



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

SARAH MARIANA FERREIRA SANTANA

**USO DO MÉTODO RANCIMAT E FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS
PARA DISCRIMINAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS DE BIODIESEL
E QUANTIFICAÇÃO DE SEUS COMPONENTES**

Salvador

2016

SARAH MARIANA FERREIRA SANTANA

**USO DO MÉTODO RANCIMAT E FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS
PARA DISCRIMINAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS DE BIODIESEL
E QUANTIFICAÇÃO DE SEUS COMPONENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira.

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Santos de Oliveira.

Salvador

2016

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Santana, Sarah Mariana Ferreira.

Uso do método rancimat e ferramentas quimiométricas para discriminação de misturas ternárias de biodiesel e quantificação de seus componentes. / Sarah Mariana Ferreira Santana. – 2016.

56 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira.

Coorientador: Prof. Fábio Santos de Oliveira

Dissertação(mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2016.

1. Biodiesel. 2. Biodiesel - Misturas. 3. Biodiesel - Soja. 4. Biodiesel - Sebo bovino. 5. Biodiesel - Algodão. 6. Método Rancimat. I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Oliveira, Fábio Santos de. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD - 665.5384


CDU - 543.54:662.756

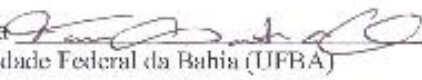
TERMO DE APROVAÇÃO


SARAH MARIANA FERREIRA SANTANA


“USO DO MÉTODO RANCIMAT E FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA DISCRIMINAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS DE BIODIESEL E QUANTIFICAÇÃO DE SEUS COMPONENTES”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Fábio Santos de Oliveira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Icaro Thiago Andrade Morcira 
Doutorado em Geologia, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 05 de abril de 2016.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu Deus, pelo Seu eterno amor, misericórdia e bondade. Por todas as suas bênçãos a mim concebidas e por colocar pessoas tão especiais em minha vida.

Agradeço aos meus pais pela sua força e carinho, sempre torcendo por mim em todos os momentos da minha vida.

A minha vó Diva, por está sempre ao meu lado, se preocupando comigo e me ajudando no que for preciso.

Agradeço aos meus amigos, em especial a Nai, Aline e Ju, pelo aprendizado e companheirismo.

A todos os irmãos em Cristo, em especial aos irmãos do Pequeno Grupo, pelas orações e incentivo.

Ao professor Leonardo Sena Gomes Teixeira pela confiança e força na realização de um sonho.

Ao professor Fábio Santos de Oliveira pela atenção e por sua enorme contribuição para realização deste trabalho.

Agradeço, também, a Calil Barbosa pela sua dedicação, atenção e força, sempre me ajudando no que for preciso para realização deste trabalho.

Ao grupo IDEIA, em especial a Jorginho, pela convivência, amizade e colaboração oferecidas em toda a minha jornada acadêmica.

Por fim, e não menos importante, agradeço ao meu namorado Henrique pela paciência, pelo seu apoio, atenção e carinho.

RESUMO

O biodiesel pode apresentar diferentes propriedades físico-químicas, a depender da composição química de ácidos graxos da matéria-prima. Com isso, alguns biodieseis produzidos a partir de determinadas oleaginosas podem não atender todas as especificações exigidas pelas normas regulamentadoras. Uma estratégia para se contornar tal problema é usar misturas de biodieseis de diferentes origens com objetivo de melhorar as características químicas e físicas do combustível e, assim, adequar as propriedades da mistura final. Neste trabalho, propõe-se o uso do método Rancimat combinado com análise por componentes principais (PCA) e mínimos quadrados parciais (PLS) para discriminação de misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão, e quantificação de seus componentes. As misturas ternárias de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão foram preparadas com auxílio de um planejamento experimental de misturas. As curvas de condutividade das amostras foram obtidas no equipamento Rancimat a uma temperatura de 110°C e fluxo de ar constante de 12 L h⁻¹. As análises por PCA das curvas de condutividade mostraram ser uma boa ferramenta na discriminação da origem da fonte graxa do biodiesel presente nas misturas. No entanto, devido à semelhança na composição química entre o óleo de soja e de algodão, o uso do PCA não foi capaz de distinguir as misturas com altos níveis de biodiesel dos respectivos óleos. Neste caso, essa identificação só foi possível através da análise por PLS. Na etapa de quantificação, foram construídos modelos de calibração multivariada (PLS) para cada componente das misturas de biodiesel. Os modelos foram criados utilizando todos os dados brutos obtendo-se valores de RMSEP (erro de previsão) iguais a 25,9% (v/v); 12,9% (v/v) e 24,3% (v/v) para biodiesel de soja, de sebo e de algodão, respectivamente. Modelos de calibração também foram construídos utilizando seleção de variáveis por algoritmo genético (PLS-GA). A calibração multivariada por PLS-GA mostrou-se ser mais eficaz na previsão dos teores de biodiesel de soja (RMSEP= 5,3% (v/v)), de sebo (RMSEP= 3,8% (v/v)) e de algodão (RMSEP= 5,7% (v/v)) se comparado com PLS utilizando-se dados brutos de condutividade, obtendo-se menores erros de previsão. Com isso, foi possível desenvolver um método, empregando-se o Rancimat combinado com PLS-GA, para discriminar e quantificar os componentes de misturas de biodiesel de diferentes matérias-primas.

Palavras-chaves: Misturas, biodiesel de soja, biodiesel de algodão, biodiesel de sebo bovino, Rancimat, PCA e PLS.

ABSTRACT

Biodiesel may present different physicochemical properties depending on the chemical composition of fatty acid raw material. In this way, some biodiesels produced from certain oils can't meet all specifications required by regulatory agencies. The use of blends of biodiesels from different sources is a strategy that can improve the chemical and physical characteristics of the fuel, and thus expand its marketing. In this work, the use of the Rancimat method combined with principal component analyses (PCA) and partial least squares (PLS) was proposed for discrimination of soybean biodiesel, beef tallow biodiesel, cottonseed biodiesel blends, and quantifying its components. The criterion of selection of the raw materials was based on the largest biodiesel demand in Brazil. The ternary mixtures soybean, beef tallow and cottonseed biodiesel were prepared with the aid of an experimental design. Degradation curves of the samples were obtained in the Rancimat method at a temperature of 110 °C and constant air flow of 12 L h⁻¹. The analysis by PCA of conductivity curves proved to be a good tool to discriminate the source of biodiesel present in mixtures. However, due to the similarity in chemistry between the soybean and cottonseed oil, the PCA has not been able to distinguish mixtures with high levels of biodiesel from the respective oils. This identification was possible only through analysis by PLS. In the quantification step, multivariate calibration models were constructed (PLS) for each component of the biodiesel blends. The models were created using all the raw data obtaining RMSEP (root mean squares error prediction) values equal to 25.9%(v/v), 12.9%(v/v) and 24.3%(v/v) for soybean biodiesel, beef tallow biodiesel and cottonseed biodiesel, respectively. Calibration models were also constructed using variable selection by genetic algorithm (PLS-GA). The multivariate calibration by PLS-GA was shown to be more effective in predicting the soybean biodiesel content (RMSEP = 5.3%(v/v)), beef tallow biodiesel (RMSEP = 3.8%(v/v)) and cottonseed biodiesel (RMSEP = 5.7%(v/v)) compared with PLS using raw data of conductivity, obtaining smaller prediction errors. Thus, it was possible to develop a method of analysis employing the Rancimat combined with PLS-GA to discriminate and quantify components of mixtures biodiesel from different raw materials.

Keywords: Mixtures, soybean biodiesel, cotton biodiesel, beef tallow biodiesel, Rancimat, PCA and PLS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Esquema da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.	18
Figura 2- Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil. 19	
Figura 3- Esquema básico de funcionamento do Rancimat.	23
Figura 4- Representação gráfica de duas componentes principais PC1 e PC2 (eixos em azul) e amostras (pontos em vermelho).	28
Figura 5- Representação da decomposição da matriz de dados originais X nas matrizes escores T, pesos P e resíduos E.	29
Figura 6- Fluxograma para síntese de biodiesel de soja, de algodão e de sebo bovino.	34
Figura 7- Equipamento de oxidação acelerada Rancimat.	36
Figura 8-Curvas de condutividade das misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão.	38
Figura 9 - Curvas de condutividades referentes aos pontos centrais do planejamento de misturas de biodiesel.	39
Figura 10 - Gráfico dos <i>scores</i> obtido por PCA para curvas de condutividade das misturas de biodiesel de soja, de sebo e de algodão. Pontos destacados correspondem às misturas com maiores teores de biodiesel de soja (em vermelho), de sebo (em laranja) e de algodão (em verde).	40
Figura 11 - Gráfico dos <i>loadings</i> para PC1 (em azul) e PC2 (em vermelho).	42
Figura 12 - Gráficos dos <i>scores</i> obtidos por PLS com pontos ordenados por escala de cores em função dos teores de biodiesel de soja (A), de biodiesel sebo (B) e de biodiesel de algodão (C).	43
Figura 13 - Gráficos de correlação entre valores reais e valores previstos obtidos por PLS referentes aos teores de biodiesel soja (A), de biodiesel de sebo (B) e de biodiesel de algodão (C). Os pontos em azul representam amostras da calibração e em vermelho representam amostras da validação.	45
Figura 14- Gráficos de RMSE em função do número de variáveis latentes dos modelos PLS para biodiesel de soja (A), de sebo (B) e de algodão (C).	47
Figura 15 - Gráficos de correlação entre valores reais e valores previstos obtidos por PLS-GA referentes aos teores de biodiesel de soja (A), de sebo (B) e de algodão	

(C). Os pontos em azul representam amostras da calibração e em vermelho representam amostras da validação. 49

Figura 16 - Gráficos de probabilidade normal dos resíduos dos modelos obtidos por PLS-GA para biodiesel de soja (A), de sebo (B) e de algodão (C). 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros e especificações para o controle de qualidade do biodiesel. .	22
Tabela 2- Métodos para discriminação de misturas de biodiesel de diferentes matérias-primas e quantificação de seus componentes.	25
Tabela 3- Métodos para discriminação de misturas de diesel-biodiesel e quantificação de seus componentes.	26
Tabela 4-Matriz do planejamento experimental para misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão.	35
Tabela 5- Composição dos principais ácidos graxos presentes no óleo de soja, de algodão e sebo bovino.	41
Tabela 6- Valores de RMSEP, RMSEC e R para o modelo PLS obtido com os dados brutos.	46
Tabela 7- Tempos de degradação selecionados pelo método de seleção de variáveis por algoritmo genético.	47
Tabela 8- Valores de RMSEP, RMSEC e R para os modelos PLS e PLS-GA para cada componente das misturas de biodiesel.	50
Tabela 9 - Resultados de previsão de métodos para discriminação de misturas de biodiesel de diferentes matérias-primas.	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
EN	Norma Europeia
BX	X% de biodiesel na mistura diesel/biodiesel em volume
B100	Biodiesel puro
B2	Mistura de 2% de biodiesel e 98% de diesel em volume
GA	Algoritmo genético (do inglês, <i>Genetic Algorithm</i>)
MLR	Regressão linear múltipla (do inglês, <i>Multiple Linear Regression</i>)
NIPALS	<i>Nonlinear Iterative Partial Least Squares</i>
PC	Componente principal (do inglês, <i>Principal Component</i>)
PCA	Análise por componentes principais (do inglês, <i>Principal Components Analysis</i>)
PI	Período de indução
PLS	Mínimos quadrados parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares</i>)
R	Coefficiente de correlação
RMSEC	Erro quadrático médio da calibração (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)
RMSEP	Erro quadrático médio da previsão (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>)
VL	Variável latente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1. BIODIESEL: ASPECTOS GERAIS	17
3.2. CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL.....	20
3.3. MÉTODOS PARA DISCRIMINAÇÃO DE MISTURAS DE BIODIESEL	24
3.4. QUIMIOMETRIA.....	27
3.4.1. ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA	28
3.4.2. REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS – PLS	30
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1. REAGENTES E MATÉRIAS-PRIMAS	33
4.2. EQUIPAMENTOS	33
4.3. PROCEDIMENTO PARA SÍNTESE DE BIODIESEL DE SOJA, DE SEBO BOVINO E DE ALGODÃO	33
4.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS	35
4.5. OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CONDUTIVIDADE DAS MISTURAS DE BIODIESEL	36
4.6. TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO DOS DADOS.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. DISCRIMINAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS DE BIODIESEL DE SOJA, DE SEBO BOVINO E DE ALGODÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CADA COMPONENTE.....	37
5.1.1. INSPEÇÃO VISUAL DAS CURVAS DE CONDUTIVIDADE	37
5.1.2. ANÁLISE EXPLORATÓRIA MULTIVARIADA DE MISTURAS DE BIODIESEL DE SOJA, DE SEBO E DE ALGODÃO POR PCA	40
5.1.3. CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA - PLS	42
6. CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional acompanhado com o aumento do consumo de fontes energéticas de origem fóssil e sua possível escassez nos séculos vindouros tem-se tornado uma questão preocupante para e várias nações. Diante desse cenário, a investigação de fontes de energia renováveis tornou-se uma necessidade emergente em vista da enorme demanda energética mundial. Muitas pesquisas têm sido incentivadas para buscar fontes de energia alternativas aos combustíveis derivados do petróleo a fim de reduzir a dependência de mercado externo e diminuir os impactos ambientais causados pela emissão de gases de efeito estufa (KNOTHE, 2010; PINZI *et al.*, 2009). Neste contexto, a utilização da biomassa na geração de energia surgiu como uma alternativa ao uso de combustível de origem fóssil por ser considerada uma fonte de energia renovável e menos agressiva ao meio ambiente.

Dentre as formas mais comuns de utilização da biomassa como fonte de energia alternativa, encontra-se em destaque o biodiesel, biocombustível comumente obtido por uma reação química denominada de transesterificação, onde óleos vegetais ou gorduras reagem com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido ou básico produzindo ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, como coproduto (KNOTHE, 2006). A produção e o uso do biodiesel têm sido bastante incentivados por este apresentar uma série de vantagens em relação ao diesel de petróleo como, menores emissões de CO, SO₂ e compostos aromáticos, maior número de cetano, baixo ponto de fluidez, alta lubricidade e ponto de fulgor, baixa toxicidade e biodegradabilidade. No entanto, o biocombustível também apresenta algumas desvantagens, as quais se podem listar: taxas de emissões de NO_x significativas, baixa estabilidade à oxidação, problemas operacionais em temperaturas baixas, menor conteúdo energético e alto custo da matéria-prima (MOSER, 2009; RINCÓN, JARAMILLO, CARDONA, 2014; SAXENA, JAWALE, JOSHIPURA, 2013). Contudo, pesquisas estão sendo desenvolvidas com intuito de buscar melhorias no desempenho do biodiesel como combustível para motores a diesel, bem como a utilização de matérias-primas alternativas com baixo custo e alto rendimento lipídico.

Diversos tipos de óleos vegetais e gorduras podem ser utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel. No Brasil, as principais matérias-primas usadas no preparo do biodiesel são o óleo de soja (68,97%), sebo bovino (24,70%)

e óleo de algodão (4,15%). Devido à extensa área de cultivo de soja concentrado principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sul e Nordeste do país, o óleo de soja é a matéria-prima preferida para fabricação de biodiesel. Já a gordura de origem animal por ser um insumo de menor custo tem sido frequentemente utilizada nas indústrias de biocombustíveis (ANP, 2015; KARMAKAR A., KARMAKAR S., MUKHERJEE S, 2010).

