



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

Edvando Souza Teles

**Aplicação de Espectroscopia no Infravermelho Médio e Calibração
Multivariada para quantificação de adulterantes e teor em biodiesel de óleo de palma
com óleo de soja, soja residual e diesel**

Uberlândia

2016

Edvando Souza Teles

Aplicação de Espectroscopia no Infravermelho Médio e Calibração
Multivariada para quantificação de adulterantes e teor em biodiesel de óleo de palma com
óleo de soja, soja residual e diesel

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

2016

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

-
- T269a
2016 Teles, Edvando Souza, 1976--
Aplicação de espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada para quantificação de adulterantes e teor em biodiesel de óleo de palma com óleo de soja, soja residual e diesel / Edvando Souza Teles. - 2016.
77 f. : il.
- Orientador: Douglas Queiroz Santos.
Universidade Federal de Uberlândia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Pós-Graduação em Biocombustíveis.
Inclui bibliografia.
1. Biocombustíveis - Teses. 2. Espectroscopia de infravermelho - Teses. 3. Quimiometria - Teses. I. Santos, Douglas Queiroz, 1980- 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.

CDU: 662.756



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 06/PPBIC.

DATA: 24/06/2016

DISCENTE: Edvando Souza Teles

MATRÍCULA: 11422PGB005

TÍTULO DO TRABALHO: Aplicação de Espectroscopia no Infravermelho Médio e Calibração Multivariada para quantificação de adulterantes e teor em biodiesel de óleo de palma com óleo de soja, soja residual e diesel.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

LINHA DE PESQUISA: Produtos e coprodutos

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO:

Às quatorze horas do dia vinte e quatro de junho do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Dr. Manuel Hernández-Terrones do Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carlos Alberto de Oliveira, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Emanuel Carlos Rodrigues, 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(à) 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 A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

mantido

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 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Carlos Alberto de Oliveira

UFU

Prof. Dr. Emanuel Carlos Rodrigues

IFSP

Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos ESTES-UFU

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos que não puderam participar desta caminhada junto comigo devido a distância geográfica, mas sempre acreditaram em meu potencial. Agradeço a minha esposa Kelly e filhas Marcelle e Emanuelly, que entenderam as minhas ausências e estiveram comigo em todos os momentos desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **DEUS** pelo cuidado que tem comigo, levantando pessoas para me ajudar em todas as etapas da minha caminhada.

A minha mãe **Lourdes**, pelo exemplo de garra e perseverança, principalmente em momentos difíceis que passamos juntos.

A minha irmã **Edvanda** e meu cunhado **Jailson**, por acreditarem nos meus sonhos, e por todo apoio, conselhos e incentivos durante esta caminhada.

À minha **Esposa Kelly**, por ter me apoiado nos momentos mais difíceis e pelas orações, cuidado, paciência e amor.

Às minhas filhas: **Marcele e Emanuely** que mesmo sem entender tudo o que estava acontecendo ficaram juntas ao meu lado, me dando força com apenas seus sorrisos e afeto.

Aos meus familiares e amigos pela amizade, confiança, incentivo e orações.

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

Ao Prof. Dr. **Waldomiro Borges Neto**, pela oportunidade que me deu, por ter acreditado em mim, pelo incentivo, colaboração, orientações, confiança e amizade durante a realização desse trabalho.

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 Siteo, José Eduardo Buiatte e Ademar Domingos Viagem Máquina. Pela paciência, ajuda e colaboração durante todo este tempo.

À Transpetro S/A por fornecer as amostras de diesel.

À 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!!!

"Nem olhos viram, nem ouvidos ouviram, nem jamais penetrou o coração humano, o que Deus tem preparado para aqueles que O amam". I Coríntios 2:9

RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidas e validadas metodologias baseadas no uso da Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) aliada à calibração multivariada por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para a quantificação de adulterantes como óleo de soja e óleo de soja residual nos biodieseis metílicos e etílicos de palma na faixa de concentração de 0,25 a 30,00 (%), bem como determinação de teor de biodiesel metílico e etílico de palma em suas misturas binárias com diesel na faixa de concentração de 0,25 a 30,00 (%). Os resultados das previsões demonstraram que os modelos PLS construídos são satisfatórios. Os Erros Quadrático Médio de Previsão (RMSEP) das adulterações e determinação de teor apresentaram valores de 0,2260(%), com erro médio (EM) com valor menor que 1,93(%). Os modelos também apresentaram uma ótima correlação entre os valores reais e previstos, ficando acima de 0,99974. Não foram observados erros sistemáticos, conforme a norma ASTM E1655-05. Assim sendo os modelos PLS construídos podem ser uma alternativa promissora no controle de qualidade deste combustível quanto a possíveis adulterações ou determinação de teor.

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

ABSTRACT

In this work, it was developed and validated methodologies that were based on the use of Infrared Spectroscopy Mid (MIR) combined with multivariate calibration Square Partial Least (PLS) to quantify adulterants such as soybean oil and residual soybean oil in methyl and ethyl palm biodiesels in the concentration range from 0.25 to 30.00 (%), as well as to determine methyl and ethyl palm biodiesel content in their binary mixtures with diesel in the concentration range from 0.25 to 30.00 (%). The prediction results showed that PLS models constructed are satisfactory. Errors Mean Square Forecast (RMSEP) of adulteration and content determination showed values of 0.2260 (%), with mean error (EM) with values below 1.93 (%). The models also showed a strong correlation between actual and predicted values, staying above 0.99974. No systematic errors were observed, in accordance to ASTM E1655-05. Thus the built PLS models, may be a promising alternative in the quality control of this fuel for possible adulterations or to content determination.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil	17
Figura 2 –	Plantação de palma africana (a), plantação compartilhada de palma africana e abacaxi (b), cacho da palma africana (c), fruto da palma africana (d).	18
Figura 3	Índice de não-conformidade com relação a natureza do diesel	21
Figura 4 –	Processo de reflexão na Reflectância Total Atenuada (ATR) horizontal	24
Figura 5 –	Organização dos espectros para a construção da matriz de dados X	26
Figura 6 –	Construção e validação do modelo de regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS)	27
Figura 7 –	Gráfico de <i>leverage</i> versus resíduos	29
Figura 8 –	Reação de transesterificação dos triglicerídeos.	35
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) Final da lavagem; (g) Secagem; (h) Final.	36
Figura 10	(a) Espectrômetro FT-MIR (Perkin Elmer, modelo Spectrum Two) e (b) ATR horizontal (Pike Technologies)	40
Figura 11 –	Espectro do diesel puro	43
Figura 12 –	Espectros MIR das amostras de biodieseis etílico e metílicos de dendê (B100 e B7) e de óleo diesel	44
Figura 13 –	Espectros MIR não corrigidos dos: (a) Biodiesel etílico de dendê adulterado com óleo de soja (BEDO), (b) Biodiesel metílico de dendê adulterado com óleo de soja (BMDO), (c) Biodiesel etílico de dendê adulterado com óleo de soja residual (fritura) (BEDOR) e (d) Biodiesel metílico de dendê adulterado com óleo de soja residual (fritura)	45
Figura 14 –	Espectros MIR não corrigidos dos: (a) Biodiesel etílico de dendê determinando teor em diesel (BEDT), (b) Biodiesel metílico de dendê determinando teor em diesel (BMDT)	47
Figura 15 –	Espectros MIR corrigidos das amostras de biodieseis etílico e metílicos de dendê dos conjuntos de calibração e previsão de biodiesel adulterado com óleo de soja e óleo de soja residual (a) BEDO, (b) BMDO, (c)	

	BEDOR e (d) BMDOR	48
Figura 16	– Espectros MIR com correção de linha de base e retirada de ruído nas amostras dos conjuntos de calibração e previsão das misturas biodiesel/diesel na faixa de 0,25 a 30,00% (v/v) do (a) Determinação de teor do biodiesel etílico de dendê no diesel (BEDT), (b) Determinação de teor do biodiesel metílico de dendê no diesel BMDT	50
Figura 17	– Gráfico para escolha da variável latente (VL) versus RMSECV para: (a) Determinação de teor do biodiesel etílico de dendê no diesel (BEDT) e (b) Determinação de teor do biodiesel metílico de dendê no diesel BMDT	52
Figura 18	– Gráfico de VL versus RMSECV para os modelos: (a) Biodiesel etílico de dendê adulterado com óleo de soja (BEDO), (b) Biodiesel metílico de dendê adulterado com óleo de soja (BMDO), (c) Biodiesel etílico de dendê adulterado com óleo de soja residual (fritura) (BEDOR) e (d) Biodiesel metílico de dendê adulterado com óleo de soja residual (fritura)	54
Figura 19	– Gráfico de resíduos versus <i>leverage</i> ao nível de significância de 5% para: (a) BEDT, (b) BMDT, (c) BEDO, (d) BMDO, (e) BEDOR e (f) BMOR	56
Figura 20	– Gráfico de ajuste (valores reais de concentração versus valores de concentração previstos pelo modelo PLS) para as amostras de calibração (○) e de previsão (*) dos modelos PLS de: a) BEDT, b) BMDT, c) BEDO, d) BMDO, e) BEDOR e f) BMDOR	60
Figura 21	– Gráfico de erros para as amostras de calibração (○) e de previsão (*) dos modelos PLS de: a) BEDT, b) BMDT, c) BEDO, d) BMDO, e) BEDOR, f) BMDOR	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Potencialidades das matérias-primas brasileiras para a produção de biodiesel	19
Tabela 2	–	Regiões espectrais no infravermelho	22
Tabela 3	–	Parâmetros físico-químicos dos biodieseis de óleo de palma	37
Tabela 4	–	Conjunto de amostras preparadas para a construção dos modelos PLS para a determinação de adulterantes	39
Tabela 5	–	Conjunto de amostras preparadas para a construção dos modelos PLS para a determinação de teor de biodiesel	40
Tabela 6	–	Número de amostras no conjunto de calibração e previsão, quantidade de VL, RMSECV e variância capturada dos modelos PLS para determinação de teor de biodiesel	52
Tabela 7	–	Número de amostras no conjunto de calibração e previsão, quantidade de VL, RMSECV e variância capturada para os modelos PLS para teor de óleos adulterantes	53
Tabela 8	–	Parâmetros de exatidão (RMSEC, RMSECV, RMSEP e EM) para os modelos PLS construídos	59
Tabela 9	–	Avaliação da presença de erro sistemático dos modelos PLS	66

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
BED	Biodiesel Etílico de Dendê
BEDO	B7 de Biodiesel Etílico de Dendê Adulterado com Óleo de Soja
BEDOR	B7 de Biodiesel Etílico de Dendê Adulterado com Óleo de Soja Residual
BMD	Biodiesel Metílico de Dendê
BMDO	B7 de Biodiesel Metílico de Dendê Adulterado com Óleo de Soja
BMDOR	B7 de Biodiesel Metílico de Dendê Adulterado com Óleo de Soja Residual
BEDT	Determinação de teor de Biodiesel Etílico de Dendê em diesel
BMDT	Determinação de teor de Biodiesel Metílico de Dendê em diesel
EM	Média do Erro Relativo
FT-MIR	Espectroscopia no Infravermelho Médio com a Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Mid Infrared</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	Coefficiente 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, <i>Standard Deviation of Validation</i>)
VL	Variável Latente.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Biodiesel e matéria-prima	15
1.2	Parâmetros de qualidades do biodiesel	20
1.3	Espectroscopia na região do infravermelho	22
1.4	Quimiometria	24
1.4.1	Calibração Multivariada	25
1.4.2	Análise por Quadrados Mínimos Parciais (PLS, do inglês Partial Least Squares)	26
1.4.3	Detecção de Amostras Anômalas (Outlier)	28
1.5	Validação do Modelo PLS	29
1.5.1	Exatidão.....	29
1.5.2	Linearidade.....	30
1.5.3	Teste para Erro Sistemático.....	30
2	OBJETIVOS.....	33
2.1	Objetivo Geral.....	33
2.2	Objetivos Específicos.....	33
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1	Amostras de Biodieseis e Diesel.....	35
3.2	Caracterização.....	37
3.2.1	Teor de água	37
3.2.2	Viscosidade	37
3.2.3	Índice de Acidez	38
3.2.4	Ponto de Fulgor.....	38
3.3	Obtenção das Amostras das Misturas Biodiesel/Diesel.....	39
3.4	Obtenção dos Espectros MIR	40
3.5	Obtenção dos Modelos de Calibração Multivariada	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1	Espectros no Infravermelho das Amostras.....	43
4.2	Modelos PLS B7.....	50
5	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Biodiesel e matéria-prima

A matriz energética mundial tem o petróleo como principal matéria-prima para a produção de combustíveis. No entanto, o mesmo entrou em um processo de esgotamento das reservas, levando a um problema mundial devido o crescente aumento da demanda nos próximos 40 anos (PAHL, 2008).

No Brasil, a matriz energética é mais limpa quando comparada com a matriz de outros países. A hidroeletricidade e a bioenergia são fontes limpas que fazem as emissões de CO₂ serem menores (DE GOUVELLO, 2010; SILVEIRA, 2013). Porém, o país ainda é dependente dos combustíveis fósseis conforme dados do Ministério de Minas e Energia, 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 à da gasolina. Além disso, o transporte rodoviário consome 63% dos derivados de petróleo produzidos no país.

Em 2015, a matriz energética brasileira chegou a 42,5% de sua origem em energias renováveis (MME, 2015). 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. Para tentar amenizar este impacto, começou-se a utilizar em larga escala a energia proveniente da biomassa, que além de ser uma opção como combustível renovável, tem o benefício de contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica (TREVISANI et al., 2007). Dentre os combustíveis renováveis que fazem parte da matriz energética brasileira, o biocombustível vem se destacando nos últimos anos.

O biodiesel é um combustível produzido a partir do óleo de leguminosas que pode substituir, parcial ou totalmente, o diesel fóssil. O apoio à produção do biodiesel vem sendo impulsionado por três objetivos: segurança energética, desenvolvimento rural e das alterações climáticas (ACKRILL; KAY, 2014).

O Brasil direcionou sua atenção aos projetos destinados à pesquisa do biodiesel no final da década de 1990, mas apenas a partir do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em dezembro de 2004 pelo Governo Federal, que o

biocombustível avançou significativamente, tornando-se um valioso instrumento de geração de riqueza e inclusão social (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME, 2005). Nesse sentido, o Brasil encontra-se em uma posição favorável, devido ao seu potencial para produção agrícola, levando a criação de programas de pesquisa, produção e incentivo ao biodiesel (LIMA FILHO; SOGABE; CALARGE, 2008).

A possibilidade de inserir o biodiesel na matriz energética brasileira permitiu atrair grandes investimentos na construção de usinas de produção de biodiesel no país, chegando hoje a um total de 52 plantas produtoras autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) com uma capacidade de produção diária de 20.310,11 milhões de litros por dia (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, 2016a).

O biodiesel possui algumas características que representam vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como não conter enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetano, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor, menor índice de emissão de gases, além de ser proveniente de fontes renováveis (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

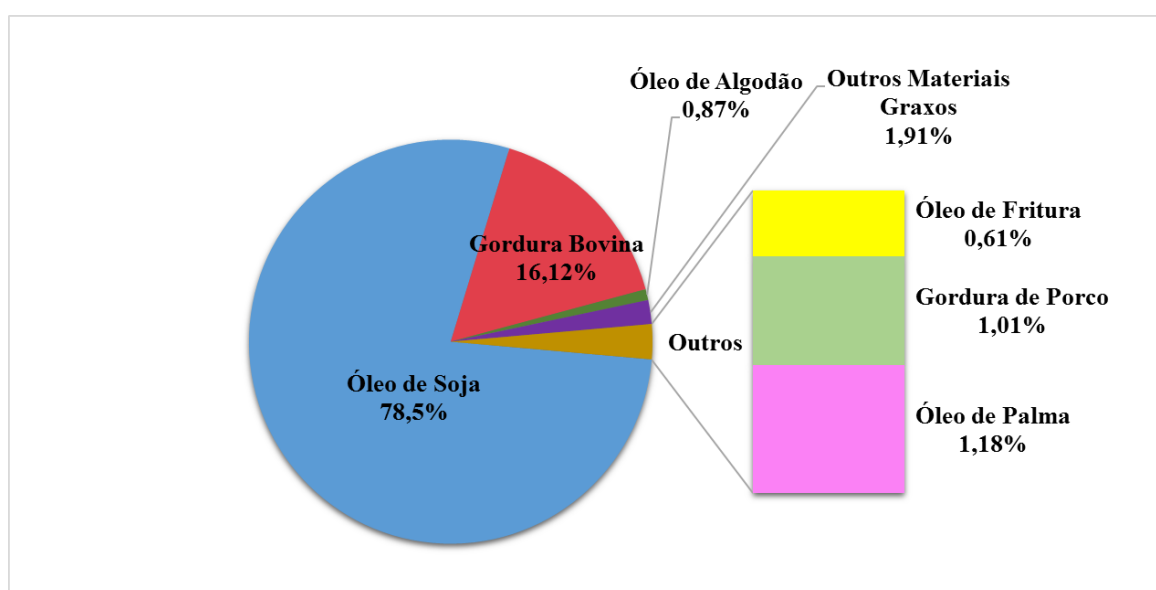
De acordo com a ANP, o biodiesel é definido como uma mistura de mono-alquil ésteres derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, que pode ser obtido através de um processo de transesterificação (ANP, 2014), no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres (ENCINAR et al., 2002). A utilização do biodiesel é simples e eficaz, devido a sua grande miscibilidade com diesel em todas as proporções, além de ser utilizado como combustível puro ou nestas misturas com diesel (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Segundo o boletim da ANP, as matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil são: óleo de soja, gordura bovina, óleo de algodão, óleo de fritura usado, gordura de porco, gordura de frango e óleo de palma (ANP, 2016a). Porém a soja se destaca no cenário por ser uma matéria-prima já consolidada no Brasil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS – ABIOVE, 2016). Algumas características da soja, como o teor de óleo entre 20 e 22% e fácil adaptação aos diversos tipos de clima, levaram à formação de um complexo industrial destinado ao seu processamento (MACIEL et al., 2005). Por isso, a soja é a matéria-prima mais empregada para a produção de biodiesel no Brasil (78,5%) seguido das matérias-primas gordura bovino (16,12%) e óleo de algodão (0,87%), e

outros óleos dentre eles o óleo de palma com participação de (1,18%), conforme demonstra a Figura 1(ANP, 2016a).

A palma é uma oleaginosa que tem grandes vantagens sobre outras, a começar pela sua capacidade de produção que é cinco vezes maior que a soja, bem como apoio do governo para o plantio em áreas desmatadas.

Figura 1 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil



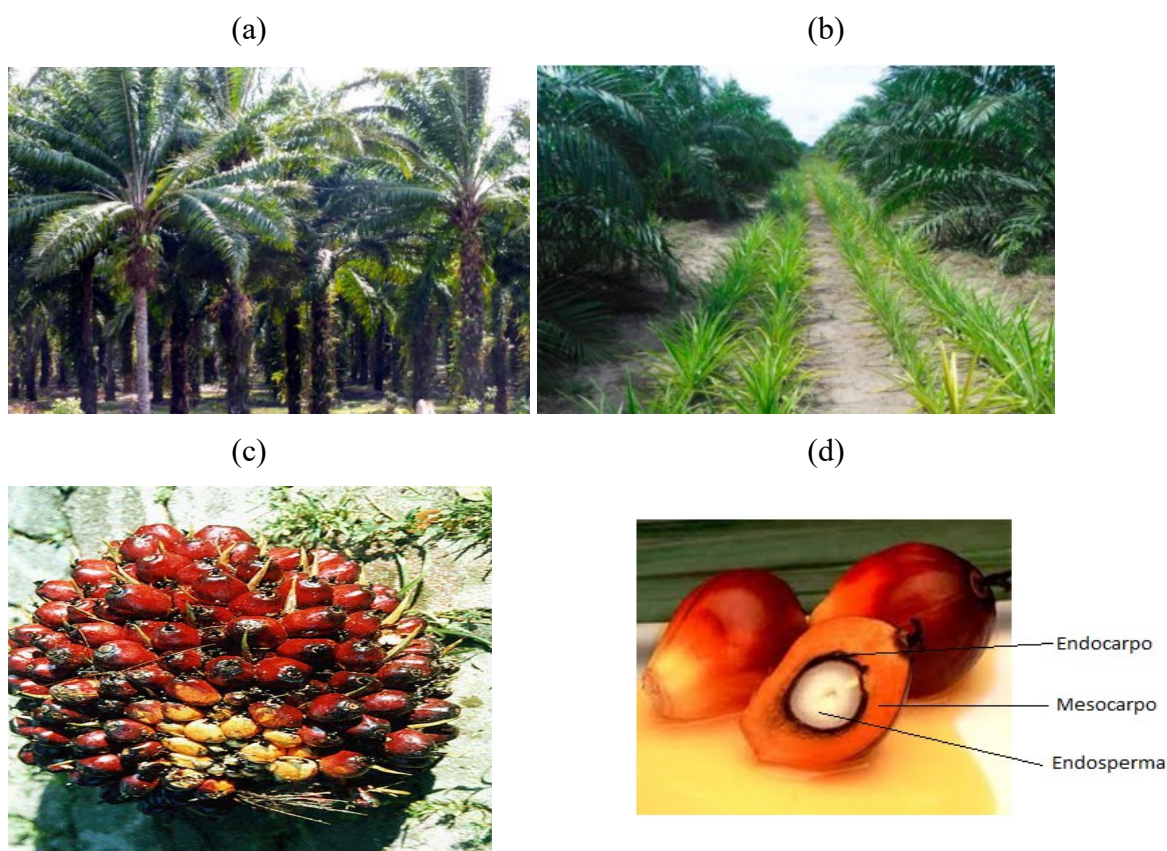
Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **Boletim Mensal do Biodiesel** (2016, p. 10).

