

**USO DA ESPECTROSCOPIA NIR E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA  
PARA PROSPECÇÃO DE OLEAGINOSAS QUANTO AS SUAS  
CARACTERÍSTICAS DE ÓLEO E PROTEÍNA**

**POLLYNE BORBOREMA ALVES DE ALMEIDA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**FEVEREIRO/2013**

**USO DA ESPECTROSCOPIA NIR E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA  
PARA PROSPECÇÃO DE OLEAGINOSAS QUANTO AS SUAS  
CARACTERÍSTICAS DE ÓLEO E PROTEÍNA**

**POLLYNE BORBOREMA ALVES DE ALMEIDA**

**Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciências Agrárias da Universidade  
Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão,  
como parte das exigências para obtenção  
do título de Mestre em Ciências Agrárias  
/ Área de Concentração: Energias  
renováveis e Biocombustíveis.**

**Orientador: Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**FEVEREIRO/2013**

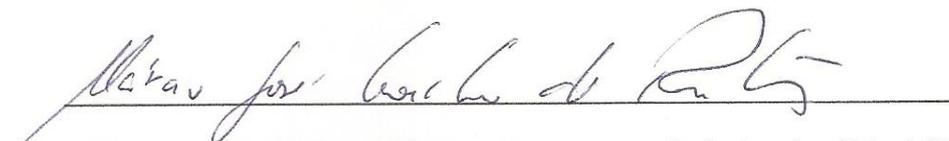
**USO DA ESPECTROSCOPIA NIR E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA  
PARA PROSPECÇÃO DE OLEAGINOSAS QUANTO AS SUAS  
CARACTERÍSTICAS DE ÓLEO E PROTEÍNA**

**POLLYNE BORBOREMA ALVES DE ALMEIDA**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciências Agrárias da Universidade  
Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão,  
como parte das exigências para obtenção  
do título de Mestre em Ciências Agrárias  
/ Área de Concentração: Energias  
renováveis e Biocombustíveis.

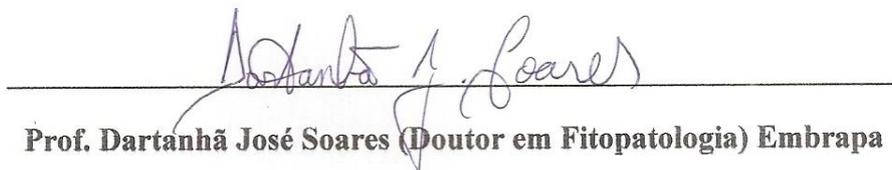
Aprovada em 08 de fevereiro de 2013

**Banca Examinadora**



**Prof. Márcio José Coelho de Pontes (Doutor em Química Analítica) UFPB**

**Avaliador**



**Prof. Dartanhã José Soares (Doutor em Fitopatologia) Embrapa**

**Avaliador**



**Prof. Everaldo Paulo de Medeiros (Doutor em Química Analítica) Embrapa**

**Orientador**

Aos meus pais Pedro de Almeida Santos e Soraia Borborema Alves de Almeida pela dedicação, paciência e por tornarem meus sonhos possíveis.

Dedico

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela benção e saúde de cada dia permitindo que eu estivesse sempre apta a realizar os trabalhos designados por Ele.

Aos meus pais, irmãos e familiares por me fortalecerem e confiarem na minha capacidade para obtenção deste título.

À UEPB pela formação desde a graduação e a Embrapa Algodão pela oportunidade de estágio e realização das pesquisas.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros pelo acolhimento e ensinamentos tanto científicos como éticos, os quais guardarei com muito carinho.

Ao Prof Dr. Dartanhã José Soares pelo aceite em participar da banca examinadora. Assim como também agradeço ao Prof. Dr. Márcio José Coelho de Pontes pelo aceite na avaliação deste trabalho, além da ajuda essencial no tratamento de dados e utilização de *softwares*.

A pesquisadora Simone Mendonça e a José Antônio da Embrapa Agroenergia pela realização das análises de cromatografia gasosa.

Aos amigos do LATECQ, João Paulo, Edjane Valéria, Lígia Sampaio, Betânia Hermenegildo, Welma Vilar, Iranilma Maciel, Katcilânya Almeida, Germana Rosy e

Demétrius Silva pelo apoio, conversas e descontração tornando nosso ambiente de trabalho familiar e prazeroso.

Aos queridos amigos do Laboratório de Biologia Molecular, em especial Morganna Pollyne e Antônio Arroxelas, por me terem como membro da equipe, ajudando sempre que possível e aconselhando em todas as horas.

À Silas Lucena pelo carinho e dedicação para que tudo fosse realizado da melhor forma.

A todos que contribuíram na realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE SIGLAS .....	IX
RESUMO .....	X
ABSTRACT .....	XII
1. INTRODUÇÃO .....	16
1.1 OBJETIVOS .....	17
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	19
2.1 MUDANÇAS CLIMÁTICAS E AQUECIMENTO GLOBAL .....	19
2.2 ENERGIAS RENOVÁVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS .....	19
2.3 PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL (PNPB) .....	20
2.4 CULTURAS OLEAGINOSAS .....	21
2.4.1 AMENDOIM .....	21
2.4.2 GERGELIM .....	21
2.4.3 MAMONA .....	22
2.4.4 ALGODÃO .....	23
2.6 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA EM DADOS ESPECTRAIS DE ORIGEM AGRÍCOLA .....	25
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	28
3.1 AMOSTRAS .....	28
3.2 MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA VIS - NIR .....	28

3.3 ENSAIOS DE REFERÊNCIA .....	29
3.3.1 SELEÇÃO DE GENÓTIPOS .....	29
3.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEO E OBTENÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS ..	30
3.4.3 ÁCIDOS GRAXOS .....	30
3.4.4 PROTEÍNAS TOTAIS .....	31
3.4.5 TRATAMENTO DE DADOS .....	31
3.4.5.1 PRÉ-PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS BRUTOS NA REGIÃO VIS-NIR .....	31
3.4.5.2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA .....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
4.1 RESULTADOS DE TEOR DE ÓLEO .....	33
4.2 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS .....	33
4.2.1 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA GENÓTIPOS DE AMENDOIM .....	33
4.2.2 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA GENÓTIPOS DE GERGELIM .....	34
4.2.3 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA GENÓTIPOS DE MAMONA .....	34
4.2.4 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA GENÓTIPOS DE ALGODÃO .....	35
4.3 RESULTADOS DE PROTEÍNA TOTAL .....	36
4.4 MEDIDAS ESPECTRAIS NÃO DESTRUTIVAS .....	36
4.4.1. PERFIL DOS ESPECTROS BRUTOS GERADOS NA REGIÃO VIS-NIR DE 400 A 2500 NM .....	36
4.5.1 MODELOS ANALÍTICOS NÃO DESTRUTIVOS EM SEMENTES DE GENÓTIPOS DE AMENDOIM .....	40
5. CONCLUSÕES .....	43
6. PERSPECTIVAS FUTURAS .....	44
REFERÊNCIAS .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do principais ácidos graxos de sementes de gergelim.....	22
Tabela 2 - Porcentagem de ácidos graxos descritas por Codex para óleo de caroço de algodão. .....	23
Tabela 3 – Quantidade de acessos utilizados na construção dos modelos de calibração.....	28
Tabela 4 - Teor de óleo em sementes de genótipos analisados.....	33
Tabela 5 - Perfil de ácidos graxos de genótipos de amendoim.....	33
Tabela 6 - Perfil de ácidos graxos de genótipos de gergelim.....	34
Tabela 7 - Perfil de ácidos graxos de genótipos de mamona.....	35
Tabela 8 - Perfil de ácidos graxos de genótipos de algodoeiro.....	35
Tabela 9 - Proteína total em sementes de genótipos analisados.....	36
Tabela 11 - Faixas espectrais e pré- processamentos utilizados no modelo de predição de gergelim.....	38
Tabela 12 - Faixas espectrais e pré-processamentos utilizados no modelo de predição de mamona.....	39
Tabela 13 - Faixas espectrais e pré-processamentos utilizados no modelo de predição de algodão.....	39
Tabela 14 - Parâmetros de calibração obtidos por PLS em sementes de amendoim.....	40
Tabela 15 - Parâmetros de calibração obtidos por PLS em sementes de gergelim.....	40
Tabela 16 - Parâmetros de calibração obtidos por PLS em óleo de mamona.....	41
Tabela 17 - Parâmetros de modelos de calibração por APS - MLR e PLS para genótipos de algodão.....	42

Tabela 18 - Parâmetros de modelos de predição por APS - MLR e PLS para genótipos de algodão .....	42
---	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do processo de reflectância difusa por uma superfície sólida.....	25
Figura 2 - Espectrômetro VIS – NIR modelo XDS Rapid Content Analyzer.....	29
Figura 3 - Sementes intactas de algodão, amendoim e gergelim em célula de quartzo. ....	29
Figura 4 - Óleo de mamona em células de quartzo. ....	29
Figura 5 - RMN de baixo campo (MQA Oxford 7005). ....	29
Figura 6 - Espectros brutos dos genótipos de amendoim de 400 a 2500 nm. ....	36
Figura 7 - Espectros brutos dos genótipos de gergelim de 400 a 2500 nm.....	37
Figura 8 - Espectros brutos dos genótipos de algodão de 400 a 2500 nm. ....	37
Figura 9 - Espectros brutos de óleo dos genótipos de mamona de 400 a 2500 nm.....	37

## LISTA DE SIGLAS

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis

APS – MLR: Algoritmo das Projeções Sucessivas em Regressão Linear Múltipla

B100: Biodiesel Puro

IPCC: Painel intergovernamental de Mudanças Climáticas

MLR: Regressão Linear Múltipla

MPLS: Regressão por Mínimos Quadrados Parciais Modificada

MSC: Correção do espalhamento de luz

NIR: Infravermelho Próximo

PCR: Regressão por Componentes Principais

PLS: Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

R: Índice de Correlação

RMSECV: Raiz quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada

RMSEP: Raiz quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão

SNV : Desvio Normal Padrão

SPXY: Partição de amostra baseado na distância de **X-y**

## RESUMO

ALMEIDA, Pollyne Borborema Alves de

Uso da espectroscopia NIR e calibração multivariada ... características de óleo e proteína

Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão

Fevereiro, 2013

Uso da espectroscopia NIR e calibração multivariada para prospecção de oleaginosas quanto as suas características de óleo e proteína

Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros

O potencial de aplicação da espectrometria NIR foi estudado para prospecção de genótipos de oleaginosas quanto às suas características de óleo e proteína. Espectros na região de 400 a 2500 nm foram obtidos em sementes de amendoim, gergelim, algodão e do óleo de mamona. As medidas de referência contemplaram: teor de óleo, proteína total e ácidos graxos. A técnica de PLS foi utilizada para o desenvolvimento dos modelos para os genótipos de amendoim, gergelim e mamona. Sendo para amendoim: teor de óleo ( $R = 0,5$  e  $RMSECV = 1,7 \%$ ), teor de água ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,2 \%$ ), ácido oleico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 1,1 \%$ ), ácido linoleico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,8 \%$ ), ácido palmítico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,1 \%$ ) e esteárico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,3 \%$ ); Gergelim: teor de água ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,1 \%$ ), teor de óleo ( $r = 0,8$  e  $RMSECV = 1,7 \%$ ), proteína total ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,9 \%$ ), , ácido oleico ( $r = 0,8$  e  $RMSECV = 0,8 \%$ ), ácido linoleico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,8 \%$ ), ácido palmítico ( $r = 0,9$  e  $RMSECV = 0,1 \%$ ), ácido esteárico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,1 \%$ ) e ácido linolênico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,01 \%$ ) e; mamona: ácido ricinoleico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,57 \%$ ), ácido oleico ( $r = 0,9$  e  $RMSECV = 0,18 \%$ ), ácido linoleico ( $r = 0,9$  e  $RMSECV = 0,25 \%$ ), ácido palmítico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,04 \%$ ), ácido esteárico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,03 \%$ ) e ácido linolênico ( $R = 0,7$  e  $RMSECV = 0,01 \%$ ). Nas amostras de algodão foram aplicadas técnicas de seleção de amostras (algoritmo de partição de amostras) e de variáveis (algoritmo das projeções sucessivas -APS). Os modelos PLS e APS-MLR foram comparados e este forneceu melhores resultados: teor de óleo ( $R = 0,7$  e  $RMSEP = 2,1 \%$ ), teor de água ( $R = 0,5$  e  $RMSEP = 0,9 \%$ ), ácido linoleico ( $R = 0,1$  e  $RMSEP = 2,0 \%$ ), ácido

oleico ( $R = 0,7$  e  $RMSEP = 0,3 \%$ ), ácido palmítico ( $R = 0,3$  e  $RMSEP = 0,9 \%$ ) e ácido esteárico ( $R = 0,05$  e  $RMSEP = 0,05 \%$ ). Os teores de óleo, água, proteína total e de ácidos graxos foram preditos por modelagem dos espectros VIS-NIR e calibração por PLS e APS-MLR em oleaginosas. Os modelos são viáveis para medidas não destrutivas de sementes em fase de melhoramento genético.

Palavras-chave: Sementes, Infravermelho próximo, SPA-MLR.

## ABSTRACT

The potential application of NIR spectroscopy was studied to prospect oil seeds as to its characteristics of oil and protein. Spectra in the region 400-2500 nm were obtained from seeds of peanut, sesame, cotton and castor oil. The reference measurements included: oil content, protein and fatty acids. Using the technique PLS calibration models were developed for genotypes of groundnut, sesame and castor. As for peanuts: oil content ( $R = 0.4$  and  $RMSECV = 1.7\%$ ), water content ( $R = 0.7$  and  $RMSECV = 0.2\%$ ), oleic acid ( $R = 0.7$  and  $RMSECV = 1.1\%$ ), linoleic acid ( $R = 0.7$  and  $RMSECV = 0.8\%$ ), palmitic acid ( $R = 0.8$  and  $RMSECV = 0.1\%$ ) and stearic acid ( $R = 0.6$  and  $RMSECV = 0.3\%$ ); Sesame: oil content ( $R = 0.7$  and  $RMSECV = 1.7\%$ ), water content ( $R = 0.9$  and  $RMSECV = 0.1\%$ ), total protein ( $R = RMSECV = 0.8$  and  $0.9\%$ ), oleic acid ( $R = 0.6$  and  $RMSECV = 0.8\%$ ), linoleic acid ( $R = 0.8$  and  $RMSECV = 0.8\%$ ), palmitic acid ( $R = 0.9$  and  $RMSECV = 0.1\%$ ), stearic acid ( $r = 0.6$  and  $RMSECV = 0.1\%$ ) and linolenic acid ( $R = 0.8$  and  $RMSECV = 0.01\%$ ) and; castor : ricinoleic acid ( $R = 0.90$  and  $RMSECV = 0.57\%$ ), oleic acid ( $R = 0.94$  and  $RMSECV = 0.18\%$ ), linoleic acid ( $R = 0.90$  and  $RMSECV = 0.25\%$ ), palmitic acid ( $R = 0.92$  and  $RMSECV = 0.04\%$ ), stearic acid ( $R = 0.91$  and  $RMSECV = 0.03\%$ ) and linolenic acid ( $R = 0.51$  and  $= 0.01$   $RMSECV$  %). Techniques were applied to cotton selection of samples and variables (APS-MLR). The models PLS and APS-MLR were compared and this obtained better results: oil content ( $R = 2.1\%$  e  $RMSEP = 0.7$ ), water content ( $R = 0.9\%$  and  $RMSEP = 0.5$ ), linoleic acid ( $r = 2.0\%$  and  $RMSEP = 0.1$ ), oleic acid ( $R = 0.3\%$  and  $RMSEP = 0.7$ ), palmitic acid ( $R = 0.9\%$  and  $RMSEP = 0.3$ ) and stearic acid ( $R = 0.05$  and  $RMSEP = 0.05\%$ ). The levels of oil, water, total protein and fatty acids were predicted in seed and oil by VIS-NIR modeling spectra and calibration by PLS and MLR-APS in oilseeds.

Key-words: Seeds, Near infrared, SPA-MLR

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes renováveis de energia tem sido cada vez mais necessário no cenário mundial. A escassez das reservas de petróleo, ocasionando alto preço, além da poluição causada pela queima de combustíveis fósseis tem gerado grandes discussões.

Por produzirem menor quantidade de dióxido de carbono e serem gerados a partir de fontes renováveis de energia, os combustíveis derivados de material vegetal, como biomassa e óleo vegetal, denominados biocombustíveis, tem se tornado uma alternativa cada vez mais viável a esta problemática.

O biodiesel produzido pelo processo de transesterificação de óleos vegetais, residual e gordura animal, possui propriedades importantes, número de cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade, estabilidade à oxidação e lubricidade, comprovando sua adequação como combustível alternativo. As principais vantagens estão em constituir-se na maior parte de matérias-primas renováveis, ser biodegradável e fornecer redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão (KNOTHE, 2006).

Com o objetivo de implementar de forma sustentável, tanto técnica como econômica, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, o Governo Federal brasileiro criou um programa interministerial, denominado Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), e a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado, em qualquer parte do território nacional.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o aumento da adição de biodiesel ao diesel de petróleo desde o lançamento do PNPB, tem causado maior demanda de produção de óleos vegetais. Em 2010, com adição obrigatória de 5% (v/v), foram necessários 2 bilhões de litros de óleos vegetais para atender ao programa.

O Brasil, considerado um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel, apresentou em 2011 uma produção efetiva de 2,7 milhões de m<sup>3</sup>, correspondente a 39,5% da

capacidade total de produção. Obtido por meio do processamento de diferentes tipos de matéria-prima de 2005 a 2011, tendo como principais fontes para produção do biodiesel B100, óleo de soja (81,2% do total), gordura animal com 13,4% e óleo de algodão com 3,7%. As demais fontes somaram 1,7% que correspondem a outros materiais graxos como óleo de palma (dendê), óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo (gergelim) e óleo de fritura usado (ANP, 2012).

Para que o biodiesel possa efetivamente substituir o diesel de petróleo deve ser de boa qualidade e com características comparáveis àquele. Segundo Knothe (2006) é fundamental conhecer a composição em ácidos graxos do óleo para inferir sobre a qualidade do biodiesel.

As ferramentas analíticas aplicadas ao controle de qualidade e de processo nesse caso são laboriosas, de alto custo, geram grande quantidade de resíduos tóxicos, além de serem destrutivos, impossibilitando o posterior uso do material analisado. Apesar da abundância e potenciais benéficos ambientais, o uso de vegetais para fins energéticos tem sido uma tarefa desafiadora, exigindo grandes investimentos em ciência e tecnologia (HIMMEL et al, 2007; SCHUBERT, 2006).

A espectroscopia NIR tem proporcionado grandes avanços científicos com métodos de análise menos invasivos, rápidos e de baixo custo operacional com mínima demanda de mão de obra especializada. Esta técnica, a qual utiliza espectroscopia vibracional, tem sido considerada uma ferramenta promissora na tecnologia de processos analíticos. Dentre inúmeras vantagens, destacam-se a rápida aquisição de espectros, análises não-destrutivas, não-invasivas e a mínima necessidade de preparo de amostras (BLEYE et al., 2012).

No trabalho de melhoramento vegetal de oleaginosas, um dos desafios atuais é garantir a disponibilidade de métodos diretos que utilizem pouca instrumentação para predição dos teores de óleo, ácidos graxos, umidade, proteína, viscosidade em sementes e grãos intactos. O desenvolvimento de métodos mais rápidos, com reduzido impacto ambiental, que sejam não invasivos e não destrutivos são cada vez mais requeridos.

## 1.1 OBJETIVOS

### Objetivo Geral

Desenvolver e avaliar modelos espectrais multivariados de predição para propriedades físico-químicas e ácidos graxos em genótipos de amendoim, gergelim, mamona e algodão.