A escolha da matéria-prima a ser empregada na fabricação do biodiesel é um fator importante para a obtenção de um produto de qualidade, já que as propriedades do biocombustível são diretamente influenciadas pela composição química do óleo vegetal ou gordura. Uma vez que, cada tipo de matéria-prima tem uma composição de ácidos graxos diferenciada, o biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas, por sua vez apresenta diferentes propriedades físicas e químicas. Os óleos de soja e de algodão, por exemplo, apresentam em sua composição um elevado teor de ácidos graxos mono e poli-insaturados, principalmente os ácidos oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), os quais conferem aos respectivos biodieseis uma baixa estabilidade oxidativa, devido à presença de ligação dupla nos ésteres de ácidos graxos originados destes óleos, que são mais susceptíveis a oxidação quando expostos ao oxigênio e a altas temperaturas (FERRARI, 2009; HOEKMAN *et al.*, 2012; MOSER, 2009; SIDDHARTH & SHARMA, 2010). Já, as gorduras de origem animal, como o sebo bovino, possuem um alto teor de ácidos graxos saturados, principalmente os ácidos palmítico e esteárico. Sendo assim, o biodiesel preparado a partir do sebo bovino apresenta uma alta estabilidade à oxidação, pois os ésteres de ácidos graxos sem duplas ligações não reagem facilmente com oxigênio (MORAES, 2008).

A estabilidade oxidativa está entre os parâmetros essenciais para avaliação da qualidade do biodiesel, segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para o B100 (ANP, Nº 3/2014). A estabilidade oxidativa é definida como a resistência do combustível à oxidação e é expressa pelo período de indução (PI), que corresponde ao tempo, dado em horas, necessário para alcançar o ponto onde a formação dos produtos de oxidação aumenta rapidamente (HOEKMAN *et al.*, 2012; KNOTHE, 2006). De acordo com a norma EN 14214 e Resolução ANP nº 45, de 25/08/2014, para o biodiesel ser comercializado, o mesmo deve apresentar um período de indução (PI) mínimo de 6 h a 110 °C (ANP, 2015). Já a norma ASTM D 6751 exige um PI mínimo de 3 h. O método padrão

estabelecido para a determinação da estabilidade oxidativa, segundo a norma EN14112, é um equipamento de oxidação acelerada, conhecido como Rancimat (MCCORMICK *et al.*, 2007).

Atualmente, é possível encontrar na literatura diversos trabalhos que utilizam misturas de biodieseis de diferentes composições de ácidos graxos com objetivo de melhorar as características físico-químicas do combustível, como estabilidade oxidativa e propriedades de fluxo a frio, a fim de atender as especificações das normas regulamentadoras (CARVALHO *et al.*, 2013; SERQUEIRA *et al.*, 2014; SERRANO *et al.*, 2014). Considerando que, no Brasil, diferentes matérias-primas são usadas para produzir biodiesel, inclusive com a possibilidade de comercialização de misturas de biodieseis, investigar a origem do biodiesel é uma necessidade, uma vez que a qualidade do biodiesel está relacionada às matérias-primas que o produziu. Diante disso, é pertinente o desenvolvimento de métodos capazes de discriminar misturas de biodiesel quanto aos seus componentes e suas respectivas matérias-primas.

Neste presente trabalho, é proposto um método para discriminação e quantificação dos componentes de misturas ternárias de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão utilizando o método Rancimat associado à análise quimiométrica.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método analítico empregando o Rancimat e a quimiometria para discriminação de misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão, e para quantificação de seus componentes.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar amostras de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão via rota metálica utilizando método convencional;
- Preparar misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão com auxílio de um planejamento experimental de misturas;
- Obter as curvas de condutividade das amostras de biodiesel utilizando o Rancimat;
- Utilizar a análise de componentes principais como técnica quimiométrica de análise das curvas de condutividade para discriminação de misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão;
- Construir modelos de calibração por mínimos quadrados parciais para quantificar os componentes das misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão.

3. REVISÃO DA LITERATURA

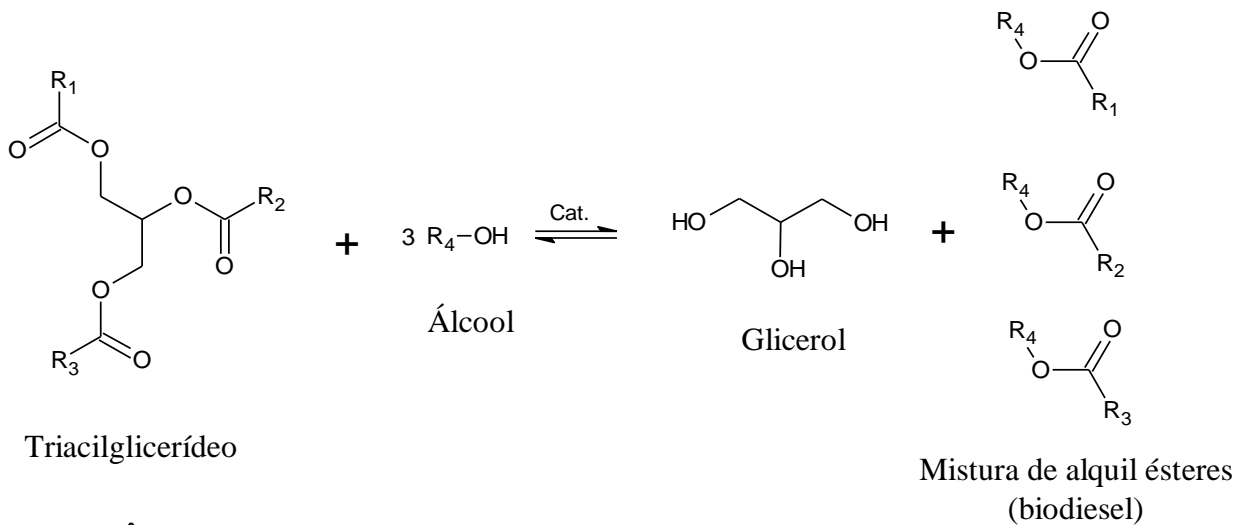
3.1. BIODIESEL: ASPECTOS GERAIS

O biodiesel é um combustível produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras de origem animal e óleos residuais de fritura, que pode ser utilizado em substituição total ou parcial ao diesel de petróleo. Quimicamente, pode ser definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente da reação entre um triacilglicerídeo e um álcool, na presença de um catalisador (AVINASH, SUBRAMANIAM, MURUGESAN, 2014).

A história do biodiesel iniciou-se no ano de 1900, com testes realizados por Rudolf Diesel, inventor do motor a diesel, utilizando o óleo de amendoim como combustível em motores. Os experimentos com óleo de amendoim mostraram um bom desempenho do motor sem a necessidade de qualquer modificação no mesmo, resultando desta forma, um grande interesse em utilizar os óleos vegetais como uma possível fonte energética alternativa ao diesel, com intuito de reduzir a dependência aos derivados de petróleo e os impactos causados pelos gases de efeito estufa no meio ambiente. Contudo, a alta viscosidade e a baixa volatilidade do óleo vegetal podem causar sérios problemas de operabilidade do motor devido à formação de gomas que podem entupir os injetores, diminuindo a eficiência da combustão do óleo. Desta forma, diversos métodos foram propostos com o objetivo de reduzir a viscosidade dos óleos e gorduras, como transesterificação, diluição no óleo diesel e emulsificação. Entre esses métodos, a transesterificação é o mais comumente utilizado devido à obtenção de um produto com características químicas e físicas similares ao diesel de petróleo, que pode ser usado como combustível em sua forma pura ou em misturas com o diesel, combustível este denominado de biodiesel (ATABANI *et al.*, 2012; ISSARIYAKUL, DALAI, 2014).

De acordo com a literatura, o processo de transesterificação consiste na reação de grupos de ácidos graxos do triacilglicerídeo com um álcool, produzindo três moléculas de alquil-ésteres e uma de glicerol. O processo químico é constituído por três reações consecutivas onde são formados os intermediários di e monoacilglicerídeos. Na **Figura 1** é mostrada a equação química representando a reação de transesterificação.

Figura 1-Esquema da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.

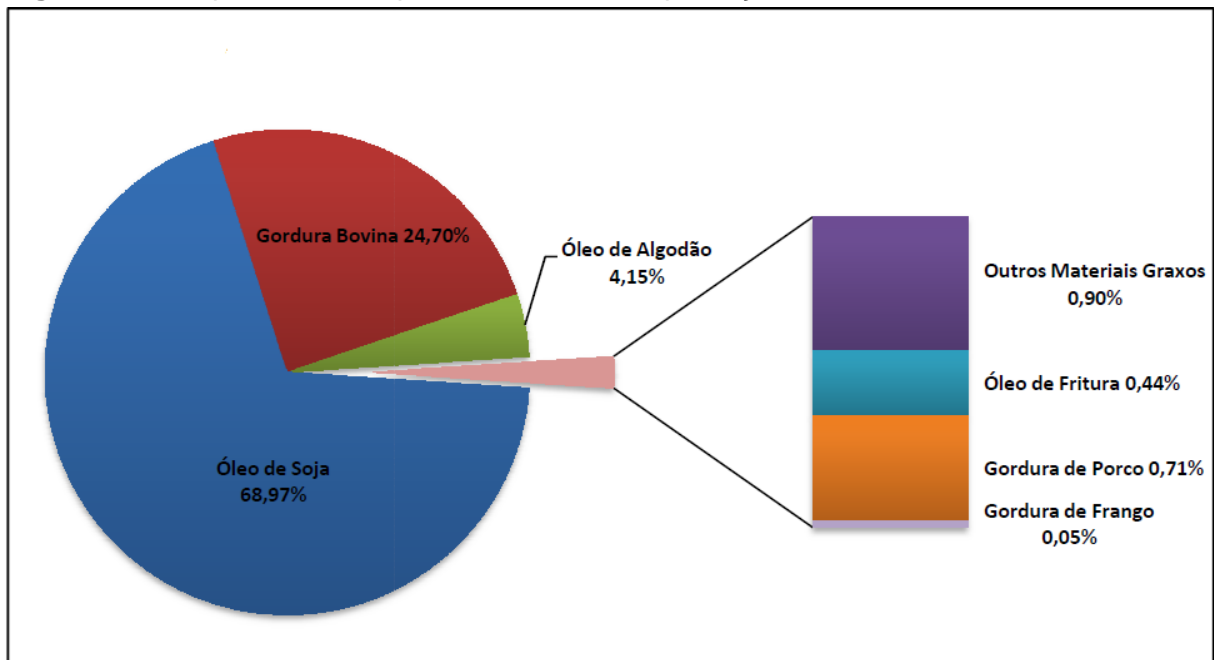


Fonte: LÔBO & FERREIRA, 2009.

Os álcoois frequentemente empregados na produção de biodiesel são aqueles que possuem baixo peso molecular, como metanol e etanol. O etanol por ser proveniente da fermentação de biomassa, é renovável e menos tóxico em relação aos demais tipos de álcoois; no entanto, torna o éster mais miscível no glicerol, dificultando o processo de separação do combustível. Já o metanol, apesar de ser produzido a partir de fontes fósseis, é o álcool mais utilizado nas indústrias de biodiesel, devido ao seu baixo custo e maior reatividade. Além disso, os ésteres metílicos formados na reação são mais voláteis se comparados com os ésteres correspondentes aos álcoois de cadeia carbônica maiores. Para favorecer o aumento da velocidade da reação de transesterificação, faz-se o uso de catalisadores que podem ser de caráter ácido ou básico. Geralmente, na produção comercial de biodiesel é utilizado catalisadores homogêneos básicos, como NaOH e KOH, uma vez que, apresentam baixo custo, alta conversão, menor tempo de reação e de temperatura. No entanto, a utilização da catálise básica pode promover a formação de sabões se a matéria-prima não apresentar baixo teor de ácidos graxos livres (menor que 1% m/m) e umidade menor que 0,06%. Quanto aos catalisadores homogêneos ácidos, os mais utilizados são os ácidos fortes, como HCl e H₂SO₄, que são empregados quando a matéria-prima possui um alto conteúdo de ácidos graxos livres (ISSARIYAKUL, DALAI, 2014; RINCÓN, JARAMILLO, CARDONA, 2014; BHARATHIRAJA *et al.*, 2014). Desta forma, a qualidade e o tipo de matéria-prima a ser utilizada no preparo do biodiesel são fatores importantes para se obter um bom rendimento no processo de produção do biocombustível.

Diferentes tipos de óleos e gorduras podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. A escolha da matéria-prima a ser empregada na fabricação do biocombustível depende dos fatores geográficos, climáticos e econômicos de cada região, como por exemplo: adaptabilidade às condições regionais de cultivo, insumos agrícolas, teor de óleo extraído e de água e a composição química do óleo (KARMAKAR A., KARMAKAR S., MUKHERJEE S, 2010). Na **Figura 2** são mostradas as principais matérias-primas utilizadas no preparo do biodiesel no Brasil. O óleo de soja é a matéria-prima mais usada na produção de biodiesel, devido às extensas áreas de cultivo dessa oleaginosa, principalmente nas regiões Centro-Oeste, Nordeste e Sul do Brasil. Em segundo lugar, encontra-se a gordura animal devido ao seu baixo custo e por conferir ao biodiesel uma boa estabilidade oxidativa. E a terceira matéria-prima mais utilizada na fabricação de biocombustíveis é o óleo de algodão que, bem como a soja, é bastante produzido nas regiões Centro-Oeste, Nordeste, Sudeste e Sul do país (ANP, 2015; BERGMANN *et al.*, 2013; RINCÓN, JARAMILLO, CARDONA, 2014).

Figura 2- Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ANP, 2015.

Por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao do diesel de petróleo, o biodiesel pode ser utilizado em misturas com o diesel (BX; onde X representa a porcentagem de biodiesel na mistura). Além disso, o biodiesel apresenta algumas vantagens em relação aos combustíveis derivados de petróleo,

como menor teor de enxofre e compostos aromáticos em sua composição, possui alto ponto de fulgor, menores emissões de CO e CO₂, baixa toxicidade e biodegradável. No entanto, existem algumas desvantagens que impedem a substituição total dos derivados de petróleo por este biocombustível, tais como o elevado custo da produção, emissões de NO_x relativamente altas, baixa estabilidade à oxidação e difícil operabilidade em regiões frias (MOSER, 2009; ROCHA *et al.*, 2008). Contudo, tem-se desenvolvido novas tecnologias com intuito de melhorar a qualidade e desempenho do biodiesel a fim de ampliar sua utilização como combustível em motores a diesel.

No Brasil, a utilização do biodiesel é feita por meio de misturas com o diesel, foi iniciada em 2005, com a comercialização não obrigatória da mistura B2, o que corresponde a 2% (v/v) de biodiesel e 98% (v/v) de diesel. Posteriormente, a adição de 5% (v/v) de biodiesel ao diesel (B5) passou a ser obrigatória no ano de 2010. Em Novembro de 2014, a proporção de biodiesel foi para 7% (v/v) na mistura, com perspectiva de novos acréscimos nos anos seguintes (ROCHA *et al.*, 2008; PORTAL DO BRASIL, 2014). Em virtude do aumento gradativo do percentual de biodiesel nas misturas com diesel, fazem-se necessários padrões de qualidade que possam garantir ao consumidor um combustível confiável, seguro e que preserve suas propriedades durante o tempo de estocagem até o seu transporte e manuseio.

3.2. CONTROLE DE QUALIDADE DO BODIESEL

A qualidade do biodiesel é um aspecto fundamental para a expansão do comércio deste combustível. Um biocombustível de alta qualidade, que não acarrete problemas de funcionalidade no motor, é essencial para a sua aceitação no mercado. Uma vez que o biodiesel é produzido a partir de diferentes óleos vegetais e gorduras, é necessário estabelecer normas de qualidade, com o objetivo de fixar teores limites de contaminantes que possam prejudicar as propriedades do combustível (ATABANI *et al.*, 2012).