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*), Figura 2(a) é uma palmeira de origem africana que se desenvolve bem em regiões tropicais, com clima quente e úmido. Acredita-se que a palma tenha se originado na África, mas as regiões mais produtivas estão localizadas no sudeste da Ásia, especialmente Malásia e Indonésia, que juntos respondem por cerca de 80% da produção total mundial (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014). A plantação de palma pode ser feita de forma compartilhada com outra cultura rasteira como pode ser visto na Figura 2(b). A palma africana é formada por cachos com grandes quantidades do frutos Figura 2(c). A semente Figura 2(d), contém uma concha e um, dois ou até mesmo três núcleos. O núcleo é composto por camadas de endosperma oleoso rodeado por um tegumento castanho coberto com uma rede de fibras. A palma apresenta grande capacidade de produção de óleo, consistindo numa alternativa superior em relação às outras oleaginosas (BECKER, 2010;

VILLELA, 2014), por exemplo, um hectare de plantação de palma rende duas toneladas de óleo por ano, enquanto a soja rende cerca de 396 quilos (Tabela 1) (BRITO, 2007; VILLELA, 2014).

A Malásia e a Indonésia são os maiores produtores mundiais de óleo de palma, responsáveis por 85% da sua produção mundial. A produção do biodiesel de palma no país é de grande relevância, pois o Brasil apresenta uma vasta extensão de terras aptas para o cultivo dessa matéria-prima e a ocupação destas áreas vem avançando anualmente por causa de incentivos de programas do governo como Programa de Plantio Comercial e Recuperação de Florestas (PROPFLORA) e Programa de Estímulo à Produção Agropecuária Sustentável (PRODUSA), programas que liberam créditos para pequenos, médio e grandes agricultores plantarem em áreas devastadas (BANCO DA AMAZÔNIA, 2016; BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES, 2011).

Figura 2 – Plantação de palma africana (a), plantação compartilhada de palma africana e abacaxi (b), cacho da palma africana (c), fruto da palma africana (d).



Fonte: Embrapa Amazônia –. **Óleo de palma** (2010, p. 35).

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
Palma africana (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).

Atualmente, a Agropalma empresa de extração de óleo de palma, situada no norte do país, atualmente é a maior produtora do óleo de palma no Brasil, atuando em conjunto com agricultores locais no estado do Pará. A localização geográfica e as áreas disponíveis para o cultivo, além da tecnologia de processamento, são fatores extremamente importantes para o desenvolvimento bem-sucedido das culturas da palma, assim como o manejo do uso do solo, objetivando à minimização dos impactos ambientais e sociais. O estado do Pará possui potencial significativo de terras, mão de obra disponível e usinas para processamento, requisitos fundamentais para a produção bem-sucedida do biodiesel de palma (MONTEIRO, 2007). Atualmente, 160 mil hectares de palma são cultivados no estado do Pará com a finalidade de produzir biodiesel, com planos de expansão do cultivo para cerca de 330 mil hectares até o ano de 2020 (GLASS, 2013). Entretanto, é uma produção menor quando comparada aos grandes produtores como Malásia e Indonésia (INDEX MUNDI, 2015).

A comercialização do biodiesel de palma deve atender as especificações estabelecidas pela ANP, a qual regulamenta as atividades nas indústrias dos combustíveis e fiscaliza o cumprimento das normas (ANP, 2016b). 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).

Para garantir a qualidade do biodiesel de palma é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a

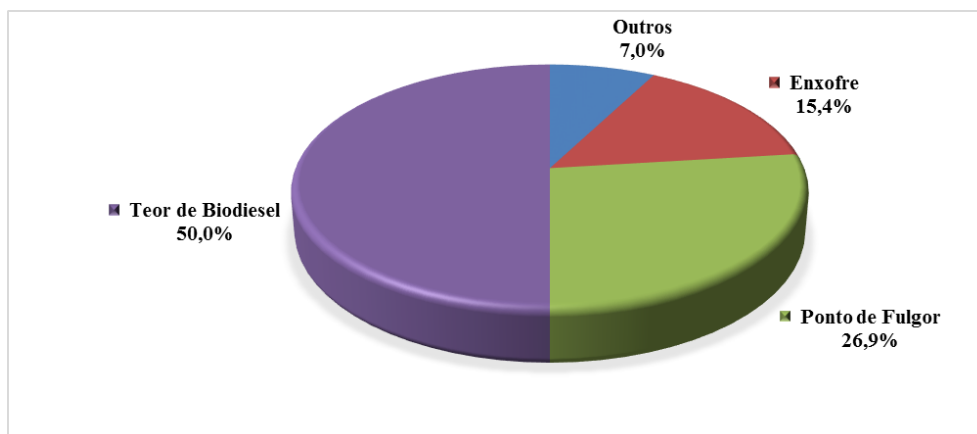
qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. Dentre estes padrões de qualidade, pode-se destacar a presença de água, viscosidade cinemática, estabilidade à oxidação e massa específica.

A presença de água, além de promover a hidrólise/degradação do biodiesel de palma, 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 insaturações, mais suscetível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativas e menor sua estabilidade (LÔBO; et al, 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.

1.2 Parâmetros de qualidades do biodiesel

O biodiesel tem uma alta miscibilidade com o diesel, o que favorece o uso das misturas destes combustíveis, denominadas de BX, onde X indica a porcentagem volumétrica de biodiesel na mistura. Desde novembro de 2014 a Lei no. 13.033 obriga a adição de 7,00% (v/v) de biodiesel ao diesel comercializado no Brasil, mistura denominada de B7 (BRASIL, 2014). Uma das vantagens no uso desta mistura é a possibilidade de aproveitamento da rede de distribuição de combustível já existente, além da possibilidade de 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 da ANP, descobriu-se que parte significativa das misturas biodiesel/diesel vendidas no país estava fora das especificações de qualidade, onde 50% das não-conformidades estavam relacionadas ao teor de biodiesel nas misturas estar acima ou abaixo do 7% (v/v), Figura 3. As outras não conformidades referem-se ao ponto de fulgor (temperatura mais baixa na qual a aplicação de chama provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido) com 26,9%, teor de enxofre acima do permitido (15,4%) e outras não-conformidades com 3% (ANP, 2016b).

Figura 3 – 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** (2016, p. 7).

Existem três procedimentos padrões para quantificar biodiesel em misturas com diesel: a norma europeia EN 14078 (EUROPEAN STANDARDS – EN, 2014), a Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR) 15568 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, 2008) e a norma D7371 da *American Society for Testing and Materials* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 2014). Norma EN 14078 utiliza a espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR) e baseia-se na construção de uma curva de calibração univariada usando a intensidade da banda de absorvância associada à vibração de estiramento da carbonila (C=O) presente nos ésteres ($\sim 1745\text{ cm}^{-1}$). A ASTM D7371 e ABNT NBR15568 também utilizam a espectroscopia no infravermelho médio, através de medições de transmitância ou reflectância total atenuada (ATR) aliada ao método quimiométrico por quadrados mínimos parciais (PLS). O método ASTM sugere o desenvolvimento de três modelos dependendo da faixa de concentração: (i) 0-10% (v/v), (ii) 10-20% (v/v) e (iii) 20-30% (v/v). O procedimento da norma ABNT NBR sugere o desenvolvimento de dois modelos analíticos, um para intervalo de 0,05 a 8,00% (v/v) e o outro para o intervalo de 8,0 a 30,0% (v/v).

Os modelos construídos para ambos os métodos, devem ter erros quadráticos médio de previsão (RMSEP) que não sejam maior que 0,1% (v/v) e 1% (v/v), respectivamente. Além disso, deve ser selecionado as regiões do espectro características das ligações C-O ($1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) e C=O ($1735\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) presente nos ésteres (ABNT, 2008). Assim, verifica-se que,

embora sejam encontrados diferentes procedimentos para análise de misturas biodiesel/diesel, todas utilizam a espectroscopia no infravermelho médio.

Para uma melhor avaliação, também é recomendado seguir as orientações da norma ASTM E1655-05 (ASTM, 2012). Esta norma descreve um guia prático de procedimentos para coleta e tratamento de dados na quantificação de analitos quando se utiliza a espectroscopia no infravermelho, tanto na região do infravermelho próximo quanto médio, além de apresentar critérios para avaliação e validação do modelo de calibração.

1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Atualmente, a espectroscopia na região do infravermelho tem se destacado como técnica analítica por proporcionar métodos rápidos, robustos, não-destrutivos, não-invasivos, o que possibilita aplicações automáticas e em tempo real.

A região espectral do infravermelho é dividida em três sub-regiões, sendo estas: a região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*), a região do infravermelho médio (MIR, do inglês *Mid Infrared*) e a região do infravermelho distante (FIR, do inglês *Far Infrared*), conforme mostrado na Tabela 2 (OSBORNE; FEARN; HINDLE, 1993; SMITH, 2011).

Tabela 2 – Regiões espectrais no infravermelho

Região no infravermelho	Intervalos de número de onda (ν) - (cm^{-1})	Intervalos de comprimentos de ondas (λ) - (μm)
Próximo (NIR)	14000 a 4000	0,78 a 2,5
Médio (MIR)	4000 a 400	2,5 a 50
Distante (FIR)	400 a 100	50 a 1.000

Fonte: Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R. **Princípios de análise instrumental**, 2009, p. 445.

A absorção da radiação infravermelha ocorre em compostos moleculares que possuem pequenas diferenças de energia entre diversos estados vibracionais e rotacionais. Estas transições vibracionais ou rotacionais das moléculas são provocadas por variações de energia quando há incidência de radiação infravermelha. Uma ilustração da vibração atômica de estiramento seriam duas massas conectadas por uma mola. Se uma força é aplicada ao longo do eixo da mola, resulta em uma vibração chamada movimento harmônico simples. A energia potencial deste oscilador harmônico é proporcional ao trabalho requerido para deslocar a

massa, e sua curva é uma parábola. A energia é máxima quando a mola está comprimida ou esticada em sua amplitude máxima. O sistema de oscilação é dependente da constante de força da mola e da massa do corpo, resultando na frequência natural do oscilador mecânico, mas esta frequência independe da energia fornecida ao sistema. Variações de energia resultam em uma variação na amplitude de vibração (ATKINS; PAULA, 2006; HSU, 1997).

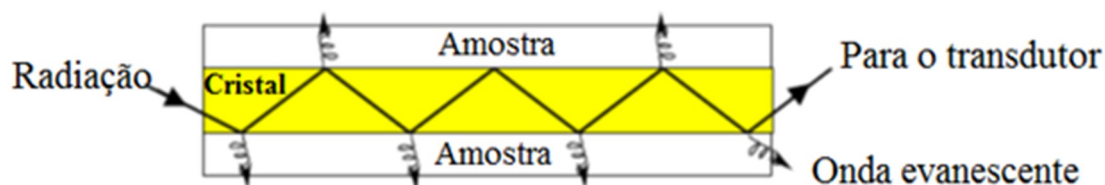
A região do MIR é a principal região da espectroscopia vibracional. Esta região está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais, que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado. Os espectros no MIR permitem a identificação de moléculas orgânicas e a caracterização de grupos funcionais pertencentes às proteínas, polissacarídeos, lipídios e também biodiesel (BELLON; VIGNEAU; SÉVILA, 1994). A região MIR começou a ser aplicada no final dos anos 50 para análise qualitativa de compostos orgânicos, e, desde então, sua aplicação estava relacionada principalmente à identificação de ligações moleculares. Até meados da década de 70, a maioria dos instrumentos era do tipo dispersivo baseado em redes de difração. Com o surgimento dos espectrômetros com Transformada de Fourier (FT), relativamente baratos, aumentou notavelmente o número e o tipo de aplicações da espectroscopia no infravermelho. Dentre as vantagens dos instrumentos que empregam a Transformada de Fourier estão: a melhora da relação sinal-ruído, a significativa redução no tempo de varredura, melhora na resolução espectral e reprodutibilidade no comprimento de onda (SMITH, 2011).

A Espectroscopia no Infravermelho Médio com a Transformada de Fourier (FT-MIR), também 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).

Uma vantagem da técnica é a possibilidade de empregar o acessório de reflexão total atenuada (ATR), que obtém espectros rápidos para uma ampla variedade de tipos de amostras com um mínimo de preparação possível. Assim, linhas, fios, tecidos, fibras, pós, pastas, suspensões, polímeros, borrachas e outros materiais podem ser analisados pressionando as amostras sobre o cristal ATR. Em amostras líquidas, como por exemplo, a amostra de mistura biodiesel/diesel, as mesmas podem ser adicionadas diretamente no acessório ATR (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2007).

A espectroscopia de ATR baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um menos denso (amostra) ocorre uma reflexão. A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência; além de certo ângulo crítico, a reflexão é total. No processo de reflexão, o feixe se comporta como se penetrasse um pouco no meio menos denso antes que a reflexão ocorra. A profundidade de penetração, que varia de uma fração até vários comprimentos de onda, depende do comprimento de onda da radiação incidente, dos índices de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe incidente em relação à interface. A radiação penetrante é chamada onda evanescente. Se o meio menos denso absorve essa onda evanescente, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2007). Esse fenômeno é conhecido como refletância total atenuada (ATR), representado na Figura 4.

Figura 4 - Processo de reflexão na Refletância Total Atenuada (ATR) horizontal



Fonte: O autor

Os espectros obtidos na região do MIR fornecem informações químicas características de cada composto, mas a grande sobreposição de sinais dificulta a interpretação visual dos mesmos (SMITH, 2011). Para resolver este problema, torna-se necessário a aplicação de métodos quimiométricos de análise multivariada, a fim de extrair informações relevantes.

1.4 Quimiometria

A quimiometria é definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos de forma a extrair uma maior quantidade de informações e otimizar os resultados analíticos (VANDEGINSTE et al., 1988). Ela surgiu na década de 1970, e tem sido amplamente empregada nos últimos anos, principalmente

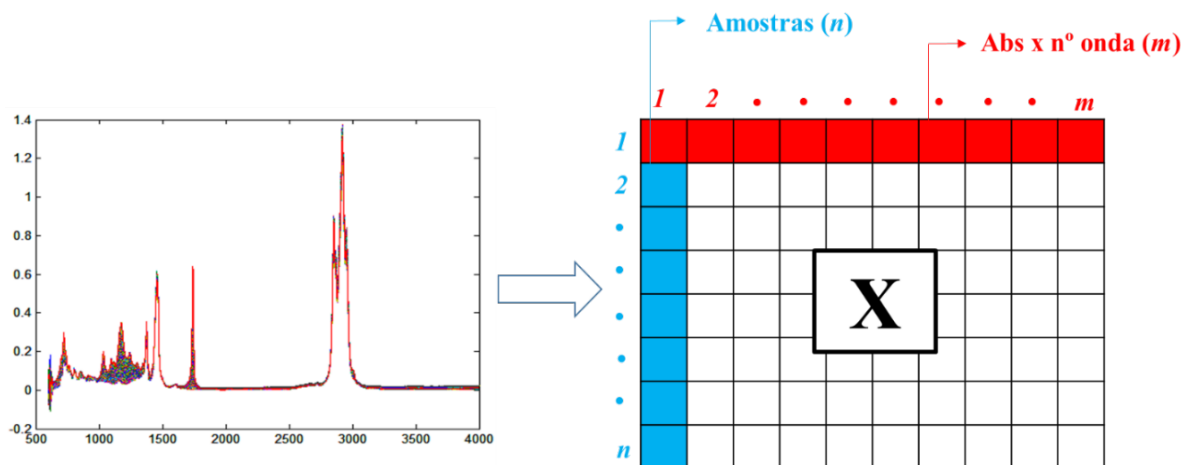
devido aos avanços dos instrumentos dos laboratórios, bem como o uso de computadores mais eficientes (MILLER; MILLER, 2010). Ela é dividida de acordo com a área em que é aplicada, sendo as principais: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, monitoramento e modelagem de processos multivariados, métodos de inteligência artificial, entre outros (VANDEGINSTE et al., 1988). O presente trabalho se limita ao uso da quimiometria na área de calibração multivariada.

1.4.1 Calibração Multivariada

A calibração multivariada constrói modelos matemáticos que relacionam a resposta de um instrumento analítico com alguma(s) propriedade(s) de interesse das respectivas amostras. A partir do modelo construído é possível a quantificação dessa(s) propriedade(s) em novas amostras onde elas são desconhecidas. Dentre os métodos de calibração existentes, os mais difundidos ainda são os métodos de calibração univariada, também conhecidos como calibração de ordem zero. Nestes métodos tem-se apenas uma medida instrumental para cada uma das amostras de calibração, isto é, para cada amostra tem-se apenas um vetor. No entanto, a aplicação da calibração univariada é restrita, visto que, quando a amostra não é livre de interferentes e a medida é realizada diretamente por uma metodologia instrumental, provavelmente ocorrerá desvios na determinação da propriedade de interesse e a aplicação deste método de calibração torna-se inviável (CHUI; ZUCCHINI; LICHTIG, 2001).

A calibração multivariada, é uma técnica que tem mais de uma resposta instrumental relacionada com a propriedade de interesse. Uma das vantagens destes métodos de calibração é a possibilidade de analisar a amostra mesmo na presença de interferentes, desde que estes interferentes estejam presentes nas amostras utilizadas para a construção do modelo de calibração. Outras vantagens apresentadas por esse tipo de calibração são determinações simultâneas e análises mesmo sem resolução. Neste tipo de calibração a resposta instrumental é representada na forma de matriz, enquanto a propriedade de interesse, determinada por uma metodologia padrão, é representada por um vetor (MARTENS; NAES, 1996). A Figura 5 ilustra como uma matriz de dados \mathbf{X} de dimensão $m \times n$, ou seja, m objetos (espectros) e n variáveis (números de onda), pode ser construída a partir dos vetores de respostas instrumental.

Figura 5 – Organização dos espectros para a construção da matriz de dados **X**



Fonte: O autor.

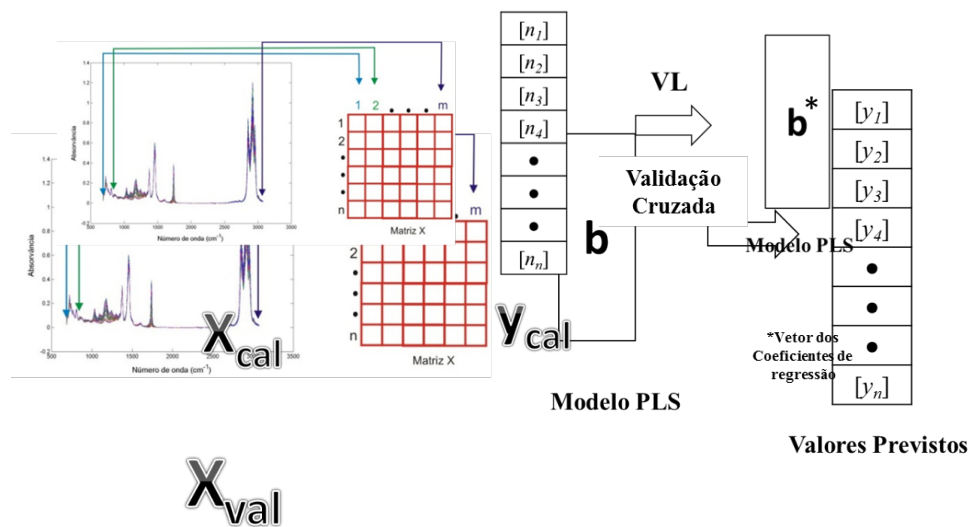
Vários métodos multivariados são utilizados em química analítica para a construção dos modelos de calibração. Os métodos mais empregados são: Regressão Linear Múltipla (MLR, do inglês *Multiple Linear Regression*), Regressão por Componentes Principais (PCR, do inglês *Principal Components Regression*) e Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*) (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, 1986). Este trabalho será desenvolvido com base na regressão por Quadrados Mínimos Parciais - PLS.