### Objetivos Específicos

- Desenvolver modelos de calibração (PLS) por espectrometria VIS-NIR para ácidos graxos em óleo de genótipos de mamona;
- Desenvolver modelos de calibração (PLS) não destrutivos por medidas espectrais VIS-NIR para predição de teor de óleo, água e de ácidos graxos em genótipos de amendoim, gergelim e algodão;
- Desenvolver modelos não destrutivos de calibração (seleção de amostras e de variáveis: APS-MLR) por medidas espectrais VIS-NIR para predição de teor de óleo, água, proteína e de ácidos graxos em genótipos de algodão.
- Avaliar modelos de calibração desenvolvidos por medidas espectrais VIS-NIR e diferentes técnicas quimiométricas para genótipos de algodão.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 MUDANÇAS CLIMÁTICAS E AQUECIMENTO GLOBAL

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas – IPCC (Do inglês: Intergovernmental Panel on Climate Change) como variações estatísticas significativas em parâmetros climáticos, têm gerado preocupações e discussões em diversos países.

O crescente aumento da concentração de gases do efeito estufa, gerado principalmente pelo uso de combustíveis fósseis desde o início da revolução industrial, o desmatamento indiscriminado de florestas nativas, e outras atividades humanas são os fatores responsáveis pelas mudanças climáticas (IPCC, 2007).

No Brasil, a tentativa de redução da emissão dos gases do efeito estufa foi oficializada pela Política Nacional sobre Mudança do Clima, instituída pela lei nº 12.187/2009, sendo este um compromisso voluntário do Brasil junto à Convenção-Quadro da ONU sobre Mudança do Clima (Ministério do Meio Ambiente, 2013).

O aquecimento global, aumento de temperatura do planeta, tem se destacado dentre os fenômenos de mudanças climáticas. Além deste, eventos climáticos extremos, alterações no regime de chuvas, perturbações nas correntes marítimas, retração de geleiras e elevação do nível dos oceanos também têm sido observadas com maior frequência (GHINI, 2011).

### 2.2 ENERGIAS RENOVÁVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS

Desde a Revolução Industrial e até os dias atuais, o petróleo é considerado a principal fonte de energia. Apesar da preocupação com a diminuição drástica das reservas naturais, sua elevada densidade energética e a facilidade de transporte, este passou a ser fonte de todos os combustíveis líquidos, além de muito utilizado como matéria-prima em indústrias (PARENTE, 2003).

Mesmo antes da crise energética das décadas de 70 e 80, óleos vegetais e gorduras animais já teriam sido estudados como combustíveis alternativos. O baixo poder de conversão das máquinas a vapor em energia motivou Rudolf Diesel ao desenvolvimento do motor diesel. O primeiro teste foi realizado em meados de 1900 com a utilização de óleo de amendoim em motores feitos para queima de petróleo, demonstraram o aproveitamento equivalente para ambos sem necessidade nenhuma modificação nestas máquinas (PAHL, 2005).

Com a crescente utilização dos óleos vegetais em motores diesel, percebeu-se a formação de incrustações e depósitos, danificando estes motores. Com o intuito de diminuir a viscosidade deste combustível, em 1939 propôs a quebra das ligações éster-glicéridicas e assim, a utilização diretamente dos ácidos graxos remanescentes. Atualmente, o uso de misturas binárias (diesel:petrodiesel), pirólise, microemulsificação e transesterificação vem sendo estudadas para resolver tal problemática (KNOTHE, 2006).

A crescente preocupação com a escassez das fontes de combustíveis fósseis vem aumentando a demanda de energia proveniente de fontes renováveis. No Brasil, apesar do potencial para produção do bioetanol, programas do Governo Federal tem aumentado cada vez mais a utilização do biodiesel.

Segundo Knothe (2006), biodiesel pode ser definido como ésteres mono-alquílicos de óleos e gorduras, obtido por meio da separação entre os ésteres de ácidos graxos e o glicerol, realizado pela reação de transesterificação.

### 2.3 PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL (PNPB)

Com o aumento do percentual obrigatório de adição para 5% (v/v), a produção de biodiesel (B100) aumentou 12% em relação à 2010 (ANP, 2012). O desenvolvimento dos processos industriais tem favorecido o PNPB, credenciando o Brasil como um dos maiores produtores desse biocombustível, juntamente com a Alemanha e os Estados Unidos.

Além disso, o biodiesel pode ser utilizado ainda para a geração e abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas, antes dependentes de geradores movidos a óleo diesel. Nessas regiões, poderão ser aproveitadas oleaginosas locais, gerando mais empregos no campo e na indústria a partir da produção de matérias-primas, da assistência técnica rural, da montagem e operação das plantas industriais para produção, do transporte e da distribuição (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2013).

## 2.4 CULTURAS OLEAGINOSAS

### 2.4.1 AMENDOIM

O amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é uma das mais importantes oleaginosas cultivadas no mundo. Apesar de ser originário da América do Sul, o gênero *Arachis* é bem distribuído nos países ao longo do mediterrâneo, como China, África, Índia, Japão e Estados Unidos da América (ZHAO et al, 2012)

Participa com 10% da produção mundial de óleo comestível, com uma produção em torno de 33 milhões de toneladas/ ano, sendo China, Índia e os Estados Unidos os principais produtores dessa oleaginosa (USDA, 2012). A produção nacional para a safra 2012/ 2013 deve alcançar 308,3 mil toneladas, sendo o Estado de São Paulo o principal produtor (CONAB, 2013).

A importância econômica do amendoim está baseada no seu valor protéico e no alto teor de óleo obtido de suas sementes. A farinha possui o dobro da quantidade de aminoácidos essenciais à dieta humana, em especial arginina, importante para lactentes. Além das proteínas, os grãos são ricos em vitaminas dos complexos B e E, antioxidantes naturais, além do resveratrol, a substância também presente no vinho tinto que protege o sistema cardiovascular (FREIRE et al., 2005).

Apesar da considerável participação no mercado alimentício mundial, a contaminação por micotoxinas, toxinas produzida por fungos filamentosos em condições ambientais específicas (MOSS,1998), tem posto o amendoim no quadro de matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil.

### 2.4.2 GERGELIM

O gergelim (*Sesamun indicum* L.) da família *Pedaliaceae*, é considerada a planta herbácea de maior teor de óleo, podendo atingir até 60% da massa da semente. O óleo proveniente das sementes deste vegetal possui qualidade superior e maior estabilidade pela quantidade elevada de insaturações e presença de antioxidantes naturais (BELTRÃO e VIEIRA, 2001; BAILEY, 2005).

Amplamente usado na indústria alimentícia como condimento e fonte de óleo, o gergelim é uma espécie oleaginosa produzida em grandes áreas nos países asiáticos, sendo China e Índia os maiores produtores. No Brasil, sua produção é basicamente oriunda de

pequenos e médios produtores dos estados de GO, MT, MG, SP, PB, BA, PE, CE, PI e RN que utilizam a mão-de-obra familiar (CONAB, 2013).

A composição química das sementes varia de acordo com a origem, cor, variedade e tamanho, atingindo até 25% de proteína. Além da presença de antioxidantes naturais como sesamina, sesamolina e tocoferóis, a composição de ácidos graxos confere dentre outras propriedades favoráveis, maior estabilidade ao óleo de gergelim. A Tabela 1, lista porcentagens padrão para consumo na alimentação, descritas por FAO/ WHO Codex.

**Tabela 1 - Composição dos principais ácidos graxos de sementes de gergelim.**

Ácidos Graxos	Faixa (%)
Oleico (C18:1)	35,9 – 42,3
Linoléico (C18:2)	41,5 – 47,9
Linolênico (C18:3)	0,3 – 0,4
Palmítico (C16:0)	7,9 – 12,0
Palmitoléico (C16:1)	0,1 – 0,2
Esteárico (C18:0)	4,8 – 6,1

Fonte: Codex (1999)

#### 2.4.3 MAMONA

A mamoneira (*Ricinus communis* L.) é uma espécie de oleaginosa adaptável a diversos climas e tipos de solo, podendo ser cultivada nas zonas tropicais e subtropicais do planeta. Pertence à família *Euphorbiaceae*, a qual reúne um grande número de plantas de regiões tropicais, atualmente tem ampla distribuição geográfica, incluindo regiões frias (BELTRÃO et al, 2007).

O óleo extraído das sementes, também conhecido como óleo de rícino, é o seu principal produto. No passado foi utilizado para iluminação e lubrificação, com relatos de uso na medicina, e nos dias atuais tem grande aplicação na área de cosméticos, lubrificantes e polímeros. O ácido ricinoleico representa cerca de 90% da composição do óleo e seus principais grupos funcionais são uma hidroxila posicionada no carbono 12, uma insaturação no carbono 9 e um grupo carboxila na parte terminal de sua cadeia. Com isso o óleo de mamona possui alta solubilidade em álcool metílico e etílico diferindo dos demais óleos vegetais na natureza (WEISS, 1983; MOSHKIN, 1986)

No Brasil, a mamoneira desenvolveu-se nas regiões Sudeste, Sul e Nordeste, tendo neste último grande apelo e vertente para a agricultura familiar com a implementação do PNPB. Também considerando as condições ambientais ótimas para o desenvolvimento dessa cultura, como umidade relativa do ar em nível médio (50 a 65%), alta incidência de luz solar e temperatura noturna amena (BELTRÃO et al, 2007).

#### 2.4.4 ALGODÃO

O Algodoeiro (*Gossypium spp.*) pertencente à família *Malvaceae* é um arbusto naturalmente perene, porém cultivado em regime anual para propósitos comerciais. Com o auxílio do melhoramento genético convencional, algumas variedades das espécies comumente utilizadas foram desenvolvidas, quanto à fibra e semente, para melhoria das propriedades agronômicas (BAILEY, 2005).

Em termos econômicos, é tida como trina por produzir três produtos de alta importância para a cadeia de produção. Sendo, a fibra o produto principal; o óleo utilizado na alimentação humana e para produção de energia; a torta como concentrado proteico para formulação de ração animal. Além disso, o línter é uma fonte de celulose para produtos médicos, estofados e papel de qualidade superior (BELTRÃO et al., 2008).

O perfil de ácidos graxos em sementes de algodão é variável de acordo com o genótipo e as condições de desenvolvimento do algodoeiro, considerando temperatura, períodos chuvosos e práticas agronômicas. A Organização de Alimentos e Agricultura da Organização Mundial de Saúde (FAO/WHO) determinou as faixas de ácidos graxos para comercialização de óleos e gorduras, descritas por Codex (1999) para óleo de sementes de algodão, visualizadas na Tabela 1.