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar um conjunto de especificações para biodiesel que foi produzido a partir do óleo de canola. Posteriormente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países. Atualmente, o padrão de qualidade americano, elaborado pela *American Society of Testing and Materials* (ASTM), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen*

de Normalisation - CEN) são os mais conhecidos e são geralmente usados como referência para outros padrões (HOEKMAN *et al.*, 2012; MITTELBAACH, 1996). No Brasil, as especificações do B100 são definidas pela ANP, através da Resolução nº 45, de 25/08/2014, que foram constituídas com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214 (ANP, 2015).

Os parâmetros de qualidade do biodiesel são baseados nas propriedades físico-químicas do combustível. Esses parâmetros podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo de ensaios tem sua origem nas especificações do óleo diesel, e o segundo é proveniente de análises de óleos vegetais, os quais descrevem a composição e pureza de ésteres de ácidos graxos (KNOTHE, 2006; MITTELBAACH, 1996). Os valores limites desses parâmetros são mostrados na Tabela 1.

As propriedades do biodiesel dependem diretamente da composição de ácidos graxos presente nos óleos vegetais e gorduras. Uma vez que, cada tipo de matéria-prima tem uma composição química diferenciada, o biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas, por sua vez apresenta diferentes propriedades físicas e químicas. Algumas propriedades como viscosidade, operacionalidade em baixa temperatura, estabilidade oxidativa, índice de cetano e ponto de fulgor são determinadas a partir do perfil de ácidos graxos presentes na matéria-prima pelo qual o combustível foi produzido (HOEKMAN *et al.*, 2012; MOSER, 2009).

Conforme pode ser observado na **Tabela 1**, a estabilidade oxidativa está entre os parâmetros essenciais para avaliação da qualidade do biodiesel. A análise da estabilidade oxidativa do biodiesel é de fundamental importância, pois indica o grau de oxidação do combustível, e pode determinar a necessidade de adição de antioxidantes. A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da combustível à oxidação e é expressa pelo período de indução (PI), que corresponde ao tempo, dado em horas, necessário para alcançar o ponto onde a formação dos produtos de oxidação aumenta rapidamente (HOEKMAN *et al.*, 2012; KNOTHE, 2006). De acordo com a norma EN 14214 e Resolução ANP nº 45, de 25/08/2014, para o biodiesel ser comercializado, o mesmo deve apresentar um período de indução mínimo de 6 h a 110 °C. Já a norma ASTM D 6751 exige um PI mínimo de 3 h (ANP, 2015).

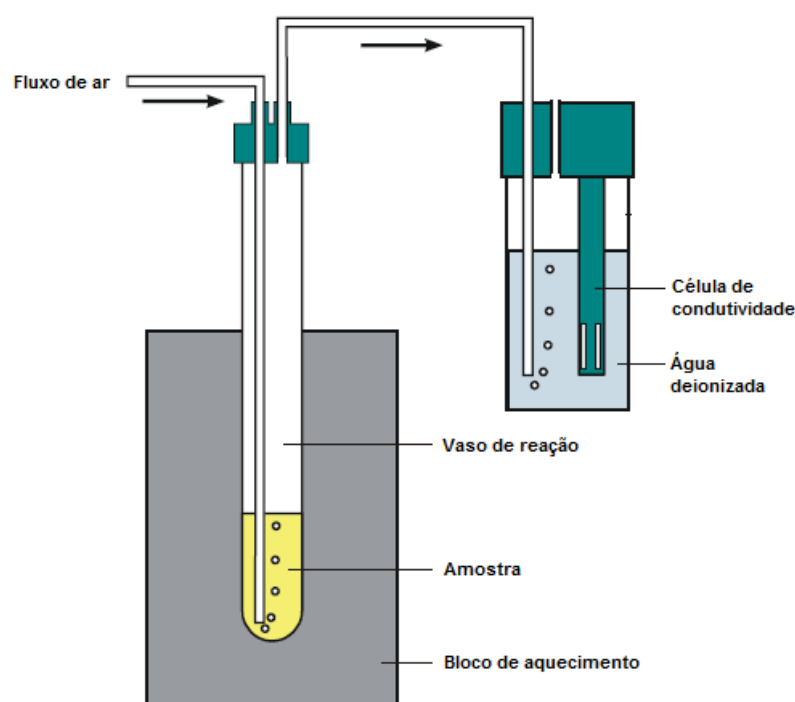
Tabela 1- Parâmetros e especificações para o controle de qualidade do biodiesel.

Característica	Unidade	Brasil - Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014	EU - EN 14214	EUA - ASTM D 6751
Aspecto	----	Límpido e isento de impureza	-----	-----
Massa específica*	kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	-----
Viscosidade cinemática a 40 °C*	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, max*	% volume	----	----	0,050
Ponto de fulgor, mín*	°C	100,0	120,0	130,0
Resíduo de carbono dos, máx. *	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da Destilação 0,30	Em 100% da amostra 0,050
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,020	0,020	----
Enxofre total, máx. *	mg/kg	10,0	10,0	15,0
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	---	1,0	1,0	3,0
Número de cetano *	---	Anotar	51,0 (mín.)	47,0 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19,0	Por região	----
Ponto de fluidez (pour point - PP) *	°C	---	Por região	----
Ponto de nuvem (cloud point - CP) *	°C	---	----	Registrar
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5,0	5,0	----
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5,0	5,0	----
Fósforo, máx	mg/kg	10,0	10,0	10,0
Contaminação total, máx	mg/kg	24,0	24,0	----
Teor de éster , min.	% massa	96,5	96,5	----
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerina livre, máx.	% massa	0,020	0,020	0,020
Glicerina total, máx	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	0,70	0,80 (máx)	----
Diglicerídeos	% massa	0,20	0,20 (máx)	----
Triglicerídeos	% massa	0,20	0,20 (máx)	----
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	----
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120,0 (máx)	----
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	6,0	6,0	3,0
Água, máx	mg/kg	200,0	500,0	500,0
Ácido linolênico	% massa	---	12 max	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	1 max	---

* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral
Fonte: ANP, 2015.

Para a determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel, a norma EN14112 recomenda o método Rancimat, equipamento de oxidação acelerada que mede indiretamente a oxidação do biodiesel através do monitoramento da condutividade da solução de absorção (água deionizada). No teste, a amostra de biodiesel é aquecida a uma temperatura de 110 °C e exposta à fluxo de ar de 10 L h⁻¹. A partir de um certo tempo, ocorre a formação de compostos orgânicos voláteis provenientes da degradação da amostra, como aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos de cadeia curta, os quais são carregados pelo fluxo de ar para água deionizada, provocando um aumento da sua condutividade que é monitorada ao longo do tempo. A medida da condutividade da solução de absorção para cada período de tempo é convertida em um sinal elétrico por meio de um software, gerando assim uma curva de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) versus tempo de degradação (h), onde o PI corresponde ao ponto de inflexão da curva ou o ponto máximo da segunda derivada da mesma (ATABANI *et al.*, 2012; MCCORMICK *et al.*, 2007). Na **Figura 3** é ilustrado o esquema básico de funcionamento do Rancimat.

Figura 3- Esquema básico de funcionamento do Rancimat.



Fonte: Adaptado do Manual 873 Biodiesel Rancimat Metrohm, 2009.

Atualmente, é possível encontrar na literatura muitos trabalhos que utilizam misturas de biodieseis de diferentes composições de ácidos graxos com objetivo de melhorar as características físico-químicas do combustível. Carvalho e colaboradores (2013) avaliaram a influência de biodiesel de diferentes matérias-primas (óleo de soja, sebo bovino e óleo de mamona) na estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis, com auxílio de um planejamento experimental de misturas com restrição. As misturas de biodiesel foram preparadas utilizando proporções de biodiesel de soja variando entre 80 e 86% (v/v), para o biodiesel de sebo variou-se entre 5 e 15% (v/v) e para o biodiesel de mamona de 1 a 10% (v/v). Em seguida, as amostras de biodiesel foram submetidas ao método Rancimat para obtenção do período de indução. Os resultados do planejamento experimental mostraram que a estabilidade oxidativa tende a aumentar em misturas de biodiesel de soja com maiores teores de biodiesel de sebo bovino e de mamona. A mistura que apresentou maior estabilidade oxidativa foi obtida com as seguintes proporções: 82,5% (v/v) de biodiesel de soja, 7,5% (v/v) de biodiesel de sebo bovino e 10,0% (v/v) de biodiesel de mamona. Como não existem especificações na ANP referentes à origem do biodiesel a ser misturado ao diesel, bem como o número máximo de tipos de biodieseis que pode ser utilizado nessa mistura, é de grande importância o desenvolvimento de métodos capazes de discriminar misturas de biodiesel quanto ao número de componentes e suas respectivas origens, a fim de garantir a qualidade do biocombustível e seu bom desempenho em motores a diesel.

3.3. MÉTODOS PARA DISCRIMINAÇÃO DE MISTURAS DE BIODIESEL

São encontrados na literatura vários trabalhos que abordam o desenvolvimento de métodos para a discriminação de misturas de biodiesel de diferentes matérias-primas, bem como misturas de biodiesel-diesel, como são mostrados nas **Tabelas 2 e 3**. Pode-se observar a utilização de diferentes técnicas instrumentais no desenvolvimento de métodos para discriminação de misturas de biodieseis de várias origens, como espectroscopia na região do UV-visível e do infravermelho, ressonância magnética nuclear de H^1 , cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas e espectrofluorimetria. No entanto, esses equipamentos apresentam elevado custo de aquisição e manutenção, difícil operação e longo tempo de análise. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos de

discriminação que utilizam técnicas instrumentais simples, de baixo custo, acessível e de fácil operação. Observa-se também que, aliado às técnicas de análise, comumente se emprega diferentes tipos de ferramentas quimiométricas, como análise por componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), na classificação de misturas de vários tipos de biodieseis (B100) ou em misturas com o diesel e na determinação dos teores de cada componente.

Tabela 2- Métodos para discriminação de misturas de biodiesel de diferentes matérias-primas e quantificação de seus componentes.

Amostras	Técnica Analítica	Ferramenta Quimiométrica	Referência
Biodiesel de soja em mistura com biodiesel de amendoim, de sésamo e de <i>Jatropha Curcas</i> .	Espectroscopia na região do UV-visível	PLS	Oliveira et al., 2014
Misturas binárias de biodiesel de mamona, de algodão, de amendoim, de pinhão, de soja e de sebo.	Ressonância magnética nuclear de H^1	PCA	Flores et al., 2012
Misturas de biodiesel de soja, de canola, de sebo bovino e de gordura residual.	Cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas	PCA/HCA	Flood et al., 2014
Misturas de ésteres metílicos e etílicos de óleo de soja e de óleo residual de fritura	Espectroscopia na região do infravermelho médio	PLS2-DA	Mazivila et al., 2015
Biodiesel de sebo bovino em misturas de biodiesel de soja	Espectroscopia na região do infravermelho próximo	siPLS	Filgueiras, Alves, Poppi, 2014
Misturas de biodiesel de soja, de palma, de coco, de girassol, de algodão, de pinhão manso, de mamona, de linhaça, de colza e de fritura.	Espectroscopia na região do infravermelho próximo	PCA/RDA/PLS-DA	Balabin & Safieva, 2011

PLS – Regressão por mínimos quadrados parciais;

PCA – Análise por componentes principais;

HCA – Análise por agrupamento hierárquico;

PLS-DA – Análise discriminante por mínimos quadrados parciais;

siPLS - Regressão por mínimos quadrados parciais utilizando seleção de variáveis por intervalo sinérgico;

RDA – Análise discriminatória regular.

Flores e colaboradores (2012) utilizaram a técnica de RMN 1H combinado com análise por componentes principais para discriminar misturas binárias de biodiesel metílico de diferentes matérias-primas (óleo de soja, de mamona, de algodão, de amendoim, de pinhão e sebo). As misturas binárias foram preparadas de acordo com as seguintes proporções: 20/80%, 40/60%, 60/40% e 80/20% (v/v), resultando

Tabela 3- Métodos para discriminação de misturas de diesel-biodiesel e quantificação de seus componentes.

Amostra	Técnica Analítica	Ferramenta Quimiométrica	Referência
Óleo de soja em misturas de diesel/biodiesel de soja	Ressonância magnética nuclear de H^1	PLS/PLR	Monteiro et al., 2009
Óleo vegetal residual em misturas diesel/biodiesel (B2)	Espectrofluorimetria	PCA/PLS/LDA	Corgozinho, Pasa, Barbeira, 2008
Ésteres metílicos e etílicos de óleo de soja, de jatrofa e de óleo residual de fritura em misturas com diesel (B5).	Espectroscopia na região do infravermelho médio	PLS-DA	Mazivila et al., 2015
Biodiesel de soja, de canola e de óleo residual de fritura em misturas com diesel.	Espectroscopia de fluorescência	PCA	Tomazzoni et al., 2014
Biodiesel de soja e de jatrofa em mistura com diesel	Cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas	PCA/HCA/PLS	Schale, Le, Pierce, 2012
Misturas de diesel com biodiesel de diferentes origens	Espectroscopia na região do infravermelho próximo	PLS//MLR-SPA	Paiva et al., 2015
Ésteres metílicos e etílicos de óleo de soja em misturas com diesel	Espectroscopia na região do infravermelho médio	PLS	Gontijo et al., 2014
Misturas de diesel com biodiesel de diferentes matérias-primas	Ressonância magnética nuclear de H^1	PLS	Portela et al., 2016
Óleos vegetais e gordura animal em misturas de diesel/biodiesel de diferentes matérias-primas	Espectroscopia na região do infravermelho próximo	PLS-JK/MLR-SPA	Vasconcelos et al., 2012

PLS – Regressão por mínimos quadrados parciais;

PCA – Análise por componentes principais;

HCA – Análise por agrupamento hierárquicos;

PLS-DA – Análise discriminante por mínimos quadrados parciais;

LDA – Análise discriminante linear;

MLR-SPA – Regressão linear múltiplo com seleção de variáveis por algoritmo projeções sucessivas;

PLS-JK - Regressão por mínimos quadrados parciais com seleção de variáveis por algoritmo Jack-Knife.

em 66 combinações. Após a obtenção dos espectros de RMN 1H , foram selecionados deslocamentos químicos característicos de cada fonte de biodiesel para análise por componentes principais. Os resultados obtidos por PCA mostraram que com a seleção de regiões adequadas dos espectros de RMN 1H foi possível prever amostras de biodiesel com diferentes composições de ésteres metílicos de ácidos graxos em misturas, e identificar o biodiesel conforme a sua matéria-prima. Já, Schale, Le e Pierce (2012) desenvolveram um método analítico para determinar

a origem do biodiesel em mistura com o diesel utilizando análise por componentes principais (PCA) e agrupamento hierárquico (HCA), e quantificação do teor de biodiesel presente na mistura diesel-biodiesel empregando-se a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). No teste, foram utilizadas amostras de biodiesel de soja e de *jatropha* de diferentes fontes. Os modelos quimiométricos foram construídos usando conjuntos de dados extraídos de cromatogramas obtidos por um CG-qMS usando uma coluna polar. Os resultados obtidos pelo modelo PLS para misturas com biodiesel de *jatropha* teve valores de erros médios de calibração e predição iguais a 1,2% (v/v) e 1,4% (v/v), respectivamente. E para misturas com biodiesel de soja os valores de erros médios de calibração e predição foram 0,8% (v/v) e 1,2% (v/v), respectivamente. Diante disso, tem-se que o tratamento quimiométrico é uma ferramenta de fundamental importância no estudo de métodos analíticos para a discriminação e quantificação de misturas de biodiesel.

Observa-se também que, um número relativamente reduzido de trabalhos relacionados à discriminação de misturas de biodiesel de diferentes origens foi encontrado na literatura comparando-se com aqueles que apresentam uma abordagem relacionada às misturas biodiesel/diesel. Diante disso, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos capazes de discriminar misturas de biodiesel quanto ao número de componentes e suas respectivas matérias-primas.

