



**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E
MUCURI**
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

José Eduardo Buiatte

**Determinação de Teor de Biodiesel de Algodão e Pinhão Manso em
misturas com Diesel usando Espectroscopia no Infravermelho Médio e
Quadrados Mínimos Parciais**

Uberlândia

2015

José Eduardo Buiatte

Determinação de Teor de Biodieseis de Algodão e Pinhão Manso em misturas
com Diesel usando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Quadrados

Mínimos Parciais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri e Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção de título de Mestre em Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos

Uberlândia

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

B932d Buiate, José Eduardo, 1960-
2015 Determinação de teor de biodiesel de algodão e pinhão manso em
misturas com diesel usando espectroscopia no infravermelho médio e
quadrados mínimos parciais/ José Eduardo Buiate. - 2015.
62 f. : il.

Orientador: Douglas Queiroz Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de
Pós Graduação em Biocombustíveis.

Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Quimiometria - Teses. 3. Controle de
qualidade - Teses. I. Santos, Douglas Queiroz. II. Universidade Federal
de Uberlândia, Programa de Pós Graduação em Biocombustíveis. III.
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de
Pós Graduação em Biocombustíveis. IV. Título.

Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri e Universidade Federal de Uberlândia,



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
BIOCOMBUSTÍVEIS, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 03/PPBIC.

DATA: 17/07/2015

DISCENTE: José Eduardo Buiatte

MATRÍCULA: 11322PGB002

TÍTULO DO TRABALHO: Determinação de teor de biodiesel de algodão e pinhão manso em misturas com diesel usando espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

LINHA DE PESQUISA: Produtos e Coprodutos

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Determinação de teor de biodiesel de algodão e pinhão manso em misturas com diesel usando espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada.

Às quatorze horas do dia dezessete de julho do ano dois mil e quinze, no Auditório do Bloco 50-A, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carlos Alberto de Oliveira, do Instituto de Química da UFU, Emanuel Carlos Rodrigues, do Instituto Federal de São Paulo (Campus Barretos), e Douglas Queiroz Santos, da Escola Técnica de Saúde da Universidade Federal de Uberlândia, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

Determinação de teor de biodiesel de Algodão e Pinhão manso em misturas com Diesel usando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Calibração Multivariada

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Carlos Alberto de Oliveira

Prof. Dr. Carlos Alberto de Oliveira

IQUFU

Prof. Dr. Emanuel Carlos Rodrigues

IFSP

Orientador(a): Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos – ESTES / UFU

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos em especial à minha esposa e filhas que estiveram comigo em momentos de alegrias e conflitos e acreditaram no meu potencial.

Não se mede o valor de um homem pelas suas roupas ou pelos bens que possui. O verdadeiro valor do homem está em seu caráter em suas ideias e na nobreza dos seus ideais. Charlie Chaplin

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por me iluminar e dar saúde e energia para superar os obstáculos e a Nossa Senhora, por interceder junto ao Pai.

À minha avó Altina Campos por incentivar-me nos estudos desde pequeno; aos meus pais, Laerte Buiatte e Abigail Campos Buiatte, por terem me confiado o caráter, pelo esforço e sacrifício na minha educação e pelas orações; à minha esposa Raquel de Oliveira Buiatte por estar sempre ao meu lado me apoiando e compreendendo a árdua luta diária; às minhas filhas Isabella Oliveira Buiatte e Izadora Oliveira Buiatte pelo apoio, incentivo e compreensão pelas ausências necessárias.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos, pela orientação, conhecimentos passados e apoio durante todo este período.

Ao Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto, pelo incentivo, colaboração, orientações, confiança e amizade durante a realização desse trabalho.

Aos professores que sempre deram conselhos e me incentivaram à busca por novos conhecimentos em especial, a Profª. Ângela Maria Aud Rodrigues pelo exemplo e simplicidade como ser humano e o Prof. Manuel Gonzalo Hernandes-Terrones (*in memoriam*).

Aos colegas do Laboratório de Quimiometria do Triângulo: Lucas Caixeta Gontijo, Eloíza Guimarães, Letícia Maria de Souza, Felipe Bachion de Santana, Hery Mitsutake, Sarmento Junior Mazivila, Baltazar Vasco Sítioe, Edvando Souza Telles e Ademar Domingos Viagem Máquina.

A Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química pelo apoio e por fornecerem toda a estrutura física e tecnológica para a realização deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação acadêmica.

Muito Obrigado ! ! !

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, podendo ser um substituto total ou parcial do diesel. Desde 2005, este combustível foi introduzido na matriz energética brasileira através da Lei nº 11.097 que determina a adição de percentuais do biodiesel ao óleo diesel bem como o monitoramento da inserção desse combustível no mercado. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece a obrigatoriedade na adição de 7% (v/v) de biodiesel ao diesel comercializado no país, tornando crucial o controle analítico deste teor. Portanto, neste trabalho foram desenvolvidas e validadas metodologias baseadas no uso da Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) e Calibração Multivariada por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para quantificar o teor de biodiesel metílicos e etílicos de Algodão e Pinhão Manso em misturas binárias com diesel na faixa de concentração de 1,00 a 30,00% (v/v), uma vez que esta é a faixa especificada na norma ABNT NBR15568. Os biodiesel foram produzidos a partir de duas rotas, utilizando etanol ou metanol, e avaliados segundo os parâmetros: estabilidade oxidativa, teor de água, viscosidade cinemática (na medida da resistência interna ao escoamento de um líquido) e massa específica, apresentando resultados de acordo com a resolução ANP nº 45 de 2014. Os modelos PLS construídos foram validados com base nas normas ASTM E1655-05 para Espectroscopia no Infravermelho e Calibração Multivariada e ABNT NBR 15568, apresentando resultados satisfatórios devido aos valores de RMSEP (Erro Quadrático Médio de Previsão) abaixo de 0,08% (< 0,1%), coeficientes de correlação (R) acima de 0,9997 e a não existência de erros sistemáticos (bias). Portanto, as metodologias desenvolvidas podem ser uma alternativa promissora no controle de qualidade deste combustível.

Palavras-Chave: Biocombustível. FT-MIR. Quimiometria. PLS. Controle de Qualidade.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel derived from vegetable oils or animal fats, which can be a total or partial substitute for diesel. Since 2005, this fuel was introduced in the Brazilian energy matrix through Law 11.097 that determines the percentage of biodiesel added to diesel oil as well as monitoring the insertion of this fuel in market. The National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) establish the obligation of adding 7% (v/v) of biodiesel to diesel commercialized in the country, making crucial the analytical control of this content. Therefore, in this study were developed and validated methodologies based on the use of Mid Infrared Spectroscopy (MIR) and Multivariate Calibration by Partial Least Squares (PLS) to quantify the methyl and ethyl biodiesels content of cotton and jatropha in binary blends with diesel at concentration range from 1.00 to 30.00% (v/v), since this is the range specified in standard ABNT NBR 15568. The biodiesels were produced from two routes, using ethanol or methanol, and evaluated according to the parameters: oxidative stability, water content, kinematic viscosity and density, presenting results according to ANP Resolution No. 45/2014. The built PLS models were validated on the basis of ASTM E1655-05 for Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration and ABNT NBR 15568, with satisfactory results due to RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) values below 0.08% (<0.1%), correlation coefficients (R) above 0.9997 and the absence of systematic error (bias). Therefore, the methodologies developed can be a promising alternative in the quality control of this fuel.

Keywords: Biofuel. FT-MIR. Chemometrics. PLS. Quality Control.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Demanda Energética Mundial e Nacional	6
Figura 2 –	Índice de não-conformidade com relação a natureza do diesel	13
Figura 3 –	Representação do processo de reflexão na Reflectância Total Atenuada (ATR) Horizontal	15
Figura 4 –	Organização dos espectros para a construção da matriz de dados X	17
Figura 5 –	Construção e validação do modelo de regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS)	18
Figura 6 –	Gráfico de Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) em comparação com a tabela variância capturada	20
Figura 7 –	Gráfico de <i>leverage</i> versus resíduos	21
Figura 8 –	Reação global de transesterificação para a produção de biodiesel	27
Figura 9 –	Processo de reação de transesterificação do biodiesel. (a) Pesagem; (b) Formação de alcóxido e reação de transesterificação; (c) Rotaevaporação; (d) Separação de fases; (e) Lavagem; (f) Secagem	28
Figura 10 –	Espectro do diesel puro	32
Figura 11 –	Espectros dos biodiesel puros (BMA, biodiesel metílico de algodão; BEA, biodiesel etílico de algodão; BMPM, biodiesel metílico de pinhão manso; BEPM, biodiesel etílico de pinhão manso). (a) Destaque na região entre 1265 a 1165 cm ⁻¹	33
Figura 12 –	Espectros no infravermelho de misturas de biodiesel em diesel: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM	33
Figura 13 –	Gráfico de variáveis latentes versus Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada para os modelos: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM	36
Figura 14 –	Gráfico de <i>leverage</i> versus resíduos com 95% de confiança para: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM	38
Figura 15 –	Gráfico de ajuste (valores reais de concentração de biodiesel versus valores de concentração previstos pelo modelo PLS) para as amostras de calibração (○) e de previsão (*) dos modelos PLS de: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM	41
Figura 16 –	Gráfico de erros para as amostras de calibração (○) e de previsão (*) dos modelos PLS de: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Potencialidades das matérias-primas brasileiras para a produção de biodiesel	10
Tabela 2 –	Parâmetros físico-químicos dos biodieseis de algodão e pinhão manso	29
Tabela 3 –	Conjunto de amostras preparadas para a construção dos modelos PLS	29
Tabela 4 –	Número de amostras nos conjuntos de calibração e previsão, número de VL, RMSECV e variância capturada para os modelos PLS	35
Tabela 5 –	Parâmetros de exatidão dos modelos PLS	39
Tabela 6 –	Resultado do teste para erro sistemático dos modelos PLS	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT NBR	Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
B7	7% de biodiesel e 93% de diesel em volume
BEA	Biodiesel Etílico de Algodão
BEN	Balanço Energético Nacional
BEPM	Biodiesel Etílico de Pinhão Manso
BMA	Biodiesel Metílico de Algodão
BMPM	Biodiesel Metílico de Pinhão Manso
EM	Média do Erro Relativo
FT-MIR	Espectroscopia no Infravermelho Médio com a Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Mid Infrared</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MIR	Infravermelho Médio (do inglês, <i>Mid Infrared</i>)
NIR	Infravermelho Próximo (do inglês, <i>Near Infrared</i>)
PCR	Regressão por Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Components Regression</i>)
PLS	Quadrados Mínimos Parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares</i>)
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
R	Coeficiente de Correlação
RMSEC	Erro Quadrático Médio de Calibração (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)
RMSECV	Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Cross-Validation</i>)
RMSEP	Erro Quadrático Médio da Previsão (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>)

- SDV** Desvio Padrão da Validação (*do inglês, Standard Deviation of Validation*)
- VL** Variável Latente.

SUMÁRIO

1	<i>INTRODUÇÃO.</i>	13
1.1	Biodiesel.	13
1.1.1	<i>Demanda Energética.</i>	13
1.1.2	<i>Produção de Biodiesel.</i>	15
1.1.3	<i>Especificações do Biodiesel.</i>	18
1.2	Espectroscopia no Infravermelho Médio com Reflectância Total Atenuada (MIR-ATR)	21
1.3	Quimiometria.	23
1.3.1	<i>Calibração Multivariada</i>	23
1.3.2	<i>Análise por Quadrados Mínimos Parciais (PLS)</i>	25
1.3.3	<i>Detecção de Amostras Anômalas (Outlier)</i>	27
1.4	Validação do Modelo PLS	28
1.4.1	<i>Exatidão.</i>	29
1.4.2	<i>Linearidade.</i>	29
1.4.3	<i>Teste para Erro Sistemático</i>	30
2	<i>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.</i>	33
2.1	Objetivos.	33
2.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	33
2.1.2	<i>Objetivos Específicos.</i>	33
2.2	Amostras de Biodiesel e Diesel	33
2.3	Caracterização	35
2.4	Obtenção das Amostras das Misturas Biodiesel/Diesel	36
2.5	Obtenção dos Espectros MIR	37
2.6	Obtenção dos Modelos de Calibração Multivariada	37
3	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO.</i>	39
3.1	Espectros no Infravermelho das Amostras	39
3.2	Resultados dos Modelos PLS	42
3.3	Validação dos Modelos PLS	46
4	<i>CONCLUSÕES</i>	54
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

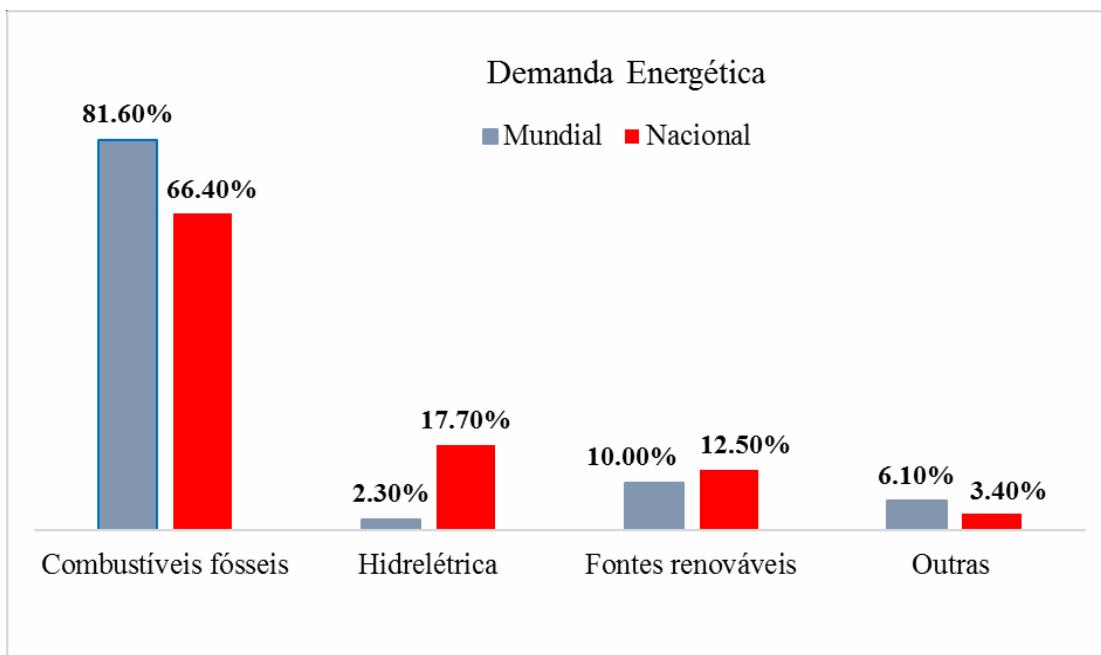
I INTRODUÇÃO

1.1 BIODIESEL

1.1.1 Demanda Energética

A demanda energética, definida como a energia necessária para o fornecimento de produtos e/ou serviços (U.S Energy Information Administration – EIA, 2001), é afetada significantemente em virtude do crescimento populacional e consumo, principalmente em atividades na área de alimentos, tecnologia e transportes. (PAUL; DATTA; MANDAL, 2014). De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN) cerca de 82% do fornecimento primário de energia no mundo é a partir de derivados de petróleo, sendo no Brasil cerca de 66% (Figura 1).

Figura 1 – Demanda Energética Mundial e Nacional



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Balanço Energético Nacional** (2014).

A cadeia produtiva dos derivados de petróleo é limitada por ser de uma fonte não renovável. Estima-se que daqui a poucas décadas a quantidade disponível seja insuficiente, sendo necessária a descoberta de métodos que aprimorem a cadeia produtiva incluindo aspectos como o reaproveitamento de resíduos e coprodutos. O que certamente mudará este cenário será o uso de diferentes fontes de energia disponíveis para o consumo humano,

principalmente as oriundas de fontes renováveis. Já é percebido o fato de que há uma procura por alternativas energéticas viáveis, desde fontes eólicas, termelétricas, gás natural, biomassa, etanol, entre outras.

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia do Brasil, em 2013 de todo o petróleo consumido com fins energéticos no país (100,77 milhões de m³), 28% foram convertidos em gasolina (28,5 milhões de m³) e 49% em diesel (49,1 milhões de m³), não considerando a gasolina e o diesel importados, ou seja, a produção de diesel é muito superior a da gasolina. Além disso, o transporte rodoviário consome 63% dos derivados de petróleo produzidos no país. A partir de 2014, a matriz energética brasileira possui 41% de sua origem em energias renováveis. Isso nos leva a pensar em alternativas para diminuição do consumo não somente da gasolina, mas principalmente do óleo diesel, uma vez que os mesmos não fornecem sustentabilidade ao país, colocando o biodiesel como uma potencialidade no mercado de biocombustíveis (EMPRESA DE PEQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2014; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME, 2014).

