

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Anna Helena Silva Paraizo

**Estudo da Influência da Adição de Etanol E/OU Metanol ao
Biodiesel Associado a Ferramentas Quimiométricas**

Belo Horizonte
2012

UFMG/ ICEx/ DQ 903 ^a

D 507 ^a

Anna Helena Silva Paraizo

**Estudo da Influência da Adição de Etanol E/OU Metanol ao
Biodiesel Associado a Ferramentas Quimiométricas**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica

Belo Horizonte

2012

P221e

20

12

Paraizo, Anna Helena Silva

Estudo da influência da adição de etanol e/ou metanol ao biodiesel associado a ferramentas quimiométricas / Anna Helena Silva Paraizo. 2012. 97 f. : il.

Orientadora: Isabel Cristina Pereira Fortes.

Coorientadora: Maria Irene Yoshida.

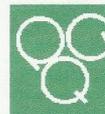
**Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais.
Departamento de Química.**

Bibliografia: f. 89-97.

1. Química analítica - Teses 2. Biodiesel - Teses
3. Álcool como combustível - Teses 4. Metanol - Teses
5. Biocombustíveis - Teses 6. Análise Térmica - Teses
I. Fortes, Isabel Cristina Pereira, Orientadora II.
Yoshida, Maria Irene, Coorientadora III. Título.



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

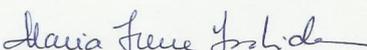


**"Estudo da Influência da Adição de Etanol E/OU Metanol ao Biodiesel
Associado a Ferramentas Quimiométricas"**

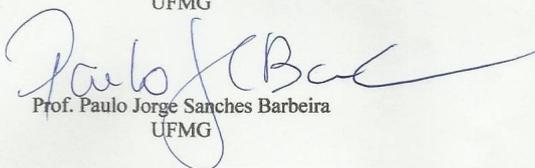
Anna Helena Silva Paraizo

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes - Orientadora
UFMG


Profa. Maria Irene Yoshida - Co-Orientadora
UFMG


Profa. Renata Costa Silva Araújo
UFMG


Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira
UFMG

Belo Horizonte, 20 de abril de 2012.

Você só enxerga os obstáculos, quando tira os olhos do objetivo.

(Autor desconhecido)

Dedico este trabalho ao meu namorado Osório que foi o maior incentivador
para eu realizar este sonho: ser Mestre

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente, a Deus pela minha vida.
- Aos meus pais pela estrutura a mim concedida até aqui.
- Ao Osório por sempre acreditar em mim e ser o maior incentivador para a realização de mais essa etapa na minha vida.
- À Prof^a. Dr^a Isabel Cristina Pereira Fortes por mais uma vez ser minha orientadora e pela paciência com as minhas inquietudes.
- À Prof^a. Dr^a Maria Irene Yoshida pelo trabalho executado e por todas as dúvidas sanadas sobre Análise Térmica.
- Aos Professores Dr^a Camila Nunes Costa Corgozinho, Dr Paulo Jorge Sanches Barbeira e Dr^a Renata Costa Silva Araújo por constituírem a banca examinadora deste trabalho.
- Aos companheiros do LEC-DQ/UFMG pela imensa contribuição neste trabalho, especialmente à Rosângela, à Daniela, ao Júlio e ao Cássio.
- À Cristina, à Gisele e à Helga, grandes companheiras de jornada, que ajudaram-me na aplicação das ferramentas quimiométricas.
- À Caramuru e à JBS pelas amostras concedidas.
- Finalmente, a todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é estudar a influência da adição de álcool (metanol e/ou etanol) ao biodiesel. Para isto, a técnica quimiométrica de Análise de Componentes Principais (PCA) foi associada a espectros no infravermelho no intuito de separar amostras de biodiesel de soja e sebo com teores alcoólicos de etanol e/ou metanol variados. Através da PCA, conseguiu-se uma boa redução dos dados, referente ao intervalo espectral compreendido entre 4.000 a 1.200 cm^{-1} , obtendo gráficos mais facilmente examinados e interpretados, mantendo uma alta variância explicada. Neste modelo, com apenas quatro componentes principais, foi possível representar 96,94% do total da variabilidade. Pela primeira componente principal, separou-se as amostras com altos teores alcoólicos (igual ou acima de 5% (v/v)) das amostras com baixos teores alcoólicos (igual ou abaixo de 2% (v/v)). A Análise de Discriminante Linear com Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) confirmou que a separação pela PCA ocorreu sem nenhum percentual de erro. A regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi utilizada para prever o teor alcoólico nas amostras e, com apenas três variáveis latentes, acumulou-se um total de 96,08% de variância em X e 98,85% de variância em Y no modelo. Os baixos valores de RMSEC e RMSEP obtidos indicam que essa metodologia pode ser aplicada em substituição à técnica de cromatografia gasosa, prevista nas normas EN 14110 e NBR 15343, apresentando como vantagem a rapidez. A Termogravimetria também foi utilizada e confirmou os resultados da Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), demonstrando que amostras com altos teores alcoólicos sofreram decomposição de forma diferente das amostras com baixos teores alcoólicos. Além disso, a influência do teor alcoólico no biodiesel foi estudada para duas propriedades físico-químicas (estabilidade oxidativa e ponto de fulgor), em conformidade com as normas ASTM D 93 e EN 14112, respectivamente. O ponto de fulgor das amostras foi muito afetado com a presença de álcool, devido à alta volatilidade desse composto. Com o aumento da concentração de álcool, o ponto de fulgor das amostras diminuiu, enquanto que a estabilidade oxidativa aumentou.

Palavras-chave: biodiesel; quimiometria; teor alcoólico

ABSTRACT

The objective of this work is to study the influence of the addition of alcohol – methanol or ethanol - to biodiesel. Therefore, Principal Components Analysis (PCA) was combined with infrared spectra with the aim of separating soybean and tallow biodiesel samples with different alcohol contents of ethanol or methanol. PCA yielded a good reduction of data regarding the spectral interval in the range of 4.000 to 1.200 cm^{-1} , obtaining easily interpretable and examinable graphics maintain high explained variance. In this model with merely four principal components it was possible to represent 96,94% of total variability. With the first principal component, the samples were separated into a samples with high alcohol content – equal to or above 5% (v/v) – and samples with low alcohol content – equal to or below 2% (v/v). The Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA) confirmed that the PCA separation occurred with no error percentage. The Partial Least Squares (PLS) was used to predict the alcohol content of the samples, with only three latent variables, which provided an accumulated variance of 96,08% in X and 98,85% of variance in Y. The low RMSEC and RMSEP values obtained indicate that this methodology can be employed in place of the gas chromatography technique provided by the EN 14110 and NBR 15343 norms, it is also fast. The Thermogravimetry also confirmed the results of the Molecular Absorption Spectrometry in the Fourier Transformed Infrared Region (FTIR), showing that the samples with high alcohol content suffered different decomposition from the samples with low alcohol content. Furthermore, the influence of alcohol content in the biodiesel was studied for two physico-chemical properties (oxidative stability and flash point) in accordance with ASTM D 93 and EN 14112, respectively. The flash point of the samples was greatly affected by the presence of alcohol, due to high volatility of this compound. With increase of the concentration of alcohol, the flash point of the samples decreased while the oxidative stability increased.

Keywords: biodiesel; chemometrics; alcoholic strength

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma da produção de biodiesel	6
Figura 2 – Principais consumidores de biodiesel do mundo	7
Figura 3 – Produção de biodiesel acumulada no Brasil	8
Figura 4 – Percentual de matéria-prima usada na produção de biodiesel	12
Figura 5 – Curvas Típicas dos Métodos Termodinâmicos: a) TG dinâmica, b) TG isotérmica e c) TG quase-isotérmica	18
Figura 6 – Organização dos dados na matriz de dados originais, usando espectro de infravermelho	24
Figura 7 – Dados hipotéticos brutos (A), centrados na média (B) e autoescalados (C)	25
Figura 8 – Gráfico do autovalor versus número de componentes principais	41
Figura 9 – Gráfico do resíduo versus T^2 (influência no modelo)	42
Figura 10 – Gráfico PC2 versus PC1	44
Figura 11 – Gráfico PC1 versus amostra	44
Figura 12 – Gráfico dos pesos em função das variáveis	45
Figura 13 – Espectros do biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja(80:20)	46
Figura 14 – Espectros do biodiesel de sebo/soja(80:20) e suas misturas com etanol/metanol 1 e 20% (v/v)	47

Figura 15 – Espectros do biodiesel de soja e suas misturas com etanol/metanol 1 e 20% (v/v)	47
Figura 16 – Gráfico do autovalor versus número de componentes principais	49
Figura 17 – Gráfico do resíduo versus T^2 (influência no modelo)	50
Figura 18 – Gráfico de PC1 versus amostras	51
Figura 19 – Gráfico de PC2 em função de PC1	51
Figura 20 – Gráfico do autovalor versus número de componentes principais	52
Figura 21 – Gráfico do resíduo versus influência no modelo	53
Figura 22 – Gráfico PC2 x PC1	53
Figura 23 – Gráfico dos pesos em função das variáveis	54
Figura 24 – Gráfico de PC2 em função de PC1	56
Figura 25 – Classificação das amostras da classe 0	58
Figura 26 – Classificação das amostras da classe 5	58
Figura 27 – Classificação das amostras da classe 10	59
Figura 28 – Classificação das amostras da classe 20	59
Figura 29 – Gráfico de RMSECV em função do número de variáveis latentes	61
Figura 30 – Gráfico de <i>leverage</i> x amostras	63
Figura 31 – Gráfico de resíduo x amostras	63

Figura 32 – Gráfico de Y previsto (%v/v) versus Y medido (%v/v)	64
Figura 33 – Gráfico de Pareto do planejamento executado	66
Figura 34 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1015100	67
Figura 35 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1015150	68
Figura 36 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1020100	68
Figura 37 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1020150	69
Figura 38 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1515100	69
Figura 39 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1515150	70
Figura 40 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1520100	70
Figura 41 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1520150	71
Figura 42 - Curvas TG e DTG de biodiesel de soja e misturas com etanol/metanol (1:1)	71
Figura 43 - Curvas TG de biodiesel de soja e misturas com etanol	73

Figura 44 - Curvas TG de biodiesel de soja e misturas com metanol	74
Figura 45 - Curvas TG e DTG do biodiesel de sebo/soja(80:20) e suas misturas com metanol	75
Figura 46 –Gráfico de RMSECV em função do número de variáveis latentes	76
Figura 47 – Gráfico de <i>leverage</i> x amostras	78
Figura 48 – Gráfico de resíduo x amostras	78
Figura 49 – Gráfico de Y previsto (%v/v) versus Y medido (%v/v)	79
Figura 50 - Efeito no ponto de fulgor do biodiesel de soja com a presença de álcool	80
Figura 51 – Gráfico da estabilidade oxidativa (h) X concentração (%v/v)	85
Figura 52 - Gráfico da estabilidade oxidativa (h) X concentração (%v/v)	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das propriedades do óleo diesel, óleo de canola e biodiesel	3
Tabela 2: Propriedades do biodiesel e do óleo diesel	4
Tabela 3: Ensaios, métodos e especificações da ANP para a avaliação da qualidade do biodiesel	9
Tabela 4: Propriedades físicas do metanol	14
Tabela 5: Propriedades físicas do etanol	15
Tabela 6: Principais técnicas compreendidas pela Análise Térmica	17
Tabela 7: Regiões espectrais do infravermelho	20
Tabela 8: Planejamento fatorial 2^3 completo com siglas usadas para biodiesel de soja	35
Tabela 9: Planejamento fatorial 2^3 completo com siglas usadas para mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v)	36
Tabela 10: Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios físico-químicos e respectivas normas técnicas	37
Tabela 11: Condições e normas técnicas usadas na determinação do ponto de fulgor	37

Tabela 12: Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância acumulada (%VA) do modelo
42

Tabela 13: Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância acumulada (%VA) do modelo
50

Tabela 14: Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância acumulada (%VA) do modelo
52

Tabela 15: Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância acumulada (%VA) do modelo
55

Tabela 16: Valores de RMSEC para diferentes tipos de pré-processamento e para os dados originais
62

Tabela 17: Número de variáveis latentes do modelo, porcentagem de variâncias explicadas em X (%VE_x) e em Y(%VE_y) e de variâncias acumuladas em X (%VA_x) e em Y(%VA_y)
62

Tabela 18: Valores de RMSEP, RMSEC e R² para o modelo construído e referência
64

Tabela 19: Condições de análise e resposta do planejamento fatorial completo 2³
66

Tabela 20: Temperatura dos eventos ocorridos (1^a derivada) do biodiesel de soja e misturas com etanol/metanol (1:1)
72

Tabela 21: Valores de RMSEC para diferentes tipos de pré-processamento e

para os dados originais 76

Tabela 22: Número de variáveis latentes do modelo, porcentagem de variâncias explicadas em X (%VE_x) e em Y(%VE_y) e de variâncias acumuladas em X (%VA_x) e em Y(%VA_y) 77

Tabela 23: Valores de RMSEP, RMSEC e R² para o modelo construído 79

Tabela 24: Resultados do ponto de fulgor encontrado para biodiesel de soja e misturas com etanol/metanol (1:1) 82

Tabela 25: Resultados do ponto de fulgor encontrado para biodiesel de soja e misturas com etanol 82

Tabela 26: Resultados do ponto de fulgor encontrado para biodiesel de soja e misturas com metanol 83

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AF: Análise de Fatores

ANN: Redes Neurais Artificiais, do inglês *Artificial Neural Network*

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM: Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês *American Society for Testings and Materials*

ATR-FTIR: Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada

BSI: Instituição de Padrões Britânicos, do inglês *British Standards Institution*

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética

DMA: Análise Dinâmico Mecânica

DOU: Diário Oficial da União

DQ/UFMG: Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA: Análise Térmica Diferencial

DTG: Termogravimetria Derivada

EN: Norma Européia, do inglês *European Norm*

FIR: Infravermelho Distante, do inglês *Far Infrared*

FTIR: Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

GA: Algoritmo Genético, do inglês *Genetic Algorithm*

GO: Estado de Goiás - Brasil

HCA: Análise Hierárquica de Agrupamentos, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*

ICS: Sociedade Internacional de Quimiometria, do inglês *International Chemometrics Society*

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia

ISO: Organização Internacional para Uniformização, do inglês *International Organization for Standardization*

IV: Infravermelho

KNN: Método do K-ésimo Vizinho Mais Próximo

LDA: Análise Discriminante Linear, do inglês *Linear Discriminant Analysis*

LEC: Laboratório de Ensaio de Combustíveis

MIR: Infravermelho Médio, do inglês *Infrared Medium*

MSC: Correção do Espalhamento Multiplicativo, do inglês *Mean Scattering Correction*

NBR: Normas Brasileiras

NIR: Infravermelho Próximo, do inglês *Near Infrared*

N-PLS: Mínimos Quadrados Parciais Não-Lineares

PA: Para Análise

PC: Componente Principal, do inglês *Principal Component*

PCA: Análise de Componentes Principais, do inglês *Principal Component Analysis*

PCR: Regressões em Componentes Principais

PLS: Mínimos Quadrados Parciais, do inglês *Partial Least Squares*

PLS-DA: Método dos Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante, do inglês *Discriminant Analysis – Partial Least Squares*

PNB: Política de Biodiesel no Brasil

PRESS: Soma dos Quadrados dos Erros Residuais de Previsão, do inglês *Predictive Residual Error Sum of Squares*

RMSEC: Raiz Quadrada do Erro Médio de Calibração, do inglês *Root Mean Squared Error of Calibration*

RMSECV: Raiz Quadrada do Erro Médio da Validação Cruzada

RMSEP: Raiz Quadrada do Erro Médio de Previsão, do inglês *Root Mean Squared Error of Prediction*

SIMCA: Modelos Independentes de Similaridade Usando Componente

Principal, do inglês *Soft Independent Modeling of Class Analogy*

SP: Estado de São Paulo - Brasil

TG: Termogravimetria

TMA: Análise Termomecânica

TPA: Análise Termoparticulada

TS: Termoacustimetria

VL: Variável Latente

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Biomassa	1
1.2 Biodiesel	2
1.2.1 Processo de Produção de Biodiesel	4
1.2.2 Biodiesel de Soja	11
1.2.3 Biodiesel de Sebo	12
1.3 Metanol	13
1.4 Etanol	14
1.5 Análise Térmica	16
1.5.1 Termogravimetria	18
1.6 Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho	19
1.7 Quimiometria	22
1.7.1 Arranjo dos Dados	23
1.7.2 Análise Exploratória de Dados	26
1.7.2.1 Análise de Componentes Principais (PCA)	26
1.7.3 Calibração Multivariada	28
1.7.3.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais	29
1.7.3.2 Método de Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante	31
1.8 Relevância e Objetivo do Trabalho	32
Capítulo 2 – Parte Experimental	33

2.1 Preparo das Amostras	33
2.2 Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	33
2.3 Termogravimetria	34
2.4 Ensaio físico-químicos	36
2.4.1 Ponto de Fulgor	37
2.4.2 Estabilidade Oxidativa a 110°C	38
Capítulo 3 – Resultados e Discussão	40
3.1 Análise de Componentes Principais (PCA) Aplicada à Técnica de Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
3.1.1 Região Espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1}	40
3.1.2 Região Espectral de 2.200 a 1.500 cm^{-1}	48
3.1.3 Região Espectral de 10.000 a 3.612 cm^{-1} (MIR + NIR)	52
3.1.4 Amostras com Baixo Teor Alcoólico (Menor ou Igual a 2% (v/v))	55
3.2 Método dos Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA)	57
3.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) na Previsão do Teor Alcoólico de Biodiesel de Soja e Biodiesel de Sebo/Soja(80:20)	60
3.4 Termogravimetria	65
3.5 Ensaio de Ponto de Fulgor	80
3.6 Ensaio de Estabilidade Oxidativa a 110°C	84
Capítulo 4 – Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	87
Capítulo 5 – Referências Bibliográficas	89

1. Introdução

1.1 Biomassa

A partir do século XXI, surgiram e estão crescendo pressões muito fortes para a substituição do petróleo: de um lado, a ameaça de escassez, a instabilidade de preços e a sua distribuição que tem causado até mesmo guerras; de outro lado, a necessidade de se estancar o atual processo de mudanças climáticas causadas pela atividade antrópica, especialmente pelas emissões de gás carbônico, metano e óxidos de nitrogênio (GALEMBECK *et al*, 2009). Dessa forma, suprir a demanda energética mundial tem sido um grande desafio para nossa sociedade. O uso em larga escala da energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica (LÔBO *et al*, 2009).

A utilização da biomassa para fins energéticos (lenha, resíduos animais, agrícolas e florestais) é tão antiga quanto a própria história da civilização. A grande maioria da população dos países em desenvolvimento continua empregando a biomassa como fonte primária de energia, principalmente, para o cozimento de alimentos e outros usos domésticos (CARIOCA e ARORA, 1985; TÉO, 2009).

A biomassa é definida como toda matéria de origem vegetal ou animal existente na natureza ou modificada pelo homem. A biomassa é a única fonte renovável de matéria prima para a indústria e representa, em longo prazo, a única fonte de carbono no planeta. É importante, de modo a preservar o nosso meio ambiente, direcionar os nossos esforços no sentido de desenvolver novas tecnologias para o aumento do uso de derivados de biomassa em todos os setores produtivos. O uso da biomassa como fonte de energia e sua exploração racional, concomitantemente, com a reciclagem dos resíduos gerados durante as fases de produção, conversão e utilização, seria de grande ajuda para a recuperação do equilíbrio ecológico. Entretanto, o seu uso direto para fornecimento de energia é, geralmente, pouco adequado tendo que ser submetida a mudanças físicas e/ou químicas. Uma utilização bastante nobre da biomassa é na produção de combustíveis alternativos, tais como etanol e

biodiesel (CARIOCA e ARORA, 1985).

1.2 Biodiesel

O Brasil é um grande consumidor de óleo diesel, uma vez que seu modelo de transportes é baseado, na maior parte, no transporte rodoviário. Devido a grande demanda deste derivado de petróleo, nos últimos anos, tem-se impulsionado a procura viável de um combustível alternativo para ser utilizado em motores de ciclo Diesel, introduzindo o uso do biodiesel misturado ao óleo diesel, pois o mesmo possui propriedades comparáveis as do óleo diesel convencional (COSTA *et al*, 2007).

O biodiesel foi definido pela norma *American Society for Testings and Materials* (ASTM) como um derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa (FERRARI *et al*, 2005). O biodiesel é sintetizado, geralmente a partir de óleos vegetais, pela reação de transesterificação. Durante este processo químico, o óleo vegetal reage com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), em meio básico, para formar ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerina (OLIVEIRA *et al*, 2009).

O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para produção de energia. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico, é proveniente de fontes renováveis com baixíssimo teor de enxofre, proporcionando uma melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo, no que diz respeito, à potência e ao torque. Dessa forma, é importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo Diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (HOLANDA, 2004).

Além das questões ambientais, existe um grande benefício social na substituição do óleo diesel por biodiesel. O grande mercado energético brasileiro e mundial poderá dar sustentação a um imenso programa de geração de emprego e renda a partir da produção do biodiesel. Estudos desenvolvidos pelos Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das

Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$ 4.900,00 (quatro mil e novecentos reais) por emprego. Admitindo-se que para um emprego no campo são gerados três empregos na cidade, seriam criados, então, 180 mil empregos. Numa hipótese otimista de 6% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel, seriam gerados no Brasil mais de 1 milhão de empregos, ou seja, a produção do biodiesel é um avanço social (HOLANDA, 2004). Dessa forma, conclui-se que a substituição de parte do diesel por biodiesel no Brasil tem um impacto econômico e social, porque reduz a quantidade de diesel importado e cria uma cadeia produtiva na agricultura, criando novos postos de trabalho no campo (SOARES *et al*, 2009).

Garcez e colaboradores realizaram um estudo, analisando a Política de Biodiesel no Brasil (PNB), identificando os avanços sociais e ambientais com a utilização desse biocombustível (GARCEZ e VIANNA, 2009).

A Tabela 1 mostra que o biodiesel apresenta menor valor calorífico, maior viscosidade e massa específica próxima, comparado ao óleo diesel. Destaque-se nessa tabela a alta viscosidade do óleo vegetal de canola.

Tabela 1: Comparação das propriedades do óleo diesel, óleo de canola e biodiesel

Propriedade	Óleo diesel	Canola	Biodiesel
Massa específica (kg L ⁻¹)	0,8835	0,922	0,88
Valor calorífico bruto (MJ L ⁻¹)	38,3	36,9	33,3
Viscosidade (mm ² s ⁻¹ a 37,8°C)	3,86	37	4,7
Enxofre (%)	0,15	0,0012	>0,01

Fonte: (CARIOCA e ARORA, 1985)

A Tabela 2 mostra que o biodiesel tem menor calor de combustão e maior número de cetano, se comparado ao óleo diesel. Nesses testes, a viscosidade do biodiesel se mostra bem superior a do óleo diesel. Destaca-se também a menor inflamabilidade (ponto de fulgor maior) do biodiesel, o que é um aspecto positivo em relação à segurança na estocagem e no transporte do referido combustível. Knothe realizou um estudo comparando as vantagens e

desvantagens do biodiesel, em relação a outros combustíveis (KNOTHE, 2010).

Tabela 2: Propriedades do biodiesel e do óleo diesel

Propriedade	Biodiesel	Diesel
Calor de combustão (MJ Kg ⁻¹)	40,5	45,2
Ponto de fulgor (°C)	124	82
Ponto de névoa (°C)	-2	-14
Ponto de Orvalho (°C)	-10	-21
Viscosidade (c S a 40°C)	6,17	2,98
Número de cetano	59,7	49,2

Fonte: (CARIOCA e ARORA, 1985)

O Brasil, acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, introduziu, a partir de 2005, o biodiesel na matriz energética com as condições de mercado e a produção regulamentadas pela Lei nº 11.097/05, publicada em 13 de janeiro de 2005 (PLANALTO, 2012). De acordo com a Resolução nº 06/2009, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, o percentual obrigatório de biodiesel no diesel aumentou de 4% para 5% (ANP, 2012). Assim, a partir de 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil possui 5% de biodiesel (ANP, 2012).

A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2012).

1.2.1 Processo de Produção de Biodiesel

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter polinsaturado que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta (FERRARI *et al*, 2005; ENCINAR *et al*, 1999; ENCINAR *et al*, 2002; DORADO *et al*, 2004; AGARWAL e DAS, 2001).

Para diminuir a viscosidade dos óleos vegetais e torná-los apropriados

para substituição do diesel de petróleo, há a necessidade de uma transformação química que dá origem ao que é conhecido por biodiesel. Esse biocombustível pode ser produzido de maneiras diferentes sendo que sua produção já é bastante conhecida. Na verdade, a produção de biodiesel consiste na produção de ésteres alquílicos, a partir de óleos e graxas. Marchetti e colaboradores e Shahid e Jamal demonstraram algumas rotas básicas para esta produção, a saber:

- 1) Transesterificação de um óleo catalisada por base e usando álcool como reagente.
- 2) Esterificação catalisada, diretamente por ácido, de um óleo com álcool.
- 3) Conversão do óleo em ácidos graxos e então em ésteres alquílicos com catálise ácida.
- 4) Outras possibilidades: microemulsão, craqueamento térmico (pirólise), catálise com óxidos ou enzimática e fluido supercrítico (MARCHETTI *et al*, 2007; SHAHID e JAMAL, 2011).

Zabeti e colaboradores testaram vários tipos de óxidos usados como catalisadores na produção de biodiesel (ZABETI *et al*, 2009) e Hanh e colaboradores usaram diferentes tipos de álcoois na reação de transesterificação desse biocombustível, a partir de trioleína (HOANG *et al*, 2009).

Oliveira e colaboradores utilizaram etanol na esterificação de óleo de coco residual para produção de biodiesel (OLIVEIRA *et al*, 2010) e Seames e colaboradores obtiveram biodiesel, a partir do craqueamento térmico do óleo de canola (SEAMES *et al*, 2010).

Desses processos citados na produção de biodiesel, o mais utilizado é a transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador (SOARES *et al*, 2008).

A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo de produção de biodiesel, através da reação de transesterificação de um óleo catalisada por uma base (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) e utilizando álcool (metanol ou etanol) como reagente.

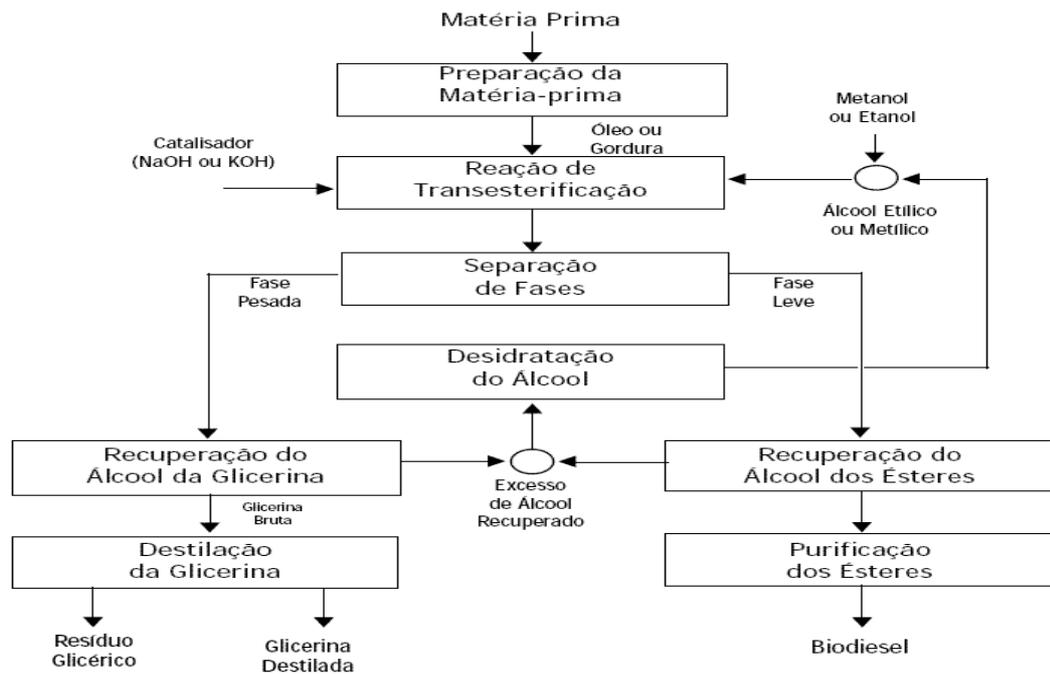
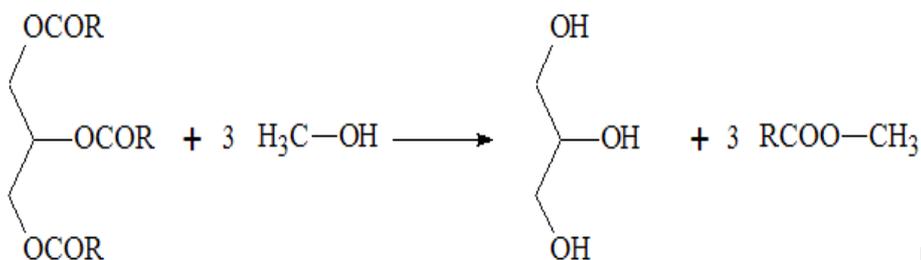


Figura 1 - Fluxograma da produção de biodiesel

Fonte: (REVISTA BIODIESEL, 2010)

Transesterificação é a reação de um triglicerídeo com um álcool para formar ésteres e um subproduto, o glicerol (ou glicerina), conforme mostrado na Equação 1. Usa-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio em favor do produto, uma vez que essa reação é reversível. Para diminuir o tempo da reação, pode ser empregado catalisadores básicos (NaOH, KOH), ácidos (H₂SO₃, HCl) ou enzimas (lipases), sendo o hidróxido de sódio o catalisador mais utilizado por razões econômicas e maior disponibilidade no mercado (FANGRUI e MILFORD, 1999).



Equação 1

Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e amílico podem ser usados na transesterificação. A quase totalidade do biodiesel produzido no mundo é do tipo metílico por fornecer maior rendimento

e ser mais barato, devido à dificuldade de encontrar matéria-prima para a produção de etanol, como por exemplo, cana-de-açúcar nos países europeus. Porém, devido à grande vocação agrícola brasileira e à já existente e consolidada indústria do etanol no Brasil, é mais do que natural o fortalecimento da idéia de substituição do metanol pelo etanol para produção do biodiesel, por esse ser bem menos tóxico (KNOTHE *et al*, 2006).

Embora o biodiesel tenha sido desenvolvido no Brasil, o processo de industrialização começou na Europa, no início dos anos 90, sendo que esse continente tornou-se o principal mercado produtor e consumidor em grande escala desse biocombustível (HOLANDA, 2004). A Alemanha, os Estados Unidos e o Brasil são os maiores consumidores de biodiesel do mundo, conforme consta na Figura 2.