3.4. QUIMIOMETRIA

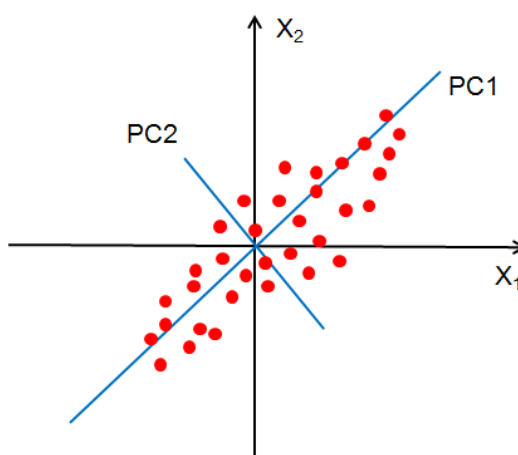
A Quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos com o objetivo de extrair o máximo de informação a partir de um conjunto de dados químicos para o conhecimento do sistema e otimização de procedimentos experimentais. Essa área do conhecimento foi introduzida por pesquisadores na área de Química na década de 70 com a chegada da tecnologia computacional que possibilitou a extração de informações de um grande número de dados e a resolução de problemas complexos que exigem muitos cálculos. A quimiometria pode ser dividida em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (análise exploratória e métodos de classificação) e calibração multivariada (LAVINE, WORKMAN, 2008; NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2006). Dentro da análise exploratória, o método mais empregado em química analítica, é a análise de componentes principais (PCA), que

tem como objetivo a compressão de dados em poucos componentes principais representativos e sua interpretação. Já, a calibração multivariada é utilizada para a construção de modelo matemático a partir do ajuste linear de variáveis, sendo que as técnicas mais utilizadas são a regressão linear múltipla (MLR) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) (KUMAR *et al.*, 2014). Uma abordagem mais aprofundada sobre PCA e PLS, ferramentas quimiométricas estas utilizadas neste trabalho, será realizada nos próximos subitens.

3.4.1. ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA

A análise de componentes principais (PCA) é uma ferramenta de análise multivariada classificada como uma análise exploratória, visto que a identidade das amostras não é considerada no tratamento. A PCA consiste na redução de um grande número de variáveis inter-relacionadas por meio de uma combinação linear, resultando em um conjunto menor de variáveis não correlacionadas, mantendo assim, o máximo de variação possível presente na matriz de dados originais. Nessa combinação é obtido um novo sistema de eixos ortogonais entre si para representar as amostras denominados de componentes principais (PCs) ou fatores (SOARES *et al.*, 2011), conforme é representado na **Figura 4**.

Figura 4- Representação gráfica de duas componentes principais PC1 e PC2 (eixos em azul) e amostras (pontos em vermelho).



Fonte: Adaptado de BEEBE, PELL, SEASHOLTZ, 1998.

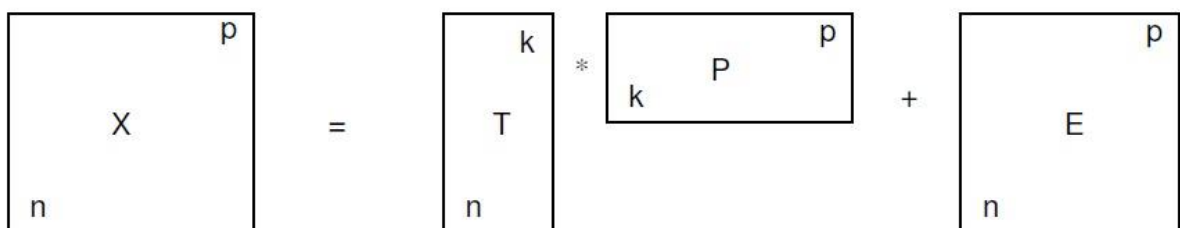
No sistema de componentes principais é possível analisar matrizes com muitas variáveis e observar a variação existente utilizando um número pequeno de eixos ou PCs. Esses PCs são calculados de tal forma que o primeiro componente principal

(PC1) descreve o maior percentual de variância da matriz de dados, o segundo componente principal (PC2) explica a maior variância restante dos dados, e assim, sucessivamente. O PC1 descreve também o comprimento da “nuvem” de pontos, que representam as amostras e o PC2 indica a espessura da “nuvem”, como pode ser visualizado na representação gráfica apresentada na Figura 4 (BEEBE, PELL, SEASHOLTZ, 1998).

Utilizando-se da notação matricial, os componentes principais podem ser obtidos através da decomposição da matriz de covariância dos dados originais. A matriz \mathbf{X} é decomposta em duas matrizes, matriz escores (*scores*) \mathbf{T} e matriz transposta de pesos (*loadings*) \mathbf{P}^T mais uma matriz de resíduos \mathbf{E} , como mostrado na equação 1 e na representação da Figura 5. Neste caso, a matriz original \mathbf{X} é constituída por “n” linhas (amostras) e “p” colunas (variáveis); a matriz *scores* \mathbf{T} é constituída por “n” linhas e “k” colunas (número de componentes principais); a matriz *loadings* \mathbf{P}^T com dimensões k x p, onde k representa o número de linhas e p indica o número de colunas; e matriz resíduos \mathbf{E} com “n” linhas e “p” colunas (WOLD, ESBENSEN, GELADI, 1987).

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} * \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

Figura 5- Representação da decomposição da matriz de dados originais X nas matrizes escores T, pesos P e resíduos E.



Fonte: Adaptado de Geladi, Kowalski, 1986.

As matrizes de *scores* e *loadings* podem ser calculadas utilizando o método de algoritmo NIPALS (do inglês *Nonlinear Iterative Partial Least Squares*). O gráfico de *scores* é usado para definir a similaridade e a diferença entre as amostras nos aspecto químico por meio de agrupamento dessas amostras. Já o gráfico de *loadings* tem como objetivo descrever como as variáveis originais são relacionadas

com os eixos PCs, indicando a significância de cada variável no sistema (BEEBE, PELL, SEASHOLTZ, 1998; GELADI, KOWALSKI, 1986).

Deve-se ressaltar que, antes de submeter um conjunto de dados a uma análise multivariada, é preciso examinar os dados a fim de encontrar *outlier* ou variáveis questionáveis, que pode ser feito por meio de gráficos ou tabelas. Em seguida, deve-se realizar o pré-processamento dos dados, quando necessário, com o intuito de garantir que todas as variáveis possuam a mesma ordem de grandeza, tornando os dados de igual importância durante o tratamento quimiométrico. Os principais tipos de pré-processamento são: centralização dos dados na média, escalamento pela variância e autoescalamento, sendo a centralização dos dados na média o pré-processamento mais utilizado. Para obter os dados centrados na média é preciso calcular as médias de cada conjunto de variáveis e subtraí-las das variáveis daquele conjunto. Desta forma, os dados apresentam-se distribuídos em torno da origem dos eixos cartesianos (BEEBE, PELL, SEASHOLTZ, 1998; WOLD, SJOSTROM, ERIKSSON, 2001). Esse pré-tratamento também pode ser feito ao analisar os dados utilizando a calibração multivariada, como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), que será abordado no próximo subitem.

3.4.2. REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS – PLS

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*) é o método de regressão mais utilizado para a construção de modelos de calibração multivariada. Este método é usado geralmente para analisar dados bastante correlacionados e numerosos, sendo capaz de modelar diversas variáveis simultaneamente. A PLS consiste geralmente em dois passos. No primeiro passo é realizado o processo de calibração onde é construído um modelo matemático que relaciona a resposta instrumental (sinal analítico) com uma determinada propriedade da amostra (concentração de um componente químico, por exemplo). O modelo estimado pela calibração é constituído por dois grupos de variáveis, sendo uma delas denominada de independente (\mathbf{x}) e a outra de dependente (\mathbf{y}), como é mostrado na equação 2 (GELADI, KOWALSKI, 1986; WOLD, SJOSTROM, ERIKSSON, 2001):

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{bx} \quad (2)$$

Os parâmetros do modelo são chamados de coeficientes de regressão (**b**), os quais são determinados a partir de dados experimentais. Utilizando-se da notação matricial para o PLS, as matrizes de resposta **Y** e de dados **X** (medida instrumental) são decompostas de forma similar à PCA, gerando uma matriz de *scores* e de *loadings*, além de uma matriz de resíduo, conforme as equações 3 e 4:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}_X \quad (3)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{E}_Y \quad (4)$$

onde **T** e **U** representam as matrizes de *scores* das matrizes de dados e de resposta, **P** e **Q** são os respectivos *loadings*, e **E_x** e **E_y** são os respectivos resíduos, que são as matrizes que contém a parte das medidas não explicada pelo modelo. O melhor modelo deve apresentar um menor resíduo **E**, e ter uma boa relação linear entre as matrizes de respostas **Y** e de dados **X**. De forma similar a PCA, as matrizes de *scores* e *loadings* podem ser calculadas utilizando o método de algoritmo NIPALS (GEMPERLINE, 2006; KUMAR *et al.*, 2014).

O segundo passo da PLS consiste na etapa de previsão, onde se utiliza o modelo obtido na calibração para prever as propriedades de uma amostra a partir de um sinal instrumental (resposta). As variáveis dependentes **Y** são usadas em conjunto com os coeficientes de regressão do modelo para prever as variáveis independentes **X** (BEEBE, PELL, SEASHOLTZ, 1998; GELADI, KOWALSKI, 1986). A capacidade do modelo em prever as variáveis **X** de uma determinada amostra pode ser avaliada utilizando-se os parâmetros RMSEP (Erro quadrático médio de previsão) e RMSEC (Erro quadrático médio de calibração), cujo valor pode ser determinado pela equação 5. E, quanto menor o valor de RMSEP e de RMSEC, maior o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo e o valor de referência (PORTELA *et al.*, 2016).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y'_i)^2}{n}} \quad (5)$$

onde: y_i = valor real de y ; y'_i = valor de y previsto; n = número de amostras.

Outro parâmetro a ser analisado é o coeficiente de correlação, R , entre os valores de referência e o previsto, e o mesmo indica o quanto o modelo é ajustável aos dados de calibração. O valor de R varia de 0 a 1, e quanto mais próximo de 1 for o resultado, melhor o modelo se ajusta aos dados. O valor de R pode ser obtido pela equação 6 (PORTELA *et al.*, 2016):

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_i (y_i - y'_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y}_i)^2}} \quad (6)$$

onde: y_i = valor real de y ; y'_i = valor de y previsto; \bar{y} = valor médio de previsão; n = número de amostras de previsão.

É importante lembrar que, após a etapa de calibração, um procedimento de validação é requerido para verificar a validade do modelo. Geralmente, o método mais utilizado é a validação cruzada, que consiste na construção de um modelo empregando parte do conjunto de dados seguida da predição do restante deste conjunto, utilizando o modelo construído. A validação cruzada pode ser realizada deixando-se de fora do processo de construção do modelo somente uma amostra, e em seguida esta amostra é prevista pelo modelo construído, então todo o processo é repetido até que todas as amostras tenham sido previstas, este procedimento é conhecido como “*leave-one-out*” (BEEBE, PELL, SEASHOLTZ, 1998).

O desempenho do modelo obtido por PLS é diretamente relacionado com a qualidade dos dados. Geralmente, a depender da técnica instrumental utilizado para realizar as medidas analíticas, é possível obter alguns dados com ruídos ou que não representam o composto químico de interesse. Neste caso, uma seleção de variáveis por algoritmo genético (GA) é requerido para se obter um melhor resultado. A seleção de variáveis por GA é um método computacional, inspirado na evolução biológica e seleção natural das espécies, que possibilita selecionar variáveis mais representativas dentro de um enorme conjunto de dados, as quais podem gerar um resultado satisfatório (RIBEIRO *et al.*, 2015).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES E MATÉRIAS-PRIMAS

Todos os reagentes utilizados na síntese de biodiesel apresentavam grau analítico de pureza. Os seguintes reagentes foram utilizados: Metanol 99,8% min (Qhemis), hidróxido de potássio 85 %, min (Fmaia) e cloreto de amônio 99,8 % min (Merck).

As amostras de biodiesel utilizadas no trabalho foram produzidas a partir das seguintes matérias-primas: óleo de soja, sebo bovino e óleo de algodão. O óleo de soja (marca Soya, tipo I) e o óleo de algodão (marca Flor de algodão) foram adquiridos em um mercado local. Já, o sebo bovino foi cedido pela Graxsal – Indústria e Comércio de Graxaria, Salvador-BA.

4.2. EQUIPAMENTOS

As curvas de degradação das amostras de biodiesel foram obtidas utilizando-se o equipamento de oxidação acelerada 893 Professional Biodiesel Rancimat, Metrohm, conectado a um microcomputador com sistema operacional *Windows 7*. Para síntese das amostras de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas e para o preparo de suas misturas, uma balança analítica da marca Sartorius (modelo TE214S) foi utilizada para pesagem de óleos e biodieseis. Um ultra-termostato criostato da marca Opherm foi utilizado para controle de temperatura no momento da síntese dos biodieseis. E, uma placa de aquecimento da marca Ilka (modelo C-Mag Hs 7) foi utilizada para aquecer a mistura reacional.

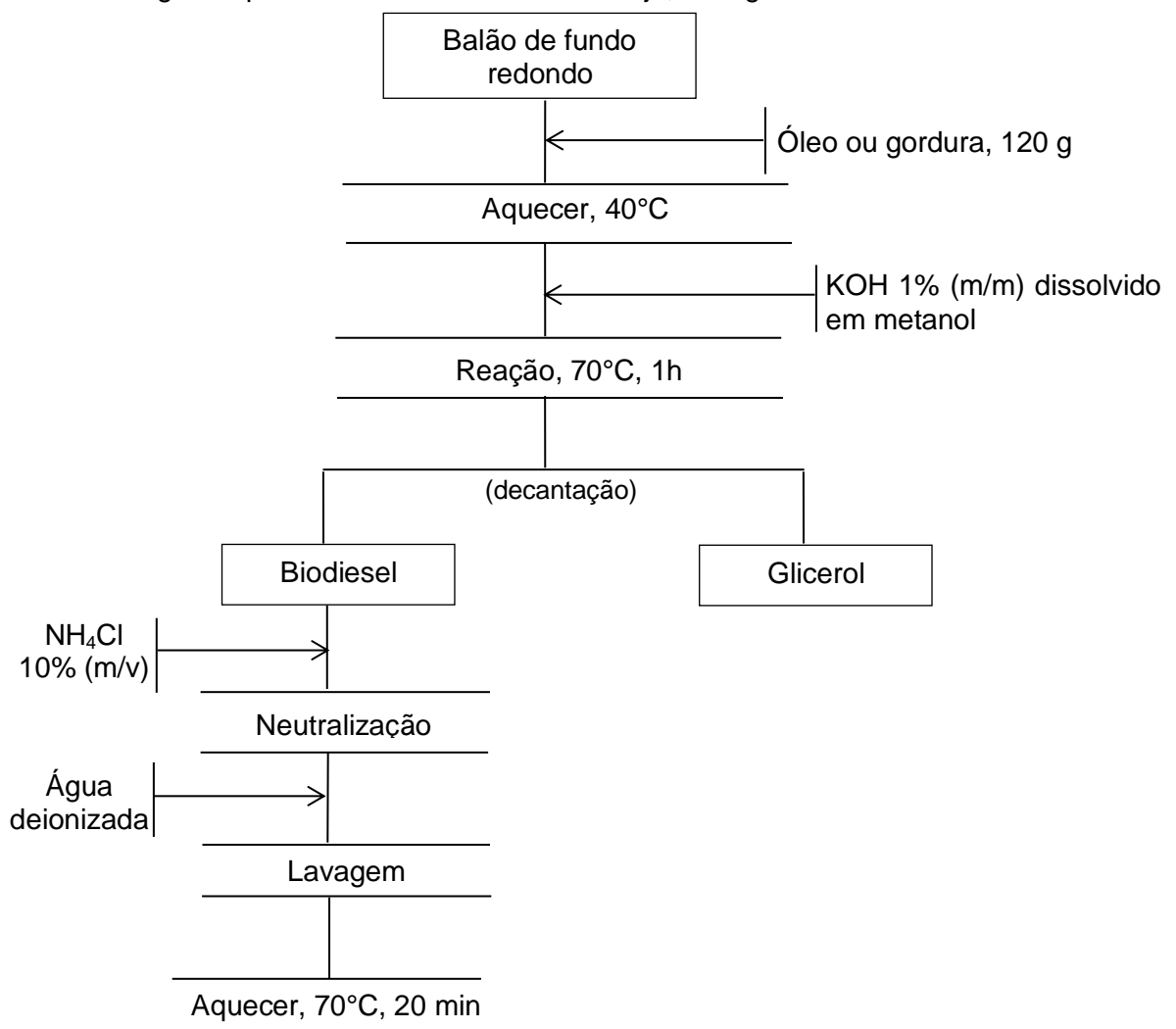
4.3. PROCEDIMENTO PARA SÍNTESE DE BODIESEL DE SOJA, DE SEBO BOVINO E DE ALGODÃO

As amostras de biodiesel obtidas a partir do óleo de soja, óleo de algodão e sebo bovino foram produzidas utilizando-se o método convencional, via rota metílica e com auxílio de um catalisador homogêneo básico, descrito por Singh (2007), Teixeira e colaboradores (2009) e Fernandes e colaboradores (2012). No procedimento, 120 g do óleo ou gordura foram pesados e transferidos para um balão de fundo redondo com 3 entradas acoplado a um condensador de refluxo. O óleo ou gordura foi aquecido até uma temperatura de 40°C. Em seguida, adicionou-se KOH

1 % (m/m) dissolvido em metanol uma proporção molar de 1:6 (óleo: álcool). A reação ocorreu em banho-maria a uma temperatura de 70°C sob refluxo e agitação constante por 1 h. Foram sintetizadas 5 amostras de biodiesel de cada matéria-prima de diferentes lotes.