Buscando amenizar os efeitos do déficit na balança comercial destes combustíveis e da limitação nas reservas de petróleo; o Governo Brasileiro vem ao longo dos últimos anos investindo no desenvolvimento de tecnologias de produção de energia de fontes renováveis, principalmente da biomassa, conferindo papel de destaque mundial com ganhos tecnológicos, econômicos e sociais expressivos (EPE, 2014; MME, 2014; PADULA et al., 2012). Uma das soluções encontrada foi a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira que atraiu grandes investimentos na construção de usinas de produção de biodiesel no país chegando hoje a um total de 59 plantas produtoras autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) com uma capacidade de produção diária de 21,5 milhões de litros por dia (ANP, 2015c).

Atualmente, o álcool compete com a gasolina, devido à expansão de sua produção nos últimos anos tornou-se um combustível tão forte quanto à gasolina. Semelhante ao álcool o biodiesel é empregado atualmente como um aditivo ao diesel, contudo, a sua produção é limitada aos recursos disponíveis.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis define o biodiesel como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico” (ANP, 2014). O Brasil é um país com enorme potencialidade para a produção de biocombustíveis por possuir uma fauna diversa e ser um agricultor com grandes

potencialidades por toda extensão. O uso de biodiesel no país é estimulado por subsídios governamentais através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), cujas principais diretrizes são a implementação de um programa sustentável promovendo a inclusão social, garantia de preços competitivos, qualidade e suprimento (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME, 2005a). Dessa forma, o uso do biodiesel diminui a importação do óleo diesel e a dependência de combustíveis fósseis, estimula a agricultura familiar, fortalece o agronegócio e diminui o êxodo rural (PADULA et al., 2012; PETERSON et al., 2002; POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Estes combustíveis renováveis também apresentam uma série de vantagens de ordem técnica, como, por exemplo, um teor médio de oxigênio em torno de 11%, o que melhora a combustão e tem menor risco de explosão em relação ao óleo diesel, o qual é constituído de uma mistura de alcanos (COSTA NETO et al., 2000; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

1.1.2 Produção de Biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversos processos, sendo que a transesterificação é o mais conhecido e utilizado pelas indústrias. Ela consiste na reação entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta, produzindo biodiesel e glicerol (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). O uso de álcool de cadeia longa é evitado por dificultar a separação de fases entre biodiesel e glicerol. Outros processos de produção de biodiesel são reações de esterificação e craqueamento (MME, 2005b).

Os álcoois mais utilizados na produção de biodiesel são o metanol e etanol (BARNWAL; SHARMA, 2005). O metanol tem como característica ser 45% mais eficiente que o etanol, pois é quimicamente mais reativo devido a sua menor cadeia carbônica. Com isso, o tempo e a temperatura no processo são menores, sendo mais viável economicamente. No entanto, como o metanol é derivado do petróleo, o biodiesel gerado acaba não sendo de fonte totalmente renovável, além do metanol ser muito tóxico e apresentar maior risco de incêndio (CANDEIA, 2008). O etanol produzido a partir da biomassa, principalmente da cana-de açúcar no Brasil, possui uma produção já consolidada no país. Por outro lado, apresenta maior afinidade com a glicerina dificultando sua separação e aumentando o custo de produção (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A distinção do biodiesel em relação ao álcool usado na reação, bem como o tipo de oleaginosa foi realizada por Catharino et al. (2007) utilizando a Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS). Nesse trabalho

foi possível a identificação de glicerol, glicerídeos (mono, di e tri), álcool e contaminantes no processo de produção de biodiesel entre outros componentes.

O glicerol, subproduto da produção de biodiesel a partir de reações de esterificação e transesterificação, é um líquido de alta viscosidade e alto ponto de ebulição, o qual tem inúmeras aplicações. Na indústria alimentícia, é usado com estabilizante, antioxidante, umectante e emulsificante, na indústria farmacêutica na produção de cosméticos, produtos farmacêuticos, e na indústria química na produção de tintas, adesivos, têxteis, aumentando a competitividade do produto (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

A produção de biodiesel no Brasil em 2014 foi de 3.419.838 m³ superando a de 2013 onde foram produzidos 2.917.488 m³, devido à extensão territorial, condições climáticas e tantos outros fatores que possibilitam uma diversidade das fontes oleaginosas, podendo ampliar a cadeia produtiva de biocombustíveis atendendo a demanda nacional e exportação (ANP, 2015c). A escolha da matéria-prima depende da disponibilidade, do custo e da tecnologia de produção; biodiesel produzidos de matérias-primas diferentes apresentam características que podem afetar o desempenho da análise do teor de biodiesel na mistura com diesel (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, 2008).

Os ácidos graxos mais empregados mundialmente na produção de biodiesel são os óleos vegetais (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA – OECD-FAO, 2014). No Brasil, a soja está em primeiro lugar na produção com 74,72%, seguida de sebo bovino com 23,03%, óleo residual com 0,67% e, posteriormente o algodão com 0,63% (ANP, 2015a). A soja é uma cultura tradicional que as gerações vêm sendo estudada e melhorada geneticamente, sua produção consolidada representa um enorme potencial na produção de óleo e grãos por todo o país. Nota-se também que a gordura bovina apresenta um consumo considerável, contudo outros materiais graxos como o óleo de fritura, algodão e outros, juntos representam menos que 2% da produção nacional, o que representa um enorme potencial de crescimento com produção estabelecida. No entanto, como verificado com o programa de bioetanol do Brasil, o uso de uma matéria-prima que se destina a dois produtos finais (combustível e alimentação) pode ocasionar em flutuações nos preços e disponibilidade de determinado produto no mercado. Como forma de solucionar esse problema, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) desenvolveu o sorgo sacarino, cujo caldo de destina apenas a produção do bioetanol combustível (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 2013). Portanto, o uso de matérias-primas que se destinem apenas a produção de biodiesel tem estimulado pesquisas de novas fontes oleaginosas.

Por sua vez, atualmente o algodão se destaca principalmente pelo baixo preço e viabilidade, além do país ser um dos grandes exportadores e produtores de algodão (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ALGODÃO – ABRAPA, 2014). O algodão é uma cultura empregada para a obtenção, principalmente, das fibras que vão dar origem a tecidos utilizados em diferentes seguimentos. As sementes são um resíduo na colheita do algodão, sendo aproveitadas para extrair o óleo e o farelo pode ser empregado na ração animal mesmo contendo um produto tóxico, o gossipol, que afeta a formação dos gametas masculinos e femininos e também causa lesões nos embriões (GADELHA et al., 2011). Entretanto, como para a alimentação do gado de corte não é necessário se preocupar com sua fertilidade pode ser utilizado sem problemas. O algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.) é uma planta de clima tropical exigente com relação a umidade, profundidade e abundância de matéria orgânica no solo. Além dos diferentes produtos usados na indústria farmacêutica e de tecidos, suas sementes apesar de possuir um rendimento baixo quanto ao teor de óleo (Tabela 1), estudos comprovaram que é uma matéria-prima com grande potencial para a produção de biodiesel (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

Tabela 1 – Potencialidades das matérias-primas brasileiras para a produção de biodiesel

Matéria-Prima	Óleo (% média)	Produtividade óleo (kg/ha.ano)
Algodão	15	270
Amendoim	39	702
Canola	38	684
Dendê	20	2000
Girassol	42	672
Mamona	50	750
Pinhão Manso	40	2400
Soja	18	396

Fonte: Ministério de Meio Ambiente – MMA. **Caracterização das oleaginosas para produção de biodiesel** (2006, p. 7).

A Tabela 1 também apresenta algumas potencialidades das principais fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil. O óleo de mamona, embora apresente um maior teor médio de óleo, tem menor produtividade por área do que o pinhão manso, além do fato que o biodiesel produzido a partir deste óleo não atende as especificações contidas na

Resolução ANP nº 45/2014, principalmente em relação a viscosidade (MAIA et al., 2006; MARINHO et al., 2014).

Outra oleaginosa que vem se destacando é o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) por causa do alto teor de óleo em relação a outras matérias-primas (Tabela 1). O pinhão manso é uma planta perene, resistente à seca e se adapta a várias condições de clima e solo (SARIN et al., 2007). Como possui um elevado teor de ácidos graxos saturados e um baixo teor de ácidos graxos insaturados, o biodiesel produzido a partir desta oleaginosa apresenta boa estabilidade à oxidação e menor formação de hidroperóxidos, resultando na produção de um biodiesel de excelente qualidade (FATEMI; HAMMOND, 1980; KNOTHE et al., 2006; SARIN et al., 2010). A formação de hidroperóxidos ocorre através de um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), o qual reage diretamente com as duplas ligações presentes no biodiesel. Uma das grandes vantagens do pinhão manso é que o seu ciclo produtivo chega a 40 anos com boa produtividade e rendimento de óleo, além de ser uma cultura que pode se desenvolver nas pequenas propriedades de agricultura familiar (ARRUDA et al., 2004).

Para se avaliar a produtividade de uma oleaginosa o melhor fator é a produtividade de óleo por hectare, uma vez que relaciona a capacidade de uma mesma unidade de área de produzir óleo, independente do teor de óleo na semente da oleaginosa que apesar de elevado pode surpreender com uma baixa produtividade por hectare. A produtividade do pinhão manso em média é de 2000 L de óleo/ha, o que é muito superior à soja que produz em média 500 L de óleo/ ha. Apesar da produtividade por hectare ser elevada, outros fatores pesam contra a sua produção em larga escala, como o pouco conhecimento técnico no país, a falta de profissionais qualificados para o seu cultivo, e pouca disponibilidade de equipamentos específicos para seu cultivo, colheita e plantio. Mesmo assim, nota-se um enorme potencial, pois a elevada produtividade, o porte ideal da planta, as condições de plantio e a facilidade de cultivo dessa cultura, torna o pinhão-manso uma alternativa comparável a soja e ao algodão.

1.1.3 Especificações do Biodiesel

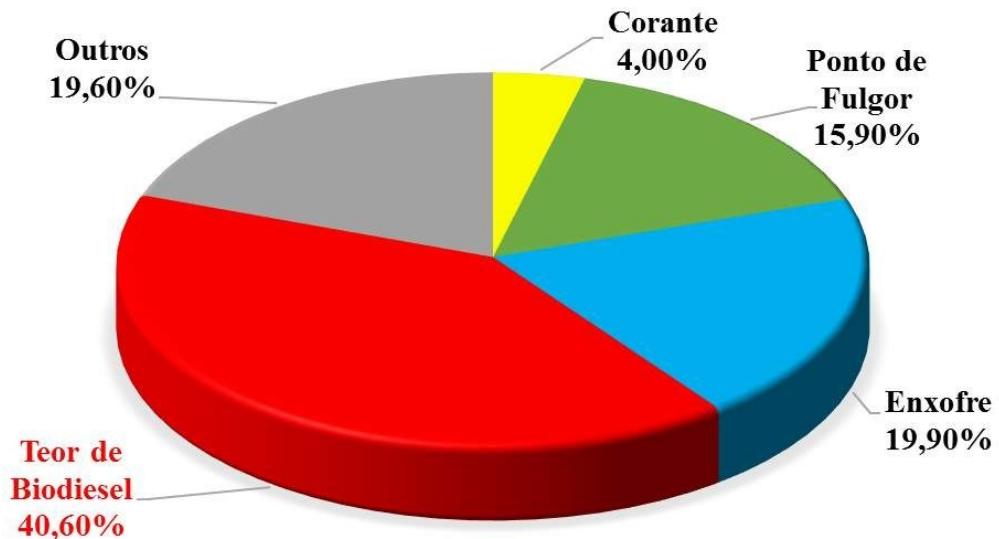
Para a comercialização do biodiesel, este deve atender as especificações estabelecida pela ANP, a qual regulamenta as atividades nas indústrias dos combustíveis e fiscaliza o cumprimento das normas (ANP, 2015b). Atualmente, ela permite o uso de qualquer tecnologia, oleaginosa e álcool para a produção de biodiesel, desde que o produto final atenda os parâmetros de qualidade especificados na Resolução ANP nº 45/2014 (ANP, 2014). Destes parâmetros de qualidade, pode-se destacar o teor de água, viscosidade cinemática,

estabilidade à oxidação e massa específica. A presença de água, além de promover a hidrólise/degradação do biodiesel, pode ocasionar a proliferação de micro-organismos e a corrosão em tanques de estocagem. A viscosidade cinemática, que consiste na medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, é importante para o sistema de injeção dos veículos e sistema de bombeamento de combustível. A estabilidade à oxidação está relacionada a presença de insaturações na cadeia carbônica: quanto maior o número de insaturação, mais suscetível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa e menor sua estabilidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A massa específica é relevante no que se refere ao sistema de injeção da bomba, o qual é ajustado para inserir um volume pré-determinado de combustível. O índice de peróxido, embora não seja um parâmetro obrigatório pela ANP (ANP, 2014), expressa o grau de oxidação do óleo, ou seja, determina todos os elementos que oxidam o iodeto de potássio, provenientes da oxidação de ácidos graxos presentes no óleo ou gordura (QUADROS et al., 2011). Um baixo índice de peróxido indica que se tem uma pequena quantidade de substâncias que oxidam o iodeto de potássio (geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação das cadeias dos ácidos graxos), e melhor qualidade do biodiesel (MELO, 2012). Esses parâmetros são medidos usando titulação Karl Fisher, analisador de viscosidade automático, teste de oxidação acelerada (Rancimat), densímetro, titulação com iodeto de potássio e tiosulfato de sódio.

Devido a boa miscibilidade do biodiesel com o diesel, as misturas destes são usadas como combustíveis, as quais são denominadas de BX, onde X indica a porcentagem volumétrica de biodiesel na mistura. Desde novembro de 2014, a Lei no. 13033 obriga a adição de 7,00% (v/v) de biodiesel ao diesel comercializado no Brasil, mistura denominada de B7 (ANP, 2014). Uma das vantagens no uso desta mistura é a possibilidade de aproveitamento da rede de distribuição de combustível já existente, e ela pode ser utilizada nos motores atuais sem qualquer modificação em uma porcentagem de até 20,00% (v/v) (MOFIJUR et al., 2013). No entanto, em análises mensais descobriu-se que parte significativa das misturas biodiesel/diesel vendidas no país estava fora das especificações de qualidade, onde 40,60% das não-conformidades estavam relacionadas ao teor de biodiesel nas misturas estar acima ou abaixo do 7% (v/v) (Figura 2). As outras são devido aos: (i) corantes, que identificam o teor de enxofre na mistura (amarelo para diesel S-10 e vermelho para diesel S-500, uma vez que o Brasil permite a venda de apenas dois tipos de diesel: S10 e S500, sendo que o último não pode ser usado em regiões metropolitanas e em veículos fabricados a partir de 2012); (ii) aspecto, isto é a limpidez e ausência de impurezas na mistura, relacionado

principalmente a contaminação/adulteração por outros produtos ou a presença de água nos tanques de armazenamento; (iii) ponto de fulgor (temperatura mais baixa na qual a aplicação de chama provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido), está relacionada principalmente a segurança no transporte e armazenamento dos combustíveis e seu atual limite é de 100,0 ° C, teor de enxofre (quantidade de enxofre nas misturas cima do especificado na Resolução ANP no. 45/2014) e outros (ANP, 2015b).

Figura 2 – Índice de não-conformidade com relação a natureza do diesel



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **Boletim Mensal do Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos** (2015, p. 7).

Em 2008, a ABNT publicou a norma NBR 15568 para determinação do teor de biodiesel utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) aliada ao método de Calibração Multivariada usando regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS). O método se baseia na construção de duas curvas de calibração multivariadas: uma para a faixa de concentração de biodiesel de 0 a 8,00% (v/v) e outra para a faixa de 8,00 a 30,00% (v/v), utilizando as regiões dos espectros características das ligações C-O ($1200-1100\text{ cm}^{-1}$) e C=O ($1750-1735\text{ cm}^{-1}$) presentes nos ésteres (ABNT, 2008). Com relação ao preparo de amostras, o método utiliza o iso-octano como solvente em amostras com concentração superior a 8,00% (v/v) e o número de amostras com concentrações de 0 a 8,00% deve ser no mínimo de 160 amostras enquanto que de 8,00 a 30,00% deve ser 45 amostras no mínimo.