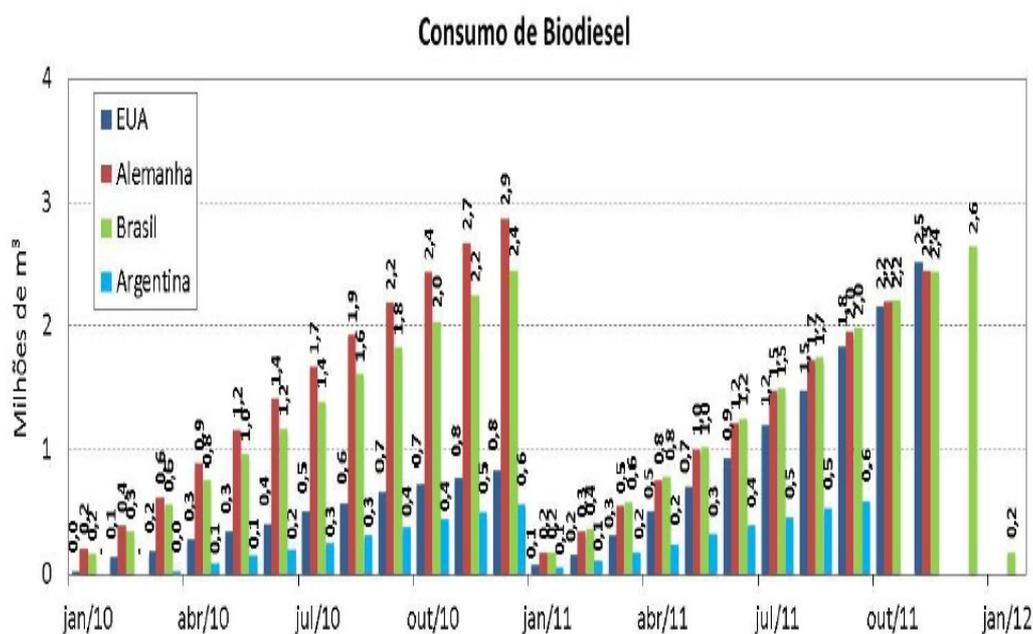


Figura 2 – Principais consumidores de biodiesel do mundo

Fonte: (Ministério de Minas e Energia, 2012)

Além de consumidor, o Brasil é também um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, destaca-se que, em 2011, sua produção acumulada atingiu 2,64 milhões de m³ (Ministério de Minas e Energia, 2012). Esta alta produção se deve ao fato, principalmente, da imensa extensão territorial brasileira, associada às excelentes condições edafoclimáticas. A Figura 3 demonstra a evolução da produção de biodiesel no Brasil que aumenta a cada ano, em milhares de m³, durante o período de Janeiro de 2007 a Janeiro de

2012.

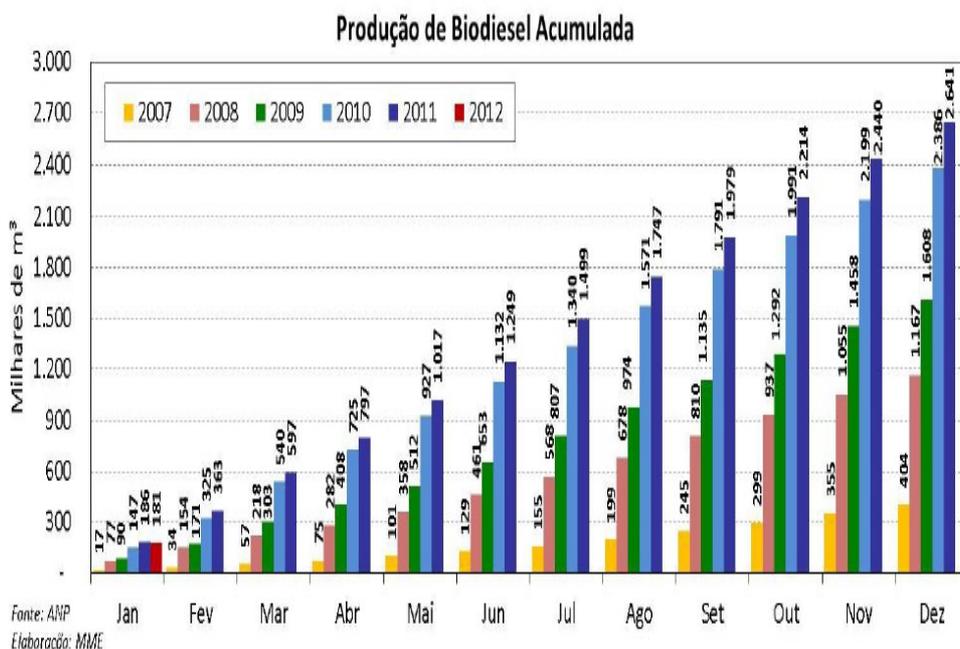


Figura 3 - Produção de biodiesel acumulada no Brasil

Fonte: (Ministério de Minas e Energia, 2012)

Na produção do biodiesel, o controle de qualidade do produto final é muito importante porque a presença de determinadas impurezas afeta de forma significativa o desempenho dos motores. Se após o término da reação, existir óleo cru no biodiesel, acarretará na formação de depósitos no cilindro, comprometendo o tempo de vida dos motores. Soares e colaboradores determinaram o teor de óleo de soja cru adicionado a amostras de biodiesel de algodão, mamona e palma, utilizando ferramentas quimiométricas – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e correlacionando com espectros na região do infravermelho médio (SOARES *et al*, 2011).

Silveira e colaboradores verificaram que a presença de álcool (metanol ou etanol) no biodiesel de algodão afetou sua qualidade, diminuindo significativamente o ponto de fulgor, comprometendo a segurança na estocagem e armazenamento do produto (SILVEIRA *et al*, 2008).

Além do óleo e do álcool que são reagentes na produção de biodiesel, a presença de glicerina, subproduto da reação de transesterificação, também pode comprometer a qualidade desse biocombustível. A glicerina é muito viscosa, logo sua presença no biodiesel pode acarretar na formação de

resíduos no fundo dos tanques de armazenamento, como também causar entupimentos em filtros e depósitos nos bicos injetores dos automóveis.

Tendo em vista a importância no controle de qualidade do biodiesel, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP estabelece uma série de ensaios físico-químicos, cujos limites e métodos analíticos são estabelecidos pela resolução 07/2008 e podem ser visualizados na Tabela 3 (ANP, 2012).

Tabela 3: Ensaios, métodos e especificações da ANP para a avaliação da qualidade do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
			-	-	-
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 20846
			-	-	EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555	-	EN 14109
			15553	-	EN 14538
			15556	-	-
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556	-	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890 (8)	-
Ponto de entupimento	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116

de filtro a frio, máx.					
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
			-	-	
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
			-	-	EN 14106 (10)
			-		
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
			-	-	
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
			15344 (5)		
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e

Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

1.2.2 Biodiesel de Soja

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo provém do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino, porém, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001).

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Assim, nos Estados Unidos, por exemplo, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial e, nos países tropicais, é o óleo de palma. Dentre as matérias-primas incluem-se os óleos de palma, soja, algodão e mamona, além dos óleos de menor produção como o de babaçu (KNOTHE, 2002). Na Alemanha, o óleo de canola (colza) é utilizado na produção de biodiesel, o qual é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação.

Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. Ressalta-se que o Brasil é um dos poucos países do mundo a contar com uma diversificação tão grande de matérias-primas, uma vez que pode produzir desde óleo de canola (colza) – cultura típica de climas frios – até óleo de palma que é típica de climas tropicais. A soja, considerada, a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil, provém dessa leguminosa (FERRARI *et al*, 2005). A Figura 4 apresenta as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, no período de Janeiro de 2010 a Dezembro de 2011.

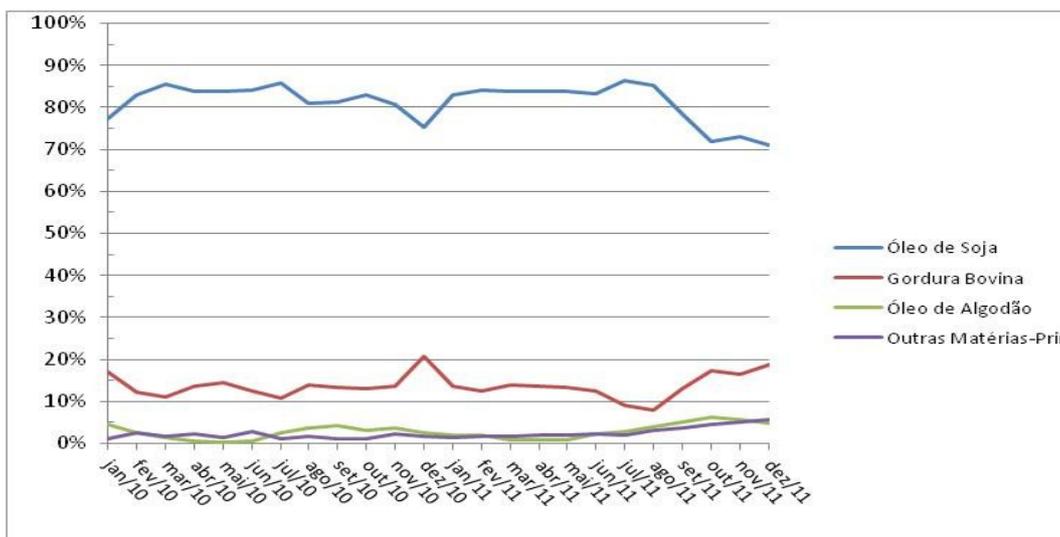


Figura 4 – Percentual de matéria-prima usada na produção de biodiesel

Fonte: (ANP, 2012)

1.2.3 Biodiesel de Sebo

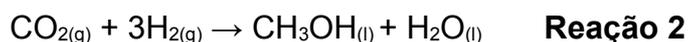
As gorduras animais representam uma fonte de biomassa que já está sendo bastante utilizada como matéria-prima para a produção de biodiesel. Este material graxo é um resíduo industrial que pode ser reaproveitado e utilizado para produção de energia. Dentre as gorduras animais que estão sendo utilizadas para obtenção de ésteres alquílicos, as mais utilizadas são o sebo bovino, gordura de frango, banha de porco e óleo de peixe. Estas gorduras são de fácil obtenção e apresentam um custo relativamente barato como subprodutos em indústrias alimentícias (FACCINI, *et al*, 2011; LEBEDEVAS *et al*, 2006; GOODRUM *et al*, 2003; WYATT *et al*, 2005).

A produção de biodiesel a partir de gordura animal proporciona uma grande vantagem ambiental evitando a disposição inadequada de resíduos animais, que na maioria dos casos, não recebem nenhum tipo de tratamento e acabam chegando nos rios e córregos provocando inúmeros problemas no meio ambiente (LANG *et al*, 2001; ALCANTARA *et al*, 2000; CONCEIÇÃO *et al*, 2007).

1.3 Metanol

Metanol (CH₃OH), ou álcool metílico, é o primeiro álcool da série alifática dos monoálcoois. Era inicialmente produzido a partir da destilação da madeira e, por isso, foi originalmente denominado de “álcool de madeira”. Entretanto, outras rotas tecnológicas de produção do metanol foram desenvolvidas e, pouco a pouco, a via renovável de produção deste álcool foi abandonada por razões técnico-econômicas (KNOTHE *et al*, 2006).

Atualmente, o metanol é industrialmente produzido através da redução catalítica do monóxido ou dióxido de carbono, segundo as reações 1 e 2, respectivamente.



A matéria-prima desses reagentes é o gás natural que é uma mistura de [hidrocarbonetos](#) leves encontrada no [subsolo](#), na qual o [metano](#) tem uma participação superior a 70 % em volume. O gás natural é abundante e barato para a maioria dos países.

O metanol é um líquido incolor, de baixa viscosidade e com cheiro característico. Quimicamente, é uma substância inflamável à temperatura ambiente, tóxica, não somente pela inalação, mas também através da ingestão e pelo contato prolongado com a pele. Um aspecto curioso e preocupante é que o metanol, quando em combustão, produz uma chama transparente, dificultando o alerta em caso de acidente. O metanol possui aplicações como solvente, anticoagulante, agente de limpeza e combustível, sendo que suas principais propriedades físicas são dadas na Tabela 4. Ele é utilizado industrialmente em diversas sínteses químicas, mas principalmente, na fabricação do formaldeído (KNOTHE *et al*, 2006).

Tabela 4: Propriedades físicas do metanol

Propriedade	Valor
Ponto de congelamento, °C	-97,68
Ponto de ebulição, °C	64,70
Temperatura crítica, °C	239,4
Pressão crítica, Kpa	8096

Calor de fusão, J g ⁻¹	103
Calor de vaporização no ponto de ebulição, J g ⁻¹	1129
Calor de combustão, J g ⁻¹	22662
Limite de inflamabilidade no ar:	
Inferior, vol %	6,0
Superior, vol %	36
Temperatura de auto ignição, °C	470
Ponto de fulgor (vaso fechado), °C	12
Calor específico do líquido a 25°C, J/g K	2,533
Solubilidade em água	Miscível
Massa específica a 25°C, Kg m ⁻³	787
Viscosidade cinemática do líquido a 25°C, mm ² s ⁻¹	0,687
Constante dielétrica a 25°C	32,7

Fonte: (PEREIRA e ANDRADE, 1998)

1.4 Etanol

Vulgarmente chamado de “álcool”, o etanol ou álcool etílico é uma substância limpa, sem cor, de cheiro agradável, fortemente penetrante. Diluído em água, apresenta um sabor adocicado. Na forma concentrada, é um poderoso combustível, perfeitamente miscível em água, assim como em glicerina, gasolina, etc (KNOTHE *et al*, 2006).

O etanol combustível é composto, aqui no Brasil, de 96% de etanol e 4% de água, e aparece na nossa gasolina como substituto do chumbo, formando a chamada Gasolina C.

Em princípio, o álcool etílico pode ser obtido, por via fermentativa, a partir de qualquer vegetal rico em açúcar, como a cana-de-açúcar e a beterraba; a partir do amido, extraído do arroz e do milho; e a partir da celulose, extraída da madeira. Entretanto, por questões técnico-econômicas, a quase totalidade do etanol produzido no Brasil é proveniente da cana-de-açúcar.

Além disso, o etanol também pode ser obtido através da hidratação, direta ou indireta, do eteno (produto do petróleo). Essa rota tecnológica só é importante em países com baixa disponibilidade de terras adaptáveis à cana-de-açúcar.

São inúmeras as aplicações do álcool etílico, entre as quais como matéria-prima ou como insumo do processo de fabricação de outras substâncias ou produtos; também podendo ser empregado como combustível,

além de ter larga aplicação na fabricação de bebidas (KNOTHE *et al*, 2006). As principais propriedades físicas do etanol são dadas na Tabela 5:

Tabela 5: Propriedades físicas do etanol

Propriedade	Valor
Ponto de congelamento, °C	-114,1
Ponto de ebulição, °C	78,3
Temperatura crítica, °C	243,1
Pressão crítica, Kpa	6383,5
Calor de fusão, Jg ⁻¹	104,6
Calor de vaporização no ponto de ebulição, Jg ⁻¹	839,3
Calor de combustão, Jg ⁻¹	29676,7
Limite de inflamabilidade no ar:	
Inferior, vol %	4,3
Superior, vol %	19
Temperatura de auto ignição, °C	793
Ponto de fulgor (vaso fechado), °C	14
Calor específico do líquido a 25°C, J/gK	2,42
Solubilidade em água	Miscível
Massa específica a 25°C, Kgm ⁻³	789
Viscosidade do líquido a 25°C, mm ² s ⁻¹	1,483
Constante dielétrica a 25°C	25,7

Fonte: (PEREIRA e ANDRADE, 1998)

1.5 Análise Térmica

Segundo MACKENZIE, a Análise Térmica foi definida como sendo “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura” (MACKENZIE, 1979).

A Análise Térmica difere um pouco das outras técnicas analíticas instrumentais, pois seu desenvolvimento deu-se progressivamente, em função de trabalhos exaustivos de pesquisadores isolados, não sendo caracteristicamente uma técnica de marketing ou de divulgação intensiva, como ocorreu com outras técnicas instrumentais que, ao longo dos anos, surgiram como panacéia universal analítica (ALBUQUERQUE, 2006).

Dentre as inúmeras aplicações existentes da Termogravimetria destacam-se: calcinação e torrefação de minerais; corrosão de materiais em várias atmosferas; curvas de adsorção e dessorção; decomposição de materiais explosivos; degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas; desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);

decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; destilação e evaporação de líquidos; determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis; determinação da umidade, volatilidade e composição de cinzas; estudos da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; estudo da desidratação e da higroscopicidade; identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários; propriedades magnéticas como temperatura Curie e suscetibilidade magnética (<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>).

O efeito do calor pode resultar em vários fatores e provocar variações em muitas propriedades de uma amostra. Em Análise Térmica, as variações de massa são medidas, através da Termogravimetria (TG), enquanto as medidas de variações de energia formam as bases de técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Estas são as técnicas mais utilizadas em Análise Térmica. Por exemplo, a TG nos diz quando a amostra está perdendo massa (e quanto é esta massa); o DTA ou DSC nos informa se a reação é exotérmica (liberação de calor) ou endotérmica (absorção de calor). Frequentemente, o DSC é capaz de nos fornecer a quantidade de calor envolvido. Uma outra técnica que já vem encontrando freqüentes aplicações é a Análise Termomecânica (TMA) que fornece informações relacionadas com modificações dimensionais (elasticidade, deformação, flexibilidade, etc.) em função da temperatura e é particularmente empregada em estudos de metais, ligas, polímeros, cerâmicas e vidros (YOSHIDA e DE BELLIS, 2001).

A Tabela 6 demonstra uma classificação geral das técnicas termoanalíticas, de acordo com a propriedade física acompanhada. Nesse estudo será dada ênfase à Termogravimetria que foi uma das técnicas aplicadas na análise da influência do teor alcoólico no biodiesel.

Tabela 6: Principais técnicas compreendidas pela Análise Térmica

Técnica	Propriedade	Abreviatura
Termogravimetria	Massa	TG
Termogravimetria Derivada		DTG
Análise Térmica Diferencial	Temperatura	DTA
Calorimetria Exploratória Diferencial	Entalpia	DSC
Análise Termomecânica	Propriedades Mecânicas	TMA

Análise Dinâmico Mecânica		DMA
Termodilatometria	Dimensões	-
Termossionimetria	Propriedades Acústicas	-
Termoacustimetria		TS
Termoptometria	Propriedades Ópticas	-
Termoeletrometria	Propriedades Elétricas	-
Termomagnetometria	Propriedades Magnéticas	-
Análise Termoparticulada	Desprendimento de partículas	TPA

Fonte: (ALBUQUERQUE, 2006)

Felsner e colaboradores usaram Termogravimetria e planejamento fatorial 2^2 para estudar as variáveis que influenciam no teor de cinzas do mel (FELSNER *et al*, 2005). Leiva e colaboradores empregaram Termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis (LEIVA *et al*, 2006).

1.5.1 Termogravimetria

É a técnica de Análise Térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é medida em função da temperatura e/ou tempo (YOSHIDA e DE BELLIS, 2001). Os três tipos de TG comumente usados são:

- **TG dinâmica:** é a mais utilizada e foi a empregada neste estudo, pois a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta.
- **TG isotérmica:** a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante. É um caso usado, geralmente, em trabalhos cinéticos.
- **TG quase-isotérmica:** a partir do momento que começa a perda de massa da amostra ($\Delta m \neq 0$), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente ($\Delta m = 0$). Neste momento, recomeça o aquecimento e este procedimento pode ser repetido em cada evento da decomposição.

A Figura 5 apresenta as curvas típicas dos três métodos mencionados.

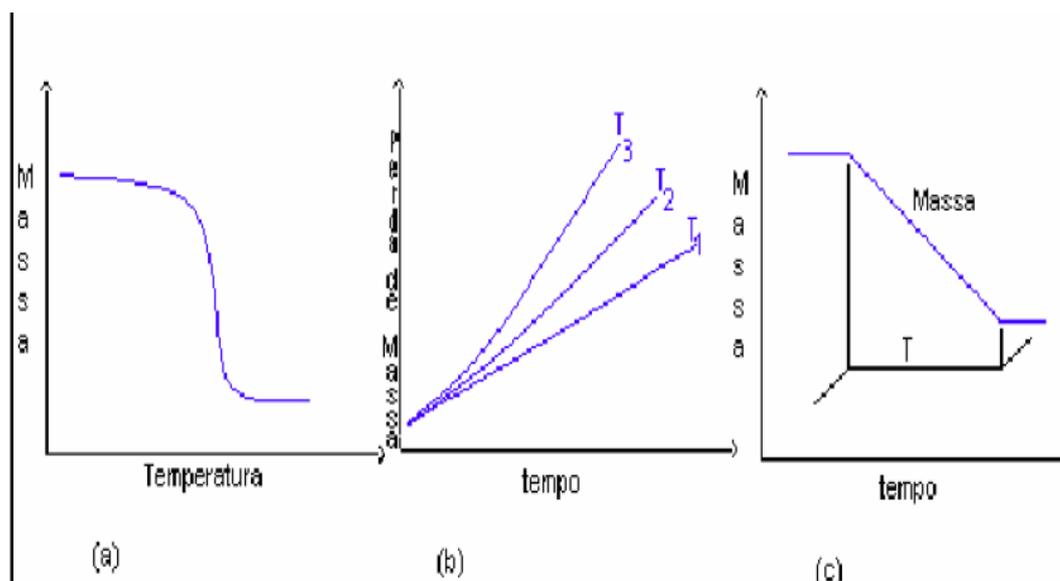


Figura 5 - Curvas típicas dos métodos termodinâmicos: a) TG dinâmica; b) TG isotérmica; e c) TG quase-isotérmica

Fonte: Adaptado de (ALBUQUERQUE, 2006)

Na literatura, existem alguns trabalhos que descrevem a aplicação da Análise Térmica para avaliação de biodiesel, dentre os quais, pode-se citar a caracterização do biodiesel de mamona realizada por Conceição e colaboradores e a análise da estabilidade térmica de biodiesel de pinhão-manso executada por Jain e Sharma (CONCEIÇÃO *et al*, 2007; JAIN e SHARMA, 2012). Além desses, destaca-se o trabalho de Colaço e colaboradores que utilizaram a Análise Térmica para estudar misturas de biodiesel-diesel (COLAÇO *et al*, 2010).

1.6 Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia em que se utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Ela se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula

(chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação eletromagnética com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida, em determinado comprimento de onda, desde que sejam atendidos a determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar.

A região espectral do infravermelho está situada antes da região do visível no espectro eletromagnético e abrange a radiação com números de onda no intervalo de, aproximadamente, 12.800 a 10 cm^{-1} ou comprimento de onda de 780 a 100.000 nm (SKOOG *et al*, 2002; SCHRADER, 1995; SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Esta região divide-se em outras três: infravermelho distante (FIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho próximo (NIR), sendo que a Tabela 7 apresenta os limites aproximados para cada região.

Tabela 7: Regiões espectrais do infravermelho

Região	Intervalo de número de onda (ν), cm^{-1}	Região em comprimento de onda (λ), nm	Regiões de frequência (ν), Hz
Próximo (NIR)	12.800 a 4.000	780 a 2.500	$3,8 \cdot 10^{14}$ a $1,2 \cdot 10^{14}$
Médio (MIR)	4.000 a 200	2.500 a 5.000	$1,2 \cdot 10^{14}$ a $6,0 \cdot 10^{12}$
Distante (FIR)	200 a 10	5.000 a 100.000	$6,0 \cdot 10^{12}$ a $3,0 \cdot 10^{11}$

Fonte: (SKOOG *et al*, 2002)

As primeiras aplicações industriais de espectroscopia no infravermelho eram para qualidade e controle de produção nas indústrias petroquímicas, principalmente para combustíveis, lubrificantes e polímeros, como parte dos esforços industriais, durante a segunda guerra mundial. Os instrumentos foram projetados pelas maiores companhias químicas da época (Dow, Shell e

Cyanamid) e configurados somente para medidas de absorção na região do MIR (SCHRADER, 1995; FLUMIGNAN *et al*, 2007).

A partir de 1970, a presença de microprocessadores e microcomputadores se popularizou nos laboratórios químicos. Este fato impulsionou as técnicas instrumentais analíticas, permitindo ao químico obter grandes quantidades de dados até então não disponíveis. Além disso, nessa época, ocorreu a introdução de recursos matemáticos mais sofisticados, dando início a uma nova fase de estudos espectroscópicos, em que as análises quantitativas expandiram-se para as regiões espectrais no NIR, além do MIR, principalmente, com o desenvolvimento da Quimiometria.

Os sinais observados na região do NIR são devidos a sobretons e bandas de combinação de estiramentos e deformações angulares de transições fundamentais das ligações que sofrem estiramento. Diferentemente da espectroscopia no infravermelho médio, os espectros NIR são menos úteis para identificação e mais úteis para análises quantitativas, sendo que a maior desvantagem da técnica é, provavelmente, a baixa sensibilidade a constituintes menores. As principais aplicações da espectroscopia na região do NIR são na análise quantitativa de materiais industriais e agrícolas e no controle de processos, além das aplicações farmacêuticas, alimentícias e petroquímicas (COATES, 1999).

A espectroscopia na região do MIR é a que apresenta maior número de aplicações e onde se encontra a maioria das pesquisas desenvolvidas nessa área, uma vez que é mais sensível que a região do NIR (SKOOG *et al*, 2002; COATES, 1999). A região do MIR é mais utilizada para identificação de compostos, principalmente orgânicos, pois nessa região ocorrem essencialmente transições fundamentais e existe uma faixa espectral conhecida como impressão digital (1.200 a 700 cm^{-1}). Nessa região, pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição das bandas de absorção. Em conseqüência, uma semelhança estreita entre dois espectros nesta região, bem como nas outras, constitui forte evidência da identidade dos compostos que produziram os espectros. Para as regiões do infravermelho, em geral, é possível realizar medidas de amostras em todos os estados e formas como,

gases, líquidos, sólidos, sistemas binários e terciários como as amostras semi-sólidas, pastas, géis e outras (PEREIRA, 2007).

Uma das técnicas analíticas largamente usada para monitorar a qualidade do biodiesel e de misturas de petróleo é a espectroscopia na região do infravermelho. Esta técnica possui muitas vantagens, pois é não-destrutiva, muito confiável e permite a determinação direta e rápida de várias propriedades sem pré-tratamento da amostra (SOARES *et al*, 2009). Existem diferentes tipos de acessórios usados na Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho, como por exemplo a Transformada de Fourier (FTIR) e a Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR).

A Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para colher o espectro mais rapidamente, além de ser mais barata. Em adição, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica, porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se façam múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tire a média delas, aumentando assim, a sensibilidade da análise. Devido às suas várias vantagens, virtualmente todos os espectrofotômetros de infravermelho modernos são de FTIR. Nesse estudo, foi utilizado um espectrofotômetro FTIR para as análises na região do infravermelho.

Como exemplos na literatura do uso de espectroscopia na região do infravermelho na análise da qualidade de combustíveis, pode-se citar a determinação da adulteração de biodiesel com óleo vegetal cru, usando ATR-FTIR e ferramentas quimiométricas realizado por SOARES e colaboradores (SOARES *et al*, 2011); a determinação de adulteração na gasolina, a partir de FTIR e calibração multivariada executado por PEREIRA e colaboradores (PEREIRA *et al*, 2006); o monitoramento da reação de transesterificação entre triglicerídeos e etanol, usando espectrometria no IV e cromatografia gasosa feito por Richard e colaboradores (RICHARD *et al*, 2011) e o trabalho de Canha e colaboradores que usaram a espectroscopia IV associado à calibração multivariada para previsão da estabilidade oxidativa de biodiesel (CANHA *et al*, 2012).

1.7 Quimiometria

A Quimiometria é definida, de acordo com a *International Chemometrics Society* (ICS), como a disciplina química que usa métodos matemáticos e estatísticos para:

- a) Planejar ou selecionar condições ótimas de medidas e experimentos;
- b) Extrair o máximo de informação de dados químicos.

A Quimiometria surgiu no início da década de 70, sendo seus fundadores o americano Bruce Kowalski e o sueco Svante Wold. Foi nessa época, que a presença de microprocessadores e microcomputadores se popularizou nos laboratórios químicos. Este fato impulsionou as técnicas instrumentais analíticas, permitindo ao químico obter grandes quantidades de dados até então não disponíveis. Daí, surgiu a necessidade de técnicas de tratamento de dados mais complexas e, a partir de então, a estatística multivariada ganhou popularidade e deu origem à Quimiometria (NETO *et al*, 2006).

A Quimiometria envolve a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para investigar, interpretar, classificar e fazer previsão de conjunto de dados de interesse químico, sendo atualmente considerada como uma disciplina da Química e inserida na grade curricular de diversos cursos de graduação e de pós-graduação em universidades brasileiras (SOUZA e POPPI, 2012).

Dentre as diversas subáreas da Quimiometria, pode-se destacar o planejamento de experimentos, o reconhecimento de padrões e a calibração multivariada (SOUZA e POPPI, 2012), sendo que essas duas últimas serão mais enfocadas no decorrer desta dissertação, pois foram as aplicadas neste estudo.

Na área de planejamento de experimentos, busca-se encontrar quais variáveis que mais afetam um determinado processo, assim como a interação entre elas. No reconhecimento de padrões, a partir de uma vasta gama de informações (medidas químicas ou espectrais, por exemplo) sobre uma série de objetos, pretende-se encontrar agrupamentos de amostras (objetos) que são similares entre si e, assim, detectar tendências nos dados. Na calibração multivariada, procura-se estabelecer um modelo que relacione uma série de

medidas (químicas ou espectrais) realizadas em amostras com uma determinada propriedade (concentração, por exemplo) (SOUZA e POPPI, 2012). Na literatura podem ser encontrados diversos experimentos didáticos em calibração multivariada (HOUGHTON e KALIVAS, 2000; LIMA *et al*, 2008), reconhecimento de padrões (CAZAR, 2003; RUSAK *et al*, 2003) e planejamento de experimentos (FELSNER *et al*, 2005).

1.7.1 Arranjo dos Dados

Para que a quimiometria seja aplicada, podendo assim extrair informações químicas relevantes do sistema estudado, é necessário que os dados sejam arranjados em uma matriz $X_{n \times p}$, denominada matriz de dados originais. Nesta matriz, os n-objetos que podem ser: amostras, moléculas, materiais, indivíduos, etc. devem ser arranjados nas linhas e as p-variáveis que podem ser absorvâncias em diferentes comprimentos de onda, sinais analíticos em função do potencial elétrico ou outras propriedades físicas devem ser arranjadas nas colunas. A Figura 6 mostra um exemplo de organização dos dados, usando um espectro de infravermelho.

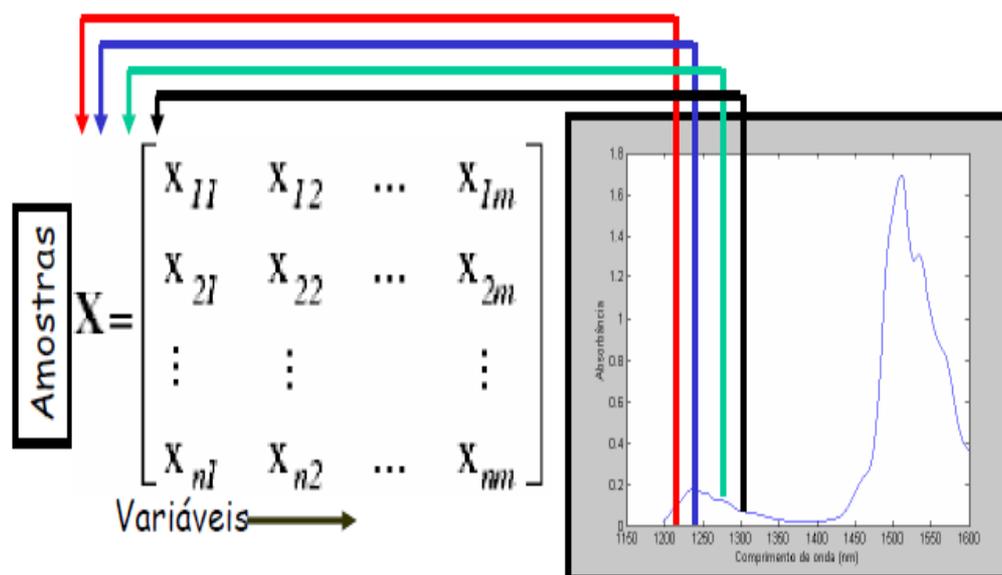


Figura 6 – Organização dos dados na matriz de dados originais, usando espectro de infravermelho

Os dados experimentais originais podem não ter uma distribuição adequada para análise, dificultando a extração de informações e, posterior, interpretação, de maneira que é necessário a utilização de pré-tratamentos dos dados para ajustar grandezas em valores equivalentes. Alguns exemplos de pré-tratamento de dados são:

- dados faltantes;
- centrar na média;
- autoescalamento;
- normalização;
- transformações (logarítmicas, Fourier, derivadas, etc.);
- alisamento (*smoothing*) que é usado para aumentar a razão sinal/ ruído.