**Tabela 2 - Porcentagem de ácidos graxos descritas por Codex para óleo de caroço de algodão.**

Ácidos Graxos	Típico (%)	Faixa (%)
Oleico (C18:1)	18,6	14,7 – 21,7
Linoléico (C18:2)	54,4	46,7 – 58,3
Linolênico (C18:3)	0,7	0,0 – 0,4
Palmítico (C16:0)	21,6	21,4 – 26,4
Palmitoléico (C16:1)	0,6	0 – 1,2
Esteárico (C18:0)	2,6	2,1 – 3,3

Fonte: Codex (1999)

## 2.5 ESPECTROSCOPIA NIR

A espectroscopia é a ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética (raios gama, raios X, ultravioleta, visível, infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio, entre outras) com a matéria em diferentes estados: gasoso, líquido e sólido (PAVIA et al., 2010).

Algumas técnicas espectroscópicas possuem atratividade para medidas analíticas de maneira não destrutiva e dentre elas se destaca a espectrometria no infravermelho próximo (do inglês, *Near Infrared* – NIR). Essa técnica permite o desenvolvimento de métodos não destrutivos e não invasivos, rápidos, com baixo impacto ambiental (com mínimo de reagentes/solventes) e baixo custo (PASQUINI, 2003).

A grande maioria dos compostos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, absorvem frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho. A energia denominada infravermelho compreende a região de número de onda entre  $14290$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , sendo a faixa de  $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$  referente à região do infravermelho médio (Do inglês: *midium infrared* – midIR) e  $14290$ - $4000\text{ cm}^{-1}$  ao infravermelho próximo (BARBOSA, 2008).

A região do infravermelho próximo (NIR) abrange a faixa espectral em que ocorrem bandas de absorção correspondentes a sobretons e combinações das vibrações fundamentais de ligações C – H, O – H e N – H. Dentre as vantagens dessa técnica, pode-se destacar: simplicidade no preparo das amostras, natureza não-invasiva e não-destrutiva com alta penetração da radiação na amostra, as medidas são rápidas, pode-se utilizar caminhos ópticos de tamanhos variáveis, além da simplicidade e robustez dos instrumentos quando comparados aqueles da região do MID, permitindo a monitoração em linha de processos de produção (KIM et al., 2006).

Os processos não destrutivos e não invasivos que empregam a região do visível ou do infravermelho próximo, usam, em sua maioria, medidas de transmitância ou de reflectância difusa (SKOOG e HOLLER, 2006).

A absorbância é a entidade que é diretamente proporcional à concentração da espécie medida na amostra, sendo que  $A = \epsilon bC$ , em que  $\epsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar da espécie química,  $b$  o caminho óptico e  $C$ , a concentração; referidas medidas requerem geralmente que a amostra esteja em solução líquida ou que permita a passagem do feixe radiação.

Em medidas de sólidos, como sementes e grãos, o processo mais utilizado é por reflectância difusa para determinações não destrutivas e não invasivas. O fenômeno da reflectância é observado quando uma fração da radiação incidente sobre uma superfície de um

sólido é refletida e a fração complementar é absorvida pela amostra. Na Figura 1, ilustra-se a ocorrência do processo de reflectância difusa causada pelo feixe F1. Onde, uma função de R é obtida para estabelecer uma relação entre a radiação incidente e a radiação absorvida.

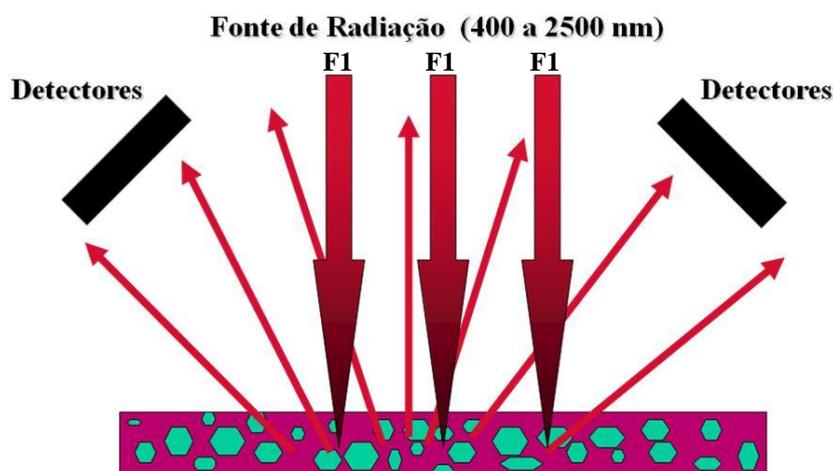


Figura 1 - Ilustração do processo de reflectância difusa por uma superfície sólida.

(Fonte: Foss Analytical)

Para este fenômeno emprega-se o modelo proposto por Kubelka – Munk (KESSLER et al., 2009). Uma função de R é obtida para estabelecer uma relação entre a radiação incidente e a radiação absorvida.

## 2.6 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA EM DADOS ESPECTRAIS DE ORIGEM AGRÍCOLA

Com o avanço nos equipamentos de análises químicas, cada vez mais tem aumentado a quantidade de dados a serem analisados. De posse dos dados resultantes de tais análises, faz-se necessário o uso de ferramentas matemáticas capazes de extrair informações relevantes.

Devido à necessidade de análises que possibilitem o posterior uso das amostras para trabalhos que envolvem melhoramento vegetal, assim como análises de materiais sem remoção do campo, técnicas espectroscópicas aliadas à análise multivariada têm sido amplamente utilizadas no desenvolvimento de modelos quimiométricos para fins agrícolas.

Por se tratarem de materiais biológicos de diferentes aspectos físicos e químicos, a diferença das grandezas, ruídos e interferentes físicos e químicos podem comprometer a construção do modelo de calibração. Os métodos de pré-processamentos são importantes na padronização dos dados a serem analisados, tendo finalidade de remoção ou redução da variação e/ou radiação espúria nos espectros obtidos (PEDRO, 2004).

A construção do modelo de calibração multivariada emprega com frequência as técnicas de Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão em Componentes Principais (PCR) e Regressão em Mínimos Quadrados Parciais (PLS) (BRERETON, 2003). A validação desses modelos é realizada a partir da capacidade preditiva do modelo, avaliado pela raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE, do inglês: Root Mean Square Error). Em geral, usam-se um conjunto de predição para verificar o erro relativo obtido da comparação dos resultados de outras medidas realizadas.

Além disso, a grande quantidade de informações fornecidas pelas análises espectrocópicas permitem o uso de algoritmos para seleção de variáveis, com a finalidade de selecionar variáveis relevantes na construção do modelo e, desconsiderar as que não contêm informações de interesse em relação ao parâmetro a ser predito. Muitos algoritmos são conhecidos, dentre estes, se destaca o algoritmo das projeções sucessivas – APS (LIRA, 2010).

Em trabalhos com matrizes complexas, como materiais biológicos, é importante a escolha de um conjunto representativo de amostras. Um algoritmo clássico para seleção de amostras é o Kennard-Stone. Em 2005 foi proposto por Galvão e colaboradores uma nova estratégia, utilizando além dos valores instrumentais (X), os valores de referência (Y) para seleção de amostras, conhecido como algoritmo de partição de amostra baseados nas distâncias de X e Y (SPXY).

No processo de construção de modelos de calibração buscam-se respostas lineares com a variável dependente ou a propriedade preditora ou estimadora:

$$y_i = \sum_{j=1}^J b_j x_j + e_i \quad (1)$$

Em que  $b_j$  denota as constantes lineares,  $x_j$  refere-se as variáveis independentes (sinais instrumentais: absorvância, corrente, sinal de RMN, entre outros),  $y_i$  são as respostas ou variáveis dependentes (propriedade físico-química de interesse e  $e_i$  são os resíduos gerados do modelo.

A expressão matricial é análoga a equação anterior e possui a seguinte notação:

$$Y = bX + e \quad (2)$$

Para dados espectrais em relação a uma resposta físico-química, como exemplo,  $Y$  é a matriz contendo concentração de uma espécie ou a viscosidade de um líquido, enquanto  $X$  é a matriz contendo os sinais espectrais e  $e$  é a matriz com os resíduos obtidos.

Apesar de ser uma técnica ainda em expansão, o primeiro trabalho utilizando espectroscopia e análise multivariada para determinação de compostos em material agrícola foi datado em 1968, tendo como objetivo a quantificação de umidade em sementes de girassol (BEM-GERA e NORRIS, 1968). Deste então, modelos quimiométricos têm sido desenvolvidos para determinação rápida e não-destrutiva, principalmente, de umidade, proteína e teor de óleo em forragem, legumes e cereais (PATIL et al., 2010).

Em oleaginosas, utilizando a técnica do infravermelho próximo foi determinado ácido oleico em sementes de girassol por regressão PLS na faixa de comprimento de onda entre 1596 e 1794 nm (CANTARELLI et al., 2009); quantificação de ácidos graxos em soja por regressão MPLS (do inglês: *modified partial least squares*), PLS e PCR (do inglês: *Principal Component Regression*) com pré-processamento dos espectros por SNV e primeira derivada na faixa de comprimento de onda entre 856 e 1048 nm (PATIL et al., 2010); em amendoim por regressão PLS nos espectros derivados na faixa entre 1600 a 2400 nm (SUNDARAM et al., 2011); e quantificação de proteína e teor de óleo em algodão utilizando regressão por PLS e LS-SVM e seleção de variáveis (SPA) (HUANG et al., 2013).

Em todos os trabalhos os resultados de referência foram obtidos por cromatografia gasosa para determinação de ácidos graxos, Soxhlet para quantificação dos lipídios totais (teor de óleo) e o método de Kjeldahl para quantificação de proteína total. Entretanto, com relação aos vários modelos desenvolvidos na literatura observa-se um erro recorrente na expressão dos valores corrigidos de ácidos graxos na cromatografia para sementes e também do teor de proteína total no farelo sem total alinhamento com sua fração da semente analisada.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 AMOSTRAS

As amostras utilizadas foram de utilizados genótipos de algodão, amendoim, gergelim e mamona do Banco Ativo de Germoplasma (BAG) da Embrapa Algodão.