1.4.2 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 **X** e as correlaciona, através de operações matemáticas, com as informações retiradas do conjunto de dados de referência (vetor **y**). Através da combinação da matriz **X** com o vetor **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 **y** são incorporadas, de forma que cada VL é modificada para que a covariância entre **X** e **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 X e o vetor de regressão, prevendo-se então a concentração dessas amostras conforme mostrado na Figura 6 (GELADI; KOWALSKI, 1986; WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

Figura 6 – Construção e validação do modelo de regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS)



Fonte: O autor

A determinação do número correto de variáveis latentes 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 mesmo. A validação cruzada pode ser realizada em blocos, ou seja, um determinado número 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 sido previstas e o Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) é calculado de acordo com a Equação 1:

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

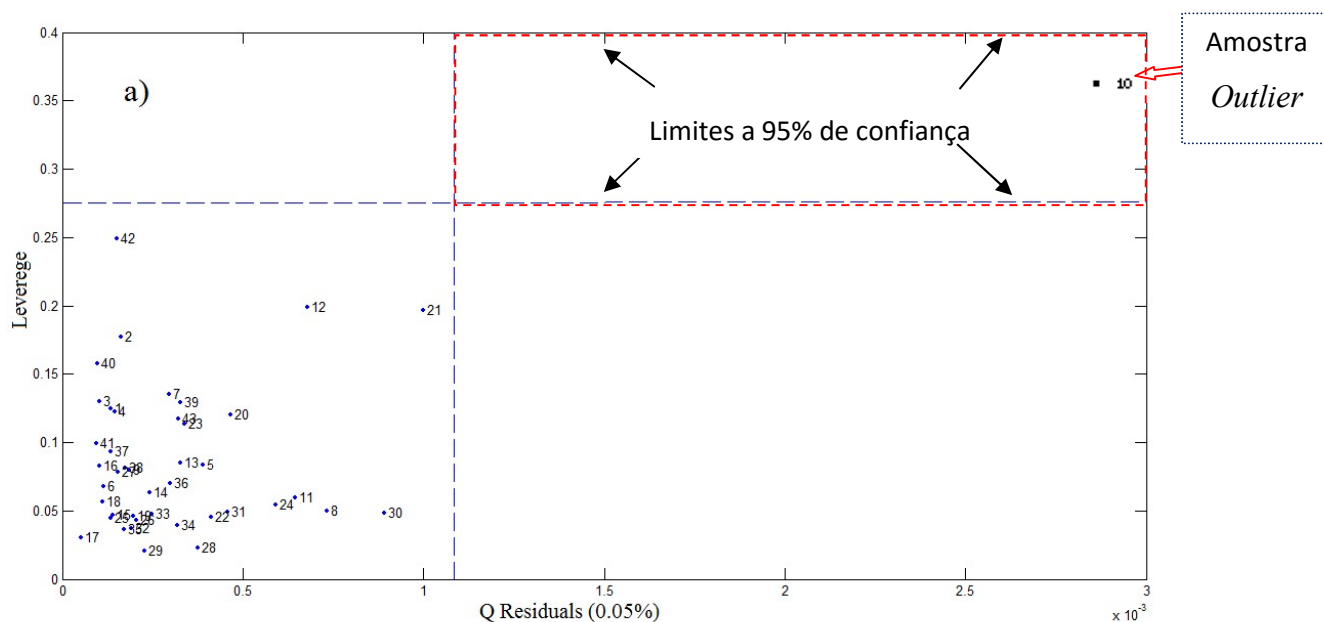
onde y_i , \hat{y}_i e n são, os valores reais, valores previstos pelo modelo PLS e número de amostras de calibração, respectivamente.

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 (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.

1.4.3 Detecção de Amostras Anômalas (*Outlier*)

No conjunto de amostras utilizadas na etapa de calibração existe a possibilidade de ocorrência de diferenças espectrais que definem um comportamento muito diferente entre uma ou mais amostras em relação às demais, que 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, estas devem ser retiradas 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. Para a identificação dessas amostras anômalas existem vários métodos, onde é possível 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 10 encontra-se fora dos limites a 95% de confiança (linhas pontilhadas) e, 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.

Figura 7 – Gráfico de *leverage* versus resíduos

Fonte: O autor.

1.5 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 normas e trabalhos científicos que enfocam a validação de modelos de calibração multivariada (VALDERRAMA et al., 2009). Existem órgãos que apresentam normas com parâmetros para se fazer a validação, como por exemplo, a norma ASTM E1655-05 (ASTM, 2012) a qual descreve 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.

1.5.1 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, do inglês *Root Mean Square Error of Calibration*) e do erro quadrático médio de previsão

(RMSEP, do inglês *Root Mean Square Error of Prediction*), os quais são calculados de acordo com a Equação 2 (VALDERRAMA et al., 2009).

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

Em que N é o número de amostras, y_i o valor de referência e \hat{y}_i é o valor previsto pelo modelo de calibração. Quando aplicado nas 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.

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

1.5.2 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 et al., 2009).

1.5.3 Teste para Erro Sistemático (“bias”)

De acordo com a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), “bias” é definido

como a diferença entre a média da população e o valor verdadeiro. A existência desse tipo de erro afeta a precisão, exatidão e a determinação dos intervalos de confiança. A norma ASTM E1655-05 aborda a investigação de erros sistemáticos em modelos de calibração multivariada através do teste t-Student para as amostras de validação no nível de 95% de confiança, a partir do qual é possível avaliar quantitativamente se o “bias” presente no modelo é significativo ou não. Para este teste, primeiro é calculado a média do “bias” para o conjunto de validação usando a Equação 4, em que, n corresponde ao número de amostras do conjunto de validação.

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

A seguir, o desvio padrão dos erros de validação (SDV) é obtido pela Equação 5:

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

O valor de t é dado por:

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

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

2 OBJETIVO

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O projeto tem como objetivo geral aplicar a técnica de espectroscopia na região do Infravermelho Médio (MIR) aliada ao método de calibração multivariada por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para desenvolver e validar métodos analíticos eficientes, capazes de: (i) quantificar os adulterantes óleo de soja e de soja residual nas misturas biodiesel/diesel (B7) tanto metílico quanto etílico, de óleo de palma e em suas misturas com diesel; e (ii) determinar o teor de biodieseis etílico e metílico de óleo de palma em misturas com diesel (BX). A faixa de adulteração e concentração foi de 0,25 a 30,00 % (v/v).

2.2 Objetivos Específicos

Construir modelo PLS para determinar o teor de biodiesel metílico de óleo de palma na faixa de concentração de 0,25 a 30,00% (v/v).

Construir modelo PLS para determinar o teor de biodiesel etílico de óleo de palma na faixa de concentração de 0,25 a 30,00% (v/v).

Construir modelo PLS para determinar o teor do adulterante óleo de soja em misturas B7 diesel/biodiesel metílico de óleo de palma, na faixa de concentração de 0,25 a 30,00% (v/v).

Construir modelo PLS para determinar o teor do adulterante óleo de soja em misturas B7 diesel/biodiesel etílico de óleo de palma, na faixa de concentração de 0,25 a 30,00% (v/v).

Construir modelo PLS para determinar o teor do adulterante óleo de soja residual (fritura) em misturas B7 diesel/biodiesel metílico de óleo de palma, na faixa de concentração de 0,25 a 30,00% (v/v).

Construir modelo PLS para determinar o teor do adulterante óleo de soja residual (fritura) em misturas B7 diesel/biodiesel etílico de óleo de palma, na faixa de concentração de 0,25 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.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

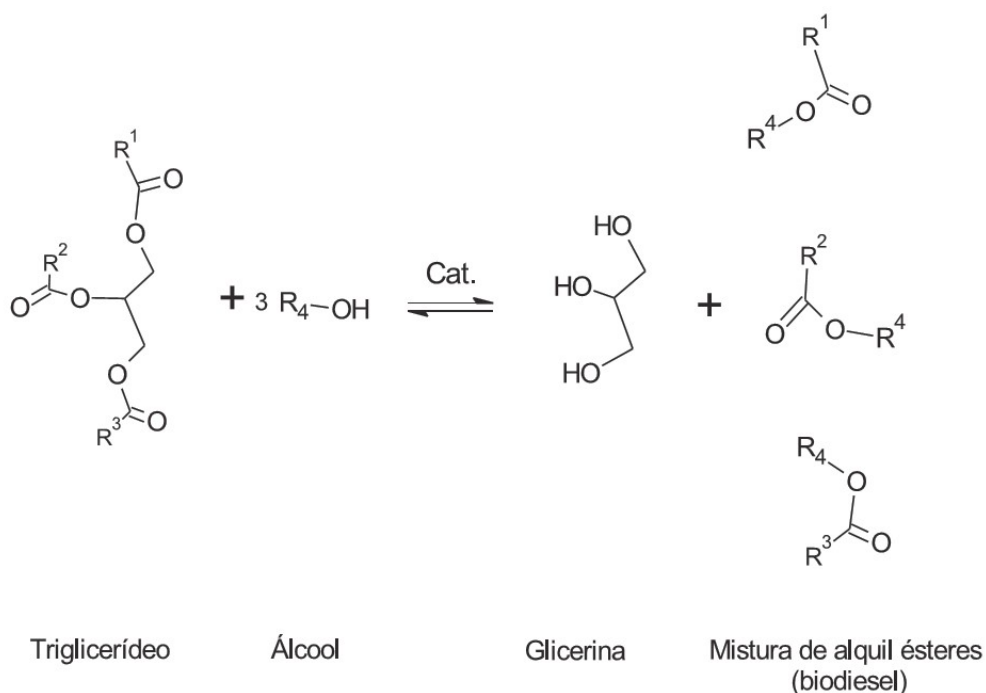
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Amostras de Biodieseis e Diesel

O biodiesel etílico e metílico de óleo de palma 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).

Os biodieseis de óleo de palma foram produzidos por catálise alcalina utilizando o hidróxido de potássio como catalizador. Os biodieseis foram produzidos tanto na rota etílica como na rota metílica. A Figura 7 mostra a equação representativa da reação durante a produção do biodiesel.

Figura 8 – Reação de transesterificação dos triglicerídeos.

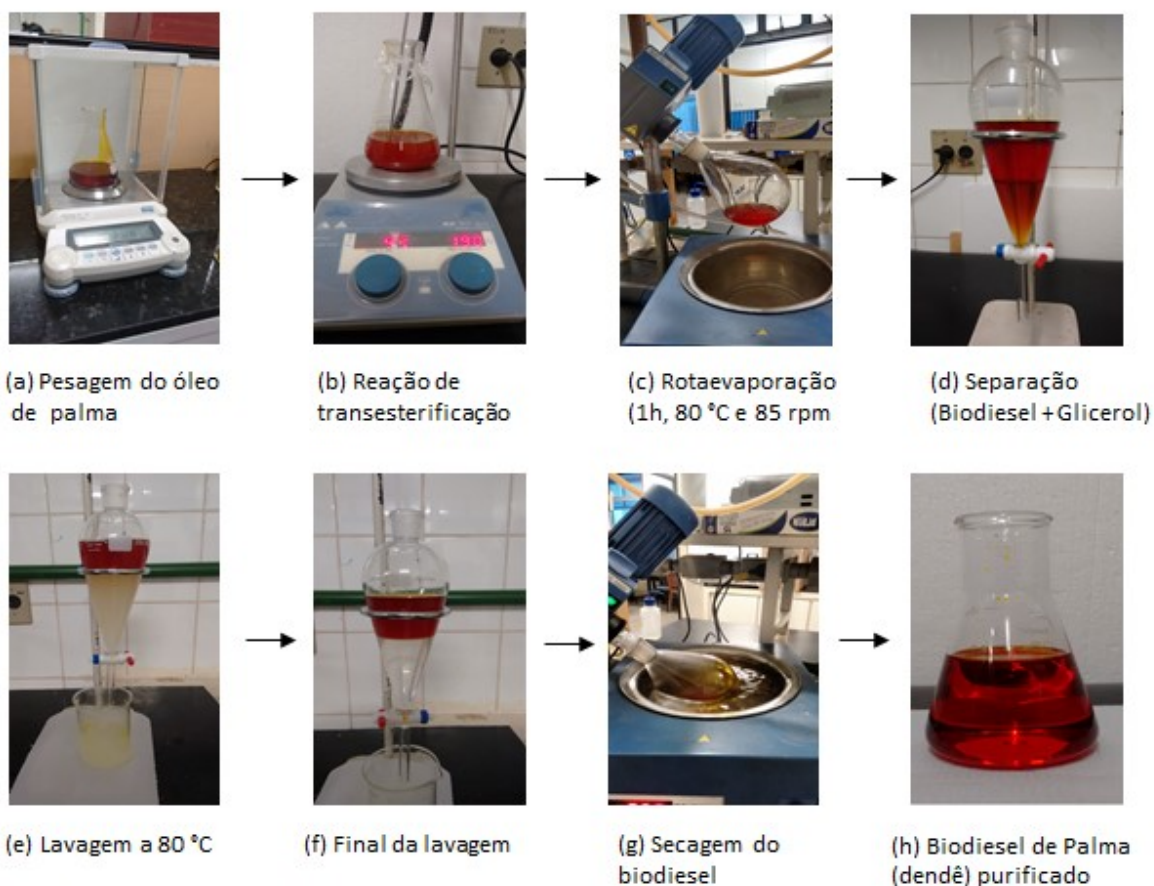


Fonte: CLAYDEN, 2011.

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) Final da lavagem; (g) Secagem; (h) Biodiesel purificado



Fonte: O autor.

3.2 Caracterização

Na Tabela 3 são apresentados os limites permitidos pela ANP dos parâmetros teor de água, viscosidade, índice de acidez, e ponto de fulgor (ANP, 2014). Os biodieseis de palma metílico e etílico estão dentro de todos os parâmetros especificados.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos dos biodieseis de óleo de palma

Parâmetros	Limites	BED	BMD
Teor de água mg/kg	200± 150	320	248
Viscosidade a 40 °C mm ² /s	3,0 - 6,0	4,7	5,5
Índice de acidez mg KOH/g	0,50 máx.	0,49	0,55
Ponto de fulgor	>100	180	160

* **BED** = biodiesel etílico de dendê; **BMD**= biodiesel metílico de dendê;

3.2.1 Teor de Água

A presença de água no biodiesel pode causar a hidrólise deste biocombustível, resultando em ácidos graxos livres, bem como a corrosão em tanques de estocagem. O biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade, e devido esta característica, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento. A norma brasileira indica o método ASTM D6304, que utiliza o método colorimétrico (Karl Fischer), com maior sensibilidade para determinar o teor de água, fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 200 mg/Kg (ANP, 2014; LÔBO et al., 2009).

3.2.2 Viscosidade

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (Knothe, 2005), tendo uma influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser

monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C. O método ABNT NBR 10441 estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de 3,0 a 6,0 mm² /s.

3.2.3 *Índice de Acidez*

O índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas, que é necessária para neutralizar uma grama de amostra, neste caso biodiesel. Este é expresso em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra. Os ácidos graxos podem conduzir à corrosão e são um indicador da presença de água no combustível (Gomes, 2006). Um elevado valor do índice de acidez indica que a produção do biodiesel não foi efetuada da melhor forma ou então que o produto final degradou-se por oxidação (Torres, 2006). Para além disso, o índice de acidez pode aumentar com tempo, devido ao combustível se degradar em contato com ar ou água (Gerpen et al, 2004). Para o biodiesel, é estabelecido, na EN 14104, um valor máximo para o índice de acidez de 0.50 mg KOH/g de biodiesel.

3.2.4 *Ponto de Fulgor*

O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor encontra-se próximo aos 170 °C, porém, mínimas quantidades de álcool adicionadas ao biodiesel ocasionam um decréscimo bastante significativo neste valor (FARIA, F.D, et al). Este comportamento torna o ponto de fulgor um parâmetro muito importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte, principalmente quando a transesterificação foi realizada com metanol que, além de altamente inflamável, apresenta elevada toxidez. O valor mínimo do ponto de fulgor permitido para o biodiesel, segundo a norma ASTM D6751 (método analítico ASTM D93), é de 130 °C.

3.3 Obtenção das Amostras das Misturas Biodiesel/Diesel (B7)

Para análise de adulteração, foi necessário a preparação do (B7), que é a mistura do biodiesel de óleo de palma metílico ou etílico com o diesel na razão de 7g do biodiesel para 93g do diesel. Depois de preparado ficou em repouso por 48 horas. Em seguida foi preparada os conjuntos de amostras adulteradas na faixa de concentração de 0,25 a 30%. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica (Sartorius, modelo BP211D). A solução de B7 foi homogeneizada em agitador Vortex, ficando em repouso 48 horas.

As amostras foram preparadas para calibração e previsão dos modelos, de forma que, os valores das concentrações das amostras de previsão fossem diferentes dos valores das concentrações das amostras de calibração.

As amostras utilizadas na construção dos modelos PLS para determinação de teor foram preparadas pela adição de biodiesel B100 no diesel na faixa de concentração de 0,25% a 30,00% (v/v). Já as amostras utilizadas na construção do modelo PLS para adulteração foram preparadas adicionando os óleos adulterantes (óleo de soja refinado ou soja residual) e em seguida completando com o biodiesel de dendê (B7), na faixa de concentração de 0,25 a 30,00% (m/m). Para cada modelo, foram preparadas 74 amostras, totalizando 444 amostras, divididas conforme mostram as Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Conjunto de amostras preparadas para a construção dos modelos PLS para a determinação de adulterantes em biodiesel (B7)

Tipo de biodiesel	Nº de amostras
BEDO (B7 de biodiesel etílico de dendê + Óleo de Soja)	Cal: 45
	Val: 29
	Total: 74
BMDO (B7 de biodiesel metílico de dendê + Óleo de Soja)	Cal:45
	Val: 29
	Total: 74
BEDOR (B7 de biodiesel etílico de dendê + Óleo de Soja residual)	Cal: 45
	Val: 29
	Total: 74
BMDOR (B7 de biodiesel metílico de dendê+ Óleo de Soja residual)	Cal: 45
	Val: 29
	Total: 74

Fonte: O autor.

Tabela 5 – Conjunto de amostras preparadas para a construção dos modelos PLS para a determinação de teor de biodiesel (B100)

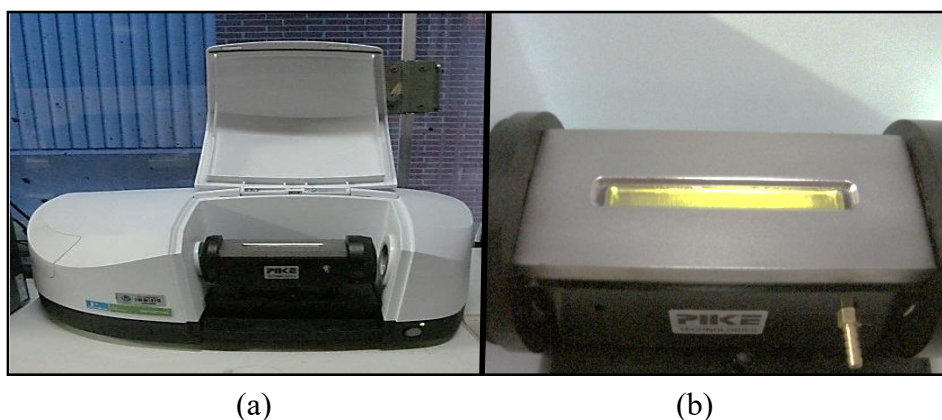
Tipo de biodiesel	Nº de amostras
BED (Biodiesel etílico de dendê) + Diesel	Cal: 45
	Val: 29
	Total: 74
BMD (Biodiesel metílico de dendê) + Diesel	Cal: 45
	Val: 29
	Total: 74

Fonte: O autor.

3.4 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 espectrômetro FTMIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two, Figura (10a) com acessório ATR horizontal de ZnSe (Pike Technologies). Após a leitura do espectro de cada amostra, o ATR horizontal, Figura (10b) foi limpo com álcool isopropílico (marca Synth, grau P.A).

Figura 10. (a) espectrômetro FT-MIR (Perkin Elmer, modelo Spectrum Two) e (b) ATR horizontal (Pike Technologies)



Fonte: Guimarães (2014).

Os espectros foram corrigidos pelo método *baseline*, o mesmo sendo aplicado nas regiões de 2.570 a 1.850 e de 4.000 a 3.200 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 cm^{-1} foram descartadas, por apresentarem grande quantidade de ruído e nenhuma banda de absorvância, respectivamente.

3.5 Obtenção dos Modelos de Calibração Multivariada

Foram construídos três modelos PLS para biodiesel etílico de dendê (BED) e três para biodiesel metílico de dendê (BMD). Os modelos são para adulteração ou determinação de teor. Os dados foram centrados na média, e o método *leave-one-out* foi empregado para a validação interna do modelo. O número de variáveis latentes foi selecionado de acordo com a porcentagem de variância que foi explicada em **X** (matriz de espectros) e **y** (valores de 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 retirada do conjunto pois são 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 e adulterantes 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.).