Os tipos de pré-processamentos mais utilizados são autoescalamento e centralização dos dados na média. Centralizar os dados na média significa subtrair a média de cada coluna dos dados, de forma a eliminar um fator constante dos dados (*offset*) e transladar os dados da origem natural para a origem na média. Já no autoescalamento dos dados, além da subtração da média, os dados são divididos pelo desvio padrão de cada coluna, fornecendo um resultado de dados com média zero e variância um. Esse tipo de pré-processamento é utilizado, quando as variáveis possuem diferentes naturezas e/ou diferentes distribuições (por exemplo, concentrações de metais no biodiesel). O objetivo é dar o mesmo “peso” (*loadings*) a todas as variáveis. Dados espectrais não costumam ser autoescalados, pois existe interesse em diferenciar a contribuição das diferentes variáveis, isto é, dos diferentes comprimentos de onda. A Figura 7 apresenta uma forma didática de visualizar o efeito desses dois tipos de pré-processamento em dados hipotéticos.

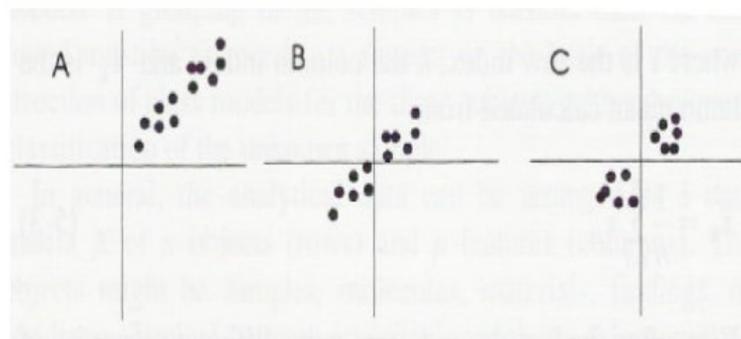


Figura 7 – Dados hipotéticos brutos (A), centrados na média (B) e autoescalados (C). Adaptado de (OTTO, 1999)

Depois que montou-se a matriz **X** de dados originais e realizou-se o pré-processamento adequado, pode-se aplicar diversos métodos quimiométricos, sendo que neste estudo será dada ênfase à Análise de Componentes Principais (PCA), ao Método dos Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA) e à Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

Existem vários métodos de análise multivariada com finalidades bem diversas entre si, portanto, o primeiro passo para aplicar quimiometria, é saber que conhecimento se pretende gerar, ou melhor, o que se pretende afirmar a respeito dos dados. Por exemplo, quando o interesse é verificar como as amostras se relacionam, ou seja, o quanto estas são semelhantes segundo as variáveis utilizadas no trabalho, destaca-se a análise exploratória de dados e, quando a finalidade principal é fazer previsão e encontrar uma variável dependente, a partir de variáveis independentes, os métodos indicados são a regressão linear múltipla e redes neurais (NETO, 2004).

1.7.2 Análise Exploratória de Dados

Um conjunto de dados químicos consiste em um certo número de objetos, descritos por um determinado número de variáveis. Tipicamente, os objetos químicos são compostos, amostras analíticas, espectros ou cromatogramas. As variáveis são características ou propriedades dos objetos, muitas vezes associadas à sua composição, como por exemplo, concentrações dos elementos mais importantes, alturas de picos em perfis cromatográficos, ou intensidades e absorvâncias em diferentes comprimentos de onda (NETO *et al*, 2006). A análise exploratória pode ser aplicada com o objetivo de se fazer uma avaliação inicial dos dados para encontrar que tipo de informação é possível retirar deles, e assim, definir as diretrizes para um tratamento mais aprofundado. Ela divide-se em métodos não supervisionados e supervisionados.

→ **Métodos não supervisionados:** não existe supervisão, já que não se conhece *a priori* a que classes pertencem os objetos (ou pelo menos essa informação não é usada na construção do modelo). É a situação mais comum em Quimiometria. Exemplos: Análise de Componentes Principais (PCA), Análise de Fatores (AF) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA).

→ **Métodos supervisionados:** a informação sobre a que classes pertencem os objetos está disponível e é usada na construção do modelo. Exemplos: Método do k-ésimo vizinho mais próximo (KNN), Modelos Independentes de Similaridade Usando Componente Principal (SIMCA), Análise Discriminante Linear (LDA) e Método dos Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA).

1.7.2.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A PCA (do inglês, *Principal Component Analysis*) é um dos métodos mais importantes utilizados na Quimiometria e é a base para diversos métodos de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada. Normalmente, a PCA é utilizada com o objetivo de visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados e detectar amostras anômalas (*outliers*) (SOUZA e POPPI, 2012).

A PCA é um método que permite a redução da dimensionalidade, através da representação do conjunto de dados em um novo sistema de eixos, denominados componentes principais (PC), permitindo a visualização da natureza multivariada dos dados em poucas dimensões. No espaço original, as amostras são pontos localizados em espaço n-dimensional, sendo n igual ao número de variáveis. Com a redução da dimensionalidade proporcionada pela PCA, as amostras passam a ser pontos localizados em espaços de dimensões reduzidas definidos pelas PC's, por exemplo, bi ou tridimensionais. Matematicamente, na PCA, a matriz \mathbf{X} é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas escores (T) e pesos (P), mais uma matriz de erros (E), como mostrado na Equação 2:

$$\mathbf{X} = t_1\mathbf{p}_1 + t_2\mathbf{p}_2 + \dots + t_r\mathbf{p}_r + \mathbf{E} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}$$

Equação 2

onde:

\mathbf{X} é a matriz de dados;

t são os escores;

\mathbf{p} são os pesos e

\mathbf{E} são os resíduos.

R é o número de componentes principais usadas para descrever X .

Os escores representam as coordenadas das amostras no sistema de eixos formados pelas componentes principais. Cada componente principal é constituído pela combinação linear das variáveis originais e os coeficientes da combinação são denominados pesos. Matematicamente, os pesos são os cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e as componentes principais (PC), representando, portanto o quanto cada variável original contribui para uma determinada PC.

A primeira componente principal (PC1) é a combinação linear de máxima variância (isto é, de máxima informação). A segunda componente (PC2), também é de máxima variância, porém ortogonal a PC1. A terceira é de máxima variância e ortogonal às duas primeiras PC's e, assim por diante. Como esses eixos são calculados em ordem decrescente de importância, muitas vezes a informação relevante fica concentrada nas duas ou três primeiras PC's que podem ser então examinadas à procura de padrões (NETO *et al*, 2006).

Os escores apresentam as relações de similaridade entre as amostras, enquanto a avaliação dos pesos permite entender quais variáveis mais contribuem para os agrupamentos observados no gráfico dos escores. Através da análise conjunta do gráfico de escores e pesos, é possível verificar quais variáveis são responsáveis pelas diferenças observadas entre as amostras (SOUZA e POPPI, 2012).

Um exemplo do uso da PCA aplicada à Análise Térmica na área de combustíveis é o trabalho executado por Lamparczyk e Wesolowski que avaliaram óleos lubrificantes (LAMPARCZYK e WESOLOWSKI, 1990).

1.7.3 Calibração multivariada

O problema principal da química analítica quantitativa é estimar a concentração de uma ou mais espécies, a partir dos valores de determinadas propriedades físico-químicas do sistema de interesse. Para isto, é necessário construir um modelo de calibração, ou seja, determinar a relação entre propriedades medidas e concentrações. A calibração multivariada é uma das mais bem sucedidas combinações de métodos estatísticos com dados químicos, tanto na química analítica quanto na química teórica. Os métodos mais usados incluem as regressões em componentes principais (PCR) e por mínimos quadrados parciais (PLS), o algoritmo genético (GA), as redes neurais artificiais (ANN) e os mínimos quadrados parciais não lineares (N-PLS) (NETO *et al*, 2006).

Na calibração multivariada, a matriz de dados originais (\mathbf{X}) é correlacionada com um vetor (\mathbf{Y}) que contém a propriedade a ser prevista. Ela possui algumas vantagens em relação à calibração univariada, entre outras, destaca-se:

- uso de maior número de variáveis, possibilitando uma diminuição (diluição) dos erros;
- determinações na presença de interferentes (conhecidos) que são incluídos no modelo;
- determinações mesmo sem resolução do sinal;
- determinações simultâneas diretas.

Nesta dissertação, a regressão por mínimos quadrados parciais será mais discutida, pois ela foi empregada no desenvolvimento desta pesquisa.

1.7.3.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais foi proposta por H. Wold nos anos 60 no campo da Econometria, sendo introduzida na química por S. Wold e H. Martens no começo dos anos 80 (OTTO, 1999; BRERETON, 2003; MARTENS e NAES, 2001). Ela é o método de regressão mais usado na

construção de modelos de calibração multivariada a partir de dados de primeira ordem, provavelmente, por uma questão histórica.

A regressão por PLS é baseada na decomposição simultânea dos dados da matriz (**X**) e da propriedade a ser prevista (**Y**). Cada componente principal do modelo sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre **X** e **Y** e passa a receber a terminologia de variável latente (VL) (FERREIRA *et al*, 1999).

Neste método, a matriz **X** e o vetor **Y** são decompostos em matrizes menores de acordo com as Equações 3 e 4 (MASSART *et al*, 1998):

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad \text{Equação 3}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^t + \mathbf{F} \quad \text{Equação 4}$$

onde:

X é a matriz de dados e **Y** é o vetor de valores previstos que serão decompostos;

T e **U** são matrizes de escores;

P é a matriz de pesos de **X**;

E é o erro (resíduo) de **X**;

Q é a matriz de pesos de **Y**;

F é o erro (resíduo) de **Y**;

Após a decomposição de **X** e **Y**, uma relação linear é estabelecida entre os escores **t** e **u**, conforme a Equação 5 (MASSART *et al*, 1998):

$$\mathbf{u}_h = \mathbf{b}_h \mathbf{t}_h \quad \text{Equação 5}$$

onde:

b é o vetor dos coeficientes de regressão;

h é o número de variáveis latentes usadas no modelo PLS.

É fundamental determinar o número correto de variáveis latentes a serem empregadas no modelo para obter-se uma boa previsão, evitando subajuste ou sobreajuste. Um modelo subajustado significa que poucas variáveis latentes foram usadas e informação relevante foi deixada de fora, já um modelo sobreajustado é construído, quando variáveis latentes de mais são usadas e informação irrelevante, isto é, ruído é incluído no modelo.

A avaliação dos valores de PRESS (Soma dos Quadrados dos Erros Residuais de Previsão, do inglês *Predictive Residual Error Sum of Squares*) obtidos em cada variável latente é feita para se estimar a habilidade preditiva do modelo (WOLD *et al*, 2001). A Equação 6 mostra como o valor de PRESS é calculado (GELADI e KOWALSKY, 1986):

$$PRESS = \frac{\sum (Y_{prev} - Y_{real})^2}{n}$$

Equação 6

onde:

Y_{prev} é o valor calculado pelo modelo;

Y_{real} é o valor verdadeiro ou obtido por um método de referência;

n é o número de amostras usadas no modelo.

O número de variáveis latentes a serem empregadas no modelo é o ponto em que a inclinação do gráfico de PRESS x número de variáveis latentes cai bruscamente. Outra maneira para encontrar o número correto de variáveis latentes a serem utilizadas é usar o valor em que a inclinação do gráfico de RMSECV (Raiz Quadrada do Erro da Validação Cruzada) em função do número de variáveis latentes cai abruptamente. A fórmula de RMSECV encontra-se exposta na Equação 7.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{PRESS}{n}}$$

Equação 7

onde:

PRESS é o valor calculado, de acordo com Equação 6;

n é o número de amostras usadas no modelo.

Dorado e colaboradores determinaram o teor de álcool e glicerol no biodiesel, através da calibração multivariada, utilizando espectroscopia na região do NIR e do visível (DORADO *et al*, 2011). Felizardo e colaboradores usaram espectros de infravermelho na região do NIR para prever a quantidade de metanol e água em biodiesel (FELIZARDO *et al*, 2007).

1.7.3.2 Método de Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA)

O PLS-DA (do inglês, *Discriminant Analysis – Partial Least Squares*) é um método multivariado utilizado para classificação de amostras onde é necessária a redução de variáveis. O bloco **Y** em um modelo de PLS-DA indica a classe a qual uma amostra pertence. Quando se têm duas classes a serem discriminadas, utiliza-se o PLS1. Neste caso existe uma variável dependente *y* que pode assumir os valores 0 ou 1. No caso de três ou mais classes, utiliza-se o PLS2 e a variável dependente é uma matriz com o número de colunas igual ao de classes e assumindo valores 0 ou 1 para indicar se amostra pertence ou não a essa classe.

Os valores previstos pelo modelo do PLS-DA deveriam ser idealmente 0 ou 1, mas na prática esses valores apenas se aproximam destes valores. É calculado um valor limite, entre os valores previstos, sendo que valores acima deste limite indicam que a amostra pertence a classe modelada e valores abaixo deste limite indicam que a amostra não pertence à classe modelada. O modelo permite ainda o cálculo da probabilidade da amostra pertencer à classe que está sendo modelada (GODOY, 2010).

1.8 Relevância e Objetivo do Trabalho

A norma europeia BS EN 14110 (BSI, 2003) e a norma brasileira NBR 15343 (ABNT, 2008) estabelecem o emprego da técnica de cromatografia gasosa para a determinação do teor alcoólico em biodiesel. Os cromatógrafos gasosos são equipamentos muitas vezes indisponíveis nas usinas produtoras de biodiesel, justificando o interesse em encontrar alternativas para esse tipo de determinação.

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é estudar a influência da adição de álcool (metanol e/ou etanol) ao biodiesel e propor um método barato e rápido para prever o teor alcoólico em amostras de biodiesel de soja (B100) e biodiesel de sebo/soja na razão (80:20), respectivamente, usando

espectros no infravermelho e Termogravimetria, aplicados à calibração multivariada. Outros objetivos são:

- avaliar como as amostras se separam a partir da ferramenta quimiométrica PCA, aplicada a espectros na região do infravermelho;
- analisar a combustão das amostras e observar a influência do teor alcoólico no biodiesel, através das curvas TG/DTG.
- determinar o ponto de fulgor e a estabilidade oxidativa das amostras, além de verificar como a presença de etanol e/ou metanol afeta essas propriedades físico-químicas do biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja(80:20).

2. Parte Experimental

2.1 Preparo das amostras

Neste trabalho, foram utilizadas amostra de biodiesel de soja (B100) cedida pela usina Caramuru situada na cidade de São Simão-GO e outra amostra de biodiesel de sebo/soja razão(80:20), respectivamente, cedida pela usina JBS Biodiesel localizada na cidade de Lins-SP.

Misturas de biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja(80:20) com metanol, etanol e etanol/metanol (1:1), nas concentrações: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 5; 10 e 20% (v/v) foram preparadas, totalizando 48 amostras. No final, trabalhou-se com cinqüenta amostras, sendo 48 misturas de biodiesel e álcool, uma amostra constituída de biodiesel de soja (B100) e outra de biodiesel de sebo/soja(80:20). O metanol usado era P.A da marca VETEC, enquanto o etanol era comercial (96% v/v) da marca EMFAL. Todas as amostras foram

armazenadas em geladeira a fim de evitar a degradação do biodiesel.

2.2 Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das 50 amostras foram obtidos, usando um espectrofotômetro com transformada de Fourier modelo spectrum 100, da marca Perkin Elmer que opera em modo de transmitância. Todos os espectros foram coletados com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} em um ambiente a temperatura de $17 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo as amostras colocadas diretamente no porta amostras e analisadas na faixa espectral compreendida entre 10.000 a 1.200 cm^{-1} , abrangendo a região do infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR), acumulando 16 varreduras. O *background* foi realizado com o porta amostras vazio. A limpeza do sistema para introdução de nova amostra foi efetuada com acetona P.A da marca SYNTH.

2.3 Termogravimetria

Para obtenção das curvas TG das amostras, foi utilizada uma termobalança modelo TGA 50H da marca Shimadzu.

Inicialmente, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 para otimizar as condições de análise na obtenção das curvas TG, utilizando biodiesel de soja (sigla:S) e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) (sigla: M).

O planejamento fatorial completo utilizado foi 2^3 , pois apresentava 2 níveis (+1 ou -1) e 3 fatores (massa, razão de aquecimento e fluxo de ar). Na obtenção das curvas TG, a massa, a razão de aquecimento e o fluxo de ar foram variados entre 10 e 15 mg; 15 e $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; 100 e 150 mL min^{-1} , respectivamente.

Todas as análises foram executadas com cadinho contendo uma tampa perfurada para que se pudesse avaliar e analisar melhor o processo de

combustão das amostras. As análises preliminares foram feitas com amostras de biodiesel de soja contendo metanol, pois ele é mais volátil que o etanol, evidenciando e diferenciando melhor os eventos das perdas de massas ocorridos. As Tabelas 8 e 9 permitem a visualização das condições de análise, bem como as siglas utilizadas para as amostras de biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v), respectivamente.

A identificação das amostras foi realizada, através de siglas, possuindo 4 campos, X_XX_XX_XX, seguindo os seguintes critérios:

- O primeiro campo, composto de uma letra, identifica o tipo de amostra:
S – biodiesel de soja
M – biodiesel de soja com metanol 1% (v/v)
- O segundo campo, constituído de 2 números, demonstra a massa empregada:
10 – 10 mg
15 - 15 mg
- O terceiro campo, composto de 2 números, identifica a razão de aquecimento utilizada:
15 – 15 °C min⁻¹
20 – 20 °C min⁻¹
- O quarto e último campo, constituído de 2 números, demonstra o fluxo de ar empregado:
100 – 100 mL min⁻¹
150 – 150 mL min⁻¹

Exemplificação:

S1015100 = biodiesel de soja na condição: massa de 10 mg; razão de aquecimento de 15 °C min⁻¹; fluxo de ar de 100 mL min⁻¹.

M1520150 = mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição: massa de 15 mg; razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹; fluxo de ar de 150 mL min⁻¹.

Tabela 8: Planejamento fatorial 2^3 completo com siglas usadas para biodiesel de soja

Experimentos	Massa (mg)	Razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Fluxo de ar (mL min^{-1})	Siglas
1	10 (-1)	15 (-1)	100 (-1)	S1015100
2	10 (-1)	15 (-1)	150 (+1)	S1015150
3	10 (-1)	20 (+1)	100 (-1)	S1020100
4	10 (-1)	20 (-1)	150 (+1)	S1020150
5	15 (+1)	15 (-1)	100 (-1)	S1515100
6	15 (+1)	15 (-1)	150 (+1)	S1515150
7	15 (+1)	20 (+1)	100 (-1)	S1520100
8	15 (+1)	20 (+1)	150 (+1)	S1520150

Tabela 9: Planejamento fatorial 2^3 completo com siglas usadas para mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v)

Experimentos	Massa (mg)	Razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Fluxo de ar (mL min^{-1})	Siglas
1	10 (-1)	15 (-1)	100 (-1)	M1015100
2	10 (-1)	15 (-1)	150 (+1)	M1015150
3	10 (-1)	20 (+1)	100 (-1)	M1020100
4	10 (-1)	20 (-1)	150 (+1)	M1020150
5	15 (+1)	15 (-1)	100 (-1)	M1515100
6	15 (+1)	15 (-1)	150 (+1)	M1515150
7	15 (+1)	20 (+1)	100 (-1)	M1520100
8	15 (+1)	20 (+1)	150 (+1)	M1520150

Após a execução das análises preliminares do planejamento, verificou-se que a melhor condição de análise era 1515100, logo uma massa em torno de 15 mg foi pesada e transferida para um cadinho de alumina tampado. As análises foram realizadas em atmosfera oxidante (ar) a um fluxo de 100 mL min^{-1} . O forno foi programado para operar com a razão de aquecimento de 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente. As curvas foram corrigidas por um branco constituído pelo cadinho sem amostra.

2.4 Ensaios físico-químicos

Os ensaios físico-químicos foram realizados no Laboratório de Ensaios de Combustíveis (LEC/DQ-UFMG) o qual é acreditado junto ao INMETRO, desde 2006. Todos os ensaios seguiram normas específicas, de acordo com a Resolução ANP nº 42/2011(ANP, 2012), atendendo aos requisitos da ISO 17025 (ABNT, 2005). A Tabela 10 apresenta os equipamentos utilizados nos ensaios e suas respectivas normas técnicas.

Tabela 10: Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios físico-químicos e respectivas normas técnicas

Ensaio	Equipamento	Norma Técnica
Ponto de fulgor	Analizador de ponto de fulgor vaso fechado, automático, da marca Petrotest e modelo PMA4	ASTM D 93
Estabilidade Oxidativa a 110°C	Biodiesel Rancimat, marca Metrohm, modelo 873	BS EN 14112

2.4.1 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é definido como sendo a menor temperatura na qual o combustível gera uma quantidade de vapores que inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. Esta característica está ligada à inflamabilidade do combustível e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. Assim, o ponto de fulgor não é um parâmetro importante para a combustão em motores, mas é muito usado como um parâmetro de segurança (ALEME, 2011). O ensaio de ponto de fulgor pode ser realizado, usando três tipos de métodos diferentes: Tagliabue, Cleveland e Pensky Martens, operando em diferentes condições e seguindo determinadas normas como pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11: Condições e normas técnicas usadas na determinação do ponto de fulgor

Método	Tipo de vaso	Intervalo de temperatura (°C)	Norma técnica
Tagliabue	Fechado	25 a 93	ASTM D56
Cleveland	Aberto	69 a 400	ASTM D92
Pensky Martens	Fechado	40 a 360	ASTM D93

As medidas de ponto de fulgor foram feitas de acordo com o método Pensky Martens, segundo a norma ASTM D93 (ASTM, 2006), sendo o procedimento exposto logo a seguir.

A amostra é homogeneizada e, em seguida, coloca-se setenta mililitros dela na cuba porta-amostra do equipamento com o auxílio de uma proveta. O porta-amostra é equipado com um sensor eletrônico de temperatura, sendo aquecido a intervalos de 5 a 6 ° C min⁻¹ e 90 a 120 rpm, respectivamente. A partir de uma temperatura 22 ° C abaixo do ponto de fulgor esperado, uma fonte de ignição é aplicada à amostra em intervalos regulares de 1 ° C. Quando é detectado um rápido lampejo (“*flash point*”), correspondente à temperatura de ponto de fulgor, a agitação e o aquecimento do equipamento são interrompidos. A leitura do ponto de fulgor é corrigida pela pressão barométrica de 101,3 KPa, segundo a Equação 8 e o resultado expresso em ° C.

$$PF_{cor} = PF_{exp} + 0,25(101,3 - P_{kpa}) \quad \text{Equação 8}$$

2.4.2 Estabilidade Oxidativa a 110°C

O biodiesel é suscetível à auto-oxidação quanto exposto ao ar, fato que é uma desvantagem frente aos derivados do petróleo os quais são estáveis mesmo em excesso de oxigênio. Neste contexto, a avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel é de extrema importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento (FIGUEIREDO *et al*, 2011).

A suscetibilidade do biodiesel à oxidação se deve, principalmente, à presença de sítios reativos na molécula dos ésteres provenientes de ácidos graxos insaturados. Estes ésteres sob condições de calor, radiação ultravioleta,

ar atmosférico, entre outras, são induzidos sequencialmente a reações de formação de radicais livres que reagem com o oxigênio, liberando sub-produtos causadores de corrosão no motor e potenciais depositantes, ocasionando obstrução nos filtros e sistema de injeção. Dessa forma, quanto maior a estabilidade oxidativa, melhor é o biodiesel (MELO, 2009).

O Rancimat é o método mais utilizado para determinação da estabilidade do biodiesel sob condições aceleradas de oxidação a 110°C, baseado no aumento da condutividade térmica, segundo a norma técnica BS EN 14112 (BSI, 2003).

O equipamento utilizado nos ensaios de estabilidade oxidativa foi o Rancimat, marca Metrohm, modelo 873, que utiliza cerca de 3 g de amostra por análise. As amostras foram analisadas sob aquecimento a 110°C com taxa de fluxo constante de ar de 10L h⁻¹ em célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada. O início do término da análise é quando a condutividade elétrica atinge o valor de 200 μS cm⁻¹.

3. Resultados e Discussão

3.1 Análise de Componentes Principais (PCA) Aplicada à Técnica de Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho obtidos para as cinquenta amostras na região espectral variando de 10.0000 a 1.2000 cm^{-1} foram submetidos a tratamento quimiométrico para obtenção de modelos de PCA.

Três intervalos de regiões espectrais foram analisados separadamente:

- região do infravermelho médio (MIR) compreendida no intervalo entre 4.000 a 1.200 cm^{-1} ;
- região espectral entre 2.200 a 1.500 cm^{-1} (MIR);
- região espectral de 10.0000 a 3.612 cm^{-1} , correspondente ao NIR (10.000 a 4.000 cm^{-1}) e uma parte do MIR (4.000 a 3.612 cm^{-1}).

3.1.1 Região Espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1}

Os dados obtidos a partir dos espectros foram analisados pelo programa MATLAB versão 7.9.0. Os dados foram submetidos a três tipos de pré-processamentos diferentes para a construção do modelo, a saber: 1) MSC (Correção do Espalhamento Multiplicativo, do inglês *Mean Scattering Correction*) que é usado para corrigir desvio de linha base não-linear; 2) alisamento, também conhecido como *smoothing*, o qual visa reduzir o ruído nos

espectros, através de filtros digitais e 3) centrar na média em que o valor de cada elemento da variável é obtido subtraindo-se o valor original do valor médio. Este último foi o que apresentou melhores resultados, pois necessitou de menor número de componentes principais para a construção do modelo.

A análise do gráfico de autovalor versus número de componentes principais é muito importante, pois ele indica o número de componentes correto que deve ser escolhido para o modelo, lembrando que para poucas componentes principais, alguma variação sistemática deixa de ser descrita e o modelo não consegue descrever os dados completamente e, para muitas componentes principais, as últimas PC's (componentes principais) descrevem apenas ruído e o modelo não é robusto, quando aplicado a novos dados. O número correto de componentes principais é o menor possível em que ainda se explica informações essenciais para o modelo, sem descrever apenas ruído. Isto ocorre quando a inclinação do gráfico de autovalor versus número de componentes principais cai bruscamente. Observa-se na Figura 8 que a inclinação do gráfico caiu bruscamente com quatro componentes principais que foi o número escolhido para a construção do modelo.

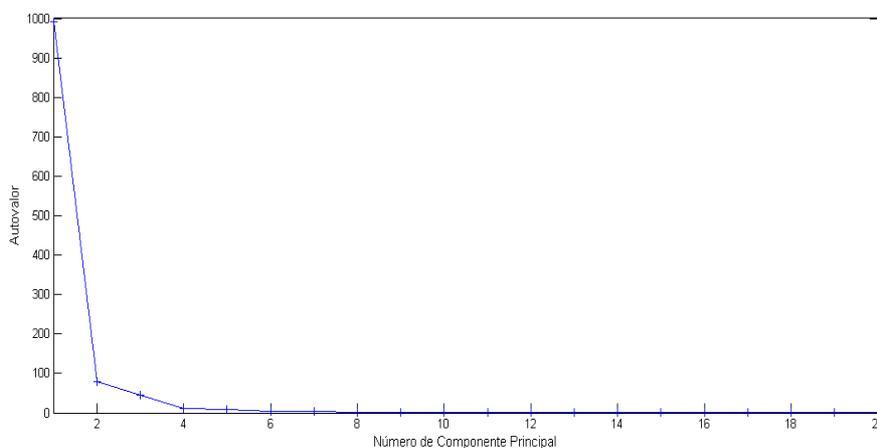


Figura 8 – Gráfico do autovalor versus número de componentes principais

Para cada componente principal do modelo construído, associou-se uma porcentagem de variância explicada, sendo que a soma dessas variâncias, geram o total de variância acumulada. A Tabela 12 representa os percentuais de variância explicada de cada componente principal e da variância acumulada para as vinte primeiras componentes principais do modelo PCA. Os resultados mostram que das 2.801 variáveis originais, as quais compreendem o intervalo

de região de 4.000 a 1.200 cm^{-1} dos espectros de infravermelho, apenas quatro componentes principais são necessárias para explicar 96,94% da variância total do modelo, ou seja, houve uma boa redução na dimensão dos dados, sendo que a PCA transformou uma grande matriz de dados de comprimentos de onda em matrizes menores que podem ser mais facilmente examinadas, construídas e interpretadas.

Tabela 12: Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância acumulada (%VA) do modelo

Componente	%VE	%VA	Componente	%VE	%VA
1	85,33	85,33	11	0,09	98,87
2	6,80	92,13	12	0,08	98,95
3	3,85	95,98	13	0,07	99,02
4	0,96	96,94	14	0,06	99,09
5	0,83	97,77	15	0,06	99,14
6	0,27	98,04	16	0,06	99,20
7	0,26	98,31	17	0,05	99,25
8	0,19	98,49	18	0,05	99,30
9	0,16	98,66	19	0,05	99,35
10	0,12	98,78	20	0,04	99,39

Para a verificação da presença ou não de *outliers* construiu-se o gráfico do resíduo versus influência no modelo (T^2) mostrado na Figura 9. Considerando que nenhuma das amostras apresentou alto resíduo, juntamente com alta influência no modelo, não foi necessário retirar nenhuma amostra.

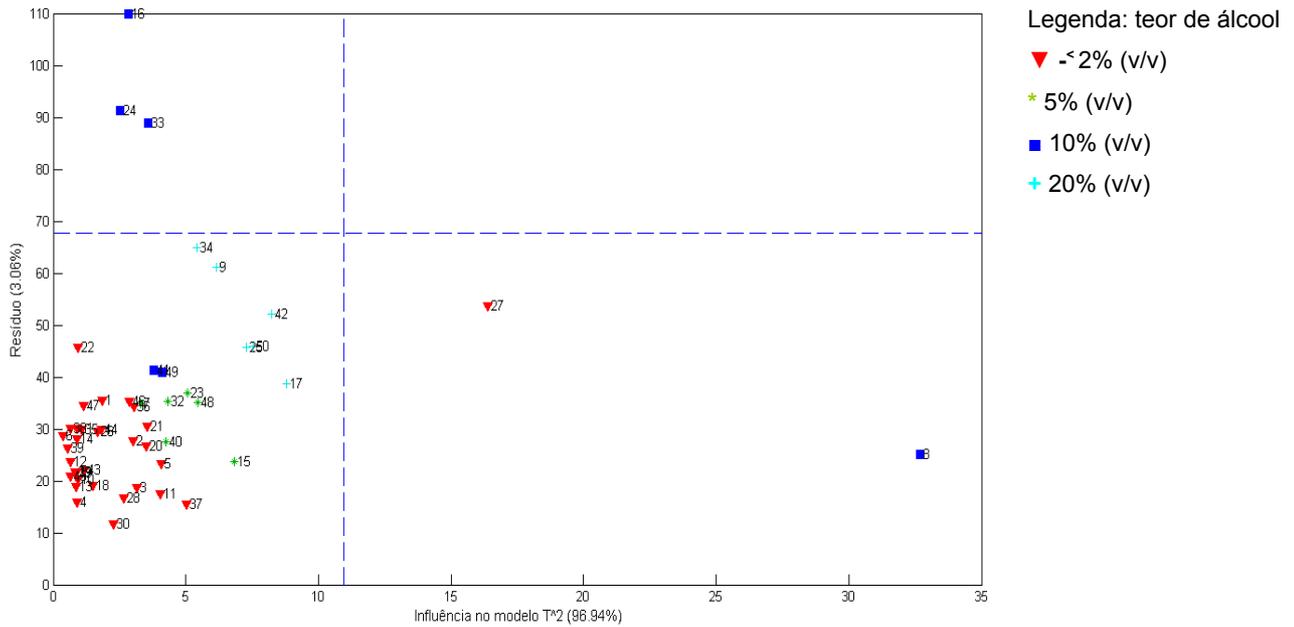


Figura 9 – Gráfico do resíduo versus T^2 (influência no modelo)

A maioria das amostras foi bem modelada, pois apresentou, concomitantemente, baixa influência e baixo resíduo no modelo, demonstrando boa análise exploratória dos dados e, conseqüentemente, boa separação. As amostras 8 e 27, relativas às concentrações 10% (v/v) etanol em biodiesel de soja e 0,25% (v/v) etanol no biodiesel de sebo/soja(80:20), respectivamente, são de alta influência para o modelo, pois apresentaram comportamentos diferentes das demais. As amostras 16, 24 e 33 de concentração 10% (v/v), respectivamente, de etanol/metanol (1:1) em biodiesel de soja, de metanol em biodiesel de soja e de etanol/metanol (1:1) em biodiesel de sebo/soja(80:20) foram as únicas com altos resíduos, isto é, mal modeladas, provavelmente, devido a um ruído, durante uma medida específica, afetando apenas os espectros referente a elas. Apesar disso, nenhuma amostra foi excluída do modelo, pois como já foi mencionado, nenhuma amostra comportou-se como *outlier*.