Portanto, o método oficial não apenas necessita de uma etapa de pré-tratamento das amostras que devido ao uso de solvente gera resíduos químicos, também requer um grande número de amostras para a construção das curvas de calibração aumentando o volume de

resíduos gerados nas análises. Assim, métodos alternativos para quantificar tanto biodiesel quanto adulterantes nas misturas com o diesel são desenvolvidos utilizando diferentes técnicas analíticas, visando análise direta, menor tempo e custo, melhor eficiência. Foglia, Jones e Phillips (2005) quantificaram biodiesel e triacilgliceróis em diesel através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) na faixa de concentração de 1,00 a 30,00% de óleos e gorduras (v/v), onde a metodologia desenvolvida mostrou ter boa exatidão e precisão, recomendada pelos autores para o controle de qualidade. No entanto, mesmo que as técnicas cromatográficas sejam bem estabelecidas e capazes de fornecer resultados com precisão e eficiência, necessitam de preparo de amostras e geram resíduos (FOGLIA; JONES; PHILLIPS, 2005; OLIVEIRA et al., 2007). Nesse sentido, a Espectroscopia no Infravermelho é uma técnica analítica não destrutiva que permite a determinação rápida e direta de diversas propriedades sem pré-tratamento de amostras, e tem se mostrado eficiente no controle de qualidade de biodiesel. De Vasconcelos et al. (2012) usaram a Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e Médio (MIR) aliadas ao PLS e Regressão Múltipla Linear (MLR) para a quantificação de biodiesel e adulterantes (óleos vegetais) em misturas de biodiesel/diesel, ambos na faixa de 0 a 10,00% (v/v), com erros abaixo de 0,50% (v/v).

1.2 Espectroscopia no Infravermelho Médio com Reflectância Total Atenuada (MIR-ATR)

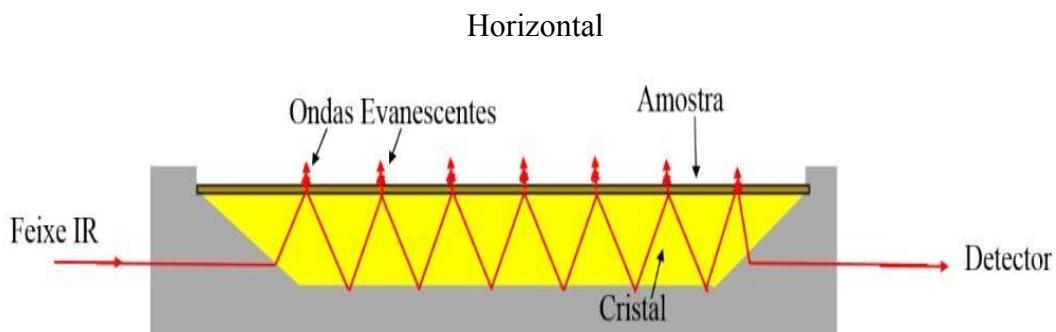
A técnica de Espectroscopia é baseada na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida por moléculas ou espécies químicas de interesse e podem ser classificadas conforme a região do espectro eletromagnético envolvida na medição. A região do Infravermelho está situada entre a região do visível e das micro-ondas abrangendo a radiação com número de onda no intervalo de 12800 a 10 cm⁻¹. O espectro na região do Infravermelho Médio refere-se a transições vibracionais e rotacionais nas ligações das moléculas na região de 4.000 a 200 cm⁻¹ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Na região do Infravermelho Médio (MIR) existe uma faixa espectral entre 1200 a 700 cm⁻¹ conhecida como região de *impressão digital* ou “fingerprint”, onde pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas nas intensidades ou perfis das bandas de absorção e por esse fato são usadas como parâmetro de identificação ou distinção entre compostos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Além disso, a grande quantidade de informação contida nos espectros permite elucidar estruturas moleculares, enquanto que suas intensidades podem ser correlacionadas com valores de

concentrações. A Espectroscopia no Infravermelho Médio com a Transformada de Fourier (FT-MIR) foi desenvolvida com a finalidade de superar algumas limitações encontradas com instrumentos dispersivos como, por exemplo, o longo processo de varredura. A totalidade da faixa de radiação que passa simultaneamente pela amostra dá origem ao espectro completo de infravermelho com enorme ganho de tempo, permitindo resoluções extremamente altas (SMITH, 2011).

Várias técnicas de medidas são usadas para caracterização, quantificação e identificação de substâncias, dentre elas a Reflectância Total Atenuada (ATR), sendo uma técnica não destrutiva, uma vez que a amostra não é alterada ou danificada, dispensando a etapa de preparo de amostras. Baseia-se no fato de que quando um feixe de luz é incidido na superfície da amostra, parte é absorvida e parte refletida criando uma onda evanescente no seu interior e absorvendo energia, e em seguida sofre uma atenuação do feixe passando pelo detector e gerando o espectro (Figura 3). Porém, a desvantagem mais significante do ATR está na sua baixa sensibilidade devido ao seu caminho óptico. As absorvâncias medidas nesse acessório são relativamente pequenas quando comparadas as outras técnicas, levando a perdas de sensibilidade (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). De modo geral, o ATR consegue detectar substâncias que estão presentes apenas em concentrações superiores a 0,1% (SMITH, 2011). O seleneto de zinco (ZnSe) é ainda o material de cristal de ATR mais utilizado podendo analisar amostras líquidas, pastas, polímeros, filmes, pós, sólidos, etc, sendo insolúvel em água, não absorve na região do infravermelho médio, porém o cristal é atacado por ácidos e bases fortes (BARBOSA, 2007; SMITH, 2011).

Figura 3 – Representação do processo de reflexão na Reflectância Total Atenuada (ATR)



Fonte: O autor.

A técnica de Espectroscopia MIR aliada à de ATR ampliou o número de aplicações em análises das mais variadas categorias de amostras sólidas ou líquidas como polímeros,

fibras, pós, pastas, suspensões, filmes, matérias viscosos, oleosos e outros matérias podem ser analisados bastando garantir o contato físico da amostra com a superfície sobre o cristal do ATR. Com a inserção direta das amostras evita quase sempre a etapa de preparo onde geralmente faz-se uso de solventes ou acrescenta etapas que demandam outros equipamentos como na digestão ácida ou forno de micro-ondas.

Embora os espectros obtidos na região do Infravermelho Médio forneçam informações químicas características de cada composto, a grande sobreposição de sinais dificulta a interpretação visual dos mesmos (SMITH, 2011). Em vista disso, muitas vezes torna-se necessário a aplicação de métodos quimiométricos de análise multivariada, a fim de extrair informações relevantes.

1.3 Quimiometria

A Quimiometria é a área da química que se refere à aplicação dos métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para tratamento de dados de origem química de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos. Pode ser dividida em algumas áreas como: planejamento e otimização de experimentos, processamento de sinais analíticos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, entre outras. A área de interesse neste trabalho é a construção de modelos de regressão a partir de dados que podem ser representados através de um vetor para cada amostra, denominada calibração multivariada (BRUNS; FAIGLE, 1984; VANDEGINSTE et al., 1988).

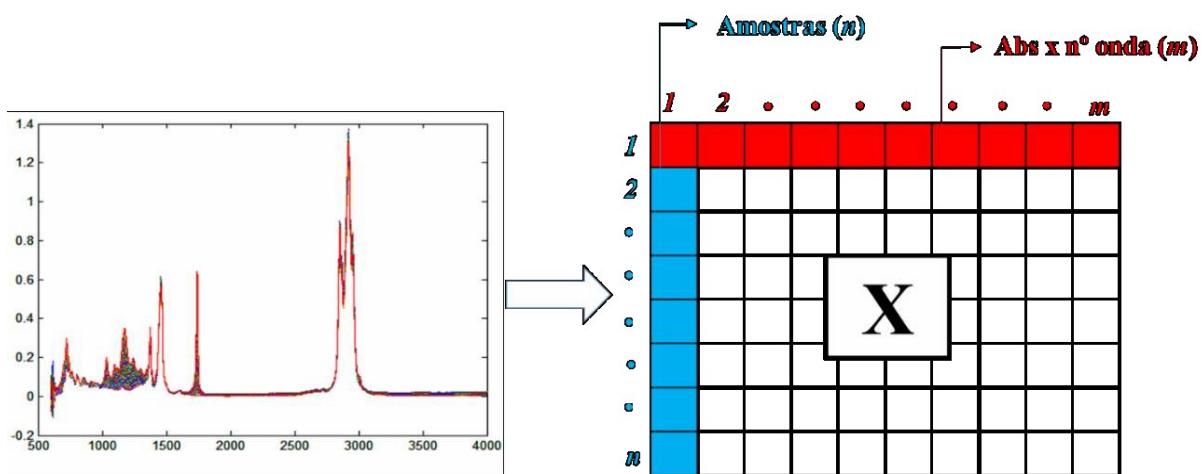
1.3.1 Calibração Multivariada

A calibração é um processo que permite estabelecer a relação entre a resposta do instrumento e uma determinada propriedade de interesse (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998). O método de calibração univariada consiste na associação de uma determinada propriedade de interesse com uma única variável por amostra. Já o método multivariado associa várias respostas instrumentais (variáveis), isto é, um vetor, a uma ou mais propriedades de interesse, com uma quantidade de informação maior apresenta a vantagem de poder prever o analito mesmo na presença de interferentes, desde que estes estejam presentes no conjunto de calibração (vantagem de primeira ordem). Dos métodos de calibração multivariados, destaca-se a calibração por Quadrados Mínimos Parciais (PLS)

(VANDEGINSTE et al., 1988). A regressão PLS usa combinações lineares de novas variáveis de previsão ao invés das variáveis originais para prever a propriedade de interesse, geralmente os valores de concentração do analito de interesse.

Na etapa de calibração dos modelos PLS, constrói-se uma matriz \mathbf{X} com as respostas instrumentais (espectros) e um vetor \mathbf{y} com os resultados de concentração, geralmente obtidos por métodos de análises convencionais. O modelo construído é então utilizado na fase de previsão para estimar a concentração das novas amostras (GELADI; KOWALSKI, 1985). A Figura 4 ilustra como uma matriz de dados \mathbf{X} de dimensão $n \times m$ pode ser construída a partir de um vetor de respostas instrumental, onde as n linhas referem-se aos espectros das amostras, e as m colunas representam as variáveis (valores de absorvância em determinado número de onda). É importante ressaltar que após a obtenção dos espectros, estes são exportados num formato numérico para que possam ser usados pelo programa matemático, armazenados em um arquivo contendo informações de todas as variáveis medidas no instrumento.

Figura 4 – Organização dos espectros para a construção da matriz de dados \mathbf{X}



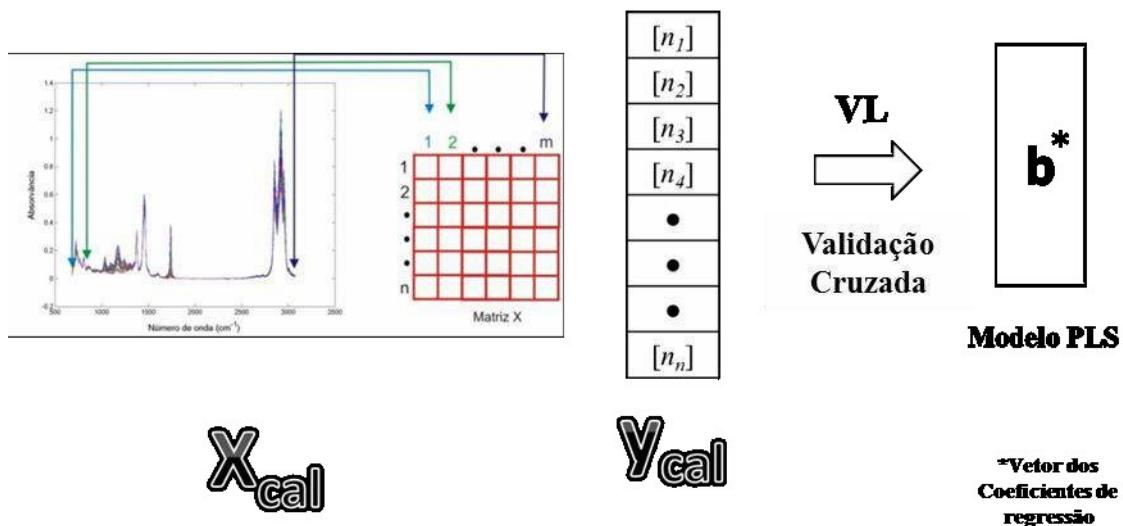
Fonte: O autor.

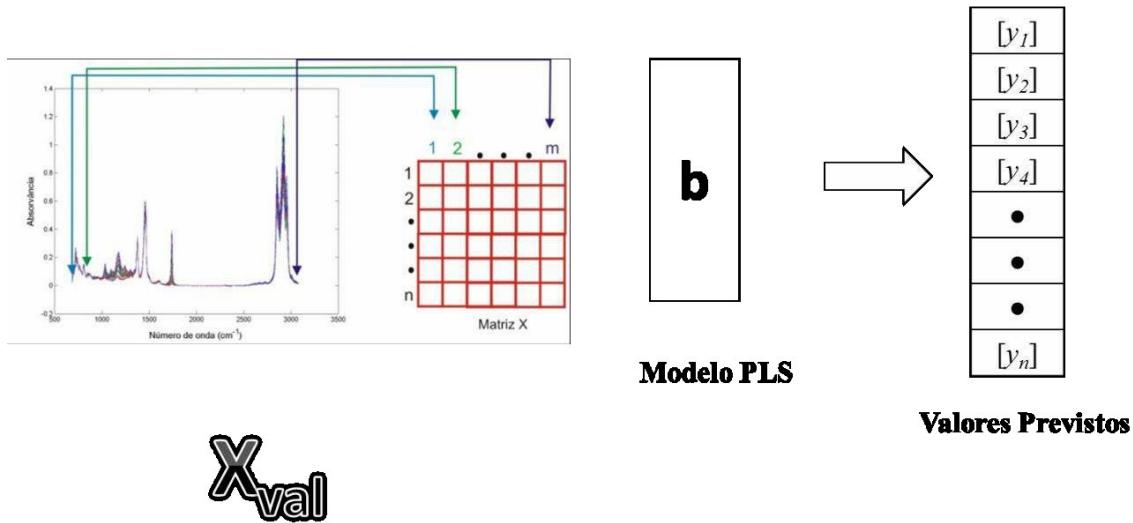
Vários métodos multivariados são utilizados em química analítica para a construção dos modelos. Os métodos mais empregados são: Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes Principais (PCR) e PLS (MARTENS; NAES, 1996), que tem por objetivo o ajuste linear entre as variáveis. O método MLR utiliza valores de absorvância em número de ondas selecionados. Já o PCR e PLS são métodos de modelagem global (BEEBE; KOWALSKI, 1987; GELADI; KOWALSKI, 1985). Este trabalho será desenvolvido com base na regressão por PLS.

1.3.2 Análise por Quadrados Mínimos Parciais (PLS, do inglês Partial Least Squares)

O PLS é o método de regressão muito utilizado para a construção de modelos de calibração multivariada, que consiste na retirada de informações de absorvância do conjunto de dados da matriz \mathbf{X} e as correlaciona, através de operações matemáticas, com as informações retiradas do conjunto de dados de referência (vetor \mathbf{y}). Através da combinação da matriz \mathbf{X} com o vetor \mathbf{y} são obtidas as variáveis latentes (VL), as quais têm por finalidade alcançar a máxima covariância entre os espectros e as concentrações da espécie de interesse. As informações de \mathbf{y} são incorporadas, de forma que cada VL é modificada para que a covariância entre \mathbf{X} e \mathbf{y} seja maximizada. Na construção do modelo de calibração é usado um número de VL que proporcione o menor erro de previsão, ou seja, que a diferença entre os valores de referência e os valores previstos pelo modelo sejam o menor possível. Assim, têm-se os vetores dos coeficientes de regressão. Na etapa de validação, prepara-se outro conjunto de amostras na mesma faixa de concentração das amostras de calibração e faz-se uma correlação entre essa nova matriz \mathbf{X} e o vetor de regressão, prevendo-se então a concentração dessas amostras conforme é mostrado na Figura 5 (GELADI; KOWALSKI, 1985; WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

Figura 5 – Construção e validação do modelo de regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS)





Fonte: O autor.