**Tabela 3 – Quantidade de acessos utilizados na construção dos modelos de calibração.**

CULTURAS	QUANTIDADE DE AMOSTRAS
<b>Amendoim</b>	24 acessos
<b>Gergelim</b>	23 acessos
<b>Mamona</b>	30 acessos
<b>Algodão</b>	61 acessos

#### 3.2 MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA VIS - NIR

Os espectros de reflectância foram coletados em espectrômetro VIS – NIR, modelo XDS Rapid Content Analyzer (Figura 3), na região de 400 – 2299.5 nm. Para cada amostra, foram realizadas 10 repetições autênticas e cada espectro representa 32 varreduras com resolução de 0,5 nm. Os espectros foram registrados como função do logaritmo decimal inverso da reflectância medida ( $\text{Log}(1/R)$ ) gerando 4200 variáveis por amostra. A temperatura e umidade do ambiente foram controladas em 20 °C e 60%, respectivamente.



**Figura 2 - Espectrômetro VIS – NIR modelo XDS Rapid Content Analyzer.**

Os espectros dos genótipos de algodão, amendoim e gergelim foram obtidos a partir de sementes intactas, utilizando célula de quartzo (Figura 3). Enquanto que, os genótipos de mamona foram analisados a partir do óleo extraído das sementes via Soxhlet, já que a espessura da casca desta oleaginosa impossibilita a penetração do feixe de infravermelho no endosperma (Figura 4).



**Figura 3 - Sementes intactas de algodão, amendoim e gergelim em célula de quartzo.**

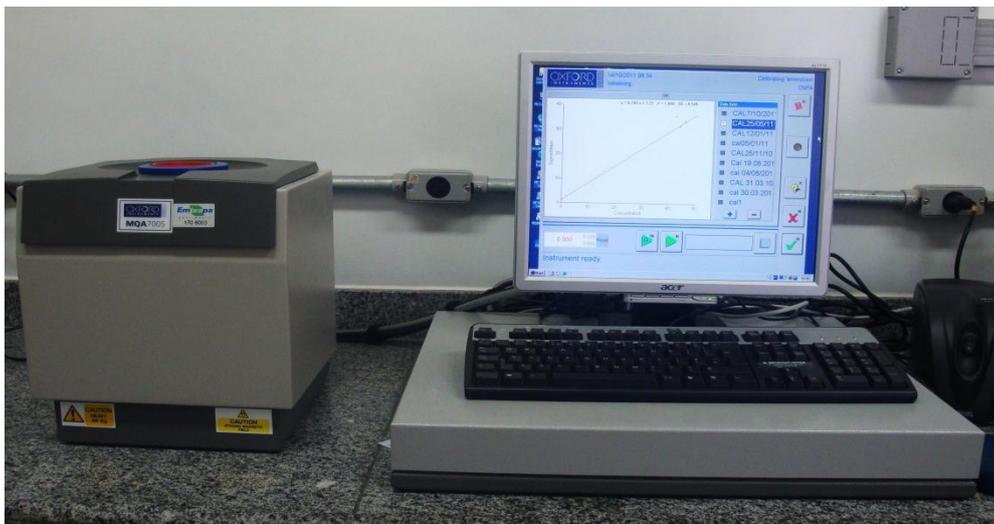


**Figura 4 - Óleo de mamona em células de quartzo.**

### 3.3 ENSAIOS DE REFERÊNCIA

#### 3.3.1 SELEÇÃO DE GENÓTIPOS

A seleção dos genótipos com menor, intermediário e maior teor de óleo, utilizados no desenvolvimento de modelos de calibração, foi realizada utilizando equipamento de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de baixo campo (Figura 5).



**Figura 5: Equipamento de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo**

### 3.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEO E OBTENÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS

As sementes analisadas foram secas em estufa de circulação de ar à 120°C por duas horas para determinação de umidade, posteriormente, trituradas em moinho analítico e submetidas à extração de óleo em sistema de soxhlet com éter de petróleo P.A. por 4 horas para genótipos de algodão e Hexano P.A. para genótipos de amendoim, gergelim e mamona, sendo o tempo de extração de 8 horas para os dois primeiros e de 24 horas para o último (AOCS, 2005).

Os ésteres metílicos foram obtidos por meio da reação de transesterificação. Para tanto, adicionou-se 5 ml de solução de saponificação (hidróxido de potássio + metanol) em 500 mg de óleo, após 5 minutos em refluxo foram acrescentados 15 ml de solução de esterificação (ácido sulfúrico + metanol + cloreto de amônio), permanecendo em refluxo por mais 5 minutos. Por seguinte a solução obtida foi transferida para funil de separação com 50 ml de água milli-q e 25 ml de hexano. Após descarte da fase aquosa, a solução foi lavada por 3 vezes com água milli-q, para a secagem utilizou-se fluxo de gás nitrogênio. Os ésteres metílicos obtidos a partir da reação de transesterificação foram quantificados por cromatografia gasosa com detector FID.

#### 3.4.3 ÁCIDOS GRAXOS

A quantificação dos ácidos graxos foi feita pelo método de cromatografia gasosa, realizadas na Central de Análises Químicas e Instrumentais da Embrapa Agroenergia (Brasília – DF). As amostras dos óleos transesterificados foram injetados em cromatógrafo a gás, modelo Agilent 7890A (Agilent, EUA), através de sistema de injeção automática, injeção tipo split (1:100), sendo utilizada coluna HP-88 (60metros/0,25mm ID/ 0,2 µm) que conta com

sistema de detecção do tipo FID. O gás de arraste foi o hélio, fluxo 1 mL/ min e o tempo da corrida cromatográfica para cada amostra foi de cerca de 60 min. O forno foi operado com temperatura inicial de 140°C e final de 240°C, com rampa de 4°C/ min. A temperatura do injetor e detector foi de 260°C. Determinou-se a composição dos ácidos graxos das diferentes espécies por comparação com o tempo de retenção do padrão FAME (Ésteres metílicos de ácidos graxos) código 47168-U da Sigma (EUA).

#### 3.4.4 PROTEÍNAS TOTAIS

As amostras de farelo resultantes da extração de óleo vegetal foram enviadas para o Laboratório de Análise de Alimentos, no Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba.

O método de Kjeldahl foi empregado em amostras de farelo seco de cada genótipo foram aquecidas com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado na presença do catalizador de digestão sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ). Sendo os materiais orgânicos oxidados e o nitrogênio convertido em sulfato de amônio. A solução diluída foi tratada com álcali, gerando amônia, a qual foi destilada em ácido bórico e, então quantificada por titulação. (American Oil Chemists' Society, 2005).

#### 3.4.5 TRATAMENTO DE DADOS

##### 3.4.5.1 PRÉ-PROCESSAMENTO DOS ESPECTROS BRUTOS NA REGIÃO VIS-NIR

As técnicas utilizadas para correção dos efeitos físicos espalhamento gerados em medidas de reflectância em dos genótipos foram: o algoritmo de Savitsky-Golay com primeira derivada e ajuste polinômio de 2a ordem, a Correção Multiplicativa do Espalhamento (MSC) e a Variação Normal Padrão (SNV).

##### 3.4.5.2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

A técnica de calibração multivariada de caráter quantitativo empregada neste trabalho foi a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS), sendo utilizado o software The Unscrambler 9.8® (Camo ASA, Oslo, Noruega) para processamentos matemáticos e análise de regressão.

Nas amostras de algodão foi empregado o algoritmo de partição de amostras com base nas medidas X (resposta instrumental) e Y (resposta de referência) (Referência) (para seleção de estas e, posteriormente, seleção de variáveis pela técnica APS com calibração pela técnicas de MLR (Regressão Linear Múltipla). Ambas foram aplicadas usando a plataforma MATLAB 6.5.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 RESULTADOS DE TEOR DE ÓLEO

Os resultados de teor de óleo com base em matéria seca para os genótipos das culturas analisadas estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4 - Teor de óleo em sementes de genótipos analisados**

<b>CULTURA</b>	<b>TEOR DE ÓLEO (% m/m)</b>
Amendoim	28,0 – 62,0
Gergelim	42,0 – 61,0
Mamona	26,0 – 73,0
Algodão	15,5 - 28,5

Os genótipos analisados para teor óleo apresentaram uma ampla faixa de concentração de lipídios totais. O resultado de teor de óleo em mamona não foi empregado para o desenvolvimento de modelos não destrutivos. Entretanto, percebe-se que nos genótipos do BAG há uma variabilidade intrínseca para essa variável.

### 4.2 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS

#### 4.2.1 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA GENÓTIPOS DE AMENDOIM

Os principais ácidos graxos obtidos em sementes dos genótipos de amendoim obtidos em 24 acessos do BAG da Embrapa Algodão estão listados na Tabela 5.

**Tabela 5 - Perfil de ácidos graxos de genótipos de amendoim.**

<b>ÁCIDOS GRAXOS</b>	<b>FAIXA CONCENTRAÇÃO (%)</b>
Palmítico (C16:0)	2,0 – 5,9

Continuação Tabela 5

Esteárico (C18:0)	0,7 – 2,4
Oleico (C18:1)	12,0 – 24,3
Linoleico (C18:2)	9,0 – 17,6

Para os acessos de amendoim analisados observa-se que dois genótipos possuem alta relação oleico (C18:1) linoleico (C18:2), porém nos demais acessos alta variabilidade. Pelo menos um material obtido foi considerado alto oleico o que confere propriedades físico-químicas superiores para o óleo vegetal e biodiesel.

#### 4.2.2 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA GENÓTIPOS DE GERGELIM

Os principais ácidos graxos obtidos em sementes dos genótipos de gergelim de 23 acessos do BAG da Embrapa Algodão estão listados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Perfil de ácidos graxos de genótipos de gergelim.**

ÁCIDOS GRAXOS	FAIXA CONCENTRAÇÃO (%)
Linoleico (C18:2)	18,3 – 26,8
Oleico (C18:1)	14,9 – 20,6
Linolênico (C18:3)	0,12 – 0,18
Palmitoléico	0,04 – 0,06

Nos acessos de gergelim analisados observa-se maior predominância de ácidos graxos insaturados linoleico (C18:2), oleico (C18:1) e linolênico (C18:3) com destaque para o ácido linoleico (C18:2).

#### 4.2.3 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA GENÓTIPOS DE MAMONA

Os principais ácidos graxos obtidos em amostras de óleo dos genótipos de mamona de 30 acessos do BAG da Embrapa Algodão estão listados na Tabela 7.