A Figura 10 representa o gráfico de PC2 versus PC1, o qual permite visualmente, separar quatro grupos: 1º) agrupamento de amostras com teor alcoólico menor ou igual a 2% (v/v) (grupo com coloração vermelha); 2º) agrupamento de amostras com teor alcoólico igual a 5% (v/v) (grupo com

coloração verde); 3º) agrupamento de amostras com teor alcoólico igual a 10% (v/v) (grupo com coloração azul escuro) e 4º) agrupamento de amostras com teor alcoólico igual a 20% (v/v) (grupo com coloração azul claro). Além disso, pela PC2, é possível separar as amostras com concentração alcoólica de 20% (v/v) das outras amostras. As amostras 8 e 27, visualmente, não podem ser associadas a nenhum grupo, uma vez que como supracitado, elas apresentaram comportamentos diferentes das outras amostras, porém não puderam ser excluídas, pois são de alta influência para o modelo.

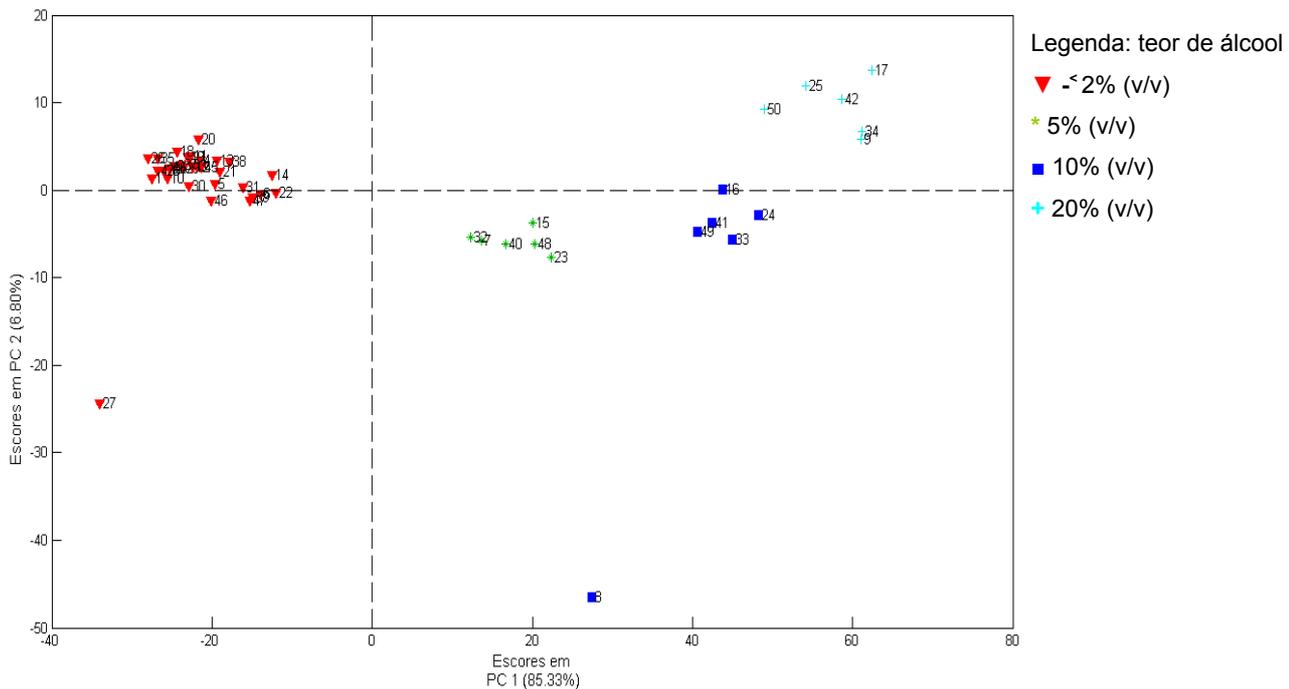


Figura 10 – Gráfico PC2 versus PC1

Através da PC1, consegue-se separar as amostras com alto teor alcoólico (maior ou igual a 5% (v/v)) das amostras com baixo teor alcoólico (menor ou igual 2% (v/v)), conforme consta na Figura 11.

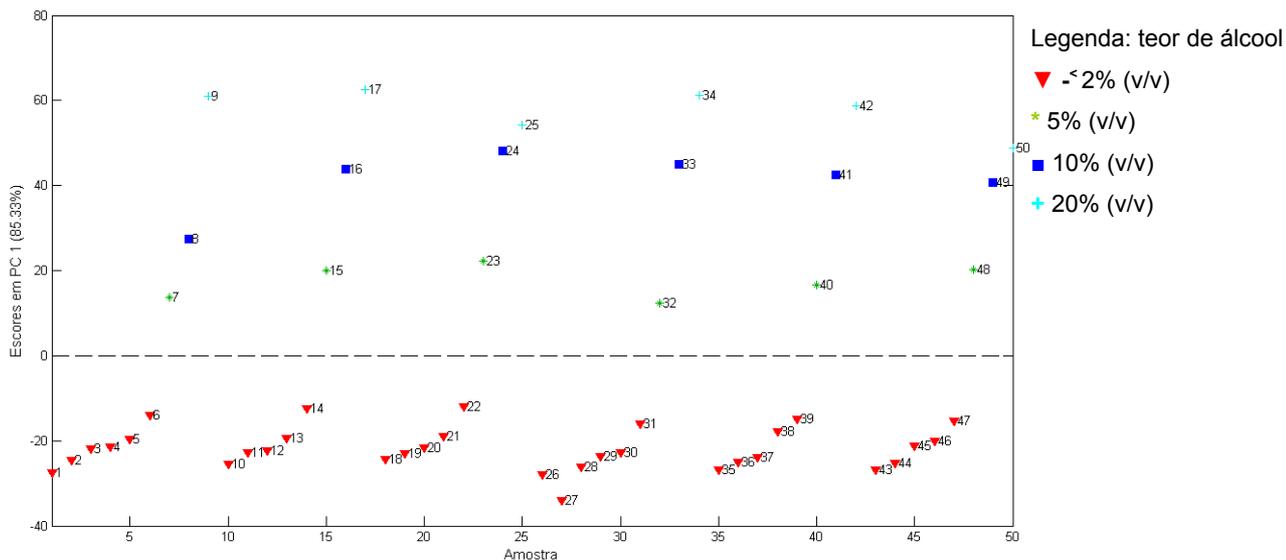


Figura 11 – Gráfico PC1 versus amostra

Além dos escores, é imprescindível analisar os pesos (*loadings*) que cada variável tem para o modelo. A Figura 12 mostra o gráfico dos pesos em função das variáveis, onde constata-se que, o intervalo de número de onda, compreendido entre 2.200 até 1.500 cm^{-1} , foi o que mais contribuiu para o modelo. Isto é devido ao fato de que as vibrações de estiramento da ligação C=O de ésteres presentes no biodiesel ocorrem entre 1750-1735 cm^{-1} (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

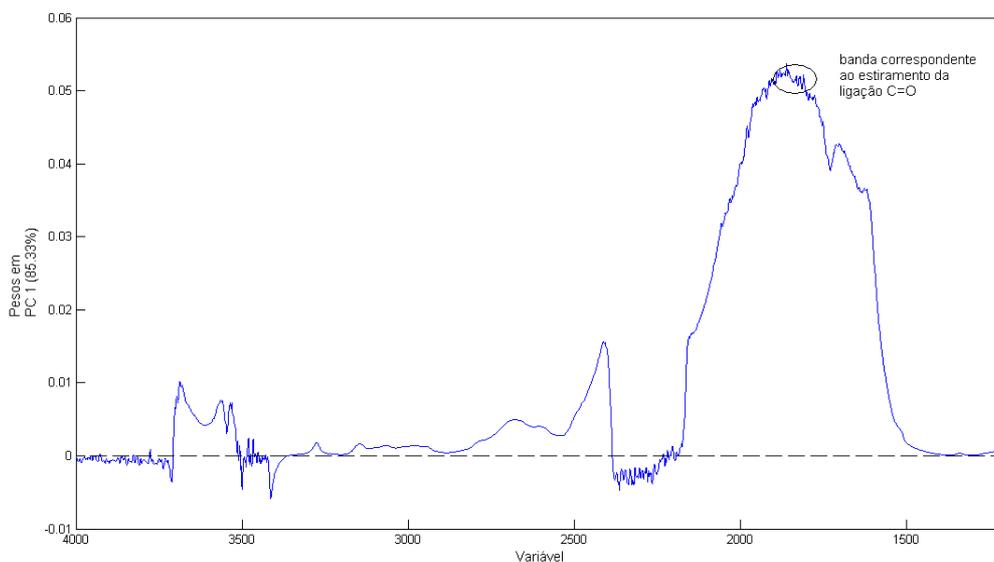


Figura 12 – Gráfico dos pesos em função das variáveis

A Análise por componentes principais (PCA) não distinguiu as amostras provenientes do biodiesel de soja (B100) das amostras provenientes do biodiesel de sebo/soja(80:20). Considerando que a cadeia orgânica do sebo é, predominantemente saturada, enquanto a da soja insaturada, pode-se dizer que o modelo é robusto, pois serviu para amostras com composições químicas distintas. Com o objetivo de justificar a separação apresentada pela PCA, analisou-se os gráficos no infravermelho das amostras de biodiesel de soja, de biodiesel de sebo/soja(80:20) e suas respectivas misturas com etanol/metanol (1:1) nas concentrações 1 e 20%v/v que são apresentados nas Figuras 13, 14 e 15.

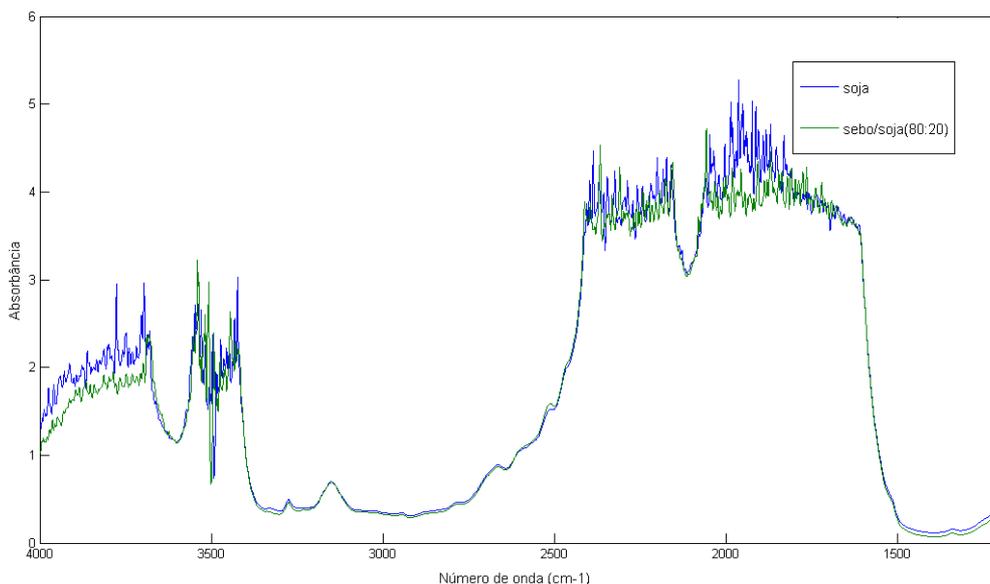


Figura 13 – Espectros do biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja(80:20)

Verifica-se pela Figura 13 que os espectros de infravermelho do biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja(80:20) são bastante semelhantes e se sobrepõem. Além disso, não ocorreu distinção desses espectros no intervalo de 3.080 a 3.020 cm^{-1} , referente à banda de absorção do estiramento da ligação C=H de alcenos. Esta banda seria importante para diferenciar soja do sebo, uma vez que, como dito anteriormente, a cadeia orgânica do óleo de soja

é, predominantemente, insaturada (presença de alcenos), enquanto a cadeia do sebo bovino é, predominantemente, saturada (presença de alcanos). O fato desta banda não ser diferenciada, ao comparar os espectros no infravermelho do biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja(80:20), provavelmente, é um dos motivos que pela PCA aplicada à FTIR, não foi possível distinguir esses dois tipos de biocombustível.

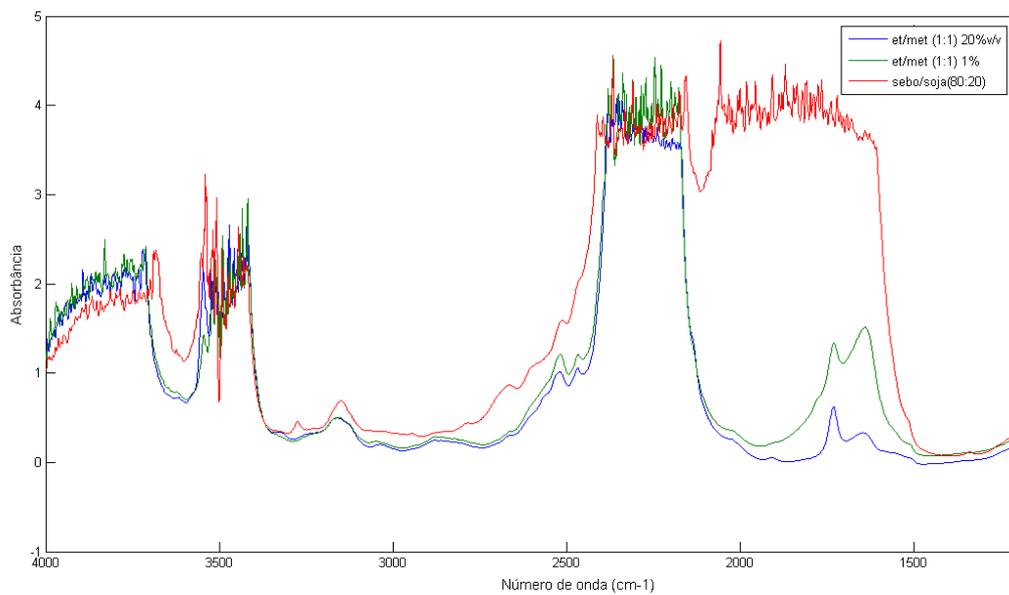


Figura 14 – Espectros do biodiesel de sebo/soja(80:20) e suas misturas com etanol/metanol 1 e 20% (v/v)

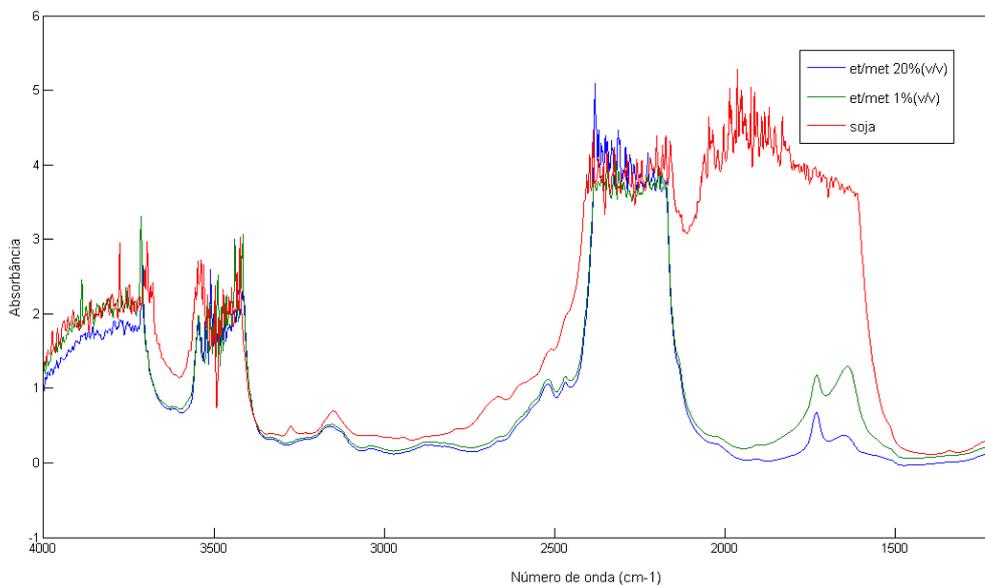


Figura 15 – Espectros do biodiesel de soja e suas misturas com etanol/metanol 1 e 20% (v/v)

Observa-se pela análise das Figuras 14 e 15 que a diferença entre os espectros do biodiesel puro e suas misturas com etanol/metanol (1:1) encontra-se no intervalo espectral compreendido entre 1750 a 1735 cm^{-1} , correspondente, conforme supracitado, ao estiramento da ligação C=O presente em ésteres. À medida que a concentração de álcool aumenta, a absorvância neste intervalo diminui, pois ocorre uma diluição dos ésteres presentes no biodiesel. Isto explica o fato das amostras se agruparem e separarem pela PCA, de acordo com o teor alcoólico presente no biodiesel.

Considerando que o teor alcoólico das amostras variou numa faixa grande de 0 a 20%(v/v), o efeito na diluição dos ésteres também foi grande, por isso as amostras não se agruparam de acordo com a matéria-prima proveniente, mas sim, de acordo com a concentração de álcool.

Selecionou-se o intervalo espectral de 2.200 a 1.500 cm^{-1} para construção de um novo modelo, pois esse intervalo forneceu as variáveis com maiores pesos (*loadings*), uma vez que compreende a banda espectral de maior diferenciação entre os espectros, isto é, de 1750 a 1735 cm^{-1} .

3.1.2 Região Espectral de 2.200 a 1.500 cm^{-1}

Construiu-se uma nova matriz de dados com os valores de absorvância das amostras, referente ao intervalo espectral de 2.200 a 1.500 cm^{-1} e mais uma vez testou-se os três tipos de pré-processamentos MSC, alisamento e centrar na média, sendo que esse último forneceu melhores resultados, apresentando maior porcentagem de variância explicada com menor número de componentes principais.

Para a seleção do número correto de componentes principais a serem empregadas no modelo, mais uma vez utilizou-se a análise do gráfico de autovalor em função do número de PC's, apresentado na Figura 16.

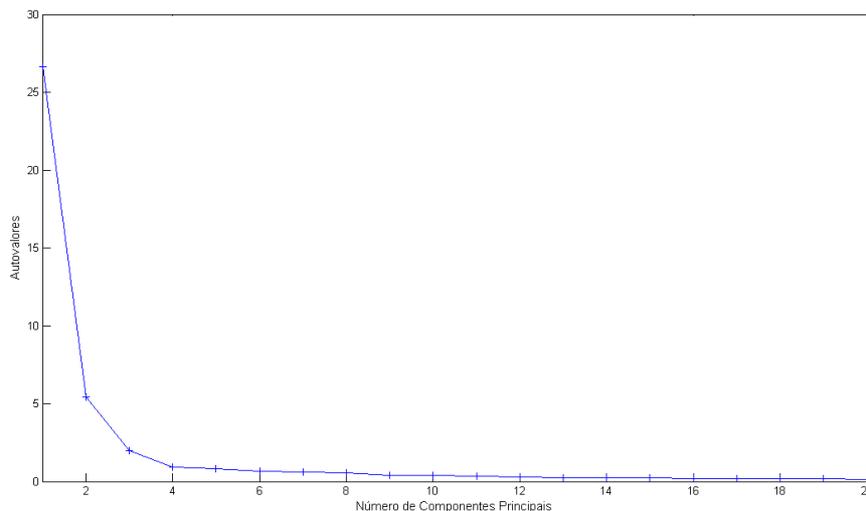


Figura 16 – Gráfico do autovalor versus número de componentes principais

Foram selecionadas 4 PC's para este novo modelo, uma vez que foi nesse número que a inclinação do gráfico apresentado na Figura 16 caiu bruscamente.

A Tabela 13 apresenta os percentuais de variância explicada de cada componente principal e da variância acumulada para as vinte primeiras componentes principais do modelo PCA. Os resultados mostram que das 701 variáveis originais, as quais compreendem o intervalo de região de 2.200 a 1.500 cm^{-1} dos espectros de infravermelho, com quatro componentes principais tem-se 83,43% de variância acumulada no modelo, resultado inferior ao apresentado anteriormente.

Tabela 13: Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância acumulada (%VA) do modelo

Componente	%VE	%VA	Componente	%VE	%VA
1	63,53	63,53	11	0,82	92,46
2	12,94	76,47	12	0,68	93,14
3	4,79	81,26	13	0,62	93,76
4	2,17	83,43	14	0,53	94,29
5	2,01	85,44	15	0,52	94,80
6	1,60	87,05	16	0,48	95,28
7	1,40	88,44	17	0,46	95,74
8	1,28	89,72	18	0,41	96,16
9	1,01	90,73	19	0,38	96,53
10	0,91	91,64	20	0,34	96,88

Pela análise da Tabela 13, observa-se que o modelo atual apresentou resultados piores com uma porcentagem de variância explicada menor que o modelo anterior para a região espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1} . A Figura 17 demonstra o gráfico do resíduo em função da influência no modelo (T^2) em que não se detectou presença de *outlier* no modelo.

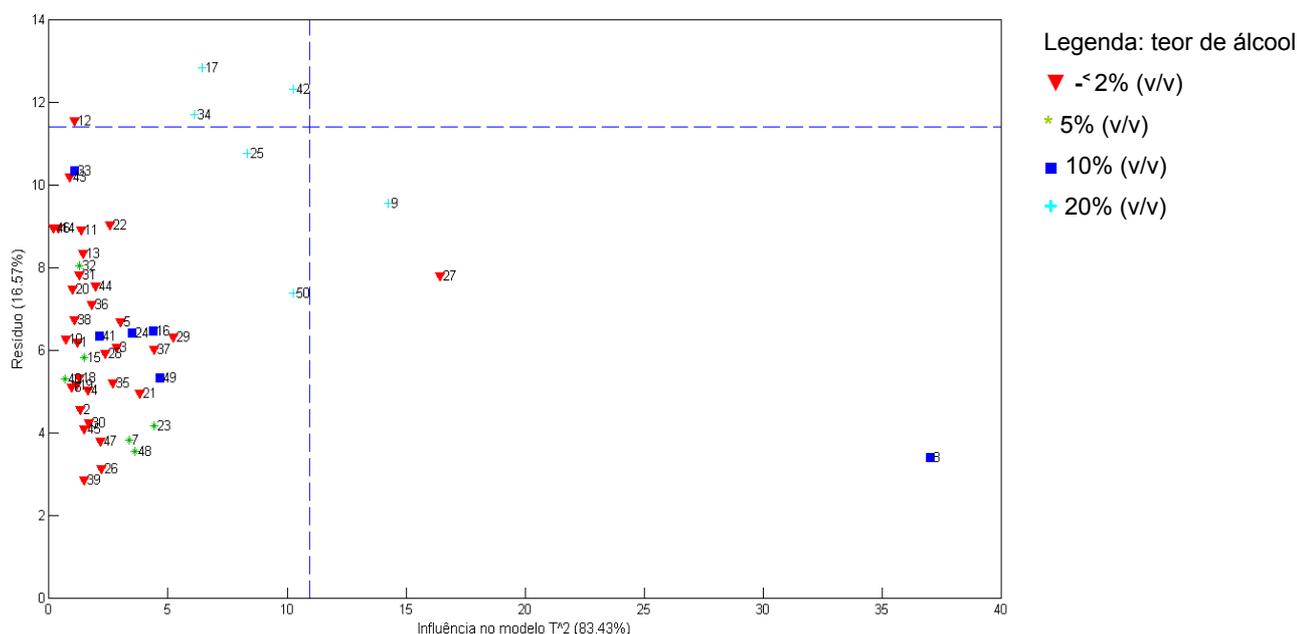


Figura 17 – Gráfico do resíduo versus T^2 (influência no modelo)

Pela Figura 18, visualiza-se o gráfico de PC1 versus amostras e na Figura 19 é apresentado o gráfico de PC2 em função de PC1. Em ambas as Figuras, a partir da primeira componente principal, as amostras com alto teor

de álcool (maior ou igual a 5% (v/v)) são segregadas daquelas com baixo teor de álcool (menor ou igual a 2% (v/v)). Essa separação realizada não foi boa como a do modelo anterior, fato já esperado, uma vez que o modelo atual possui baixa variância explicada (83,43% para 4 PC's). Dessa forma, conclui-se que o modelo com 2.801 variáveis, compreendendo o intervalo espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1} demonstrou uma melhor separação de agrupamentos, através da Análise de Componentes Principais.

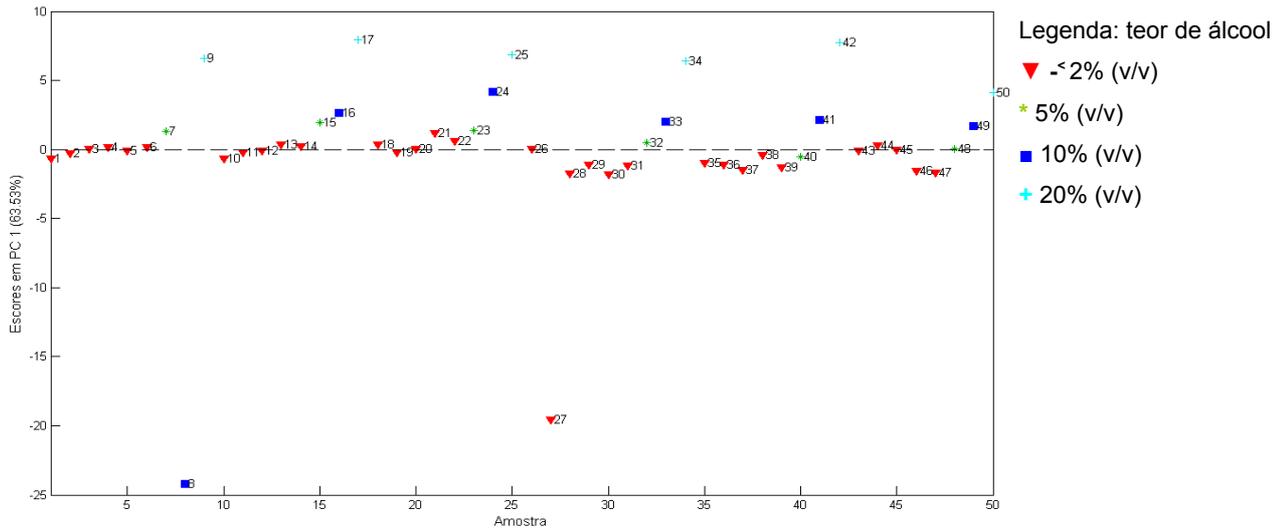


Figura 18 – Gráfico de PC1 versus amostras

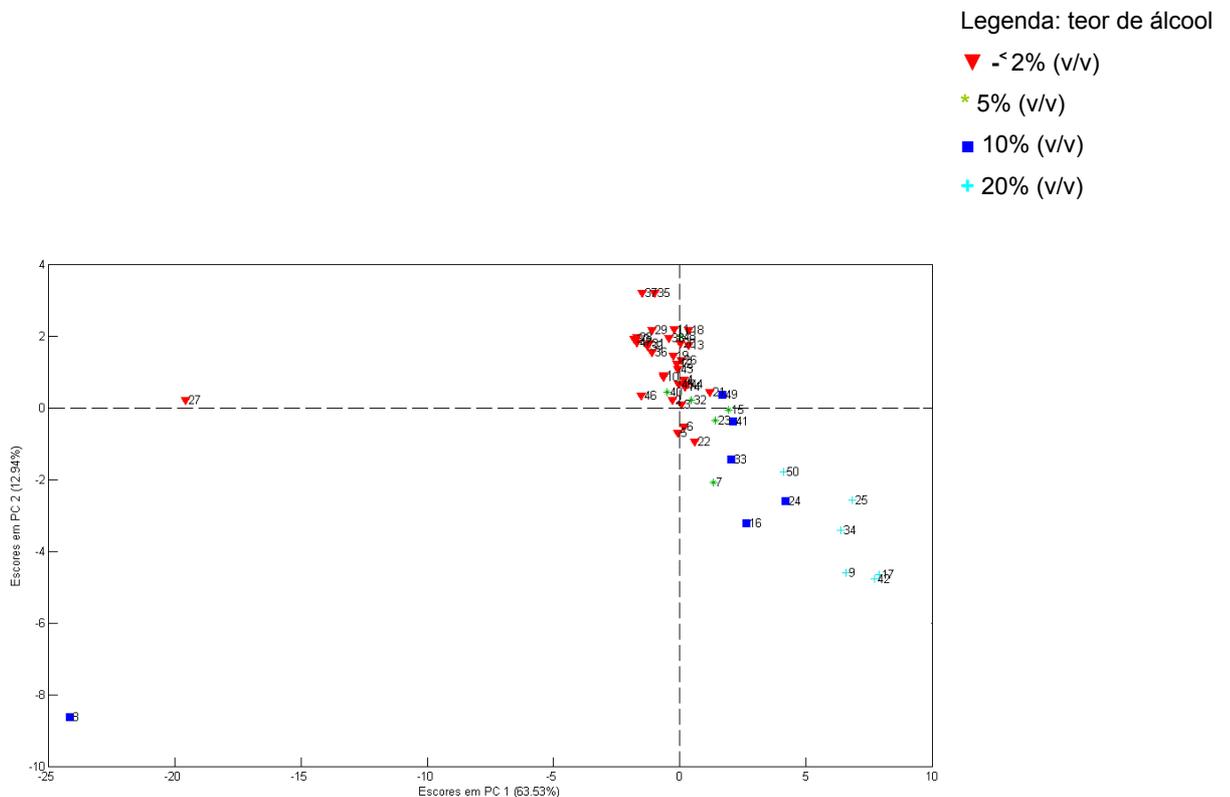


Figura 19 – Gráfico de PC2 em função de PC1

3.1.3 Região Espectral de 10.000 a 3.612 cm^{-1} (MIR + NIR)

Além dessas duas regiões do MIR, selecionou-se também uma faixa espectral de 10.000 a 3.612 cm^{-1} , abrangendo a região do NIR com 6.388 variáveis. Para essa região espectral, foram selecionadas 4 componentes principais, baseando-se no gráfico de Autovalor versus número de CP's (Figura 20), acumulando um percentual de 99,84% de variância explicada, conforme consta na Tabela 14.