Ao final da reação, a mistura obtida (biodiesel + glicerol) foi transferida para um funil de separação onde foi descartado o glicerol após separação das fases. O biodiesel foi neutralizado com 50 mL de solução de cloreto de amônio 10% (m/v), ajustando o pH para 7; e, em seguida, foi lavado 3 vezes com 50 mL de água deionizada para remoção de resíduo de catalisador, álcool e glicerol. Por fim, as amostras preparadas foram submetidas ao aquecimento a 70 °C por 20 min para remoção de resíduo de água, e armazenadas em recipiente de vidro tipo âmbar para análise posterior. Na **Figura 6** está representado o fluxograma para a síntese de amostras de biodiesel a partir do óleo de soja, óleo de algodão e sebo bovino.

Figura 6- Fluxograma para síntese de biodiesel de soja, de algodão e de sebo bovino.



4.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS

As misturas ternárias foram preparadas em diferentes proporções de biodiesel de soja, de algodão e de sebo bovino, como mostrado na **Tabela 4**. Primeiramente, foi selecionada uma amostra de cada tipo de biodiesel para o preparo das misturas utilizando um planejamento experimental do tipo Simplex *Lattice* com 3 fatores. Foram utilizadas ainda 3 réplicas no ponto central a fim de avaliar a precisão dos dados de condutividade. O planejamento foi construído com auxílio do software *The Unscrambler 9.1*, onde se estabeleceu limites inferior e superior de concentração de 0% e 100% para cada componente das misturas.

Tabela 4-Matriz do planejamento experimental para misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão.

Mistura	Componente/ %, (v/v)		
	Soja	Sebo Bovino	Algodão
M1	100	0	0
M2	80	20	0
M3	80	0	20
M4	60	40	0
M5	60	20	20
M6	60	0	40
M7	40	60	0
M8	40	40	20
M9	40	20	40
M10	40	0	60
M11	20	80	0
M12	20	60	20
M13	20	40	40
M14	20	20	60
M15	20	0	80
M16	0	100	0
M17	0	80	20
M18	0	60	40
M19	0	40	60
M20	0	20	80
M21	0	0	100
M22	33,3	33,3	33,3
M23	33,3	33,3	33,3
M24	33,3	33,3	33,3

4.5. OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CONDUTIVIDADE DAS MISTURAS DE BIODIESEL

As amostras de biodiesel de soja, de algodão e de sebo bovino, bem como suas misturas ternárias foram submetidas ao teste de oxidação acelerada para obtenção das curvas de degradação, utilizando-se o equipamento 893 Professional Biodiesel Rancimat (Metrohm). Inicialmente, foram pesados 3 g de cada amostra em um vaso de reação do Rancimat, e então, levados à oxidação acelerada sob aquecimento de 110°C. Uma imersão de fluxo de ar de 12 L h⁻¹ foi selecionada para o teste.

À medida que a amostra de biodiesel é oxidada, são gerados compostos orgânicos voláteis, os quais são carregados pelo fluxo de ar para uma célula de medida contendo água deionizada, cuja condutividade é monitorada constantemente. Ao absorver esses compostos, ocorre um aumento súbito da condutividade da água deionizada, o qual é medido e convertido em sinal elétrico com auxílio do software *StabNet 1.0*, onde é gerada uma curva condutividade da água deionizada ($\mu\text{S cm}^{-1}$) *versus* tempo de degradação (h). Um critério de parada de análise de 35 h foi selecionado, para garantir que todas as curvas possuíssem o mesmo tempo de degradação a fim de facilitar o tratamento quimiométrico. Na **Figura 7** é mostrada uma imagem do equipamento Rancimat utilizado para obtenção das curvas de degradação das misturas de biodiesel.

Figura 7- Equipamento de oxidação acelerada Rancimat.



Fonte: Manual 893 Professional Biodiesel Rancimat, Metrohm.

4.6. TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO DOS DADOS

Para o tratamento dos dados experimentais foi utilizado o software *The Unscrambler 9.1*, onde foi realizada uma análise por componentes principais (PCA) dos dados brutos de condutividade em função do tempo de degradação das misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão obtidos pelo Rancimat, e foi construído também um modelo por mínimos quadrados parciais (PLS) para quantificação dos componentes dessas misturas. Os modelos de PLS foram construídos utilizando-se uma matriz de dados 24 amostras x 10503 variáveis (medida da condutividade para cada tempo de degradação), e empregando-se a centralização na média como método de pré-processamento dos dados. Foi utilizado também o software *Matlab 6.0* para a seleção de variáveis (tempo de degradação) por algoritmo genético (GA) a fim de melhorar a qualidade do modelo de calibração multivariada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

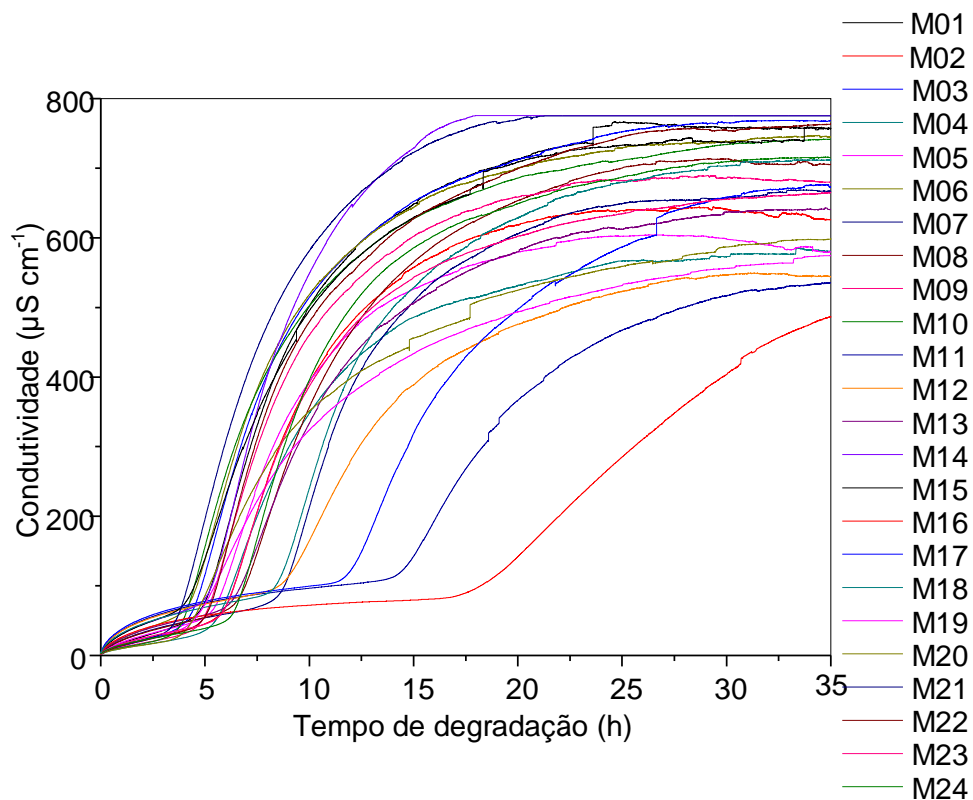
5.1. DISCRIMINAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS DE BODIESEL DE SOJA, DE SEBO BOVINO E DE ALGODÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CADA COMPONENTE.

5.1.1. INSPEÇÃO VISUAL DAS CURVAS DE CONDUTIVIDADE

Inicialmente, foi realizada uma avaliação dos dados por meio da inspeção visual das curvas de condutividade *versus* tempo de degradação das misturas ternárias de biodiesel de soja, de sebo e de algodão, cujas proporções de cada componente são mostradas na **Tabela 4**. O conjunto de curvas de condutividade das misturas de biodiesel analisadas é apresentado na **Figura 8**. Observa-se que as amostras M11, M16 e M17 apresentaram altos valores de IP (>10 h) em relação às demais. Ao analisar as composições das misturas de biodiesel mostradas na **Tabela 4**, nota-se que essas amostras possuem maiores proporções de biodiesel de sebo bovino, o qual contribui para o aumento da estabilidade oxidativa das misturas de biodiesel devido à presença de altos teores de ácidos graxos saturados na sua matéria-prima, os quais são menos susceptíveis a oxidação. Já as misturas que contêm maiores proporções de biodiesel de soja e de algodão (M1, M2, M3, M15, M20 e M21) apresentaram valores de IP baixos, devido ao elevado teor de ácidos graxos insaturados presentes nas composições das respectivas oleaginosas, os

quais reagem mais facilmente com oxigênio, contribuindo assim para uma menor estabilidade das misturas de biodiesel que possuem maiores níveis desses componentes. Como as misturas que contêm maiores teores de biodiesel de soja e de algodão apresentaram valores de IP próximos entre si (~5 h), o uso desses dados no tratamento quimiométrico pode dificultar a discriminação de misturas de biodiesel com maiores proporções destes componentes, desta forma optou-se por empregar toda a curva de condutividade das misturas de biodiesel para análise quimiométrica ao invés do período de indução, a fim extrair maiores informações a respeito da composição das misturas.

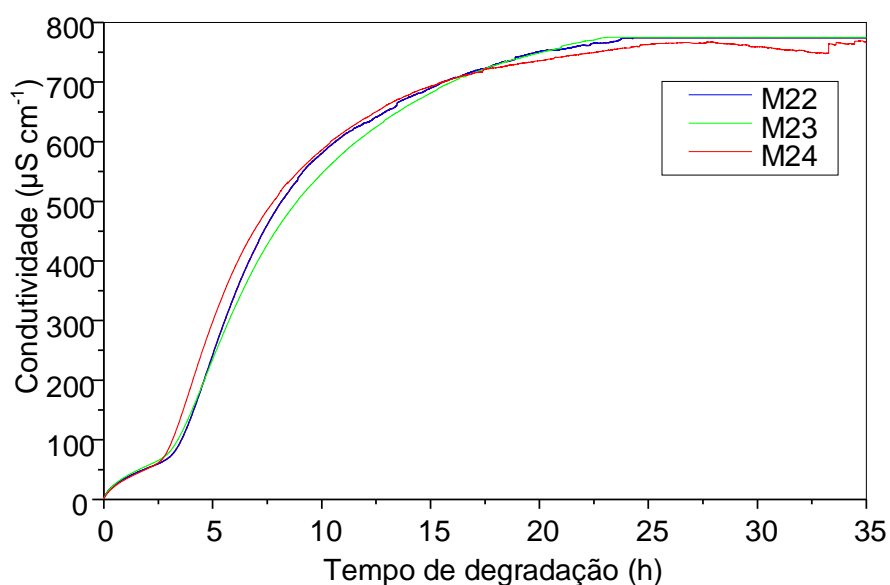
Figura 8-Curvas de condutividade das misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão.



Observa-se ainda que as curvas de condutividade das misturas de biodiesel, em sua maioria, apresentam ruídos muito intensos. Pode-se verificar também a presença de algumas curvas com comportamentos anômalos, tais como descontinuidade devido a saltos abruptos em determinado tempo de análise e estabilização da condutividade em aproximadamente $770 \mu\text{S cm}^{-1}$, indicando uma limitação do sensor de condutividade do Rancimat, cuja faixa de medida especificada pelo fabricante é de $0 - 400 \mu\text{S cm}^{-1}$. Além da limitação da escala de

condutividade ($0 - 400 \mu\text{S cm}^{-1}$), deve-se apontar ainda a ausência de controle rigoroso de temperatura da solução absorvente e ausência do controle da formação de bolhas no sistema de medida. Tais condições podem afetar a qualidade dos dados. Foi possível avaliar também a precisão dos dados de condutividade a partir da análise dos pontos centrais do planejamento de misturas de biodiesel, cujas curvas de condutividades estão representadas na **Figura 9**. Observa-se que as curvas de condutividade para as amostras M22, M23 e M24 apresentaram um padrão de crescimento semelhante entre si, e, além disso, o desvio padrão relativo médio obtido foi igual a 4,43%, indicando que o método apresenta uma boa repetibilidade.

Figura 9 - Curvas de condutividades referentes aos pontos centrais do planejamento de misturas de biodiesel.



Como os resultados das análises quimiométricas dependem da qualidade dos dados, os altos níveis de ruídos e os comportamentos anômalos das curvas de condutividade obtidas para as misturas de biodiesel, podem comprometer significativamente os resultados finais. Apesar disso, não foi realizado a priori nenhum tipo de pré-tratamento nas curvas de condutividade ou exclusão das amostras que apresentaram problemas identificados por inspeção visual, já que as análises multivariadas são capazes de se adequar aos dados de qualidade moderada. Desta forma, a análise por componentes principais e por mínimos quadrados parciais foram realizados utilizando-se os dados brutos, cujos resultados serão discutidos nos próximos subitens.

5.1.2. ANÁLISE EXPLORATÓRIA MULTIVARIADA DE MISTURAS DE BIODIESEL DE SOJA, DE SEBO E DE ALGODÃO POR PCA

As curvas de condutividade de cada mistura de biodiesel de soja, de sebo e de algodão foram submetidas à análise por componentes principais (PCA). Na **Figura 10**, estão representados os gráficos de *scores* obtidos por PCA para cada componente das misturas de biodiesel (biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão). No gráfico de *scores*, cada ponto representa uma das 24 amostras avaliadas, sendo que o eixo horizontal representa o primeiro componente principal (PC1) e o eixo vertical representa o segundo componente principal (PC2), e cada um desses dois componentes principais explica 91% e 6% da variância dos dados, respectivamente. Quando os pontos no gráfico dos *scores* encontram-se próximos, há uma indicação que as amostras apresentam similaridade entre si, sendo que pontos afastados indicam pouca correlação ou dissimilaridade entre as amostras. Os pontos destacados nos gráficos de *scores* correspondem às amostras com maiores proporções de cada tipo biodiesel nas misturas (igual ou superior a 60%).

