Empresa	Local	Data	Identificação					
					OC1a	OC2a	OC3a	OC4a	OC5a	OC6a
Canola	Amostra A	Celena Alimentos SA	Eldorado do Sul/RS	Maió/2011	OC1a	OC2a	OC3a	OC4a	OC5a	OC6a
	Amostra B	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Junho/2011	OC1b	OC2b	OC3b	OC4b	OC5b	OC6b
Girassol	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	OG1a	OG2a	OG3a	OG4a	OG5a	OG6a
Algodão	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	OA1a	OA2a	OA3a	OA4a	OA5a	OA6a
Palma	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	ND*	OP1a	OP3a	OP5a	OP6a	OP7a	OP8a
Milho	Amostra A	Integrada Agroindustrial	Londrina/Paraná	Fevereiro/2011	OM1a	OM2a	OM3a	OM4a	OM5a	OM6a
Soja	Amostra A	Celena Alimentos SA	Eldorado do Sul/RS	Fevereiro/2011	OS1a	OS2a	OS3a	OS4a	OS5a	OS6a
	Amostra B	Bianchine S.A	Canoas/RS	Janeio/2011	OS1b	OS2b	OS3b	OS4b	OS5b	OS6b

Fonte: Autor, 2011.

*ND- Amostra sem data de procedência

Para a identificação das amostras de óleos degomados um código composto de duas letras foi utilizado. A primeira letra identifica que é óleo degomado (O) e a segunda identifica qual a origem do vegetal utilizado (como por exemplo, C = Canola). O código posterior à identificação das letras representa o número da reprodução da análise, sendo que para cada amostra de óleo degomado foram realizadas seis réplicas. Por fim, a letra em minúscula (a ou b) identifica a procedência da amostra conforme já identificado nas Tabelas 9 e 10.

3.3 Origem e identificação das amostras de biodiesel

A partir das amostras de óleos degomados de algodão, palma, milho e soja foram produzidas as amostras de biodiesel. Com a amostra de óleo de algodão foram produzidos dois lotes de biodiesel e com a amostra de soja (b) foram produzidos três lotes de biodiesel. Este procedimento foi adotado com o intuito de garantir a reprodutibilidade do método. As amostras de biodiesel de canola e girassol foram adquiridos na planta piloto de biodiesel da Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC.

As amostras de biodiesel utilizadas neste estudo para a obtenção dos espectros MIR e NIR estão apresentados na Tabela 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11. Identificação e origem das amostras de biodiesel utilizadas no MIR.

Biodiesel	Amostra	Origem/Empresa	Local	Data	Identificação					
					BC1b	BC2b	BC3b	BC4b	BC5b	BC6b
Canola	Amostra B	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Junho/2011	BC1b	BC2b	BC3b	BC4b	BC5b	BC6b
Girassol	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	BG1a	BG2a	BG3a	BG4a	BG5a	BG6a
	Amostra B	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Junho/2011	BG1b	BG2b	BG3b	BG4b	BG5b	BG6b
Algodão	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	BA1a	BA2a	BA3a	BA4a	BA5a	BA6a
	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	BA7a	BA8a	BA9a	BA10a	BA11a	BA12a
Palma	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	ND*	BP1a	BP2a	BP3a	BP4a	BP5a	BP6a
Milho	Amostra A	Integrada Agroindustrial	Londrina/Paraná	Fevereiro/2011	BM1a	BM2a	BM3a	BM4a	BM5a	BM6a
	Amostra A	Celena Alimentos SA	Eldorado do Sul/RS	Fevereiro/2011	BS1a	BS2a	BS3a	BS4a	BS5a	BS6a
Soja	Amostra B	Bianchine S.A	Canoas/RS	Janeiro/2011	BS1b	BS2b	BS3b	BS4b	BS5b	BS6b
	Amostra B	Bianchine S.A	Canoas/RS	Janeiro/2011	BS7b	BS8b	BS9b	BS10b	BS11b	BS12b
	Amostra B	Bianchine S.A	Canoas/RS	Janeiro/2011	BS13b	BS14b	BS15b	BS16b	BS17b	BS18b

Fonte: Autor, 2011.

*ND- Amostra sem data de procedência

Tabela 12. Identificação e origem das amostras de biodiesel utilizadas no NIR.

Biodiesel	Amostras	Origem/Empresa	Local	Data	Identificação					
					BC1b	BC2b	BC3b	BC4b	BC5b	BC6b
Canola	Amostra B	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Junho/2011	BC1b	BC2b	BC3b	BC4b	BC5b	BC6b
Girassol	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	BG1a	BG2a	BG3a	BG4a	BG5a	BG6a
	Amostra B	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Junho/2011	BG1b	BG2b	BG3b	BG4b	BG5b	BG6b
Algodão	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	BA1a	BA2a	BA3a	BA4a	BA5a	BA6a
	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	Março/2011	BA7a	BA8a	BA9a	BA10a	BA11a	BA12a
Palma	Amostra A	UNISC	Santa Cruz do Sul /RS	ND*	BP1a	BP2a	BP3a	-	-	-
Milho	Amostra A	Integrada Agroindustrial	Londrina/Paraná	Fevereiro/2011	BM1a	BM2a	BM3a	BM4a	BM5a	BM6a
	Amostra A	Celena Alimentos SA	Eldorado do Sul/RS	Fevereiro/2011	BS1a	BS2a	BS3a	BS4a	BS5a	BS6a
Soja	Amostra B	Bianchine S.A	Canoas/RS	Janeiro/2011	BS1b	BS2b	BS3b	BS4b	BS5b	BS6b
	Amostra B	Bianchine S.A	Canoas/RS	Janeiro/2011	BS7b	BS8b	BS9b	BS10b	BS11b	BS12b
	Amostra B	Bianchine S.A	Canoas/RS	Janeiro/2011	BS13b	BS14b	BS15b	BS16b	BS17b	BS18b

Fonte: Autor, 2011.

*ND- Amostra sem data de procedência

Para a identificação das amostras de biodiesel utilizou-se o mesmo procedimento de identificação já descrito no item 3.2, no entanto, a primeira letra identifica que a amostra é de biodiesel (B). Para cada amostra de biodiesel foram realizadas seis réplicas, com exceção da amostra de biodiesel de palma (BP) adquirida no NIR, sendo esta amostra realizada em triplicata.

3.4 Processo de produção das amostras de biodiesel

O processo de produção do biodiesel, em escala laboratorial, foi realizado de acordo com Porte et al. (2010). A rota metílica foi utilizada para a produção do biodiesel e o processo ocorreu via transesterificação. Utilizou-se o metóxido de sódio (Rodhia) como catalisador e como reagente foi utilizado o álcool metílico (Vetec, P.A) na relação molar foi de 1:6. A reação foi realizada em balão de fundo redondo de 100 mL e aquecida em banho de óleo sobre uma chapa de aquecimento (Quimis), conforme apresentado na Figura 16.



Figura 16. Processo de obtenção das amostras de biodiesel.
Fonte: Autor, 2011.

A temperatura utilizada foi de 65°C e esta foi monitorada com um termômetro Incoterm. O tempo de reação foi de 45 minutos sob agitação intensa. Após a reação, os ésteres metílicos foram separados do glicerol por decantação em um balão de decantação de 250 mL. A Figura 17 apresenta as amostras de biodiesel de algodão, soja, milho e palma ressaltando a separação do biodiesel da glicerina. O tempo de decantação foi de uma hora.



Figura 17. Amostras de biodiesel produzidas em escala laboratorial.
Fonte: Autor, 2011.

Após a decantação e posterior separação das fases de biodiesel e glicerol, as amostras foram destiladas com a finalidade de evaporar o álcool metílico utilizado na etapa de produção. Para esta etapa utilizou-se o roto-evaporador da Quimis. Neste equipamento foi acoplado à bomba a vácuo da Tecnal para facilitar o processo de evaporação. O tempo foi de 45 minutos e com temperatura ajustada para 70 °C. A Figura 18 apresenta o processo de evaporação do álcool metílico nas amostras de biodiesel.



Figura 18. Processo de evaporação do álcool metílico nas amostras de biodiesel.
Fonte: Autor, 2011.

Por fim, as amostras de biodiesel foram colocadas em frascos de vidro e lacradas, a fim de evitar qualquer contaminação e evaporação dos mesmos.

3.5 Caracterização das amostras de óleos degomados e biodiesel

As amostras de óleos degomados e de biodiesel foram caracterizadas empregando métodos normatizados pela AOCS (AOCS (*American Oil Chemists Society*) e EN (*European Norm*). Para as amostras de óleos degomados foram determinados os seguintes parâmetros e respectivos métodos: H₂O (AOCS Ca2e-38) e índice de acidez (AOCS Ca5a-40). Os parâmetros e métodos para as amostras de biodiesel foram, respectivamente: umidade (AOCS Ca2e-84), índice de acidez (AOCS Ca5a-40), glicerol total (EN 14105), glicerol livre (AOCS Ca14-5) e metanol (EN 14110).

3.6 Aquisição dos espectros no infravermelho

Os espectros foram adquiridos no espectrofotômetro PERKIN ELMER modelo Spectrum 400 conforme apresentado na Figura 19.



Figura 19. Espectrômetro PERKIN ELMER modelo Spectrum 400.
Fonte: PERKIN ELMER, 2010.

Os espectros de infravermelho médio foram adquiridos no espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier a partir de um acessório de reflectância total atenuada universal (UATR-FTIR). Foi utilizado o intervalo entre 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. O cristal utilizado nesta técnica contém na sua base superior diamante e elemento focalizador de seleneto de zinco.

Para a aquisição dos espectros no MIR foi realizado primeiramente a leitura do branco (*Blankground*). Após esta etapa, colocou-se a amostra com auxílio de uma pipeta no cristal e realizou-se a leitura da mesma.

Já os espectros de infravermelho próximo foram adquiridos no espectrofotômetro de infravermelho a partir de um acessório contendo esfera de integração e utilizando detector Índio-Galio-Arsênio (InGaAs). Foi utilizado o intervalo entre 10000 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

Nesta técnica o feixe de luz penetra na amostra e a radiação refletida pela amostra chega aos detectores após múltiplas reflexões nas paredes da esfera (PERKIN ELMER, 2010), conforme ilustrado na Figura 20.

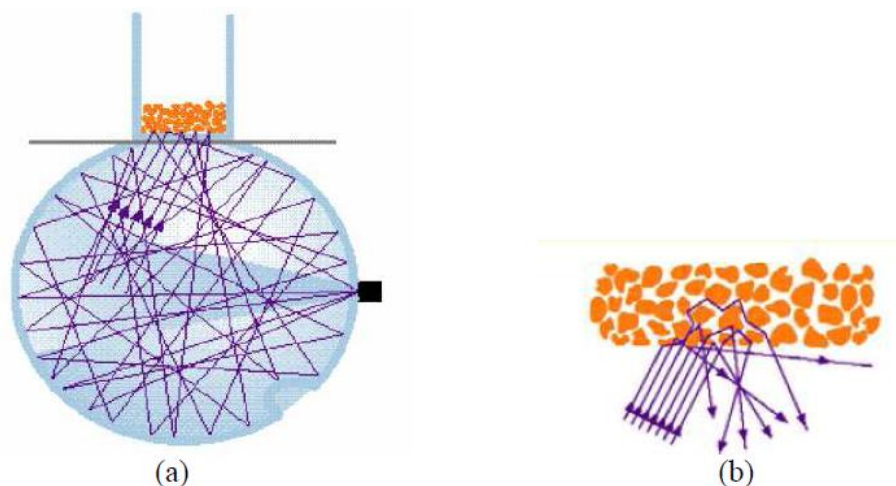


Figura 20. Reflexões da radiação nas paredes internas da esfera (a) e a reflectância do feixe de luz no contato com a amostra (b).

Fonte: PERKIN ELMER, 2010.

Para a aquisição dos espectros no NIR, primeiramente, foi realizado a leitura do branco (*Blankground*) contendo apenas a placa de vidro e a superfície refletora de alumínio, conforme Figura 21.



Figura 21. Placa de vidro e acessório de alumínio para a aquisição da leitura do branco.
Fonte: Autor, 2011.

Após a leitura do branco, a amostra é colocada na placa de vidro com o auxílio de uma pipeta até formar uma camada em toda parte inferior da placa, conforme apresentado na Figura 22.

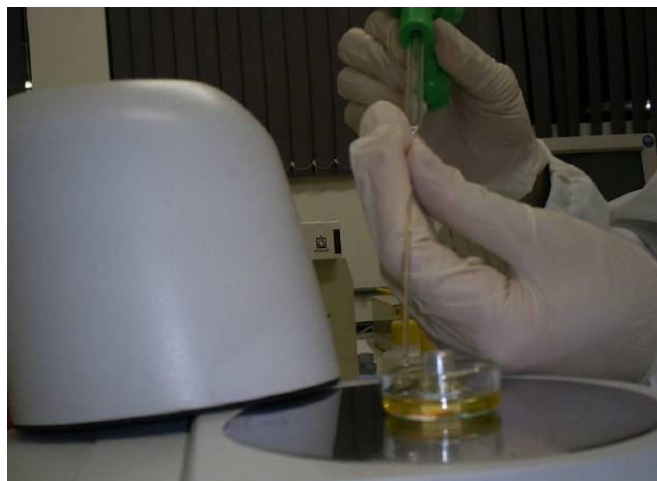


Figura 22. Amostra sendo inserida na placa para a aquisição da leitura do espectro.
Fonte: Francesquett, 2011.

Após este procedimento, coloca-se a tampa do equipamento para então realizar a aquisição dos espectros conforme já especificado. Os espectros de cada amostra foram adquiridos em seis réplicas.

3.6.1 Aquisição dos espectros dos óleos vegetais

Os espectros foram adquiridos no MIR conforme já especificado no item 3.6. Após os mesmos foram normalizados para então obter-se o espectro médio. O conjunto de espectro médios das blendas encontra-se na Figura 23.

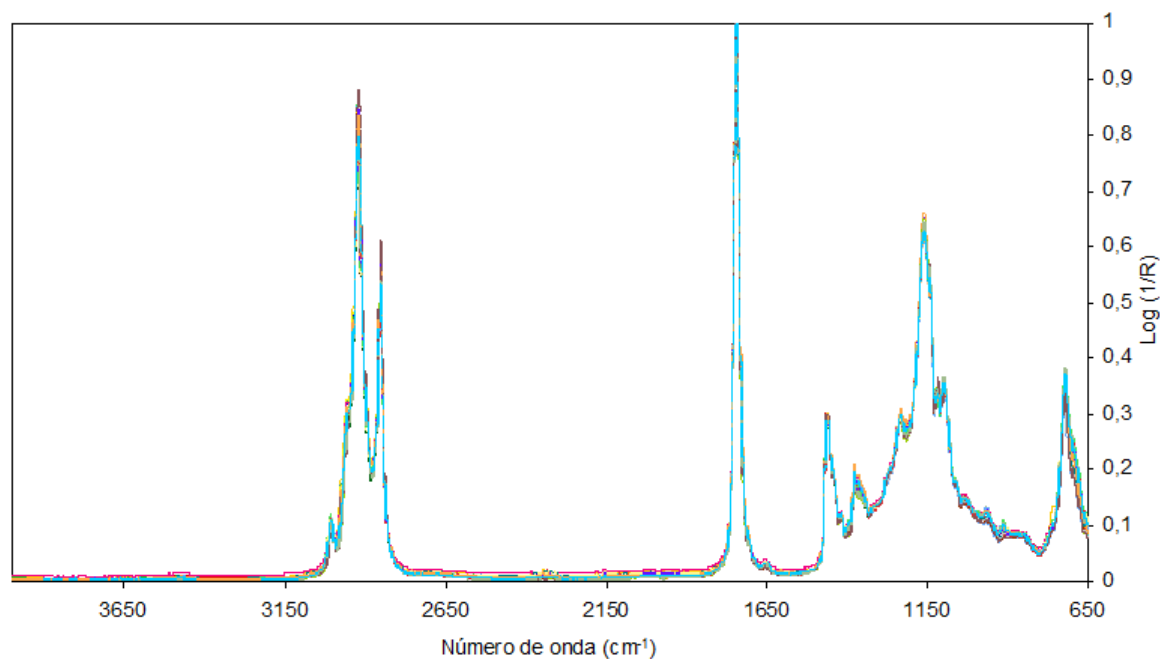


Figura 23. Espectros médios das blendas obtidas na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} .

3.6.2 Aquisição dos espectros dos óleos degomados

Os espectros foram adquiridos no MIR e no NIR conforme já especificado no item 3.7. Após estes foram posteriormente normalizados, a fim de eliminar as diferenças de intensidade devido a variações de uniformidade, reduzindo efeitos externos e fazendo com que os espectros sejam comparados na mesma ordem de grandeza, variando todos entre uma intensidade de 0 a 1 (RAMOS et al., 2003b).

O conjunto dos espectros das amostras no MIR e NIR encontra-se nas Figuras 24 e 25.

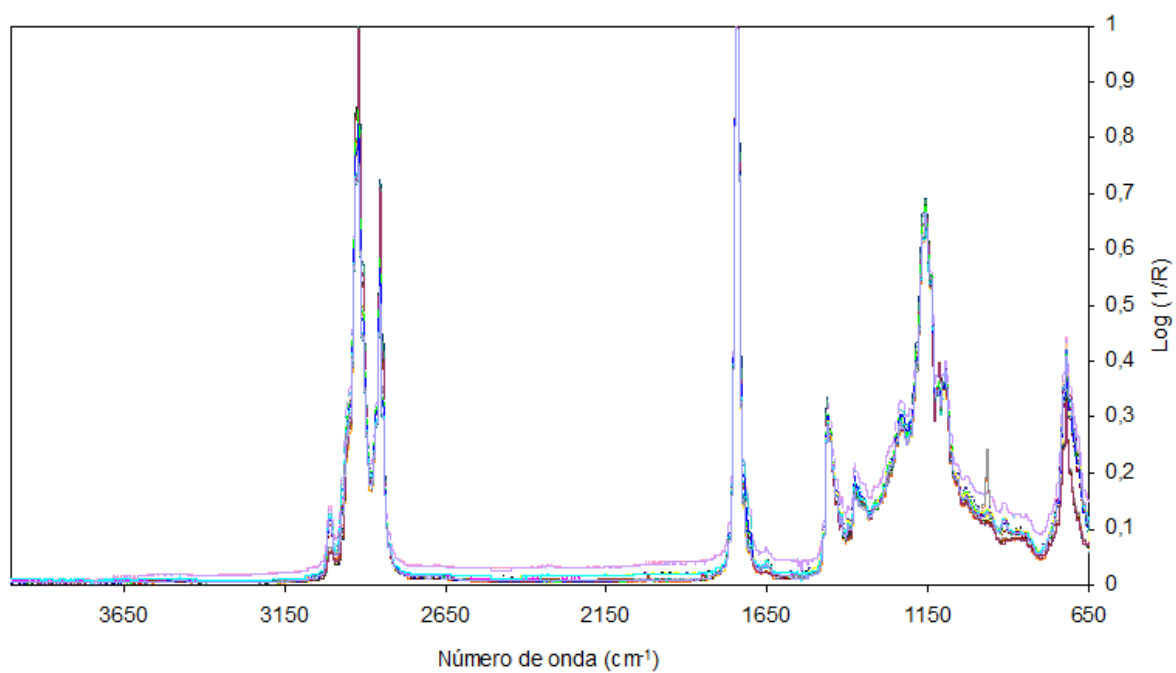


Figura 24. Espectros dos óleos degomados obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} .

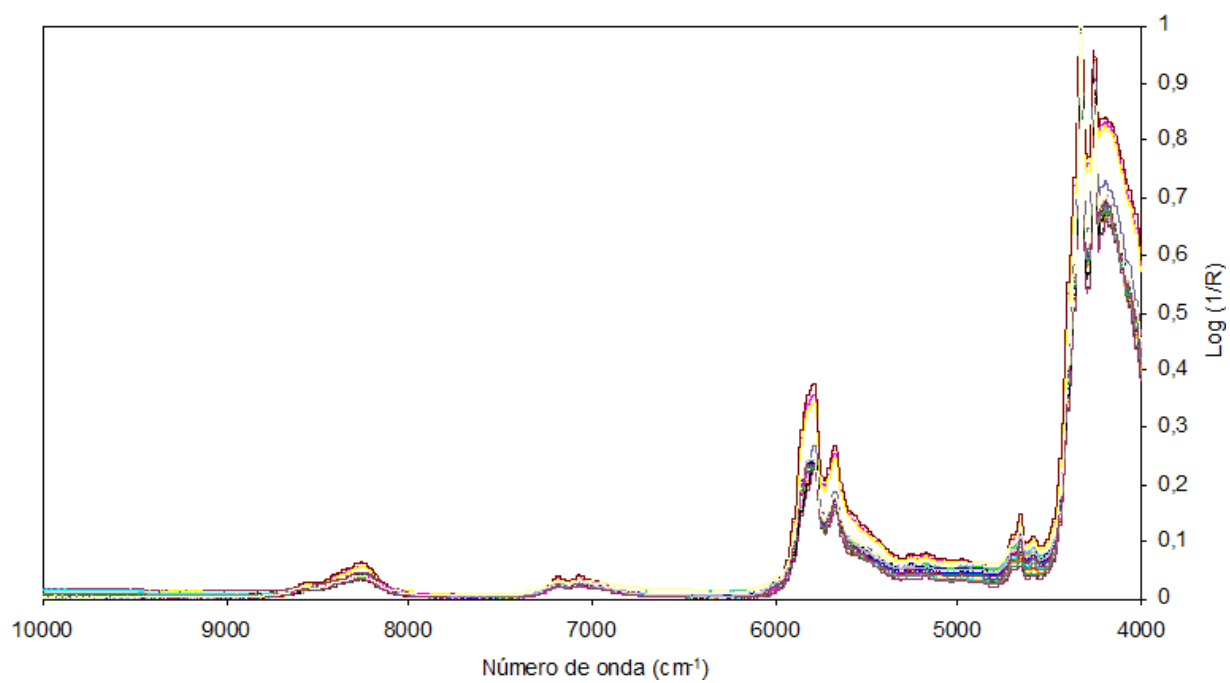


Figura 25. Espectros dos óleos degomados obtidos na faixa de 10000 a 4000 cm^{-1} .

3.6.3 Aquisição dos espectros das amostras de biodiesel

Os espectros foram adquiridos no MIR e no NIR conforme já especificado no item 3.7. Na seqüência, os mesmos foram normalizados e o conjunto dos espectros do MIR e NIR encontra-se nas Figuras 26 e 27.

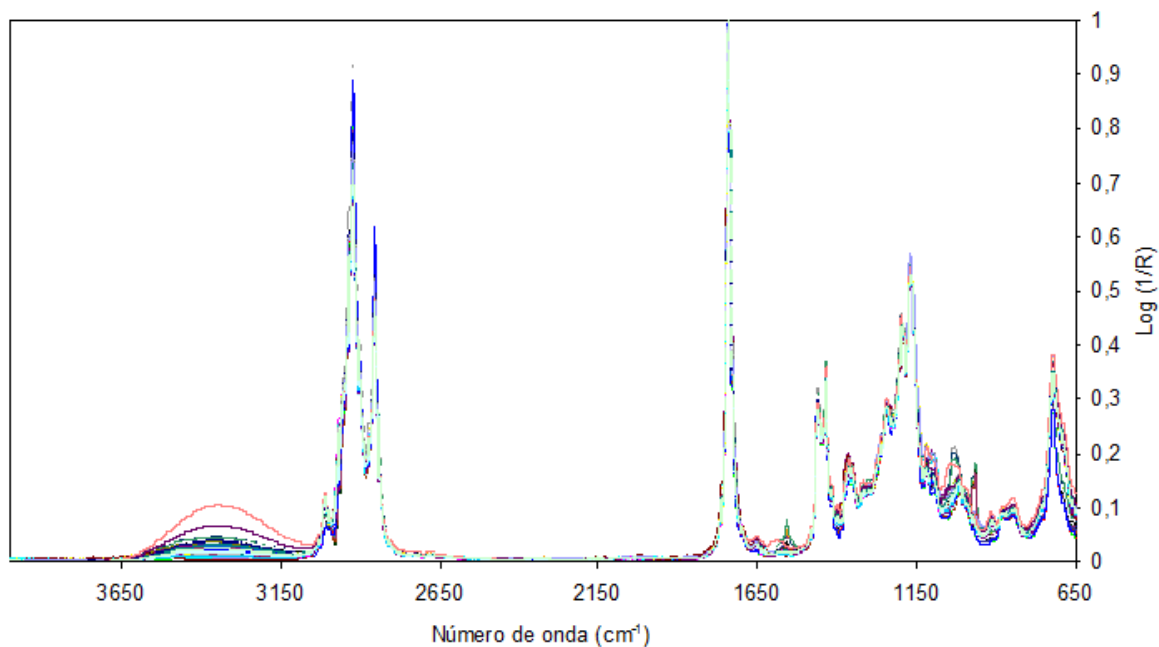


Figura 26. Espectros das amostras de biodiesel obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} .