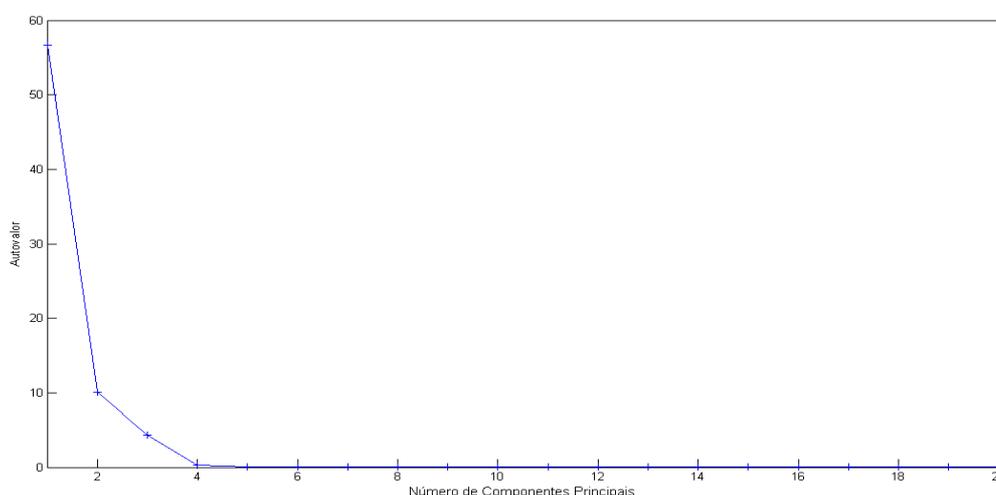


Figura 20 – Gráfico do autovalor versus número de componentes principais

Tabela 14: Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância acumulada (%VA) do modelo

Componente	%VE	%VA	Componente	%VE	%VA
1	79,37	79,37	11	0,00	100,00
2	14,04	93,41	12	0,00	100,00
3	6,03	99,44	13	0,00	100,00
4	0,40	99,84	14	0,00	100,00
5	0,09	99,93	15	0,00	100,00
6	0,05	99,97	16	0,00	100,00
7	0,02	99,99	17	0,00	100,00
8	0,00	100,00	18	0,00	100,00
9	0,00	100,00	19	0,00	100,00
10	0,00	100,00	20	0,00	100,00

Analogamente, o pré-processamento realizado foi centralizar os dados

na média. De acordo com a Figura 21, correspondente ao gráfico de resíduo em função da influência no modelo (T^2), nenhuma amostra comportou-se como *outlier*.

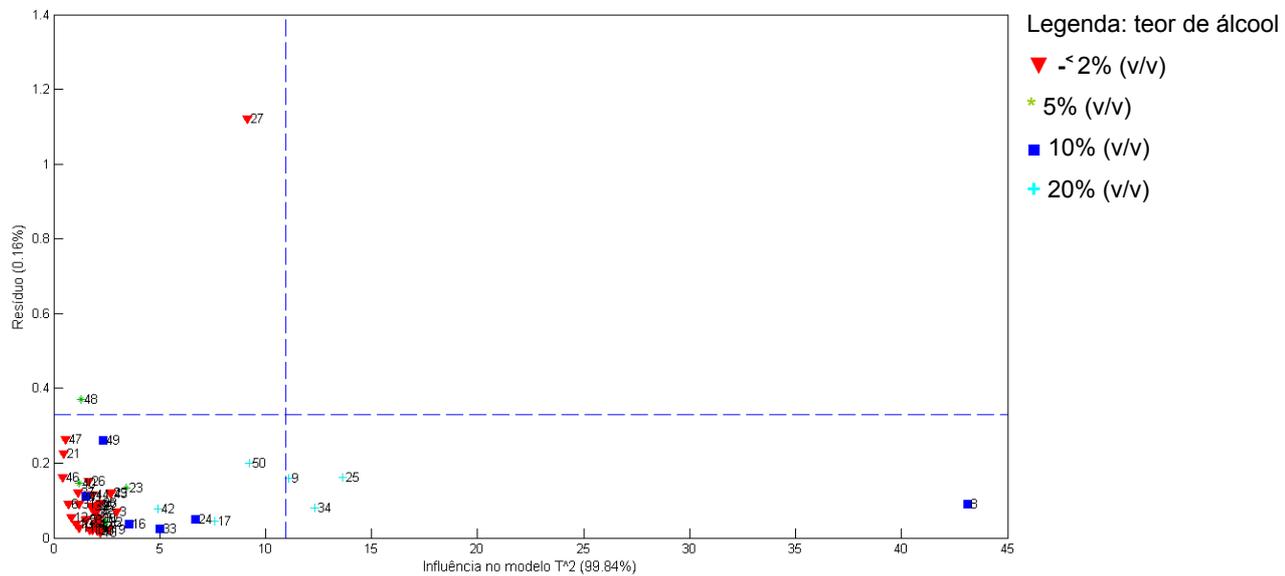


Figura 21 – Gráfico do resíduo versus T^2 (influência no modelo)

A Figura 22 apresenta o gráfico de PC2 versus PC1 e nenhum tipo de agrupamento é observado. A única separação que ocorre é através da PC2 em que as amostras com teor alcoólico igual ou acima de 5% (v/v) são distintas das outras.

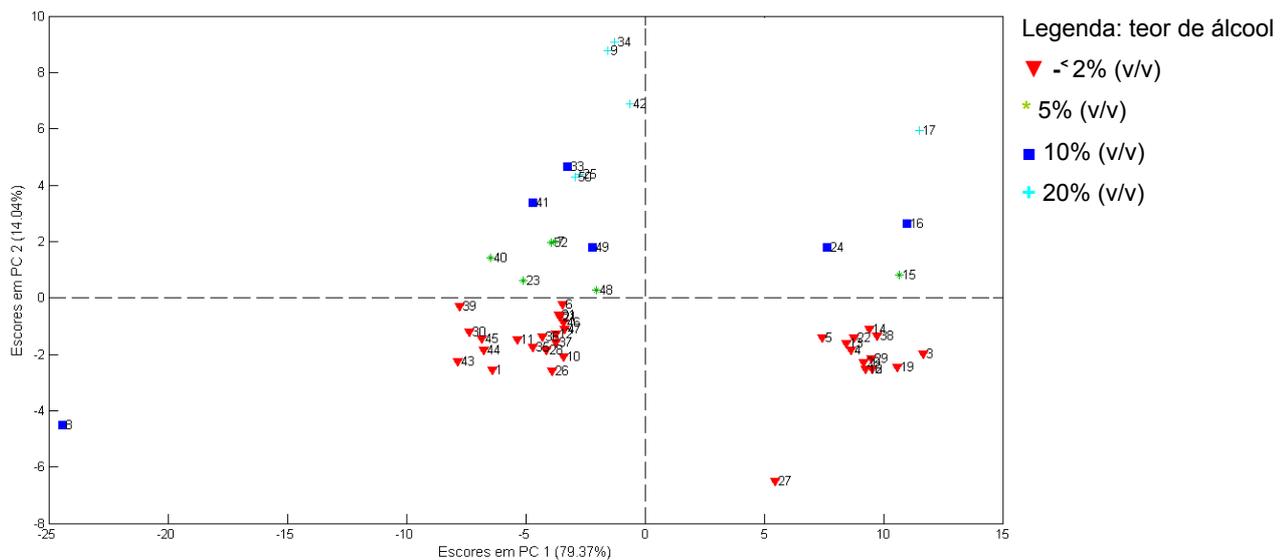


Figura 22 – Gráfico PC2 x PC1

O gráfico dos pesos (*loadings*) em função das variáveis mostrado na

Figura 23, confirma que a região do NIR é menos sensível que a região do MIR, uma vez que não verifica-se nenhum pico indicando um intervalo de número de onda de maior contribuição para o modelo.

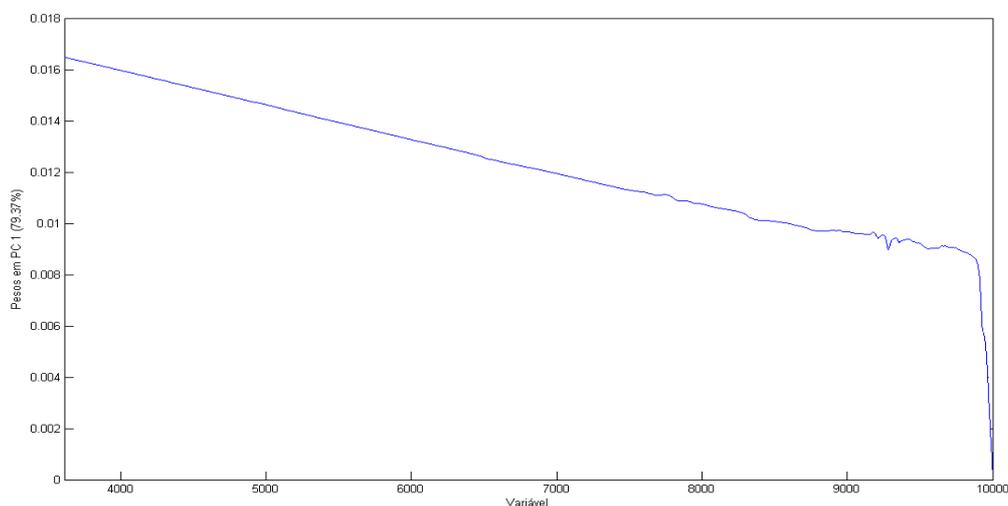


Figura 23 – Gráfico dos pesos em função das variáveis

O interessante deste modelo (MIR+NIR) é que mesmo fornecendo uma satisfatória decomposição dos dados (acumulando um total de 99,84% de variância explicada com apenas quatro componentes principais) não apresentou a melhor separação, pois os valores de absorbâncias nas variáveis originais estavam muito próximos, logo não houve sensibilidade suficiente para diferenciar as amostras em mais grupos, em relação à faixa espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1} .

Observa-se então, pela Análise de Componentes Principais (PCA) que o intervalo espectral compreendido entre 4.000 a 1.200 cm^{-1} , isto é, utilizando o espectro completo na região do MIR, forneceu melhor separação do biodiesel independente de sua origem em função do teor alcoólico e, conseqüentemente, forneceu o melhor modelo. Soares e colaboradores também analisaram diferentes faixas espectrais no MIR para amostras de biodiesel, observando que a melhor segregação ocorreu utilizando o espectro inteiro na região de 4.000 a 665 cm^{-1} (SOARES *et al*, 2011).

Pinzi e colaboradores separaram amostras de biodiesel de milho e girassol, de acordo com a matéria-prima utilizada na produção desse

biocombustível, usando espectros na região NIR aplicado à ferramenta PCA (PINZI *et al*, 2012). Similarmente, Baptista e colaboradores também segregaram biodiesel, conforme matéria-prima, obtido a partir dos óleos de soja, canola e palma (BAPTISTA *et al*, 2008). Esses autores conseguiram separar amostras de biodiesel, conforme matéria-prima proveniente, porém, eles usaram biodiesel puro sem adição de álcoois, logo não ocorreu o efeito da diluição dos ésteres, diferentemente deste trabalho.

3.1.4 Amostras com Baixo Teor Alcoólico (Menor ou Igual a 2% (v/v))

Tendo em vista que a faixa espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1} forneceu melhor separação a partir da PCA, construiu-se um novo modelo nesta faixa, usando apenas 32 amostras que são aquelas com baixo teor alcoólico (menor ou igual a 2% (v/v)) para avaliar se ocorre algum novo tipo de segregação.

Analogamente, selecionou-se 4 componentes principais que explicaram um total de 84,42% de variância, conforme Tabela 15. Centralizou-se os dados na média para pré-processar os dados e nenhum *outlier* foi detectado no modelo.

Tabela 15: Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância acumulada (%VA) do modelo

Componente	%VE	%VA	Componente	%VE	%VA
1	45,44	45,44	11	0,75	92,17
2	23,31	68,75	12	0,71	92,88
3	12,63	81,38	13	0,66	93,54
4	3,04	84,42	14	0,64	94,18
5	1,83	86,25	15	0,56	94,74
6	1,37	87,61	16	0,55	95,28
7	1,23	88,84	17	0,52	95,80
8	1,01	89,85	18	0,47	96,27
9	0,79	90,64	19	0,45	96,72
10	0,79	91,42	20	0,41	97,14

Verifica-se que este modelo apresenta um percentual de variância acumulada menor que aquele com 50 amostras (Tabela 12). A explicação para essa redução no percentual de variância acumulada é porque no modelo atual o número de amostras passou de 50 para 32, reduzindo a matriz de dados, fornecendo menos informação para a construção do modelo.

A Figura 24 mostra o gráfico de PC2 em função de PC1 onde percebe-

se que as amostras com concentrações de álcool iguais a 1 e 2% (v/v) formaram dois novos grupos, separando das demais. Observa-se que foi possível segregar as misturas com teores alcoólicos de 1 e 2% (v/v), ao usar o universo amostral menor o qual representa apenas as trinta e duas amostras com baixos teores de álcool. É imprescindível ressaltar que mesmo aparentemente o modelo não fornecendo uma decomposição dos dados satisfatória, fato é que a primeira componente principal apresenta apenas 45,44% de variância explicada, conseguiu-se separar as amostras em dois grupos. Essa sensibilidade do modelo para diferenciar as amostras em dois grupos se deve ao fato de ter sido utilizado o intervalo espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1} o qual apresentou maior diferenciação entre os valores de absorvância nas variáveis originais das amostras.

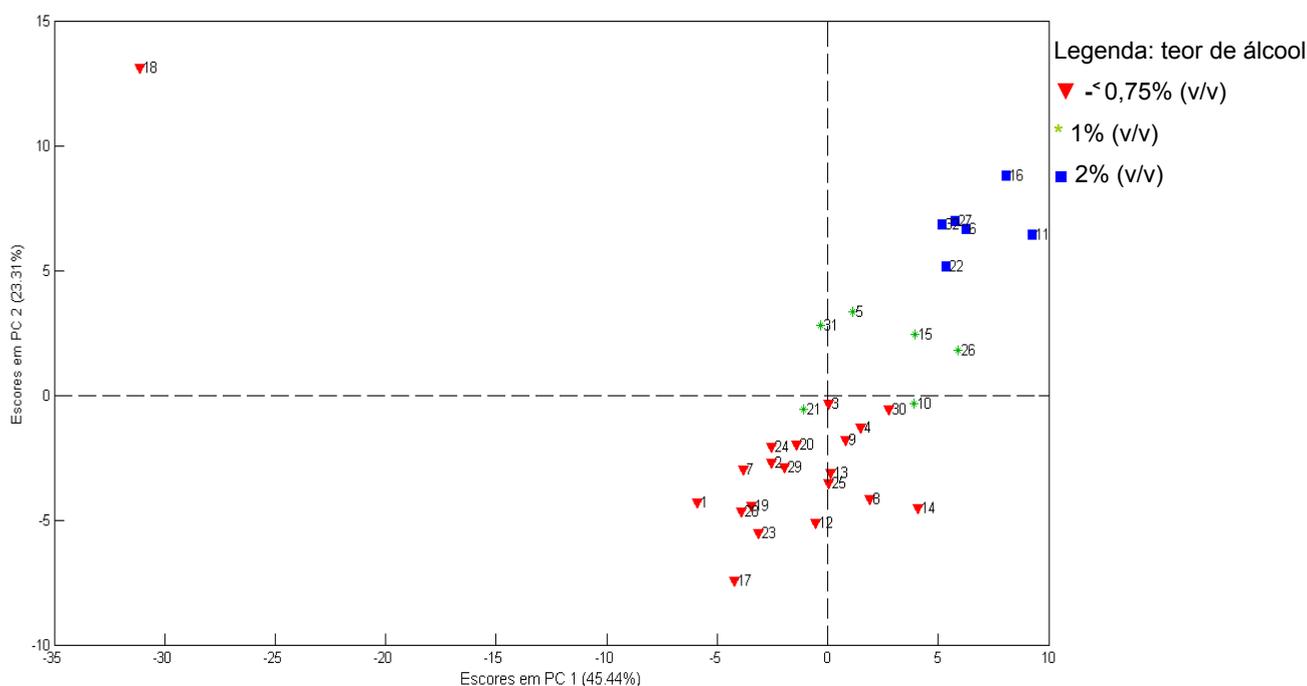


Figura 24 – Gráfico de PC2 em função de PC1

3.2 Método dos Mínimos Quadrados Parciais para Análise Discriminante (PLS-DA)

A PCA é um método não-supervisionado de análise exploratória dos

dados, logo esta ferramenta é simplesmente visual e não permite ter certeza se uma amostra pertence realmente ou não ao grupo (classe) que *a priori* foi inserida. Nos gráficos obtidos com o PLS-DA, as amostras são classificadas como pertencentes a uma determinada classe se estão localizadas acima da linha tracejada em vermelho (valor limite). Esse valor é estimado a partir das amostras de calibração e os valores de previsão pelo PLS (GODOY, 2010).

Diante disso, aplicou-se o PLS-DA, o qual é um método de classificação supervisionado, ao melhor modelo fornecido pela PCA (região espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1}) para ter certeza da classificação das amostras.

O modelo PLS-DA foi construído usando 5 variáveis latentes, centralizando os dados na média como pré-processamento e a validação cruzada “uma por vez” (*leave-one-out*) para criar o conjunto de validação e calibração. Trinta amostras foram separadas para o conjunto de calibração e vinte amostras para o conjunto de validação, usando o algoritmo de *Kennard-Stone* (KENNARD e STONE, 1969). A classe 0 representa as amostras com baixo teor alcoólico (menor ou igual a 2% (v/v)) e as classes 5, 10 e 20 representam as amostras de alto teor com concentrações de álcool 5, 10 e 20% (v/v), respectivamente. Os resultados obtidos para cada uma das 4 classes estão representados em ordem nas Figuras 25, 26, 27 e 28.

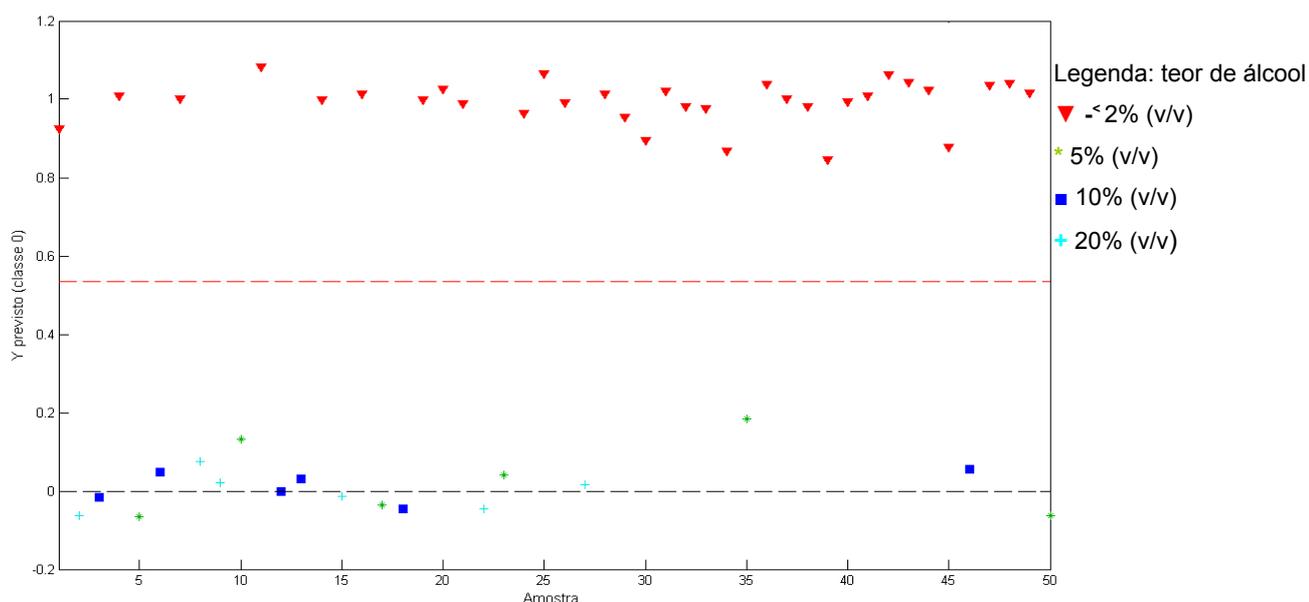


Figura 25 – Classificação das amostras da classe 0

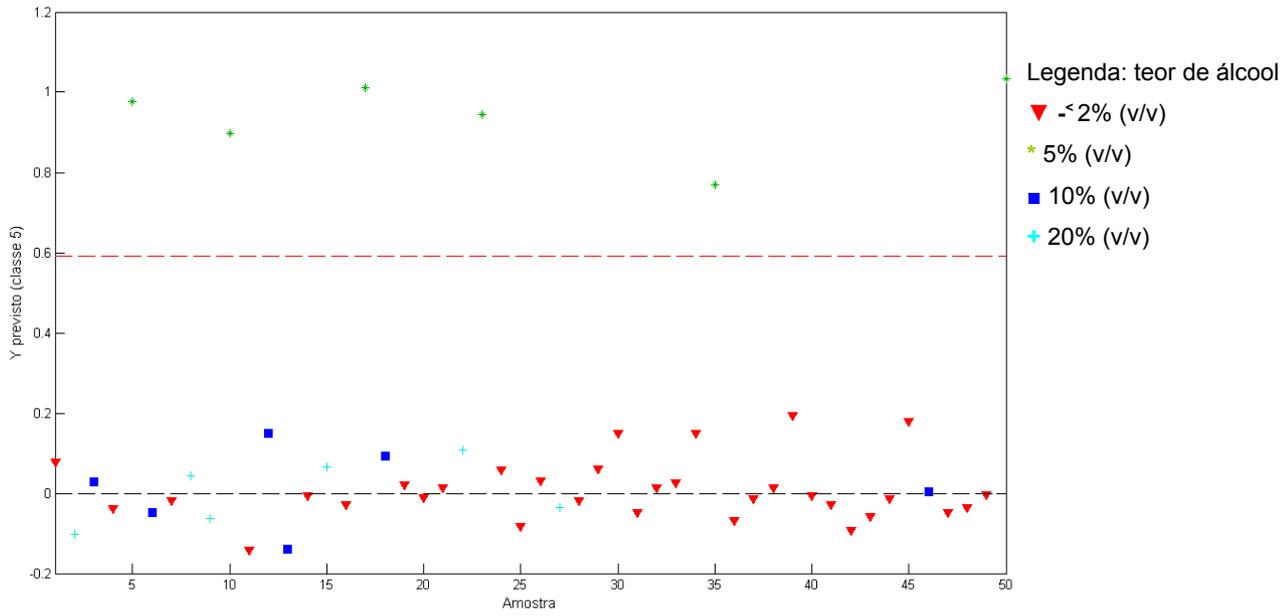


Figura 26 – Classificação das amostras da classe 5

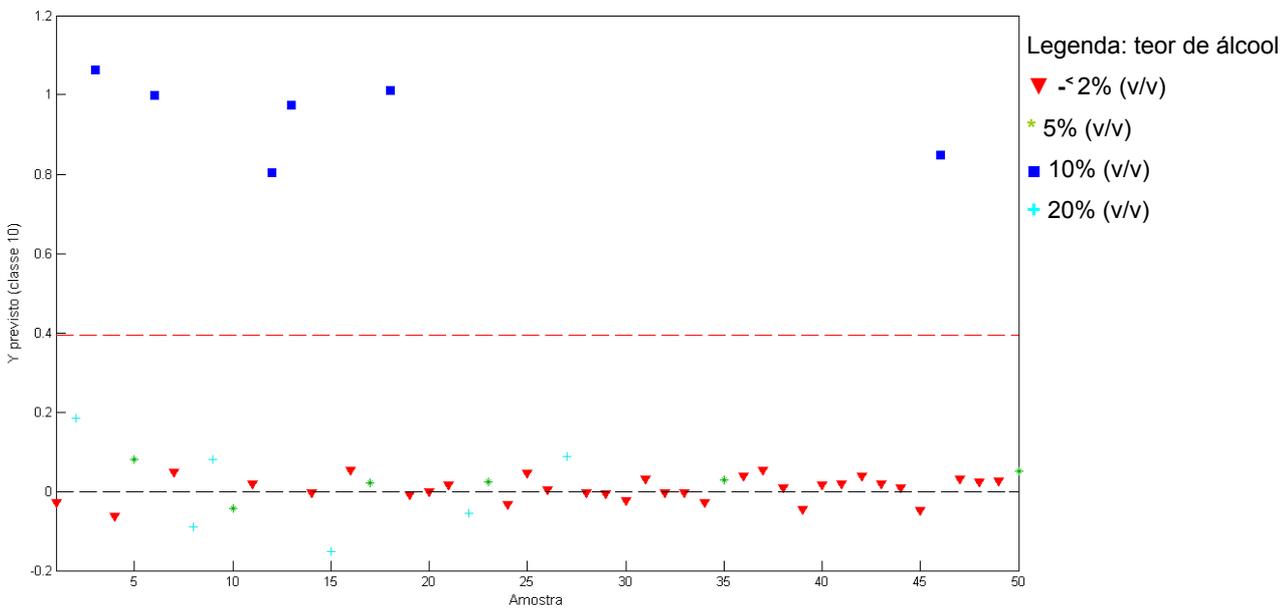


Figura 27 – Classificação das amostras da classe 10

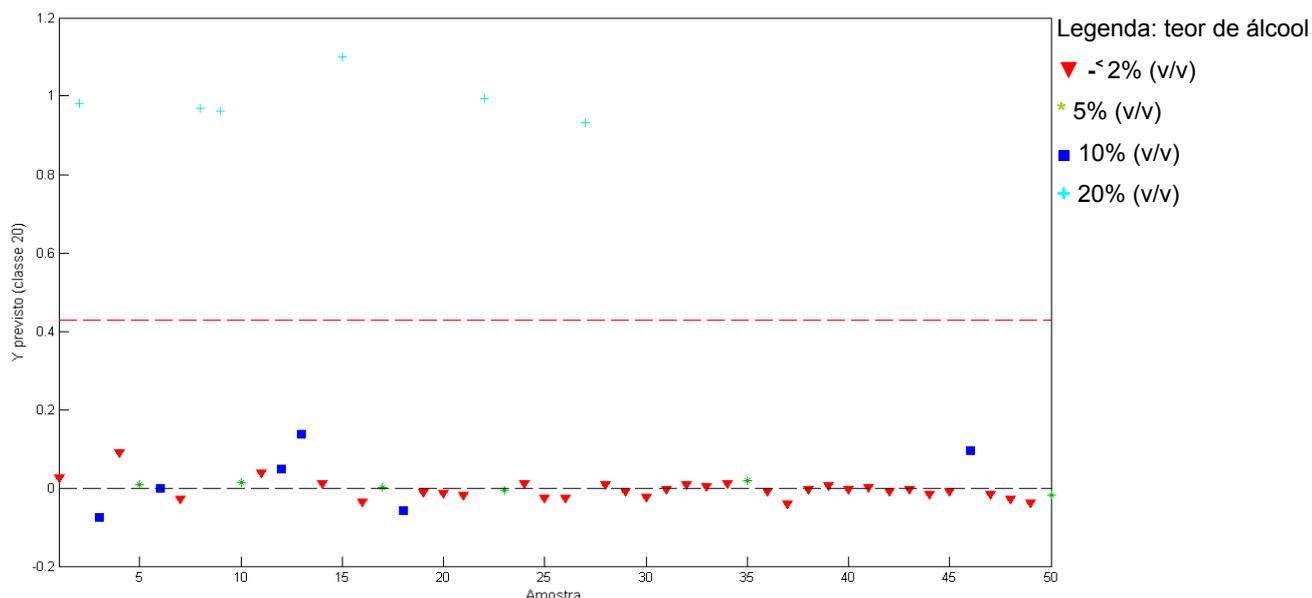


Figura 28 – Classificação das amostras da classe 20

Os gráficos apresentados nas Figuras 25, 26, 27 e 28 indicam as amostras pertencentes a cada uma das classes classificadas pelo PLS-DA. Observa-se que todas as amostras foram classificadas corretamente, sendo o erro na classificação igual a zero, tanto na calibração quanto na previsão. Portanto o método pode ser utilizado para a classificação das amostras de acordo com o teor alcoólico.

Considerando que o melhor modelo obtido a partir da PCA foi aquele que compreendeu a região espectral de 4.000 a 1.200 cm^{-1} e que esta ferramenta quimiométrica filtra informação, utilizou-se essa região para previsão do teor alcoólico no biodiesel, através da regressão por mínimos quadrados parciais – PLS.

3.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) na Previsão do Teor Alcoólico de Biodiesel de Soja e Biodiesel de Sebo/Soja(80:20)

Existe um grande número de trabalhos na literatura com biodiesel empregando calibração multivariada e espectroscopia FTIR, pois os espectros de infravermelho de óleos vegetais e seus respectivos ésteres são muito similares, causando sobreposição de sinais (PIMENTEL *et al*, 2006). Oliveira e colaboradores usaram FTIR na região do NIR para propor um modelo de

calibração na determinação de ésteres metílicos em misturas de biodiesel (OLIVEIRA *et al*, 2006). Knothe usou espectroscopia na região do NIR e regressão PLS para monitorar a reação de transesterificação na obtenção de biodiesel (KNOTHE, 2001).

Com relação à previsão de teor alcoólico no biodiesel, encontrou-se na literatura o trabalho de Dorado e colaboradores que determinaram o teor de metanol e glicerina nesse biocombustível, utilizando espectroscopia na região visível e no NIR (DORADO *et al*, 2011). Além deste, há também o trabalho de Felizardo e colaboradores que usaram a calibração multivariada - PLS aplicada a espectros na região do NIR para prever a concentração de água e metanol em biodiesel de soja e biodiesel de soja/palma (FELIZARDO *et al*, 2007). O ineditismo deste trabalho se deve ao uso da região no MIR para previsão por PLS, além de algumas amostras de biodiesel serem oriundas de gordura animal (sebo bovino) até então não empregada em exemplos na literatura, envolvendo este tipo de estudo.

Na construção do modelo para calibração multivariada, a matriz de dados \mathbf{X} , juntamente com o vetor \mathbf{Y} (propriedade a ser prevista) foram tratados quimiometricamente com o método de regressão PLS. A validação cruzada “uma por vez” (*leave-one-out*) foi usada para criar o conjunto de validação e calibração. Trinta amostras foram separadas para o conjunto de calibração e vinte amostras para o conjunto de validação, usando o algoritmo de *Kennard-Stone* (KENNARD e STONE, 1969).

Selecionou-se o número de variáveis latentes, através do gráfico RMSECV (Raiz Quadrada do Erro Médio da Validação Cruzada) em função do número de variáveis latentes, apresentado na Figura 29.

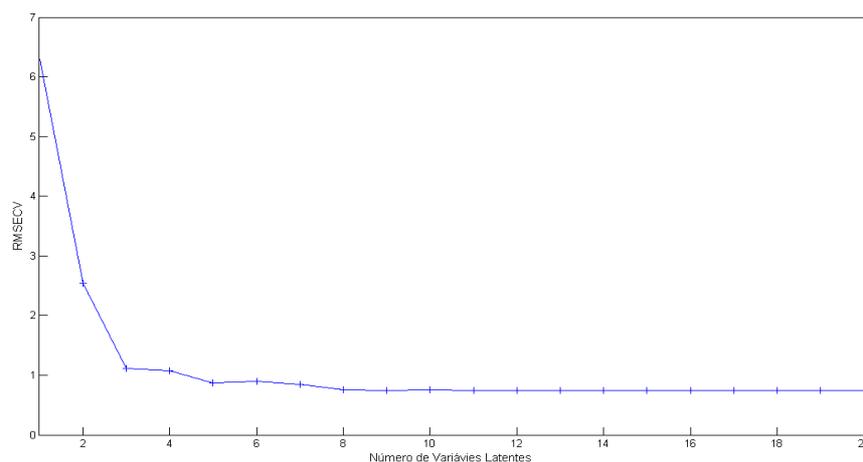


Figura 29 – Gráfico de RMSECV em função do número de variáveis latentes

Observa-se pela Figura 29 que a inclinação do gráfico de RMSECV em função do número de variáveis latentes cai bruscamente, utilizando-se 3 ou 5 variáveis latentes, podendo escolher entre esses dois valores. Dessa forma, realizou-se um teste F a 95% de confiança, constatando que os valores de RMSECV para 3 e 5 variáveis latentes são estatisticamente semelhantes, pois $F_{\text{calculado}} (1,65)$ é menor que $F_{\text{tabelado } 26GL/24GL} (1,97)$. Dessa forma, empregou-se 3 variáveis latentes que é o menor número, evitando-se sobreajuste no modelo.