**Tabela 7 - Perfil de ácidos graxos de genótipos de mamona.**

<b>ÁCIDOS GRAXOS</b>	<b>FAIXA CONCENTRAÇÃO (%)</b>
Palmítico (C16:0)	1,5 – 2,1
Esteárico (C18:0)	0,9 – 1,5
Oleico (C18:1)	4,7 – 8,2
Linoleico (C18:2)	6,9 – 9,8
Linolênico (C18:3)	0,4 – 0,6
Ricinoleico (C18:1, 12-OH)	76,8 – 84,0

Nesses acessos observa-se que a concentração do ácido ricinoleico entre os genótipos apresentou amplitude de variação de 7,2%. Além disso, há ocorrência de outros ácidos graxos poliinsaturados (oleico, linoleico e linolênico) em menor concentração. Como o ácido ricinoleico confere alta viscosidade do óleo vegetal, a variabilidade de concentração desse ácido graxo e aumento de ácidos graxos poliinsaturados permitem alteração em suas propriedades físico-químicas principalmente redução de sua viscosidade.

#### 4.2.4 RESULTADOS DE ÁCIDOS GRAXOS PARA GENÓTIPOS DE ALGODÃO

Os principais ácidos graxos obtidos em sementes dos genótipos de algodoeiro em 61 acessos do BAG da Embrapa Algodão estão listados na Tabela 8.

**Tabela 8 - Perfil de ácidos graxos de genótipos de algodoeiro.**

<b>ÁCIDOS GRAXOS</b>	<b>FAIXA CONCENTRAÇÃO (%)</b>
Linoleico (C18:2)	15,5 – 28,5
Palmítico (C16:0)	4,0 – 8,7
Oleico (C18:1)	2,2 – 5,3
Esteárico (C18:0)	0,3 – 0,7

A composição de ácidos graxos em sementes de algodoeiro é composto, principalmente, pelos ácidos graxos linoleico (C18:2) e palmítico (C16:0).

#### 4.3 RESULTADOS DE PROTEÍNA TOTAL

Os resultados de proteína total com base em matéria seca para os genótipos das culturas analisadas estão descritos na Tabela 9.

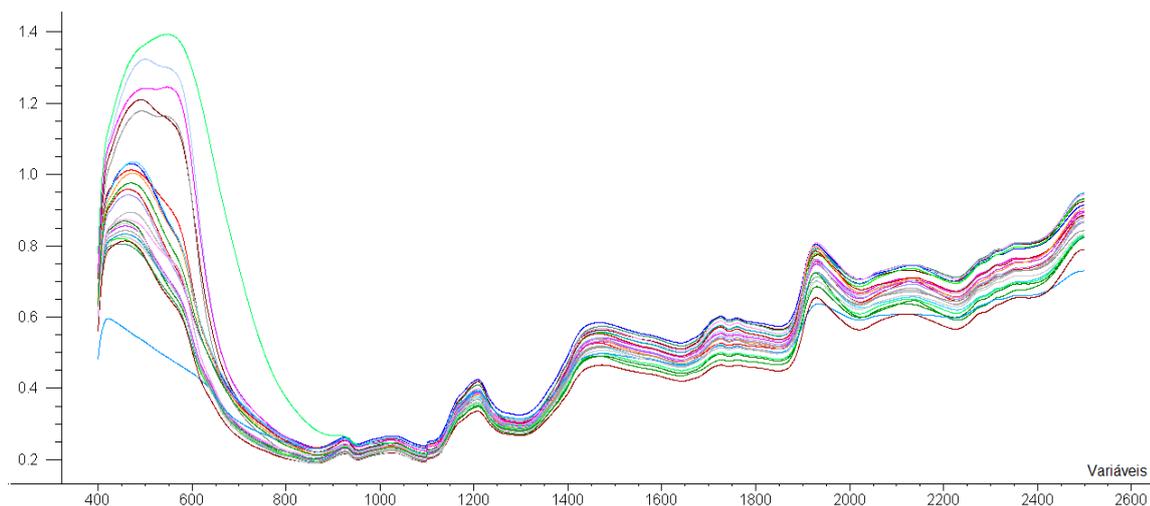
**Tabela 9 - Proteína total em sementes de genótipos analisados.**

<b>CULTURA</b>	<b>PROTEÍNA TOTAL (% , m/m)</b>
Amendoim	17,7 - 35,4
Gergelim	16,9 - 29,6
Mamona	13,1 - 23,3
Algodão	13,6 - 28,4

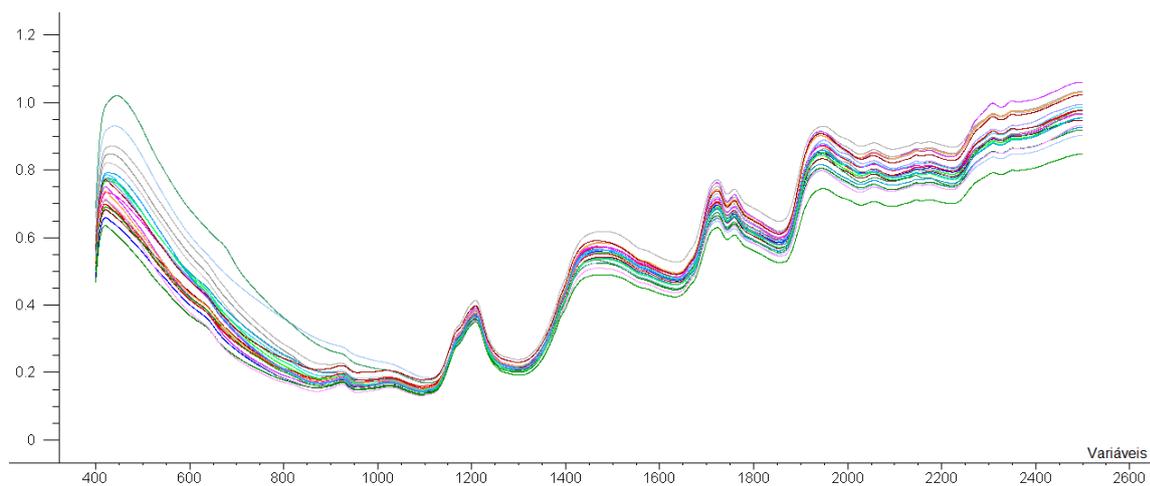
#### 4.4 MEDIDAS ESPECTRAIS NÃO DESTRUTIVAS

##### 4.4.1. PERFIL DOS ESPECTROS BRUTOS GERADOS NA REGIÃO VIS-NIR DE 400 A 2500 NM

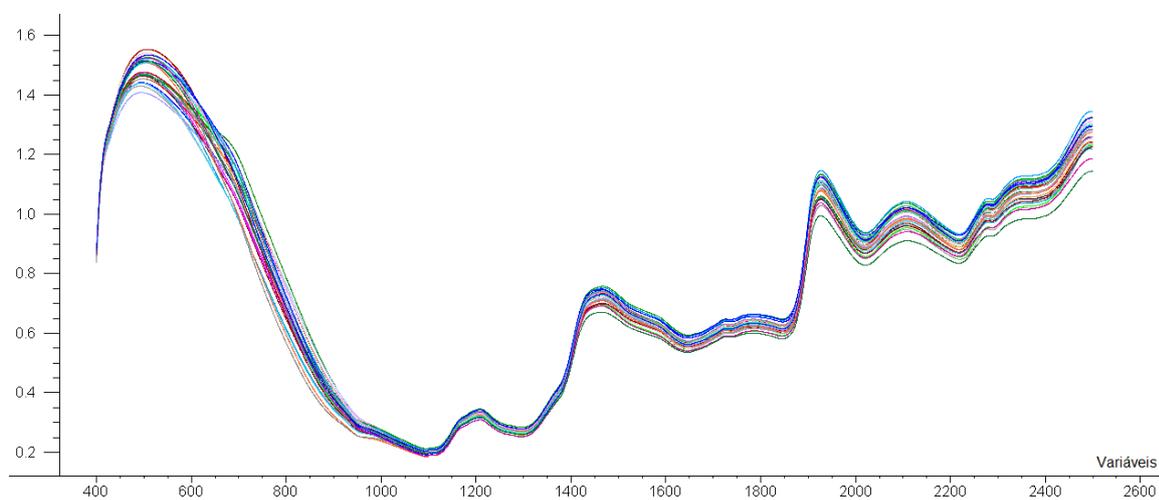
Os espectros de reflectância brutos VIS-NIR obtidos em sementes dos genótipos de algodão, amendoim e gergelim são observados nas Figuras 6, 7 e 8.



**Figura 6 - Espectros brutos dos genótipos de amendoim de 400 a 2500 nm.**

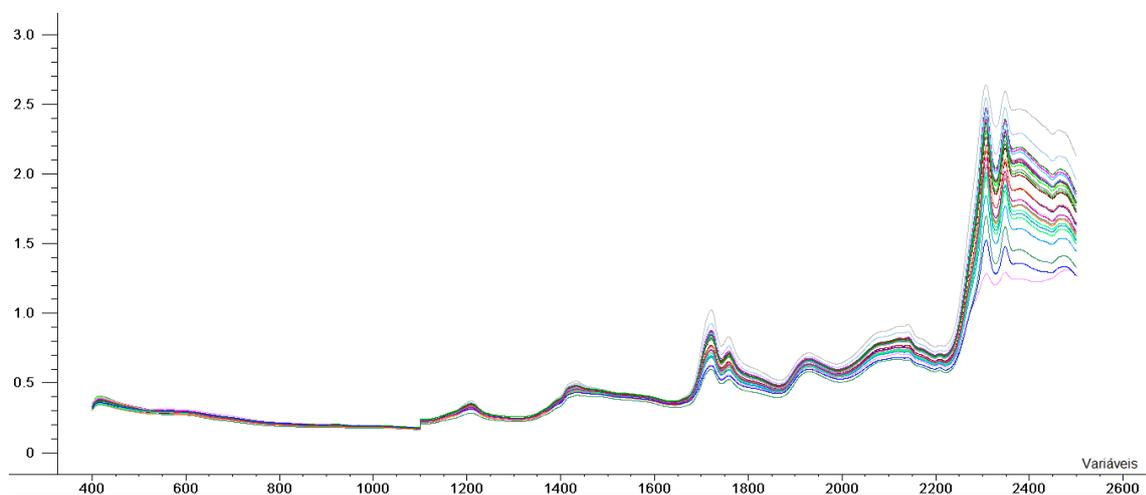


**Figura 7 - Espectros brutos dos genótipos de gergelim de 400 a 2500 nm.**



**Figura 8 - Espectros brutos dos genótipos de algodão de 400 a 2500 nm.**

Os espectros de transfectância das amostras de óleo dos genótipos de mamona estão ilustrados na Figura 9.