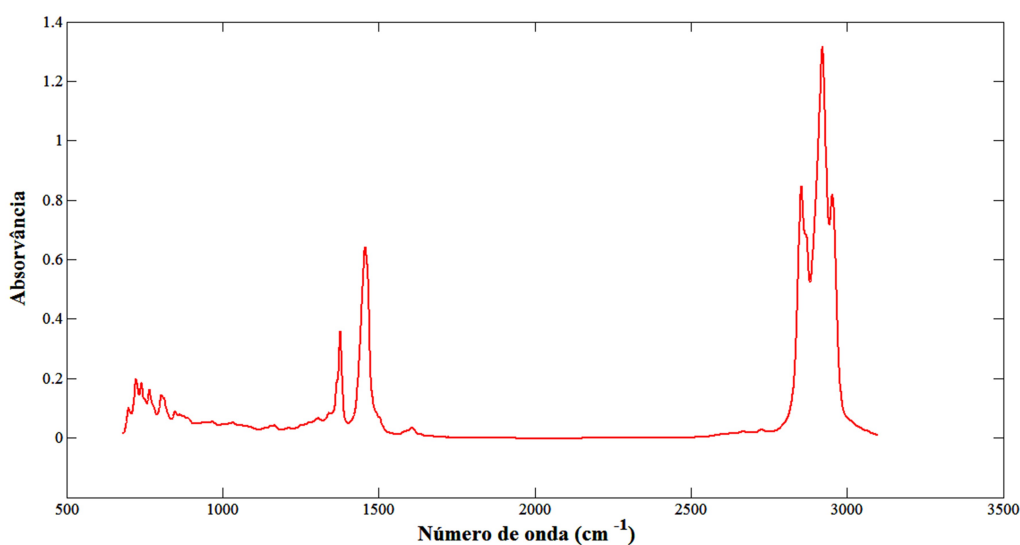
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectros no Infravermelho das Amostras

A Figura 11 mostra um espectro de uma amostra de diesel puro, onde observa-se essencialmente bandas de absorção correspondentes aos modos vibracionais característico de alcanos 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 metila 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 11 – Espectro do diesel puro



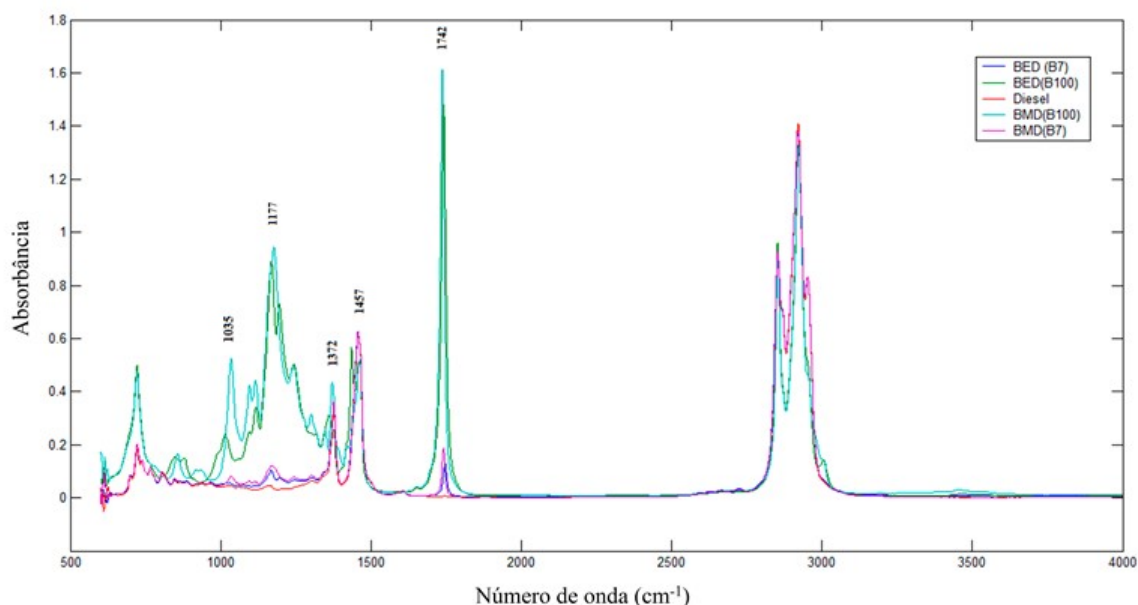
Fonte: O autor.

A Figura 12 mostra os perfis espectrais característicos dos biodieseis de palma (dendê) metílico e etílico B100 e em misturas com diesel (B7) bem como do óleo diesel. Nota-se a diferença entre o espectros do diesel e o biodiesel na região de impressão digital 1300 a 900 cm^{-1} , destacando as bandas de 1035 cm^{-1} , correspondente a deformação axial de -C-O; bandas aproximadamente iguais que se situam entre 1300 - 1000 cm^{-1} , referentes à

carbonila (1177 cm^{-1}) e ésteres saturados C-O; a banda em 1372 cm^{-1} , correspondente a uma deformação angular simétrica de $-\text{CH}_3$ e banda de 1457 cm^{-1} , atribuída a $-\text{CH}_3$, dando origem a banda de formação angular assimétrica. Esta banda geralmente se sobrepõe a deformação angular simétrica de $-\text{CH}_2$, tesoura que ocorre na região de $1480 - 1440\text{ cm}^{-1}$ (BARBOSA, 2007)

Outra região que se destaca para a diferenciação do biodiesel ao diesel é a região de 1742 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação $-\text{C}=\text{O}$ de ésteres de cadeia aberta saturada (BARBOSA, 2007).

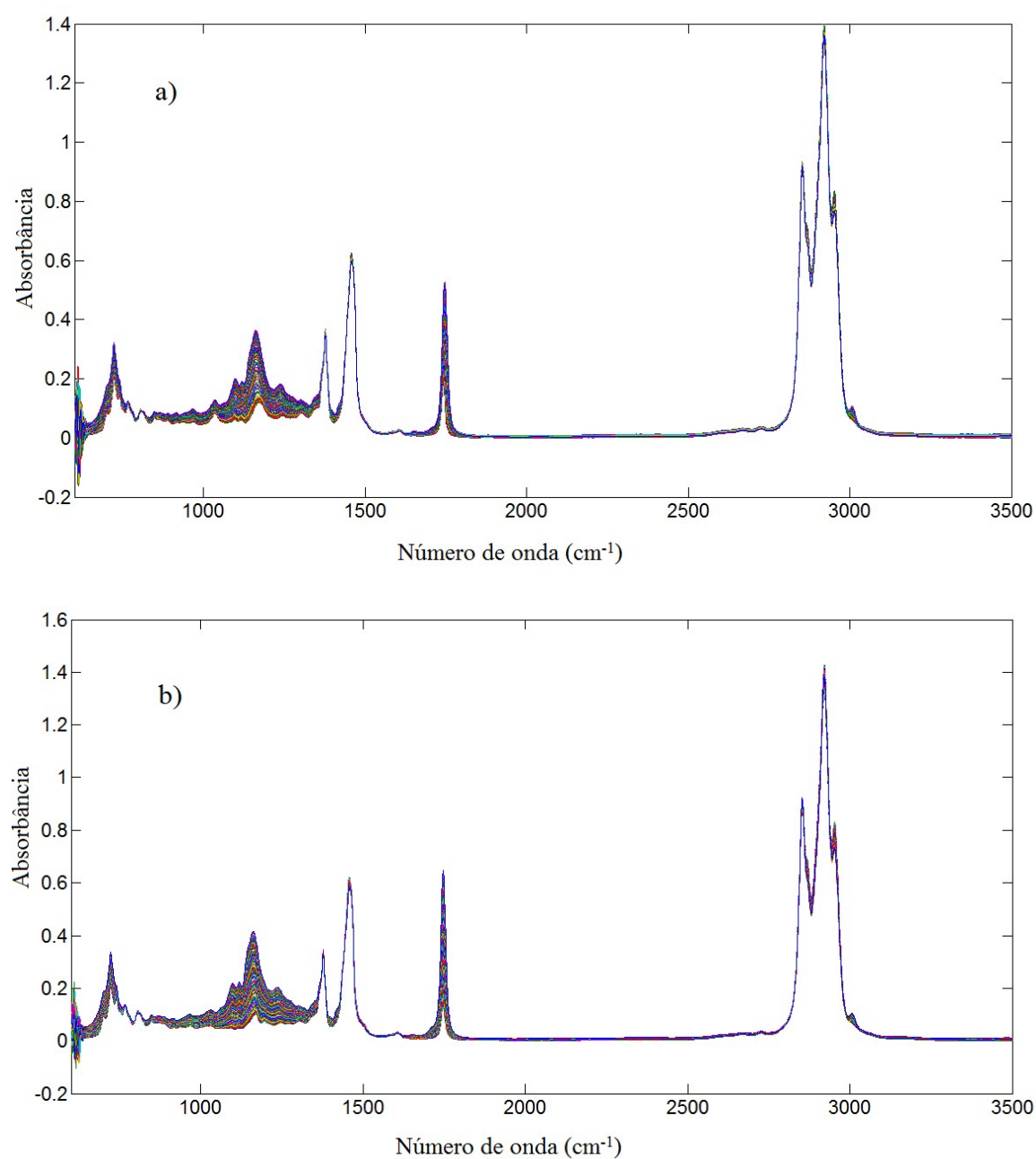
Figura 12 – Espectros MIR das amostras de biodieseis etílico e metílico de dendê (B100), (B7) e de óleo diesel

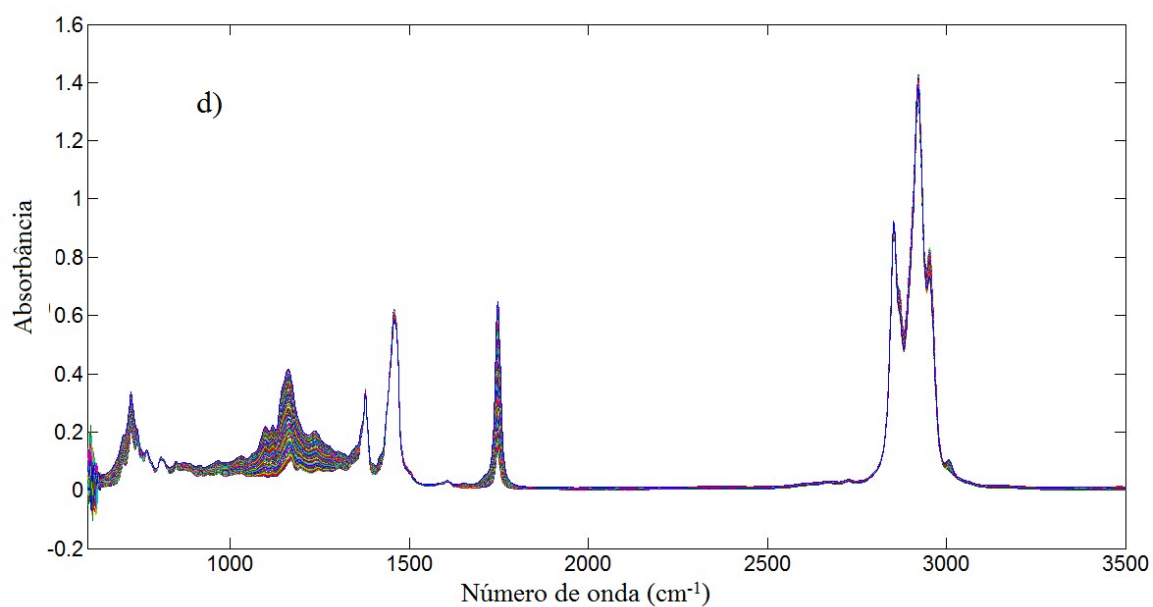
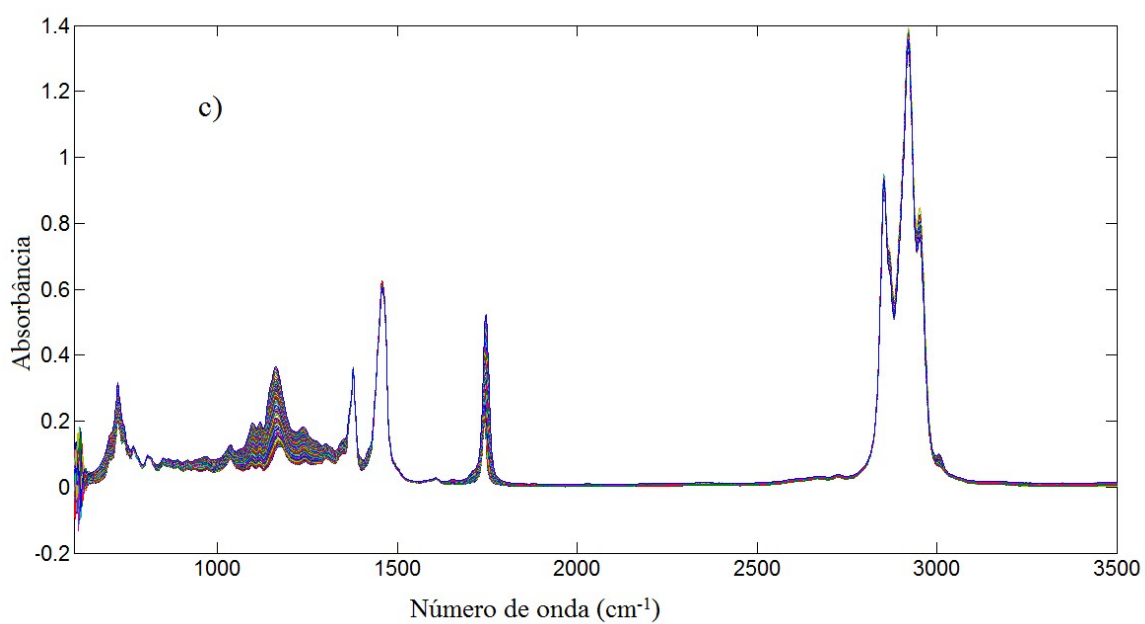


Fonte: O autor.

A Figura 13 mostra os espectros de B7, não corrigidos, da adulteração do (a) Biodiesel Etílico de Dendê com Óleo de Soja (BEDO), (b) Biodiesel Metílico de Dendê com Óleo de Soja (BMDO), (c) Biodiesel Etílico de Dendê com Óleo de Soja Residual de Fritura (BEDOR), (d) Biodiesel Metílico de Dendê com Óleo de Soja Residual de Fritura (BMDOR). Esses espectros apresentam flutuações na linha de base e ruído nas extremidades, assim é necessário aplicar métodos para correção de linha de base e retirar as regiões sem informações, com o objetivo de que representar a situação real da população das amostras.

Figura 13 – Espectros MIR não corrigidos dos: (a) Biodiesel etílico de dendê adulterado com óleo de soja (BEDO), (b) Biodiesel metílico de dendê adulterado com óleo de soja (BMDO), (c) Biodiesel etílico de dendê adulterado com óleo de soja residual (fritura) (BEDOR) e (d) Biodiesel metílico de dendê adulterado com óleo de soja residual (fritura)

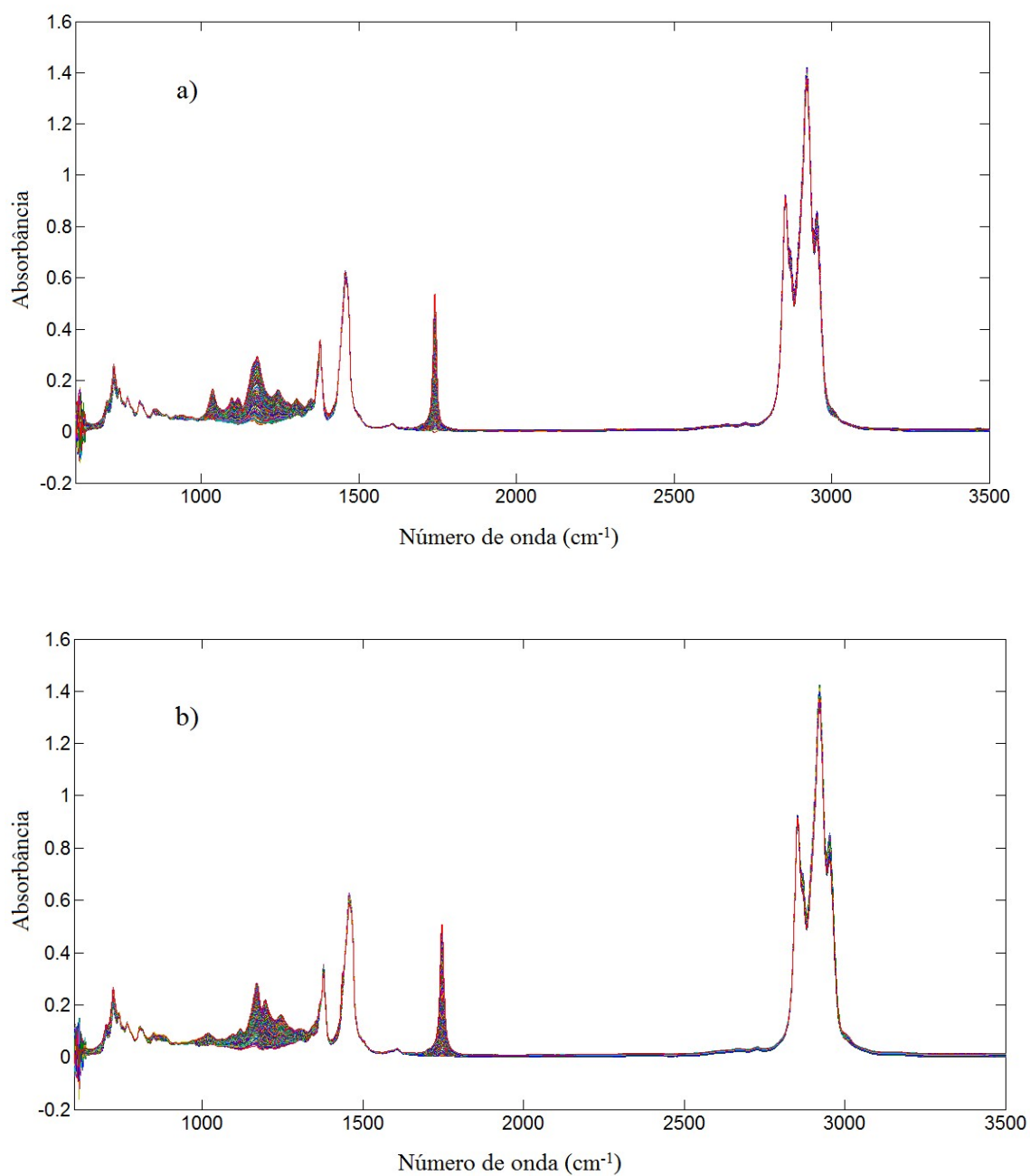




Fonte: O autor.

A Figura 14 apresenta dois conjuntos de espectros da determinação de teor de biodiesel. A Figura 14a corresponde à determinação de teor de biodiesel etílico de dendê (BEDT) no diesel, já a Figura 14b corresponde à determinação de teor de biodiesel metílico de dendê (BMDT) no diesel.