Os pré-processamentos MSC e centrar na média foram testados e na Tabela 16 verifica-se o valor de RMSEC (Raiz Quadrada do Erro Médio de Calibração, do inglês *Root Mean Squared Error of Calibration*) associado a estes pré-processamentos e aos dados originais.

Tabela 16: Valores de RMSEC para diferentes tipos de pré-processamento e para os dados originais

Pré-processamento	Valores de RMSEC
MSC	0,793
Centrado na média	0,762

Dados originais	1,007
-----------------	-------

O teste F demonstrou que os valores de RMSEC obtidos, usando MSC e centrar na média, são estatisticamente semelhantes a 95% de confiança, pois $F_{\text{calculado}}$ (1,08) é menor que $F_{\text{tabelado } 26\text{GL}}$ (1,93). Dessa forma, optou-se por centrar os dados na média, pois esse tipo de pré-processamento forneceu menor valor de RMSEC. Pela Tabela 17, pode-se visualizar as porcentagens de variâncias explicadas e acumuladas em X e Y para as treze primeiras variáveis latentes do modelo. Observa-se que o modelo apresenta alta porcentagem de variância explicada acumulada e que, com apenas 3 variáveis latentes, explica-se 96,08 % em X e 98,85% em Y do total de variabilidade.

Tabela 17: Número de variáveis latentes do modelo, porcentagem de variâncias explicadas em X (%VE_x) e em Y(%VE_y) e de variâncias acumuladas em X (%VA_x) e em Y(%VA_y)

Variável latente	%VE _x	%VA _x	%VE _y	%VA _y
1	83,40	83,40	89,61	89,61
2	5,28	88,68	8,50	98,11
3	7,40	96,08	0,74	98,85
4	0,97	97,04	0,70	99,54
5	0,23	97,27	0,36	99,90
6	0,55	97,82	0,04	99,94
7	0,49	98,31	0,03	99,97
8	0,26	98,56	0,01	99,98
9	0,10	98,67	0,01	99,99
10	0,18	98,85	0,00	100,00
11	0,12	98,97	0,00	100,00
12	0,15	99,11	0,00	100,00
13	0,07	99,19	0,00	100,00

As Figuras 30 e 31 apresentam, respectivamente, os gráficos de *leverage* (influência no modelo) x amostras e de resíduos x amostras. Nota-se que não detectou-se nenhuma amostra anômala (*outlier*) no conjunto de calibração, já que nenhuma amostra apresentou alto *leverage* (influência no modelo) simultaneamente com alto resíduo.

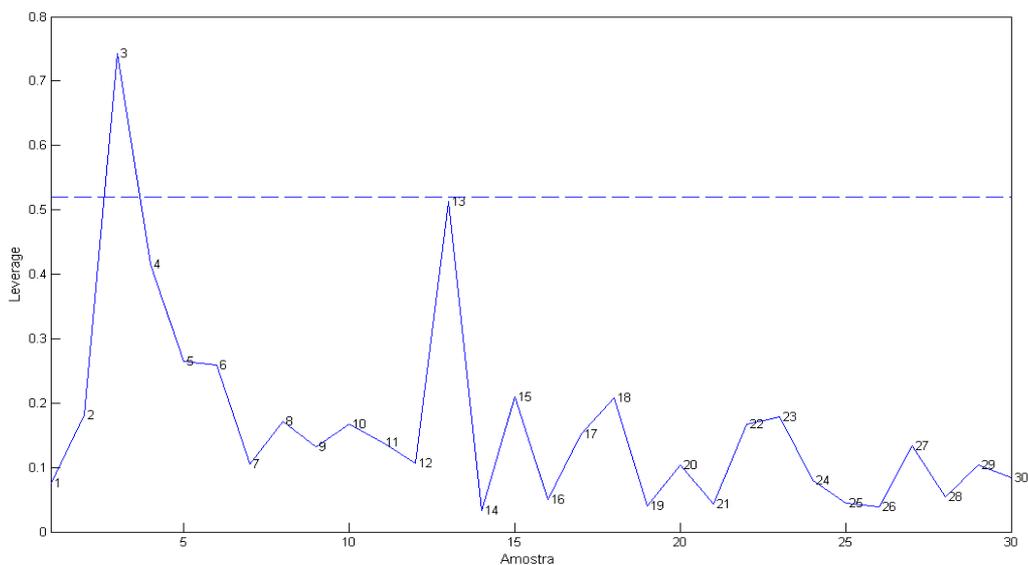


Figura 30 – Gráfico de *leverage* x amostras

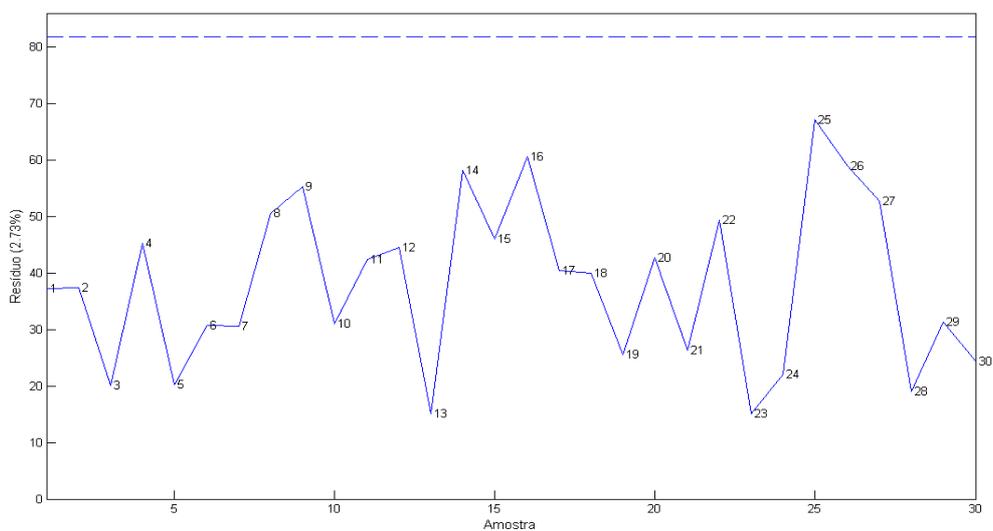


Figura 31 – Gráfico de resíduo x amostras

Destaca-se que a amostra 3 do conjunto de calibração é de alta influência no modelo, pois encontra-se acima do limite estabelecido no gráfico apresentado na Figura 30. Porém, esta amostra não precisou ser retirada do modelo, uma vez que ela apresentou resíduo baixo, conforme gráfico da Figura 31.

Finalmente, pela Figura 32 pode-se visualizar o gráfico de Y previsto versus Y medido e observar que houve uma boa previsão no modelo, sendo que na Tabela 18, são apresentados os valores de RMSEC, RMSEP (Raiz

Quadrada do Erro Médio de Previsão, do inglês *Root Mean Squared Error of Prediction*) e R^2 (coeficiente de determinação) e comparados com outras referências de previsão de teor alcoólico em biodiesel.

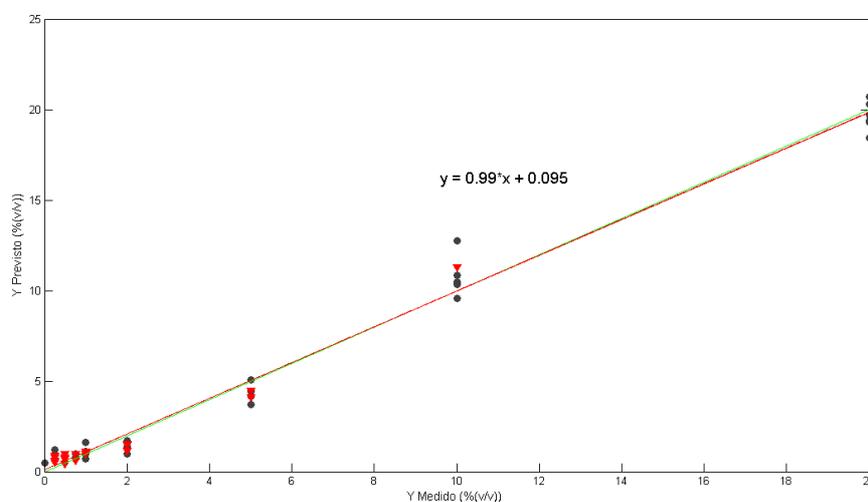


Figura 32 – Gráfico de Y previsto (%v/v) versus Y medido (%v/v)

Tabela 18: Valores de RMSEP, RMSEC e R^2 para o modelo construído e referência

Valores	Método proposto	Referência (DORADO et al, 2011)	Referência (FELIZARDO et al, 2007)
RMSEC	0,762	Não consta	Não consta
RMSEP	0,541	Não consta	111
R^2	0,990	0,989	0,987

Observa-se que os valores de RMSEC e RMSEP do método proposto são baixos e que o valor de R^2 obtido (0,990) foi melhor em comparação aos valores das referências, indicando boa previsão do modelo e alta linearidade da reta de valores previstos em função de valores medidos.

Avalia-se a exatidão a partir do valor de RMSEP e, como esse valor é baixo (0,541), pode-se afirmar que o modelo apresentou alta exatidão.

O ideal é que um modelo quimiométrico apresente valores de RMSEP e RMSEC estatisticamente semelhantes, pois esses valores não podem se diferenciar muito. Logo, foi realizado um teste F para comparar os valores de RMSEC e RMSEP do modelo e constatou-se que estatisticamente são semelhantes, pois $F_{\text{calculado}}$ (1,98) é inferior a $F_{\text{tabelado 26GL/16GL}}$ (2,22).

É importante salientar que o modelo foi construído, respeitando-se a norma ASTM E1655-00 (ASTM, 2000) que recomenda que o número de amostras usadas no conjunto de calibração deve ser no mínimo igual a seis vezes o número de variáveis latentes empregadas no modelo mais um para dados centrados na média.

3.4 Termogravimetria

Um planejamento fatorial completo 2^3 foi analisado para avaliar como os fatores (variáveis) influenciavam na análise termogravimétrica. Para isto, utilizou-se o programa STATISTICA versão 6.0 e considerou-se a diferença entre a temperatura da primeira derivada das curvas TG do biodiesel de soja e a mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v), conforme consta na Tabela 19.

Tabela 19: Condições de análise e resposta do planejamento fatorial completo 2^3

Condições	Temperatura da 1ª derivada (°C)		Resposta (°C)
	Biodiesel de soja	Mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (vv)	
1015100	333,20	330,70	2,50
1015150	334,65	338,17	-3,52

1020100	352,74	348,88	3,86
1020150	328,12	346,94	-18,82
1515100	347,98	329,92	18,06
1515150	352,00	339,48	12,52
1520100	359,73	354,94	4,79
1520150	356,82	358,17	-1,35

A Figura 33 apresenta o gráfico de Pareto do planejamento executado, considerando os fatores (variáveis): massa, razão de aquecimento e fluxo de ar. Observa-se que, considerando 95% de confiança, a única variável significativa é a massa, sendo sua contribuição positiva. Dessa forma, a massa utilizada deve ser a maior (15 mg). Essa contribuição positiva da massa já era esperada, pois à medida que aumenta-se a massa utilizada, aumenta-se também a sensibilidade da técnica.

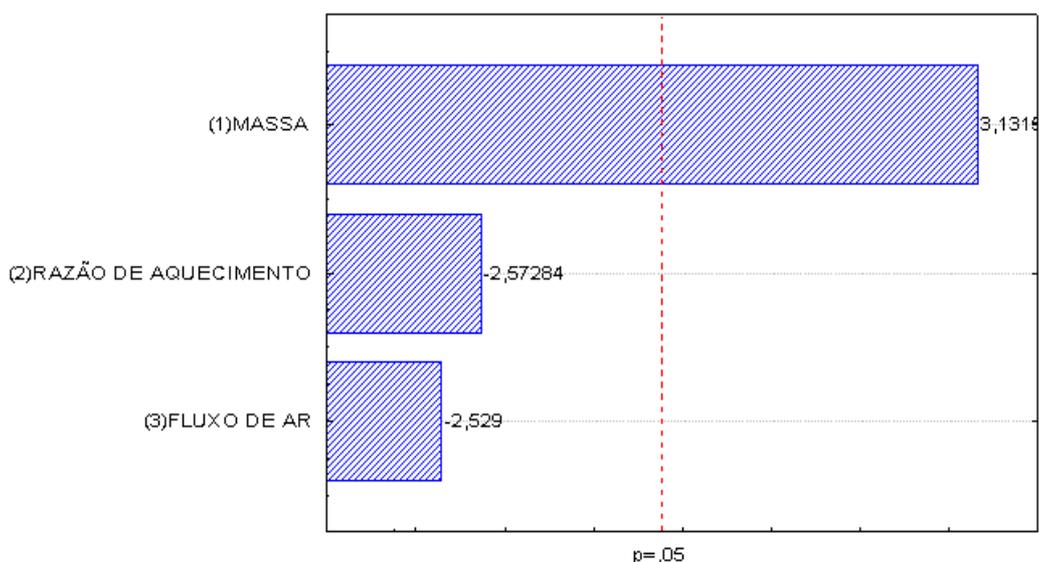


Figura 33 – Gráfico de Pareto do planejamento executado

As Figuras 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 e 41 apresentam as curvas TG e DTG do biodiesel de soja e biodiesel de soja/metanol 1% (v/v) nas condições do planejamento executado.

As curvas DTG foram usadas, pois apresentam informações visualmente mais acessíveis, permitindo a determinação imediata da temperatura na qual a perda de massa é máxima.

Verifica-se que em todas as condições, exceto 1015150, 1020150 e 1520150, a presença do álcool acelera a decomposição térmica do biodiesel de soja, diminuindo a temperatura da primeira derivada. Nas condições 1020150 e

1515100, visualmente, é mais fácil diferenciar as curvas do biodiesel de soja e da mistura biodiesel de soja com metanol 1% (v/v). Como o gráfico de Pareto demonstrou que deve-se usar a massa maior (15 mg), optou-se por trabalhar na condição 1515100.

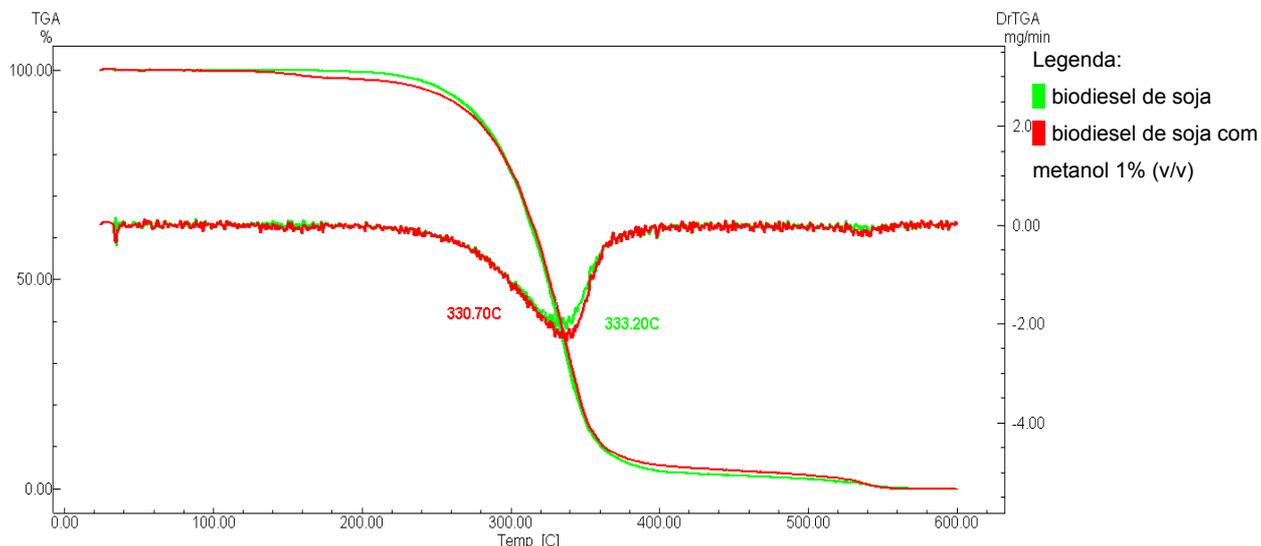


Figura 34 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1015100

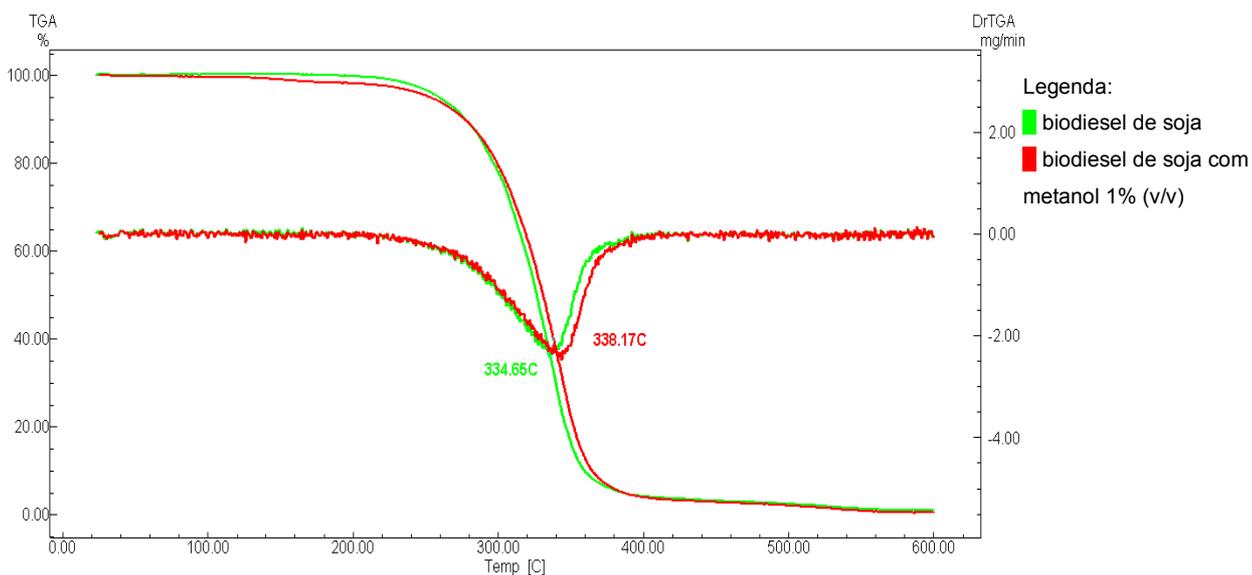


Figura 35 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1015150

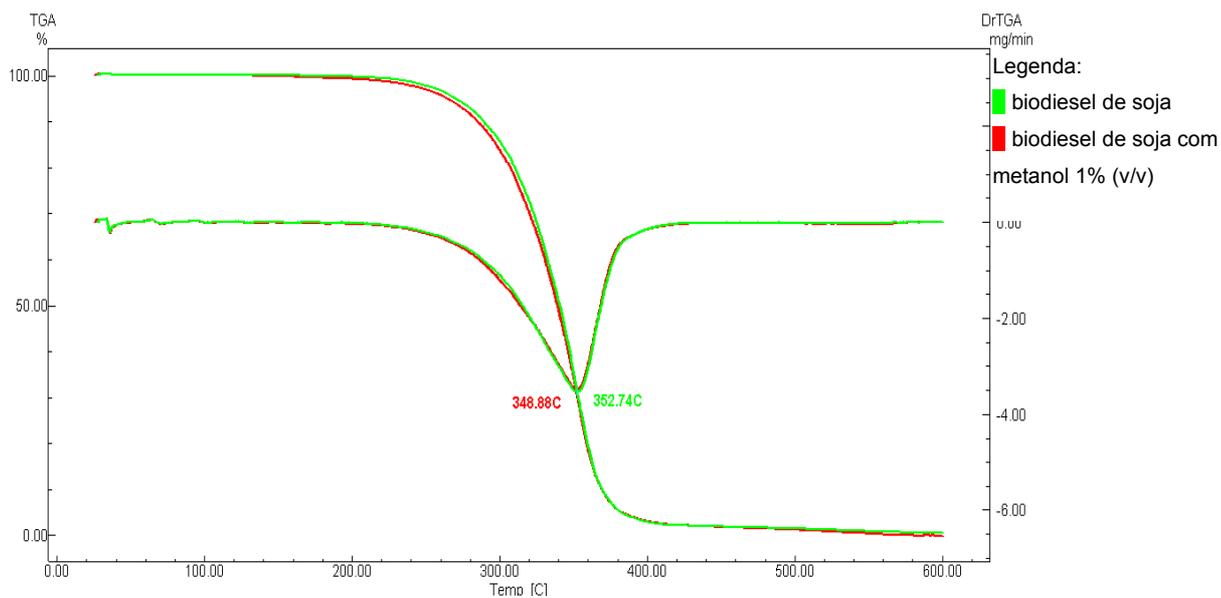


Figura 36 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1020100

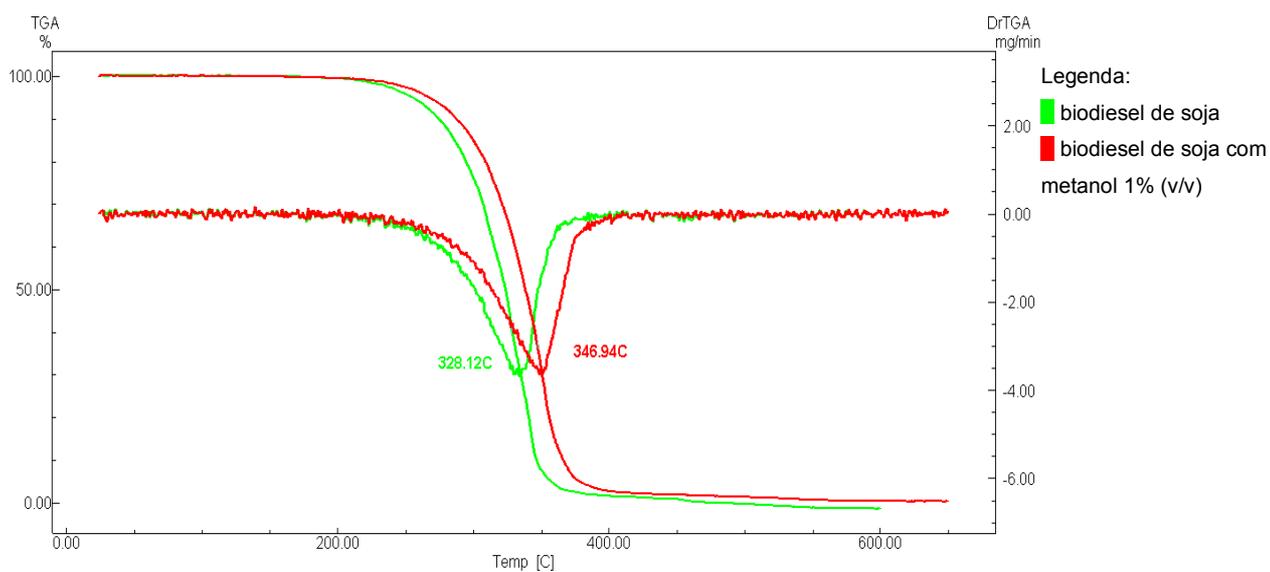


Figura 37 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1020150

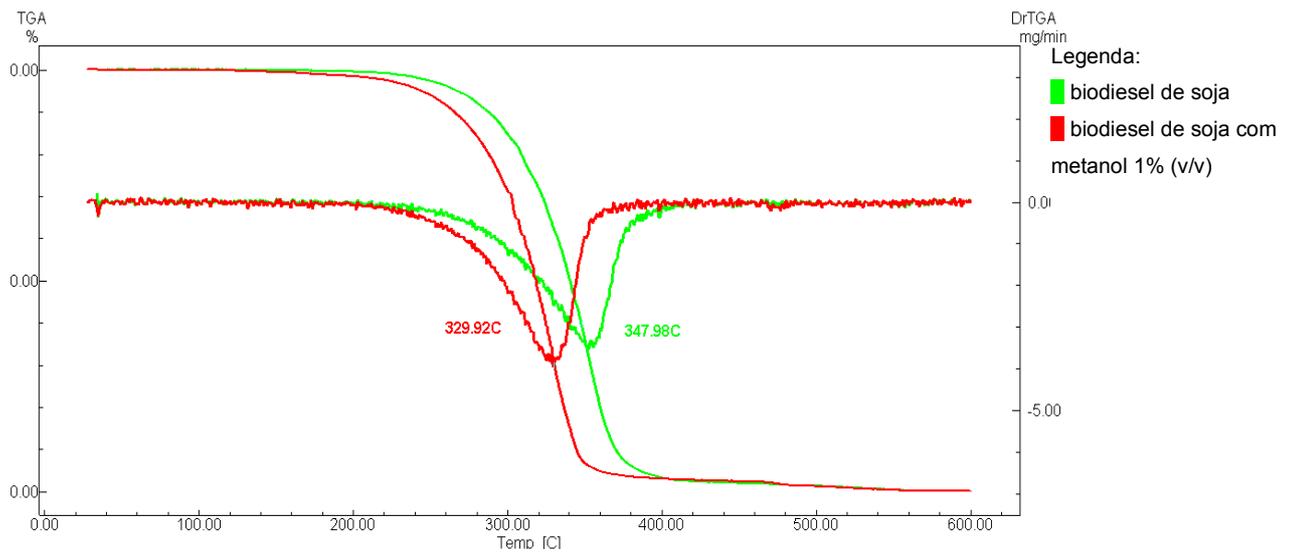


Figura 38 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1515100

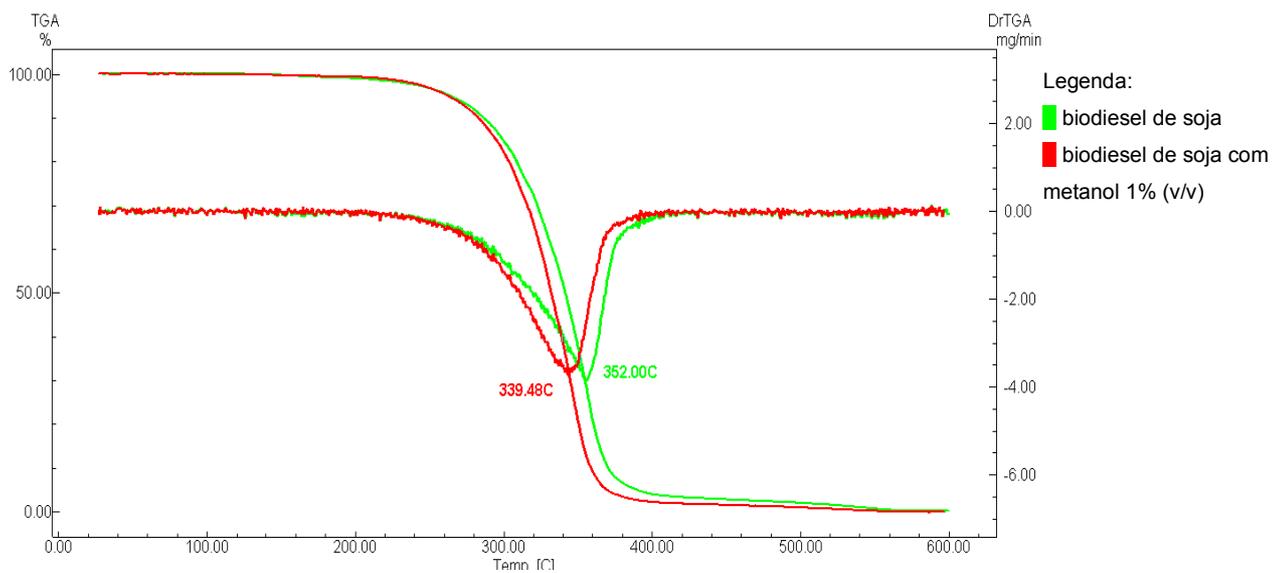


Figura 39 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1515150

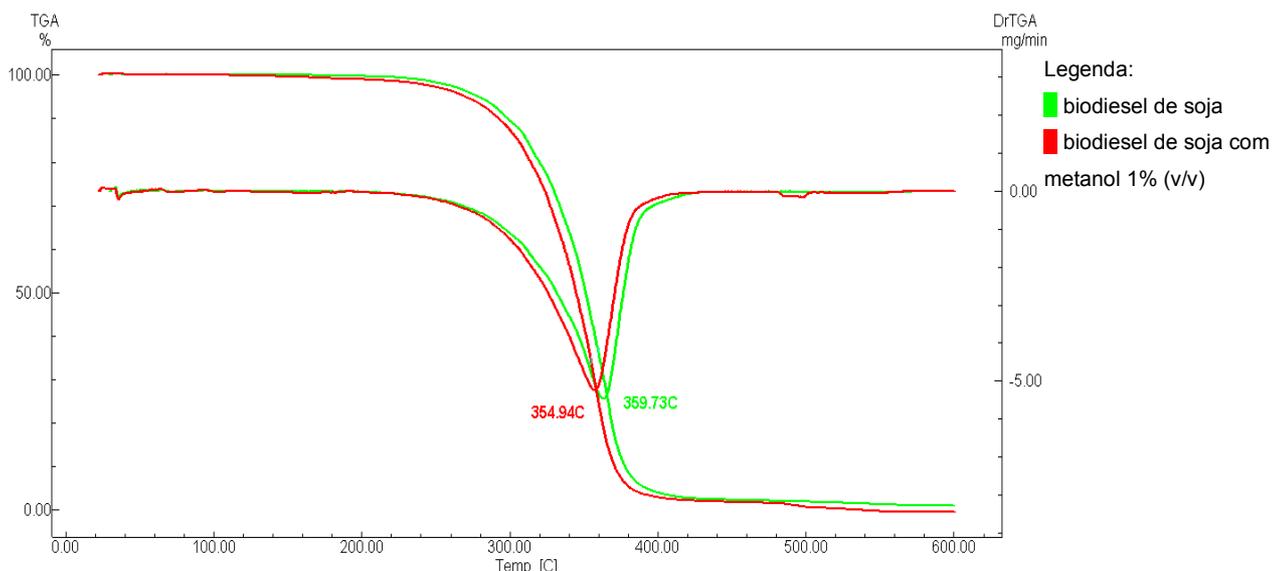


Figura 40 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1520100

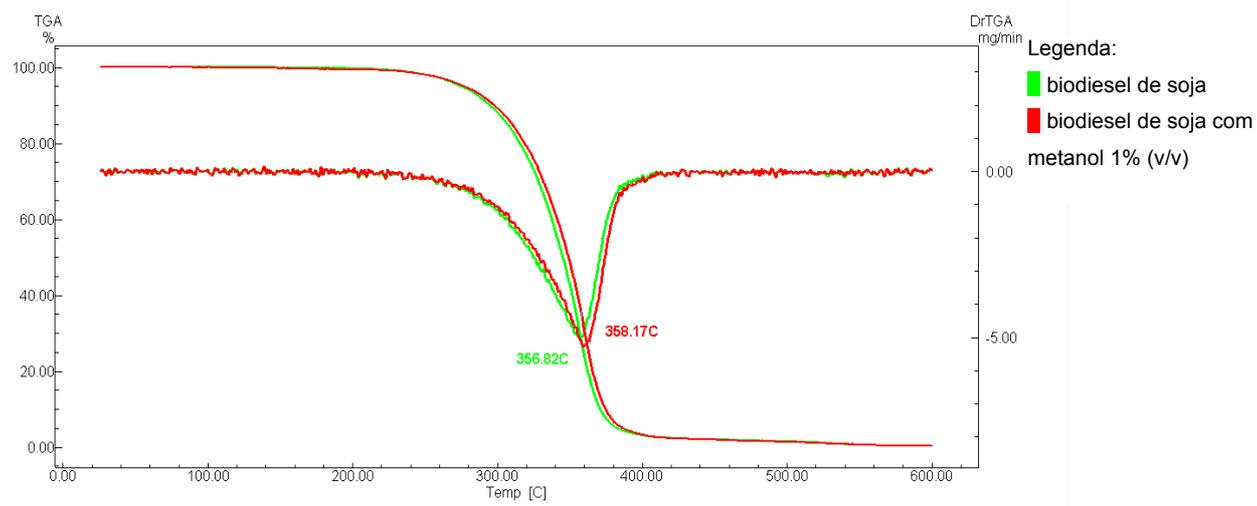


Figura 41 – Curvas TG e DTG do biodiesel de soja e mistura de biodiesel de soja com metanol 1% (v/v) na condição 1520150

Como a condição de análise 1515100 foi a que melhor se distinguiu entre todas as condições, ela foi escolhida para todas as execuções de Termogravimetria, durante esse estudo. Além disso, visualmente, essa condição foi a que apresentou melhor inclinação e variação na combustão das amostras estudadas.