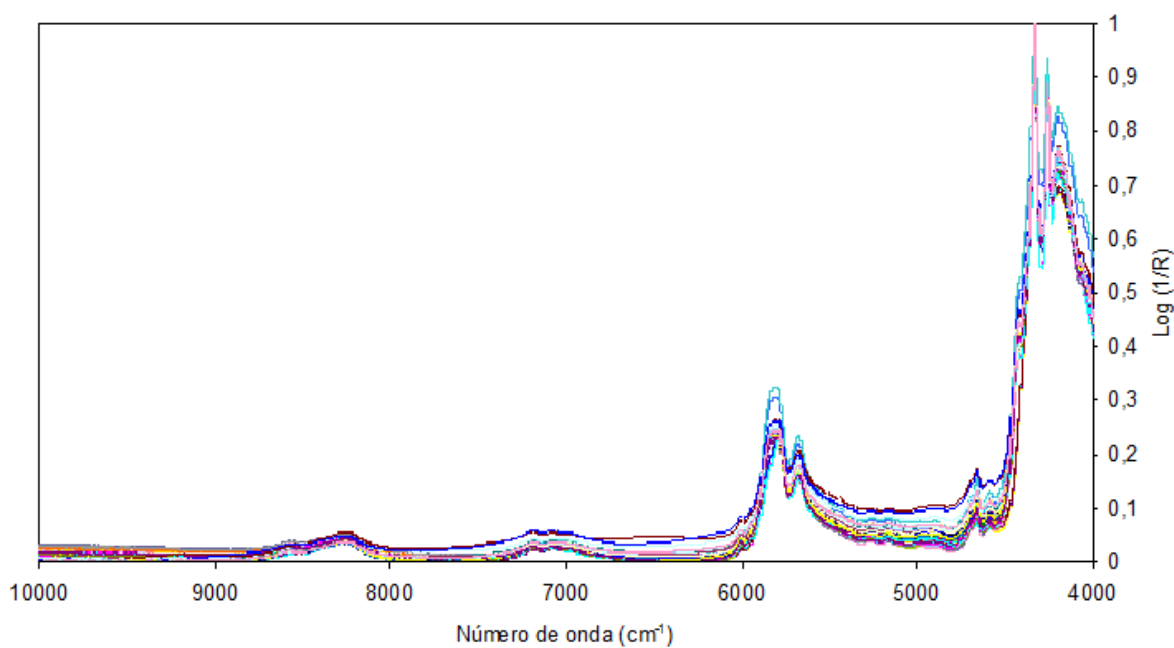


Figura 27. Espectros das amostras de biodiesel obtidos na faixa de 10000 a 4000 cm^{-1} .

3.7 Análise multivariada dos dados

Os espectros obtidos foram tratados por ferramentas computacionais de análise multivariada, utilizando a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) e a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA), todas analisadas através do programa computacional Pirouette® 3.11 da Infometrix. Também foi utilizada a Análise de Componentes Principais por Intervalo (*i*PCA), através do *software* Matlab® 7.11.0, utilizando o aplicativo *iToolbox* (<http://www.models.kvl.dk>, USA).

3.7.1 Modelagem dos óleos vegetais

A matriz de espectros foi analisada empregando a Análise de Componentes Principais (PCA). As regiões de 712-846 cm^{-1} , de 1845-2770 cm^{-1} e de 3116-4000 cm^{-1} , onde se evidenciou pouca informação espectral e aquelas onde o ruído no espectro devido ao vapor d'água estavam presentes, foram excluídas.

A matriz de espectros foi auto-escalada, o que consiste em centrar os dados na média e dividi-los cada um pelo desvio-padrão, de forma que todas as variáveis passam a ter a mesma faixa de variância. À matriz de dados foi empregada a primeira derivada. Na Figura 28 podem ser observados os espectros médios com aplicação da primeira derivada e as regiões excluídas em destaque.

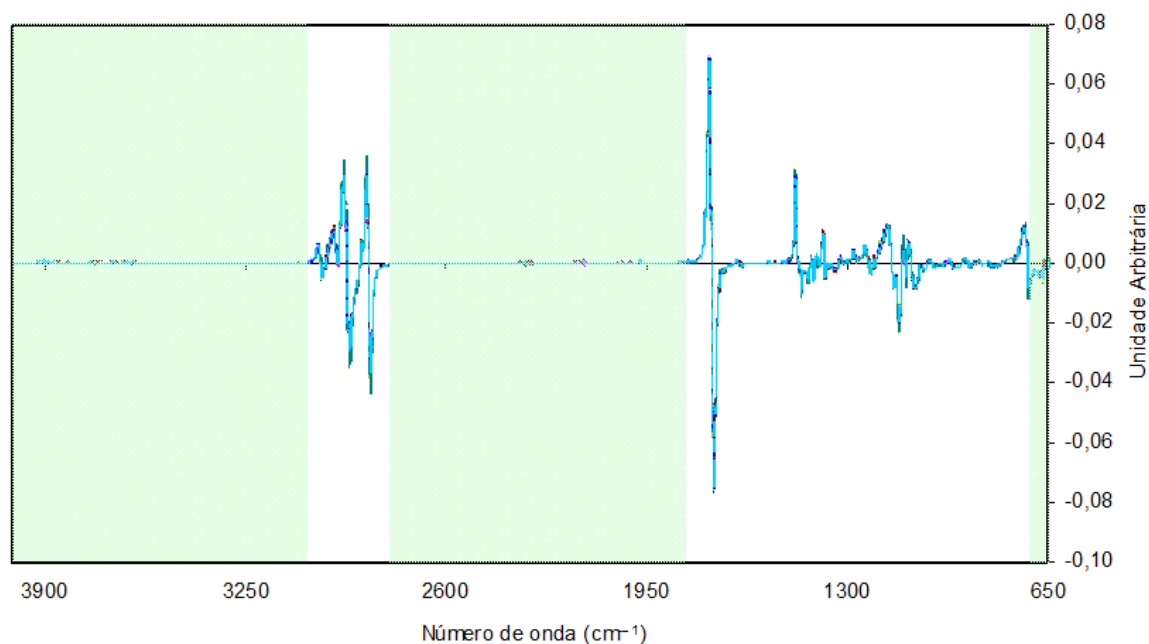


Figura 28. Espectros médios após a aplicação da primeira derivada e as regiões excluídas em destaque.

3.7.2 Modelagem das amostras de óleos degomados

3.7.2.1 Modelagem das amostras de óleos degomados no infravermelho médio

Os dados obtidos foram centrados na média como forma de pré-processamento e ainda foram empregadas as técnicas de tratamento SNV (Variação Normal Padrão) e primeira derivada antes das análises por PCA e HCA. As regiões de 650-722 cm^{-1} , de 1795-2793 cm^{-1} e de 3033-4000 cm^{-1} , onde se evidenciou pouca informação espectral e aquelas onde o ruído no espectro devido ao vapor d'água e o dióxido de carbono estavam presentes, foram excluídas. Para a obtenção do dendograma do HCA foram utilizadas a distância euclidiana e o método de conexão incremental. Na Figura 29 podem ser observados os espectros dos óleos degomados com a aplicação da primeira derivada e SNV e as regiões excluídas em destaque.

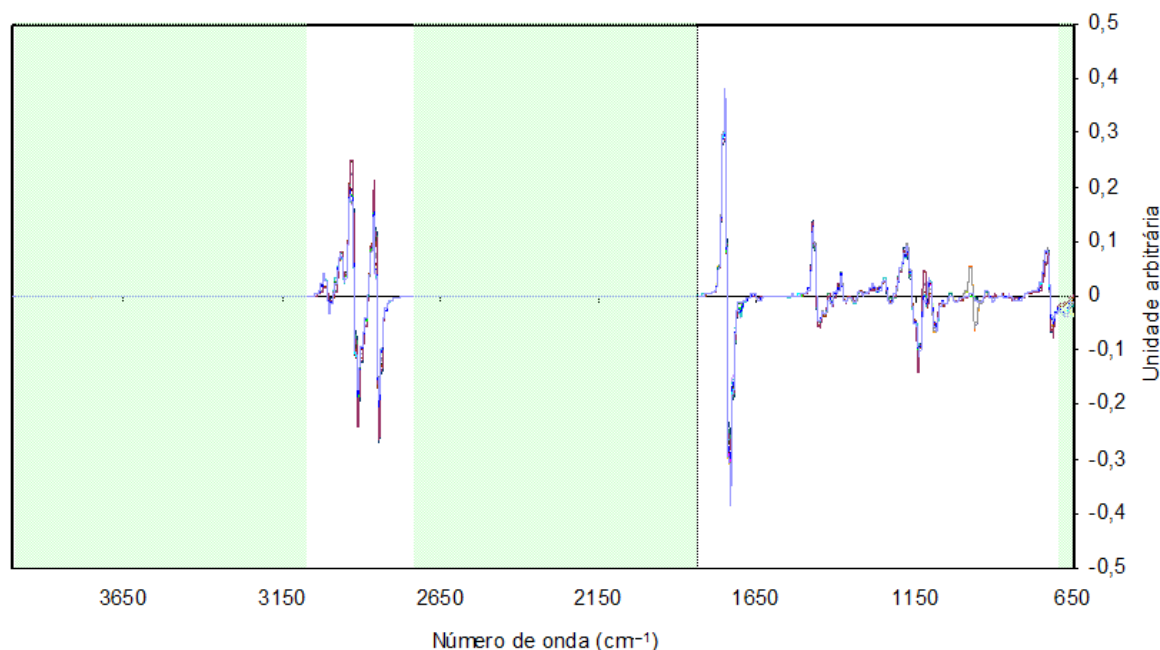


Figura 29. Espectros dos óleos degomados no MIR após a aplicação da primeira derivada e SVN e com as regiões excluídas em destaque.

3.7.2.2 Modelagem das amostras de óleos degomados no infravermelho próximo

Os dados obtidos foram centrados na média como forma de pré-processamento e como tratamento ainda foi empregada a primeira derivada antes das análises por PCA e HCA. As regiões de $4000\text{-}4222\text{ cm}^{-1}$ e de $6100\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$, onde se evidenciou pouca informação espectral e aquelas onde o ruído no espectro devido ao vapor d'água estavam presentes, foram excluídas. Para a obtenção do dendograma do HCA foram utilizadas a distância euclidiana e o método de conexão incremental. Na Figura 30 podem ser observados os espectros dos óleos degomados com a aplicação da primeira derivada e as regiões excluídas em destaque.

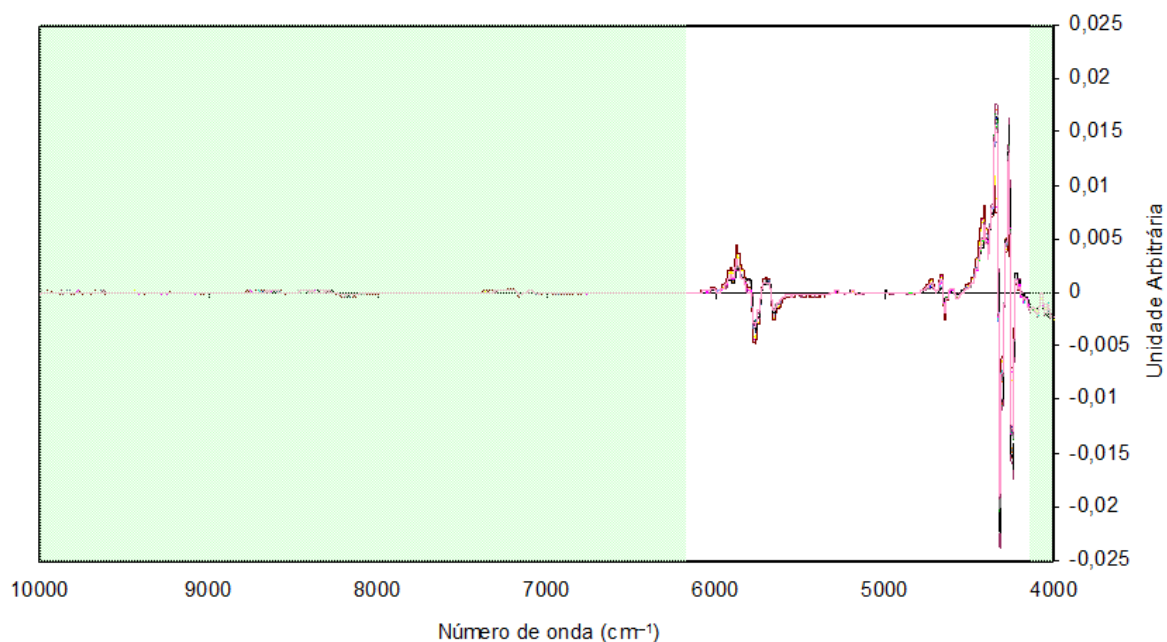


Figura 30. Espectros dos óleos degomados no NIR após a aplicação da primeira derivada e com as regiões excluídas em destaque.

3.7.3 Modelagem das amostras de biodiesel

3.7.3.1 Modelagem das amostras de biodiesel no infravermelho médio

Os dados obtidos foram centrados na média como forma de pré-processamento e ainda foram empregadas as técnicas de tratamento SNV (Variação Normal Padrão) e primeira derivada antes das análises por PCA e HCA. As regiões de $650\text{-}734\text{ cm}^{-1}$, de $1784\text{-}2809\text{ cm}^{-1}$ e de $3036\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, onde se evidenciou pouca informação espectral e aquelas onde o ruído no espectro devido ao vapor d'água e o dióxido de carbono estavam presentes, foram excluídas. Para a obtenção do dendograma do HCA foram utilizadas a distância euclidiana e o método de conexão incremental. Na Figura 31 podem ser observados os espectros das amostras de biodiesel com a aplicação da primeira derivada e SVN e as regiões excluídas em destaque.

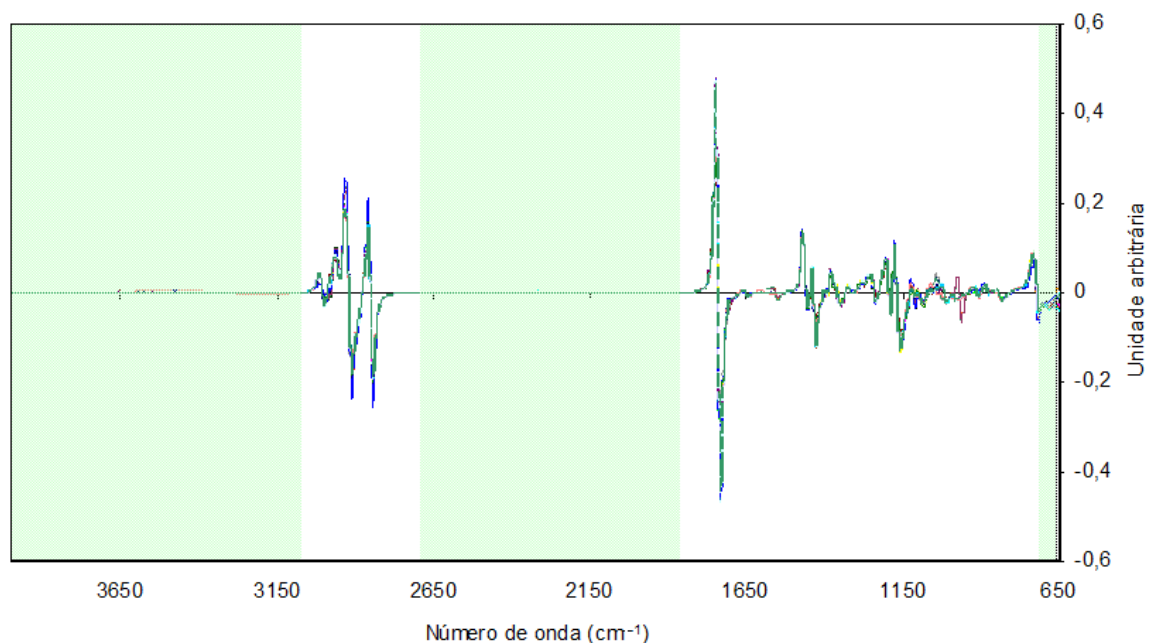


Figura 31. Espectros das amostras de biodiesel no MIR após a aplicação da primeira derivada e SVN e com as regiões excluídas em destaque.

3.7.3.2 Infravermelho próximo (NIR)

Os dados obtidos foram centrados na média como forma de pré-processamento e ainda foram empregadas a técnica de tratamento de primeira derivada antes das análises por PCA e HCA. As regiões de 4000-4222 cm⁻¹ e de 6100-10000 cm⁻¹, onde se evidenciou pouca informação espectral e aquelas onde o ruído no espectro devido ao vapor d'água e o dióxido de carbono estavam presentes, foram excluídas. Para a obtenção do dendograma do HCA foram utilizadas a distância euclidiana e o método de conexão incremental. Na Figura 32 podem ser observados os espectros das amostras de biodiesel com a aplicação da primeira derivada e as regiões excluídas em destaque.

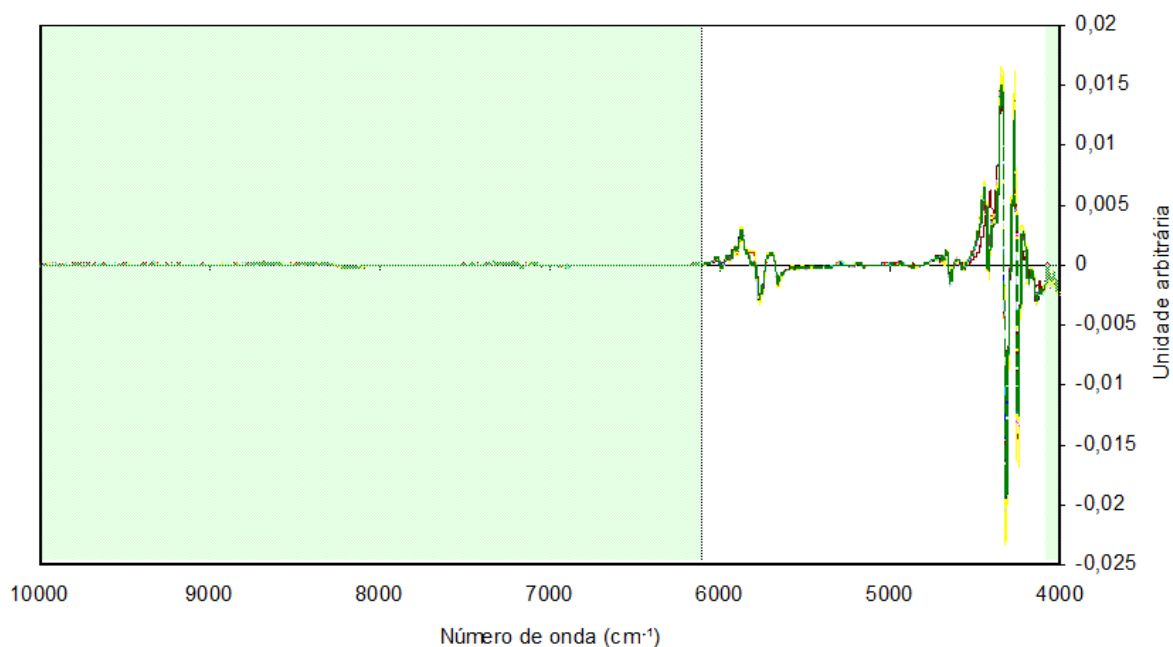


Figura 32. Espectros das amostras de biodiesel no NIR após a aplicação da primeira derivada e com as regiões excluídas em destaque.

3.7.4 Modelagem conjunta das amostras de óleos degomados e de biodiesel infravermelho médio

Os dados obtidos foram centrados na média como forma de pré-processamento e ainda foram empregadas as técnicas de tratamento SNV (Variação Normal Padrão) e primeira derivada antes das análises por PCA e HCA. As regiões de $650-734\text{ cm}^{-1}$, de $1788-2782\text{ cm}^{-1}$ e de $3029-4000\text{ cm}^{-1}$, onde se evidenciou pouca informação espectral e aquelas onde o ruído no espectro devido ao vapor d'água e o dióxido de carbono estavam presentes, foram excluídas. Para a obtenção do dendograma do HCA foram utilizadas a distância euclidiana e o método de conexão incremental.

3.7.5 Análise por Componentes Principais por intervalo (*iPCA*)

Os resultados obtidos na Análise por Componentes Principais por intervalo (*iPCA*) tiveram por objetivo encontrar a região espectral onde há melhor separação das diferentes amostras de biodiesel com o intuito de utilizá-la, posteriormente, no método de classificação SIMCA.

Os dados foram analisados por *iPCA*, no *software* Matlab 7.11.0, empregando-se o pacote *iToolbox*, onde foi possível visualizar as regiões espectrais mais relevantes que caracterizavam a separação das amostras de biodiesel tanto no infravermelho médio como no infravermelho próximo. Para a aplicação do algoritmo *iPCA* os espectros foram centrados na média como forma de pré-processamento e ainda foram empregadas as técnicas de tratamento SNV (Variação Normal Padrão) e primeira derivada. Os espectros foram divididos em 8, 16, 32 e 64 regiões equidistantes e também foi avaliada a combinação de resultados entre as componentes principais: PC1 *versus* PC2, PC1 *versus* PC3 e PC2 *versus* PC3.

3.7.6 Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA)

A partir da identificação da melhor região espectral obtida no *iPCA* (item 3.8.5), foram realizadas duas modelagens dos dados obtidos no infravermelho médio através do SIMCA. A modelagem foi realizada de acordo com os dados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Conjunto dos dados de calibração e de validação do modelo SIMCA para as amostras de biodiesel de soja.

Dados de Calibração				
Classes	Especificação da amostra	Identificação	Quantidade de lotes	Quantidade de espectros
Classe I	Canola	BC	1	6
Classe II	Girassol	BG	1	6
Classe III	Milho	BM	1	6
Classe IV	Soja	BS	2	10
Dados de Validação				
Classe IV	Soja	BS	1	6

Fonte: Autor, 2011.

Para este método de classificação, os modelos foram desenvolvidos através do *software* Pirouette 3.11 da Infometrix. Os dados obtidos foram centrados na média como forma de pré-processamento e ainda foram empregadas as técnicas de tratamento SNV e primeira derivada.

3.8 Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada com o objetivo da identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes nas amostras de óleos degomados. Neste procedimento foi utilizado o cromatógrafo Schimadzu GC - 2010 com detector GCMS – QP 2010 *Plus Gas Chromatograph Spectrometer*. Anteriormente a este procedimento foi realizada a derivatização dos óleos degomados.

3.8.1 Derivatização dos óleos para análise cromatográfica

Foi utilizado o BF₃/metanol como método de derivatização. Pesou-se 100 mg de óleo em um balão de fundo redondo de 125 mL e adicionou-se 6 mL de solução metanólica de NaOH. Após acoplou-se um condensador de refluxo deixando o sistema refluxando por

20 minutos. Foram adicionados 7 mL de solução de BF₃/metanol deixando em ebulição por 4 minutos. Da mesma forma adicionou-se 5 mL de heptano, em refluxo por 2 minutos. Retirou-se o aquecimento e adicionou-se solução saturada de cloreto de sódio (10 mL), com rotações suaves até a separação das fases.

Transferiu-se a fase heptânica para um tubo de ensaio, onde adicionou-se uma ponta de espátula de Na₂SO₄ anidro. Em seguida, transferiu o extrato para um balão de fundo chato de 5 mL até o momento da realização da análise cromatográfica.

3.8.2 Cromatografia gasosa

Para se quantificar as amostras, utilizou-se análise em cromatografia gasosa, coletando-se 1 mL do produto da derivatização e avolumando-o para 5 mL com heptano. Utilizou-se o cromatógrafo Shimadzu com coluna megabore ZB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

Nesta análise, otimizou-se as condições da coluna megabore ZB5 iniciando o aquecimento a 150°C (0,1°C min⁻¹) até 250°C (3°C min⁻¹, continuando o aquecimento até 280°C (30°C min⁻¹); do injetor em 280°C e detector em 280°C e volume injetado de 1,0 µL, utilizando como gás de arraste o hélio. A razão de split de 1/20. As análises foram realizadas em triplicata.

3.8.3 Análise multivariada da análise cromatográfica

Os dados obtidos através da análise cromatográfica foram analisados através do aplicativo Pirouette 3.11 da Infometrix empregando a Análise de Componentes Principais (PCA). Seis variedades de óleos degomados foram analisadas: palma, canola, algodão, milho, girassol e soja. As variáveis analisadas foram os ácidos graxos: palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0) e oléico (C 18:1), linoléico (C 18:2) e linolênico (C 18:3). A matriz de espectros foi autoescalada como forma de pré-processamento.

4. RESULTADOS

4.1 Óleos vegetais

A PCA mostrou que com três componentes principais é possível descrever 75,75% da variância dos dados conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 14. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.

Componente principal	% de Variância	% de variância acumulada
PC1	41,06	41,02
PC2	23,72	64,78
PC3	10,97	75,75
PC4	7,10	82,85
PC5	4,79	87,64
PC6	3,25	93,90
PC7	2,18	93,09
PC8	1,31	94,40
PC9	1,09	95,49
PC10	0,87	96,37

Fonte: Autor, 2011.

Nas Figuras 33 e 34 são apresentados os gráficos dos escores de PC1 (com 41,02% da variância) *versus* PC2 (com 23,72% da variância) e PC1 *versus* PC3 (com 10,97% da variância), respectivamente. Como pode ser observado nestas Figuras, o gráfico que apresentou uma melhor separação dos óleos vegetais foi dos escores de PC1 *versus* PC3 (Figura 34).