Figura 10 - Gráfico dos *scores* obtido por PCA para curvas de condutividade das misturas de biodiesel de soja, de sebo e de algodão. Pontos destacados correspondem às misturas com maiores teores de biodiesel de soja (em vermelho), de sebo (em laranja) e de algodão (em verde).



Avaliando o gráfico de *scores* mostrado na **Figura 10**, pode-se verificar que as misturas com maiores proporções de biodiesel de soja estão posicionadas na parte

superior do gráfico, ou seja, apresentam valores positivos de *scores* em PC2. Para as amostras que contem maiores proporções de biodiesel de sebo, os valores de *scores* em PC1 são negativos, os pontos estão localizados no lado esquerdo do gráfico. Já, as misturas com maiores teores de biodiesel de algodão apresentam valores de *scores* em PC2 positivos, ou seja, os pontos correspondentes se encontram posicionados na parte superior do gráfico. Desta forma, ainda que seja possível discriminar misturas com altos níveis de biodiesel de sebo das demais, a elevada sobreposição dos pontos representando as mistura nos gráficos dos *scores* indica que a análise das curvas de condutividade por PCA não foi capaz de distinguir entre as misturas com níveis elevados de biodiesel de soja e de algodão. Isso pode ser explicado, ao analisar a composição dos ácidos graxos presentes nas respectivas oleaginosas. Observa-se na **Tabela 5** que, os óleos de soja e de algodão apresentam composições semelhantes, ambas possuem elevado teor de ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), contribuindo para que os perfis das curvas de condutividade dos respectivos biodieseis sejam similares, dificultando assim a discriminação de misturas com alto teores de biodiesel de soja e de algodão. Portanto, a análise das curvas de condutividade de misturas de biodiesel por PCA foi capaz de discriminar amostras de biodiesel com alto teor de biodiesel de sebo daquelas com maiores proporções de biodiesel de soja e de algodão.

Tabela 5- Composição dos principais ácidos graxos presentes no óleo de soja, de algodão e sebo bovino.

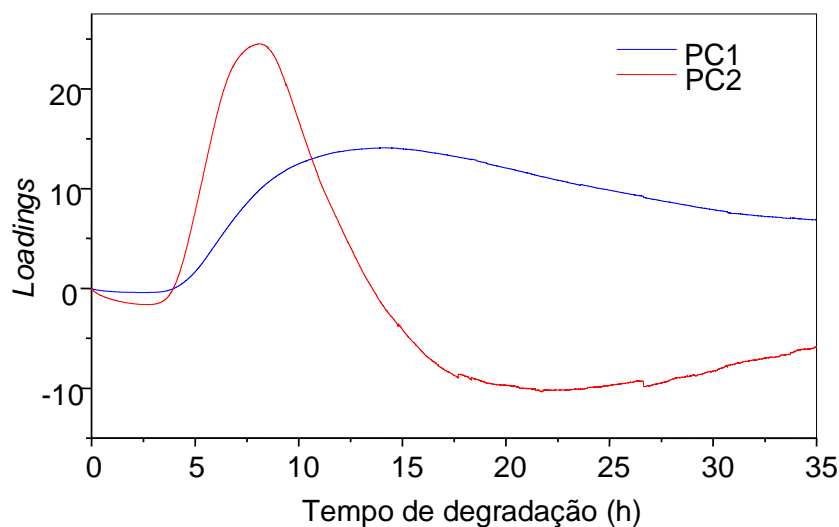
Matéria-prima	Ácidos graxos, % (m/m)				
	Palmítico (C16:0)	Estearico (C18:0)	Oléico (C18:1)	Linoléico (C18:2)	Linolênico (C18:3)
Óleo de soja	7 - 11	—	19 - 34	43 - 56	5 - 11
Óleo de algodão	12 - 20	—	19 - 23	55 - 55,5	—
Sebo bovino	24 - 32	20 - 25	37 - 43	—	—

Fonte: Karmakar, 2010; Ashraful *et al.*, 2014.

Na **Figura 11** está representado o gráfico dos *loadings* para os componentes PC1 e PC2, neste gráfico cada ponto representa uma das variáveis, sendo que nesta análise cada ponto da curva dos *loadings* representa um determinado tempo em que a leitura foi realizada (tempo de degradação). As variáveis com valores de

loadings elevados contribuem de forma mais significativa para explicar a variância do conjunto de dados, e são responsáveis pela separação das amostras observada no gráfico dos *scores* (**Figura 10**). Ao analisar o gráfico dos *loadings*, pode-se observar que as variáveis que mais contribuem para a discriminação das amostras compreendem ao intervalo de tempo superior a 4,37 h, neste período de tempo é observado uma maior variação dos sinais entre as amostras, como é mostrado na **Figura 8**. Esta variação pode está relacionada com o período de tempo onde ocorre um aumento brusco na formação dos compostos voláteis da degradação da maioria das amostras de biodiesel, que a depender do tipo de biodiesel presente na mistura e de sua proporção resultará na formação de mais ou menos produtos de oxidação, e conseqüentemente em uma maior ou menor alteração da condutividade. Com base no gráfico (**Figura 11**), os maiores valores de *loadings* foram obtidos em aproximadamente 13,12 h em PC1 e 8,72 h em PC2, sendo que nesses intervalos de tempo foram observadas maiores variações relativas dos sinais de condutividade entre as amostras de biodiesel.

Figura 11 - Gráfico dos *loadings* para PC1 (em azul) e PC2 (em vermelho).

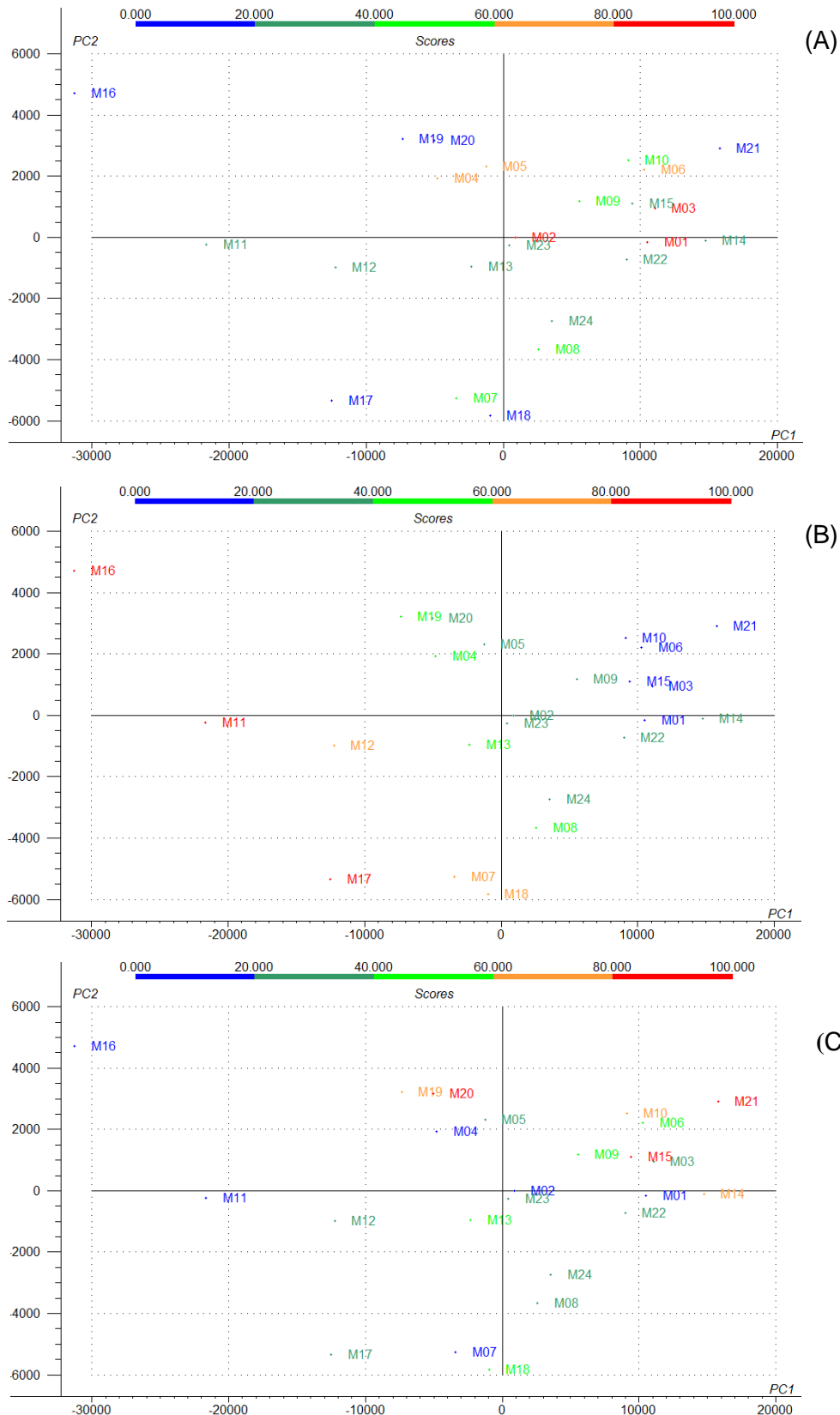


5.1.3. CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA - PLS

A calibração multivariada empregando-se mínimos quadrados parciais (PLS) teve por objetivo identificar e discriminar misturas de biodiesel de soja, de sebo e de algodão, além de construir um modelo matemático que permitisse prever os teores de cada componente da mistura a partir dos dados instrumentais obtidos com as curvas de condutividade. Foram utilizados ainda 7 variáveis latentes para a

construção dos modelos de calibração. Na **Figura 12** são mostrados os gráficos dos *scores* obtidos por PLS para as curvas de condutividade das misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão.

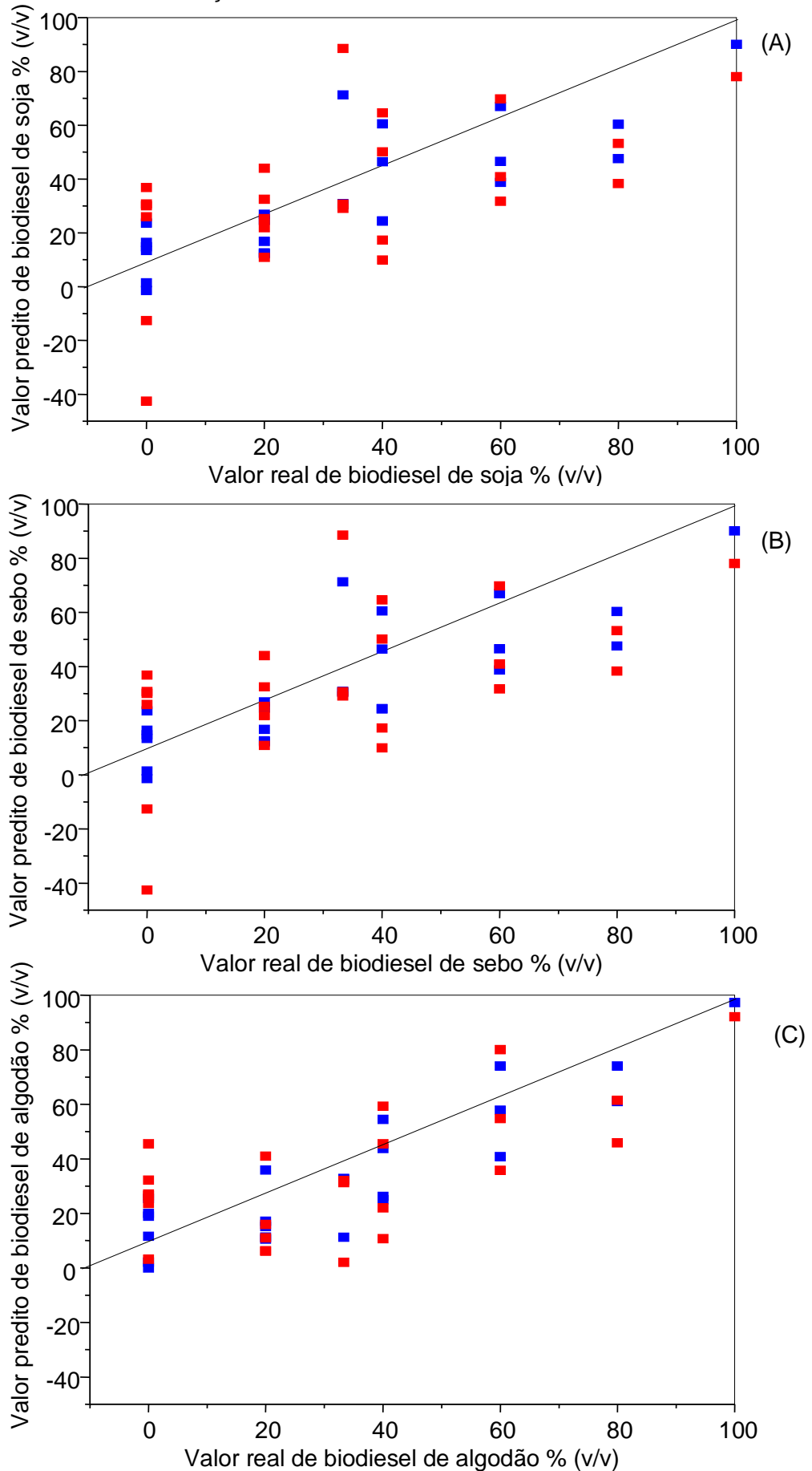
Figura 12 - Gráficos dos *scores* obtidos por PLS com pontos ordenados por escala de cores em função dos teores de biodiesel de soja (A), de biodiesel sebo (B) e de biodiesel de algodão (C).



Os pontos nos gráficos dos scores referentes às misturas de biodiesel (**Figura 12**) são apresentados com uma escala de cores em função do percentual de cada componente (biodiesel de soja, de sebo e de algodão) presente nas amostras. Pode-se verificar que, em média, as misturas com menores níveis de biodiesel de soja estão localizadas na parte esquerda do gráfico (**Figura 12A**), e na parte direita se encontram misturas com maiores teores de biodiesel de soja. Já, as misturas com teores elevados de biodiesel de sebo se localizam mais frequentemente no lado esquerdo do gráfico e o oposto no lado direito do gráfico (**Figura 12B**). Avaliando a **Figura 12C**, é possível observar que amostras com maiores níveis de biodiesel de algodão se distribuem com maior frequência na porção superior do gráfico, enquanto que as com menores teores encontram-se na parte inferior do gráfico. Logo, a distinção das amostras de biodiesel com níveis elevados de biodiesel de soja e de algodão foi mais facilmente obtida por PLS se comparado com análise por PCA, já que o PLS permite buscar variações de sinais no conjunto de dados que são mais significativas para a identificação das amostras.