A Figura 42 mostra as curvas TG e DTG do biodiesel de soja e suas misturas com etanol/metanol 1:1 em concentrações 0,75; 2; 10 e 20% (v/v).

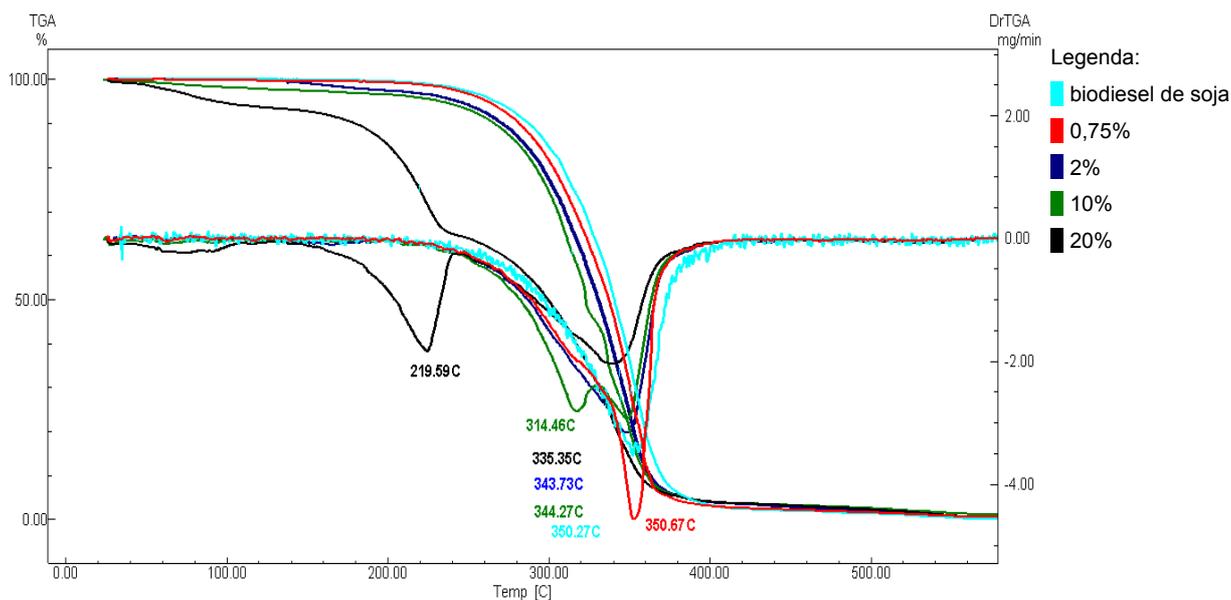


Figura 42 - Curvas TG e DTG de biodiesel de soja e misturas com etanol/metanol (1:1)

Verifica-se pela Figura 42 que a presença da mistura etanol/metanol (1:1) acelerou a decomposição do biodiesel, fato que já era esperado, pois os álcoois são mais voláteis que o biodiesel. A Tabela 20 apresenta as temperaturas da primeira derivada das amostras, de acordo com os eventos de perda de massa ocorridos.

Tabela 20: Temperatura dos eventos ocorridos (1ª derivada) do biodiesel de soja e misturas com etanol/metanol (1:1)

Amostra	Temperatura do 1º Evento (°C)	Temperatura do 2º Evento (°C)
Biodiesel de soja	-	350,27
0,75% (v/v)	-	350,67
2 % (v/v)	-	343,73
10% (v/v)	-	314,46
20% (v/v)	219,59	335,35

A mistura de biodiesel de soja com etanol/metanol (1:1) na concentração 20% (v/v) apresentou dois eventos de perda de massa, sendo as temperaturas desses eventos evidenciadas pela DTG. Essas temperaturas são 219,59 e 335,35 °C.

Pela TG, visualmente, esses eventos só são diferenciados na mistura 20% (v/v), pois é nela em que há a maior concentração de álcoois, confirmando

que à medida que o teor alcoólico aumenta, a decomposição térmica da mistura biodiesel/álcool se distingue da decomposição térmica do biodiesel puro. Além disso, percebe-se uma seqüência na decomposição térmica do mais estável para o menos estável pela TG, sendo: biodiesel de soja puro; misturas com etanol/metanol (1:1) 0,75; 2; 10 e 20% (v/v), respectivamente. Isso demonstra que a presença de álcool (metanol/etanol) influencia na decomposição térmica (combustão) do biodiesel, acelerando esse fenômeno, por causa da alta volatilidade desse solvente.

O metanol e o etanol são solventes muito voláteis, por isso no início da decomposição é que ocorre a saída desses solventes. Considerando esse fato e que o objetivo principal desse trabalho é estudar a influência de álcoois (metanol e/ou etanol) no biodiesel, todas as demais curvas TG foram analisadas com aquecimento até 250 °C ou, no máximo, 300 °C, pois nessas temperaturas esses solventes já oxidaram, sendo liberados na forma de gás carbônico e água. Dessa forma, aquecendo-se as amostras somente até 250 °C, é possível estudar como a presença de álcool afeta a decomposição térmica do biodiesel, economizando tempo em relação ao aquecimento até 600 °C.

A Figura 43 apresenta as curvas TG e DTG para biodiesel de soja e suas misturas com etanol nas concentrações de 0,75; 2; 10 e 20% (v/v).

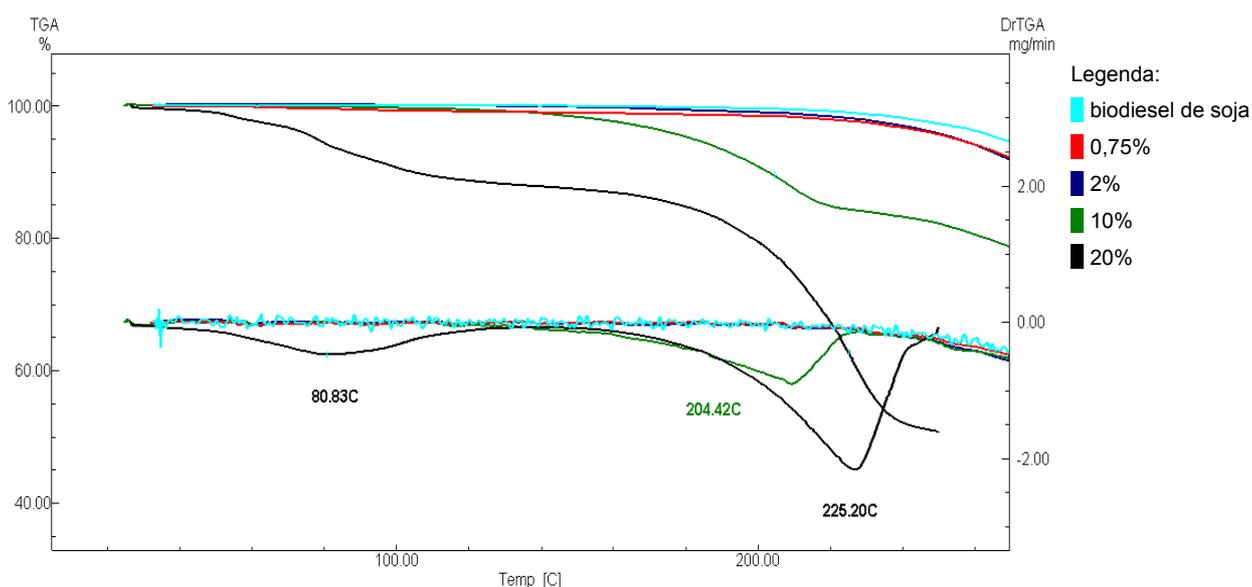


Figura 43 - Curvas TG de biodiesel de soja e misturas com etanol

Percebe-se que a curva TG do biodiesel de soja pura, praticamente, se sobrepõe com as curvas TG da mistura biodiesel de soja com etanol a 0,75 e 2% (v/v) e isso ocorre pois as concentrações do álcool nessas misturas são muito baixas para afetar a decomposição térmica (combustão) do biodiesel. Mais uma vez verificou-se que à medida que a concentração do álcool aumenta, acelera-se a decomposição térmica do biodiesel. A partir da concentração 10% (v/v), consegue-se visualizar, através da DTG, a combustão do biodiesel que ocorre a 204,42 °C e a 225,20 °C na mistura de biodiesel de soja com etanol 10 e 20% (v/v), respectivamente. Na concentração alcoólica 20% (v/v), nitidamente, é possível visualizar os dois eventos, a partir da DTG, sendo o primeiro, decorrente da saída do etanol à temperatura de 80,83 °C e o segundo, à 225,20 °C, correspondente ao início da decomposição térmica do biodiesel.

A Figura 44 apresenta as curvas TG e DTG para biodiesel de soja e as suas misturas com metanol em concentrações de 0,75; 2; 10 e 20% (v/v).

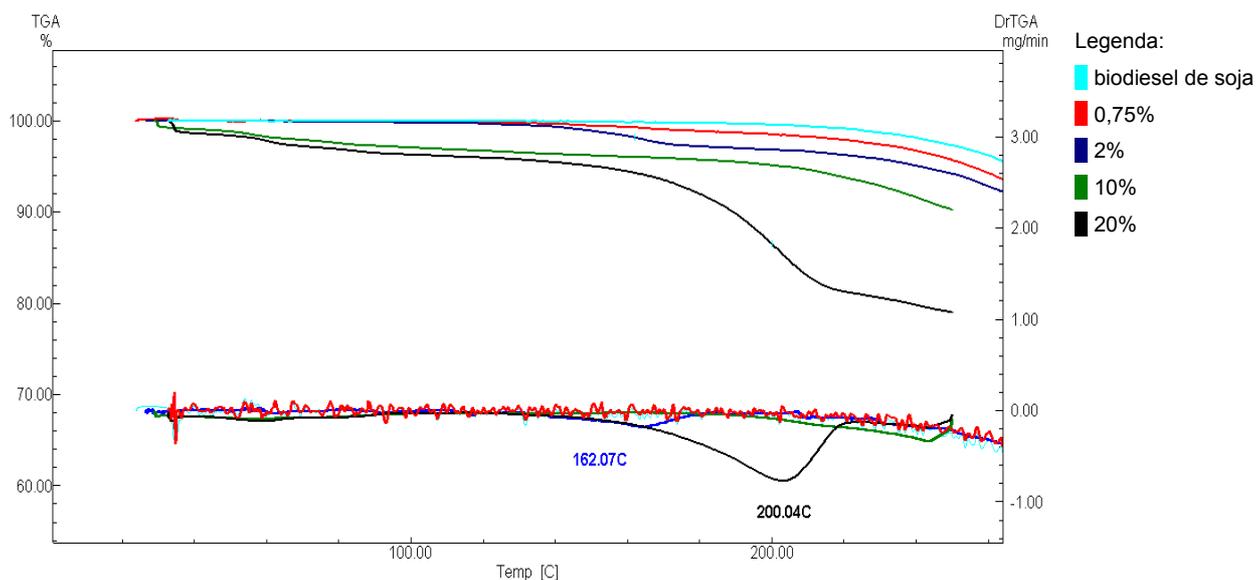


Figura 44 - Curvas TG de biodiesel de soja e misturas com metanol

Na Figura 44, na concentração de 2% (v/v) já foi possível diferenciar o evento da saída de álcool e da decomposição do biodiesel, pois o metanol é mais volátil que o etanol; assim, a uma concentração mais baixa, já é possível visualizar a separação dos eventos. Além disso, devido a maior volatilidade do metanol, as curvas TG com misturas de metanol e biodiesel ficaram,

nitidamente, mais separadas que as anteriores em que era utilizado etanol.

De uma maneira geral, conclui-se que a presença de álcool, tanto o etanol quanto o metanol, acelerou a decomposição térmica do biodiesel de soja, por causa da alta volatilidade desse solvente. À medida que a concentração de álcool foi aumentando, a combustão do biodiesel foi ocorrendo a temperaturas mais baixas, isto é, mais rapidamente, sendo que o metanol foi o que mais afetou a decomposição do biodiesel.

Como o metanol, é o álcool mais volátil e, conseqüentemente, origina curvas TG, nitidamente, mais separadas, analisou-se as curvas TG e DTG do biodiesel de soja/sebo(80:20) e as suas misturas com metanol nas concentrações 0,75; 2; 10 e 20% (v/v), mostradas na Figura 45.

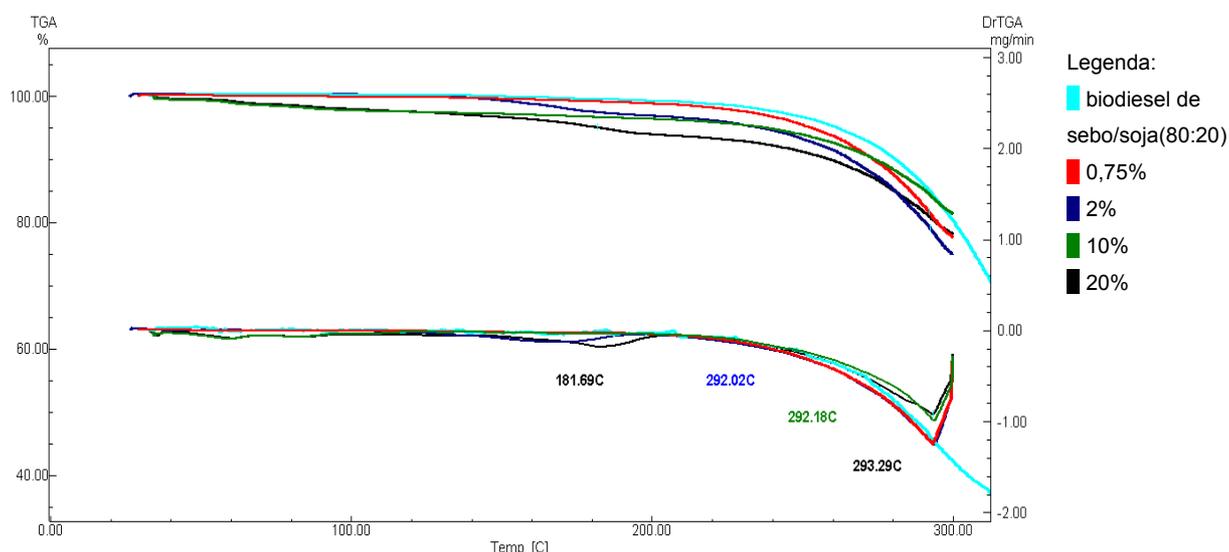


Figura 45 - Curvas TG e DTG do biodiesel de sebo/soja(80:20) e suas misturas com metanol

Na Figura 45, verifica-se que, conforme observado anteriormente com o biodiesel de soja, à medida que o teor alcoólico aumenta, a combustão do biodiesel de sebo/soja(80:20) ocorre mais rapidamente, ou seja, a temperaturas mais baixas. A partir da concentração de metanol 2% (v/v) é possível verificar a decomposição térmica do biodiesel pela DTG, ocorrendo nas temperaturas 292,02; 292,18 e 293,29 °C, respectivamente, para as concentrações 2; 10 e 20% (v/v). Na concentração 20% (v/v), visualiza-se dois eventos, sendo o primeiro a 181,69 °C e o segundo a 293,29 °C.

Observa-se que as curvas TG e DTG confirmaram os resultados do infravermelho, uma vez que as amostras com teores alcoólicos maiores se comportaram diferentemente das amostras com baixos teores alcoólicos, sofrendo combustões a temperaturas mais baixas e mostrando a saída do álcool mais nitidamente. Com base nisso, realizou-se uma tentativa de prever o teor alcoólico, utilizando Termogravimetria e regressão por PLS numa faixa de temperatura de 145 a 195°C para 22 amostras. A validação cruzada “uma por vez” (*leave-one-out*) foi usada para criar o conjunto de validação e calibração. Quatorze amostras foram separadas para o conjunto de calibração e oito amostras para o conjunto de validação, usando o algoritmo de *Kennard-Stone* (KENNARD e STONE, 1969).

Empregou-se duas variáveis latentes na construção do modelo, pois de acordo com a Figura 46, observa-se que nessa condição, obtém-se menor valor de RMSECV.

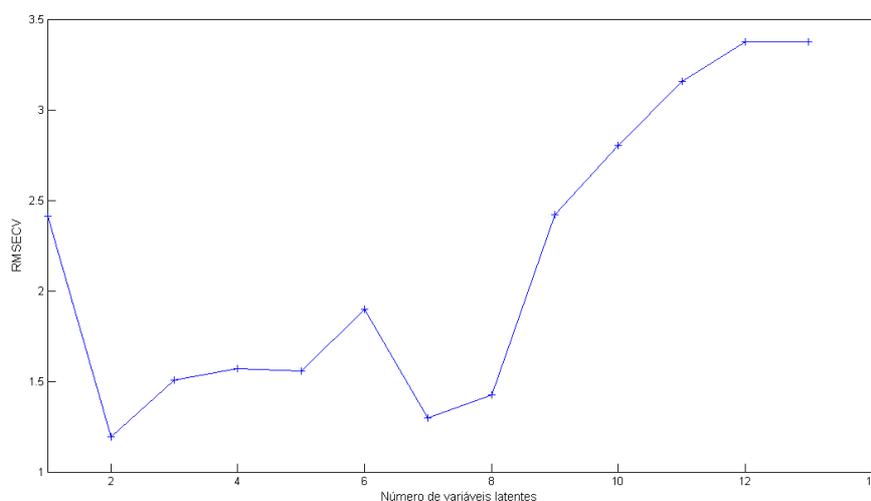


Figura 46 – Gráfico de RMSECV em função do número de variáveis latentes

Os pré-processamentos autoescalamento e centrar na média foram testados e na Tabela 21 verifica-se o valor de RMSEC associado a estes pré-processamentos e aos dados originais.

Tabela 21: Valores de RMSEC para diferentes tipos de pré-processamento e

para os dados originais

Pré-processamento	Valores de RMSEC
Autoescalamento	0,881
Centrado na média	0,993
Dados originais	2,640

O teste F demonstrou que os valores de RMSEC obtidos, usando autoescalamento e centrar na média, são estatisticamente semelhantes a 95% de confiança, pois $F_{\text{calculado}}$ (1,27) é menor que $F_{\text{tabelado } 11\text{GL}}$ (2,82). Dessa forma, optou-se pelo autoescalamento, pois esse tipo de pré-processamento forneceu menor valor de RMSEC. Pela Tabela 22, pode-se visualizar as porcentagens de variâncias explicadas e acumuladas em X e Y para as treze primeiras variáveis latentes do modelo. Observa-se que o modelo apresenta alta porcentagem de variância explicada acumulada e que, com apenas 2 variáveis latentes, explica-se 99,83 % em X e 97,07% em Y do total de variabilidade.

Tabela 22: Número de variáveis latentes do modelo, porcentagem de variâncias explicadas em X (%VE_x) e em Y(%VE_y) e de variâncias acumuladas em X (%VA_x) e em Y(%VA_y)

Variável latente	%VE _x	%VA _x	%VE _y	%VA _y
1	97,70	97,70	82,97	82,97
2	2,14	99,83	14,10	97,07
3	0,16	100,00	0,91	97,98
4	0,00	100,00	1,03	99,01
5	0,00	100,00	0,10	99,11
6	0,00	100,00	0,26	99,37
7	0,00	100,00	0,35	99,72
8	0,00	100,00	0,07	99,79
9	0,00	100,00	0,04	99,83
10	0,00	100,00	0,03	99,86
11	0,00	100,00	0,09	99,95
12	0,00	100,00	0,05	100,00
13	0,00	100,00	0,00	100,00

As Figuras 47 e 48 apresentam, respectivamente, os gráficos de *leverage* (influência no modelo) x amostras e de resíduos x amostras. Nota-se que não detectou-se nenhuma amostra anômala (*outlier*) no conjunto de calibração, já que nenhuma amostra apresentou alto *leverage* (influência no modelo) simultaneamente com alto resíduo.

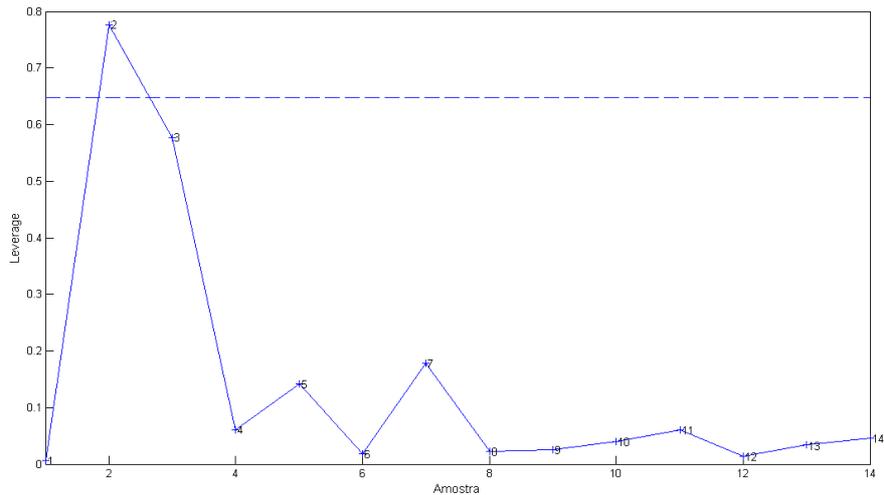


Figura 47 – Gráfico de *leverage* x amostras

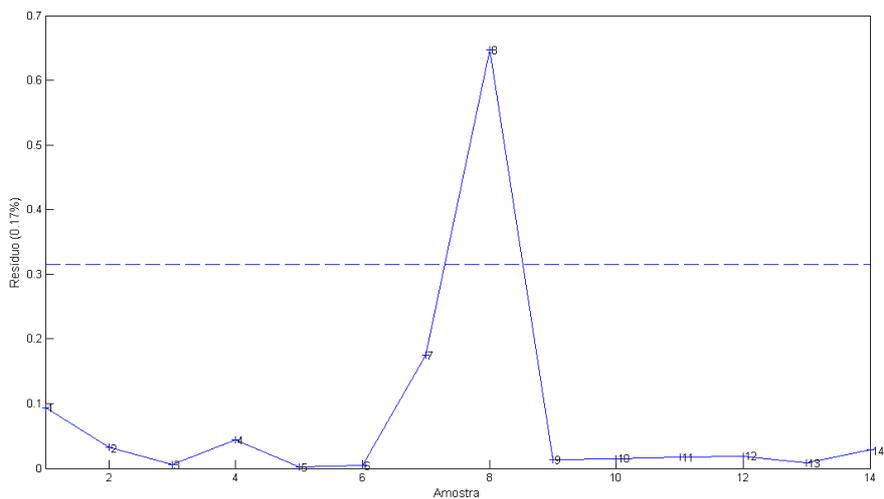


Figura 48 – Gráfico de resíduo x amostras

Observa-se que a amostra 2 do conjunto de calibração é de alta influência no modelo e que a amostra 8 apresenta alto resíduo, pois ambas encontram-se acima dos limites estabelecidos nos gráficos apresentados nas Figuras 47 e 48, respectivamente. Porém, estas amostras não foram retiradas do modelo, uma vez que não apresentaram *leverage* e resíduo altos simultaneamente.

Na Figura 49 pode-se visualizar o gráfico de Y previsto versus Y medido e na Tabela 23, são apresentados os valores de RMSEC, RMSEP e R^2 do modelo proposto.

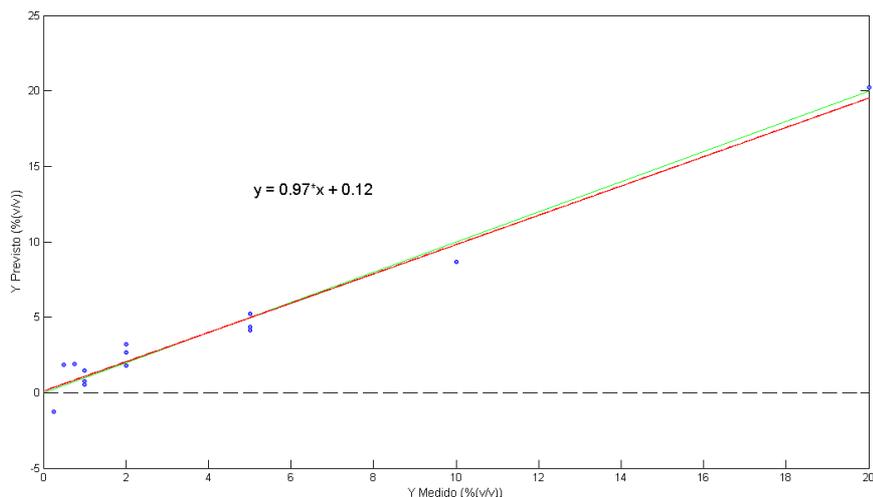


Figura 49 – Gráfico de Y previsto (%v/v) versus Y medido (%v/v)

Tabela 23: Valores de RMSEP, RMSEC e R^2 para o modelo construído

Valores	Método Proposto
RMSEP	0,664
RMSEC	0,881
R^2	0,971

O ideal é que um modelo quimiométrico apresente valores de RMSEP e RMSEC estatisticamente semelhantes, pois esses valores não podem se diferenciar muito. Logo, foi realizado um teste F para comparar os valores de RMSEC e RMSEP do modelo e constatou-se que estatisticamente são semelhantes, pois $F_{\text{calculado}} (1,76)$ é inferior a $F_{\text{tabelado 11GL/5GL}} (4,70)$.

Este modelo também foi construído, respeitando-se a norma ASTM E1655-00 (ASTM, 2000) que recomenda que o número de amostras usada no conjunto de calibração deve ser no mínimo igual a seis vezes o número de variáveis latentes empregadas, enquanto que no conjunto de validação deve ser no mínimo igual a quatro vezes.

Os valores de RMSEC (0,881) e RMSEP (0,664) obtidos, empregando-se a Termogravimetria são maiores, em relação à FTIR (RMSEC= 0,762 e RMSEP= 0,541). Além disso, o valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,971$), aplicando-se a Termogravimetria é inferior ao coeficiente de determinação ($R^2 = 0,990$), aplicando-se a FTIR, demonstrando pior ajuste e pior linearização dos dados obtidos pela Termogravimetria. Este fato justifica-se, provavelmente, porque na Termogravimetria utilizou-se menor quantidade

de amostras para construção do modelo de regressão por PLS e não há sobreposição de dados como no infravermelho, pois as curvas TG são dinâmicas e os dados são obtidos continuamente.

3.5 Ensaios de Ponto de Fulgor

Paraizo e Fortes verificaram que o ponto de fulgor do biodiesel de soja é muito afetado com a presença de álcool, pois esse solvente é muito mais inflamável que aquele biocombustível. Por isso, o biodiesel deve estar, praticamente, isento de álcool (PARAIZO e FORTES, 2011). Pela Resolução da ANP 07/2008, o teor de etanol e metanol permitido no combustível é de até 0,2% (m/m) (ANP, 2012). Dessa forma, o controle de qualidade na produção do biodiesel é extremamente importante, uma vez que utiliza-se etanol ou metanol para produzi-lo e esses solventes devem ser quase que totalmente retirados do produto final. A Figura 50 demonstra que em concentrações acima de 0,2% (m/m), tanto o etanol, o metanol e mistura etanol/ metanol (1:1), afetaram significativamente o ponto de fulgor do biodiesel de soja, sendo que todas as misturas acima dessa concentração apresentaram o ponto de fulgor abaixo do estabelecido pela ANP que é 100 °C.

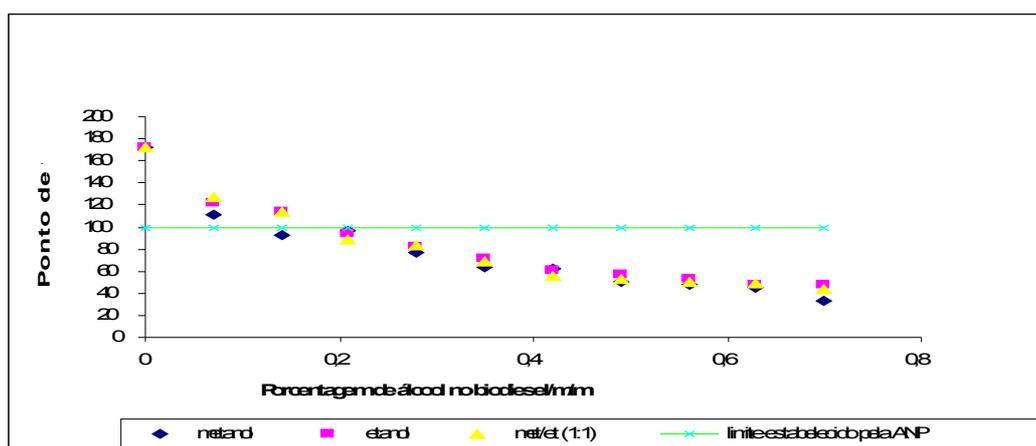


Figura 50 - Efeito no ponto de fulgor do biodiesel de soja com a presença de álcool (PARAIZO e FORTES, 2011)

Boog e colaboradores (BOOG *et al*, 2011) verificaram a influência da presença de metanol e etanol no ponto de fulgor do biodiesel proveniente de

sebo bovino, soja, milho e girassol, sendo que também todas as amostras com concentração de álcool acima de 0,2% (m/m) apresentaram valores de ponto de fulgor abaixo de 100 °C, estando não conforme com a resolução 07/2008 da ANP.

Neste contexto, a determinação do ponto de fulgor mostrou-se viável para o monitoramento do teor de metanol e etanol em biodiesel proveniente de diversas matérias-primas. Esta alternativa é muito interessante, já que a determinação do ponto de fulgor é uma análise mais fácil de ser executada e mais barata do que a cromatografia gasosa a qual é a técnica, atualmente, utilizada para determinação do teor de álcool no biodiesel (SILVEIRA *et al*, 2008). Além disso, a determinação do ponto de fulgor é um ensaio rotineiro nas usinas produtoras de biodiesel para avaliação do controle de qualidade. Essas usinas, muitas das vezes, não apresentam cromatógrafos que são equipamentos caros e difíceis de serem operados, dessa forma a utilização de medidas de ponto de fulgor para avaliação do teor de álcool no biodiesel é muito útil para a química de combustíveis.

As Tabelas 24, 25 e 26 apresentam os resultados da média das triplicatas do ponto de fulgor com desvio padrão da média obtido para biodiesel de soja suas misturas com etanol/metanol (1:1), etanol e metanol, respectivamente.