A determinação do número correto de VL é realizada através do método de validação cruzada, o qual se baseia na habilidade de previsão de um modelo construído por parte de um conjunto de dados seguido pela previsão do restante do conjunto de dados. A validação cruzada pode ser realizada em blocos, ou seja, um número determinado de amostras é deixado de fora no processo de construção do modelo e a seguir essas amostras são previstas pelo modelo construído, ou, como no caso do método *leave-one-out* (deixe uma fora por vez), uma amostra é deixada de fora no processo de construção do modelo e a seguir essa amostra é prevista pelo modelo construído; esta amostra retorna ao conjunto de calibração, e outra é retirada e prevista pelo modelo construído pelas restantes, e esse processo é repetido até que todas as amostras tenham sido retiradas do modelo uma vez (VANDEGINSTE et al., 1988). Em ambos os casos, o processo é repetido até que todas as amostras tenham previstas e o Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) é calculado de acordo com a Equação 1:

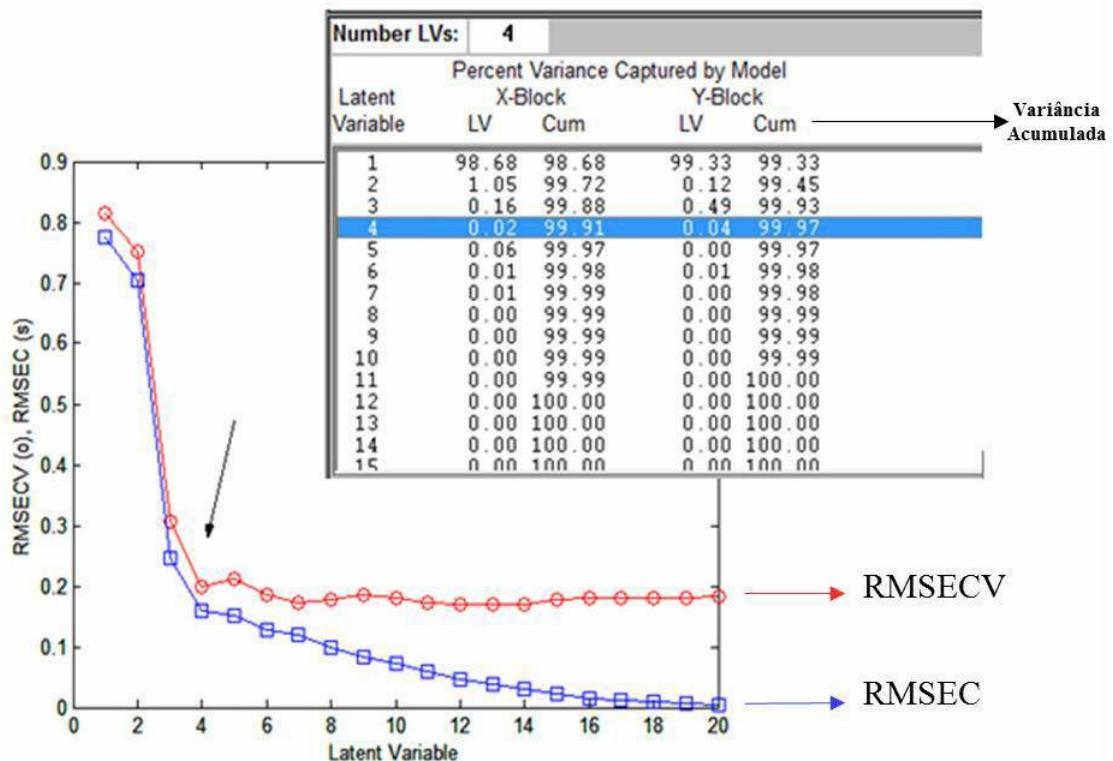
$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde y_i , \hat{y}_i e n são, os valores reais, valores previstos pelo modelo PLS e número de amostras de calibração, respectivamente.

Na análise conjunta do gráfico de RMSECV com as variâncias explicadas no bloco **X** e no bloco **Y**, é determinado o número ideal de VL para o modelo (Figura 6) (VANDEGINSTE et al., 1988). O comportamento típico para esses gráficos é a observação de

um mínimo ou um patamar, que indica a melhor dimensionalidade do modelo de regressão, ou seja, o melhor número de VL que produz um baixo erro de previsão sem perda significativa da variância dos dados.

Figura 6 – Gráfico de Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) em comparação com a tabela variância capturada



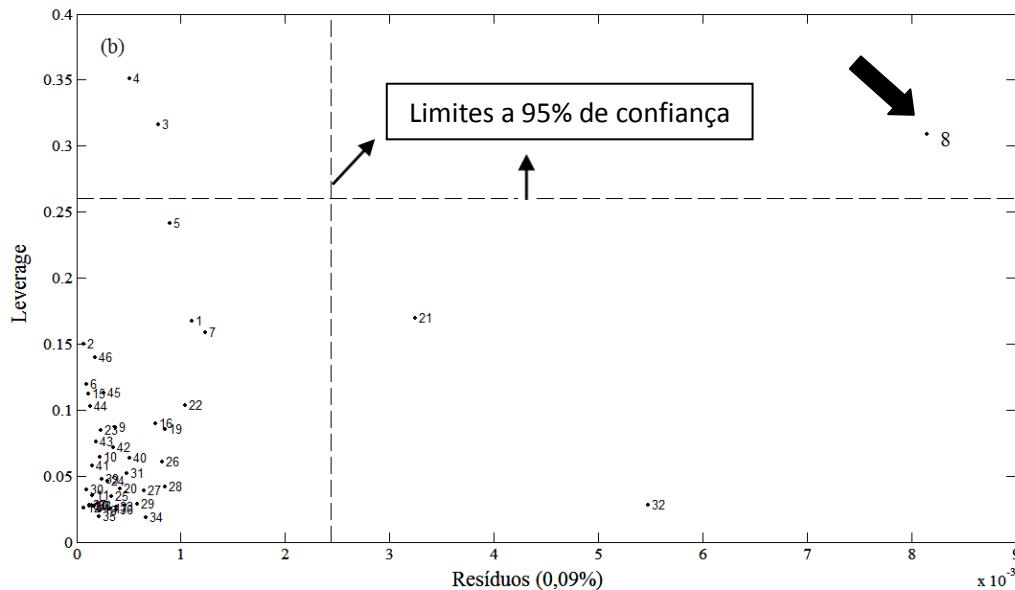
Fonte: O autor.

1.3.3 Detecção de Amostras Anômalas (*Outlier*)

No conjunto de amostras utilizadas na etapa de calibração há a possibilidade de ocorrência de diferenças espectrais definindo um comportamento muito diferente entre uma ou mais amostras em relação às demais, tais amostras são denominadas de amostras anômalas ou *outlier*. Essas amostras surgem seja por erros que podem ocorrer durante a modelagem ou por problemas instrumentais, uma vez que este tipo de amostra pode afetar a qualidade global do modelo PLS e, portanto, devem ser retirados do conjunto de calibração (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009). A presença deste tipo de amostra faz com que o modelo construído

apresente baixa eficiência de previsão, e para a identificação dessas amostras anômalas existem vários métodos, onde podemos destacar o uso do gráfico dos valores de *leverage* (o grau que uma amostra está distante da média do conjunto de dados) versus valores de resíduos (a parte não modelada nos dados espectrais ou nos valores de concentração analítica), conforme mostra a Figura 7 (VANDEGINSTE et al., 1988). Como pode ser visto apenas a amostra de nº 8 encontra-se fora dos limites a 95% de confiança (linhas pontilhadas), portanto deve ser retirada do conjunto de calibração, pois sua permanência implica no aumento de informação errônea, podendo diminuir a eficiência de previsão caso tal informação seja correlacionada com as amostras do conjunto de previsão. Caso seja necessária a informação sobre esta amostra o analista deve refazer a sua medição, se entrar nos limites poderá ser inserido no conjunto de calibração.

Figura 7 – Gráfico de leverage versus resíduos



Fonte: O autor.

1.4 Validação do Modelo PLS

Sempre que um método é proposto, existe a necessidade de averiguar se ele é adequado para as condições nas quais será aplicado, procedimento denominado de validação, o qual assegura a confiabilidade dos resultados. Com a crescente utilização de modelos multivariados, fez-se necessário o desenvolvimento de guias, normas e trabalhos científicos que enfocam a validação de modelos de calibração multivariada (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009). Alguns documentos apresentam caráter geral, enquanto que outros, como por

exemplo, a norma ASTM E1655-05 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 2012), descrevem especificamente o desenvolvimento e validação de modelos quantitativos multivariados a partir da Espectroscopia no Infravermelho. Para a validação da metodologia desenvolvida neste trabalho foram avaliadas a exatidão, linearidade e presença de erros sistemáticos nos modelos.

1.4.1 Exatidão

A exatidão expressa o grau de concordância entre o valor estimado ou medido e o valor tido como verdadeiro ou de referência. Comumente em aplicações com calibração multivariada, a exatidão é estimada através do erro quadrático médio de calibração (RMSEC) e do erro quadrático médio de previsão (RMSEP), os quais são calculados de acordo com a Equação 2 (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\mathbf{y}_i - \hat{\mathbf{y}}_i)^2}{N}}$$
(Equação 2)

em que N é o número de amostras, \mathbf{y}_i o valor de referência e $\hat{\mathbf{y}}_i$ é o valor previsto pelo modelo de calibração. Quando aplicado as amostras do conjunto de calibração, o RMSE é denominado de RMSEC, e quando é calculado para as amostras do conjunto de previsão, o RMSE é denominado de RMSEP.

A exatidão pode ser avaliada também pela média do erro relativo (EM) expressa de acordo com a Equação 3.

$$Erro\ médio = \frac{|valor\ real - valor\ previsto|}{valor\ real} \times 100$$
(Equação 3)

1.4.2 Linearidade

A linearidade, isto é, a capacidade do modelo de fornecer resultados diretamente proporcionais a concentração do analito de interesse, é verificada a partir de dois parâmetros: o ajuste e o gráfico de resíduos. O grau de ajuste do modelo pode ser estimado a partir da correlação entre os valores de referência e os valores estimados da propriedade de interesse

pelo modelo para as amostras de calibração e validação. Isso é feito determinando-se, por quadrados mínimos, a reta que melhor se ajusta aos valores de referência e os estimados pelo modelo. A distribuição aleatória dos valores de resíduos para as amostras de calibração e validação é um indicativo da linearidade do modelo construído (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

1.4.3 Teste para Erro Sistemático

A exatidão avaliada a partir do RMSEP expressa a exatidão média do modelo, isto é, inclui tanto os erros aleatórios quanto sistemáticos e, portanto, não pode ser utilizado como único parâmetro para avaliar a exatidão do modelo. De acordo com a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), *bias* é definido como a diferença entre a média da população e o valor verdadeiro, e esse erro afeta a precisão e exatidão do método (IUPAC, 1997). A norma ASTM E1655-05 aborda a investigação de erros sistemáticos em modelos de calibração multivariada através do teste t-Student aplicado nas amostras de validação com 95% de confiança (ASTM, 2012). Para este teste, primeiro é calculado o *bias* para o conjunto de validação usando a Equação 4.

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)}{n} \quad (\text{Equação 4})$$

em que, n corresponde ao número de amostras do conjunto de validação. A seguir, o desvio padrão dos erros de validação (SDV) é obtido pela Equação 5:

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum[(y_i - \hat{y}_i) - bias]^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 5})$$

Por fim, o valor de t_{bias} é dado pela Equação 6:

$$t_{bias} = \frac{|bias|\sqrt{n}}{SDV} \quad (\text{Equação 6})$$

Caso o valor de t_{bias} apresentar resultado maior do que o valor de $t_{crítico}$ para n graus de liberdade e 95% de confiança, isso é uma evidência de que erros sistemáticos presentes no modelo multivariado são significativos. No entanto, se o valor de t_{bias} apresentar valor menor do que $t_{crítico}$, então, o erro sistemático no modelo pode ser considerado desprezível (ASTM, 2012).

Na literatura científica podemos encontrar trabalhos que referenciam o uso de técnicas analíticas aliadas a métodos quimiométricos aplicados a diferentes matrizes, incluindo combustíveis dentre os quais destacarei os seguintes:

Hatanaka et al. (2013) utilizaram a técnica de Espectroscopia MIR-ATR e o método de Calibração Multivariada por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para quantificar etanol em óleo lubrificante usado, através da adição direta do adulterante, e validaram a metodologia com base em figuras de mérito, obtendo um erro médio quadrático de previsão (RMSEP) abaixo de 0,089% e bom ajuste entre os valores reais e previstos, com o coeficiente de correlação (R) igual a 0,9997. Souza et al. (2014) determinaram a adulteração do diesel S10 (diesel com teor máximo de enxofre de 10 ppm) por óleo lubrificante automotivo residual utilizando FT-MIR-ATR aliada ao PLS. Os resultados foram satisfatórios com RMSEP de 0,40% (m/m) e R igual a 0,9989 significando uma boa correlação entre os valores reais e os previstos pelo modelo. A metodologia desenvolvida foi validada de acordo com as recomendações da ASTM 1655-05. Pimentel et al. (2006) determinaram os teores de biodiesel de soja, mamona e de óleo de fritura em misturas com diesel usando Espectroscopia nas regiões do Infravermelho Próximo e Médio com PLS, na faixa de concentração de 0 a 5,00% (v/v), obtendo RMSEPs abaixo de 0,25% (v/v) e R acima de 0,9860. Gontijo et al. (2014) propuseram a técnica de Espectroscopia FT-MIR-ATR aliada a regressão por PLS para quantificar os teores de biodiesel metílicos e etílicos de soja em misturas com diesel, construindo modelos PLS e baseando na norma ASTM E1655-05. De acordo com os resultados obtidos observaram valores de R de 0,9999 em cada modelo, para os valores reais e previstos, RMSEPs de 0,1050 e 0,0792% (v/v), sendo eficiente na determinação dos teores de biodiesel de soja no diesel.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver e validar metodologias baseadas na Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) e calibração multivariada por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para determinar o teor de biodieseis etílico e metílico de algodão e pinhão manso em misturas com diesel (BX) na faixa de concentração de 1,00 a 30,00 % (v/v).

2.1.2 Objetivos Específicos

Construir modelos PLS para determinar o teor de biodieseis de algodão, tanto metílico quanto etílico, na faixa de concentração de 1,00 a 30,00% (v/v).

Construir modelos PLS para determinar o teor de biodieseis de pinhão manso, tanto metílico quanto etílico, na faixa de concentração de 1,00 a 30,00% (v/v).

Validar os modelos PLS construídos seguindo as recomendações da norma ASTM E 1655-05 e compará-los à ABNT NBR 15568.

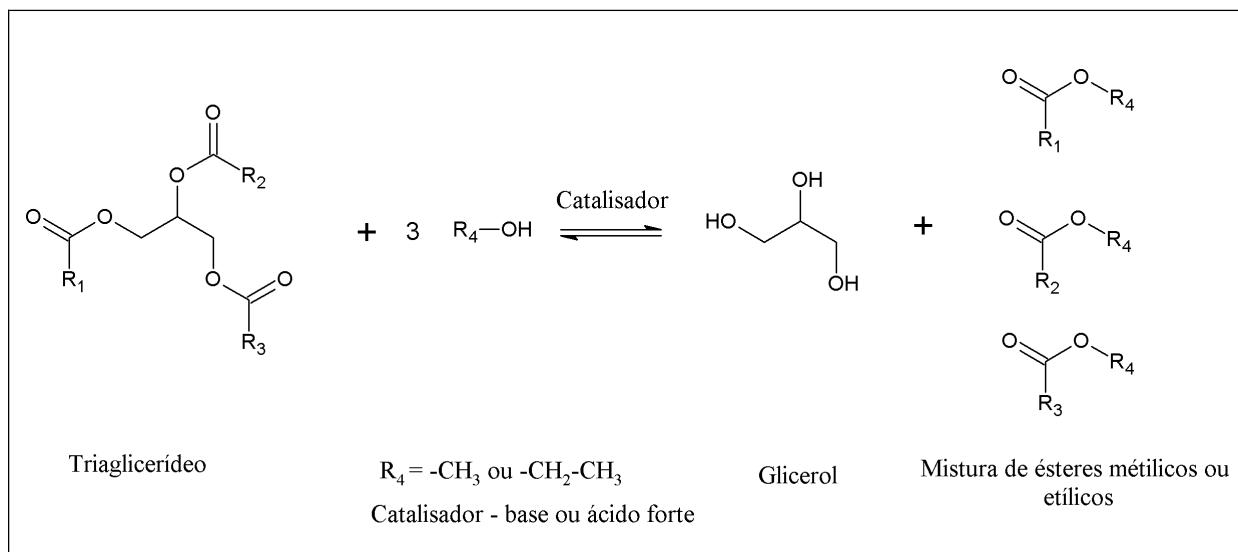
2.2 Amostras de Biodieseis e Diesel

Os biodieseis etílico e metílico de algodão e pinhão manso foram produzidos no Laboratório de Quimiometria do Triângulo – LQT, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. O diesel puro foi cedido pela TRANSPETRO S/A (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil). O óleo de algodão, usado na síntese do biodiesel, foi adquirido da indústria Triângulo Alimentos (Itápolis, São Paulo, Brasil), enquanto que o óleo bruto de pinhão manso foi adquirido da indústria Bioauto MT Agroindustrial (Nova Mutum, Mato Grosso, Brasil).

Os biodieseis de algodão foram produzidos por catálise alcalina, pois foi usado um óleo refinado com boas características físico-químicas. Já o biodiesel de pinhão manso foi submetido a uma catálise dupla, uma vez que o óleo era bruto e possuía uma acidez elevada, sendo necessária anteriormente a conversão dos ácidos graxos livres reduzindo a acidez. Nesse processo, é realizada inicialmente uma catálise usando ácido sulfúrico para a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres. Depois, o processo é catalisado por uma base forte,

geralmente hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. Os biodiesels foram produzidos tanto na rota etílica como na rota metílica (Figura 8). A reação de saponificação ocorre quando há presença de água na mistura reacional na catálise básica; nesse caso a base forte reage diretamente com o triglicerídeo, formando um sal de ácido graxo ao invés do biodiesel.