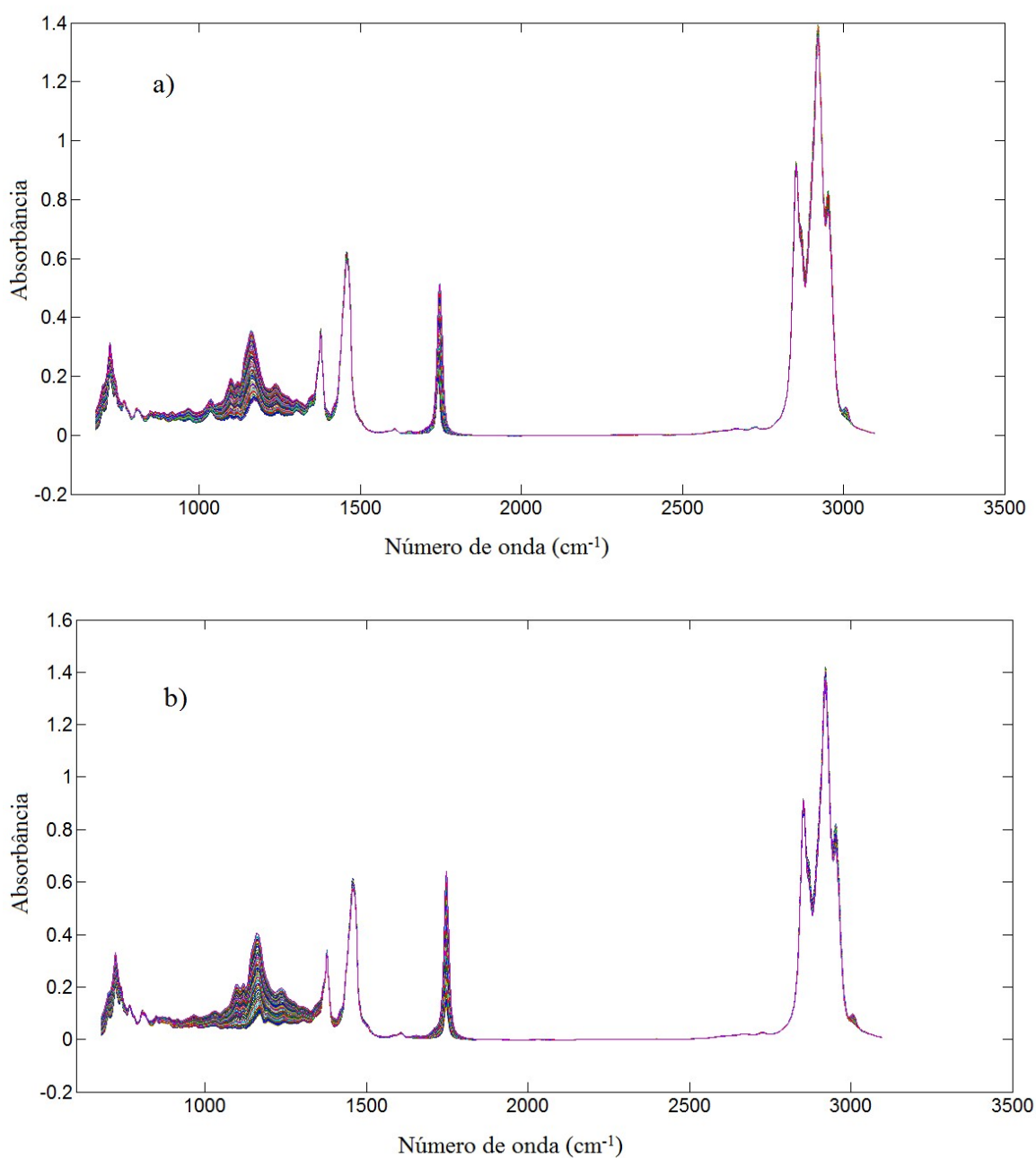
Figura 14 – Espectros MIR não corrigidos dos: (a) Biodiesel etílico de dendê determinando teor em diesel (BEDT), (b) Biodiesel metílico de dendê determinando teor em diesel (BMDT)

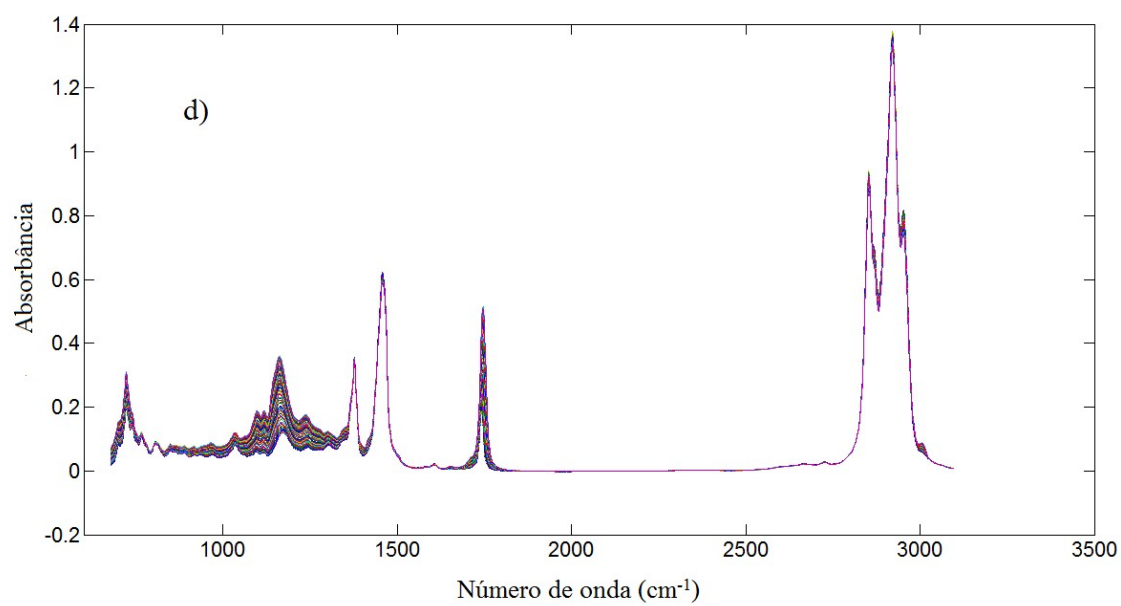
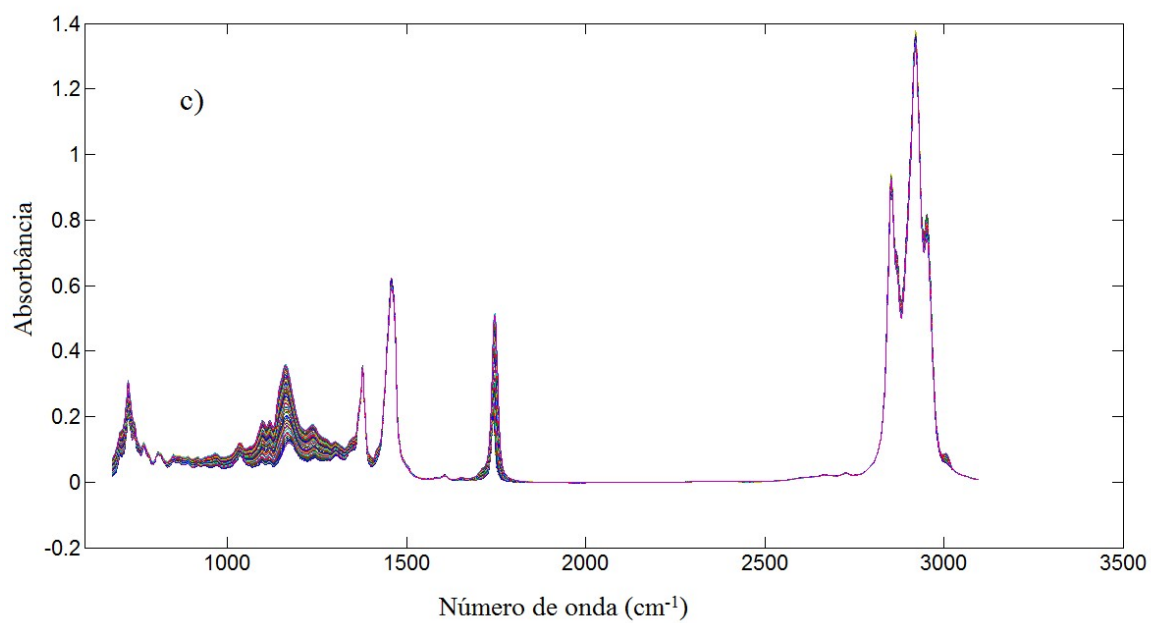


Fonte: O autor.

Os espectros da Figura 14 não estão corrigidos. Para se fazer a correção, as regiões das extremidades, com muitos ruídos, foram retiradas e realizou-se uma correção de linha de base. Os espectros resultantes são mostrados nas Figuras 15 e 16.

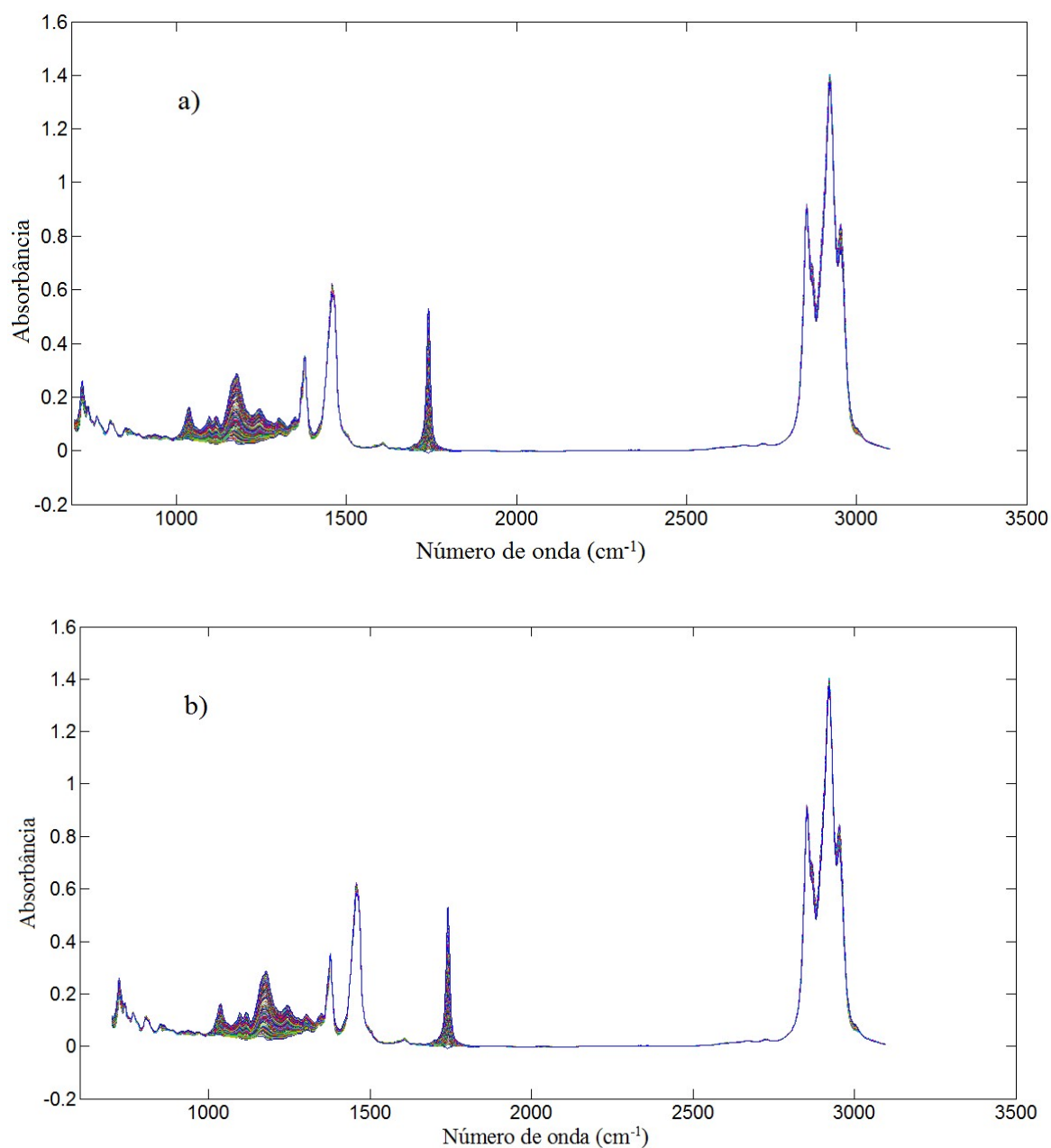
Figura 15 - Espectros MIR corrigido a linha de base e retirada de ruído nas amostras de biodieseis etílico e metílicos de dendê dos conjuntos de calibração e de previsão do biodiesel adulterado com óleo de soja e óleo de soja residual de fritura (a) BEDO, (b) BMDO, (c) BEDOR e (d) BMDOR





Fonte: O autor.

Figura 16 – Espectros MIR com correção de linha de base e retirada de ruído nas amostras dos conjuntos de calibração e previsão das misturas biodiesel/diesel na faixa de 0,25 a 30,00% (v/v) do (a) Determinação de teor do biodiesel etílico de dendê no diesel (BEDT), (b) Determinação de teor do biodiesel metílico de dendê no diesel BMDT.



Fonte: O autor.

4.2 Modelos PLS B7

Para a aplicação conjunta da espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada, é preciso seguir algumas recomendações da norma ASTM E1655-05. A

norma, estabelece que o número mínimo de amostras no conjunto de calibração seja igual a $6(k+1)$ para os dados centrados na média, onde k refere-se ao número de variáveis latentes escolhidas no modelo. Para o conjunto de previsão, o número mínimo de amostras deve ser igual a $4k$. Caso o número de variáveis latentes seja menor ou igual a 3, o mínimo de amostras no conjunto de calibração é 24 depois da eliminação de amostras anômalas. Para o conjunto de previsão, se k for menor que 5, o mínimo de amostras no conjunto é de 20, depois da eliminação das amostras anômalas (ASTM, 2012).

O número de variáveis latentes que permite uma boa modelagem é aquele que permite a criação de um modelo com menor erro de previsão sem perda significativa da variância dos dados. O número de VL foi escolhido conforme a porcentagem de variância explicada nos blocos **X** e **Y** em comparação conjunta com o gráfico de RMSECV (Figura 17). A validação cruzada foi realizada pelo método “*leave-one-out*”, em que uma amostra é retirada do conjunto de calibração e a concentração daquela amostra é prevista pelo modelo construído com o restante do conjunto. Então, calcula-se o erro de previsão daquela amostra, que retorna ao conjunto de calibração. Outra amostra é retirada do conjunto de calibração, construído um modelo com as demais e depois a concentração da amostra de fora é prevista. Esse procedimento é repetido até que todas as amostras sejam retiradas uma vez do modelo. O comportamento observado nesses gráficos em comparação com os valores de variância explicada indica a melhor dimensionalidade do modelo de regressão, ou seja, o menor número de VLs que produzem um baixo RMSECV. Um modelo que contenha número de VLs inferior ao ideal resultará em subajuste (perda de informações importantes), e se for superior ao ideal ocorre um sobreajuste, um modelo com baixa robustez (capacidade de se ajustar a pequenas modificações do modelo) (GOMEZ-CARRACEDO et al., 2007; ROCHA; NOGUEIRA; VAZ, 2012).

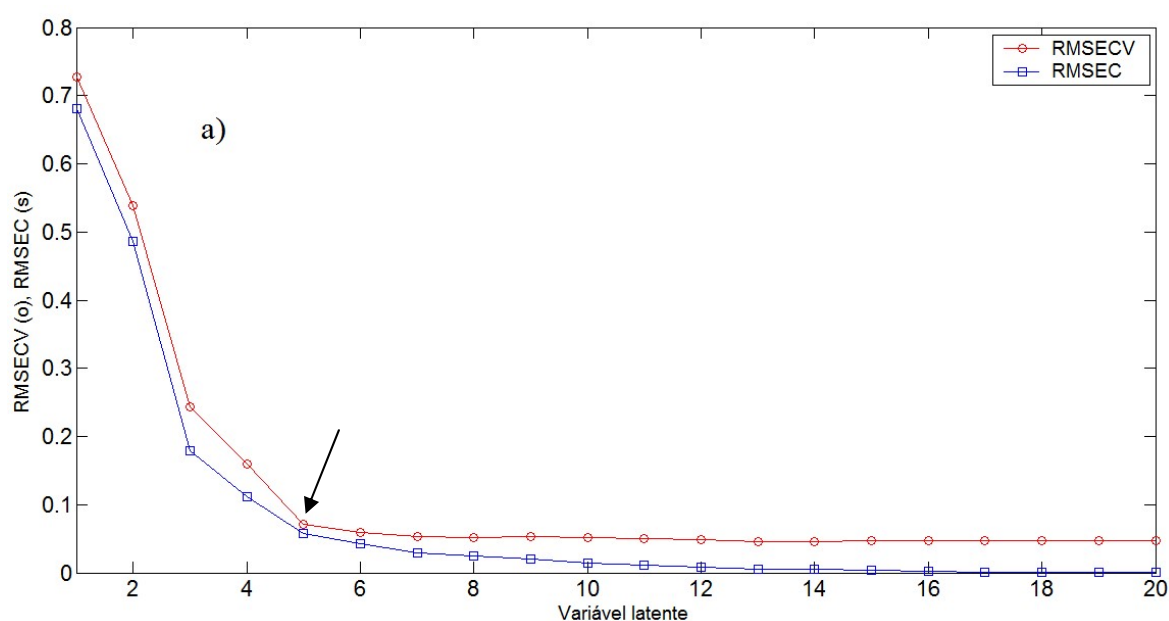
Na Tabela 6 pode ser vista a variância capturada em cada modelo bem como o número de VL. Os primeiros conjuntos a serem analisados pelo gráfico VL versus RMSECV foi o BEDT e BMDT, Figura 17. A escolha foi de 5 VLs com uma variância explicada de 99,98%. A diminuição do número de VLs diminuiria a variância explicada e aumentaria o RMSECV. O aumento do número de VLs levaria a um sobreajuste dos modelos PLS.

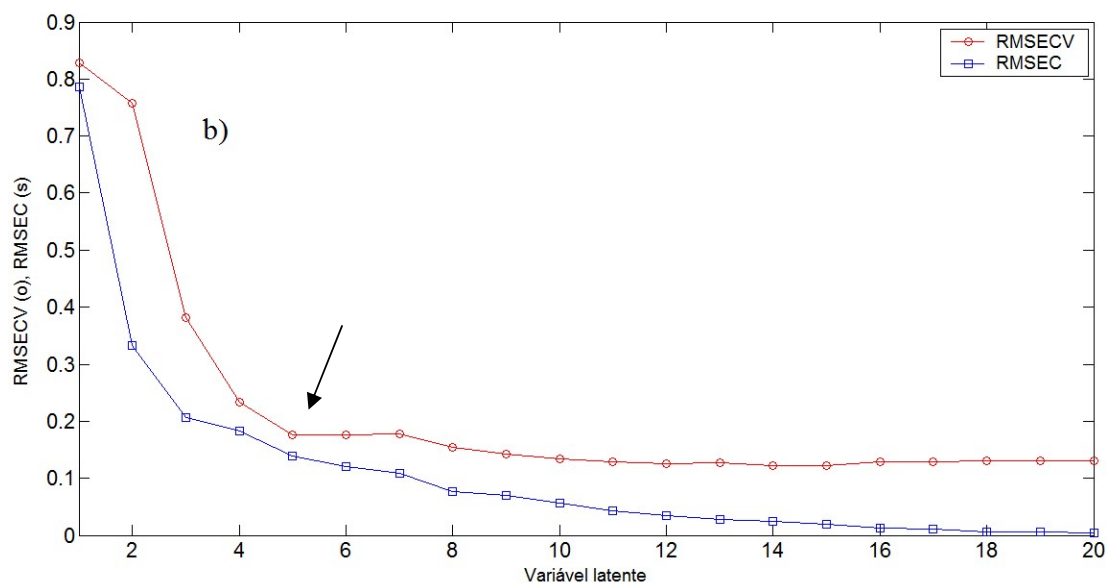
Tabela 6 – Número de amostras no conjunto de calibração e previsão, quantidade de VL, RMSECV e variância capturada dos modelos PLS para determinação de teor de biodiesel

MODELO	BEDT	BMDT
Nº amostras de calibração	39	44
*Mínimo de amostras de calibração	36	36
Nº amostras de previsão	25	22
*Mínimo de amostras de previsão	20	20
VL	5	5
RMSECV (% (v/v))	0,1598	0,1705
Variância em X (%)	99,99	99,97
Variância em y (%)	100,00	99,98

* Conforme norma ASTM E1655-05 (ASTM, 2012).

Figura 17 – Gráfico para a escolha da variável latente (VL) versus RMSECV para: (a) Determinação de teor do biodiesel etílico de dendê no diesel (BEDT) e (b) Determinação de teor do biodiesel metílico de dendê no diesel BMDT





Fonte: O autor.

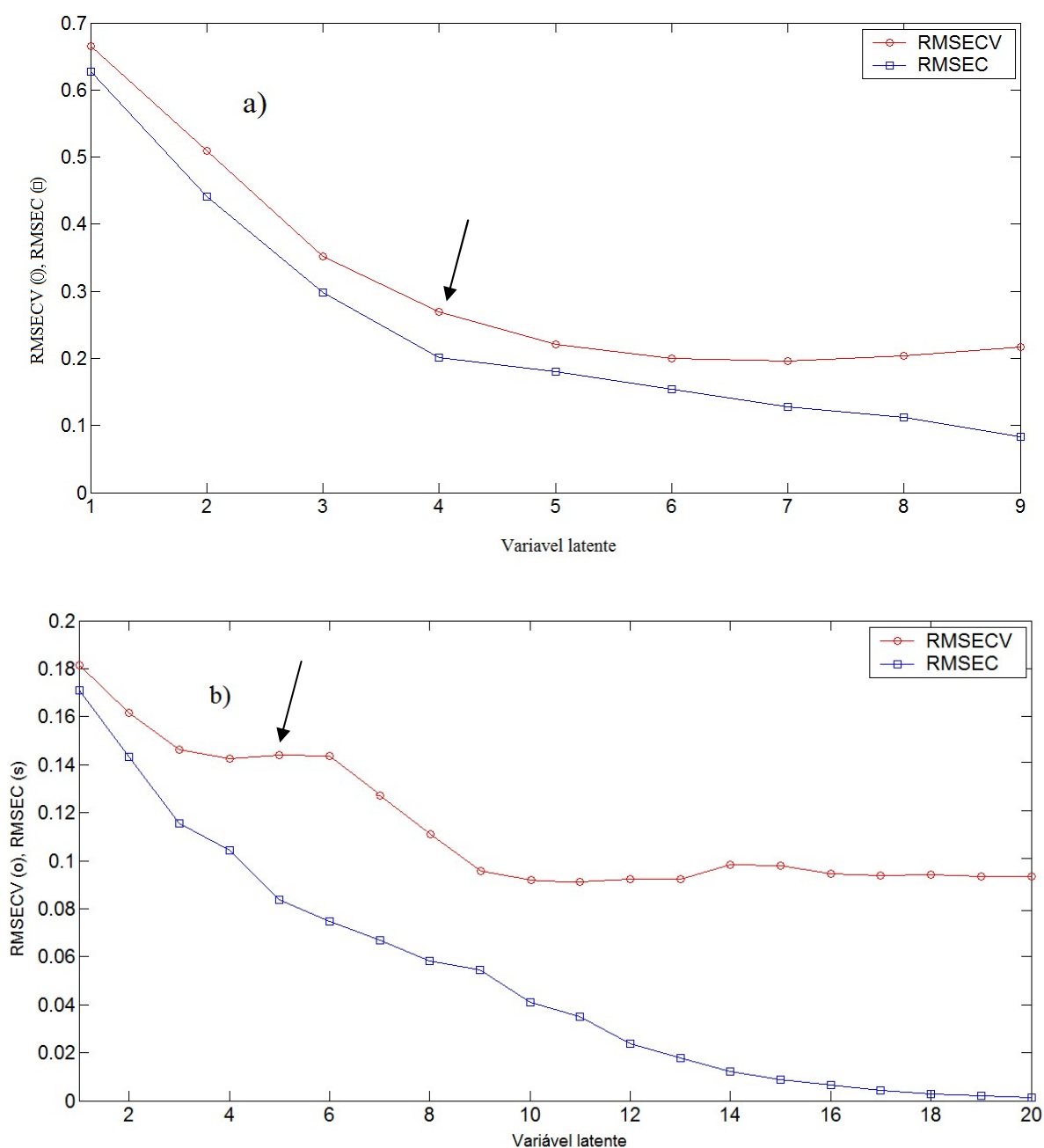
Na Tabela 7 são apresentados os valores de variância capturada, bem como de VLs de cada modelo para BEDO, BMDO, BEDOR, BMDOR. Os gráficos de VL versus RMSECV são apresentados na Figura 18. O número de variáveis latente para BEDO foi de 4, enquanto dos três últimos modelos foi de 5 VLs, considerando a variância capturada dos modelos e RMSECV, como pode ser visto no gráfico da Figura 17.