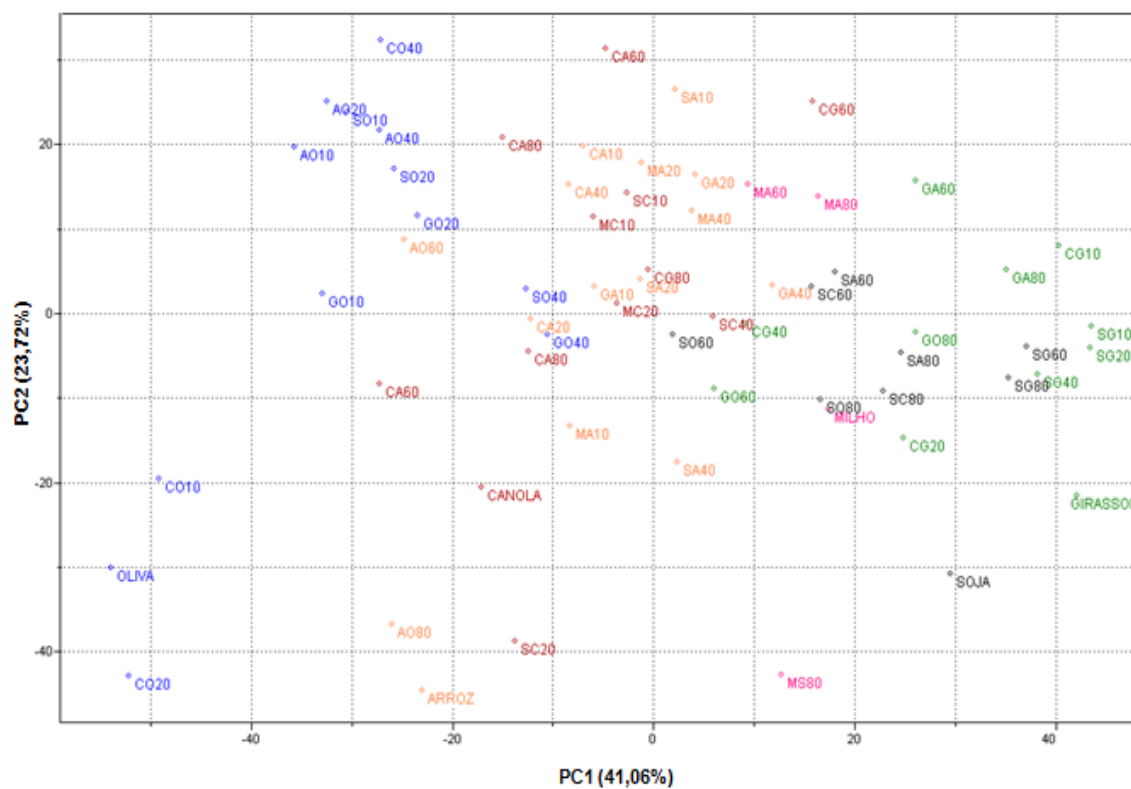


Figura 33. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC2 para os óleos vegetais.

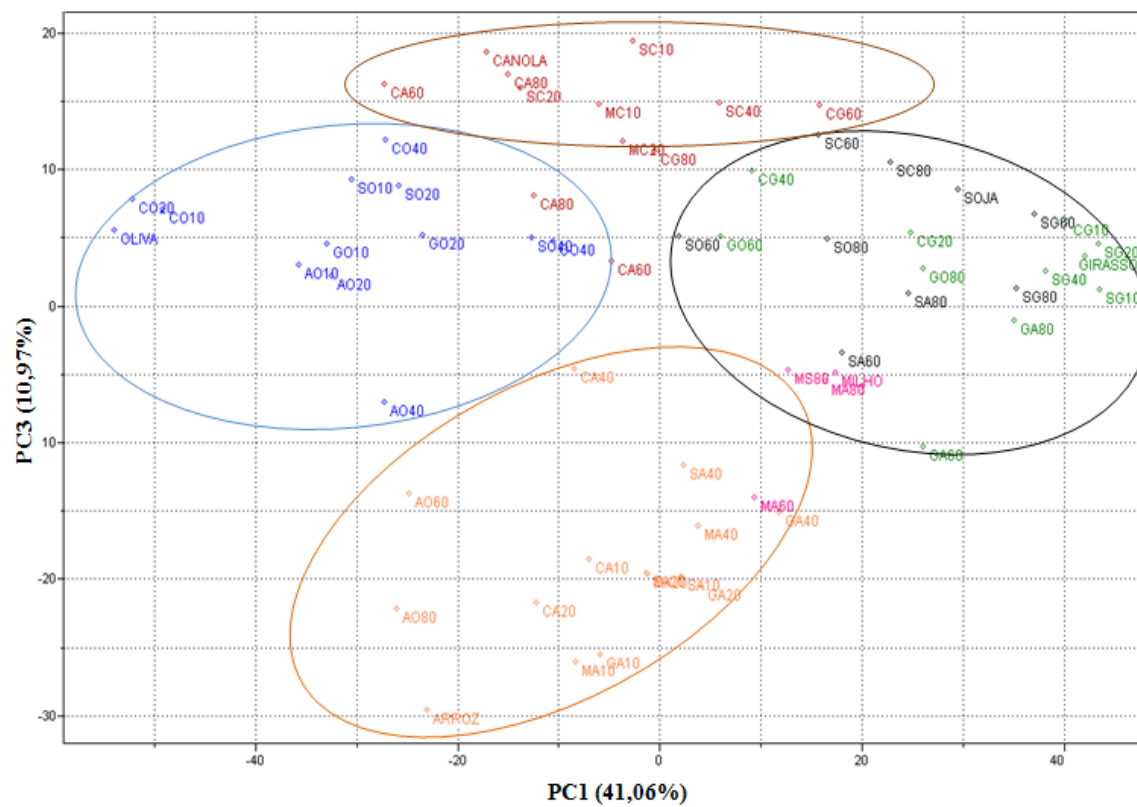


Figura 34. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC3 para os óleos vegetais.

Na Figura 34 observa-se que as blendas dos óleos de soja, milho e girassol (cor preta) formam um grupo (indicando uma similaridade entre os óleos) enquanto as blendas dos óleos de arroz (cor laranja), azeite de oliva (cor azul) e canola (vermelho) formam grupos distintos (indicando uma diferença destes óleos entre si e em relação aos óleos de soja, milho e girassol). Segundo Pinto (2005), os óleos vegetais de distintas fontes têm composição química de ácidos graxos diferentes. Estes se diferem em relação ao comprimento da cadeia, do grau de saturação ou a presença de outras funções químicas. As blendas de soja, milho e girassol possuem uma similaridade entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química.

Segundo consta na Resolução N°. 482, de 23 de setembro de 1999, da Anvisa, que estabelece a identidade e as características das composições dos óleos vegetais, os óleos de soja, milho e girassol possuem teores parecidos de ácido oléico, no enquanto mais baixos que os óleos de arroz, canola e a oliva que tendem a possuir valores maiores e diferentes entre si (ácido oléico: de 0 a 42 g/100g para óleo de girassol, milho e soja, de 40-50 g/100g para óleo de arroz, de 53 a 70 g/100g para óleo de canola e de 55 a 83 g/100g para azeite de oliva). Já a quantidade de ácido linoléico presente nos óleos de oliva, canola e arroz apresentam teores mais baixos na sua composição em relação aos óleos de arroz, girassol e de soja (ácido linoléico: de 3,5 a 21 g/100g para azeite de oliva, de 15 a 30 g/100g de canola, de 29 a 42 g/100g de arroz, de 34 a 62 g/100g de milho, de 44 a 62 g/100g de soja e de 55 a 75 g/100g para o girassol).

Estes fatores devem ter influência direta nos resultados obtidos, pois o ácido oléico e o ácido linoléico são os principais ácidos graxos presentes nos óleos, constituindo mais de 90% da porção dos triacilgliceróis. Outra evidencia importante observada no gráfico dos escores PC1 *versus* PC3 (Figura 34), é a influência da quantidade de amostra presente na blenda. Na Figura podemos observar que as blendas que apresentam 60% ou mais de um determinado óleo vegetal tendem a se aproximar do óleo vegetal de origem.

4.2 Óleos degomados

4.2.1 Caracterização dos óleos degomados

Os resultados obtidos da caracterização das amostras dos óleos degomados estão apresentados na Tabela 16, com exceção do óleo degomado de girassol B, para o qual não havia amostra suficiente para realização destas análises.

Tabela 15. Resultados obtidos com a caracterização dos óleos degomados.

Parâmetros e Métodos	Umidade	Índice de Acidez
	AOCS (Ca2b-38)	AOCS (Ca5a-40)
Padrões máximos (ANP 07/2008)	500 mg/kg	0,5 mg KOH/g
Soja A	0,149	11,83
Soja B	0,085	0,55
Palma	0,732	ND*
Algodão	0,034	ND*
Milho	0,109	2,85
Canola B	0,09	0,66
Girassol A	0,1	4,68

Fonte: Autor, 2011.

*ND – Não Detectado

4.2.2 Análise dos óleos degomados no infravermelho médio

Pela análise de componentes principais (Tabela 17), observou-se que 95,23% da variância dos dados foram explicados nas três primeiras componentes principais.

Tabela 16. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.

Componente principal	% de Variância	% de variância acumulada
PC1	72,32	72,33
PC2	16,42	88,74
PC3	6,48	95,23
PC4	1,89	97,12
PC5	1,49	98,52
PC6	0,70	99,23
PC7	0,31	99,54
PC8	0,17	99,71
PC9	0,14	99,85
PC10	0,06	99,92

Fonte: Autor, 2011.

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os gráficos dos escores de PC1 (com 72,33% da variância) *versus* PC2 (com 16,42% da variância) e PC1 *versus* PC3 (com 6,48% da variância), respectivamente.

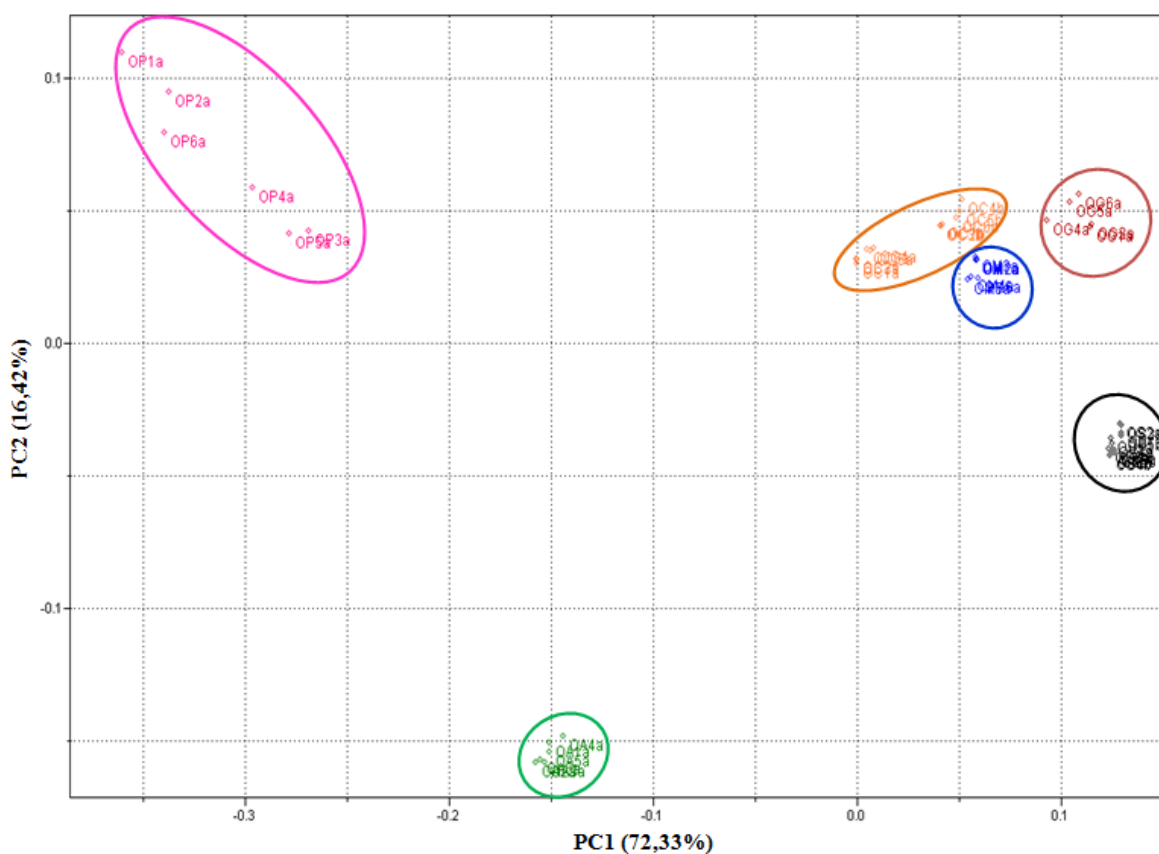


Figura 35. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC2 para os óleos degomados no MIR.

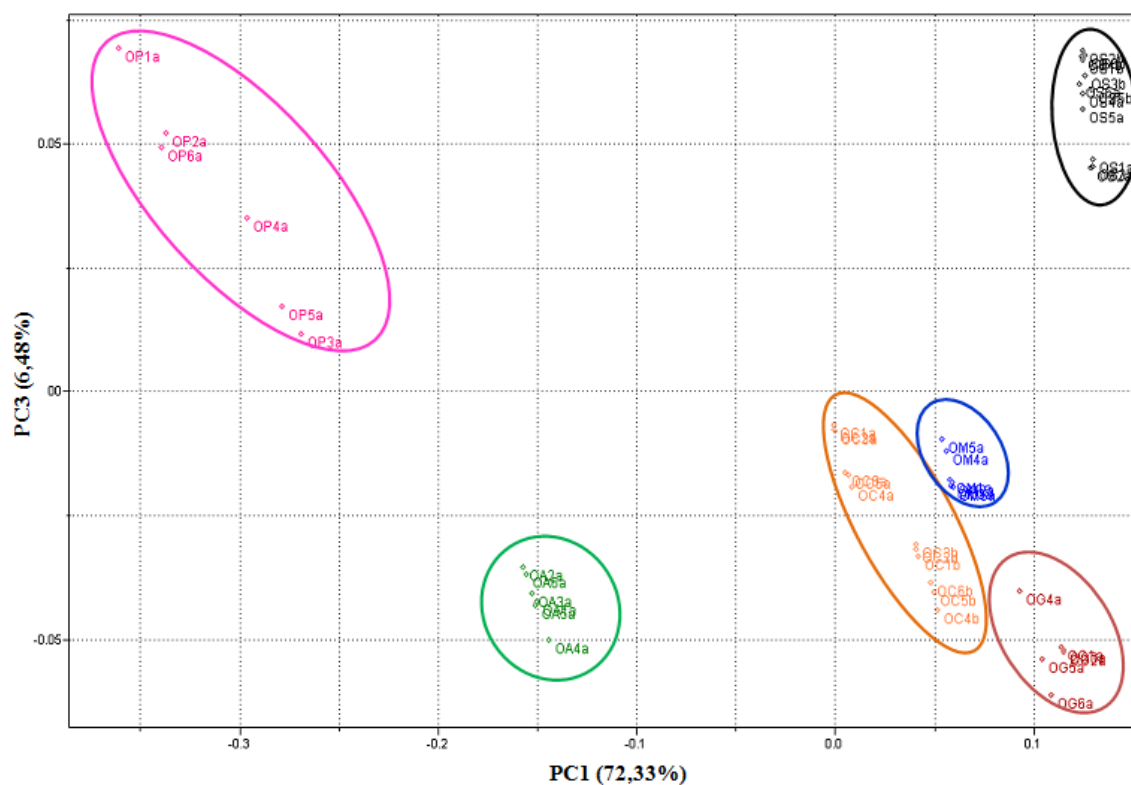


Figura 36. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC3 para os óleos degomados no MIR.

Analisando os gráficos dos escores da PC1 *versus* PC2 (Figura 35) e PC1 *versus* PC3 (Figura 36), é possível observar que a PC1 separa os óleos de palma (em rosa) e algodão (em verde), em valores negativos, das amostras de canola (em laranja), milho (em azul), girassol (em vermelho) e soja (em preto), em valores positivos.

As amostras de palma e algodão se diferenciam das demais por possuírem maiores quantidades de ácidos graxos saturados em sua composição. A similaridade entre óleos de algodão e de palma é justificada, pois de acordo com Moretto & Fett (1998), o óleo de palma pode conter um teor de 51% de gordura saturada, o que justifica a similaridade com o óleo de algodão e o distingue dos demais óleos. O ácido palmítico (C16:0) é o principal ácido graxo responsável pela similaridade entre estas duas amostras.

Segundo a ANVISA, os valores de referência do ácido palmítico no óleo de algodão variam de 17 a 31% enquanto para o óleo de palma, que variam de 35 a 48 %, conforme os dados apresentados na Tabela 1.

As tendências observadas através das análises de componentes principais foram confirmadas através do dendrograma obtido pela HCA (Figura 37). Neste dendrograma observa-se a presença de dois agrupamentos, um menor (em vermelho), que corresponde as

amostras predominantemente saturados, ou seja, as amostras de biodiesel de palma e algodão, e outro maior (em laranja) formado pelas amostras de biodiesel de soja, girassol, canola e milho.

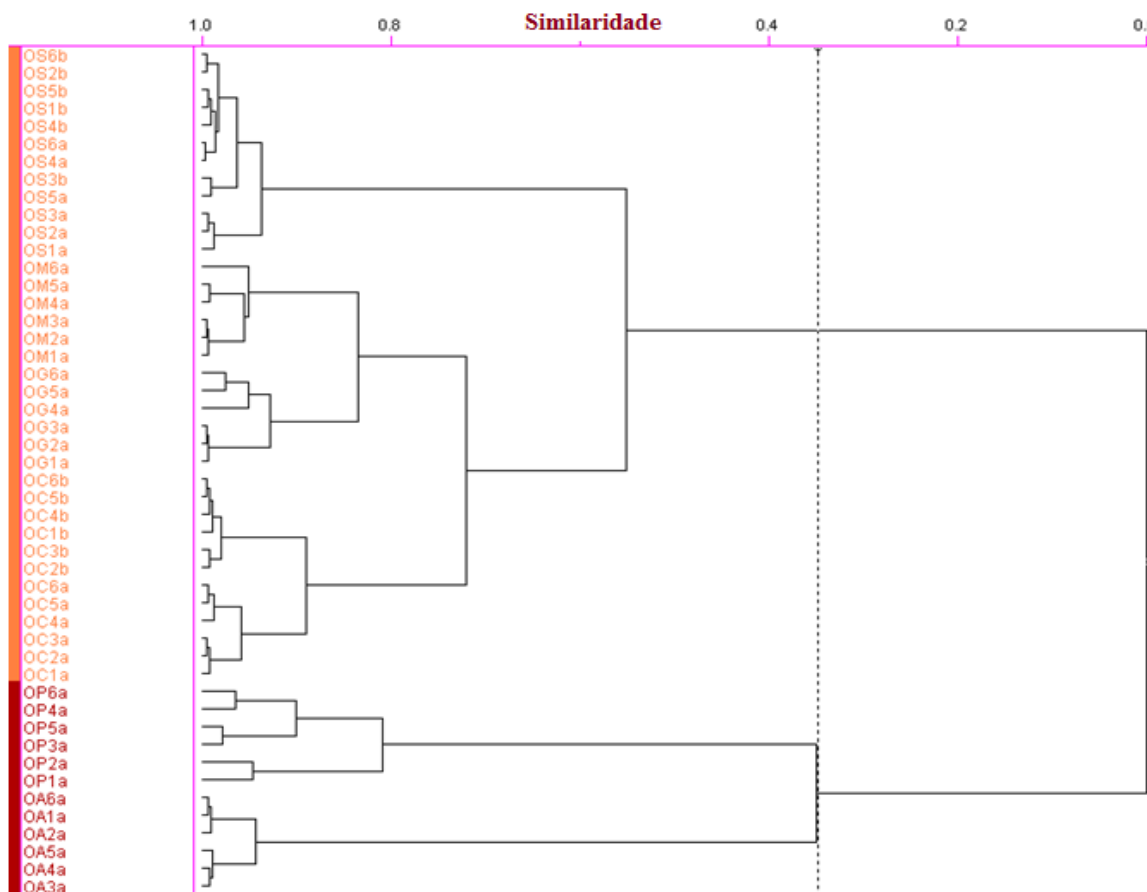


Figura 37. Dendrograma das amostras de óleos degomados no MIR.

Os resultados obtidos no dendrograma (Figura 37) estão em completa concordância com os resultados obtidos nos gráficos dos escores da PC1 *versus* PC2.

4.2.3 Análise dos óleos degomados no infravermelho próximo

Pela análise de componentes principais (Tabela 18), observou-se que 97,59% da variância dos dados foram explicados nas três primeiras componentes principais.

Tabela 17. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.

Componente principal	% de Variância	% de variância acumulada
PC1	89,94	89,94
PC2	5,54	95,49
PC3	2,10	97,59
PC4	1,24	98,83
PC5	0,42	99,25
PC6	0,22	99,47
PC7	0,08	99,56
PC8	0,07	99,64
PC9	0,05	99,69
PC10	0,04	99,73

Fonte: Autor, 2011.

Nas Figuras 38 e 39 são apresentados os gráficos dos escores de PC1 (com 89,94% da variância) *versus* PC2 (com 5,54% da variância) e PC1 *versus* PC3 (com 2,10% da variância).

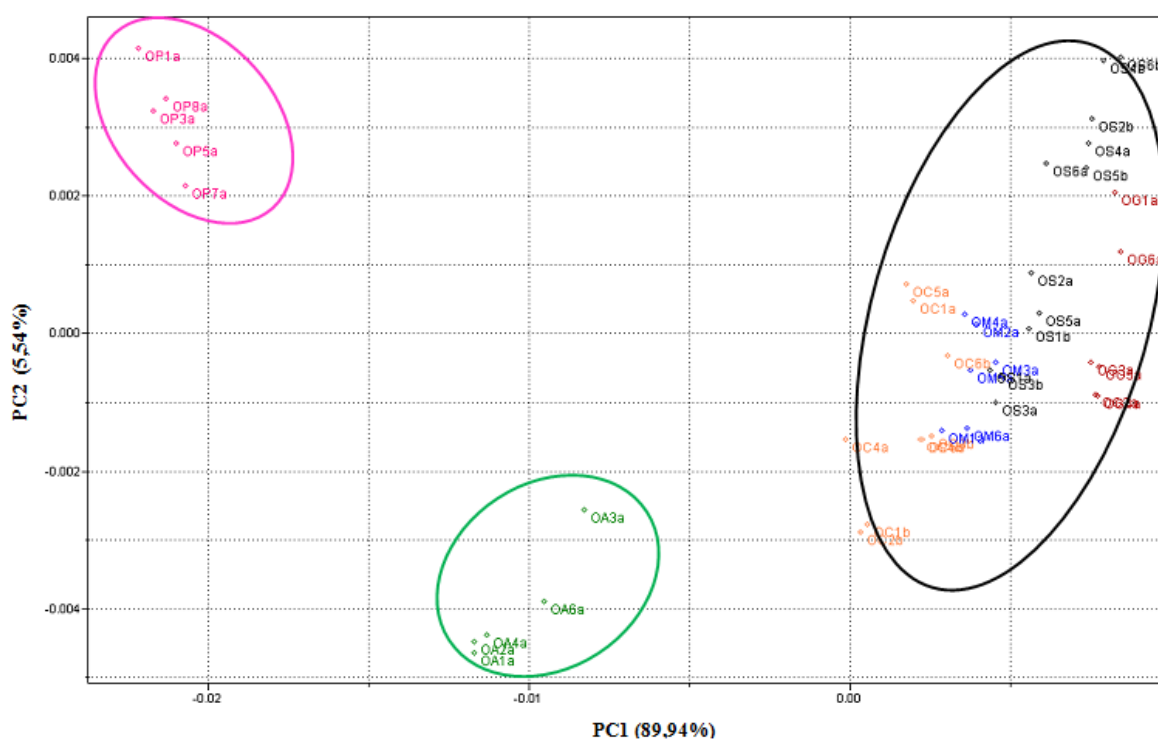


Figura 38. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC2 para os óleos degomados no NIR.