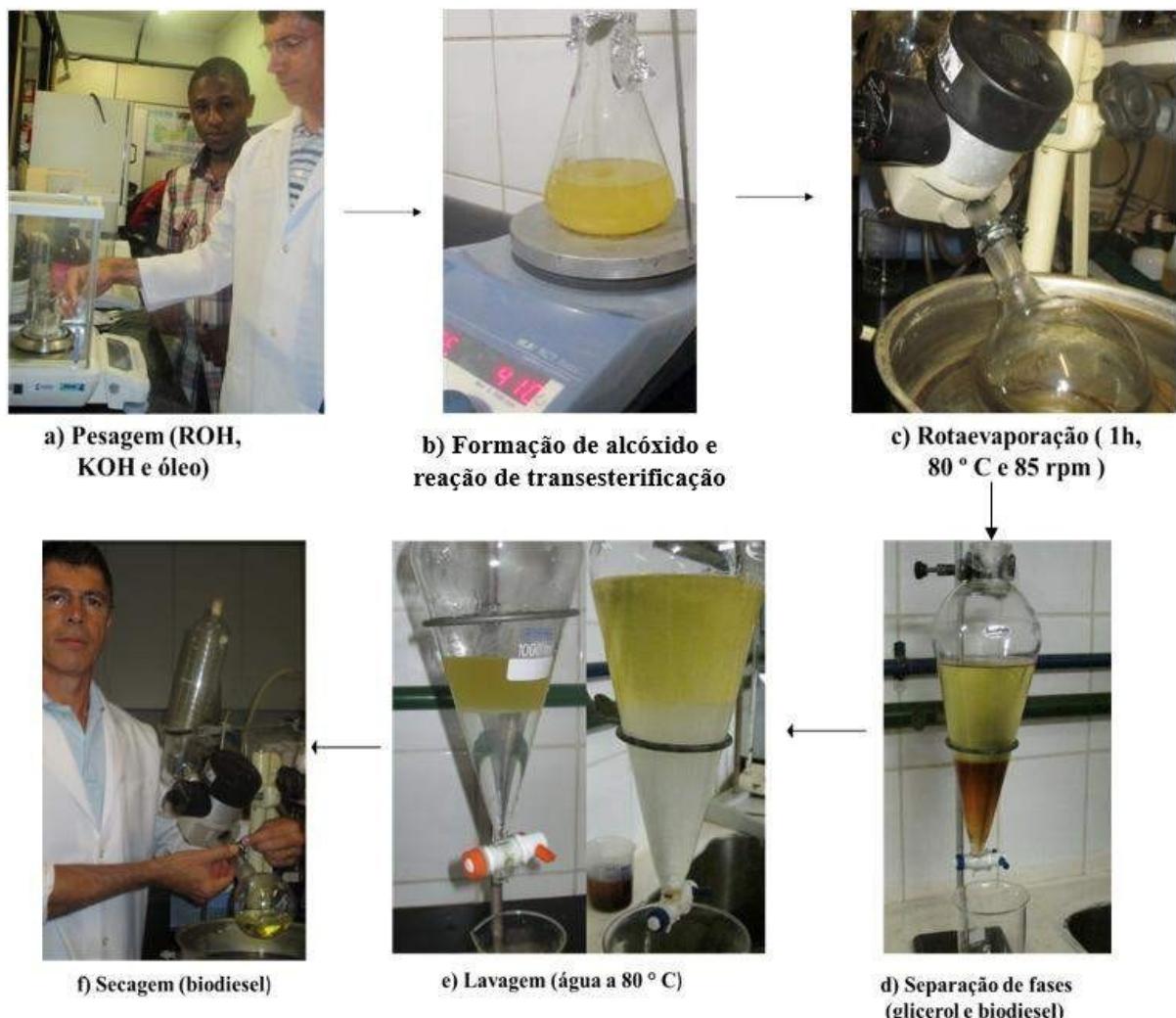
Figura 8 – Reação global de transesterificação para a produção de biodiesel



Fonte: O autor.

A reação de transesterificação dos óleos foi realizada na razão mássica de 5:1 óleo/álcool na presença de 1% (m/m) do catalisador KOH. A mistura permaneceu sob agitação magnética a 78 rpm por cerca de 80 minutos à temperatura ambiente. Por processo de decantação em um funil de separação, o glicerol foi removido da mistura, e o biodiesel lavado com água destilada a 80 °C para retirada de impurezas. Para cada litro de biodiesel produzido, foram gastos seis litros de água. A secagem do biodiesel foi realizada com um evaporador rotativo por 1 hora a 80 rpm e 80 °C. A Figura 9 mostra as etapas de produção do biodiesel. No caso da rota metílica, a etapa mostrada na Figura 9c não é realizada, e após a reação de transesterificação já é feita a separação de fases (Figura 9d). Isso ocorre porque, no caso da reação com metanol, já ocorre uma boa separação das fases glicerol e biodiesel, enquanto que na reação com etanol essa separação só ocorre após a retirada do excesso do álcool da mistura.

Figura 9 – Processo de reação de transesterificação do biodiesel. (a) Pesagem; (b) Formação de alcóxido e reação de transesterificação; (c) Rotaevaporação; (d) Separação de fases; (e) Lavagem; (f) Secagem



Fonte: O autor.

2.3 Caracterização

Na Tabela 2 são apresentados os limites permitidos pela ANP dos parâmetros teor de água, viscosidade, índice de acidez, estabilidade oxidativa, índice de peróxido e massa específica para o biodiesel. Os biodieseis de algodão e pinhão manso estão dentro de quase todos os parâmetros, exceto os biodieseis de algodão em relação a estabilidade oxidativa; mas esses valores podem ser melhorados pela adição de antioxidantes ou mistura com outros biodieseis que apresentam melhores estabilidades oxidativas.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos dos biodiesel de algodão e pinhão manso

Parâmetros	Limites	BEA	BMA	BEPM	BMPM
Teor de água mg/kg	200± 150	372	248	303	278
Viscosidade a 40 °C mm ² /s	3,0 - 6,0	4,5	4,5	4,2	4,2
Índice de acidez mg KOH/g	0,50 máx.	0,16	0,17	0,31	0,23
Estabilidade à oxidação a 110°C	8h	4,8	4,9	8,3	6,9
Índice de Peróxido m eq/kg	-	12,9	11,0	2,4	2,5
Massa específica a 20 °C kg/m ³	850 - 900	877	883	872	877

* **BEA** = biodiesel etílico de algodão; **BMA**= biodiesel metílico de algodão; **BEPM**= biodiesel etílico de pinhão manso; **BMPM**= biodiesel metílico de pinhão manso.

Fonte: O autor.

2.4 Obtenção das Amostras das Misturas Biodiesel/Diesel

As amostras utilizadas na construção dos modelos PLS foram preparadas pela adição de biodiesel no diesel na faixa de concentração de 1,00% a 30,00% (v/v), variando a concentração de 0,40% (v/v) de forma a se obter uma dispersão homogênea na faixa trabalhada. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica e a homogeneização em agitador vórtex. No caso das amostras do conjunto de previsão, mesmo sendo da mesma faixa de concentração, foram preparadas em concentrações diferentes das amostras do conjunto de calibração. Para cada modelo, foram preparadas de 70 a 74 amostras, totalizando 289 amostras, divididas conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Conjunto de amostras preparadas para a construção dos modelos PLS

Tipo de Biodiesel	Nº de Amostras
BEA	Cal: 45 Val: 25 Total: 70
BMA	Cal: 46 Val: 27 Total: 73
BEPM	Cal: 45 Val: 27 Total: 72
BMPM	Cal: 47 Val: 27 Total: 74

Fonte: O autor.

2.5 Obtenção dos Espectros MIR

Os espectros MIR foram obtidos em triplicata, na região de 4.000 a 600 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras, utilizando um espetrômetro FTMIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two com acessório ATR horizontal de ZnSe (Pike Technologies). Após a leitura do espectro de cada amostra, o ATR horizontal foi limpo com álcool isopropílico (marca Synth, grau P.A).

Os espectros foram corrigidos pelo método de *baseline* aplicado nas regiões de 2570 a 1850 e de 4000 a 3200 cm^{-1} (regiões sem bandas de absorvâncias). O *baseline* consiste na correção do deslocamento da linha de base dos espectros a partir de um polinômio criado selecionando as regiões livres de bandas (regiões de linha de base). Após esta correção da linha de base, a região abaixo de 670 cm^{-1} e acima de 3200 foram descartadas, por apresentarem grande quantidade de ruído e nenhuma banda de absorvância, respectivamente.

2.6 Obtenção dos Modelos de Calibração Multivariada

Foram construídos quatro modelos PLS: biodiesel etílico de algodão (BEA), biodiesel metílico de algodão (BMA), biodiesel etílico de pinhão-manso (BEPM) e biodiesel metílico de pinhão-manso (BMPM). Os dados foram centrados na média, e o método *leave-one-out* foi empregado para a validação interna. O número de variáveis latentes foi selecionado de acordo com a porcentagem de variância que foi explicada em \mathbf{X} (matriz de espectros) e \mathbf{y} (concentração) juntamente com os gráficos de erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV). As amostras anômalas foram eliminadas conforme valores de *leverage* e resíduos, no nível de confiança de 95%. Amostras com ambos os valores de *leverage* e resíduos acima dos valores limites foram consideradas anômalas.

A exatidão dos modelos foi determinada pelo cálculo dos erros quadráticos médios de calibração (RMSEC), previsão (RMSEP) e validação cruzada (RMSECV). Os ajustes dos modelos PLS foram avaliados pela correlação dos valores de concentração real de biodiesel versus os valores previstos pelos modelos PLS para os conjuntos de calibração e previsão. A linearidade foi avaliada qualitativamente através do gráfico de resíduos para os conjuntos de amostras de calibração e validação. A presença de erros sistemáticos foi avaliada de acordo com a norma ASTM E1655-05 (ASTM, 2012). Os programas utilizados para a construção dos modelos foram Matlab versão 6.1 (MathWorks Inc.) e PLS_Toolbox versão 3.5 (Eigenvector Research Inc.).

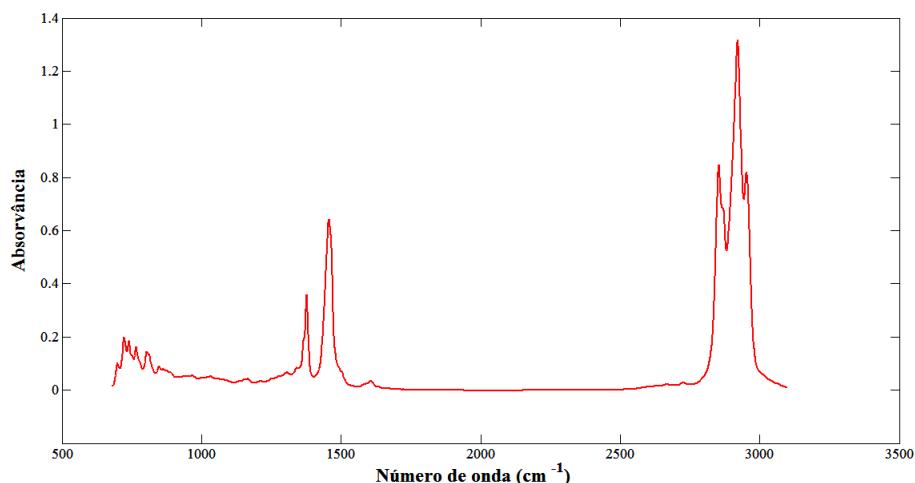
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectros no Infravermelho das Amostras

No espectro de uma amostra de diesel puro (Figura 10), pode-se observar essencialmente bandas de absorção correspondentes aos modos vibracionais característico de alcanos normais em três regiões significativas: a região entre 3000 a 2840 cm^{-1} atribuída às vibrações de deformação axial das ligações C-H dos grupamentos de metila e metileno, bandas de intensidade intermediária na região entre 1500 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} proveniente das vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupos metil e metileno e uma banda de baixa intensidade, porém relevante na região de 720 cm^{-1} proveniente das vibrações de deformação angular assimétrica resultante das deformações C-H do grupamento metileno (BARBOSA, 2007).

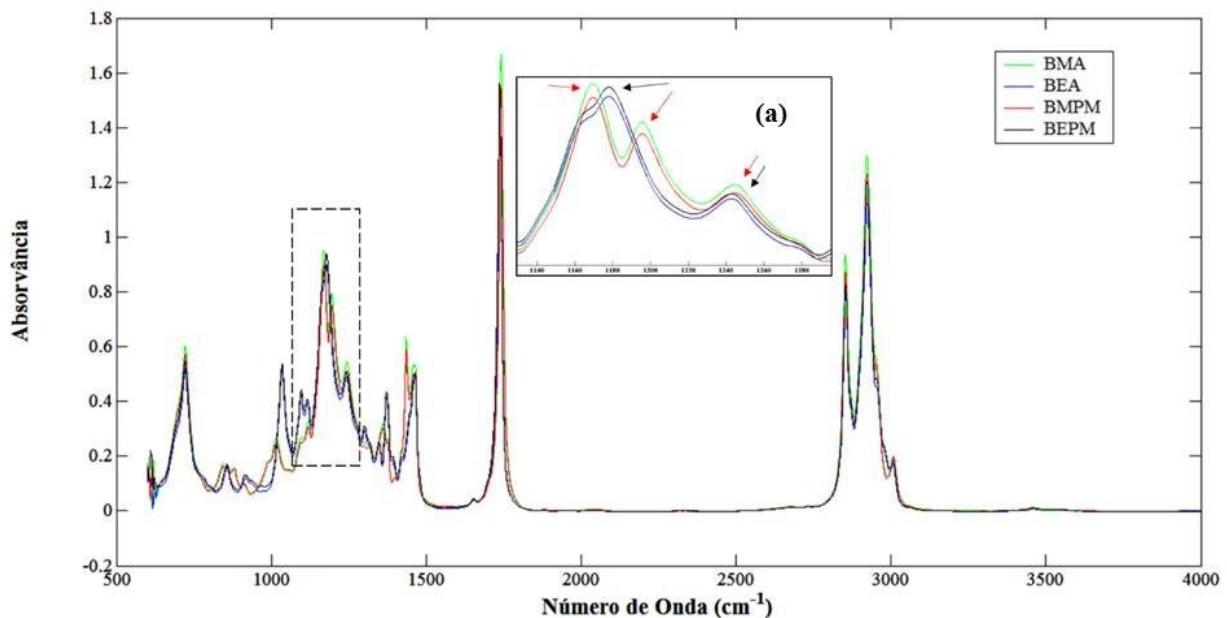
Figura 10 - Espectro do diesel puro



Fonte: O autor.

Analizando os espectros MIR dos biodieselos puros, metílico e etílico, de algodão e pinhão manso (Figura 11) observa-se uma forte banda de estiramento das ligações C=O na região entre 1750 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} proveniente da presença de carbonila, bandas nas regiões de 1300 a 1100 cm^{-1} atribuídas as vibrações de deformação axial da ligação C-O (BARBOSA, 2007). Na região entre 1265 a 1165 cm^{-1} , destacada na Figura 11a, os ésteres metílicos apresentam três bandas de absorção características (setas vermelhas), enquanto que na mesma região para os ésteres etílicos sobressaem duas bandas (setas azuis).