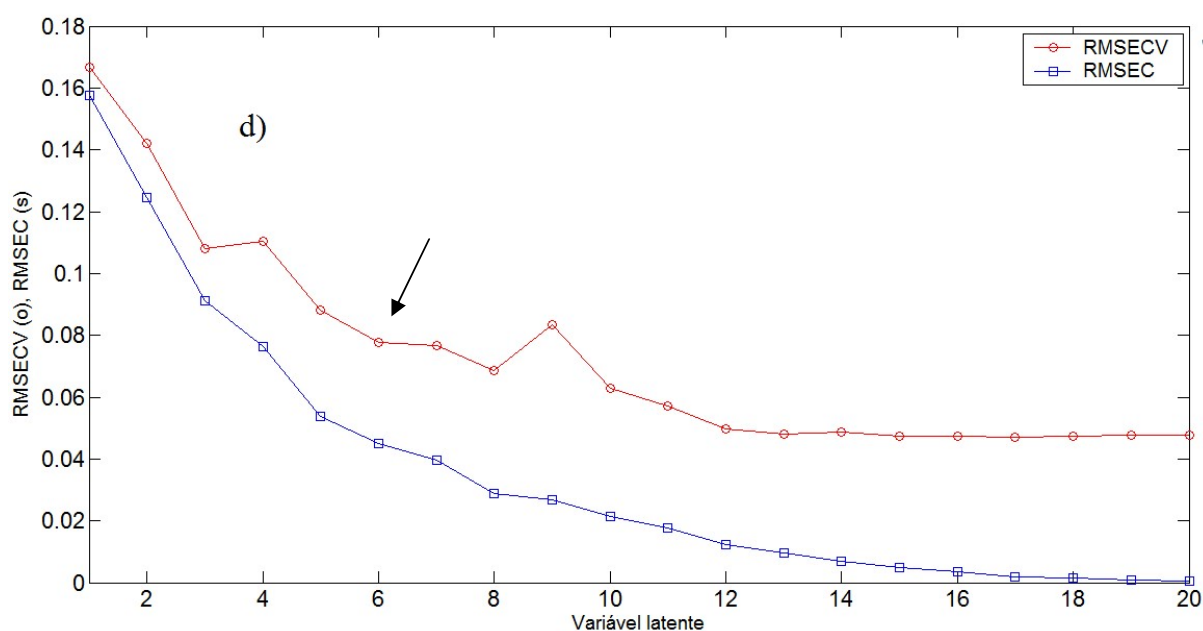
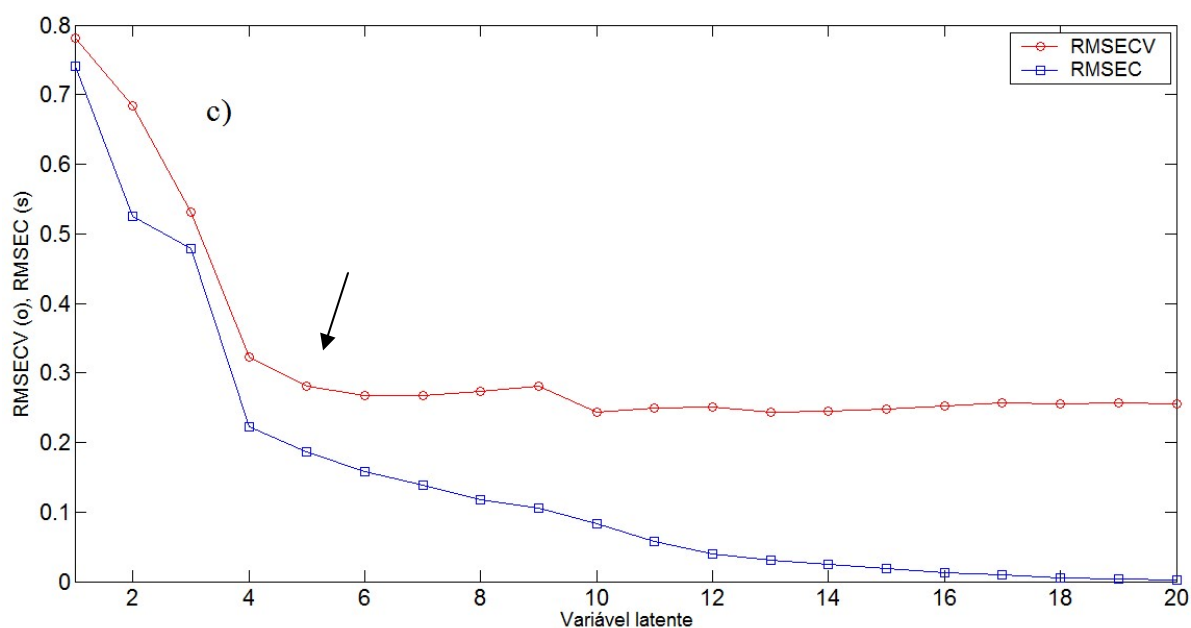
Tabela 7 – Número de amostras no conjunto de calibração e previsão, quantidade de VL, RMSECV e variância capturada para os modelos PLS para teor de óleos adulterantes

MODELO	BEDO	BMDO	BEDOR	BMDOR
Nº amostras de calibração	43	42	44	43
*Mínimo de amostras de calibração	30	36	42	42
Nº amostras de previsão	28	24	25	27
*Mínimo de amostras de previsão	16	20	20	20
VL	4	5	5	5
RMSECV (% (v/v))	0,2641	0,2123	0,2672	0,0882
Variância em X (%)	99,98	99,97	99,96	99,98
Variância em y (%)	99,96	99,98	99,99	100,00

* Conforme norma ASTM E1655-05 (ASTM, 2012).

Figura 18 – Gráfico de VL versus RMSECV para os modelos: (a) Biodiesel etílico de dendê adulterado com óleo de soja (BEDO), (b) Biodiesel metílico de dendê adulterado com óleo de soja (BMDO), (c) Biodiesel etílico de dendê adulterado com óleo de soja residual (fritura) (BEDOR) e (d) Biodiesel metílico de dendê adulterado com óleo de soja residual (fritura)





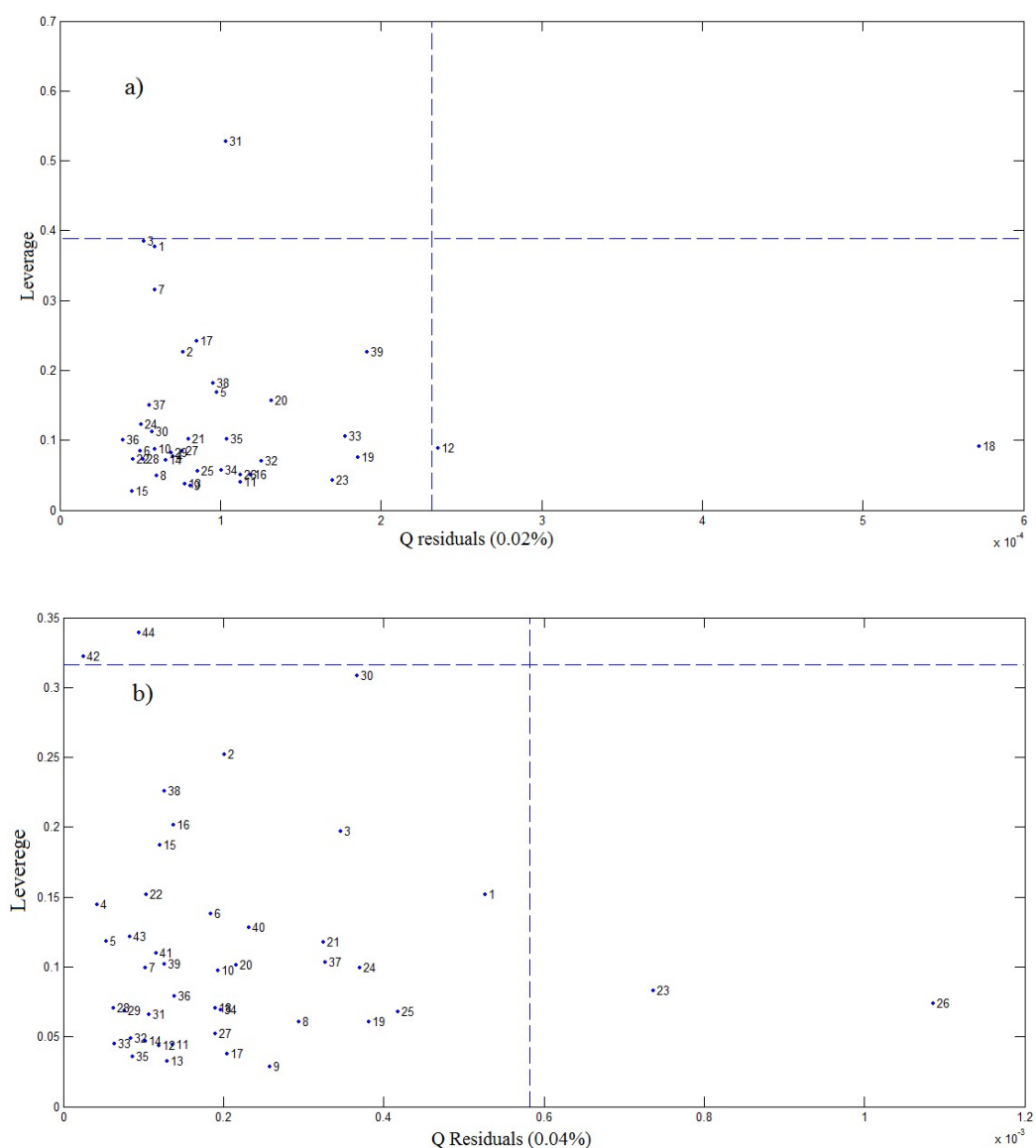
Fonte: O autor.

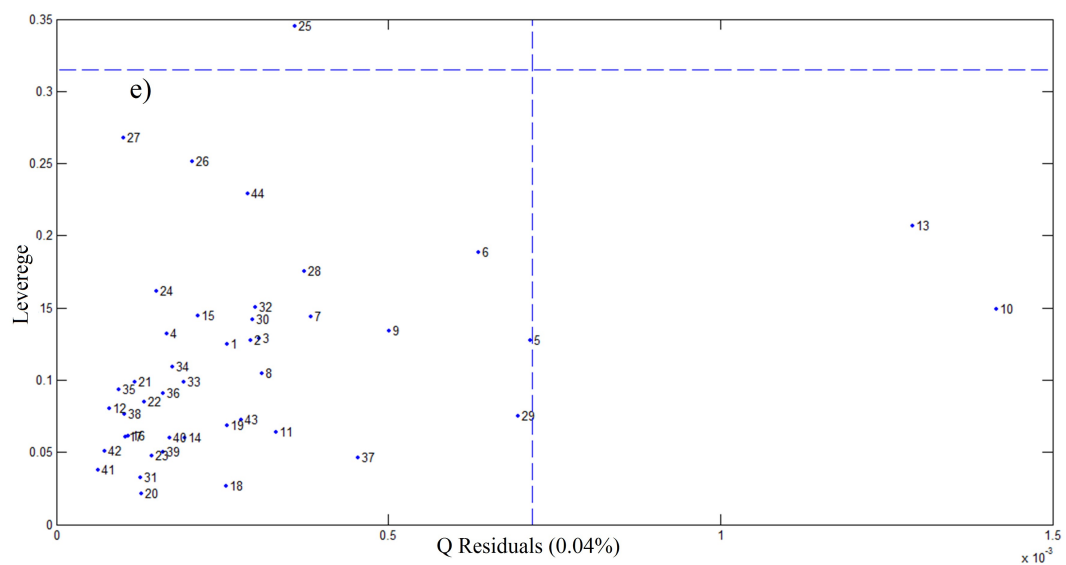
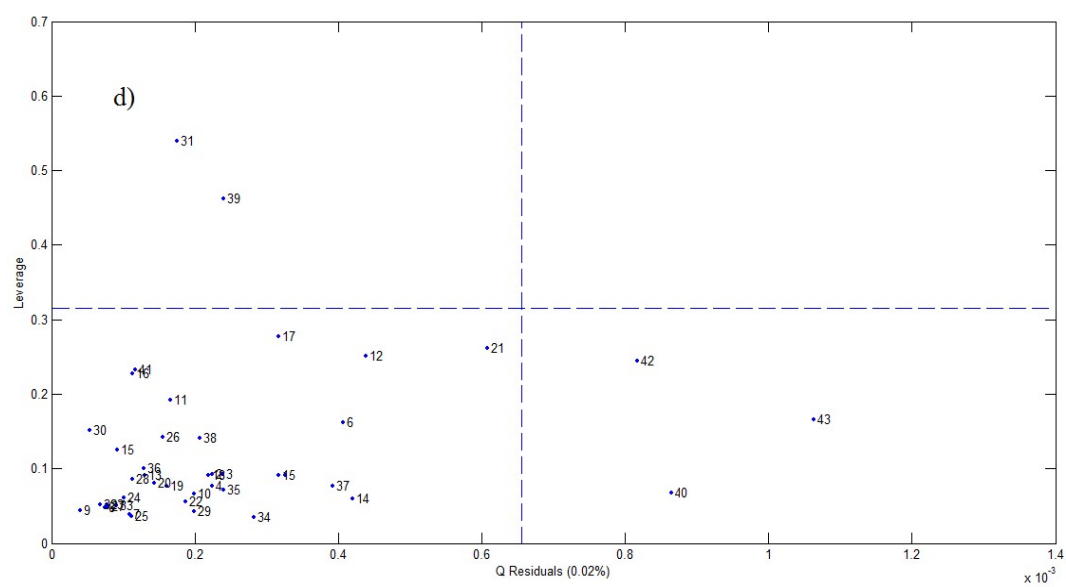
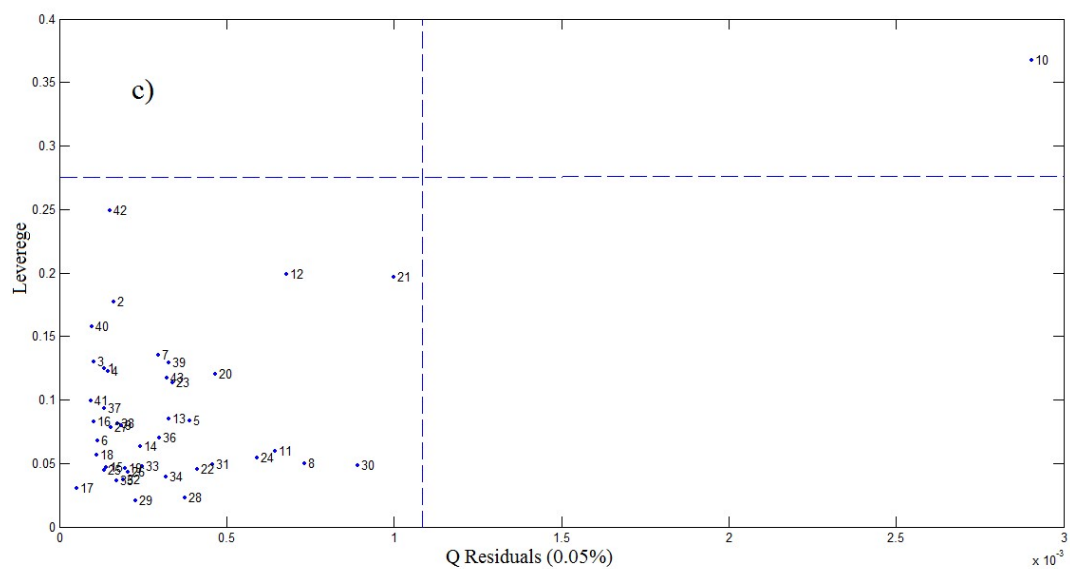
Já os resíduos consistem nas partes dos dados que não foram modeladas. Amostras com valores de *leverage* e de resíduos acima do limite de 95% de confiança são consideradas anômalas e, portanto, devem ser retiradas do modelo.

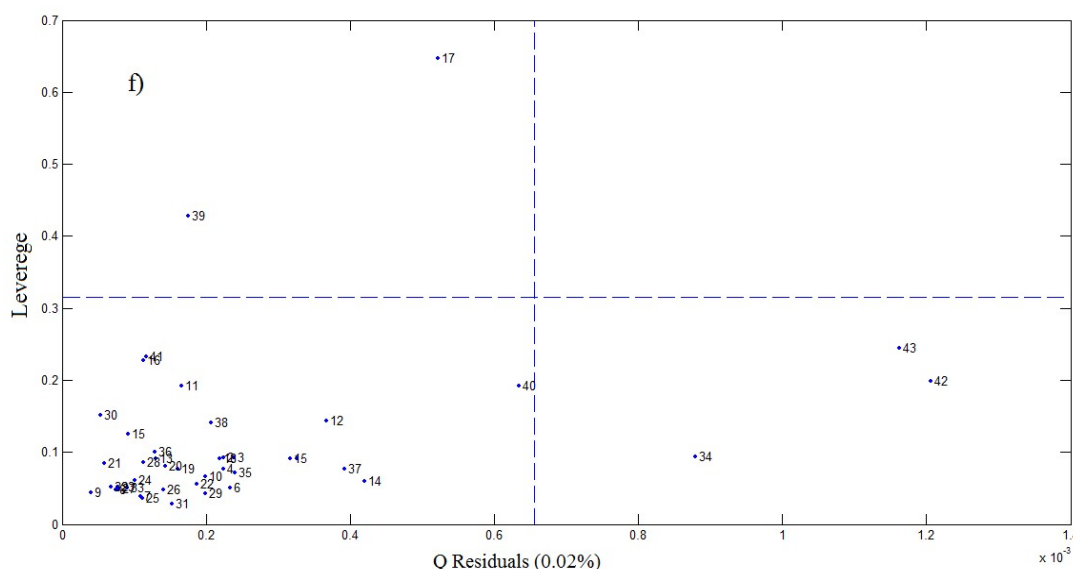
A Figuras 18 apresenta os gráficos de *leverage* junto com Q residual para os 6 modelos PLS. As linhas verticais representam os limites de resíduos a 95% confiança, enquanto que as linhas horizontais representam a influência crítica do valor de *leverage*,

definido como $3k/n$, onde k é o número de fatores e n o número de amostras (FERREIRA et al., 1999). Os gráficos da Figura 19(a,b,d e), não apresentaram alto leverage e alto resíduo, confirmando que não tiveram amostras anômalas nos modelos para BEDT, BMDT, BMDO, BEDOR e BMOR. Já o gráfico apresentado na Figura (19c), para BEDO, teve a amostra de número 10 com alto *leverage* e alto resíduo e, portanto, esta teve que ser retirada do conjunto de amostras.

Figura 19 – Gráfico de resíduos versus *leverage* ao nível de significância de 5% para: (a) BEDT, (b) BMDT, (c) BEDO, (d) BMDO, (e) BEDOR e (f) BMOR







Fonte: O autor.

Para verificar se os modelos desenvolvidos têm a capacidade de prever os valores das amostras com baixo erro médio e consequentemente podendo verificar a eficiência dos modelos, foram avaliados os seguintes parâmetros: exatidão, linearidade e *bias*.

A exatidão é determinada pelos parâmetros RMSECV, RMSEC, RMSEP e EM. Um bom modelo implica em baixos valores de erros. Os valores de RMSEC, além de menores, devem possuir uma pequena diferença em relação ao RMSEP, pois os modelos não podem prever melhor que calibram.