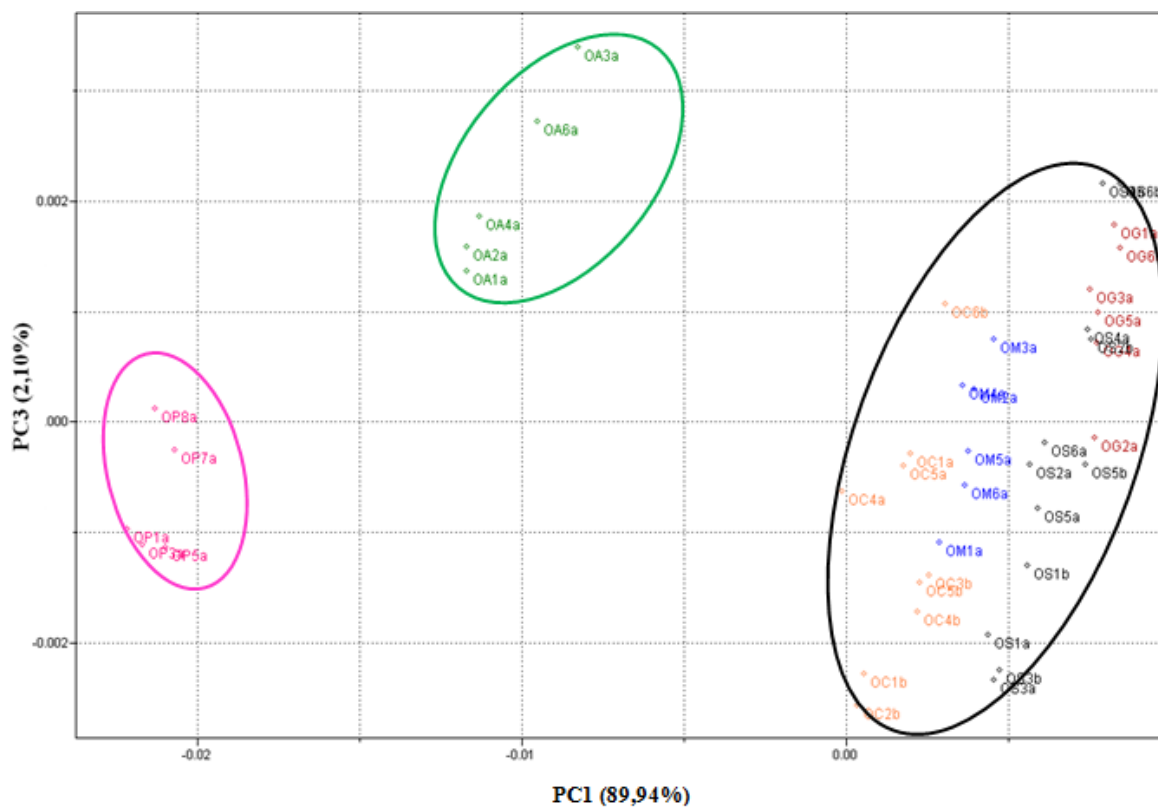


Figura 39. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC3 para os óleos degomados no NIR.

A PC1 separa os óleos de palma (em rosa) e algodão (em verde), em valores negativos, e canola (em laranja), milho (em azul), girassol (em vermelho) e soja (em preto), em valores positivos nos gráficos dos escores. Observa-se que as amostras dos óleos de soja, milho, girassol e canola (em preto) formam um grupo (indicando uma similaridade entre os óleos), no entanto, os óleos de algodão e palma formam grupos distintos (indicando uma diferença destes óleos entre si e em relação aos óleos de soja, milho, girassol e canola).

As tendências observadas através das análises de componentes principais foram confirmadas através do dendrograma obtido pela HCA (Figura 40). Neste dendrograma observa-se a presença de dois grandes agrupamentos, um menor (em vermelho), que corresponde as amostras predominantemente saturados, ou seja, as amostras de biodiesel de palma e algodão, e outro maior (em laranja), formado pelas amostras de biodiesel de soja, girassol, canola e milho.

Os resultados obtidos no dendrograma estão em completa concordância com os resultados obtidos nos gráficos dos escores da PC1 *versus* PC2 da Figura 38.

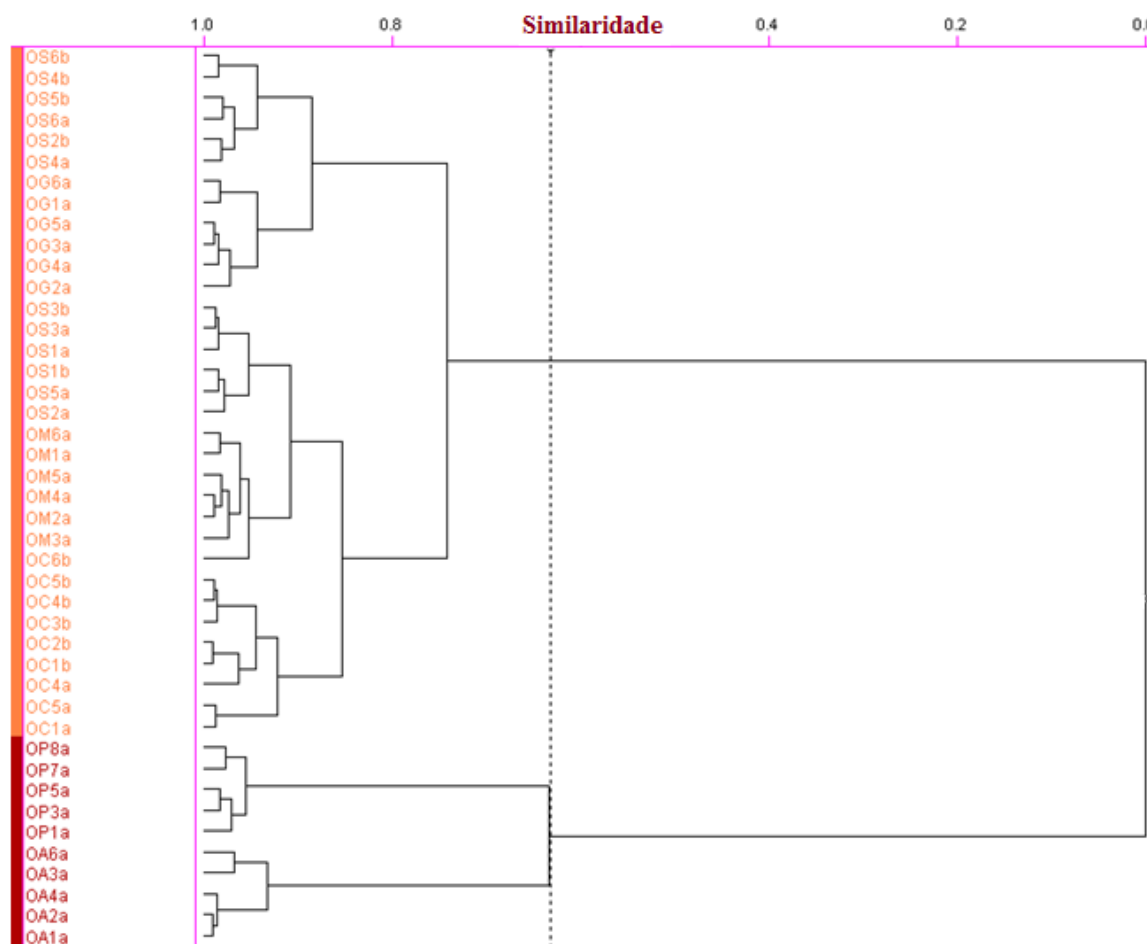


Figura 40. Dendrograma das amostras de óleos degomados no NIR.

As Figuras 35 e 38 (PC1 *versus* PC2), que se referem aos dados obtidos no infravermelho médio e próximo, mostram uma melhor diferenciação entre as amostras dos óleos degomados no infravermelho médio. De acordo com Skoog et al. (2009), nesta região os espectros apresentam picos bem definidos correspondentes às transições fundamentais (primeiro harmônico). As bandas são intensas e os picos possuem absorvâncias altas facilitando a interpretação dos espectros. Nesta faixa espectral, também é conhecida como região de impressão digital ($1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), pequenas diferenças na estrutura e na constituição das moléculas resultam em mudanças significativas no perfil e na distribuição dos picos de absorção.

Segundo Coates (1999), citado por Oliveira (2008), a variação de energia entre o estado fundamental de uma molécula e o primeiro estado de energia vibracional corresponde à frequência da radiação eletromagnética na região do infravermelho médio ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ a $16\text{ }\mu\text{m}$), enquanto a diferença entre o estado fundamental e o segundo estado de

energia se refere à radiação do infravermelho próximo (750 nm a 2,5 μm). Esta última propriedade é utilizada para fornecer espectros do infravermelho próximo, denominadas de sobretons ou combinações de modos vibracionais, que correspondem a intensidades menores se comparado ao infravermelho médio. A maior parte dos sinais do tipo sobretom ocorre na região do infravermelho próximo e a intensidade dessas transições é cerca de 10 a 1.000 vezes menor que as observadas para transições fundamentais.

Skoog et al. (2009), Schrader (1995) e Burns & Ciurczak (2001), salientam que pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição das bandas de absorção na região do infravermelho médio, e em consequência, uma semelhança estreita entre dois espectros constitui forte evidência da identidade dos compostos que produziram os espectros.

4.2.4 Análise cromatográfica dos óleos degomados

Os resultados obtidos por cromatografia gasosa estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 18. Resultados obtidos médios por cromatografia gasosa.

Ácidos Graxos Amostras	Ácido Palmítico (C 16:0)	Ácido Estearico (C 18:0)	Ácido Oléico (C 18:1)	Ácido Linoléico (C 18:2)	Ácido Linolênico (C 18:3)
Unidade	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Canola	9,33	4,08	30,58	49,61	*ND
Girassol	7,14	3,19	33,91	34,88	*ND
Algodão	20,33	2,23	36,24	31,64	2,30
Palma	34,24	7,06	38,06	9,89	*ND
Milho	14,04	2,83	35,07	39,41	*ND
Soja	10,42	4,53	23,18	43,80	7,52

Fonte: Autor, 2011.

*ND – Não Detectado

Pela análise de componentes principais (Tabela 20), observou-se que 87,92% da variância dos dados foram explicados nas duas primeiras componentes principais.

Tabela 19. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.

Componente principal	% de Variância	% de variância acumulada
PC1	61,20	61,20
PC2	26,71	87,92
PC3	10,87	98,80
PC4	0,96	99,76
PC5	0,23	100

Fonte: Autor, 2011.

A Figura 41 apresenta o gráfico dos escores da PC1 (com 61,20% da variância) *versus* PC2 (com 26,71% da variância). Nesta Figura é possível notar que PC1 separa os óleos de palma e algodão, em valores positivos, dos óleos de milho, canola, girassol e soja, em valores negativos no gráfico dos escores.

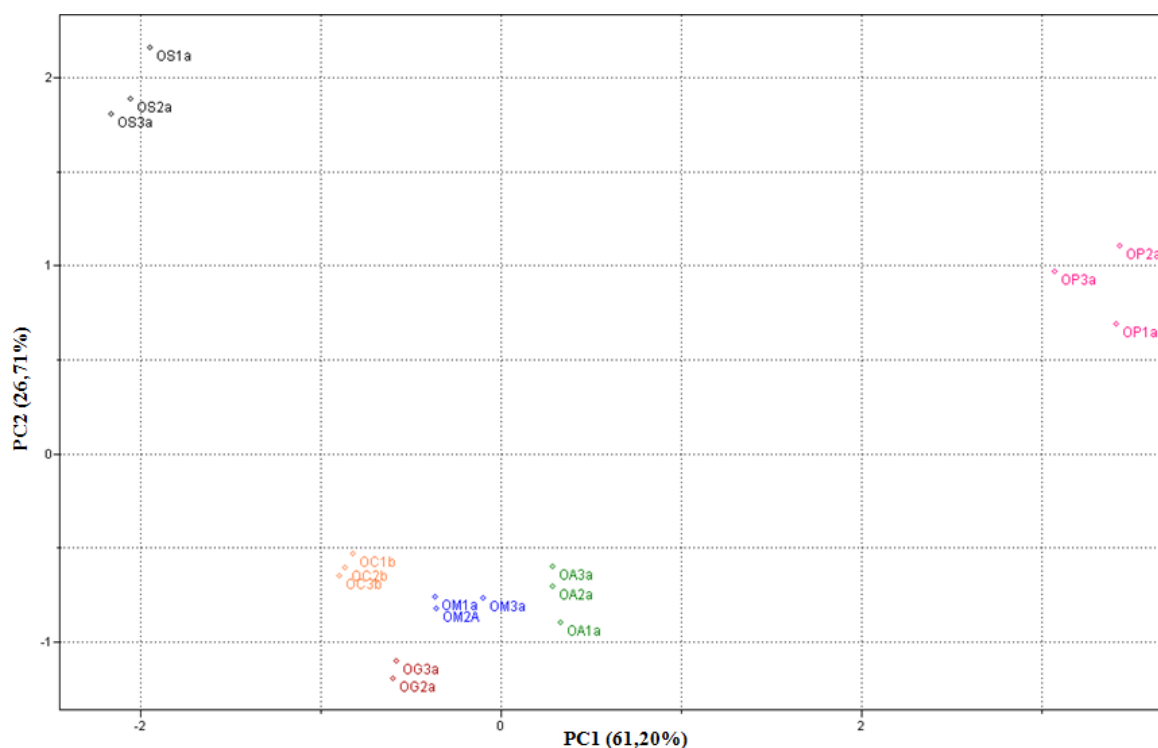


Figura 41. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC2 da análise cromatográfica dos óleos degomados.

Uma inspeção no gráfico dos *loadings*, Figura 41, mostra que a separação entre ácidos graxos saturados e insaturados é determinada pela PC1, essencialmente pelos ácidos

palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0) e oléico (C 18:1), com *loadings* positivos, do ácido linoléico (C 18:2) e linolênico (C 18:3), com *loadings* negativos.

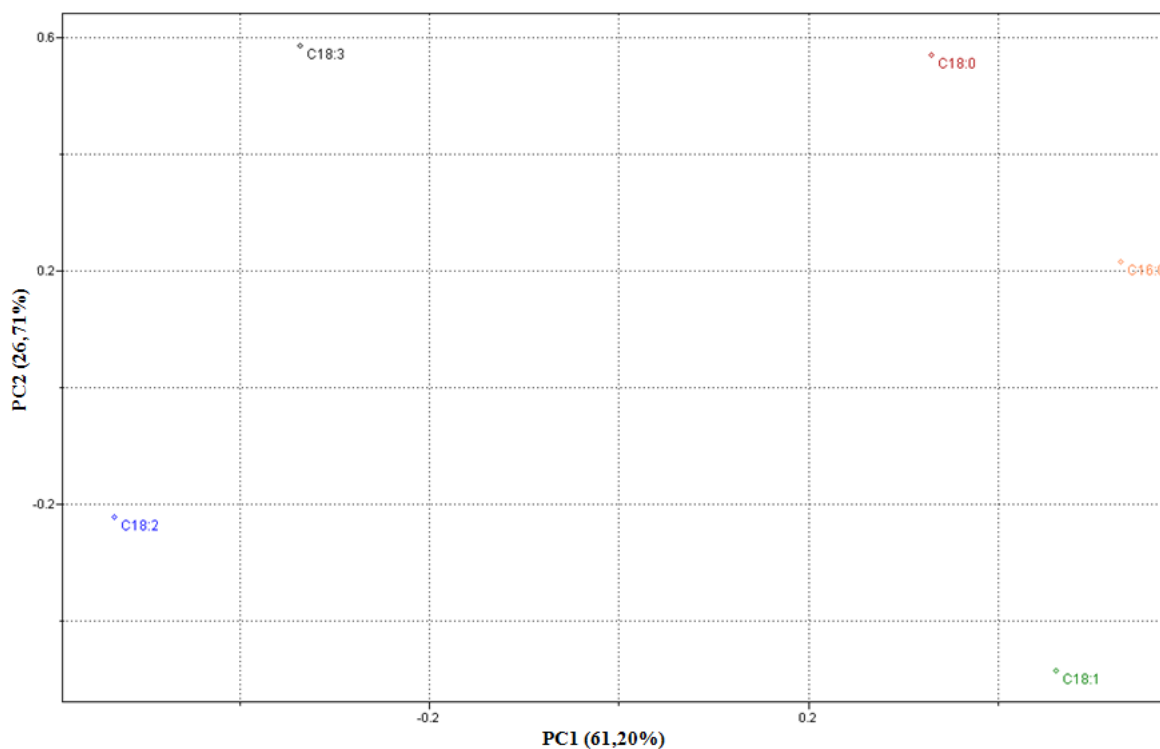


Figura 42. Gráfico de *loadings* para PC1 versus PC2 da análise cromatográfica dos óleos degomados.

Os dados obtidos na análise cromatográfica apresentados nas Figuras 41 e 42 vêm ao encontro dos resultados obtidos das amostras de óleos degomados. Evidencia-se que a separação dos óleos degomados está relacionada com a composição dos ácidos graxos, sendo que a diferença está, basicamente, no comprimento da cadeia, no número e posição de duplas ligações existentes na molécula do vegetal.

4.3 Biodiesel

4.3.1 Caracterização das amostras de biodiesel

Os resultados obtidos da caracterização das amostras de biodiesel estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 20. Resultados obtidos com a caracterização das amostras de biodiesel.

Parâmetros e Métodos	Umidade AOCS Ca2e-84	Índice de Acidez AOCS Ca5a-40	Glicerol Total EN 14105	Glicerol livre AOCS Ca14-56	Metanol EN 14110
Padrões máximos (ANP 07/2008)	500 mg/kg	0,5 mg KOH/g	0,25% massa	0,02% massa	0,2 % massa
Soja A	601	0,42	1,72	0,20	0,184
Soja 1B	310	0,35	0,15	0,013	0,154
Soja 2B	326	0,38	0,16	0,009	0,165
Soja 3B	305	0,32	0,14	0,011	0,147
Milho	350	0,30	0,22	0,012	0,134
Palma	427	0,37	0,23	0,013	0,152
Canola B	433	0,51	0,26	0,018	0,179
Algodão A	343	0,45	0,15	0,003	0,145
Algodão B	356	0,42	0,17	0,006	0,167
Girassol A	458	0,49	0,24	0,009	0,145
Girassol B	489	0,43	0,11	0,012	0,153

Fonte: Autor, 2011.

O lote de soja A apresenta os parâmetros de umidade, glicerol total, glicerol livre e metanol fora do especificado pelos padrões de qualidade do biodiesel (estabelecido pela ANP 07/2008), principalmente no que se refere ao teor de glicerol total, atingindo o valor de 1,72 %, sendo que o limite estabelecido é de 0,25 %. A quantidade de glicerol presente dentro do lote é indício de que o processo de decantação não foi eficiente, ou seja, não foi retirada toda a glicerina presente. Igualmente isto pode ser verificado nos lotes de Canola B e Girassol A, porém em proporções menores.

4.3.2 Análise das amostras de biodiesel no infravermelho médio

Pela análise de componentes principais (Tabela 22), observou-se que 90,74% da variância dos dados foram explicados nas três primeiras componentes principais.

Tabela 21. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.

Componente principal	% de Variância	% de variância acumulada
PC1	58,50	58,50
PC2	23,66	82,16
PC3	8,57	90,74
PC4	3,55	94,29
PC5	2,58	96,88
PC6	1,49	98,37
PC7	0,94	99,31
PC8	0,22	99,54
PC9	0,13	99,68
PC10	0,10	99,78

Fonte: Autor, 2011.

Nas Figuras 43 e 44 são apresentados os gráficos dos escores de PC1 (com 58,50% da variância) *versus* PC2 (com 23,66% da variância) e PC1 *versus* PC3 (com 8,57% da variância), respectivamente. Como pode ser observado nestas Figuras, o gráfico que apresentou uma melhor separação das amostras de biodiesel foi dos escores de PC1 *versus* PC3 (Figura 43).

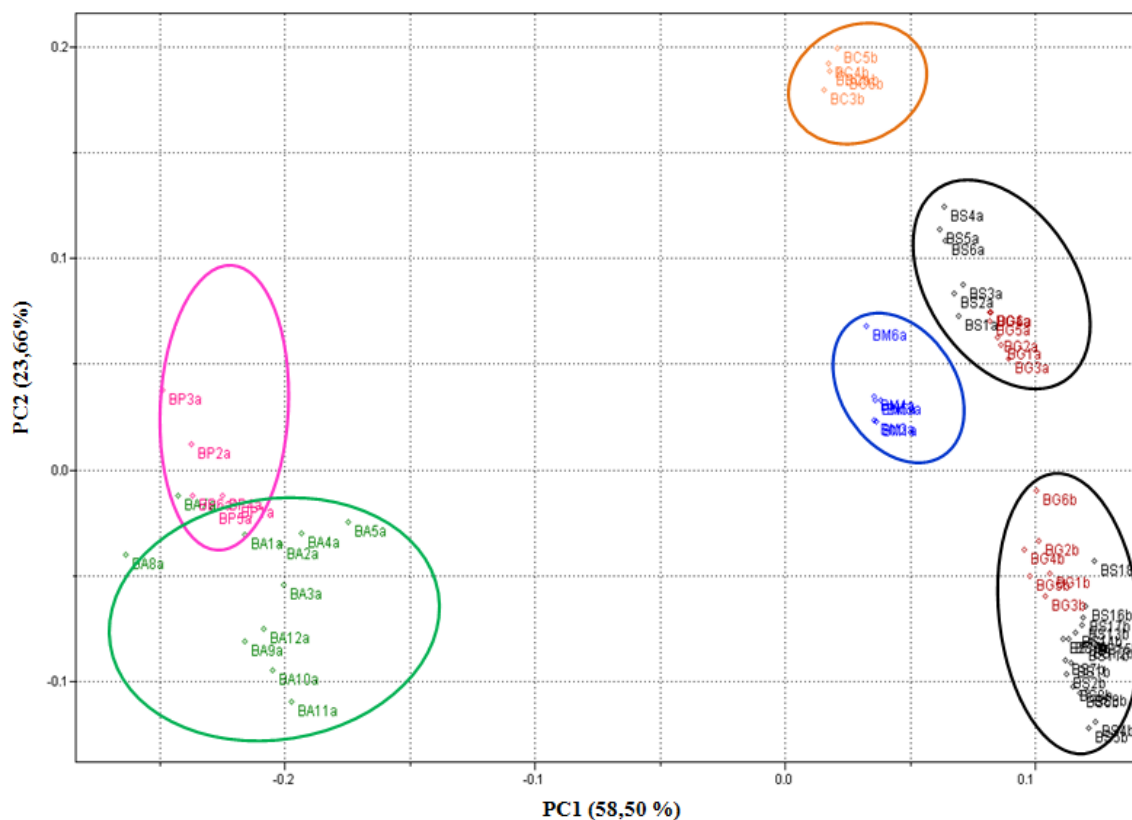


Figura 43. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC2 para as amostras de biodiesel no MIR.

A separação das amostras de biodiesel foi descrita na primeira componente principal, como pode ser visualizado na Figura 43 (PC1 *versus* PC2). A PC1 separa as amostras de biodiesel de algodão e palma, com valores negativos, das amostras de biodiesel de soja, canola, girassol e milho, com valores positivos no gráfico dos escores.

Uma análise do gráfico dos *loadings* mostra que os comprimentos de onda de 2934 a 2923 cm^{-1} e 2860 a 2855 cm^{-1} e também 3020-3016 cm^{-1} estão contribuindo para esta separação. Para o biodiesel de oleaginosas ricas em cadeias saturadas, os comprimentos de onda que correspondem 2934 a 2923 cm^{-1} e 2860 a 2855 cm^{-1} são devidos aos estiramentos simétricos e assimétricos do C-H. Já para os biodiesel de oleaginosas ricas em cadeias insaturadas, além dos comprimentos de onda que correspondem 2916 a 2906 cm^{-1} e 2845 a 2838 cm^{-1} que correspondem a parte saturada das cadeias carbônicas, também é observado o sinal em 3020-3016 cm^{-1} devidos ao estiramento =C-H.

Ressalta-se ainda que nestas Figuras os diferentes lotes de biodiesel de soja e de girassol não estão agrupadas e isto indica que existe diferença na composição química dos mesmos, fatos este reduzido nas amostras de girassol apresentado na Figura 44.

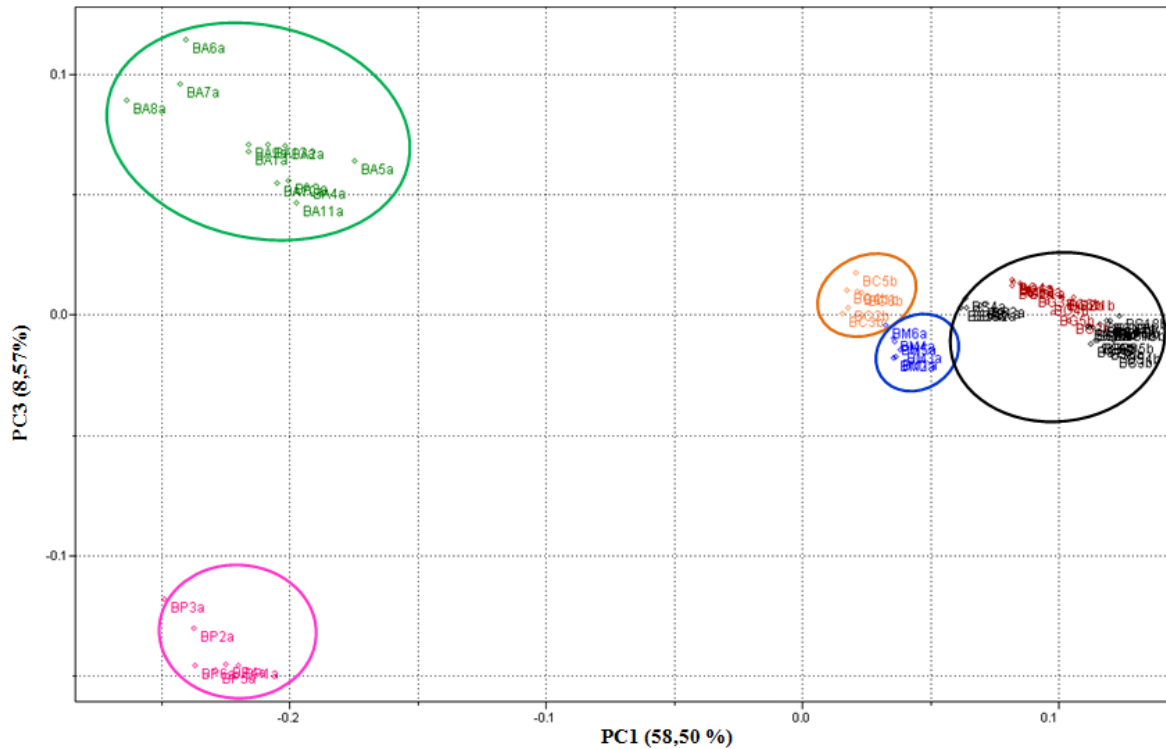


Figura 44. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC3 para as amostras de biodiesel no MIR.