Foi possível obter também os gráficos de valores reais *versus* os valores previstos por PLS para os teores de biodiesel de soja, de algodão e de sebo bovino presentes nas misturas, representados pela **Figura 13**. Lembrando que, o método “*leave-one-out*” foi empregado na validação do modelo de calibração. Ao analisar os gráficos mostrados na **Figura 13**, nota-se que as amostras dos conjuntos de calibração (pontos em azul) e de validação (pontos em vermelho) não apresentam uma tendência linear, indicando uma baixa correlação entre os valores reais e os preditos pelos modelos PLS utilizando os dados brutos de condutividade para o biodiesel de soja, de sebo e de algodão. Além disso, com base nos valores de erro quadrático médio de calibração (RMSEC) e de validação (RMSEP) mostrados na **Tabela 6**, pode-se concluir que o modelo PLS empregando os dados brutos apresentou baixa capacidade de prever os teores de biodiesel de soja e de biodiesel de algodão, enquanto que apresentou alta capacidade para prever os teores de biodiesel de sebo, já que os valores de RMSEP para cada componente foram elevados, indicando a falta de proximidade entre os valores reais e os valores previstos pelo modelo. Além disso, o valor do coeficiente de correlação (R) para o biodiesel de sebo foi superior aos valores de R para o biodiesel de soja e de algodão

Figura 13 - Gráficos de correlação entre valores reais e valores previstos obtidos por PLS referentes aos teores de biodiesel soja (A), de biodiesel de sebo (B) e de biodiesel de algodão (C). Os pontos em azul representam amostras da calibração e em vermelho representam amostras da validação.



indicando uma alta capacidade preditiva do modelo para o teor de biodiesel de sebo se comparado com os modelos de previsão do biodiesel de soja e de algodão.

Tabela 6- Valores de RMSEP, RMSEC e R para o modelo PLS obtido com os dados brutos.

Parâmetros	Biodiesel de soja	Biodiesel de Sebo	Biodiesel de algodão
RMSEP (% , v/v)	25,9	12,9	24,3
RMSEC (% , v/v)	16,3	7,3	13,3
R	0,558	0,930	0,658

Como foi observada a ocorrência de ruídos intensos nas curvas de condutividade e estabilização abrupta do padrão de crescimento ao atingir certo valor de condutividade, esses fatores podem ser usados para explicar os altos valores de RMSEP e RMSEC ao utilizar os dados brutos para construção do modelo. Considerando que o desempenho do modelo PLS é afetado pela qualidade dos dados, diferentes regiões das curvas de condutividade em que não foi observada a presença de ruído foram selecionadas para o tratamento quimiométrico, porém os resultados de previsão obtidos não apresentaram uma melhora significativa. Diante disso, avaliou-se a possibilidade de utilizar as curvas completas de condutividade das misturas empregando-se adicionalmente o método de seleção de variáveis por algoritmo genético (GA) a fim de melhorar a qualidade do modelo de calibração multivariada.

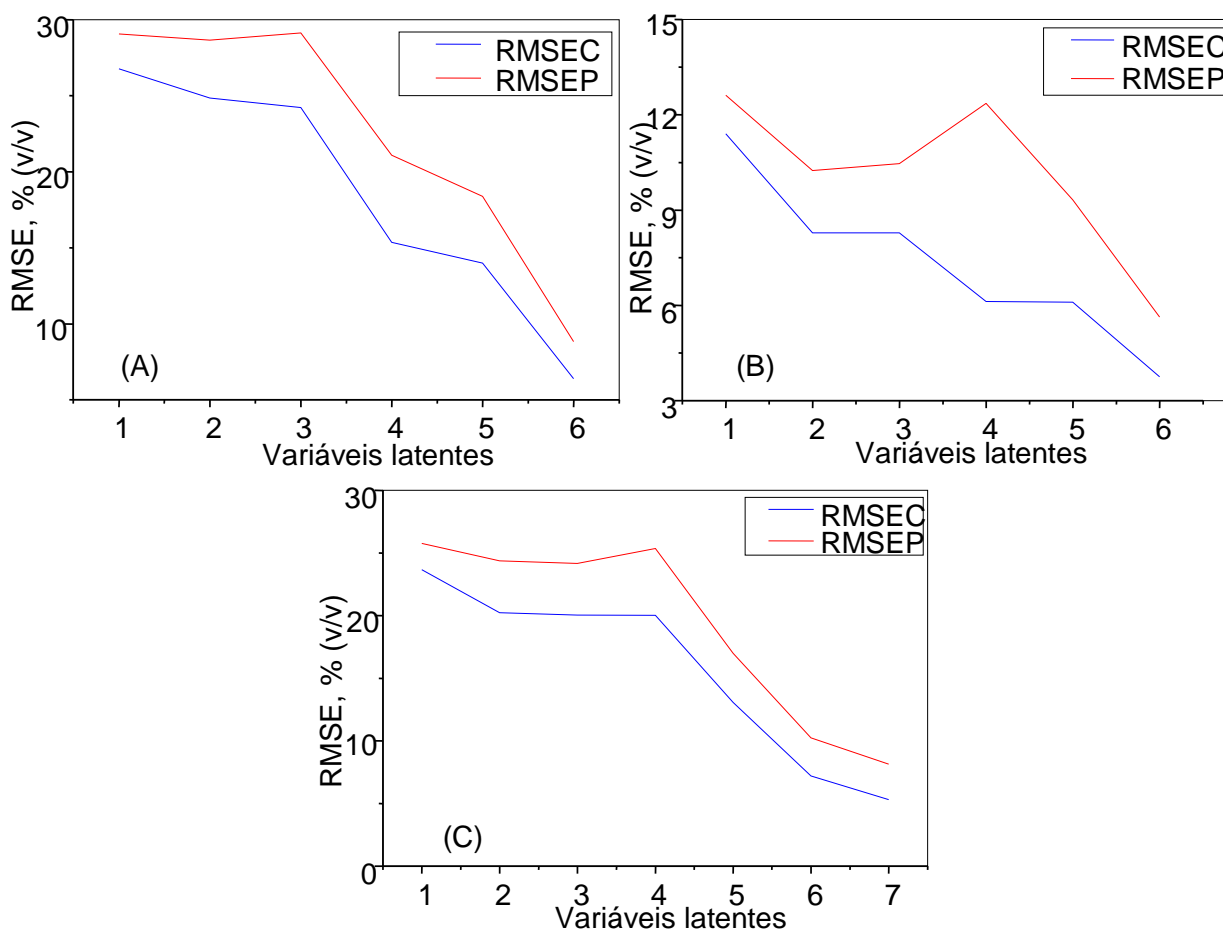
A seleção de variáveis por GA em modelos de calibração multivariada contribui para melhoria dos resultados de previsão, uma vez que preserva as variáveis com maiores correlações com as concentrações a serem previstas, e seleciona variáveis que também sejam pouco susceptíveis a ruídos, eliminando assim variáveis desnecessárias. No caso do presente conjunto de dados, que apresenta grande número de variáveis, muitas delas pouco robustas frente aos ruídos, a seleção de variável é bastante útil. Foram selecionados 6 variáveis (tempo de degradação) pelo algoritmo genético para cada componente das misturas de biodiesel, os quais estão apresentados na **Tabela 7**. Tais variáveis foram utilizadas na construção de modelos PLS para previsão dos teores de biodiesel de soja, de sebo e de algodão nas misturas.

Tabela 7- Tempos de degradação selecionados pelo método de seleção de variáveis por algoritmo genético.

Componentes	Tempos de degradação (h)
Biodiesel de soja	0,113; 0,190; 0,211; 0,421; 2,883; 2,916
Biodiesel de sebo	0,423; 0,424; 0,448; 0,830; 2,837; 2,861
Biodiesel de algodão	0,116; 0,165; 0,203; 0,444; 0,860; 2,083

Na **Figura 14** são mostrados os gráficos de RMSE (erro quadrático médio) em função do número de variável latente (VL), sendo que a curva em vermelho representa o erro quadrático médio para o modelo de validação e a curva em azul representa o erro quadrático médio para modelo de calibração. O número ideal de variável latente é aquele que permite criar um modelo com um menor erro quadrático médio. E, de acordo com a análise dos gráficos (**Figura 14**), o menor valor de RMSE é encontrado para VL iguais a 5 para biodiesel de soja e de sebo, e 6 para o biodiesel de algodão. Logo, estes valores de VL foram utilizados para a construção dos modelos de calibração.

Figura 14- Gráficos de RMSE em função do número de variáveis latentes dos modelos PLS para biodiesel de soja (A), de sebo (B) e de algodão (C).



A **Figura 15** ilustra os gráficos de valores reais *versus* valores preditos por PLS com seleção de 6 variáveis por algoritmo genético (PLS-GA) para biodiesel de soja, de sebo e de algodão. Observa-se que as amostras dos conjuntos de calibração (pontos em azul) e de validação (pontos em vermelho) apresentam uma tendência linear indicando uma maior correlação entre os valores reais e os preditos pelos modelos para o biodiesel de soja, de sebo e de algodão. E, com base nos valores de RMSEC e RMSEP apresentados na **Tabela 8**, os resultados de previsão melhoraram significativamente nos modelos de previsão obtidos por PLS-GA para biodiesel de soja, de sebo e de algodão. Os valores de RMSEP e RMSEC obtidos pelo modelo PLS-GA são menores do que aqueles obtidos pelo modelo PLS com os dados brutos, indicando que o método de seleção de variáveis por algoritmo genético foi eficaz na obtenção de um modelo com baixo erro de predição, ou seja, apresenta uma boa concordância com os valores de referência. Os valores de coeficiente de correlação (R) dos modelos obtidos por PLS-GA também melhoraram significativamente, como é mostrado na **Tabela 8**.

Figura 15 - Gráficos de correlação entre valores reais e valores previstos obtidos por PLS-GA referentes aos teores de biodiesel de soja (A), de sebo (B) e de algodão (C). Os pontos em azul representam amostras da calibração e em vermelho representam amostras da validação.

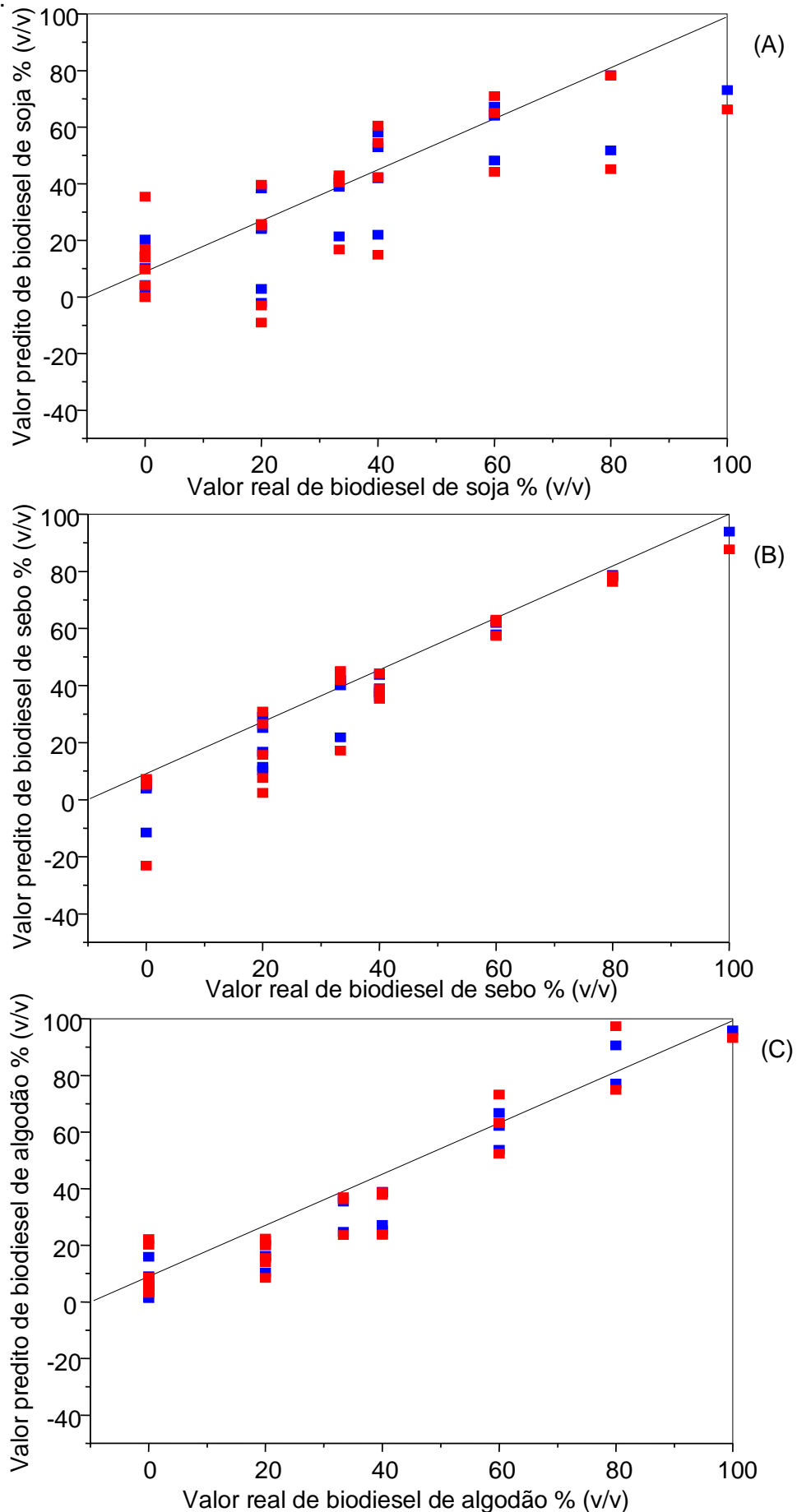


Tabela 8- Valores de RMSEP, RMSEC e R para os modelos PLS e PLS-GA para cada componente das misturas de biodiesel.

Parâmetros	PLS			PLS-GA		
	Soja	Sebo	Algodão	Soja	Sebo	Algodão
RMSEP (% , v/v)	25,9	12,9	24,3	6,4	5,6	8,1
RMSEC (% , v/v)	16,3	7,3	13,3	5,3	3,8	5,7
R	0,547	0,889	0,544	0,760	0,945	0,931

Outra forma de avaliar o ajuste do modelo é através da análise dos gráficos de probabilidade normal dos resíduos, os quais estão apresentados na **Figura 16**. Nota-se que os gráficos apresentam uma tendência linear indicando uma distribuição normal dos resíduos. Logo, os modelos de previsão para os teores de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão se encontram bem ajustados aos dados experimentais.

O uso do Rancimat combinado com PLS-GA possibilitou a estimativa do teor de biodiesel de soja, de sebo e de algodão em suas misturas, bem como a discriminação de amostras com altos teores de biodieseis dessas matérias-primas. Adicionalmente, os dados obtidos para construção dos modelos multivariados partiram de metodologia para obtenção da estabilidade oxidativa, parâmetro este obrigatório no controle de qualidade de biodiesel. Desta forma, laboratórios de controle de qualidade podem utilizar curvas de condutividade geradas no Rancimat para obter informações adicionais sobre a composição da matéria-prima.

Ao comparar os resultados obtidos pelo método proposto com as demais metodologias analíticas encontradas na literatura, verifica-se que os erros quadráticos médios obtidos com o Rancimat associado ao PLS-GA foram abaixo de 10% (v/v), conforme os resultados obtidos pelos trabalhos encontrados na literatura, os quais são mostrados na **Tabela 9**. A utilização do método Rancimat na discriminação e quantificação de misturas de biodiesel de diferentes origens apresenta algumas vantagens com relação às técnicas comumente empregadas na literatura, como a espectroscopia na região do infravermelho próximo, as quais se podem citar: maior simplicidade, baixo custo de aquisição e manutenção, fácil operação, não requer uso de reagentes e etapa de pré-tratamento das amostras; além disso, o equipamento de oxidação acelerada é bastante acessível, pois o

Figura 16 - Gráficos de probabilidade normal dos resíduos dos modelos obtidos por PLS-GA para biodiesel de soja (A), de sebo (B) e de algodão (C).