Avaliando a exatidão dos modelos (Tabela 8) através dos valores de RMSEC, RMSECV, RMSEP e EM, percebe-se que em todos os modelos os valores de erros foram satisfatórios, ou seja, estão dentro da exatidão requerida pela norma ABNT NBR 15568 (ABNT, 2008), a qual especifica que o valor máximo de RMSEP permitido é de 0,1% (v/v) e 1% (v/v) para os modelos construídos e de 0,00 a 8,00% (v/v) e de 8,00 a 30,00% (v/v), respectivamente. Além disso, devido a exigência futura no Brasil de adição de 10% (v/v) de biodiesel ao diesel, a ABNT NBR 15568 aceita uma exatidão de até 1% para esse teor de biodiesel e, portanto, os modelos propostos apresentam exatidão na ordem de 10 vezes menor que o recomendado. Também deve-se observar que os valores de RMSEC e RMSEP apresentam uma pequena diferença entre eles indicando que não há sobreajuste ou subajuste (BRAGA; SANTOS JUNIOR; MARTINS, 2014). Os modelos também apresentaram boa exatidão quando comparados a resultados encontrados na literatura (DE VASCONCELOS et al., 2012; SOARES; REZENDE; FORTES, 2009).

Tabela 8 – Parâmetros de exatidão (RMSEC, RMSECV, RMSEP e EM) para os modelos PLS construídos.

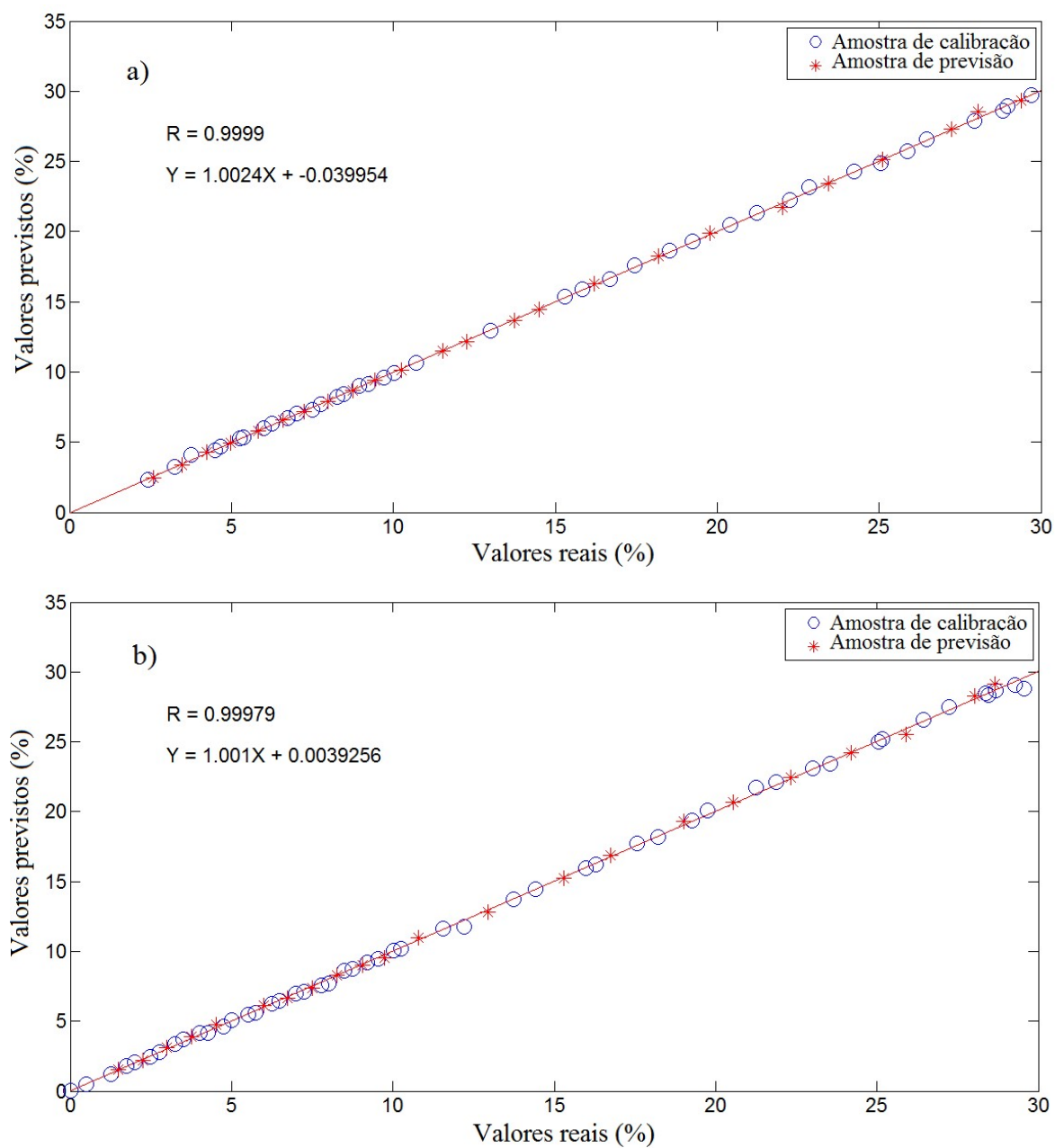
MODELO	BEDO	BMDO	BEDOR	BMDOR	BEDT	BMDT
RMSEC (% (v/v))	0,1965	0,1994	0,1587	0,0463	0,1114	0,1322
RMSECV (% (v/v))	0,2641	0,2123	0,2672	0,0717	0,1598	0,1705
RMSEP (% (v/v))	0,2260	0,2209	0,1628	0,0602	0,1360	0,1423
EM (%)	1,0491	0,9978	1,9288	0,4499	0,8861	0,8028

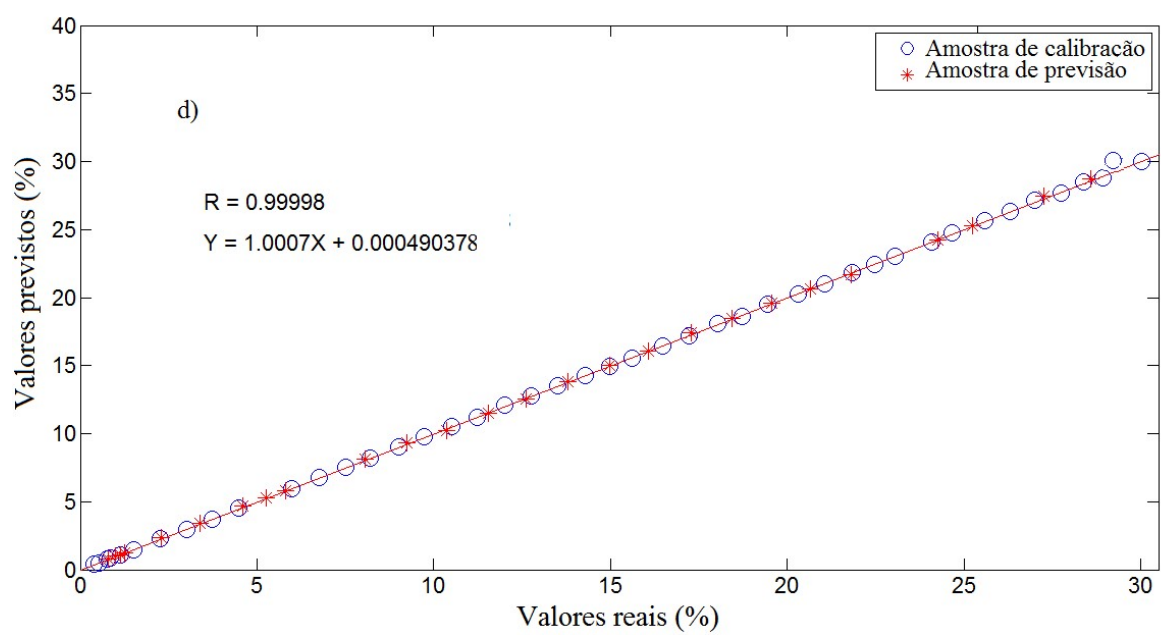
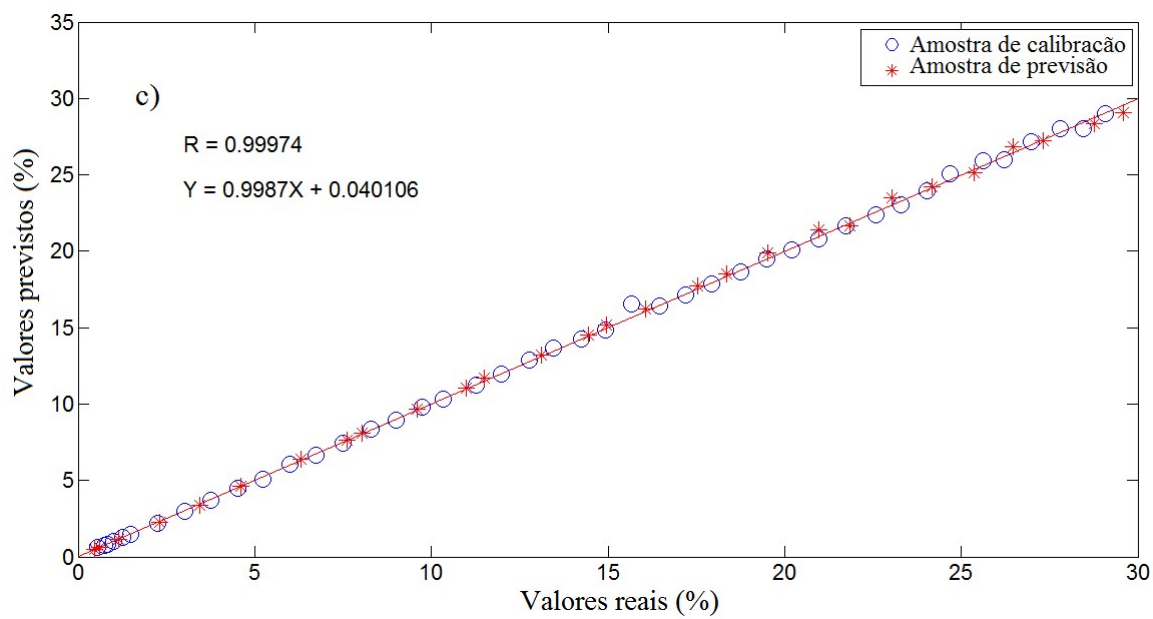
A linearidade mede o grau e o tipo de relação entre as variáveis estudadas, ou seja, refere-se à capacidade do modelo de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração de biodiesel ou de adulterante na faixa de concentração estudada, de 0,25% a 30% (v/v). A avaliação deste parâmetro é realizada utilizando dois parâmetros: o ajuste do modelo e o gráfico de resíduos.

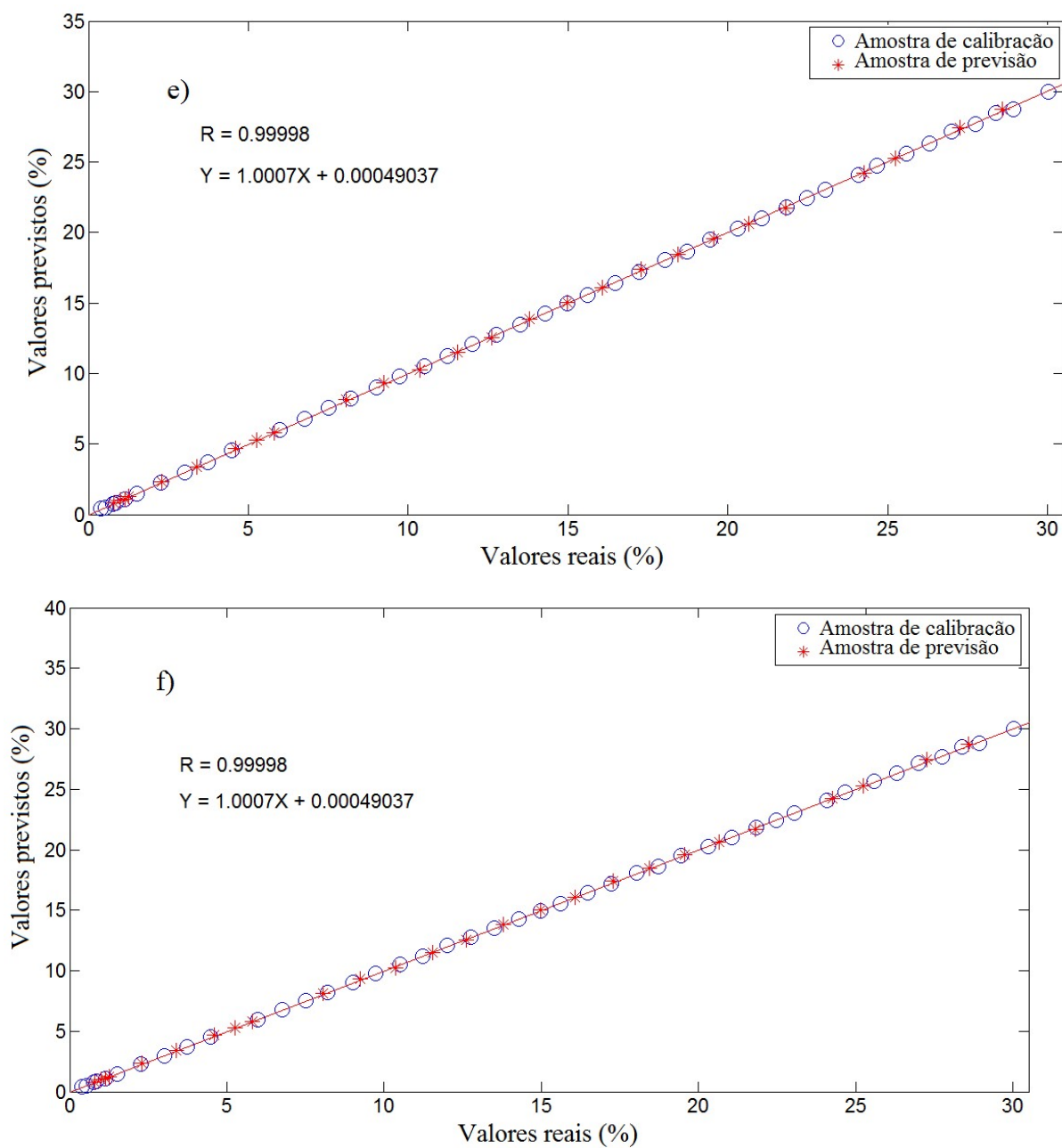
O ajuste dos modelos foi verificado com base nos gráficos dos valores reais versus previstos. Conforme mostrado na Figura 20, as amostras de calibração (círculos azuis) e de previsão (asteriscos vermelhos) estão próximas à regressão e bem distribuídas ao longo da reta. De acordo com os valores dos coeficientes angular, linear e de correlação (R), observa-se que o ajuste para os modelos PLS tem uma boa correlação entre as concentrações de referência e as concentrações previstas pelo modelo, uma vez que quanto mais próximo de 1 para a inclinação e R, melhor é a concordância entre os valores. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o critério mínimo aceitável é $R = 0,99$ em regressões (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA, 2003). Assim, os modelos PLS apresentaram boa linearidade com valores de R acima de 0,999.

Figura 20 – Gráfico de ajuste (valores reais de concentração versus valores de concentração previstos pelo modelo PLS) para as amostras de calibração (○) e de previsão (*) dos modelos PLS de: a) BEDT, b) BMDT, c) BEDO, d) BMDO, e) BEDOR e f)

BMDOR







Fonte: O autor.

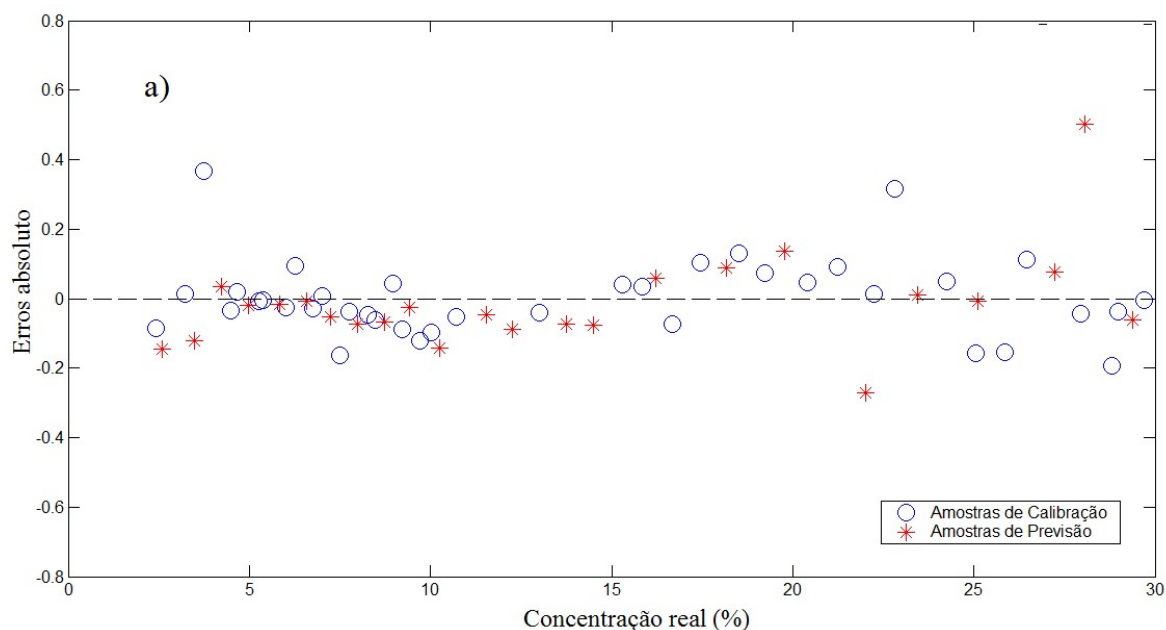
A linearidade de modelos de calibração multivariados também pode ser avaliada por meio do gráfico de erros absolutos. Com o uso desta ferramenta, é possível detectar problemas no ajuste da curva (linearidade, presença de amostras atípica e aleatoriedade dos erros).

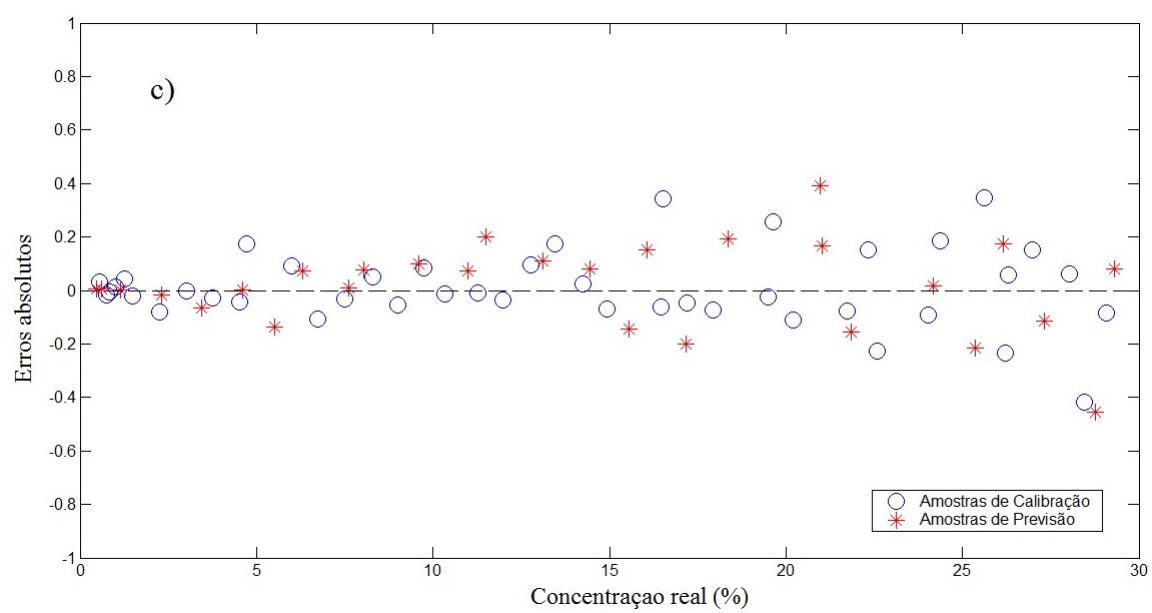
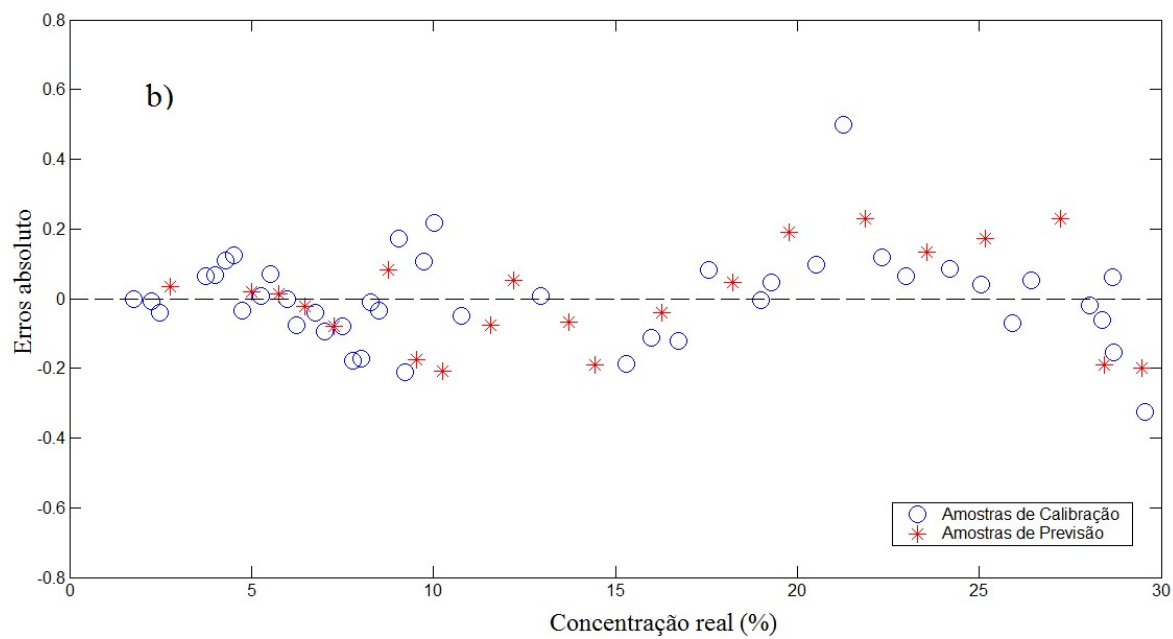
Uma curva bem ajustada com comportamento linear apresenta erros com distribuição uniforme e aleatória (DE SOUZA; JUNQUEIRA, 2005).