As tendências observadas através das análises de componentes principais foram confirmadas através do dendrograma obtido pela HCA (Figura 44). Neste dendrograma observa-se a presença de dois agrupamentos, um menor (em vermelho), e outro maior (em marrom).

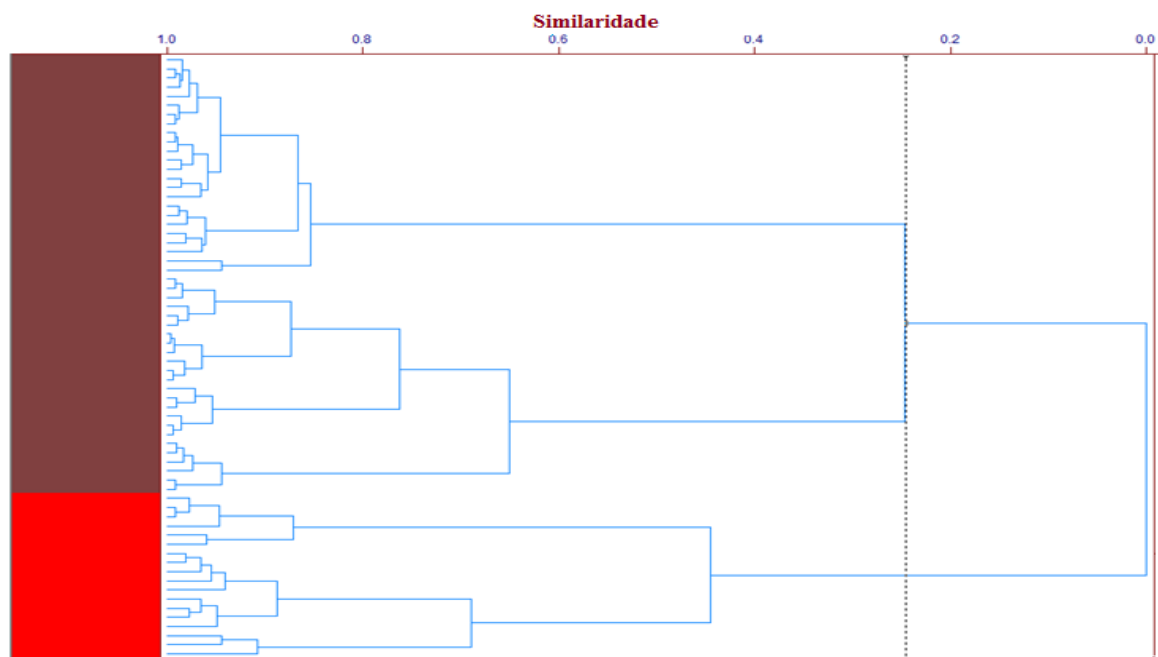


Figura 45. Dendrograma dos lotes de biodiesel no infravermelho médio.

O agrupamento menor, ao qual corresponde a cor vermelha na Figura 45, é formado pelas amostras de biodiesel de algodão e palma conforme apresentado na Figura 46.

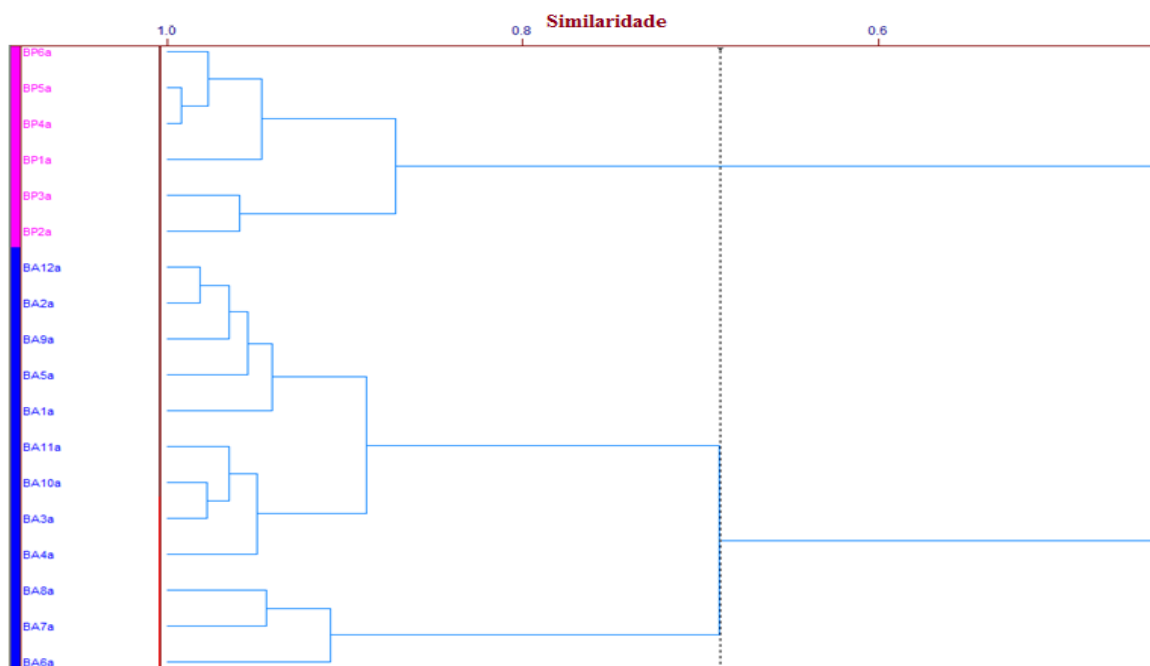


Figura 46. Dendrograma das amostras de biodiesel de algodão e palma no MIR.

Já na Figura 47, o dendrograma apresenta o agrupamento maior formado pelas amostras de biodiesel de soja, girassol, canola e milho. Ao observar esta Figura, evidencia-se que o agrupamento em marrom é formado pelas amostras de biodiesel de soja B e de girassol B e que grupo em vermelho corresponde às amostras de biodiesel de soja A e de girassol A. Ressalta-se ainda a formação de dois grupos menores, que correspondem aos diferentes lotes de biodiesel de milho e canola, que se apresentam agrupados separadamente nas cores verde e rosa, respectivamente. Estes resultados evidenciam que não há similaridade entre as amostras de soja (A e B) e de girassol (A e B) analisados no infravermelho próximo e confirmam os resultados obtidos em PC1 *versus* PC2 (Figura 43).

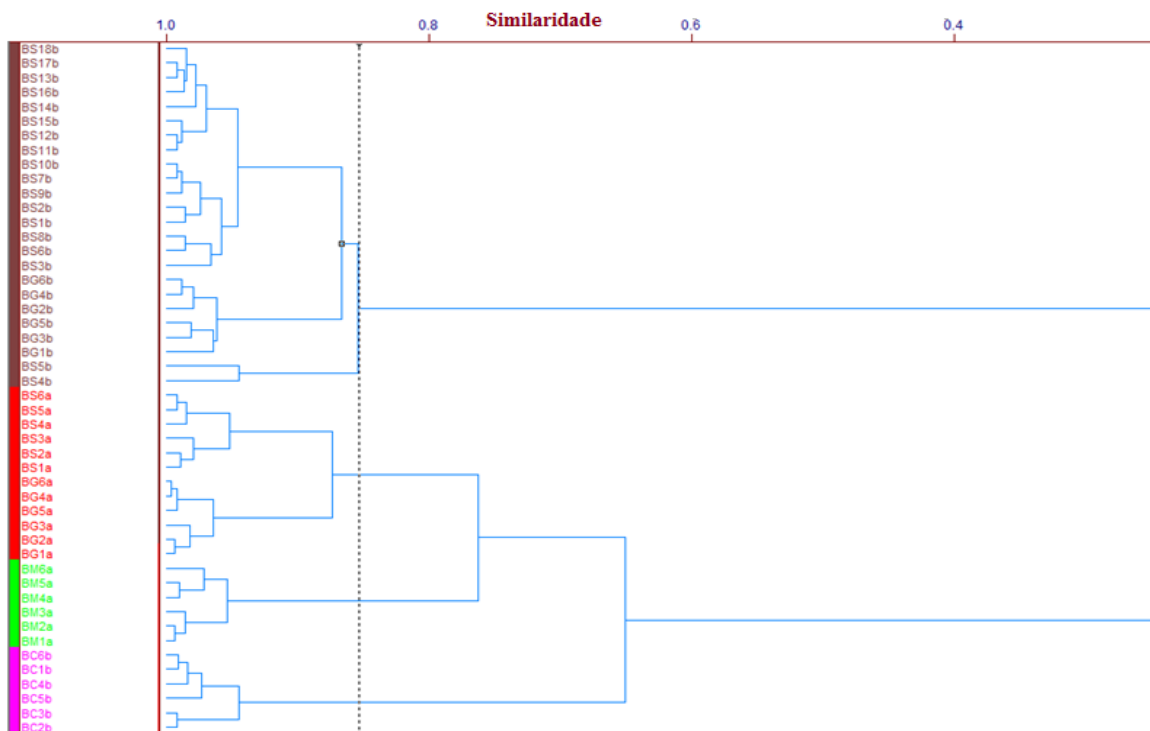


Figura 47. Dendrograma das amostras de biodiesel de soja, girassol, canola e soja no MIR.

Os resultados obtidos nos dendrogramas estão em completa concordância com os resultados obtidos nos gráficos dos escores PC1 *versus* PC2.

4.3.3 Análise das amostras de biodiesel no infravermelho próximo

Pela análise de componentes principais (Tabela 23), observou-se que 87,30% da variância dos dados foram explicados nas duas primeiras componentes principais.

Tabela 22. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.

Componente principal	% de Variância	% de variância acumulada
PC1	73,96	73,96
PC2	13,34	87,30
PC3	7,78	95,09
PC4	2,84	97,93
PC5	0,66	98,60
PC6	0,34	98,94
PC7	0,26	99,20
PC8	0,15	99,20
PC9	0,15	99,36
PC10	0,08	99,56

Fonte: Autor, 2011.

Nas Figuras 48 e 49 são apresentados os gráficos dos escores de PC1 (com 73,96% da variância) *versus* PC2 (com 13,34% da variância) e PC1 *versus* PC3 (com 7,78% da variância), respectivamente. Como pode ser observado nestas Figuras, o gráfico que apresentou uma melhor separação das amostras de biodiesel foi dos escores de PC1 *versus* PC2 (Figura 48).

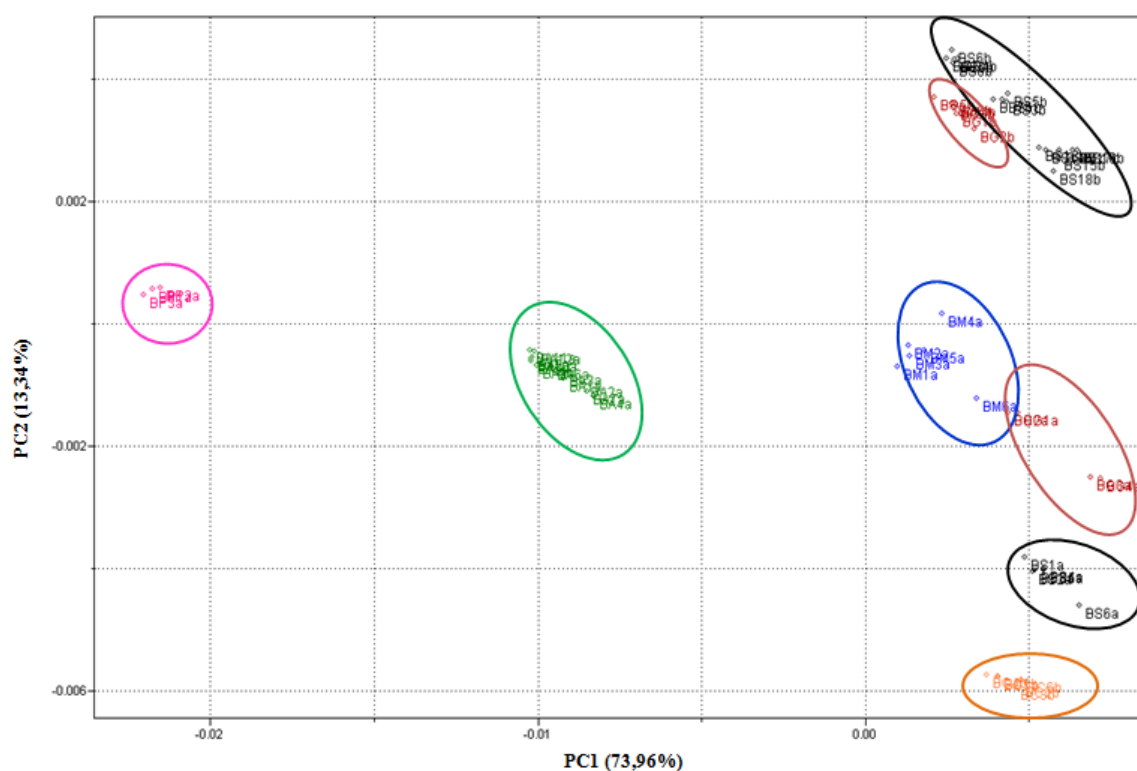


Figura 48. Gráfico de escores para PC1 *versus* PC2 das amostras de biodiesel no NIR.

A PC1, das Figuras 48 e 49, separa as amostras de biodiesel de algodão e palma, com valores negativos, das amostras de biodiesel de soja, canola, girassol e milho, com valores positivos no gráfico dos escores. Ressalta-se ainda que as amostras de biodiesel de soja e girassol no gráfico PC1 *versus* PC2 não estão agrupados, fato este já observado nas análises no infravermelho médio dos óleos degomados (Figura 43). Ao analisar a PC1 *versus* PC3 (Figura 49), observa-se que as amostras de biodiesel de palma e algodão continuam formando grupos distintos (indicando uma diferença entre si e em relação às demais amostras), no entanto, as amostras de soja, milho e girassol e canola formam um único grupo (indicando uma similaridade), fato este já observado nas amostras de óleos degomados no infravermelho médio.

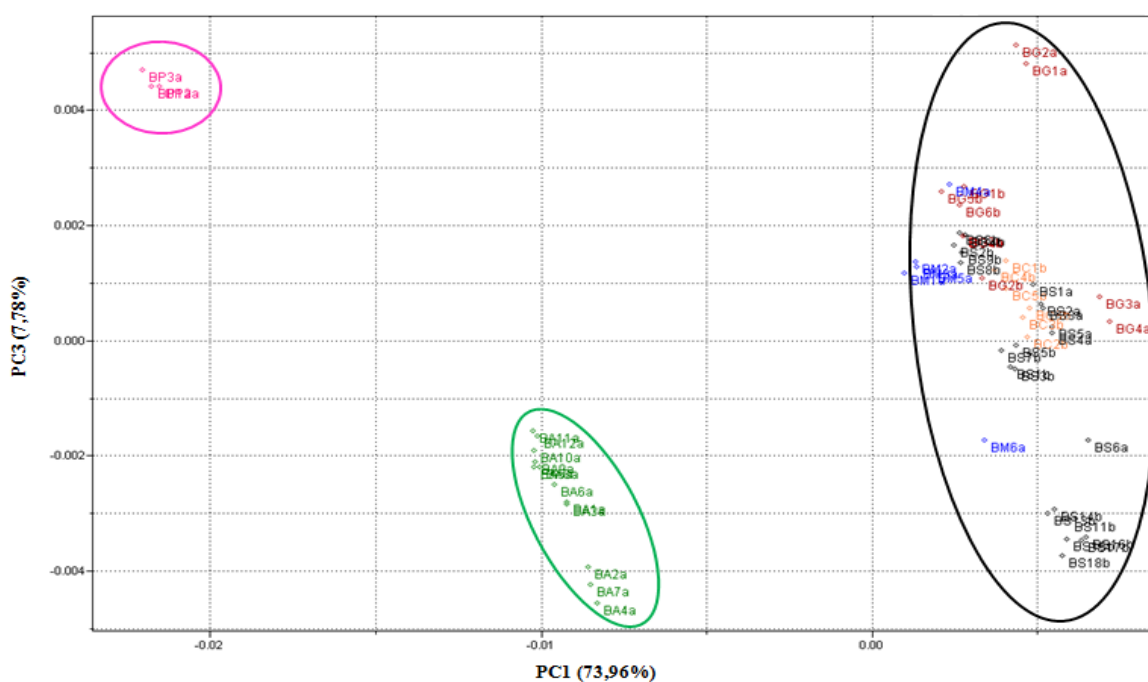


Figura 49. Gráfico de escores para PC1 x PC3 das amostras de biodiesel no infravermelho próximo.

As tendências observadas através das análises de componentes principais foram confirmadas através do dendrograma obtido pela HCA (Figura 49). Neste dendrograma observa-se a presença de dois agrupamentos, um menor, em vermelho e outro maior, em marrom.

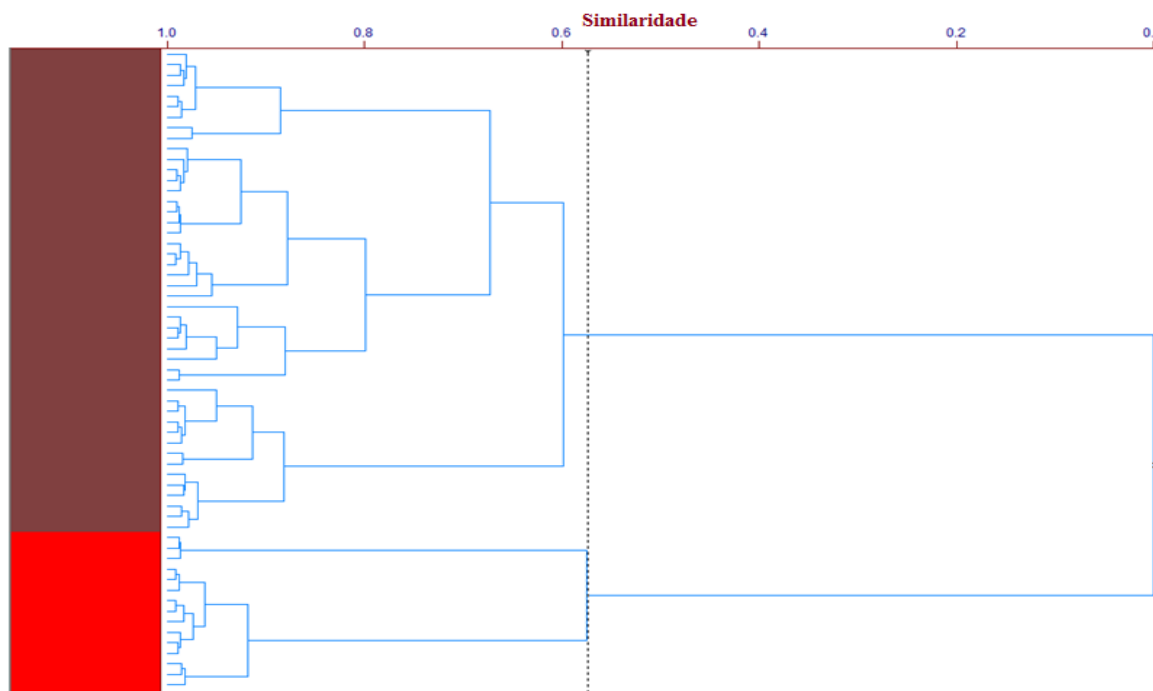


Figura 50. Dendrograma dos lotes de biodiesel no NIR.

O agrupamento menor ao qual corresponde a cor vermelha na Figura 50 é formado pelas amostras de biodiesel de algodão e de palma conforme apresentado na Figura 51. Nesta Figura o biodiesel de palma e algodão está representado na cor verde e rosa, respectivamente.

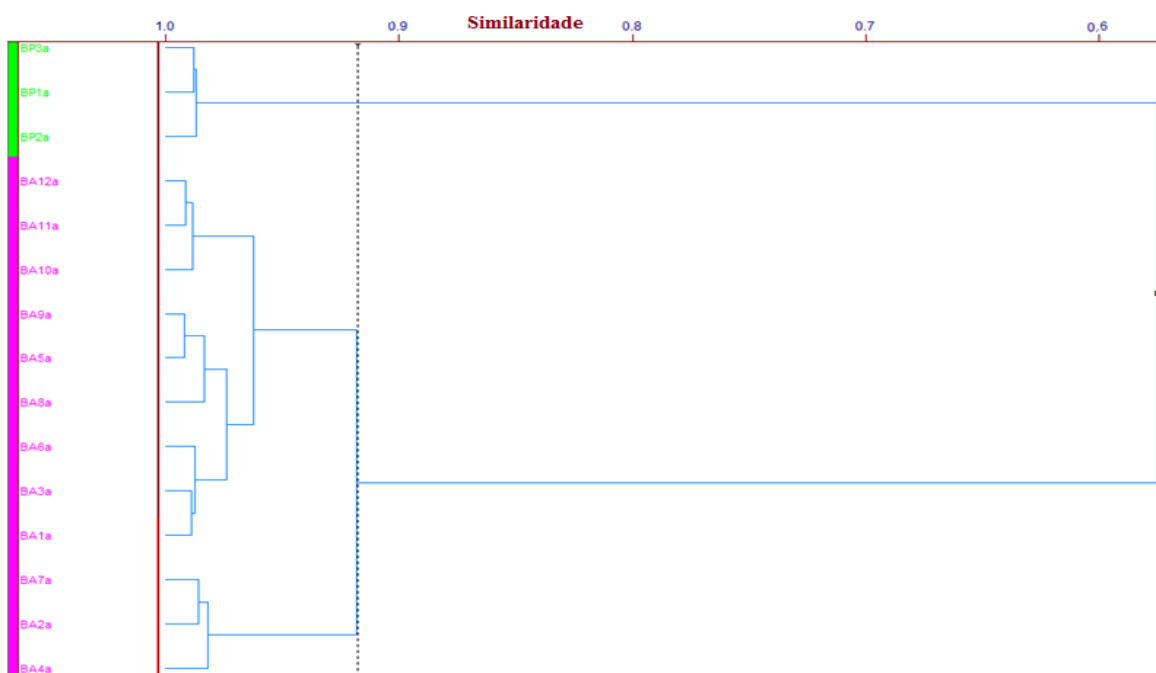


Figura 51. Dendrograma das amostras de biodiesel de algodão e de palma no NIR.

Já na Figura 52, o dendrograma apresenta o agrupamento maior formado pelas amostras de biodiesel de soja, girassol, canola e milho. Ao observar esta figura, evidencia-se que a amostra de soja B é dividida em dois grupos, um menor (em marrom) e outro maior em (vermelho), sendo que este último está agrupado com a amostra de biodiesel de girassol B. O grupo em verde corresponde à amostra de milho juntamente com duas amostras de biodiesel de girassol A. As amostras que correspondem à cor rosa no dendrograma pertencem às amostras de biodiesel de soja A, canola A e mais duas amostras de girassol A. Estes resultados evidenciam que não há similaridade entre as amostras analisadas no infravermelho próximo e confirmam os resultados obtidos em PC1 *versus* PC3 (Figura 48).