**Figura 9 - Espectros brutos de óleo dos genótipos de mamona de 400 a 2500 nm.**

#### 4.4.2 PRÉ-PROCESSAMENTOS

Os dados espectrais obtidos foram tratados em software The Unscrambler® 9.8. Por apresentarem diferenças significativas entre os valores, foram utilizados diferentes pré-processamentos e comprimentos de onda para o desenvolvimento dos modelos de calibração das propriedades físico-químicas e ácidos graxos para as culturas estudadas, sendo escolhidos os que ofereceram maior correlação e menor RMSE.

**Tabela 10 - Faixas espectrais e pré- processamentos utilizados no modelo de predição de amendoim.**

	<b>FAIXA ESPECTRAL (nm)</b>	<b>PRÉ-PROCESSAMENTO</b>
Teor de água	1.075,0 – 2.499,5	MSC
Teor de óleo	400,0 – 2.500,0	MSC
Ácido linoleico	1.300,0 – 2.499,5	SNV
Ácido oleico	1.101,5 – 2.499,5	MSC
Ácido palmítico	1.105,0 – 2.372,0	S. GOLAY (2 <sup>a</sup> derivada – 11 pontos)
Ácido esteárico	1.122,0 – 1.158,0 1.811,0 – 1.930,5 2.211,0 – 2.281,5	S. GOLAY (1 <sup>a</sup> derivada – 11 pontos)

**Tabela 11 - Faixas espectrais e pré- processamentos utilizados no modelo de predição de gergelim.**

	<b>FAIXA ESPECTRAL (nm)</b>	<b>PRÉ-PROCESSAMENTO</b>
Teor de água	1.299,5 - 2.497,0	Não foi utilizado
Teor de óleo	402,0 – 2.499,5	S. GOLAY (1 <sup>a</sup> derivada – 11 pontos)
Proteína total	1.046,0 – 2.499,5	MSC + S. GOLAY (2 <sup>a</sup> derivada – 21 pontos)
Ácido linoleico	2.072,0 – 2.499,5	MSC
Ácido oleico	402,5 – 2.497,0	MSC + S. GOLAY (1 <sup>a</sup> derivada – 11 pontos)
Ácido palmítico	1.126,5 - 2.499,5	SNV
Ácido esteárico	1.659,5 - 2.423,5	S. GOLAY (1 <sup>a</sup> derivada – 11 pontos)
Ácido linolênico	1.762,5 - 2.333,0	SNV

**Tabela 12 - Faixas espectrais e pré-processamentos utilizados no modelo de predição de mamona.**

	<b>FAIXA ESPECTRAL (nm)</b>	<b>PRÉ-PROCESSAMENTO</b>
Ácido ricinoleico	1.282,5 – 2.263,5	S. GOLAY (1ª derivada – 11 pontos)
Ácido linoleico	1.655,5 – 2.270,0	S. GOLAY (1ª derivada – 11 pontos)
Ácido oleico	1.617,5 – 2.499,5	SNV
Ácido palmítico	1.488,0 – 2.284,5	S. GOLAY (1ª derivada – 11 pontos)
Ácido esteárico	1.341,5 – 2.499,5	SNV
Ácido linolênico	1.381,5 – 2.221,5	MSC - SNV

**Tabela 13 - Faixas espectrais e pré-processamentos utilizados no modelo de predição de algodão.**

	<b>FAIXA ESPECTRAL (nm)</b>	<b>PRÉ-PROCESSAMENTO</b>
Teor de óleo	400,0-1.096,0 1.105,0-2.500,0	MSC
Teor de água	1.105,0-2.500,0	SNV
Ácido linoleico	400,0-1.096,0 1.105,0-2.500,0	SNV
Ácido oleico	1.105,0-2.500,0	MSC
Ácido palmítico	1.105,0-2.500,0	S. GOLAY (1ª derivada – 11 pontos)
Ácido esteárico	400,0-1.096,0 1.105,0-2.500,0	SNV

Os algoritmos de seleção de amostras (algoritmo de partição de amostras) e de variáveis (APS) foram aplicados aos dados de algodão com o intuito de obter um conjunto de amostras robusto e de variáveis relevantes na construção dos modelos de calibração para as propriedades físico-químicas e de ácidos graxos.

A técnica de calibração por PLS com validação cruzada total foi utilizada para os espectros pré-processados das sementes de amendoim, gergelim, algodão e do óleo mamona. Além disso, para os espectros pré-processados de sementes de algodão foram aplicadas as estratégias partição de amostras e seleção de variáveis usando APS com calibração por MLR. Sendo o RMSE o principal parâmetro avaliado.

#### 4.5.1 MODELOS ANALÍTICOS NÃO DESTRUTIVOS EM SEMENTES DE GENÓTIPOS DE AMENDOIM

Foram desenvolvidos modelos de predição não destrutivos por PLS para teor de óleo ( $R = 0,5$  e  $RMSECV = 1,7\%$ ), teor de água ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,2\%$ ) e para os ácidos graxos: linoleico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,8\%$ ), oleico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 1,1\%$ ), palmítico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,1\%$ ) e esteárico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,3\%$ ).

**Tabela 14 - Parâmetros de calibração obtidos por PLS em sementes de amendoim.**

Parâmetros	Faixa de concentração	Variáveis latentes	R	RMSECV(%)
Teor de óleo	28,0 – 62,0	1	0,5	1,7
Teor de água	7,9 – 9,7	5	0,8	0,2
Ácido linoleico	9,0 – 17,6	8	0,8	0,8
Ácido oleico	12,0 – 24,3	7	0,9	1,1
Ácido palmítico	2,0 – 5,9	1	0,8	0,1
Ácido esteárico	0,7 – 2,4	9	0,8	0,3

#### 4.5.2 MODELOS ANALÍTICOS NÃO DESTRUTIVOS EM SEMENTES DE GENÓTIPOS DE GERGELIM

Foram desenvolvidos modelos de predição não destrutivos para teor de óleo ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 1,7\%$ ), teor de água ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,1\%$ ) e proteína total ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,9\%$ ); além dos ácidos graxos: linoleico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,8\%$ ), oleico ( $R = 0,7$  e  $RMSECV = 0,8\%$ ), palmítico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,1\%$ ), esteárico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,1\%$ ) e linolênico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,01\%$ ).

**Tabela 15 - Parâmetros de calibração obtidos por PLS em sementes de gergelim.**

Parâmetros	Faixa de concentração	Variáveis latentes	R	RMSECV(%)
Teor de óleo	42,0 – 61,0	1	0,8	1,7
Teor de água	6,6 – 7,7	4	0,9	0,1
Proteína total	16,9 - 29,6	6	0,9	0,9
Ácido linoleico	18,3 – 26,8	6	0,9	0,8
Ácido oleico	14,9 – 20,6	1	0,7	0,8
Ácido palmítico	3,0 – 5,0	3	0,9	0,1
Ácido esteárico	1,8 – 2,7	10	0,8	0,1
Ácido linolênico	0,1 – 0,1	1	0,9	0,01

#### 4.5.3 MODELOS ANALÍTICOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO DE GENÓTIPOS DE MAMONA

Foram desenvolvidos modelos de predição não destrutivos para os ácidos graxos: ricinoleico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,57\%$ ), linoleico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,25\%$ ), oleico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,18\%$ ), palmítico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,04\%$ ), esteárico ( $R = 0,9$  e  $RMSECV = 0,03\%$ ) e linolênico ( $R = 0,8$  e  $RMSECV = 0,01\%$ ). Foram utilizadas amostras de óleo dos genótipos estudados para análise espectral por espectroscopia no infravermelho próximo e pré-processamento dos sinais por S. Golay com 1ª derivada e janela de 11 pontos e SNV.

**Tabela 16 - Parâmetros de calibração obtidos por PLS em óleo de mamona.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Faixa de concentração</b>	<b>Variáveis latentes</b>	<b>R</b>	<b>RMSECV(%)</b>
Ácido ricinoleico	76,8 – 84,0	7	0,9	0,5
Ácido linoleico	7,0 – 9,8	6	0,9	0,2
Ácido oleico	4,9 – 8,2	6	0,9	0,1
Ácido palmítico	1,4 – 2,0	7	0,9	0,04
Ácido esteárico	1,0 – 1,5	7	0,9	0,03
Ácido linolenico	0,4 – 0,6	5	0,8	0,01

#### 4.5.4 MODELOS ANALÍTICOS NÃO DESTRUTIVOS EM GENÓTIPOS DE ALGODÃO

##### 4.5.4.1 PLS

Os modelos de calibração e predição desenvolvidos por PLS, apresentaram os seguintes parâmetros: teor de óleo ( $R = 0,4$  e  $RMSEP = 2,9\%$ ), teor de água ( $R = -0,03$  e  $RMSEP = 0,7\%$ ), ácido linoleico ( $R = 0,6$  e  $RMSEP = 1,3\%$ ), ácido oleico ( $R = 0,2$  e  $RMSEP = 0,2\%$ ), ácido palmítico ( $R = 0,7$  e  $RMSEP = 0,6\%$ ) e ácido esteárico ( $R = -0,7$  e  $RMSEP = 0,07\%$ ).

##### 4.5.4.2 APS - MLR

Os modelos desenvolvidos com seleção de amostras e variáveis pela técnica quimiométrica APS obteve os seguintes resultados: teor de óleo ( $R = 2,1$  e  $RMSEP = 0,7\%$ ), teor de água ( $R = 0,9$  e  $RMSEP = 0,5\%$ ), ácido linoleico ( $R = 2,0$  e  $RMSEP = 0,1\%$ ), ácido

oleico ( $R = 0,3$  e  $RMSEP = 0,7$  %), ácido palmítico ( $R = 0,9$  e  $RMSEP = 0,3$  %) e ácido esteárico ( $R = 0,05$  e  $RMSEP = 0,05$  %).