Tabela 24: Resultados do ponto de fulgor encontrado para biodiesel de soja e misturas com etanol/metanol (1:1)

Amostra	Ponto de Fulgor (°C)
Biodiesel de Soja	139 ± 3
Soja etanol/metanol (1:1) 0,25% (v/v)	77,5 ± 0,4
Soja etanol/metanol (1:1) 0,5% (v/v)	62,1 ± 0,5
Soja etanol/metanol (1:1) 0,75% (v/v)	46,4 ± 0,7
Soja etanol/metanol (1:1) 1% (v/v)	43,1 ± 0,9
Soja etanol/metanol (1:1) 2% (v/v)	31,4 ± 0,5
Soja etanol/metanol (1:1) 5% (v/v)	< 30(°)
Soja etanol/metanol (1:1) 10% (v/v)	< 30(°)
Soja etanol/metanol (1:1) 20% (v/v)	< 30(°)

(°) não foi possível determinar o ponto de fulgor, uma vez que encontrava-se abaixo do detectável pelo equipamento Pretrotest, através do método Pensky-Martens

Tabela 25: Resultados do ponto de fulgor encontrado para biodiesel de soja e misturas com etanol

Amostra	Ponto de Fulgor (°C)
Biodiesel de Soja	139 ± 3
Soja etanol 0,25% (v/v)	80,4 ± 0,3
Soja etanol 0,5% (v/v)	67,6 ± 0,1
Soja etanol 0,75% (v/v)	49,4 ± 0,6
Soja etanol 1% (v/v)	48 ± 1
Soja etanol 2% (v/v)	31,5 ± 0,4
Soja etanol 5% (v/v)	< 30(°)
Soja etanol 10% (v/v)	< 30(°)
Soja etanol 20% (v/v)	< 30(°)

(°) não foi possível determinar o ponto de fulgor, uma vez que encontrava-se abaixo do detectável pelo equipamento Pretrotest, através do método Pensky-Martens

Tabela 26: Resultados do ponto de fulgor encontrado para biodiesel de soja e misturas com metanol

Amostra	Ponto de Fulgor (°C)
Biodiesel de Soja	139 ± 3
Soja metanol 0,25% (v/v)	70,5 ± 0,3
Soja metanol 0,5% (v/v)	54,3 ± 0,6
Soja metanol 0,75% (v/v)	44,4 ± 0,4
Soja metanol 1% (v/v)	37,8 ± 0,6
Soja metanol 2% (v/v)	< 30(°)
Soja metanol 5% (v/v)	< 30(°)
Soja metanol 10% (v/v)	< 30(°)

Soja metanol 20% (v/v)	< 30(°)
------------------------	---------

(°) não foi possível determinar o ponto de fulgor, uma vez que encontrava-se abaixo do detectável pelo equipamento Pretrotest, através do método Pensky-Martens

Não foi possível determinar o ponto de fulgor das amostras com altos teores de álcool (acima de 5% (v/v)) com o equipamento disponível no LEC-DQ/UFMG, impossibilitando uma posterior correlação com a Termogravimetria que era uma das propostas do trabalho. Uma sugestão para trabalho futuro seria utilizar o equipamento TAG (método Tagliabue) para determinação do ponto de fulgor das amostras, uma vez que esse método possibilita medidas de ponto de fulgor entre 25 a 93°C, porém, infelizmente, esse tipo de equipamento ainda não está disponível no LEC-DQ/UFMG. Quimicamente, a correlação entre Termogravimetria e ponto de fulgor é viável, já que em ambos há uma combustão do biodiesel, porém em condições diferentes de pressão, razão de aquecimento e programação de temperatura. O ponto de fulgor das amostras com biodiesel de sebo/soja(80:20) não pôde ser avaliado por insuficiência de amostra disponível.

Verificou-se que a presença de álcool afetou significativamente o ponto de fulgor do biodiesel de soja, mudando de 139 °C (maior valor determinado), correspondente ao B100 para 31,4 °C (menor valor determinado), correspondente à mistura de biodiesel de soja/sebo(80:20) com etanol/metanol (1:1) na concentração 2% (v/v).

O valor do ponto de fulgor determinado para o biodiesel de soja 139 °C é maior que 100 °C, limite estabelecido pela ANP, mostrando que essa amostra apresentou ponto de fulgor conforme. O desvio padrão da média para esse valor é alto (3 °C), devido à instabilidade do biodiesel de soja, frente a determinações de ponto de fulgor.

A curva de metanol, visualmente, é a que apresentou a maior variação, indicando que a presença do metanol no biodiesel afeta mais o valor do ponto de fulgor do biodiesel do que o etanol. Isto se explica, porque o metanol C-1 é um álcool que apresenta uma cadeia mais curta que o etanol C-2, sendo mais volátil, dessa forma o metanol afeta mais a inflamabilidade do biodiesel do que o etanol. Outro fato que confirma que o metanol diminuiu mais o ponto de fulgor

do biodiesel de soja é que, na concentração 2% (v/v), já não foi possível determinar esse parâmetro físico-químico, diferentemente, das misturas etanol e etanol/metanol (1:1) que não tiveram seus respectivos pontos de fulgor determinados, a partir da concentração 5% (v/v). A maior volatilidade do metanol em relação ao etanol também foi verificada, através da Termogravimetria.

3.6 Ensaios de Estabilidade Oxidativa a 110°C

A influência da presença de álcool em biodiesel na estabilidade oxidativa a 110 °C também foi avaliada, sendo que as análises foram realizadas em triplicata e as médias apresentadas nos gráficos das Figuras 51 e 52.

As Figuras 51 e 52 apresentam, respectivamente, os gráficos da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja(80:20) e suas misturas com etanol/metanol (1:1) nas concentrações 0,25;0,5;0,75;1;2;10 e 20% (v/v).

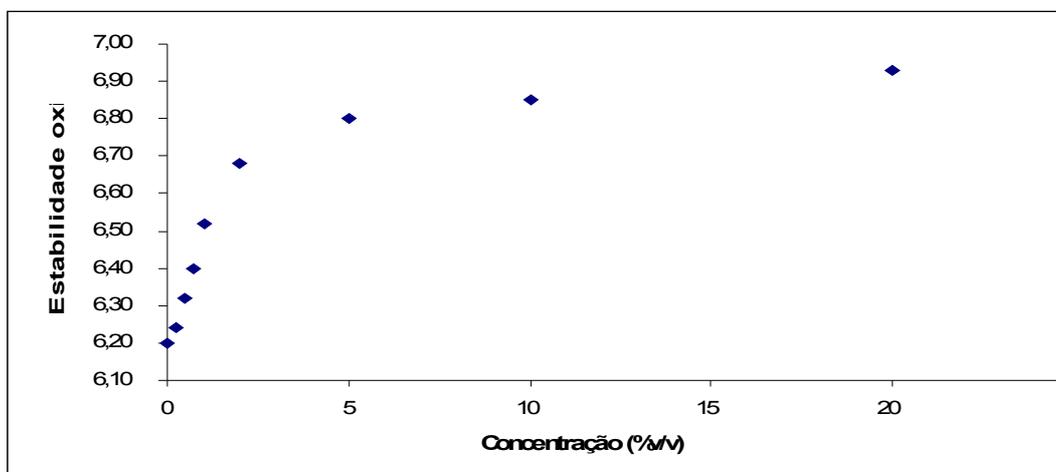


Figura 51 – Gráfico da estabilidade oxidativa (h) X concentração (%v/v)

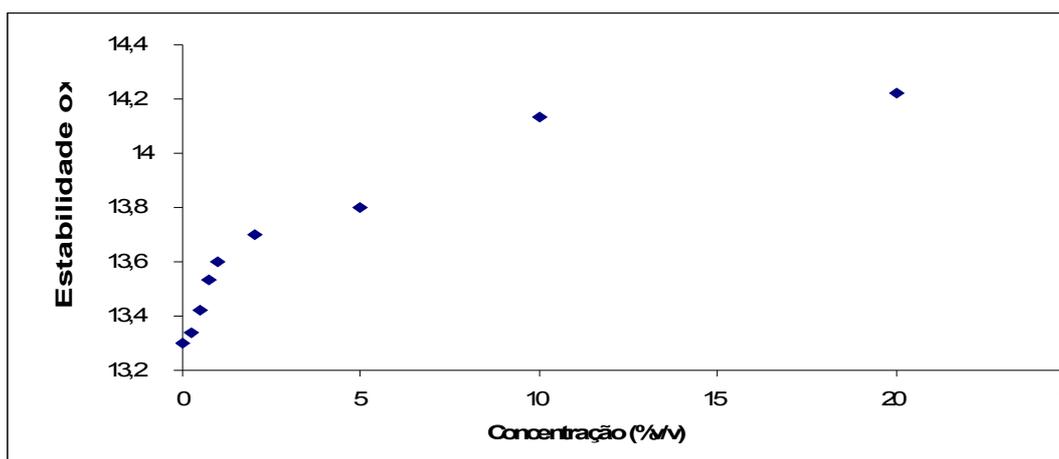


Figura 52 - Gráfico da estabilidade oxidativa (h) X concentração (%v/v)

A gordura animal difere de alguns óleos vegetais como o de soja e o de canola (colza), em relação às propriedades químicas. Estes óleos vegetais apresentam em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, entretanto nas gorduras animais, como o sebo bovino, ocorre o contrário, apresentando uma maior quantidade de ácidos graxos saturados (LEBEDEVAS *et al*, 2006; MA *et al*, 1998). A presença da grande concentração de compostos saturados influencia em duas propriedades importantes dos biocombustíveis que são inversas: a estabilidade à oxidação e o ponto de névoa (IMAHARA *et al*, 2006; KERSCHBAUM e RINKE, 2004). O tempo de estabilidade à oxidação é maior, à medida que aumenta os compostos de cadeia saturada no biodiesel (LEBEDEVAS *et al*, 2006; CETINKAYA *et al*, 2005; MORAES, 2008). Os resultados obtidos confirmam isso, pois observa-se que a estabilidade oxidativa a 100 °C do biodiesel de sebo/soja na razão 80:20 (13,3h) é bem maior que a do biodiesel de soja (6,2h).

Percebe-se que a presença de etanol/metanol (1:1), visualmente, aumentou a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja(80:20), à medida que o teor alcoólico aumenta. A explicação para essa observação é que quando o teor de álcool aumenta, dilui-se o biodiesel e, conseqüentemente, diminui-se o número de insaturações presentes nas amostras suscetíveis a sofrer oxidação, aumentando a estabilidade.

A estabilidade oxidativa a 100 °C do biodiesel aumentou com o teor alcoólico, diferentemente, da decomposição térmica. Este fato não é

surpreendente, pois a estabilidade oxidativa analisada pelo Rancimat é diferente da estabilidade apresentada pelo biodiesel na decomposição térmica, analisada pelas curvas TG e DTG. No primeiro caso, a estabilidade é avaliada de acordo com o número de insaturações presentes no composto suscetíveis à oxidação, já no segundo caso, a estabilidade tem relação com a resistência do composto em sofrer combustão, transformando-se em gás carbônico e água.

4. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Os métodos multivariados Análise por Componentes Principais (PCA) e Análise de Discriminante Linear com Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) aplicados a espectros na região do infravermelho mostraram-se eficientes para a separação das amostras de biodiesel de soja e biodiesel de soja/sebo(80:20), de acordo com teor de álcool presente. Através da PCA, conseguiu-se uma boa redução dos dados de 2.801 variáveis do conjunto amostral, referente ao intervalo espectral compreendido entre 4.000 a 1.200 cm^{-1} , mantendo-se uma elevada variância total. Neste modelo, com apenas quatro componentes principais, foi possível representar 96,94% da variabilidade total do sistema. Pela primeira componente principal, separou-se as amostras com altos teores alcoólicos (igual ou acima de 5% (v/v)) das amostras com baixos teores

alcoólicos (igual ou abaixo de 2% (v/v)). Pela análise da segunda componente principal, o grupo de amostras com teor alcoólico igual a 20% (v/v) é separado das demais. A Análise de Discriminante Linear com Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) confirmou que a separação pela PCA ocorreu com nenhum percentual de erro.

A regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) foi aplicada aos espectros no infravermelho das amostras para previsão do teor alcoólico no biodiesel e, com apenas três variáveis latentes, acumulou-se um total de 96,08% de variância em X e 98,85% de variância em Y no modelo. O baixo valor de RMSEP obtido demonstra boa exatidão do método, indicando que essa metodologia pode ser aplicada em substituição à técnica de cromatografia gasosa, prevista nas normas EN 14110 e NBR 15343, apresentando as vantagens de rapidez. Uma sugestão para melhoria do modelo seria usar amostras de biodiesel com teores alcoólicos intermediários, por exemplo 3; 4; 7; 8; 12; 14; 16 e 19% (v/v), além de baixos teores alcoólicos menor que 0,25% (v/v), de modo a aumentar o número de amostras e completar mais a reta de calibração. Assim, deverá ser realizado os ensaios de repetitividade e reprodutibilidade para analisar a precisão do método proposto para posterior validação.

A Termogravimetria demonstrou que a presença de álcool (etanol e/ou metanol) acelera a decomposição térmica do biodiesel de soja, bem como do biodiesel de sebo/soja na razão 80:20, devido à alta volatilidade desse solvente. A Termogravimetria confirmou os resultados da Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), uma vez que as amostras com teores alcoólicos maiores se comportaram diferentemente das amostras com baixos teores alcoólicos, sofrendo combustões a temperaturas mais baixas e mostrando a perda do álcool mais nitidamente. A regressão por PLS aplicada à Termogravimetria forneceu pior exatidão (maior valor de RMSEP), em comparação ao infravermelho, porque na Termogravimetria utilizou-se menor quantidade de amostras para construção do modelo e não há sobreposição de dados como no infravermelho, pois as curvas TG são dinâmicas e os dados são obtidos continuamente. Uma sugestão para melhoria do modelo seria usar amostras

com teores alcoólicos diferentes, aumentando o número de amostras e completando mais a reta de calibração. Assim, deverá ser realizado os ensaios de repetitividade e reprodutibilidade para analisar a precisão do método da determinação do teor alcoólico no biodiesel, a partir de Termogravimetria e calibração multivariada.

O ponto de fulgor do biodiesel é, significativamente, afetado pelo teor alcoólico, abaixando seu valor, à medida que a concentração de álcool aumenta. Dessa forma, a determinação de medidas de ponto de fulgor também constitui uma alternativa para avaliar o teor de álcool no biodiesel. Duas sugestões para trabalho futuro são: utilizar o equipamento TAG (método Tagliabue) para determinação do ponto de fulgor das amostras com altos teores alcoólicos e tentar prever o ponto de fulgor das amostras, a partir da Termogravimetria, aplicando a regressão por PLS.

A estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e biodiesel de sebo/soja na razão 80:20, visualmente, aumentou com a concentração de álcool, por causa da diluição das insaturações presentes no biodiesel.

5. Referências Bibliográficas

- AGARWAL, A.K.; DAS, L.M.; *Biodiesel Development and Characterization for Use as a Fuel in Compression Ignition Engines*; Journal of Engineering for Gas Turbine and Power Transactions of the ASME, **2001**, 123, 440-447.
- ALBUQUERQUE, G.A.; *Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2006.
- ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M.J.; NAVARRO, A.; *Catalytic Production of Biodiesel from Soy-bean Oil, Used Frying Oil and Tallow*; Biomass and Bioenergy, **2000**, 18, 515-527.
- ALEME, H.G.; *Determinação de Parâmetros Físico-Químicos do Óleo Diesel a partir de Curvas de Destilação Utilizando Técnicas Quimiométricas*. Tese de

Doutorado; Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2011.

- BRERETON, R.G.; *Chemometrics – Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*; 1. ed.; Great Britain, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- BOOG, J.H.F.; SILVEIRA, E.L.C.; CALAND, L.B.; TUBINO, M.; *Determining the Residual Alcohol in Biodiesel through its Flash Point*; *Fuel*, **2011**, 90, 905-907.
- BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J.C.; CORREIA, M.J.N.; *Multivariate Near Infrared Spectroscopy Models for Predicting the Methyl Esters Content in Biodiesel*; *Analytica Chimica Acta*, **2008**, 607, 153-159.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; *Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids*; *Transactions of the ASAE*, **2001**, 44, 1429-1436.
- CANHA, N.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J.C.; CORREIA, M.J.N.; *Multivariate Near Infrared Spectroscopy Models for Predicting the Oxidative Stability of Biodiesel: Effect of Antioxidants Addition*; *Fuel*, **2012**, 30, 1-6.
- CARIOCA, J.O.B.; ARORA, H.L. *Biomassa: Fundamentos e Aplicações Tecnológicas*; Fortaleza: Ed. da UFC, 1985, p.644.
- CAZAR, R.A.; *An Exercise on Chemometrics for a Quantitative Analysis Course*; *Journal of Chemical Education*, **2003**, 80, 1026-1029.

- CETINKAYA, M.; ULUSOY, Y.; TEKIN, Y.; KARAOSMANOGLU, F.; *Engine and Winter Road Test Performances of Used Cooking Oil Originated Biodiesel*; *Energy Conversion Management*, **2005**, 46, 1279-1291.
- COATES, J.; *A review of Current New Technology: Used in Instrumentation for Industrial Vibrational Spectroscopy*; *Spectroscopy*, **1999**, 14 (10), 20-34.
- COLAÇO, M.J.; TEIXEIRA, C.V.; DUTRA, L.M.; *Thermal Analysis of a Diesel Engine Operating with Diesel-Biodiesel Blends*; *Fuel*, **2010**, 89, 3742-3752.
- CONCEIÇÃO, M.M.; CANDEIA, R.A.; SILVA, F.C.; BEZERRA, A.F.; FERNANDES JÚNIOR., V.J.; SOUZA, A.G.; *Thermoanalytical Characterization of Castor Oil Biodiesel*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2007**, 11, 964-975.
- COSTA, A.S.G.; DANTAS, M.B.; CONCEIÇÃO, M.M.; VASCONCELOS, A.F.F.; SILVA, F.C.; SILVA, M.C.D.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G.; *Avaliação do Comportamento Reológico do Biodiesel de Peixe Metílico e suas Misturas*

Biodiesel/Diesel; Resumo do Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis, Teresina, Brasil, 2007.

- DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F.J.; MITTELBACH, M.; *Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production*; Energy & Fuels, **2004**, 18, 77-83.
- DORADO, M.P.; PINZI, S.; DE HARO, A.; FONT, R.; GARCIA, J.O.; *Visible and NIR Spectroscopy to Assess Biodiesel Quality: Determination of Alcohol and Glycerol Traces*; Fuel, **2011**, 90, 2321-2325.
- ENCINAR, J.M; GONZÁLEZ, J.F; SABIO, E.; RAMIRO, M.J.; *Preparation and Properties of Biodiesel Fuel from Cynara cardunculus L. Oil*; Industrial & Engineering Chemistry Research, **1999**, 38, 2927-2931.
- ENCINAR, J.M; GONZÁLEZ, J.F.; TEJEDOR, A.; *Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus*; Energy & Fuels, **2002**, 16, 443-450.
- FACCINI, C.S.; CUNHA, M.E.; MORAES, M.S.A.; [KRAUSE, L.C.](#); MANIQUE, M.C.; [RODRIGUES, M.R.A.](#); BENVENUTTI, E.V.; [CARAMÃO, E.B.](#); *Dry Washing in Biodiesel Purification: A Comparative Study of Adsorbents*; Journal of the Brazilian Chemical Society, **2011**, 22, 558-563.
- FANGRUI, M.; MILFORD, A.H.; *Biodiesel Production: a Review*; Bioresource Technology, **1999**, 70, 1-15.
- FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A.; *Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia*; Química Nova, **2005**, 28, 19-23.
- FELIZARDO, P.; BAPTISTA, P.; MENEZES, J.C.; CORREIA, M.J.N.; *Multivariate Near Infrared Spectroscopy Models for Predicting Methanol and Water Content in Biodiesel*; Analytica Chimica Acta, **2007**, 595, 107-113.
- FELSNER, M.L.; BRUNS, R.E.; MATOS, J.R.; CANO, C.B.; ALMEIDA-MURADIAN, L.B.; *Influência do Material e Volume do Porta-amostra na Determinação Termogravimétrica do Teor de Cinzas em Mel*; Química Nova, **2005**, 28, 713-715.
- FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; *Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial*; Química Nova, **1999**, 22, 724-731.
- FIGUEIREDO, F.C.; LACERDA, H.A.C.; VIEIRA, Y.G.M; SILVA, R.B.; FALÇÃO, H.R.C.; SANTOS JÚNIOR, J.R.; *Estudo da Estabilidade Oxidativa*

em *Blendas de Biodiesel de Soja e Buriti por Rancimat*; Resumo do 51º Congresso Brasileiro de Química, São Luís, Brasil, 2011.

- FLUMIGNAN, D.L.; FERREIRA, F.O.; TININIS, A.G.; OLIVEIRA, J.E.de; *Screening Brazilian C Gasoline Quality: Application of the SIMCA Chemometric Method to Gas Chromatographic Data*; *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 595, 128-135.

- GALEMBECK, F.; BARBOSA, C.A.S.; SOUSA, R.A.; *Aproveitamento Sustentável de Biomassa e de Recursos Naturais na Inovação Química*; *Química Nova*, **2009**, 32, 571-581.

- GARCEZ, C.A.G.; VIANNA, J.N.S.; *Brazilian Biodiesel Policy: Social and Environmental Considerations of Sustainability*; *Energy*, **2009**, 34, 645–654.

- GELADI, P.; KOWALSKY, B.R.; *Partial Least-squares Regression: a Tutorial*. *Analytica Chimica Acta*, **1986**, 185, 1-17.

- GODOY, L.B.L.N.; *Determinação de Parâmetros de Qualidade em Madeira Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Calibração Multivariada.*; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2010.

- GOODRUM, J.W.; GELLER, D.P.; ADAMS, T. T.; *Rheological Characterization of Animal Fats and Their Mixtures with #2 Fuel*; *Biomass and Bioenergy*, **2003**, 24, 249-256.

- HANH, H.D.; DONG, N.T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; YASUAKI, M.; *Biodiesel Production through Transesterification of Triolein with Various Alcohols in an Ultrasonic Field*; *Renewable Energy* , **2009**, 34, 766–768.

- HOLANDA, A. *Biodiesel e Inclusão Social*; Brasília: Câmara dos Deputados, Brasil, 2004.

- HOUGHTON, T. P.; KALIVAS, J. H.; *Implementation of Traditional and Real-world Cooperative Learning Techniques in Quantitative Analysis Including Near Infrared Spectroscopy for Analysis of Live Fish*; *Journal of Chemical Education*, **2000**, 77, 1314-1318.

- <http://www.anp.gov.br> acesso em 02/03/2012.

- <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf> acesso em 26/10/2011.

- <http://www.mme.gov.br> acesso em 02/03/2012.

- http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm

acesso em 09/02/2012.

• <http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/15.html> acesso em 26/10/2010.

• IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S.; *Thermodynamic Study on Cloud Point of Biodiesel with its Fatty Acid Composition*; Fuel, **2006**, 85, 1666-1670.

• JAIN, S.; SHARMA, M.P.; *Application of Thermogravimetric Analysis for Thermal Stability of Jatropha curcas Biodiesel*; Fuel, **2012**, 93, 252-257.

• KENNARD, R. W.; STONE, L. A.; *Computer Aided Design of Experiments*; Technometrics, **1969**, 11, 137-148.

• KERSCHBAUM, S.; RINKE, G.; *Measurement of the Temperature Dependent Viscosity of Biodiesel Fuels*; Fuel, **2004**, 83, 287-291.

• KNOTHE, G.; *Perspectivas Históricas de los Combustibles Diesel Basados en Aceites Vegetales*; A & G, **2002**, 47, 222-226.

• KNOTHE, G.; *Determining the Blend Level of Mixtures of Biodiesel with Conventional Diesel Fuel by Fiber-optic Near Infrared Spectroscopy and ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Journal of the American Oil Chemists' Society, **2001**, 78, 1025-1028.

• KNOTHE, G.; *Biodiesel and Renewable Diesel: a Comparison*; Progress in Energy and Combustion Science, **2010**, 36, 364-373.

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

• LAMPARCZYK, H.; WESOLOWSKI, M.; *Application of Principal Component Analysis and Thermoanalytical Methods in Evaluation of Lube Oils*; Thermochimica Acta, **1990**, 159, 235-245.

• LANG, X.; DALAI A.K.; BAKHSHI, N.N.; REANEY, M.J.; HERTZ, P.B.; *Preparation and Characterization of Biodiesel from Bio-oils*; Bioresource Technology, **2001**, 80, 53-62.

• LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A. LEBEDEVA, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K.; *Use of Waste Fats of Animal and Vegetable Origin for the Production of Biodiesel Fuel: Quality, Motor Properties and Emissions of Harmful Components*; Energy & Fuels, **2006**, 20, 2274-2280.

• LEIVA, C.R.M.; CRNKOVIC, P.M.; SANTOS, A.M.; *O emprego da Termogravimetria para Determinar a Energia de Ativação do Processo de Combustão de Óleos Combustíveis*; Química Nova, **2006**, 29, 940-946.

- LIMA, K.M.G.; TREVISAN, M.G.; POPPI, R.J.; ANDRADE, J.C.de; *Determinação Não destrutiva Do Nitrogênio Total em Plantas por Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho Próximo*; Química Nova, **2008**, 31, 700-703, 2008.
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S.; *Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos*; Química Nova, **2009**, 32, 1596-1608.
- MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A.; *Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification from Beef Tallow*; Industrial & Engineering Chemistry Research, **1998**, 37, 3768-3771.
- MACKENZIE, R.C.; *Nomenclature in Thermal Analysis*. Thermochemica Acta, **1979**, 28, 1-6.
- MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F.; *Possible Methods for Biodiesel Production*; Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2007**, 11, 1300-1311.
- MARTENS, H.; NAES, T.; *Multivariate Calibration*; New York: Wiley, 1996.
- MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.M.; BUYDENS, L.M.C.; JONG, S.; LEWI, P.J.; SMEYERS-VERBEKE, J.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics; Part B*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1998.

- MELO, M.A.R.; *Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2009.
- MORAES, M.S.A.; *Biodiesel de sebo: Avaliação de Propriedades e Testes de Consumo em Motor a Diesel*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.
- NETO, J.M.M.; *Estatística Multivariada, uma Visão Didática-metodológica*, 2004. Disponível em http://criticanarede.com/cien_estatistica.html acesso em 04/03/2012.
- NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.; *25 Anos de Quimiometria no Brasil*; Química Nova, **2006**, 29, 1401- 1406.
- Norma ASTM D93; *Standard Test for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester*; Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2006.
- Norma ASTM E1655-00; *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*; Washington, DC: American Society for Testing and

Materials, 2000.

- Norma BS EN 14110; *Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Methanol Content*; Londres, British Standards, 2003.
- Norma BS EN 14112; *Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test)*; Londres, British Standards, 2003.
- Norma NBR 15343; *Biodiesel – Determinação da Concentração de Metanol e/ou Etanol por Cromatografia Gasosa*, Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008.
- Norma NBR ISO/IEC 17025:2005; *Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração*; Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005.
- OLIVEIRA, I.K.; ROCHA, W.F.C.; POPPI, R.J.; *Application of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Control Charts for Monitoring Biodiesel Blends*; *Analytica Chimica Acta*, **2009**, 642, 217-221.
- OLIVEIRA, J.F.G.; LUCENA, I.L.; SABOYA, R.M.A.; RODRIGUES, M.L.; TORRES, A.E.B.; FERNANDES, F.A.N.; CAVALCANTE JR, C.L., PARENTE JÚNIOR, E.J.S.; *Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The Effect of Water Removal by Adsorption*; *Renewable Energy*, **2010**, 35, 2581-2584.
- OLIVEIRA, J.S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C.; *Determination of Methyl Ester Contents in Biodiesel Blends by FTIR-ATR and FTNIR Spectroscopies* *Talanta*, **2006**, 69, 1278-1284.
- OTTO, M. *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*; Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- PARAIZO, A.H.S.; FORTES, I.C.P.; *Estudo da Influência de Álcool (Etanol E/Ou Metanol) No Ponto de Fulgor do Biodiesel*. Resumo do 16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, Brasil, 2011.
- PEREIRA, P.A.P; ANDRADE, J.B.; *Fontes, Reatividade e Quantificação de Metanol e Etanol na Atmosfera*; *Química Nova*, **1998**, 21, 744-754.
- PEREIRA, R.C.C; *Uso de Espectrometria na Região do Infravermelho Médio e Métodos Quimiométricos na Análise de Gasolinas Automotivas Brasileiras*; Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

- PEREIRA, R.C.C.; SKROBOT, V.L.; CASTRO, E.V.R.; FORTES, I.C.P.; PASA, V.M.D.; *Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR*; Energy & Fuels, **2006**, 20, 1097-1102.
- PIMENTEL, M.F.; RIBEIRO, G.M.S.; CRUZ, R.S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J.G.A.; TEIXEIRA, L.S.G.; *Determination of Biodiesel Content when Blended with Mineral Diesel Fuel Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration*; Microchemical Journal, **2006**, 82, 201-206.
- PINZI, S.; ALONSO, F.; OLMO, J.G.; DORADO, M.P.; *Near Infrared Reflectance Spectroscopy and Multivariate Analysis to Monitor Reaction Products During Biodiesel Production*; Fuel, **2012**, 92, 354-359.
- RICHARD, R.; LI, Y.; DUBREUIL, B.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L.; *On-line Monitoring of the Transesterification Reaction between Triglycerides and Ethanol Using Near Infrared Spectroscopy Combined with Gas Chromatography*; Bioresource Technology, **2011**, 102, 6702-6709.

- RUSAK, D.A.; BROWN, L.M.; MARTIN, S.D.; *Classification of Vegetable Oils Using Principal Component Analysis of FTIR Spectra*; Journal of Chemical Education, **2003**, 80, 541-546.
- SCHRADER, B. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*; Weinheim: VCH, 1995.
- SEAMES, W.; LUO, Y.; AHMED, I.; AULICH, T.; KUBÁTOVÁ, A.; ST'ÁVOVÁ, J.; KOZLIAK, E.; *The Thermal Cracking of Canola and Soybean Methyl Esters: Improvement of Cold Flow Properties*; Biomass and bioenergy, **2010**, 34, 939-946.
- SHAHID, E.M.; JAMAL, Y.; *Production of Biodiesel: a Technical Review*; Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2011**, 15, 4732-4745.
- SILVEIRA, E.L.C.; CALAND, L.B.de.; TUBINO, M.; LOPES, O.; *Ponto de Fulgor: uma Alternativa para Avaliar o Teor de Álcool no Biodiesel*. Resumo da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Ed. LTC, 6. ed., 2000.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de Análise*

Instrumental; Ed. Bookman, 5. ed., São Paulo, 2002.

- 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, **2009**, 23, 4143-4148.
- SOARES, I.P.; REZENDE, T.F.; PEREIRA, R.C.P.; SANTOS, C.G.; FORTES, I.C.P.; *Determination of Biodiesel Adulteration with Raw Vegetable Oil from ATR-FTIR Data Using Chemometric Tools*; Journal of the Brazilian Chemical Society., **2011**, 22, 1229-1235.
- SOARES, I.P.; REZENDE, T.F.; SILVA, R.C.; CASTRO, E.V.R.; FORTES, I.C.P.; *Multivariate Calibration by Variable Selection for Blends of Raw Soybean Oil/Biodiesel from Different Sources Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Spectra Data*; Energy & Fuels, **2008**, 22, 2079-2083.

- SOUZA, A.M.; POPPI, R.J.; *Experimento Didático de Quimiometria para Análise Exploratória de Óleos Vegetais Comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise de Componentes Principais: um Tutorial, Parte I*; Química Nova, **2012**, 35, 223-229.
- TÉO, S.J.; *Quantificação e Modelagem do Conteúdo de Nutrientes na Biomassa Aérea de Bracatinga (Mimosa scabrella Bentham)*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2009.
- WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L.; *PLS – Regression: a Basic Tool of Chemometrics*; Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **2001**, 58, 109-130.
- WYATT, V.T.; HESS, M.A.; DUNN, R.O.; FOGLIA, T.A.; HAAS, M.J.; MARMER, W. N.; *Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats*; Journal of the American Oil Chemists' Society, **2005**, 82, 585-591.
- YOSHIDA, M.I.; DE BELLIS, V.M.; *Análise Térmica e suas aplicações*; Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2001.
- ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K.; *Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: a Review*; Fuel Processing Technology, **2009**, 90, 770-

777.