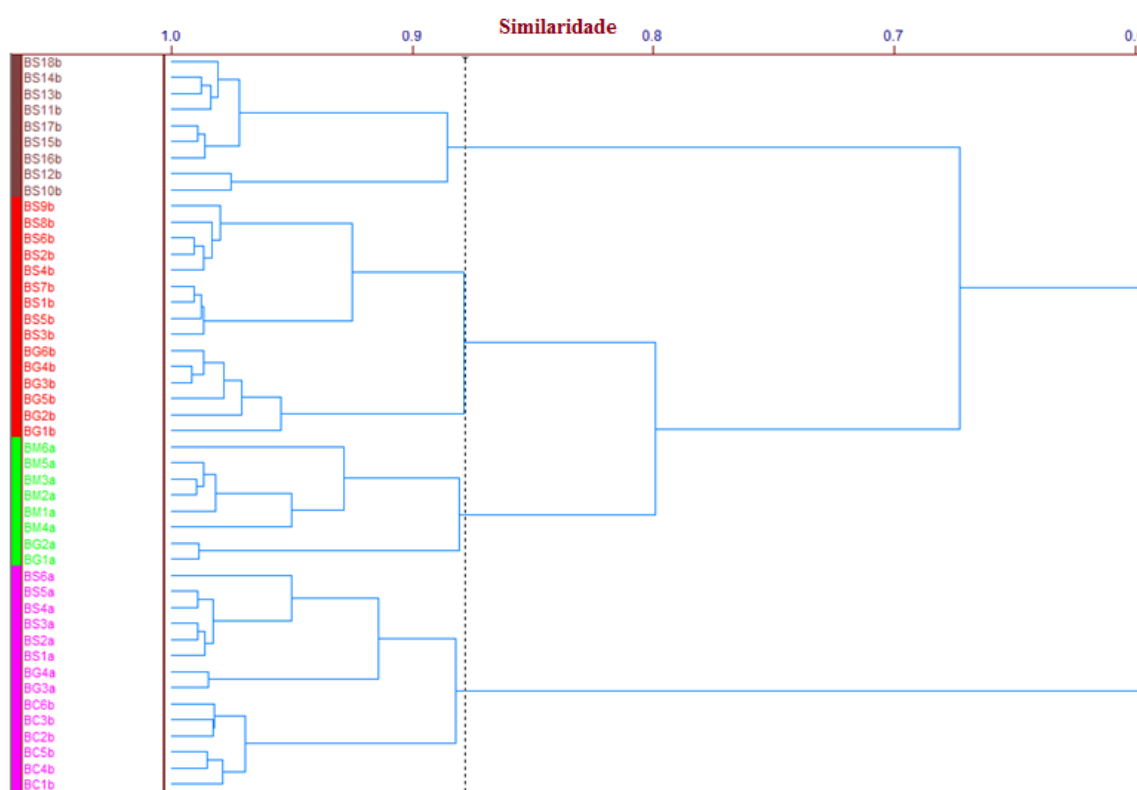


Figura 52. Dendrograma das amostras de biodiesel soja, girassol, canola e milho no NIR.

Ao comparar os resultados das amostras de biodiesel no infravermelho médio e no infravermelho próximo, apresentados nas Figuras 43 e 48, observa-se novamente melhor separação das amostras de biodiesel no infravermelho médio, fato este já justificado no item 4.2.4. Salienta-se que tanto a espectroscopia no infravermelho médio como o infravermelho próximo apresentam vantagens como, por exemplo: determinações diretas (sem pré-tratamento) na amostra; obtenção rápida de resultados (em intervalos de tempo da

ordem de minutos), facilidade de operação dos equipamentos, necessidade de pouca amostra para realização dos testes e sem destruição das mesmas.

4.4 Análise conjunta entre das amostras de biodiesel e de óleos degomados no infravermelho médio

Pela análise de componentes principais (Tabela 24), observou-se que 93,73% da variância dos dados foram explicados nas duas primeiras componentes principais.

Tabela 23. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais.

Componente principal	% de Variância	% de variância acumulada
PC1	81,23	81,23
PC2	12,49	93,73
PC3	2,70	96,44
PC4	1,29	97,74
PC5	1,18	98,93
PC6	0,38	99,31
PC7	0,20	99,51
PC8	0,16	99,68
PC9	0,10	99,78
PC10	0,08	99,85

Fonte: Autor, 2011.

A Figura 53 apresenta o gráfico dos escores de PC1 (com 81,23% da variância) *versus* PC2 (com 12,49% da variância). A PC1 separa os lotes de biodiesel, com valores negativos, das amostras de óleos degomados, em valores positivos no gráfico dos escores. Já a PC2 por sua vez consegue separar, tanto as amostras de biodiesel como as amostras de óleos degomados de palma e algodão, em valores negativos, das amostras de biodiesel e as amostras de óleos degomados de soja, girassol, canola e milho, em valores positivos no gráfico dos escores.

Ainda que as amostras de óleos degomados e as amostras de biodiesel estejam em lados opostos na Figura 53, evidencia-se que a origem do vegetal tem influência localização das mesmas, como por exemplo, ao observar as amostras de biodiesel e as

amostras de óleos degomados de palma e algodão, verifica-se que estas estão localizadas aproximadamente na mesma altura no eixo da PC2, ainda que em lados contrários. O mesmo fato também é observado nas demais amostras.

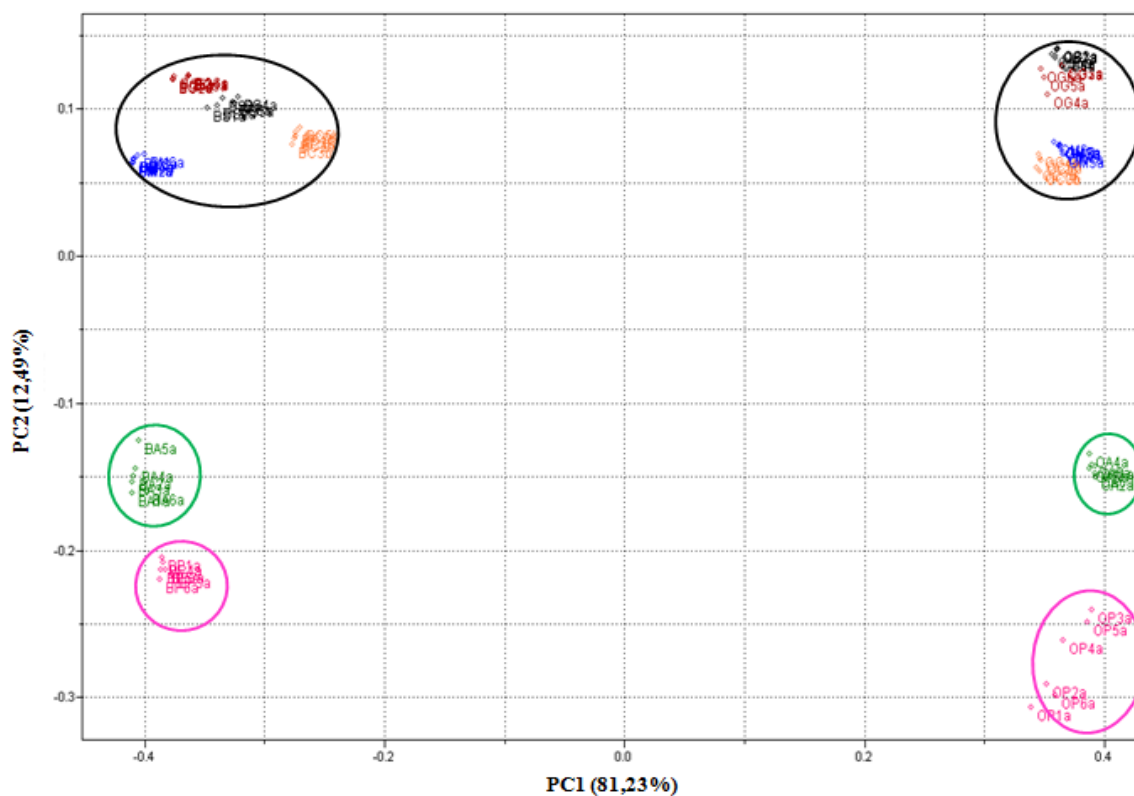


Figura 53. Gráfico de escores dos lotes de biodiesel e das amostras de óleos degomados para PC1 versus PC2 no MIR.

As tendências observadas através das análises de componentes principais foram confirmadas através do dendrograma obtido pela HCA (Figura 54). Neste dendrograma observa-se a presença de dois agrupamentos, um associado aos lotes de biodiesel (em marrom) e outro associado às amostras de óleos degomados (em vermelho).

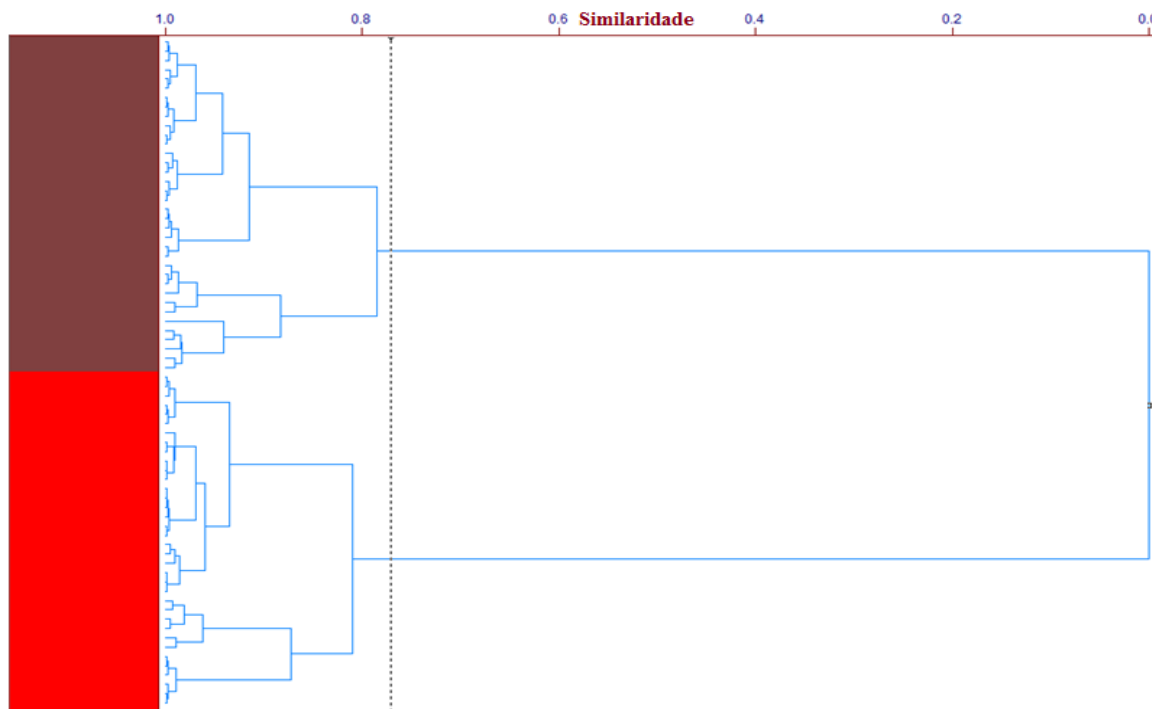


Figura 54. Dendrograma dos lotes de biodiesel e das amostras óleos degomados no MIR.

O agrupamento ao qual corresponde a cor vermelha na Figura 54 é formado pelos lotes de biodiesel apresentado na Figura 55. Observa-se nesta Figura que as amostras de biodiesel de palma e algodão (em vermelho) se diferem das demais amostras de biodiesel (em marrom).

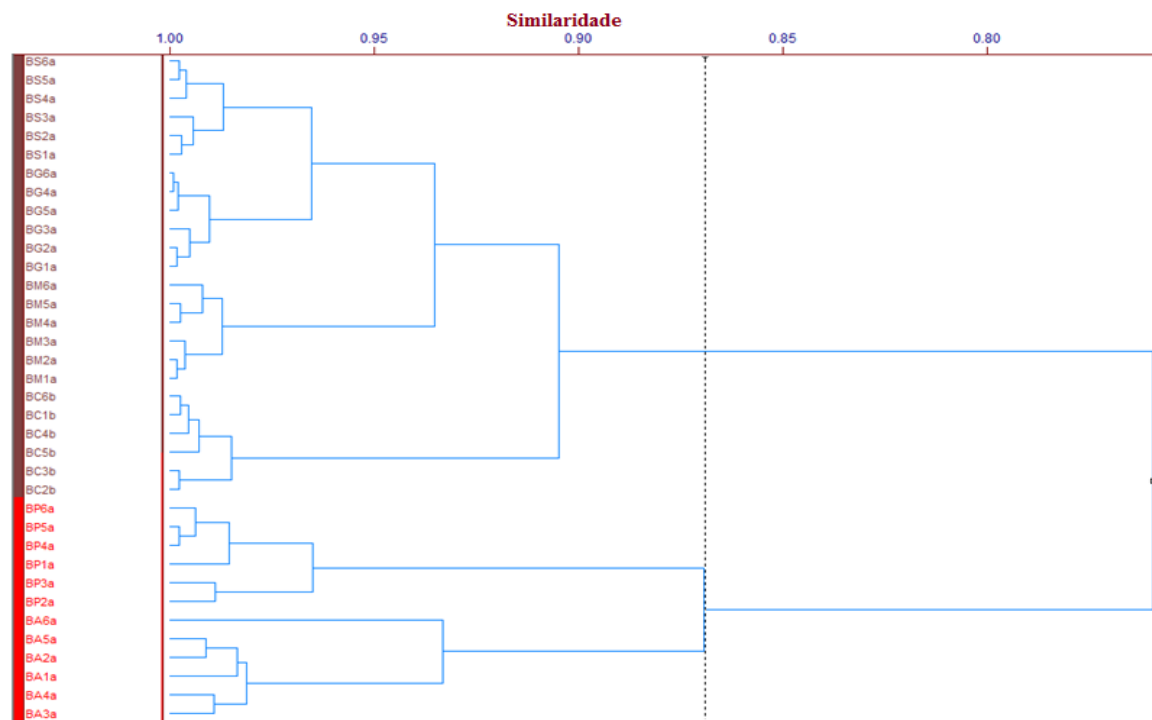


Figura 55. Dendrograma dos lotes de biodiesel no MIR.

Já na Figura 56, o dendrograma apresenta o agrupamento formado pelas amostras de óleos degomados. Observa-se nesta Figura que as amostras de óleos degomados de palma e algodão (em rosa) se diferem das demais amostras de óleos degomados (em verde).

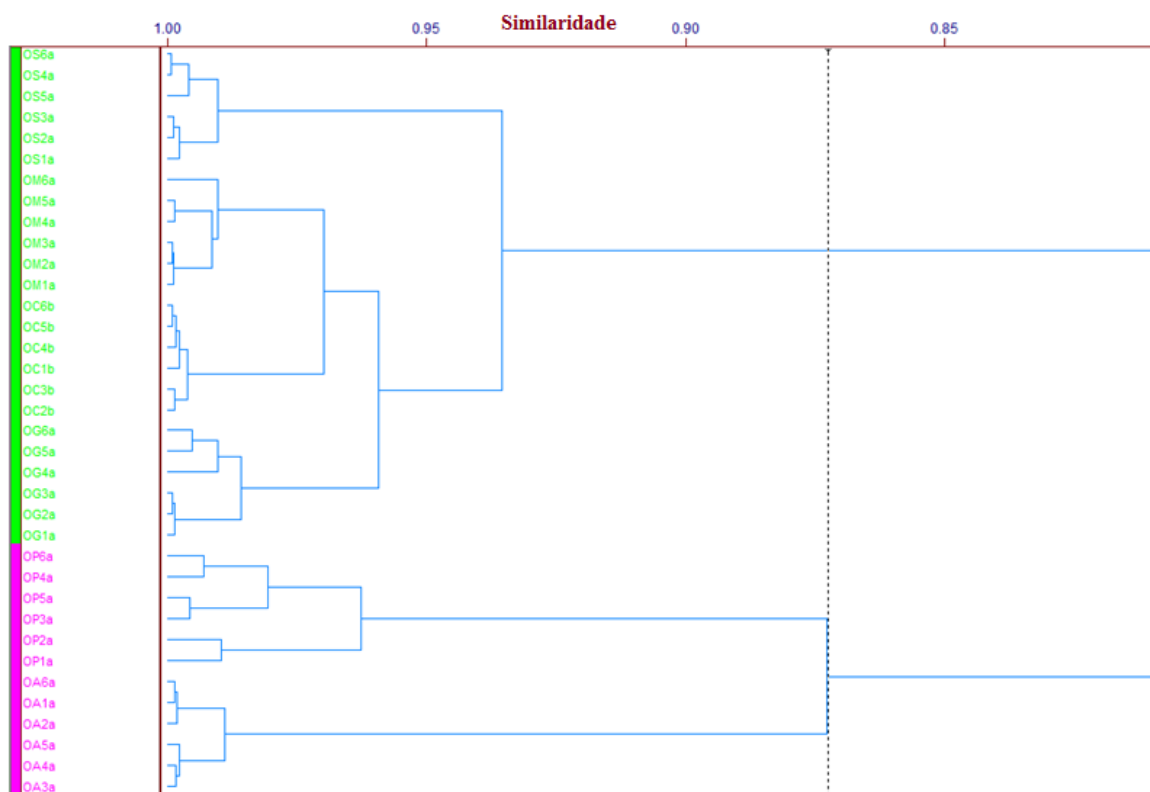


Figura 56. Dendrograma das amostras de óleos degomados no MIR.

Os resultados obtidos nos dendrogramas estão em completa concordância com os resultados obtidos nos gráficos dos escores PC1 *versus* PC2.

4.5 Análise por Componentes Principais por intervalo (*i*PCA)

Os melhores resultados na *i*PCA foram obtidos com as duas primeiras componentes principais (PC1 *versus* PC2) e dividindo o espectro em 16 intervalos tanto para o infravermelho médio como para o infravermelho próximo. As Figuras 57 e 58 apresentam o gráfico da variância percentual para cada região estudada. Nestes gráficos para cada

intervalo, ou seja, para cada região do espectro é calculada a variância, em percentual, em cada componente principal.

A Figura 57, que representa dos dados obtidos no infravermelho médio, o intervalo 14 acumula 99,54% das informações nas duas primeiras componentes principais.

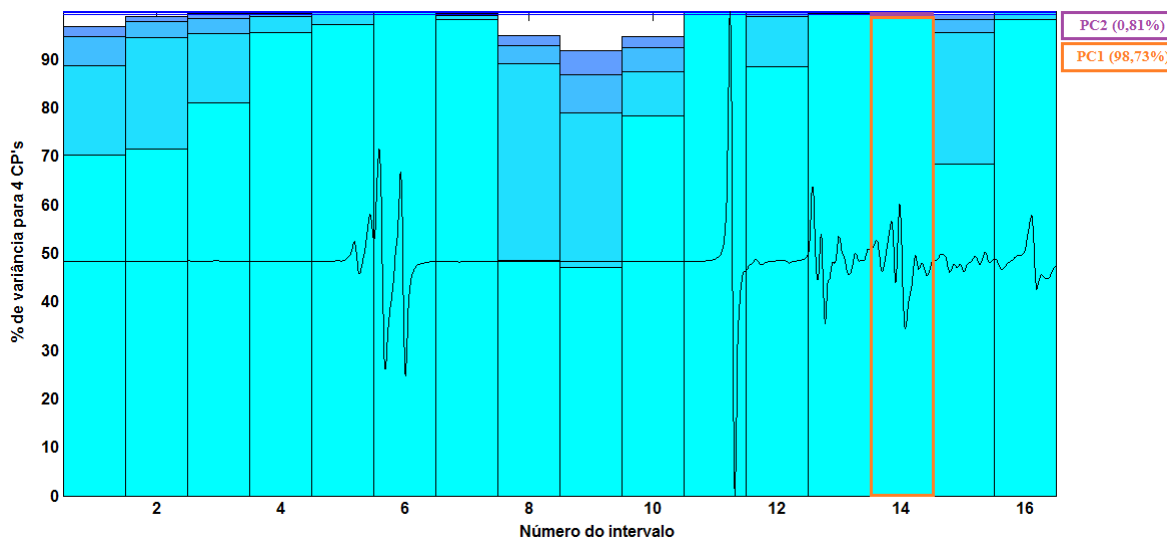


Figura 57. Variância percentual para os espectros no MIR divididos em 16 intervalos.

Já na Figura 58, que representa dos dados obtidos no infravermelho próximo, onde o intervalo 15 acumula 99,74% das informações nas três primeiras componentes principais.

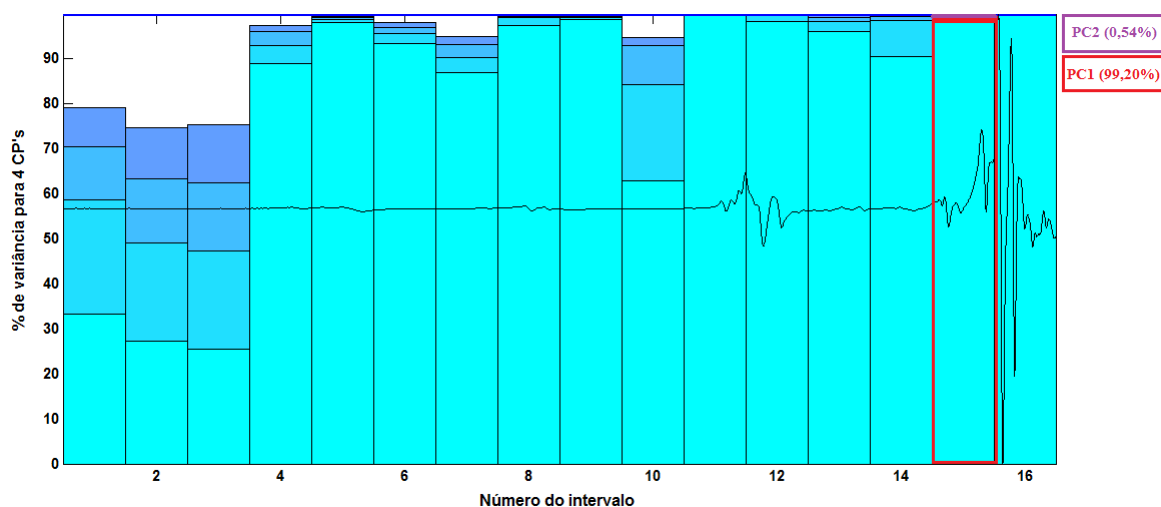


Figura 58. Variância percentual para os espectros no NIR divididos em 16 intervalos.

As barras apresentam em forma percentual (altura das barras) a variância contida em cada componente principal para cada intervalo. Cabe salientar que a linha traçada

representa a variância de cada uma das componentes principais para a análise de PCA para toda a informação do espectro.

A região espectral onde se obteve a melhor separação das amostras de biodiesel no MIR compreende a faixa de 1276 a 1068 cm^{-1} , referente ao intervalo 14, que pode ser visualizado na Figura 59.

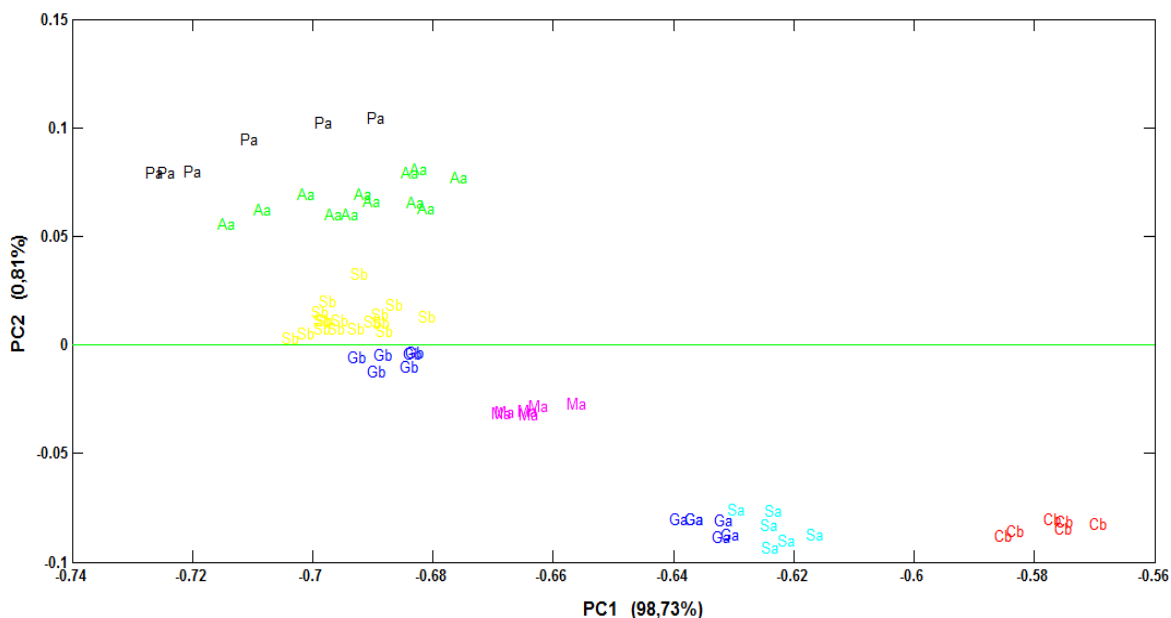


Figura 59. Gráfico de escores no *i*PCA para PC1 *versus* PC2 no MIR com 16 intervalos.

Segundo Silverstein & Webster (2000), a região entre 1400 e 900 cm^{-1} é denominada como *impressão digital*, uma vez que serve para confirmar a identidade de compostos. Dentro desta faixa, as absorções mais importantes são aquelas devido ao estiramento da ligação C-O para o biodiesel. Essas bandas de absorção das ligações C-O dos ésteres correspondem, na realidade, a duas vibrações assimétricas que envolvem as ligações C-C e C-O, conforme ilustrado na Figura 60.

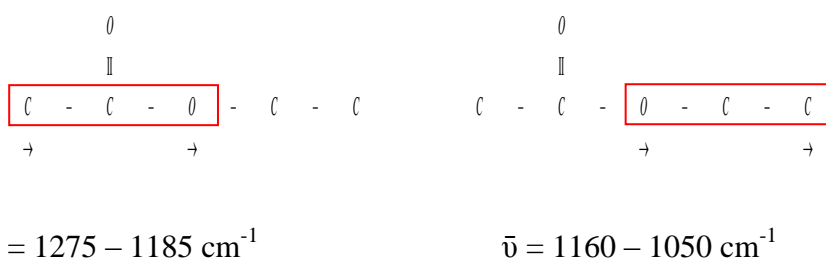


Figura 60. Representação dos modos de estiramento das ligações C-O em um éster. Em destaque os átomos envolvidos nos estiramentos assimétricos.