#### 4.5.4.3 APS -MLR x PLS

A comparação dos modelos de calibração e predição construídos utilizando seleção de amostras e variáveis (PA-APS) e calibração MLR apresentou melhores resultados em termos RMSEP e coeficiente de correlação para propriedades de composição total: teor de óleo e de água. Enquanto para composição dos ácidos graxos os modelos de predição por PLS forneceram resultados mais satisfatórios, descritos nas tabelas 17 e 18.

**Tabela 17 - Parâmetros de modelos de calibração por APS - MLR e PLS para genótipos de algodão.**

Parâmetros	Faixa de concentração	Variáveis selecionadas	APS - MLR		PLS	
			R	RMSEC	R	RMSEC
Teor de óleo	15,5-28,5	16	0,8	1,8	0,1	3,1
Teor de água	4,9-10,8	10	0,7	0,5	-0,09	0,9
Ácido linoleico	7,1-16,9	8	0,9	1,0	0,4	1,6
Ácido oleico	2,2-5,3	13	0,8	0,4	0,06	0,6
Ácido palmítico	4,0-8,7	15	0,9	0,3	0,6	0,5
Ácido esteárico	0,3-0,7	4	0,8	0,05	0,6	0,06

**Tabela 18 - Parâmetros de modelos de predição por APS - MLR e PLS para genótipos de algodão**

Parâmetros	Faixa de concentração	Variáveis selecionadas	APS - MLR		PLS	
			R	RMSEP	R	RMSEP
Teor de óleo	15,5-28,5	6	0,7	2,1	0,4	2,9
Teor de água	4,9-10,8	1	0,5	0,9	-0,03	0,7
Ácido linoleico	7,1-16,9	10	0,1	2,0	0,6	1,3
Ácido oleico	2,2-5,3	1	0,7	0,3	0,2	0,5
Ácido palmítico	4,0-8,7	10	0,3	0,9	0,7	0,6
Ácido esteárico	0,3-0,7	7	0,05	0,05	0,7	0,07

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho nos permitem concluir que:

1. Os modelos de calibração com as técnicas de PLS e espectros VIS-NIR são aplicáveis para análise não destrutiva de teor óleo, água e de ácidos graxos em sementes intactas de amendoim, gergelim e algodão;
2. Os modelos de calibração com as técnicas de PLS e espectros VIS-NIR são aplicáveis para análise de teor óleo, água e de ácidos graxos em óleo de mamona;
3. Os modelos de predição desenvolvidos com as técnicas de seleção de amostras (seleção por partição de amostra) e de variáveis (APS) são aplicáveis para composição total de óleo e água.
4. A técnica PLS forneceu em relação ao APS-MLR forneceu melhores resultados para ácidos graxos.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

1. Ampliar a base de dados de referência de genótipos de amendoim, gergelim e mamona para aplicação de métodos de seleção de amostras e variáveis;
2. Aplicar outras técnicas instrumentais para sementes de mamona que permitam analisá-las de forma intacta, como exemplo, espectrometria terahertz - TD e RMN de baixa resolução;
3. Explorar técnicas de imagens para classificação e calibração de propriedades como óleo, ácidos graxos, proteína e aminoácidos.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. **AOCS official method**. 5.ed. Illinois: AOCS, 2005.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2012. Disponível em: <[www.anp.gov.br/?dw=14162](http://www.anp.gov.br/?dw=14162)>. Acesso em 20 dez. 2012.

AZEVEDO, D. M. P.; BELTRÃO, N. E. M. (Eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Algodão, 2007.

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

BELTRÃO, N. E. DE M., VIEIRA, D. J. **O agronegócio do gergelim no Brasil**. Embrapa, Brasília: 2001.

BELTRÃO, N. E. M.; AZEVEDO, D. M. P. **O agronegócio do algodão no Brasil**. Brasília: Embrapa Algodão, 2008.

BLEYE, C. de; CHAVEZ, P. -F.; MARINI, R.; HUBERT, Ph.; ROZET, E.; ZIEMONS, E. Critical review or near-infrared spectroscopic methods validations in pharmaceutical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.60, p. 125 – 132, 2012.

BRERETON, R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, v. 125, p. 2125-2154, 2000.

CANTARELLI, M.A.; FUNES, I. G.; MARCHEVSKY, E. J.; CAMI, J. M. Determination of oleic acid in sunflower seeds by infrared spectroscopy and multivariate calibration method. **Talanta**, v. 80, p. 489-492, 2009.

CODEX INTERNATIONAL FOOD STANDARDS. **Codex standard for named vegetable oils: *codex stan 210-1999***. Disponível em <[www.codexalimentarius.org/input/download/standards/336/CXS\\_210e.pdf](http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/336/CXS_210e.pdf)>. Acesso em: 29 out 2012.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira:** quarto levantamento da safra 2012/2013, janeiro, 2013. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13\\_01\\_09\\_17\\_44\\_20\\_boletim\\_graos\\_janeiro\\_2013.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_01_09_17_44_20_boletim_graos_janeiro_2013.pdf)>. Acesso em 07 jan. 2013.

FREIRE, R. M. M.; NARAIN, N.; MIGUEL, A. M. R de O.; SANTOS, R. C. dos. Aspectos nutricionais de amendoim e seus derivados. In: SANTOS, R. C. dos. (Ed.). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005 .p. 391-420.

GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U.; JOSÉ, G. E.; PONTES, M. J. C.; SILVA, E. C.; SALDANHA, T. C. B. A method for calibration and validation subset partitioning. **Talanta**. v. 67, p. 736-740, 2005.

GHINI, R.; HAMADA, E.; BETTIOL, W. **Impactos das mudanças climáticas sobre doenças de importantes culturas no Brasil**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2011.

HIMMEL ME, DING SY, JONHSON DK, ADNEY WS, NIMLOS MR, BRADY JW, FOUST TD. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, v.315, p. 804-807, 2007.

HUANG, Z.; SHA, S.; RONG, Z.; CHEN, J.; HE, Q.; KHAN, D. M.; ZHU, S. Feasibility study of near infrared spectroscopy with variable selection for non-destructive determination of quality parameters in shell-intact cottonseed. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 654-660, 2013.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. **Climate change 2007: the scientific basis**. Disponível em: <[http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4\\_wg1\\_full\\_report.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4_wg1_full_report.pdf)>. Acesso em: 15 out 2012.

KESSLER, W., OELKRUG, D., KESSLER, R. Using scattering and absorption spectra as MCR-hard model constraints for diffuse reflectance measurements of tablets. **Analytical Chimica Acta**, v. 642, p. 127-134, 2009.

KIM, K. S.; PARK, S. H.; CHOUNG, M. G. Nondestructive Determination of Lignans and Lignan Glycosides in Sesame Seeds by Near Infrared Reflectance Spectroscopy. **Journal of agricultural and food chemistry**. v. 54, p. 4544-4550, 2006.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. MOSS, M. O. Mycotoxins of Aspergillus and others filamentous fungi. **Journal of Applied Microbiology**, v. 84, p. 62-76, 1998.

LIRA, L. de F. B. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Monitoramento da Qualidade do Biodiesel e suas Misturas**. Recife, 2010. 145f. Tese (Doutorado em Química) Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco.

Ministério de Minas e Energia, 2013 Disponível em: <[www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br)>. Acesso em 07 jan. 2013.

Ministério do Meio Ambiente, 2013. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/politica-nacional-sobre-mudanca-do-clima>>. Acesso em: 28 jan. 2013.

MOSHKIN, V.A. **Flowering and pollination**. In: MOSHKIN, V.A. (ed.). Castor. New Deli: Amerind, 1986. p. 43-49.

PAHL, G. **Biodiesel: Growing a new energy economy**. United States : Chelsea Green, 2005.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198 – 219, 2003.

PATIL, A. G.; OAK, M. D.; TAWARE, S. P.; TAMHANKAR, S. A.; RAO, V. S. Nondestructive estimation of fatty acid composition in soybean [ *Glycine max* ( L .) Merrill ] seeds using Near-Infrared Transmittance Spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 120, p. 1210-1217, 2010.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo, Cengage Learning, 2010.

PEDRO, A. M. K., **Determinação simultânea e não-destrutiva de sólidos totais e solúveis, licopeno e beta-caroteno em produtos de tomate por espectroscopia no infravermelho próximo utilizando calibração multivariada**. Campinas, 2004. 118f. Dissertação (Mestrado em Química) Pós-graduação em físico-química, Universidade Estadual de Campinas.

QJAN, J.F., YUN, Z. Cogeneration of biodiesel and nontoxic cottonseed meal from cottonseed through in situ alkaline transesterification. **Energy Fuels**, v. 23, 507-512, 2009.

**SHAHIDI, F.** Bailey's Industrial Oil and Fat Products. John Wiley & Sons, 2005

SCHUBERT C. Can biofuels finally take center stage? **Nature Biotechnology** n. 24, p. 777-784, 2006.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thompson Learning, 2006.

SUNDARAM, J., KANDALA, C.V., HOLSER, R.A., BUTTS, C.L., WINDHAM, W.R. Determination of in-shell peanut oil and fatty acid composition using near-infrared reflectance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists Society**, n. 87, p. 1103–1114, 2010.

USDA - United States Department of Agriculture Disponível em: <[www.ba.ars.usda.gov/profile/160peanut.pdf](http://www.ba.ars.usda.gov/profile/160peanut.pdf)>. Acesso em 15 nov. 2012.

WEISS, E.A. Castor. In: WEISS, E.A. **Oilseed crops**. London: Longman, 1983. p. 31-99.

ZHAO, X.; CHEN, J.; DU, F. Potencial use of peanut by-products in food processing: a review. **Journal of Food Science and Technology**. v. 49, p. 521-529, 2012.

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

A447u Almeida, Pollyne Borborema Alves de.  
Uso da espectrometria NIR e calibração multivariada para prospecção de oleaginosas quanto as suas características de óleo e proteína. [manuscrito] / Pollyne Borborema Alves de Almeida. – 2012.  
47 f. : il. color.

Digitado  
Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias), Centro de Ciências Humanas e Agrárias, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

“Orientação: Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa”

1. Genética vegetal. 2. Sementes. 3. Espectrometria.  
I. Título.

21. ed. CDD 581.3