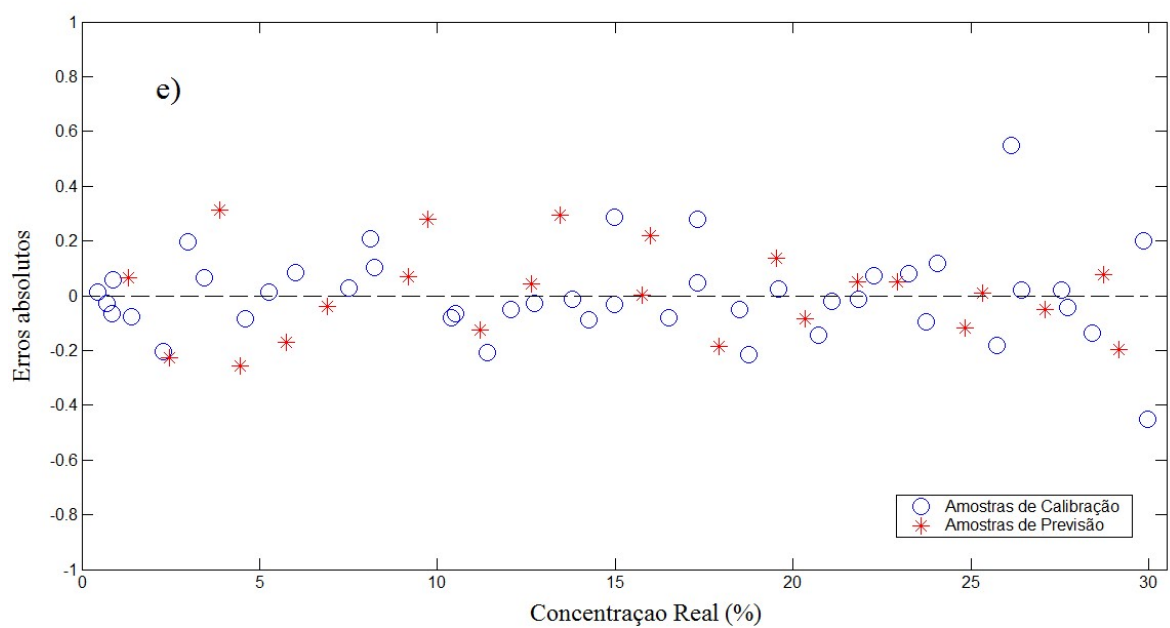
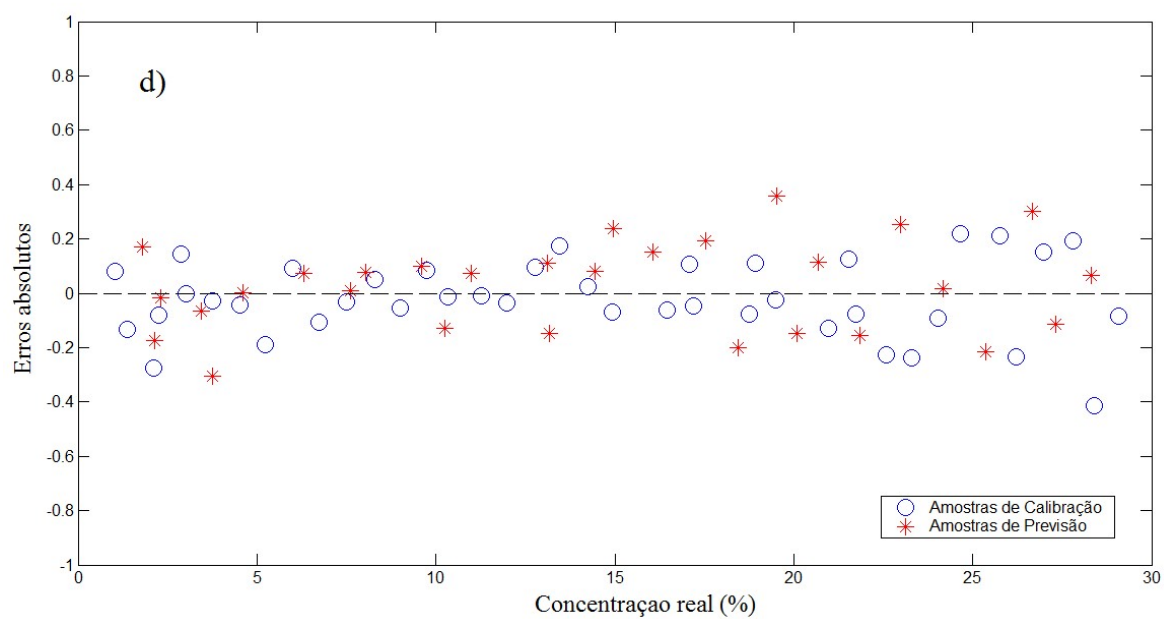
Analisando os gráficos de erros para os modelos PLS de teores de biodiesel (Figuras 21a e 21b), verifica-se que o maior erro absoluto foi de 0,5% (v/v), correspondendo a um erro relativo de 1,80% (v/v), ficando bem a baixo do erro permitido pela norma NBR15568, que aceita um erro relativo de até 10% (v/v) (ABNT, 2008).

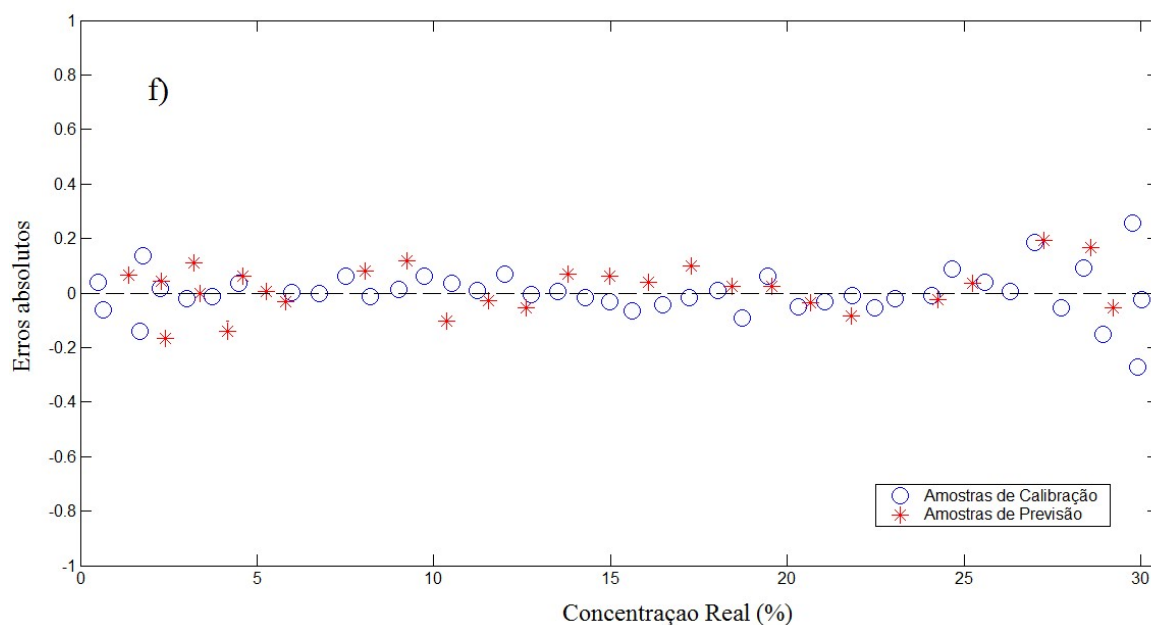
Os gráficos de adulteração de biodiesel com óleo de soja e soja residual, (Figuras 21c a 21f), apresentaram o maior erro absoluto de 0,5%(v/v), que corresponde a um erro relativo de 0,4% (v/v). Estes resultados demonstram que os modelos estão dentro dos erros aceitáveis pela norma NBR15568.

Figura 21 – Gráfico de erros para as amostras de calibração (○) e de previsão (*) dos modelos PLS de: a) BEDT, b) BMDT, c) BEDO, d) BMDO, e) BEDOR, f) BMDOR.









Fonte: O autor.

A ausência de erro sistemático nas amostras de previsão foi verificada através de um teste t-Student com graus de liberdade igual ao número de amostras do conjunto de previsão e nível de confiança de 95% (ASTM, 2012). Comparando o t_{bias} com o $t_{crítico}$, apresentado na Tabela 9, verifica-se que 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. Dessa forma, foi comprovada a ausência de erros sistemáticos nos resultados.

Tabela 9 – Avaliação da presença de erro sistemático dos modelos PLS

MODELO	BEDO	BMDO	BEDOR	BMDOR	BEDT	BMDT
$t_{crítico}$	2,0690	2,1200	2,1200	2,0860	2,0860	2,1200
t_{bias}	2,0484	2,1008	2,0687	2,0555	2,0595	2,0739

Fonte: O autor.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que os modelos PLS construídos estavam de acordo com a norma ASTM E1655-05. O número de amostras foi acima do mínimo exigido tanto para a calibração como para validação. O modelo também obteve boa exatidão, estando de acordo com o exigido pela norma padrão ABNT NBR 15568.

Conforme a escolha da VL verificou-se que os modelos não estavam subajustados ou sobreajustados, devido à proximidade dos valores de RMSEC e RMSEP. Já a linearidade dos modelos foi atestada através da análise de dois gráficos, e ambos mostraram resultados satisfatórios. Os modelos também não apresentaram erro sistemático verificado através do teste de bias.

5 CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

A quimiometria, a união da estatística com a química, tem o intuito de favorecer os métodos analíticos, trazendo como vantagem uma leitura rápida das amostras estudadas e, consequentemente diminuindo o tempo de ação, principalmente em um processo industrial.

As metodologias desenvolvidas usando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Médio com Reflectância Total Atenuada aliada ao método de calibração multivariada por PLS foram eficientes na quantificação de adulterantes (óleos de soja e óleo residual de fritura), em biodieseis de dendê bem como para a identificação de teor de biodiesel em diesel nos biodieseis, tanto metílico quanto etílico, de dendê em suas misturas com diesel.

Os modelos propostos foram validados conforme orientações da norma ASTM E1655 e atenderam às exigências da norma ABNT NBR 15568 em relação ao parâmetro de exatidão, apresentando valor de RMSEP na ordem de 10 vezes menor do que o exigido. Portanto, os modelos PLS construídos e validados, apresentaram boa exatidão, excelente linearidade e não apresentaram erros sistemáticos nem amostras anômalas e com erros satisfatórios ficando abaixo de 3,01%.

As metodologias desenvolvidas no trabalho utilizando Espectroscopia MIR-ATR aliada ao método PLS são eficientes, rápidas, diretas, econômicas e preservam as amostras. Uma outra vantagem é que as análises podem ser feitas *in situ*, reduzindo custo com transporte de amostras e tendo uma resposta mais rápida. Dessa forma, a metodologia utilizada é alternativa viável, eficiente e promissora no controle de qualidade de biodieseis, podendo ser adotada por órgãos de fiscalização como a ANP.

6 REFERÊNCIAS

6 REFERÊNCIAS

ACKRILL, A.; KAY, A. **The Growth of Biofuels in the 21st Century**. Hampshire: Ed. Palgrave Macmillan, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Boletim mensal do biodiesel**. 2016a. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=80664>>. Acesso em: 10 maio 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Monitoramento da qualidade dos combustíveis líquidos automotivos**. 2016b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=80808&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1464394403744>>. Acesso em: 10 maio 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **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: 13 jan. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA (Brasil). **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: 10 jan. 2016.

ALVES, J. C.; POPPI, R. J. Biodiesel content determination in diesel fuel blends using near infrared (NIR) spectroscopy and support vector machines (SVM). **Talanta**, Londres, v. 104, p. 155-161, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D7371-14**: Standard test method for the determination of biodiesel (fatty acid methyl esters) content in diesel fuel oil using mid-infrared spectroscopy (FTIR-ATR-PLS method). West Conshohocken, 2014.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS – ABIOVE (Brasil). **Biodiesel: produção por tipo de matéria-prima**, [S.l.], 2016. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>. Acesso em: 24 abr. 2016.

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

ATKINS, P. W.; PAULA, J. D. **Atkins' Physical Chemistry**. 8 ed. Oxford: Ed. Freeman & Company, 2006.

BANCO DA AMAZÔNIA (Brasil). **Programa de Plantio Comercial e Recuperação de Florestas – PROPFLOA**, 2016. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjB_P2s5_3MAhVIUJAKHRssBKwQFggdMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.bancoamazonia.com.br%2Findex.php%2Fresultado-dos-editais-2016%2F39-financiamento-empresa%2F225-programa-de-plantio-comercial-e-recuperacao-de-florestas-propflora&usg=AFQjCNGLCG5VwflmjCXCQKnMK9AI-fpePA&sig2=QihFbPgsApiym2OIYszBww>. Acesso em: 13 maio 2016.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES (Brasil). **Circular SEAGRI nº 08/2011**. 2011. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/Circ008_11_SEAGRI.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2016.

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

BECKER, B. K. Recuperação de áreas desflorestadas da Amazônia: será pertinente o cultivo da palma de óleo (Dendê)? **Confins**, n. 10, 2010. Disponível em: <<http://confins.revues.org/6609#entries>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 59, n. 17, p. 1007A-1017A, 1987.

BELLON, V.; VIGNEAU, J. L.; SÉVILA, F. Infrared and near-infrared technology for the food industry and agricultural uses: on-line applications. **Food Control**, Guildford, v. 5, n. 1, p. 21-27, 1994.

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.

BRASIL. Lei no. 13.033, de 24 set. 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 25 set. 2014. Seção 1, p. 3.

BRITO, M. A. Como minimizar os impactos sobre a biodiversidade amazônica: a experiência da Agropalma. **Fundação Brasileira para o desenvolvimento sustentável (FBDS)**, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <

http://fbds.org.br/Apresentacoes/10_Biod_Amaz_Agropalma_M_Brito.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2016.

CLAYDEN, J. et al. **Organic Chemistry**. Oxford University Press: New York, 2011.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 374-380, 2001.

DE GOUVELLO, C. **Estudo de baixo carbono para o Brasil**. Washington: Banco Mundial, 2010. Disponível em: <https://www.esmap.org/sites/esmap.org/files/Relatorio_BM_Principal_Portugues_SumarioExecutivo.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2016.

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.; SOUZA JÚNIOR, P. F. B.; PIMENTEL, M. F.; PONTES, M. J. C.; 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.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, Washington, v. 16, n. 2, p. 443-450, 2002.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balanço energético nacional ano base 2014**. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf>. Acesso em: 08 jan. 2016.

EUROPEAN STANDARDS – EN. **Liquid petroleum products – determination of fatty acid methyl ester (FAME) content in middle distillates – Infrared spectrometry method**. [S.l.], 2014.

FARIA, F. D.; LEAL, G. P.; CERQUEIRA, K. O.; DO CARMO, R. S.; SANT'ANNA, D.; **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**: livro de resumos, Brasília, Brasil, 2007.

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.

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

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

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

GLASS, V. **Expansão do dendê na Amazônia brasileira: elementos para uma análise dos impactos sobre a agricultura familiar no nordeste do Pará**. São Paulo: Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis – ONG Repórter Brasil, 2013.

GUIMARÃES, E. Aplicação de Espectroscopia no Infravermelho Médio e Calibração Multivariada para quantificação de adulterantes em biodieseis de óleo de soja e residual e suas misturas com diesel. In: Dissertações e teses defendidas na UFU, Uberlândia – MG, Brasil, 2014.

GÓMEZ-CARRACEDO, M. P.; ANDRADE, J. M.; RUTLEDGE, D. N.; FABER, N. M. Selecting the optimum number of partial least squares components for the calibration of attenuated total reflectance-mid-infrared spectra of undesigned kerosene samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 585, n. 2, p. 253-265, 2007.

GOMES, RUI, **Manual de biodiesel**- Uma energia alternativa, uma solução energética; Litexa Editora, Lisboa-Porto; 2006.

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

HSU, C. P. S. Infrared Spectroscopy. In: SETTLE, F. A. (Ed). **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. 1 ed. Michigan, cap. 15: Prentice Hall PTR, 1997.

INDEX MUNDI. **Palm oil production by country in 1000 MT**. 2015. Disponível em: < <http://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil&graph=production> >. Acesso em: 10 jan. 2016

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 31, p. 446-471, 2014.

LIMA FILHO, D. O.; SOGABE, V. P.; CALARGE, T. C. C. Mercado do biodiesel: um panorama mundial. **Revista Espacios**, Caracas, v. 29, n. 1, p. 2-5, 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.

MACIEL, C. D. G.; POLETINE, J. P.; PEREIRA, J. C.; MONDINI, M. L. Avaliação da qualidade de sementes de soja (*Glycine max* (L.) Merrill) CULTIVAR IAC-18. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Garça, n. 7, p. 1-14, 2005.

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

MELO, M. A. R. **Avaliação dos parâmetros de biodiesel e blendas durante armazenamento**. 2014. 90 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2014.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 6 ed. Essex: Ed. Pearson, 2010.

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 jan. 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME (Brasil). **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – Objetivos e Diretrizes**. 2005. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html>. Acesso em: 10 jan. 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME (Brasil). **Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo**, [S.l], 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732004/Relat%C3%B3rio+mensal+de+mercado+120+dez-15.pdf/543e6198-50e0-4100-9c9a-8ece80cb5a41>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

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.l], v. 28, p. 441-455, 2013.

MONTEIRO, J. M. G. **Plantio de oleaginosas por agricultores familiares do semi-árido nordestino para produção de biodiesel como uma estratégia de mitigação e adaptação às mudanças climáticas**. 2007. 302 f. Tese (Doutorado) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2007.

KNOTHE, G.; **Fuel Process. Technol.** 86, 1059, 2005

OSBORNE, B. G.; FEARN, T.; HINDLE, P. H. **Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis**. 2 ed. Harlow: Addison-Wesley Longman, 1993.

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. 35, p. 395-405, 2012.

PAHL, G. **Biodiesel: Growing a New Energy Economy**. 2 ed. White River Junction, Vermont: Chelsea Green Publishing, 2008.

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.

ROCHA, W. F.; NOGUEIRA, R.; VAZ, B. G. Validation of model of multivariate calibration: na application to the determination of biodiesel blends levels in diesel by near-infrared spectroscopy. **Journal of Chemometrics**, Chichester, v. 26, n. 8-9, p. 456-461, 2012.

SILVEIRA, S. Bioenergy in Brazil – from traditional to modern systems. In: DAHLQUIST, E. (Ed). **Biomass as energy source: resources, systems and applications**, Leiden, cap. 4, Elsevier, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2007.

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

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. P. Study of the behavior changes in physical-chemistry properties of diesel/biodiesel (B2) mixtures with residual oil and its quantification by Partial Least-Squares Attenuated Total Reflection-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (PLS/ATR-FTIR). **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, n. 8, p. 4143-4148, 2009.

TEIXEIRA, G. A. A. **Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu**. 2010. 150 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2010.

TREVISANI, L.; FABBRI, M.; NEGRINI, F.; RIBANI, P. L. Advanced energy recovery systems from liquid hydrogen. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 48, n. 1, p. 146-154, 2007.

TORRES, FELIPE CARNEIRO DA CUNHA; **Estudo da Utilização do Biodiesel para Geração de Energia Eléctrica no Brasil**; Dissertação de Mestrado – Dissertação apresentada como Projecto da Qualidade do Ambiente 82 requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio; PUC-Rio –Certificação Digital nº 02102105/CA; Rio de Janeiro, Setembro de 2006.

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.

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.

VILLELA, A. A. **Expansão da palma na Amazônia Oriental para fins energéticos**. 2014. 360 f. Tese (Doutorado) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2014.

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