Fonte: Barbosa, 2007.

Ainda de acordo com Barbosa (2007), no caso de ésteres alifáticos saturados, as duas bandas observadas aparecem em $1275 - 1185 \text{ cm}^{-1}$ e em $1160 - 1050 \text{ cm}^{-1}$. A primeira envolve o estiramento da ligação entre o oxigênio e o carbono da carbonila, acoplada ao estiramento C-C, conforme ilustrado na Figura 60 (à direita). A segunda envolve o estiramento da ligação entre o átomo de oxigênio e outro do carbono (à esquerda na Figura 60). A banda que ocorre em maior número de ondas é geralmente a mais intensa das duas.

A região espectral onde se obteve a melhor separação das amostras de biodiesel no NIR compreende a faixa de 4749 a 4375 cm^{-1} , referente ao intervalo 15, que pode ser visualizado na Figura 61.

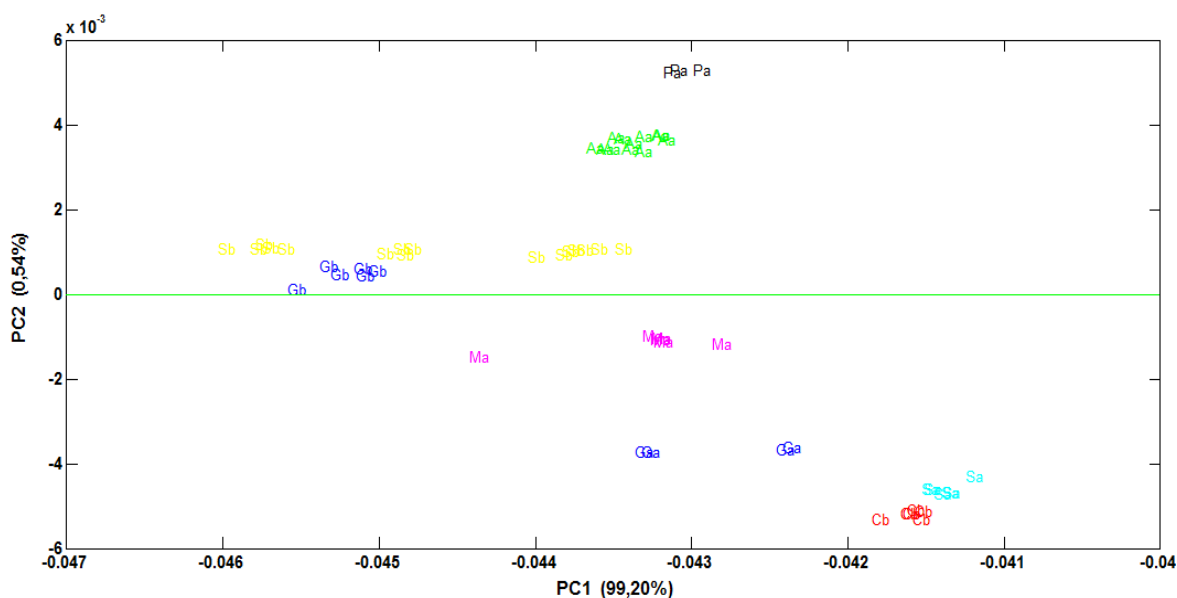


Figura 61. Gráfico de escores no *iPCA* para PC1 *versus* PC2 no NIR com 16 intervalos.

As Figuras 60 e 61 apresentam diferenças nas amostras de soja e de girassol. Nota-se que os lotes de soja A e soja B não formam um único grupo e conseqüentemente, apresentam diferenças em sua composição química. Isto se justifica com a caracterização das amostras de biodiesel apresentados na Tabela 21. O lote de soja A apresenta os parâmetros de umidade, glicerol total, glicerol livre e metanol fora do especificado pelos padrões de qualidade do biodiesel (estabelecido pela ANP 07/2008), principalmente no que se refere ao teor de glicerol total, atingindo o valor de 1,72 %, sendo que o limite estabelecido é de 0,25 %. A quantidade de glicerol presente dentro do lote é indício de que o processo de decantação não foi eficiente, ou seja, não foi retirada toda a glicerina presente. De forma análoga pode ser observado o comportamento dos lotes de girassol A e

B, onde se evidencia que o biodiesel de girassol A tem maior similaridade com o lote de soja A, que se encontra fora da especificação recomendada. Por estes motivos, o lote de soja A e girassol A não foram considerados no desenvolvimento da modelagem SIMCA.

4.6 Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA)

A região espectral, de 1276 a 1068 cm^{-1} , onde se obteve a melhor separação das amostras de biodiesel no infravermelho médio no *i*PCA foram utilizados para a modelagem SIMCA. Anteriormente a modelagem SIMCA, foi desenvolvido um PCA das amostras que compõem os dados de calibração dos espectros adquiridos no infravermelho médio apresentados na Tabela 13.

Pela análise de componentes principais (Tabela 25), observou-se que 98,40% da variância dos dados foram explicados nas duas primeiras componentes principais.

Tabela 24. Valores para variância e % acumulado da variância para a análise por componentes principais

Componente principal	% de Variância	% de variância acumulada
PC1	92,56	92,56
PC2	5,84	98,40
PC3	1,00	99,41
PC4	0,44	99,85
PC5	0,10	99,95

Fonte: Autor, 2011.

A Figura 62 apresenta o gráfico dos escores de PC1 (com 98,40 % da variância) *versus* PC2 (com 5,84 % da variância).

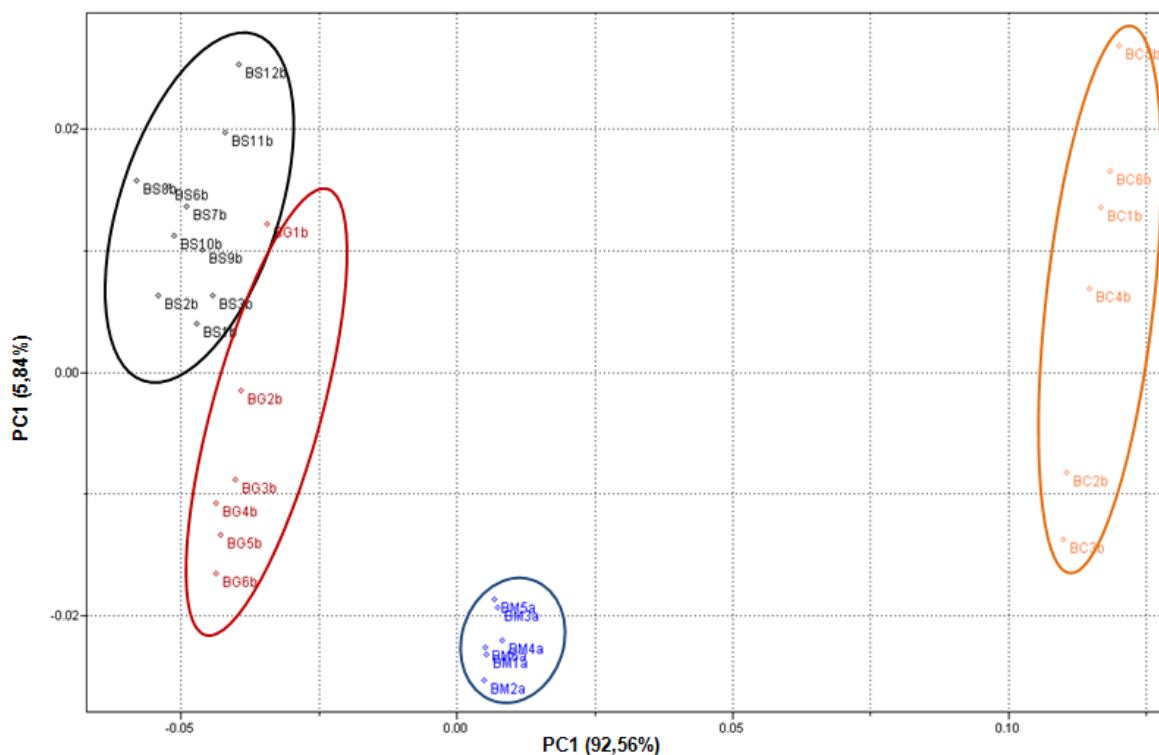


Figura 62. Gráfico de escores para PC1 versus PC2 das amostras de biodiesel de calibração da modelagem SIMCA.

A Tabela 26 apresenta um resumo da primeira modelagem dos dados obtidos no infravermelho médio para as amostras de biodiesel.

Tabela 25. Resumo dos resultados da modelagem SIMCA no infravermelho médio.

Dados de calibração					
Classes	Especificação da amostras	Número de fatores	% de variância acumulada	Classificadas corretamente	Classificadas incorretamente
I	Canola	2	66,29	100%	0
II	Girassol	2	95,79		
III	Milho	2	55,47		
IV	Soja	3	66,29		

Fonte: Autor, 2011.

As Figuras 63 a 68 apresentam os diagramas de *Coomans* no qual se apresentam as distâncias ortogonais dos lotes utilizados para a calibração dos dados.

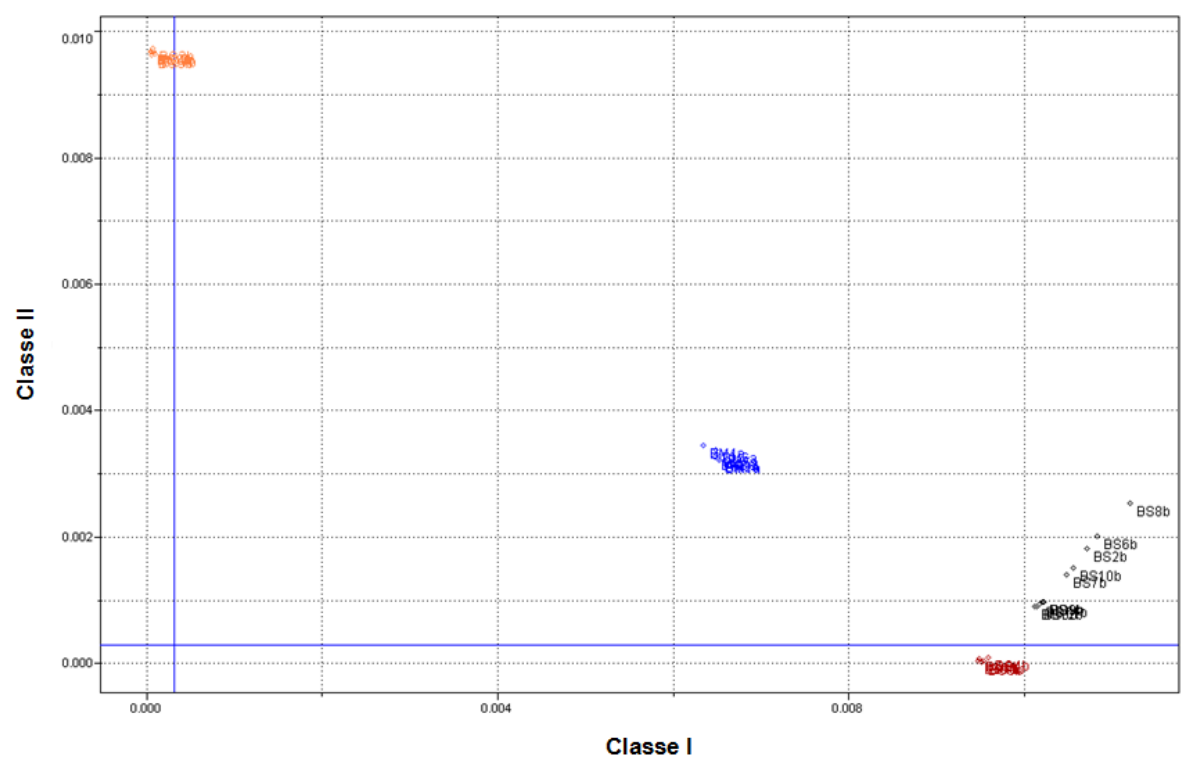


Figura 63. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe I versus Classe II).

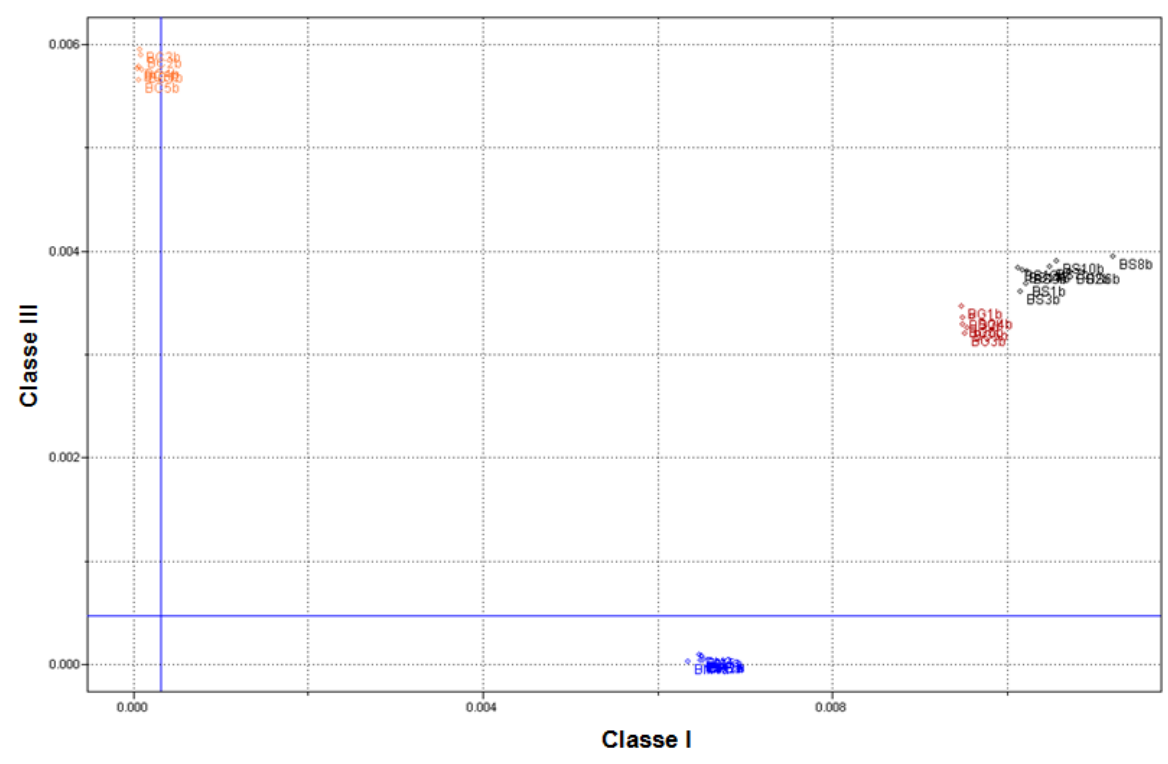


Figura 64. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe I versus Classe III).

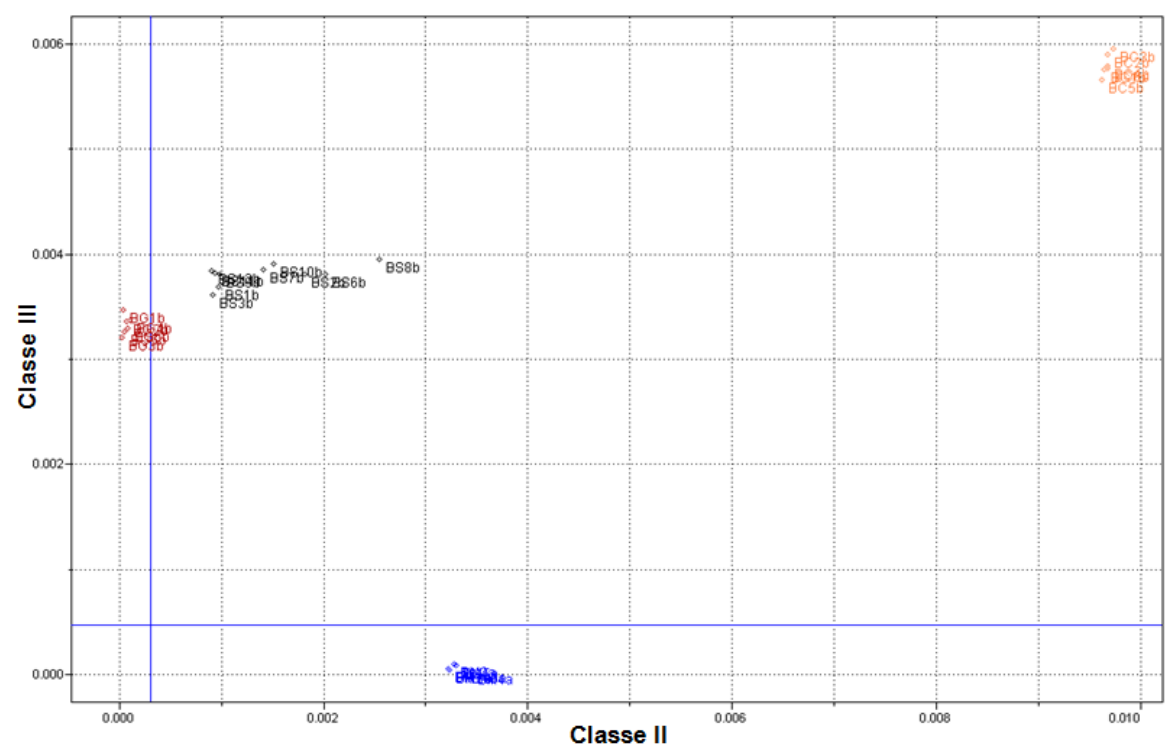


Figura 65. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe II versus Classe III).

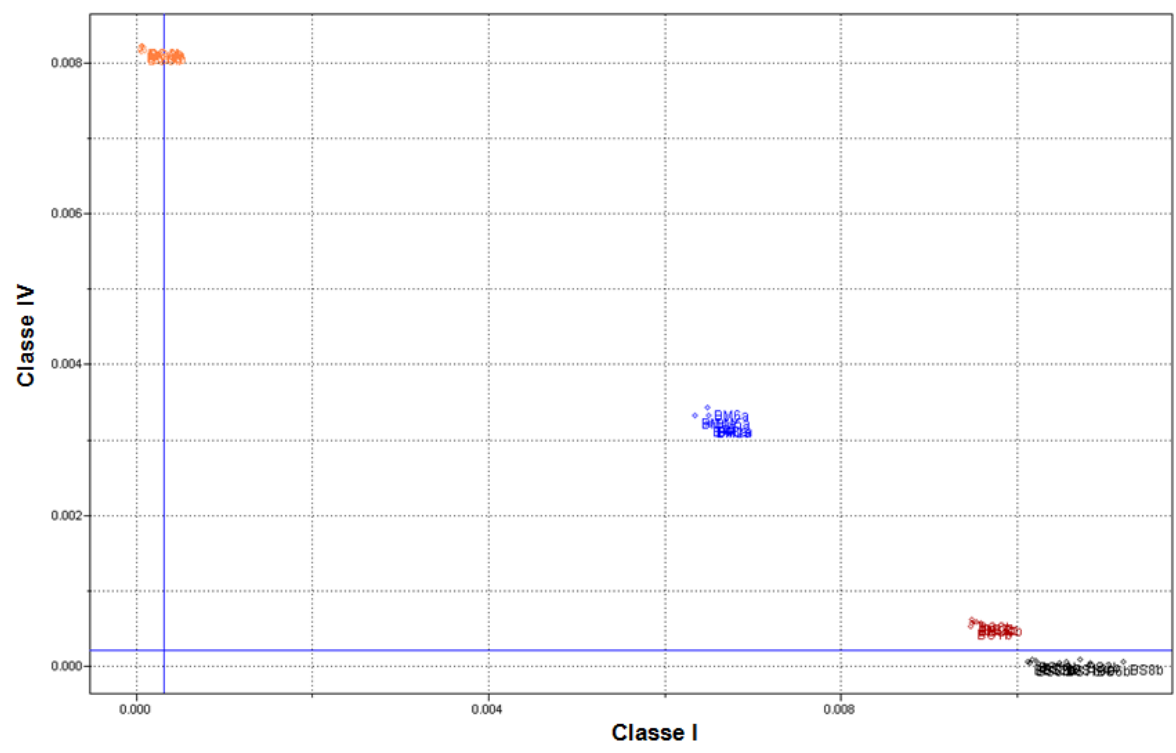


Figura 66. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe I versus Classe IV).

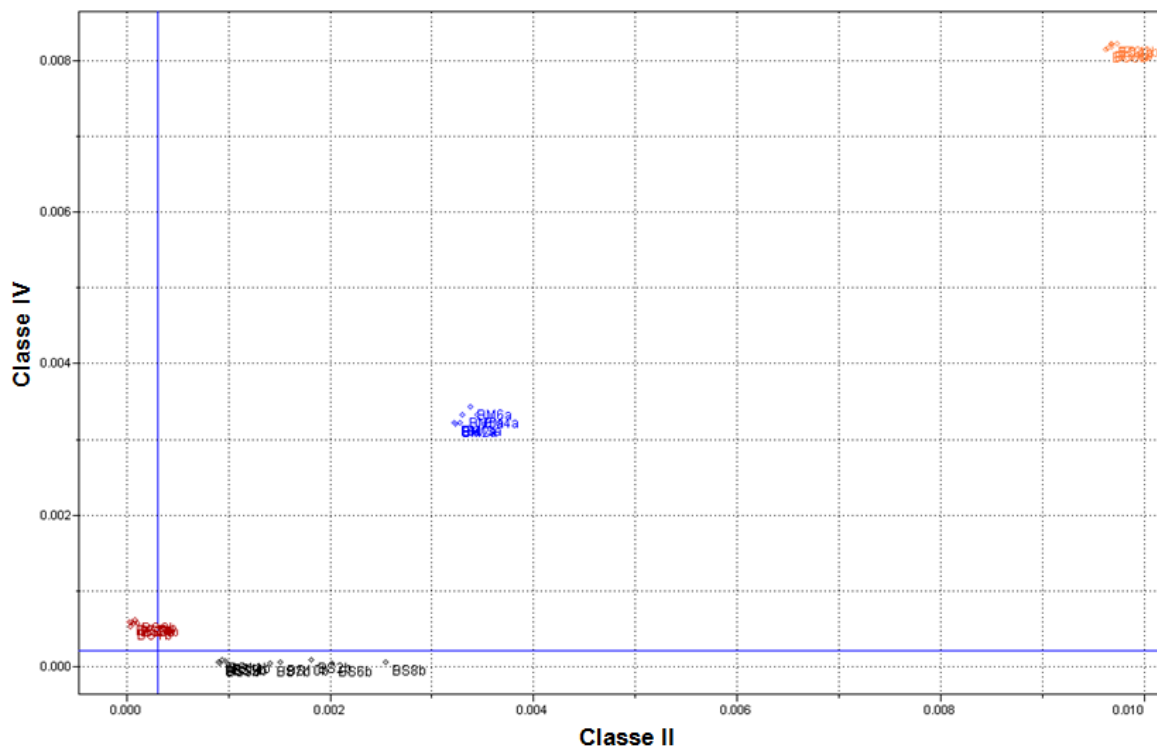


Figura 67. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe II *versus* Classe IV).

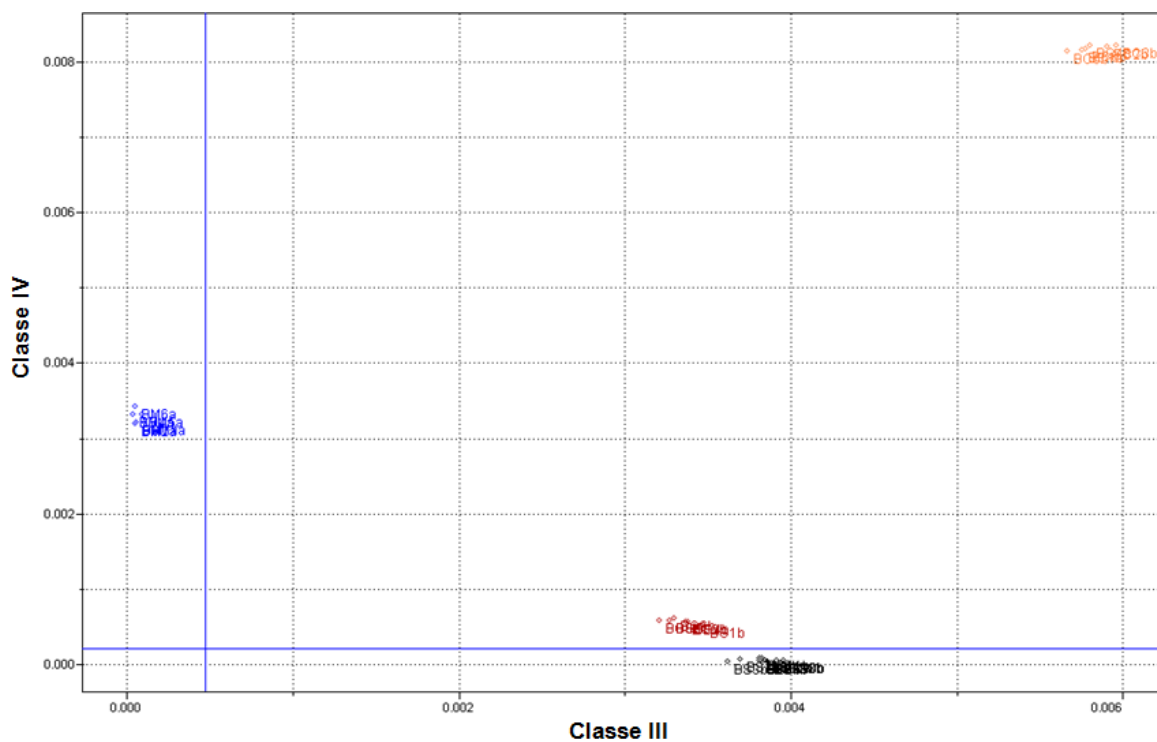


Figura 68. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para as amostras de calibração (Classe III *versus* Classe IV).