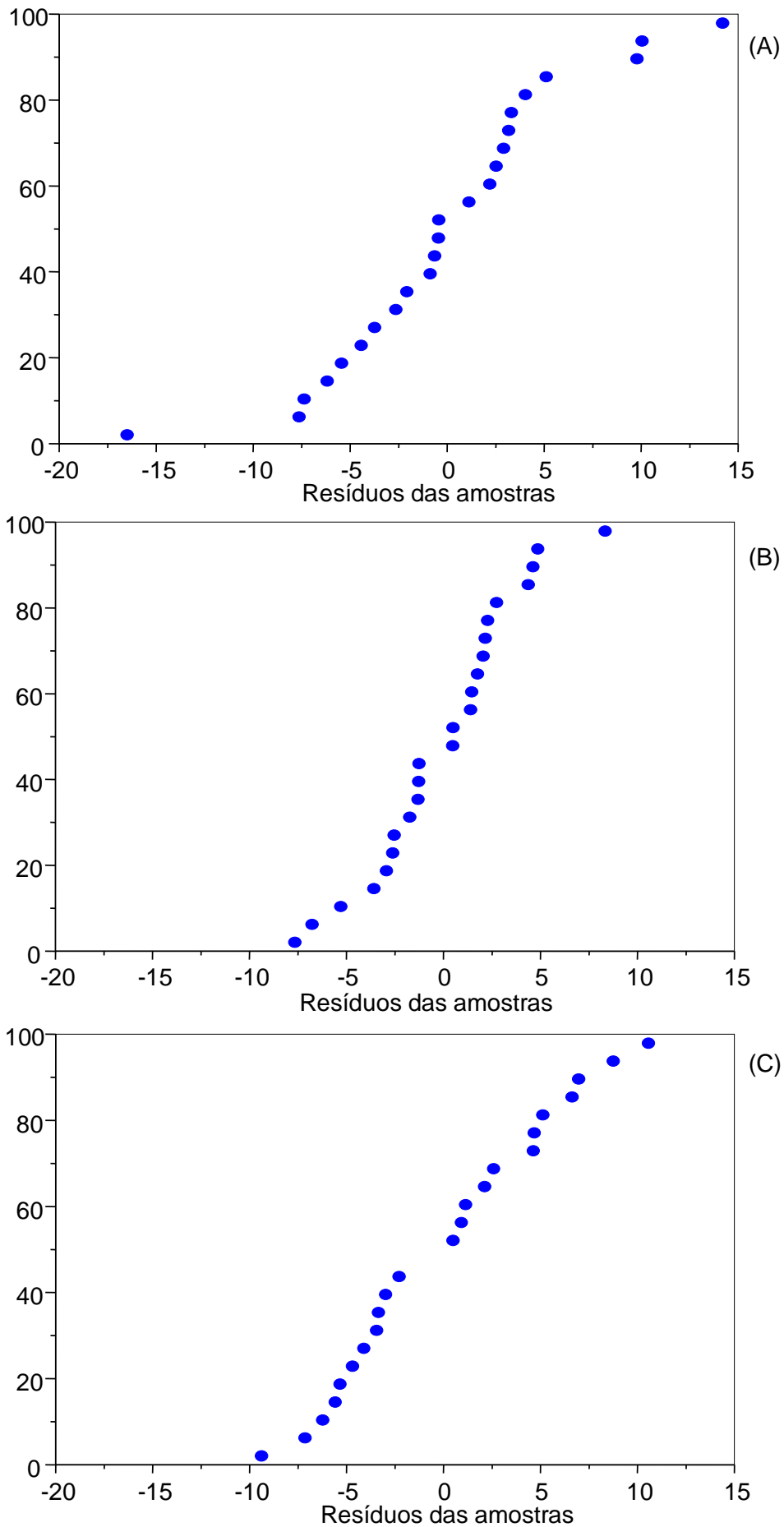


Tabela 9 - Resultados de previsão de métodos para discriminação de misturas de biodiesel de diferentes matérias-primas.

Técnica analítica	Ferramenta quimiométrica	RMSEC (% m/m)	RMSEP (% m/m)	R	Referências
Espectroscopia na região do infravermelho próximo	PLS 2LV	1,28	1,36	0,968	Oliveira <i>et al.</i> , 2014
	PLS 3LV	0,80	1,02	0,982	
Espectroscopia na região do infravermelho próximo	PLS 3LV	0,84	0,82	0,999	Filgueiras, Alves, Poppi, 2014
	siPLV 7LV	0,25	0,25	0,999	
Rancimat	PLS-GA	5,6 – 8,1*	3,8 – 5,7*	0,760 – 0,945	Presente trabalho

RMSEP- Erro quadrático médio de previsão;

*Valores de RMSEC e RMSEP em %(v/v)

RMSEC- Erro quadrático médio de calibração;

PLS – Regressão por mínimos quadrados parciais;

R – coeficiente de correlação;

siPLS - Regressão por mínimos quadrados parciais utilizando seleção de variáveis por intervalo sinérgico;

LV- Variável latente.

mesmo é comumente utilizado em análises de rotina para controle de qualidade de biodiesel.

Diante dos resultados obtidos, considera-se que com o tratamento quimiométrico dos dados de condutividade obtidos pelo Rancimat é possível obter informações sobre a composição de misturas de biodieseis, subsidiando na identificação de amostras prioritárias a fim de encaminhar para análises mais apuradas da sua composição e propriedades, empregando técnicas instrumentais mais sofisticadas. Desta forma, o método proposto é compatível com o princípio da *screening analysis*, minimizando assim os custos e tempo necessário para a análise completa de todas as amostras.

6. CONCLUSÕES

O uso do Rancimat combinado com PLS-GA mostrou-se eficiente para análise de misturas de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão. A análise de curvas de condutividade por componentes principais demonstrou ser um bom método para discriminação de misturas ternárias de biodiesel de soja, de sebo bovino e de algodão. No entanto, não foi possível a distinção entre misturas com altos teores de biodiesel de soja e de algodão por PCA, devido à similaridade no conteúdo de ácidos graxos insaturados presentes na composição química destas oleaginosas. A análise exploratória de misturas de biodiesel com proporções elevadas de biodiesel de soja e de algodão mostrou ser mais eficaz empregando-se PLS se comparado ao PCA. Além disso, o PLS aliado à seleção de variáveis por algoritmo genético foi capaz de prever os níveis de biodiesel de soja, de sebo e de algodão em suas misturas com resultados de previsão satisfatórios. Com isso, pode-se concluir que, a utilização do Rancimat na discriminação e quantificação de misturas de biodiesel de diferentes matérias-primas se mostrou ser um método vantajoso em comparação às demais técnicas instrumentais empregadas na literatura, devido o seu baixo custo, maior simplicidade e acessibilidade, assim, o método proposto mostrou-se compatível com o princípio da *screening analysis*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP: **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em: Janeiro de 2016.

ANP: **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Resolução Nº 45, de 25 de Agosto de 2014. Regulamento Técnico ANP Nº 3/2014.

Atabani, E.; Silitonga, A. S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, no. 4, p. 2070–2093, 2012.

Ashraful, A. M.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Rizwanul Fattah, I. M.; Imtenan, S.; Shahir, S. A.; Mobarak, H. M Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, vol. 80, p. 202–228, 2014.

ASTM D6751- Especificação Padronizada do Biodiesel (B100) para Uso em Misturas com Combustíveis Destilados, Sociedade Americana de Testes de Materiais – ASTM.

Avinash, A.; Subramaniam, D.; Murugesan, A. Bio-diesel: A global scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 29, p. 517–527, 2014.

Balabin, R. M.; Safieva, R.Z.; Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data. **Analytica Chimica Acta**, vol. 689, no. 2, p. 190–197, 2011.

de Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. 25 anos de quimiometria no brasil. **Química Nova**, vol. 29, no. 6, p. 1401-1406, 2006

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. Chemometrics: a practical guide, Wiley-Interscience, 1998.

Bharathiraja, B.; Chakravarthy, M.; Kumar, R. R.; Yuvaraj, D.; Jayamuthunagai, J.; Kumar, R. P.; Palani, S. Biodiesel production using chemical and biological methods - A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 38, p. 368–382, 2014.

Blog do FSPANERO: um site sobre quimiometria, 2009. Disponível: www.fspanero.wordpress.com. Acessado em: Fevereiro de 2016.

Boletim Mensal do Biodiesel Dezembro de 2015. Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em: Janeiro de 2016.

Carvalho, A. L.; Santana, S. M. F.; Silva, C. S.; Pepe, I. M.; Bezerra, A.; Aragão, L. M.; Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G. Evaluation of the Oxidative Stability of Biodiesel Blends from Soybean, tallow and Castor Bean using Experimental Mixture Design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 24, no. 8, p. 1373-1379, 2013.

Corgozinho, C. N. C.; Pasa, V. M. D.; Barbeira, P. J. S. Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis. **Talanta**, vol. 76, p. 479–484, 2008.

European Standards, EN 14214- Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines — Requirements and test methods, 2009.

Fernandes, D. M.; Serqueira, D. S.; Portela, F. M.; Assunção, R. M. N.; Munoz, R. A. A.; Terrones, M. G. H. Preparation and characterization of methyl and ethyl biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p. 658–66, 2012.

Ferrari, R. A. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, vol. 32, p. 106-111, 2009.

Filgueiras, P. R.; Alves, J. C. L.; Poppi, R. J. Quantification of animal fat biodiesel in soybean biodiesel and B20 diesel blends using near infrared spectroscopy and synergy interval support vector regression. **Talanta**, vol. 119, p. 582–589, 2014.

Flores, I. S.; Godinho, M. S.; De Oliveira, A. E.; Alcantara, G. B.; Monteiro, M. R.; Menezes, S. M. C.; Lião, L. M. Discrimination of biodiesel blends with ¹H NMR spectroscopy and principal component analyses. **Fuel**, vol. 99, p. 40–44, 2012.

Flood, M. E.; Goding, J. C.; O'Connor, J. B.; Ragon, D. Y.; Hupp, A. M. Analysis of biodiesel feedstock using GC-MS and unsupervised chemometric methods. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, vol. 91, p. 1443–1452, 2014.

Geladi, P.; Kowalski, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, vol.186, p.1 -17, 1986.

Gemperline, P. Practical Guide to chemometrics. Taylor & Francis Group, 2^a ed., New York, 2006.

Gontijo, L. C.; Guimarães, E.; Mitsutake, H.; De Santana, F. B.; Santos, D. Q.; Borges Neto, W. Quantification of soybean biodiesels in diesel blends according to ASTM E1655 using mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, vol. 117, p. 1111–1114, 2014.

“Governo aumenta percentual de biodiesel no óleo diesel”. Disponível em: www.brasil.gov.br. Acessado em: Maio de 2015.

Hoekman, S. K; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, no. 1, p. 143–169, 2012.

Issariyakul, T.; Dalai, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 31, p. 446–471, 2014.

Karmakar, A.; Karmakar, S.; Mukherjee, S. Review: Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.101, p. 7201–7210, 2010.

Knothe, G. **Manual de biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006.

Knothe, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 36, no. 3, p. 364–373, 2010.

Kumar, N.; Bansal, A.; Sarma, G. S.; Rawal, R. K. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. **Talanta**, vol. 123, p. 186–199, 2014.

Lavine, B.; Workman, J. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, vol. 80, no. 12, p. 4519–453, 2008.

Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, vol. 32, p.1596 - 1608, 2009.

Manual 893 Professional Biodiesel Rancimat. Metrohm AG. Switzerland, 2014.

Mazivila, S. J.; Mitsutake, H.; de Santana, F. B.; Gontijo, L. C. Fast classification of different oils and routes used in biodiesel production using mid infrared Spectroscopy and PLS2-DA. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 26, no. 4, p. 642–648, 2015.

McCormick, R. L.; Ratcliff, M.; Moens, L.; Lawrence, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, vol. 88, p. 651–657, 2007.

Mittelbach, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource technology**, vol. 56, p. 7-11, 1996.

Moraes, M. S. A. Tallow Biodiesel: Properties Evaluation and Consumption Tests in a Diesel Engine. **Energy & Fuels**, vol. 22, p. 1949–1954, 2008.

Monteiro, M. R.; Ambrozini, A. R. P.; da Silva Santos, M.; Boffo, E. F.; Pereira-Filho, E. R.; Lião, L. M.; Ferreira, A. G. Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. **Talanta**, vol. 78, p. 660–664, 2009.

Moser, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, vol. 45, p. 229–266, 2009.

de Oliveira, R. R.; De Lima, K. M. G.; De Juan, A.; Tauler, R. Application of correlation constrained multivariate curve resolution alternating least-squares methods for determination of compounds of interest in biodiesel blends using NIR and UV-visible spectroscopic data. **Talanta**, vol. 125, p. 233–241, 2014.

Paiva, E. M.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; Pimentel, M. F.; Pereira, C. F. Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer. **Fuel**, vol. 160, p. 57–63, 2015.

Pinzi, S.; Garcia, I. L.; Lopez-Gimenez, F. J.; DeCastro, M. D. L.; Dorado, G.; Dorado, M. P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications. **Energy and Fuels**, vol. 23, no. 3, p. 2325–2341, 2009.

Portela, N. A.; Oliveira, E. C. S.; Neto, A. C.; Rodrigues, R. R. T.; Silva, S. R. C.; Castro, E. V. R.; Filgueiras, P. R. Quantification of biodiesel in petroleum diesel by ¹H NMR: Evaluation of univariate and multivariate approaches. **Fuel**, vol. 166, p. 12–18, 2016.

Produção de biodiesel Brasil. ABIOVE. www.ABIOVE.gov.br. Acessado em: Julho 2015.

Ribeiro, L. D. A.; Soares, A. D. S.; De Lima, T. W.; Jorge, C. A. C.; Da Costa, R. M.; Salvini, R. L.; Coelho, C. J.; Federson, F. M.; Gabriel, P. H. R. Multi-objective Genetic Algorithm for Variable Selection in Multivariate Classification Problems: A Case Study in Verification of Biodiesel Adulteration. **Procedia Computer Science**, vol. 51, p. 346–355, 2015.

Rincón, L. E.; Jaramillo, J.J.; Cardona, C. A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, vol. 69, p. 479–487, 2014.

Rocha, D. D. Q.; Barros, D. K.; Costa, E. J. C.; De Souza, K. S.; Passos, R.R.; Da Veiga, V. F.; Chaar, J. D. S. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Química Nova**, vol. 31, no. 5, p. 1062–1066, 2008

Saxena, P.; Jawale, S.; Joshipura, M. H. A review on prediction of properties of biodiesel and blends of biodiesel. **Procedia Engineering**, vol. 51, p. 395–402, 2013.

Serqueira, D. S.; Fernandes, D. M.; Cunha, R. R.; Squissato, A. L.; Santos, D. Q.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. **Fuel**, vol. 118, p. 16–20, 2014.

Serrano, M.; Oliveros, R.; Sánchez, M.; Moraschini, A.; Martínez, M.; Aracil, J. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties. **Energy**, vol. 65, p. 109–115, 2014.

Schale, S. P.; Le, T. M.; Pierce, K. M. Predicting feedstock and percent composition for blends of biodiesel with conventional diesel using chemometrics and gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, vol. 94, p. 320–327, 2012.

Siddharth, J.; Sharma, P. M. Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 667–678, 2010

Singh, A. K.; Fernando, S. D.; Hernandez, R. Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 1161-1164, Feb. 2007.

Soares, I. P.; Rezende, T. F.; de Cássia, R.; Pereira, C.; dos 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**, vol. 22, no. 7, p. 1229-1235, 2011.

Teixeira, L. S. G.; Assis, J. R. C.; Mendonça, D. R.; Santos, I. V. T.; Guimarães, P. B. R.; Pontes, L. M. A.; J. R. S. Teixeira, J. R. S. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 9, p. 1164–1166, Sept. 2009.

Tomazzoni, G.; Meira, M.; Quintella, C. M.; Zagonel, G. F.; Costa, B. J.; Oliveira, P. R.; Pepe, I. M.; da Costa Neto, P. R. Identification of Vegetable Oil or Biodiesel Added to Diesel Using Fluorescence Spectroscopy and Principal Component Analysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 91, p. 215–227, 2013.

Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, vol. 2, p. 37–52, 1987.