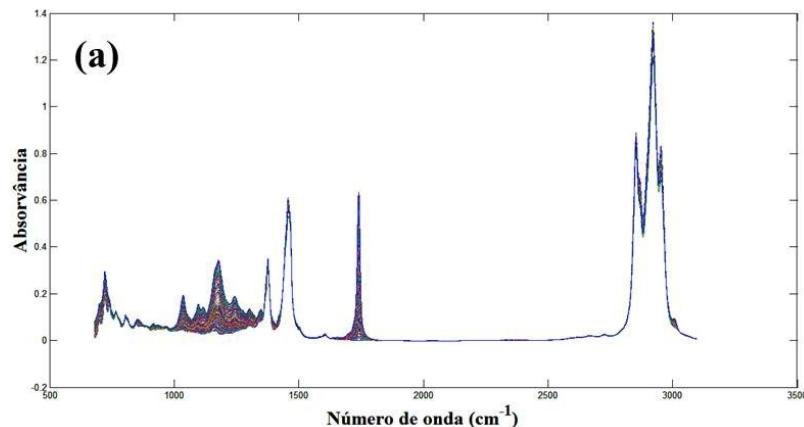
Figura 11 - Espectros dos biodiesel puros (BMA, biodiesel metílico de algodão; BEA, biodiesel etílico de algodão; BMPM, biodiesel metílico de pinhão manso; BEPM, biodiesel etílico de pinhão manso). (a) Destaque na região entre 1265 a 1165 cm⁻¹

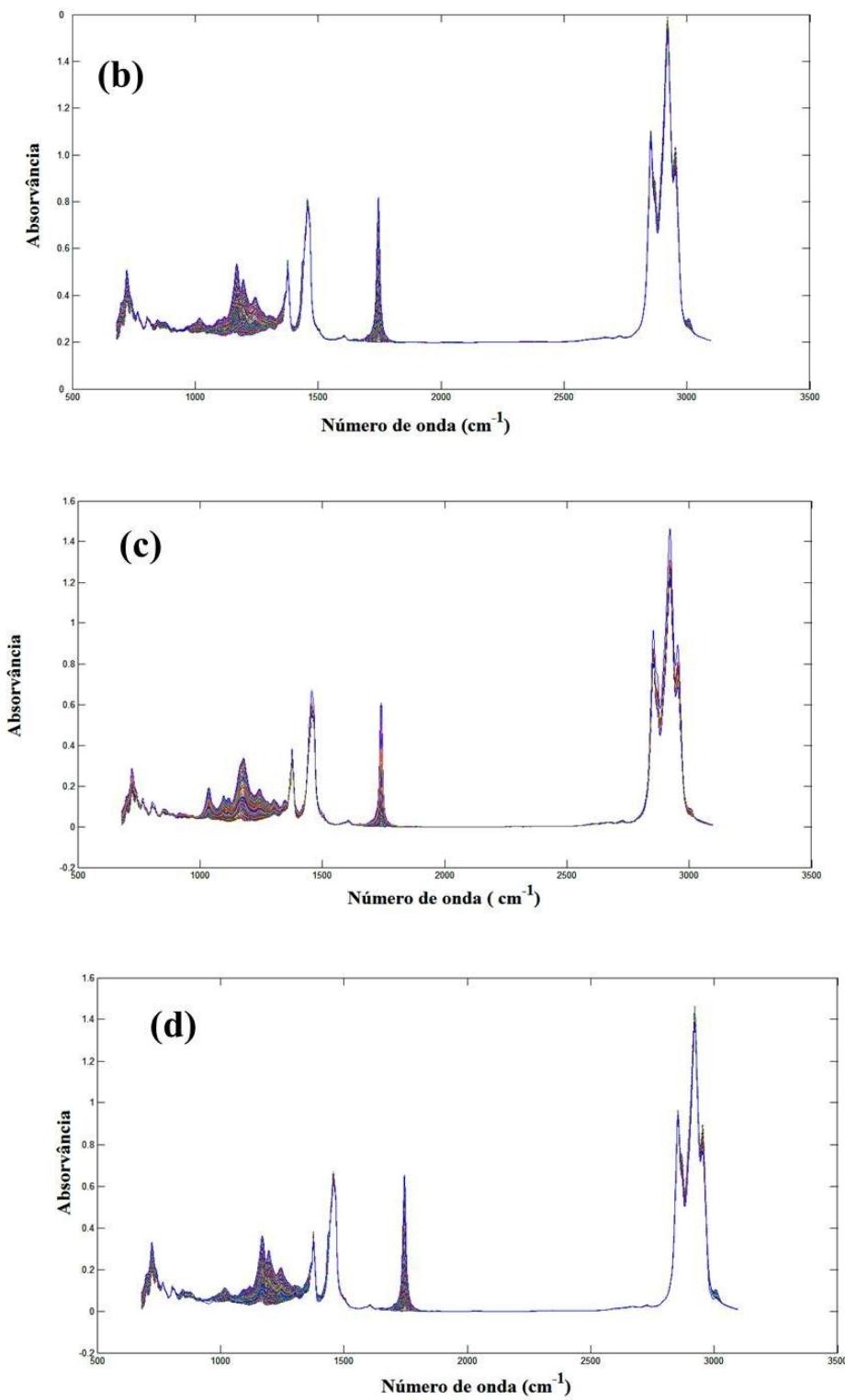


Fonte: O autor.

Na Figura 12 são mostrados os espectros das misturas biodiesel/diesel utilizados em cada modelo construído, após as correções e retirada de regiões com muito ruído/sem informação (Seção 2.5). Conforme esperado, eles apresentam características intermediárias entre os espectros de diesel puro e dos biodiesel puros; com o aumento de biodiesel nas misturas, há um aumento nas regiões referentes ao grupo carbonila (1750 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}) e vibração de deformação axial da ligação C-O (1300 a 1100 cm^{-1}).

Figura 12 – Espectros de infravermelho das misturas de biodiesel em diesel: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM





Fonte: O autor.

3.2 Resultados dos Modelos PLS

Para a construção dos modelos PLS, deve-se escolher o número adequado de variáveis latentes (VL). Usando menos variáveis do que o ideal se obtém modelos com falta de ajuste (perda de informações importantes), enquanto que um número excessivo leva a modelos sobreajustados, onde variações a nível de ruído instrumental podem exercer grande influência sobre os resultados. Essa escolha foi realizada pela análise dos gráficos de VL versus valores de RMSECV (Figura 13), e variância capturada em **X** e **y** (Tabela 4). No caso do biodiesel etílico de algodão (BEA) o modelo PLS construído com 2 VL apresentou RMSECV quase duas vezes maior que o RMSECV para 3 VL, mostrando que houve uma queda significativa no valor do erro quando utilizou-se 3 VL. Já com 4 VL, o RMSECV foi praticamente o mesmo, conforme verificado na Figura 13a, não havendo uma diminuição significativa. Assim, o número ideal de VL para os modelos PLS de BEA é 3. No caso do BEPM, foram escolhidas 4 VL ao invés de 3 (Figura 13c); devido a variância capturada em **X** e **y**, onde a quarta VL continha informações significativas para a construção dos modelos (Tabela 4). Seguindo o mesmo raciocínio escolheu-se 4 VL para o BMA e 3 VL para o BMPM.

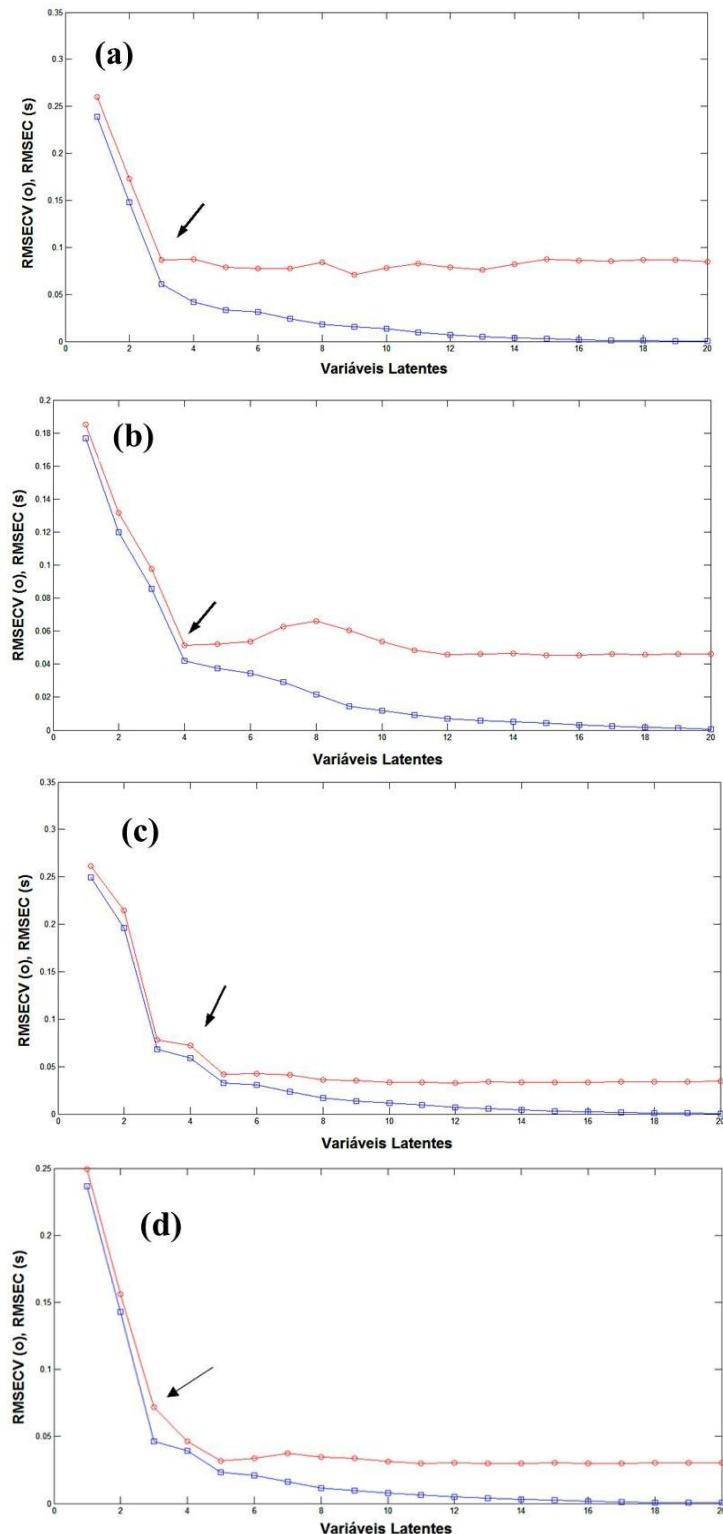
Tabela 4 – Número de amostras nos conjuntos de calibração e previsão, número de VL, RMSECV e variância capturada para os modelos PLS

MODELO	BEA	BMA	BEPM	BMPM
Nº amostras de calibração	45	46	45	47
*Mínimo de amostras de calibração	24	30	30	24
Nº amostras de previsão	25	27	27	27
*Mínimo de amostras de previsão	20	20	20	20
VL	3	4	4	3
RMSECV (% (v/v))	0,0866	0,0516	0,0723	0,0717
Variância em X (%)	99,97	99,96	99,99	99,96
Variância em y (%)	100,00	99,99	100,00	100,00

* Conforme norma ASTME E1655-05.

Fonte: O autor.

Figura 13 – Gráfico de variáveis latentes versus Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada para os modelos: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM. (○) Erro quadrático médio de validação cruzada e (□) Erro quadrático médio de calibração

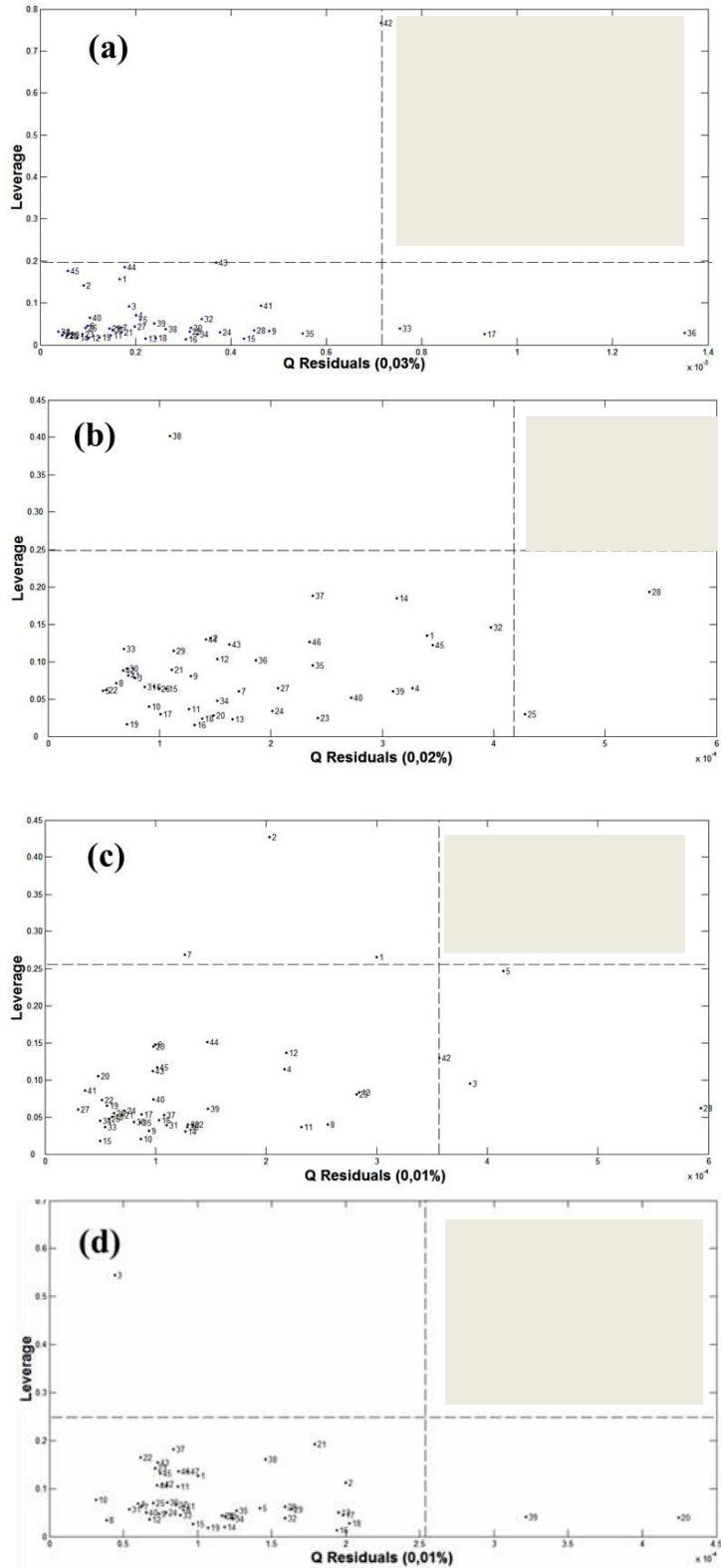


Fonte: O autor.

Quando se emprega a técnica de Espectroscopia no Infravermelho aliada ao método de calibração multivariada é necessário seguir algumas recomendações da norma ASTM E1655-05, onde estabelece que o número mínimo de amostras no conjunto de calibração seja igual a $6(k+1)$ para os dados centrados na média e $4k$ para o conjunto de previsão, onde k refere-se ao número de VL escolhidas para a construção do modelo PLS. No entanto, caso o número de VL seja menor ou igual a 3, o mínimo de amostras no conjunto de calibração é de 24. Para o conjunto de previsão se $k \leq 4$, o mínimo de amostras no conjunto é de 20 (ASTM, 2012). Por exemplo, para o modelo BEA, construído com 3 VL, o mínimo de amostras no conjunto de calibração deve ser 24. No caso do BEPM, que foi construído com 4 VL, o mínimo de amostras para o conjunto de calibração são 30 amostras. Para o conjunto de previsão, como todos os modelos foram construídos com $k \leq 4$ VL, o mínimo de amostras para o conjunto de previsão de cada modelo é 20. Como observado na Tabela 4, o número de amostras usadas tanto no conjunto de calibração quanto previsão está de acordo com as recomendações da norma ASTM E1655-05 para todos os modelos PLS construídos.

Após a escolha do número de VL, é necessário identificar a existência de amostras anômalas, seja por erros que podem ocorrer durante a modelagem ou por problemas instrumentais, uma vez que este tipo de amostra pode afetar a qualidade global do modelo PLS e, portanto, devem ser retirados do conjunto de calibração (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009). Para esta identificação foram usados gráficos de resíduos espectrais ($Q_{residuals}$) versus *leverage* (Figura 14). As linhas horizontais representam os limites para os resíduos, enquanto que as linhas verticais representam os valores limites de *leverage*, ambos determinados com 95% de confiança. O valor limite de *leverage* é dado por $3k/n$, onde k é o número de VL e n o número de amostras de calibração. Uma amostra é considerada como anômala quando seus valores de $Q_{residuals}$ e *leverage* estão acima dos dois limites estabelecidos. Por exemplo, a amostra 38 para o modelo de biodiesel metílico de algodão (Figura 14b) apresenta um valor de *leverage* acima do limite estabelecido; mas como seu valor de resíduo está dentro do permitido, ela não é considerada como uma amostra anômala e portanto, não é retirada do conjunto de calibração; as amostras 25 e 28 da Figura 14b, ao contrário, apresentam valores de $Q_{residuals}$ acima do limite permitido, mas valores de *leverage* abaixo do valor limite, e, portanto, não são consideradas como *outliers*. Tais considerações são estendidas aos outros modelos PLS e, assim, observando a Figura 14, verifica-se que nenhuma das amostras em nenhum modelo construído foi considerada como uma amostra anômala, isto é, nenhuma amostra ficou na região destacada em azul na Figura 14.

Figura 14 – Gráfico de leverage versus resíduos com 95% de confiança para: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM



Fonte: O autor.