Os resultados obtidos para os dados de validação estão apresentadas na Figura 69. Os resultados foram satisfatórios e indicam 100% de classificação correta para os espectros das amostras do lote de biodiesel de soja testado.

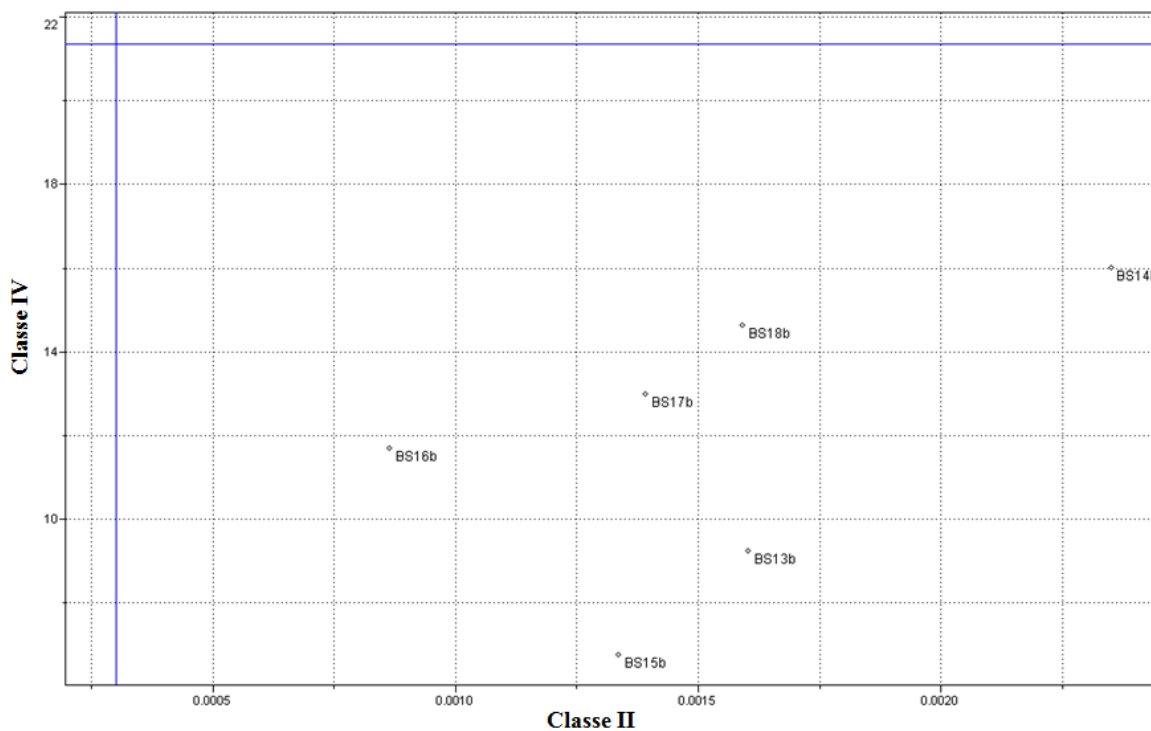


Figura 69. Modelo SIMCA – Distância entre as classes para o lote de validação (Classe II *versus* Classe IV).

CONCLUSÕES

O presente trabalho indica que foi possível desenvolver uma metodologia para identificação dos óleos vegetais utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel por espectroscopia no infravermelho aplicando métodos multivariados de análise.

Observou-se também que é possível identificar diferentes óleos vegetais (etapa1) através da espectroscopia de infravermelho médio associada à análise de componentes principais (PCA). Entre os óleos vegetais pode ser observada a diferenciação entre os óleos de arroz, canola e azeite de oliva e uma similaridade entre os óleos de girassol, soja e milho. Outra evidencia importante observada é a influência da quantidade de amostra presente na blenda. Blendas que apresentam 60% ou mais de um determinado óleo vegetal tendem a se aproximar do óleo vegetal de origem.

Os resultados obtidos com as amostras de óleos degomados demonstraram que tanto no infravermelho médio como no infravermelho próximo, as amostras de palma e algodão se diferenciam das demais amostras, fato este justificado por possuírem maiores quantidades de ácidos graxos saturados em sua composição. Igualmente este aspecto foi observado nas amostras de biodiesel em ambas as faixas espectrais avaliadas.

Os resultados obtidos por cromatografia gasosa evidenciaram que a separação dos óleos degomados está relacionada com a composição dos ácidos graxos, sendo que a diferença está, basicamente, no comprimento da cadeia, no número e posição de duplas ligações existentes na molécula do vegetal. Ao comparar as amostras de óleos degomados e de biodiesel no infravermelho médio através da PCA, evidencia-se que a origem do vegetal tem a mesma influência nas componentes principais nas correspondentes amostras de biodiesel.

Outra importante constatação foi que tanto as amostras de óleos degomados como as amostras de biodiesel apresentaram melhores resultados no infravermelho médio se comparado com o infravermelho próximo.

A aplicação da análise por componentes principais por intervalo (*i*PCA) possibilitou localizar o melhor intervalo espectral para separação das amostras de biodiesel no infravermelho médio e próximo. Mediante aos resultados obtidos no infravermelho médio, a modelagem por SIMCA permitiu a classificação 100 % das amostra de biodiesel de soja.

REFERÊNCIAS

_____. ASTM Method D-6751. *Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100)*. Blend Stock for Distillate Fuels.

_____. Ca 2b –38 *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes – AOCS. Official methods of analysis - Moisture and Volatile Matter, by Hot Plate Method* Butter, Fats, Margarines, Oils. Disponível em: <<http://www.aocs.org/>>. Acesso em: 20 ago. 2011.

_____. Ca14-56. *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes – AOCS. Official methods of analysis - Glycerol; Total, Free, and Combined*. Disponível em: <<http://www.aocs.org/>>. Acesso em: 20 ago. 2011.

_____. Ca5a-40 *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes – AOCS. Official methods of analysis - Free Fatty Acids*. Disponível em: <<http://www.aocs.org/>>. Acesso em: 20 ago. 2011.

_____. EN 14110 - Norma Européia. Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME). *Determination of methanol content*. European Committee Standardization. 2001.

_____. EN 14214 - Norma Européia. Disponível em: <http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/pt/EN_14214> Acesso em: 10 nov. 2010.

_____. EN 1405- Norma Européia. Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME). *Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content*. European Committee Standardization. 2001.

ADÃO, D. C. et al. *Avaliação da degradação ambiental de biodiesel (B100) do óleo de soja através de processos oxidativos*. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Varginha, Minas Gerais. Jul. 2005.

ALISKE, Marcelo Adriano. *Medidas de espectrometria no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel*. 2010. 100 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ARREDONDO, Héctor Ivan Velásquez. *Avaliação Exergética e Exergo-ambiental da produção de biocombustíveis*. 2009. 235 f. Tese. (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BARBOSA, L. C. *Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos*. Ed. da UFV: Viçosa. 189p. 2007.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, B. *Chemometrics - A Practical Guide*. Wiley, Nova Iorque, 1998.

BIODIESEL. *Anuário da Indústria de Biodiesel No Brasil. Brazilian Biodiesel Industry Yearbook*. Grupo Biodiesel. Curitiba, Paraná. 19uu-. Anual. 340 p. 2010a.

BIODIESEL. *O novo combustível do Brasil. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel*. (PNPB). Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/cartilha.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2010b.

BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. Ed. 32. Ago. 11 p. 2010a. Disponível em: www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html. Acesso em: 21 nov. 2010.

BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. Ed. 33. Set. 9 p. 2010b. Disponível em: www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html. Acesso em: 13 fev. de 2011.

BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. Ed. 34. Out. 13 p. 2010c. Disponível em: www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html. Acesso em: 12 abr. 2011.

BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. Ed. 42. Jun. 26 p. 2011a. Disponível em: www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html. Acesso em: 20 out. 2011.

BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de

Combustíveis Renováveis. Ed. 46. Out. 25 p. 2011b. Disponível em: <www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html>. Acesso em: 01 dez. 2011.

BONDIOLI, P. The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions. *Topics in Catalysis*. v. 27. p. 77-82, 2004.

BORIN, A.; POPPI, R. J. Application of mid infrared spectroscopy and iPLS for the quantification of contaminants in lubricating oil. *Vibrational Spectroscopy*. v. 37. p. 27-32, 2005.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, O. F. *Detergentes Naturais e Sintéticos – Um Guia Técnico*, 2. ed. Editora da Universidade Estadual de Londrina (EDUEL): Londrina. 184 p. 2004.

BOVOLINI, Muriel Silveira. *Análise exploratória de espectros no infravermelho de formulações comerciais contendo glibenclamida compactados por transformadas wavelets*. 2010. 153 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais – Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul. 2010.

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

BRASIL. *Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005*. Disponível em: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/legislacao/Leis/2005/lei11116.htm>>. Acesso em: 21 nov. 2010.

BRASIL. *Portaria Nº 255, de 15 de Setembro de 2003*. Agência Nacional do Petróleo (ANP). Disponível em: <http://www.perkinelmer.com.br/downloads/biodisel/ANP%20Portaria%20255_2003.pdf>. Acesso em: 10 de set. 2010.

BRASIL. *Resolução Nº 482 de 23 de setembro de 1999*. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 13 de outubro de 1999.

BRASIL. *Resolução Nº 7, de 19 de março de 2008*. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml>. Acesso em: 22 de dez. 2010.

BRERETON, R.G., Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. *Ed. John Wiley & Sons: University of Bristol*, 489 p. 2003.

BUENO, Luciano de Souza Ribeiro. *Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel*. 2007. 103 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, 2007.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. *Handbook of Near-Infrared Analysis*. Marcel Dekker: New York, 814p. 2001.

CAIXETA, Gilmara. *Estudo de cenário de produção de biodiesel*. 2009. 139 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CÂMARA, G. M. S. *Biodiesel Brasil - Estado Atual da Arte*. Disponível em: <http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel_brasil.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2010.

CANDEIA, Roberlucia Araújo. *Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binária*. 2008. 132 f. Tese. (Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CARNEIRO, Mayara Elita. *Classificação de lâminas de madeira de pinus spp por espectroscopia óptica*. 2008. 97 f. Dissertação. (Programa de Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CARRARETTO, C. et al. Biodiesel as alternative fuel: Experimental Analysis and Energetic Evaluations. *Energy*, v. 29, p. 2195-2211, 2004.

COATES, J. P., A review of current and new technology used in instrumentation for Industrial Vibrational Spectroscopy. *Spectroscopy*, v.14, p. 20-34, out., 1999.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. *Produção de biodiesel*. Instituto de Tecnologia do Paraná, Dossiê Técnico. 26 p. 2006.

COSTA, Rosélis Ester. *Inventário do Ciclo de Vida do biodiesel obtido a partir do óleo de palma para as condições do Brasil e da Colômbia*. 2007. 173 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia - Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais. 2007.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers Manage*, v. 44. p. 2093-3109, 2003.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*. v. 35, p. 4661-4670, 2007.

ENERGIA RENOVÁVEL, Brasil. 2009. Ministério de Minas e Energia. (MME). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html>. Acesso em: 13 de nov. 2010.

FERRÃO, M. F. Técnicas de reflexão no infravermelho aplicadas na análise de alimentos. *Tecno-lógica*, Santa Cruz do Sul, v. 5, n. 1, p. 63-85, 2001.

FERRÃO, M. F.; SABIN, J. G.; 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. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. v. 40, n. 3, p. 387-396, 2004.

FERREIRA J. R. et al. *O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos*. Brasília. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior STI/IEL, 145 p. 2006.

FERREIRA, E. C. et al. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. *Eclét. Química*, São Paulo, v. 27, p. 77- 90, 2002.

FERREIRA, M. M. C. Multivariate QSAR. *J. Braz. Chem. Soc*. v. 13, n. 6, p. 742-753, 2002.

FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. *Chromatography*. v. 62. p. 115, 2005.

FRANCESQUETT, Janice Zulma. *Quantificação do poder calorífico da gasolina utilizando infravermelho próximo e análise multivariada*. 2011. 100 f. Dissertação. (Programa de Pós Graduação em Sistemas e Processos Industriais - Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.

FRONDEL, M., PETER, J. Biodiesel: a new oil dorado? *Energy Policy*. v. 35, p. 1675-1684, 2007.

GELADI, P.; KOWALSKI B. R. Partial least-squares: a tutorial. *Anal. Chim. Acta.* v. 185, p. 1-17, 1985.

GHESTI, G. F et al. *Potencialidade do Modelo HATR/PLS para o Monitoramento e Quantificação da Produção de Biodiesel.* Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2010/trabalhos/22-7304.htm>>. Acesso em: 14 nov. 2010.

GONÇALVES, M. A. B.; NOGUEIRA, R. G. O efeito estufa pode ser reduzido com a produção e a utilização do biodiesel? *Revista Processos Químicos.* p. 51-59, 2007.

GROSCURTH, H. et al. Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union. *Energy.* v. 25, p. 1081-1095, 2000.

GUARIEIRO, L. L. N. et al. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. *Química Nova.* v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008.

INFOMETRIX Inc. *Pirouette User Guide.* Version 4.0, Bothell, WA, 2008.

KALTSCHMITT, M.; REINHARDT, G. A.; STELZER, T. Life Cycle Analysis of Biofuels Under Different Environmental Aspects. *Biomass and Bioenergy.* v. 12, p. 121-134, 1997.

KNOTHE, G. Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and ¹H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* v.78, p. 1025-1028, 2001.

KNOTHE, G. et al. *Manual de biodiesel.* São Paulo. Ed. Blücher. 340 p. 2006.

LEARDI, R.; NORGAARD, L. Sequential application of backward interval partial least squares and genetic algorithms for the selection of relevant spectral regions. *Journal of Chemometrics,* Chichester, v. 18, n. 11, p. 486-497, 2004.

LENSINK, S.; LONDO, M. Assessment of biofuels supporting policies using the Bio Trans model. *Biomass and Bioenergy.* v. 34, p. 218-226, 2009.

LIRA, L. F. B et al. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel (Guildford).* v. 89, p. 405 – 409, 2010.

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

MARQUES, M. V. et al. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. *Revista Analytica*, v. 33, p. 72-87, 2008.

MASSART, D. L. et al. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Parte B. *Elsevier*. Amsterdam, 1997.

MINGOTI, S. A. *Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada*. Belo Horizonte: Editora UFMG. 295p. 2005.

MIRABELLA, F. M. Internal reflection spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* v. 21, p. 45-178, 1985.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

MOITA NETTO, J. M. *Estatística Multivariada: uma visão didática-metodológica*. 2004. Disponível em <<http://criticanarede.com/termos.html>>. Acesso em: 12 mar. 2011.

MORALES, Á. D. et al. Desarrollo de un modelo SIMCA para la clasificación de kerosinas mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1573-1576, 2008.

MOREIRA, N. X. ; CURI, R.; MANCINI FILHO, J. *Ácidos graxos: uma revisão*. Nutrire: Revista da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição. v. 24, 105-123p. 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. Varela Editora e Livraria Ltda: São Paulo. 150p. 1998.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. Aplicação da análise exploratória na diferenciação de vegetais. *Brazilian Journal of Food Technology*. v. 2, n.(1,2), p.73-79, 1999.

MURUGESAN, A. et al. Biodiesel as an Alternative Fuel for Diesel Engines. A review. Renewable and Sustainable. *Energy Reviews*. s/p. 2008.

NAE – Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. *Cadernos NAE: Bicomcombustíveis*. Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica. Caderno nº 2, Brasília, 2005.

NATIONAL BIODIESEL BOARD. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/>>. Acesso em: 22 de nov. 2010.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 1999.

NORGAARD, L. et al. Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from Near-Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, Baltimore, v. 54, p. 413-419, 2000.

OLIVEIRA, Flavia Carneiro da Cunha. *Modelos de calibração multivariada associados à espectroscopia vibracional para análise de misturas diesel- óleos vegetais*. 2006. 120 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006a.

OLIVEIRA, J. S. et al. *Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies*. *Talanta*. v. 69, 1278-1284 p. 2006b.

OLIVEIRA, Jeferson Saraiva. *Avaliação da qualidade do biodiesel por espectroscopias FTIR e FTNIR associadas à quimiometria*. 2007. 81 f. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

PANERO, J. S. et al. *Determinação de proteína por NIR-PLS em grãos de soja do Estado de Roraima*. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). IN: 31ª Reunião Anual Da Sociedade Brasileira de Química, 1p. 2008.

PARENTE, E. J. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Unigráfica: Fortaleza, 66 p., 2003.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 14, p. 198-219, 2003.

PASQUINI, C.; BUENO, A. F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*. v. 86, p. 1927-1934, 2007.

PERKIN ELMER. *User Guide*. Inc. Massachusetts: USA, 2010.

PIMENTEL, M. F. et al. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical Journal*. v. 82, p. 201-206, 2006.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PORTE, A. F. et al. Sunflower biodiesel production and application in family farms in Brazil. *Elsevier Fuel*. v. 89, p. 3718-3724, 2010.

PRATES, C. P. T.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C. *Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil*, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25. 39-64 p. 2007.

QU, N. et al. Nondestructive determination of compound amoxicillin powder by NIR spectroscopy with the aid of chemometrics. *Spectrochimica Acta, Part A*. v. 70, p. 1146-1151, 2008.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*. v. 31, p. 28-37, 2003a.

RAMOS, M. L. A. et al. *Espectroscopia de fluorescência induzida por laser aplicada à rápida identificação de plumas de hidrocarbonetos*. IN: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro. 6p. 2003b.

RESENDE, Rosana Silveira. *Utilização da Espectroscopia como método de análises de materiais – Prospecção do Biodiesel*. 2009. 52 f. Monografia. (Curso de Licenciatura em Física) - Universidade Federal de Rondônia, Paraná. 2009.

REZENDE, Michelle Jakeline Cunha. *Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel*. 2006. 139 f. Tese. (Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica – Mestrado e Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

RIBEIRO, M. F.; PEIXOTO, J. A. A.; SOUZA, C. G. *O Biodiesel no contexto do Desenvolvimento Sustentável: Um estudo exploratório*. IN: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, Rio de Janeiro, RJ. 14 p. 2008.

RIVERO, E. G. et al. *Applied clean technologies to the study of pharmaceutical formulations*. IN: XIV INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL ENGINEERING AND OPERATIONS MANAGEMENT. Rio de Janeiro, Brasil. 13p. 2008.

RIZZI, Marlize. *Aplicação do método enxame de partículas na otimização de modelos de regressão multivariada aplicados na quantificação da mistura biodiesel/óleo vegetal/diesel*. 2008. 113 f. Dissertação - (Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais - Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul. 2008.

ROONEY, D.; WEATHERLEY, L. R. The effect of reaction conditions upon lipase catalysed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid-liquid reactor. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 947-953, 2001.

SABIN, J. A.; 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. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. v. 40, n. 3, 2004.

SABIN, J. G.; BANET, E. V.; FERRÃO, M. F. Análise exploratória aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte I: Análise hierárquica de agrupamentos. *Tecno-lógica*. Santa Cruz do Sul, v.7. n. 1, p. 69-88, 2003.

SALA, Oswaldo. *Fundamentos da espectroscopia Raman e infravermelho*. UNESP: São Paulo, 223p. 1996.

SANCHES, Fátima Aparecida Castriani. *Desenvolvimento de uma metodologia para o controle de qualidade de medicamento injetável, sem violação da ampola, usando espectroscopia NIR e técnicas quimiométricas*. 2009. 72 f. Dissertação - (Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SANTOS, A. R. *Metodologia Científica: A construção de conhecimento*. 3 ed., DP&A: Rio de Janeiro, 144 p. 2000.

SCHRADER, B. *Infrared and Raman Spectroscopy: methods and applications*. Weinheim: VCH, 808 p. 1995.

SCHWAB, A. W.; BAGY, M. O.; FREEDMANN, B. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils. *Fuel*. v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SILVA, A. G. B.; PONTES, M. J. C. *Identificação de Fraude em Misturas de Diesel/Biodiesel Utilizando a Espectrometria NIR e Quimiometria*. IN: X JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO. Jepex Ufrpe: Recife. 3p. 2010.

SILVA, G. H. *Caracterização e análise econômica da produção de mamona: "conhecimentos para agricultura do futuro"*. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Londrina. 11 p. 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6. ed., LTC: Rio de Janeiro, 460 p. 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NEIMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 6. ed. Bookman: Porto Alegre, 1055 p. 2009.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. *Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar*. IN: Xliv Congresso do Saber "Questões Agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento". Fortaleza, Ceará. 20p. 2006.

SOARES, I. P. et al. Determination of biodiesel adulteration with raw vegetable oil from ATR-FTIR data using chemometric tools. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 7, p. 1229- 1235, 2011.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova*. v. 30 (3), p. 667- 676, 2006.

TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*. v. 29, p. 338-350, 2006.

TOLMASQUIM, M.; T., GUERREIRO, A.; GORINI, R. Matriz Energética Brasileira, Novos estudos. *CEBRAP*. v. 79, p. 47-69, 2007.

VERAS, G et al. Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques. *Talanta*. v. 83, p. 565-568, 2010.

VIERA, M. et al. *Aplicação do método da adição padrão para a quantificação de biodiesel em blendas comerciais de biodiesel/diesel*. IN: XXIX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. A Engenharia de Produção e o Desenvolvimento Sustentável: Integrando Tecnologia e Gestão. Salvador, BA. 10 p. 2009.

VIERA, Mariela de Souza. *Qualificação e quantificação de adulterantes em misturas de biodiesel/diesel empregando espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada e calibração multivariada*. 2011. 108 f. Dissertação – (Programa de Pós Graduação em Sistemas e Processos Industriais - Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.

WU, D. et al. Hybrid variable selection in visible and near-infrared spectral analysis for non-invasive quality determination of grape juice. *Analytica Chimica Acta*. v. 659, p. 229-237, 2010.

XIAOBO, Z. et al. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. v. 667, p. 14-32, 2010.

ZAMORA, P. P.; MORAIS, J. L.; NAGAT, N. Por que otimização multivariada? *Eng. Sanit. Ambient*. v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.

ANEXO A: Padrões de qualidade do biodiesel segundo ANP 07/2008, EN 14214 e ASTM D6751.

Característica	Unidade	Brasil ANP 07/2008	EU EN 14214	EUA ASTM D-6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica	kg.m ⁻³	850 - 900 a 20°C	860 - 900 a 15°C	---
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² .s ⁻¹	3,0 - 6,0	3,5 - 5,0	1,9 - 6,0
Água e sedimentos, máx*	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín*	°C	100	120	130
Destilação; 90% volumes recuperados, máx*	°C	---	---	360
Resíduo de carbono, máx*	% massa	Em 100 % da amostra - 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100 % da amostra - 0,05
Cinzas sulfatadas, máx*	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx*	mg.kg ⁻¹	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx*	---	1	1	3
Número de cetanos*	---	Anotar	51 (mín)	47 (mín)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx*	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez*	°C	19	Por região	---
Ponto de nuvem*	°C	---	Por região	---
Sódio + Potássio, máx*	mg.kg ⁻¹	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx*	mg.kg ⁻¹	5	5	---
Fósforo, máx*	mg.kg ⁻¹	10	10	10
Contaminação total, máx*	mg.kg ⁻¹	24	24	---
Teor de éster, mín	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx*	mg KOH.g ⁻¹	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx*	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx*	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou etanol, máx*	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I ₂ .100g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	H	6	6	---
Água, máx*	mg.kg ⁻¹	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 máx	---
Metil ésteres com mais de 4 insat.	% massa	---	1 máx	---

*parâmetros típicos da normalização do diesel mineral.

Fonte: Lôbo et al., 2009.

ANEXO B: Apêndices de publicações.

Publicações em congressos	Títulos	Observações
	<p>Aplicação da espectroscopia no infravermelho associada à análise de componentes principais (PCA) na classificação e diferenciação de óleos vegetais</p>	<p>Santa Cruz do Sul, RS. 4 a 6 de maio de 2011.</p>
	<p>Avaliação da origem do óleo vegetal utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel através de espectroscopia no infravermelho médio e análise multivariada.</p>	<p>Campos do Jordão, São Paulo. 23 a 26 de outubro de 2011</p>
	<p>1 - Aplicação de técnicas de análise multivariada e espectroscopia no infravermelho próximo visando à diferenciação de biodiesel de soja e de algodão.</p> <p>2 - Identificação de biodiesel de soja e de algodão a partir da espectroscopia no infravermelho médio associada à análise multivariada.</p>	<p><i>Em prelo.</i> Maio de 2012. Salvador, Bahia.</p>