3.3 Validação dos Modelos PLS

Para avaliar se os modelos desenvolvidos são capazes de prever corretamente os valores das amostras, ou seja, para verificar a eficiência dos modelos, foram analisadas as seguintes figuras de mérito: exatidão, linearidade e teste para erro sistemático.

A exatidão é determinada pelos parâmetros RMSECV, RMSEC, RMSEP e EM, e uma boa exatidão implica em baixos valores de erros. Verificou-se que os modelos PLS construídos apresentaram valores de erros satisfatórios, com RMSEC, RMSECV, RMSEP e EM abaixo de 0,0418% (v/v), 0,0866% (v/v), 0,0751% (v/v) e 0,7575%, respectivamente (Tabela 5). Os modelos construídos nesse trabalho estão dentro da exatidão requerida pela norma ABNT NBR 15568, a qual especifica que o valor máximo de RMSEP permitido é de 0,1% (v/v) e 1% (v/v) para os modelos construídos de 0,00 a 8,00% (v/v) e de 8,00 a 30,00% (v/v), respectivamente (ABNT, 2008). Também deve-se observar que os valores de RMSEC e RMSEP, apresentam uma pequena diferença entre eles (BRAGA; SANTOS JUNIOR; MARTINS, 2014; LIU; HE; WANG, 2008). Além disso, métodos analíticos são considerados com boa exatidão quando o erro médio obtido pelo modelo de calibração for de até 1,00%, e, como todos EM foram abaixo de 0,76%, os modelos construídos apresentaram boa exatidão. De forma geral, conforme os dados apresentados na Tabela 5, pode-se verificar que os valores de concentração previstos pelos modelos PLS apresentam boa concordância com os valores reais de biodiesel nas misturas.

Tabela 5 – Parâmetros de exatidão dos modelos PLS

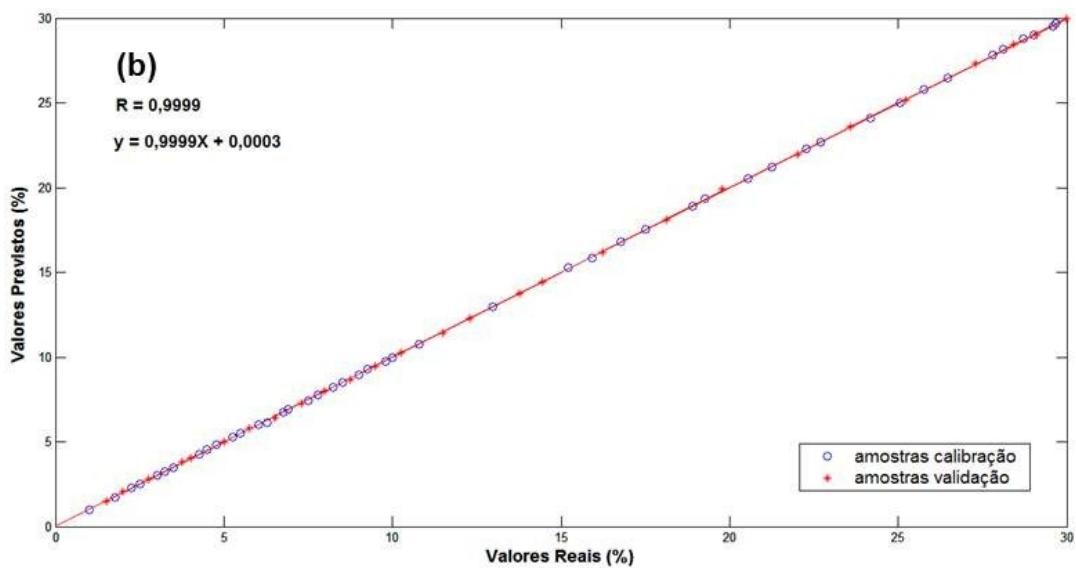
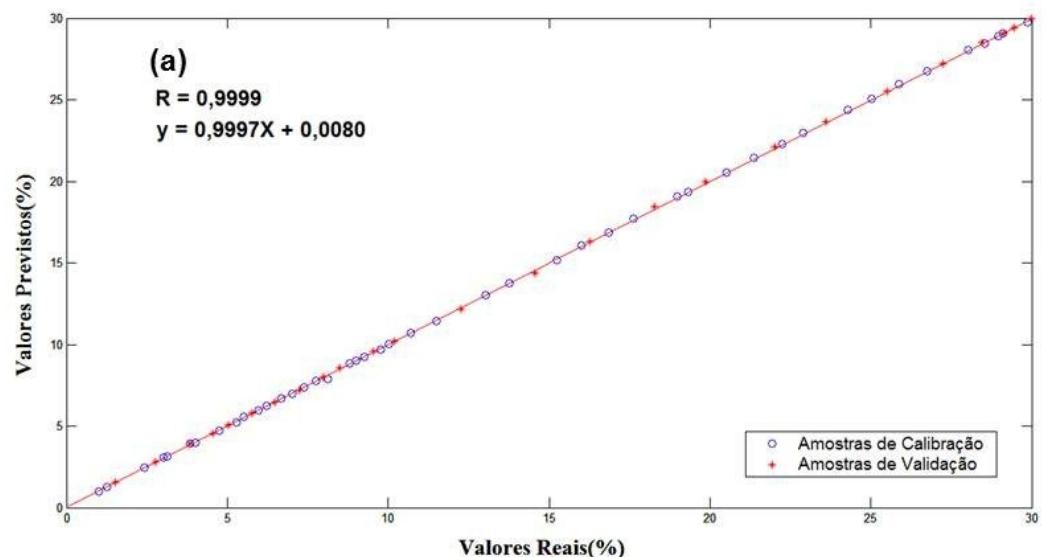
Modelo	BEA	BMA	BEPM	BMPM
RMSEC % (v/v)	0,0612	0,0418	0,0590	0,0463
RMSECV % (v/v)	0,0866	0,0516	0,0723	0,0717
RMSEP % (v/v)	0,0751	0,0473	0,0723	0,0602
EM (%)	0,4995	0,6970	0,7575	0,4499

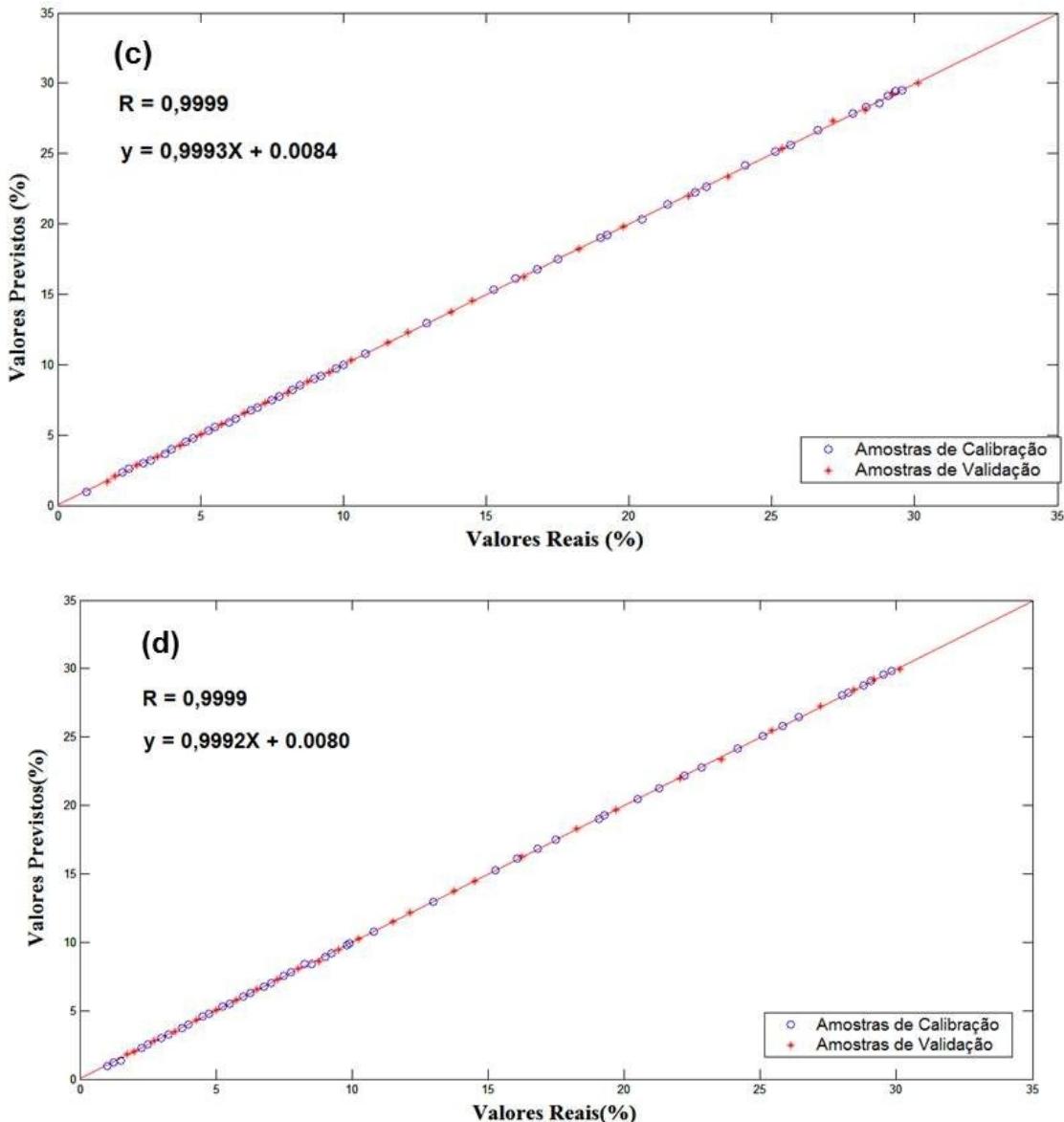
Fonte: O autor.

O parâmetro de linearidade pode ser avaliado de duas formas: através do gráfico de ajuste e pelo gráfico de resíduos. A linearidade, conforme definido na introdução, é a capacidade de um método analítico de obter resultados proporcionais à concentração da

espécie em análise, onde é possível relacionar uma medida através do conhecimento de uma dada concentração. O ajuste dos modelos foi verificado com base nos gráficos dos valores reais de concentração de biodiesel versus valores de concentração previstos pelo modelo PLS para as amostras de calibração (círculos) e validação (asteriscos). A partir destes valores, é estimado, por quadrados mínimos, a reta que melhor se ajusta aos valores de referência e os valores estimados (Figura 15). Nesses gráficos, verifica-se que as amostras estão próximas à reta da regressão e bem distribuídas ao longo da faixa de concentração. Se os valores reais fossem iguais aos valores previstos, a inclinação da reta seria 1, e o intercepto seria zero, e as equações das retas na Figura 15 seriam $y=x$, isto é, uma concordância perfeita. Nos modelos PLS construídos, as diferenças entre estes valores são pequenas, tal que os valores de inclinação variaram de 0,9992 a 0,9999 (muito próximo de 1), enquanto que o intercepto variou de 0,0003 a 0,0084 (muito próximo de 0), indicativo que os modelos apresentaram bons ajustes. O coeficiente de correlação indica o quanto a reta pode ser adequada como modelo matemático e, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o critério mínimo aceitável é $R= 0,99$ (ANVISA, 2003). Conforme mostrado na Figura 15, todos modelos apresentaram boa linearidade, com valores de R de 0,9999, e portanto, dentro do exigido pela ANVISA. Na Figura 15 também pode observar que as amostras de previsão estão dentro da faixa de concentração para os quais os modelos foram desenvolvidos, isto é, não houve uma extração dos modelos, uma vez que todas as amostras de validação estão dentro da faixa de concentração das amostras de calibração, não estando abaixo ou acima da primeira e última amostra de calibração, respectivamente. Isto é, não foram testadas/previstas amostras onde os modelos PLS não têm informações.

Figura 15 - Gráfico de ajuste (valores reais de concentração de biodiesel versus valores de concentração previstos pelo modelo PLS) para as amostras de calibração (○) e de previsão (*) dos modelos PLS de: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM



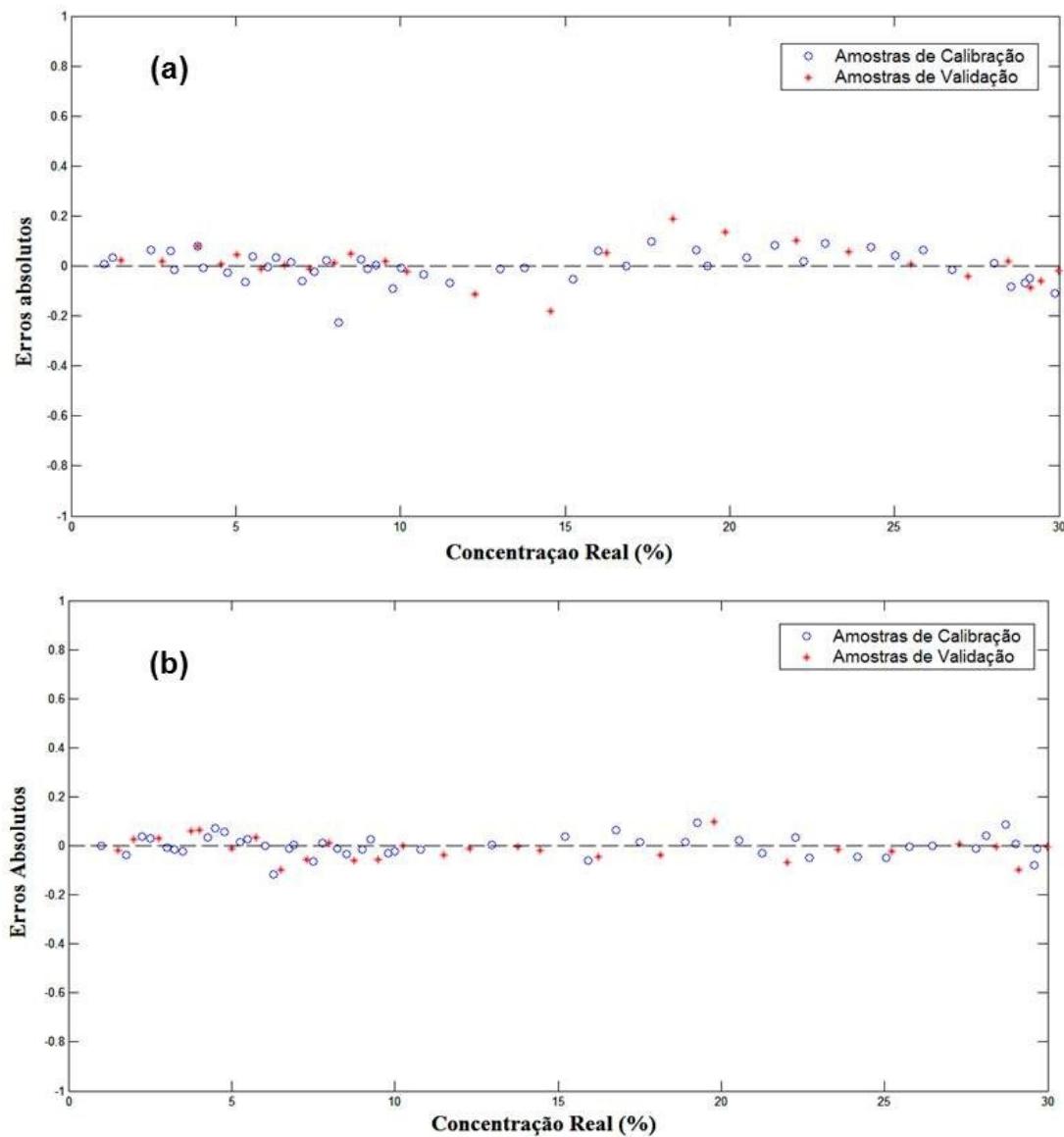


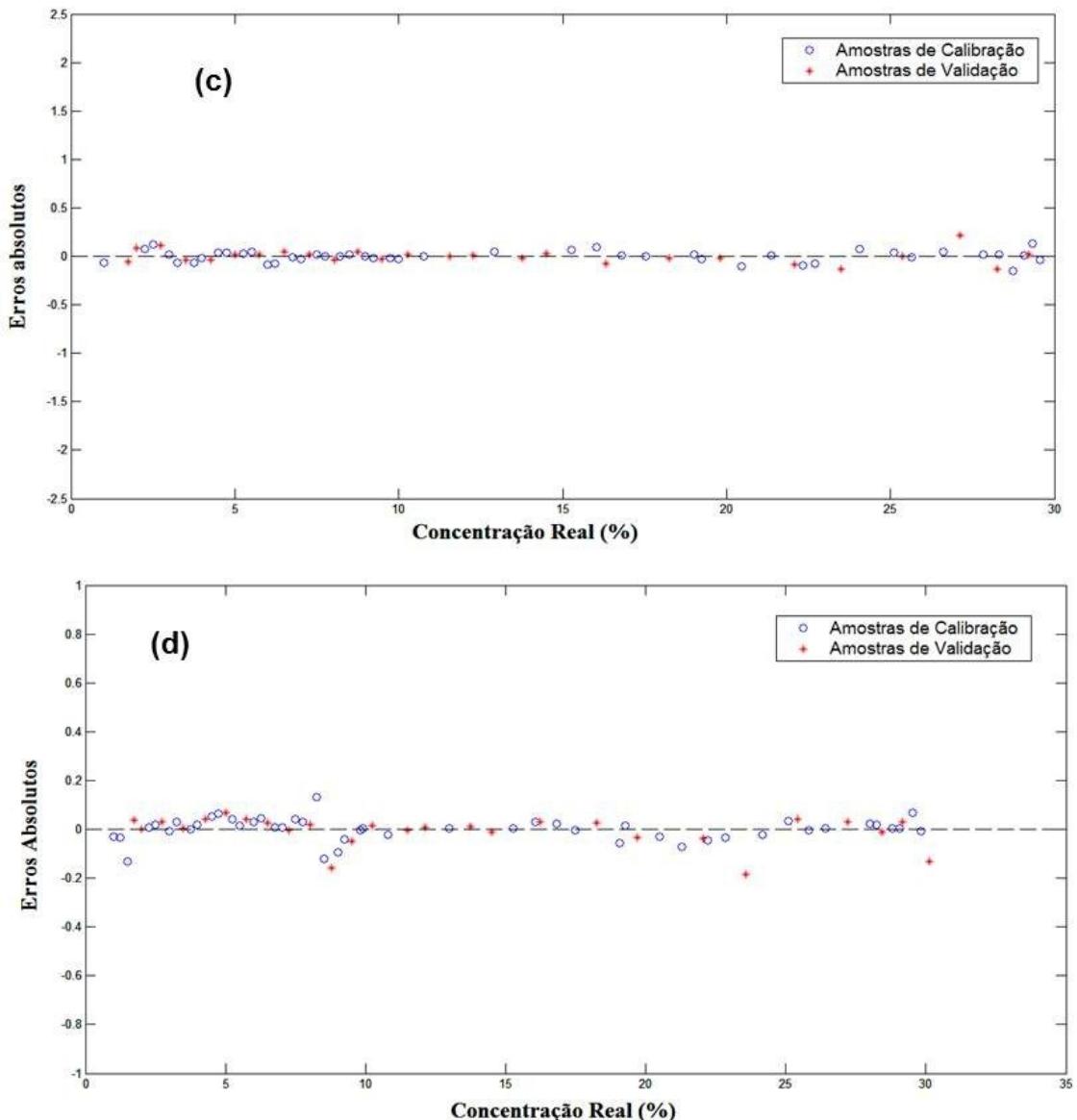
Fonte: O autor.

A linearidade de modelos de calibração multivariados pode ser avaliada também por meio do gráfico de erros. Através da análise deste gráfico é possível detectar problemas no ajuste da curva: linearidade, presença de amostras atípica e dependência entre os erros. Uma amostra atípica seria uma amostra com valor de erro absoluto muito maior do que das demais amostras; a dependência entre os erros faria com que a distribuição destes erros apresentasse uma variância não constante, formatos de parábolas ou retas. Uma curva bem ajustada com comportamento linear apresenta erro com distribuição uniforme e aleatória (DE SOUZA; JUNQUEIRA, 2005; RIBEIRO et al., 2008). Tal comportamento foi apresentado pelos modelos conforme a Figura 16: todos os erros absolutos estão distribuídos acima e abaixo do

valor zero, e não apenas em uma direção, o que indicaria presença de erros sistemáticos. Além disso, é possível verificar que os maiores valores de erros absolutos para os modelos PLS foram de 0,2% (v/v) que corresponde a um erro relativo abaixo de 0,75% (v/v). Esta distribuição é vista tanto para as amostras de calibração quanto de previsão e, portanto, a partir dos gráficos apresentados nas Figuras 15 e 16, os modelos construídos apresentam uma boa linearidade.

Figura 16 - Gráfico de erros para as amostras de calibração (○) e de previsão (*) dos modelos PLS de: (a) BEA, (b) BMA, (c) BEPM, (d) BMPM





Fonte: O autor.

Apesar dos gráficos apresentados na Figura 16 já demonstrarem um comportamento aleatório, indicando a ausência de erros sistemáticos, foi feito um teste para averiguar se realmente havia apenas erros aleatórios no modelo. Este teste foi desenvolvido de acordo com a norma ASTM E1655-05, através da aplicação de um teste t-Student nas amostras de previsão, com graus de liberdade igual ao número de amostras do conjunto de previsão e nível de confiança de 95%. Neste teste, é calculado um valor de t_{bias} através das Equações 4 a 6, e então comparado com o $t_{crítico}$ tabelado em que o grau de liberdade é igual ao número de amostras de validação. Assim, de acordo com os números de amostras de previsão mostrados na Tabela 5, os graus de liberdade para o modelo de biodiesel etílico de algodão é 25, enquanto que para os outros três modelos esse número é igual a 27. Conforme mostra a

Tabela 6, onde todos os valores de $t_{crítico}$ estão acima dos valores de t_{bias} . Isso indica que os erros sistemáticos presentes no modelo não são estatisticamente significantes, ou seja, são desprezíveis (ASTM, 2012); o inverso, isto é, $t_{crítico}$ menor que t_{bias} indicaria que os erros sistemáticos no modelo não são desprezíveis, e deve-se desenvolver um novo modelo. Dessa forma, foi constatada a ausência de tendência sistemática nos resultados de todos os modelos.

Tabela 6 – Resultado do teste para erro sistemático dos modelos PLS

MODELO	BEA	BMA	BEPM	BMPM
$t_{crítico}$	2,0595	2,0518	2,0518	2,0518
t_{bias}	0,7123	1,3750	0,2883	0,5127

Fonte: O autor.

Portanto, a partir dos resultados obtidos, verifica-se que os modelos PLS construídos estavam de acordo com a norma ASTM E1655-05, com o número de amostras de calibração e validação dentro do exigido, e sem erros sistemáticos. O método também exibiu boa exatidão, estando de acordo com o exigido pela norma padrão ABNT NBR 15568:2008. Também se verificou que os modelos não estavam com subajuste ou sobreajuste devido a proximidade dos valores de RMSEC e RMSEP. A linearidade dos modelos foi atestada através da análise de dois gráficos, e ambos mostraram resultados satisfatórios.

4 CONCLUSÕES

4 CONCLUSÕES

As metodologias desenvolvidas neste trabalho aplicando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier com assessorio de Reflectância Total Atenuada FTMIR-ATR aliada ao método quimiométrico de Calibração Multivariada por Quadrados Mínimos Parciais (PLS), possibilitaram quantificar biodieseis de algodão e pinhão manso, obtidos de rotas etílica e metílica, presentes nas misturas com diesel.

A técnica FTMIR-ATR foi vantajosa, possibilitou uma amostragem direta, sem necessidade de pré-tratamento das amostras e com volume bem reduzido, cerca de 0,5 mL por amostra foi suficiente para a obtenção dos espectros MIR.

O número de amostras utilizado para a construção dos modelos foi bem menor que o descrito na ABNT NBR 15568, a qual exige um mínimo de 205 amostras, mas estavam de acordo com a ASTM 1655-05. Além disso, diferentemente da norma recomendada pela ANP (ABNT NBR 15568), foi desenvolvida apenas uma curva de calibração por modelo PLS e sem a utilização do solvente iso-octano, e a exatidão em cada metodologia está de acordo com o exigido pela norma.

Os modelos PLS foram construídos e validados baseados nas recomendações da norma ASTM E1655-05 e apresentaram: alta correlação e baixos valores de erros, boa linearidade (valores de R próximos de 1) e eficiência na previsão das concentrações das amostras sendo o maior valor de RMSEP igual a 0,075%.

Portanto, as metodologias desenvolvidas são alternativas viáveis, eficientes e promissoras no controle de qualidade de biodieseis, podendo ser adotadas por órgãos de fiscalização como a ANP.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Boletim mensal do biodiesel.** 2015a. Disponível em: <www.anp.gov.br/?dw=73583>. Acesso em: 14 abr. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Monitoramento da qualidade dos combustíveis líquidos automotivos.** 2015b. Disponível em: <www.anp.gov.br/?dw=74509>. Acesso em: 14 abr. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Produção de biodiesel – ANP.** 2015c. Disponível em: <www.anp.gov.br/?dw=8740>. Acesso em: 09 abr. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP no. 45, de 26 de agosto 2014.** 2014. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 14 abr. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Resolução no. 899: Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos.** 2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES> Acesso em: 14 abr. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E1655-05:** Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. West Conshohocken, 2012.

ARRUDA, F. P. D.; BELTRÃO, N. E. D. M.; ANDRADE, A. P. D.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curca* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas,** [S.I], v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica,** São Paulo, v. 26, p. 56-63, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15568:** Biodiesel – Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ALGODÃO – ABRAPA. **Relatório de gestão Abrapa,** [S.I], 2014. Disponível em: <http://www.abrapa.com.br/Documents/relatorio_gestao-13-14.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2015.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** Viçosa: Ed. UFV, 2007.

- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.I], v. 9, n. 4, p. 363-378, 2005.
- BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 59, n. 17, p. 1007A-1017A, 1987.
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: Wiley, 1998.
- BELTRÃO, N. E. D. M.; OLIVEIRA, M. I. P. D. **Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para a produção de biodiesel**. Campina Grande: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 2008.
- BRAGA, J. W. B.; SANTOS JUNIOR, A. A.; MARTINS, I. S. Determination of viscosity index in lubricant oils by infrared spectroscopy and PLSR. **Fuel**, Londres, v. 120, p. 171-178, 2014.
- BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 85-99, 1984.
- CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 132 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2008.
- CATHARINO, R. R.; MILAGRE, H. M. S.; SARAIVA, S. A.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U.; EBERLIN, M. N.; AUGUSTI, R.; PEREIRA, R. C. L.; GUIMARÃES, M., J. R.; SÁ, G. F. D.; CAIXEIRO, J. M. R.; SOUZA, V. D. Biodiesel typification and quality control by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting. **Energy & Fuels**, Washington, v. 21, n. 6, p. 3698-3701, 2007.
- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
- DE SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 552, n. 1-2, p. 25-35, 2005.
- DE VASCONCELOS, F. V.; DE SOUZA, P. F., JR.; PIMENTEL, M. F.; PONTES, M. J.; PEREIRA, C. F. Using near-infrared overtone regions to determine biodiesel content and adulteration of diesel/biodiesel blends with vegetable oils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 716, p. 101-107, 2012.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Cultivo do Sorgo Biomassa para Cogeração de Energia Elétrica**. Sete Lagoas, 2013. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/88505/1/doc-152.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2015.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balanço energético nacional ano base 2013**. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em:

<https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2015.

FATEMI, S. H.; HAMMOND, E. G. Analysis of oleate, linoleate and linolenate hydroperoxides in oxidized ester mixtures. **Lipids**, Champaign, v. 15, n. 5, p. 379-385, 1980.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. D. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by LC. **Chromatographia**, New York, v. 62, n. 3-4, p. 115-119, 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of bioscience and bioengineering**, Osaka, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GADELHA, I. C. N. R.; NASCIMENTO, A. R.; SILVA, A. R.; SOTO-BLANCO, B. Efeitos do gossipol na reprodução animal. **Acta Veterinária Brasilica**, Mossoró, v. 5, n 2, p. 129-135, 2011.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 185, p. 1-17, 1985.

GONTIJO, L. C.; GUIMARÃES, E.; MITSUTAKE, H.; SANTANA, F. B. D.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Quantification of soybean biodiesels in diesel blends according to ASTM E1655 using mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, Londres, v. 117, p. 1111-1114, 2014.

HATANAKA, R. R.; SEQUINEL, R.; GUALTIERI, C. E.; TERCIINI, A. C.; FLUMIGNAN, D. L.; DE OLIVEIRA, J. E. Development and validation of an environmentally friendly attenuated total reflectance in the mid-infrared region method for the determination of ethanol content in used engine lubrication oil. **Talanta**, Londres, v. 109, p. 191-196, 2013.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução da 6 ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2009.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **Compendium of chemical terminology**. 2 ed. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1997.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

KWON, E. E.; JEON, E. C.; YI, H.; KIM, S. Transforming duck tallow into biodiesel via noncatalytic transesterification. **Applied Energy**, Londres, v. 116, p. 20-25, 2014.

LIU, F.; HE, Y.; WANG, L. Comparison of calibrations for the determination of soluble solids content and pH of rice vinegars using visible and short-wave near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 610, n. 2, p. 196-204, 2008.

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

MAIA, A. C. S.; TEIXEIRA, J. C.; DE LIMA, S. M.; FERREIRA, C. V.; STRAGEVITCH. **Estudo do impacto da adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a propriedade viscosidade cinemática**. In: Congresso Brasileiro de Mamona, 2., 2006, Aracaju. **Resumos**. Aracaju: EMBRAPA Algodão, 2006. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/trabalhos_cbm2/>. Acesso em: 22 jul. 2015.

MARINHO, F. G.; DE LIMA, C. J. B.; RODRIGUES, J. S.; MAIA, E. D.; ARAÚJO, J. P. B. **Avaliação da viscosidade do biodiesel de mamona *Ricinus communis* L.** In: Simpósio Nacional de Bicombustíveis, 7, 2014, Cuiabá. **Resumos**. Associação Brasileira de Química (ABQ), 2014. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2014/trabalhos/70/3890-17880.html>>. Acesso em: 22 jul. 2015.

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: Wiley, 1996.

MELO, P. G. **Produção e caracterização de biodiesel obtidos a partir da oleaginosa Macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.

MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE – MMA. **Caracterização das oleaginosas para produção de biodiesel**. 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_5.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – Objetivos e Diretrizes**. 2005a. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html>. Acesso em: 14 abr. 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – Perguntas Frequentes**. 2005b. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em: 22 jul. 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME (Brasil). **Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo**, [S.I], 2014. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732807/Relat%C3%B3rio+do+Mercado+de+Derivados+de+Petr%C3%BDleo+n%C2%BA+107+-+Novembro+2014/61cf3129-d3ed-4326-a4f0-48002f2bc321?version=1.1>>. Acesso em: 07 jan. 2015.

MOFIJUR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E.; SHAHABUDDIN, M.; PALASH, S. M.; HAZRAT, M. A. Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, [S.I], v. 28, p. 441-455, 2013.

OLIVEIRA, F. C.; BRANDAO, C. R.; RAMALHO, H. F.; DA COSTA, L. A.; SUAREZ, P. A.; RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by

Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 587, n. 2, p. 194-199, 2007.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA – OECD-FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2014**, [S.l], 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2014-en>. Acesso em: 03 abr. 2015.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, Surrey, v. 44, p. 395-405, 2012.

PAUL, G.; DATTA, A.; MANDAL, B. K. An Experimental and numerical investigation of the performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with jatropha biodiesel. **Energy Procedia**, [S.l], v. 54, p. 455-467, 2014.

PETERSON, C. L.; COOK, J. L.; THOMPSON, J. C.; TABERSKI, J. S. Continuous flow biodiesel production. **Applied Engineering in Agriculture**, St. Joseph, v. 18, n. 1, p. 5-11, 2002.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S. D.; STRAGEVITCH, L.; FILHO, J. G. A. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, New York, v. 82, p. 201-206, 2006.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of the biodiesel industry in Brazil. **Energy Policy**, Surrey, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

QUADROS, D. P. C. D.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em biodiesel e controle de qualidade. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, n. 5, p. 376-384, 2011.

RIBEIRO, F. A. D. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R. D.; SCHEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, p. 164-171, 2008.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R. K. Blends of biodiesels synthesized from non-edible and edible oils: Influence on the OS (oxidation stability). **Energy**, Oxford, v. 35, n. 8, p. 3449-3453, 2010.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha-Palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia. **Fuel**, Londres, v. 86, n. 10-11, p. 1365-1371, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SOUZA, L. M.; MITSUTAKE, H.; GONTIJO, L. C.; BORGES NETO, W. Quantification of residual automotive lubricant oil as an adulterant in Brazilian S-10 diesel using MIR spectroscopy and PLS. **Fuel**, Londres, v. 130, p. 257-262, 2014.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION – EIA. **Glossary**. 2001. Disponível em: <<http://www.eia.gov/tools/glossary/index.cfm?id=E>>. Acesso em: 22 jul. 2015.

VANDEGINSTE, B. G. M.; MASSART, D. L.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B**. Amsterdam: Elsevier, 1988.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool fo chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdã, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.