



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
MESTRADO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

JOSÉ CELSON BRAGA FERNANDES

**FUNÇÃO DE DESEJABILIDADE NA QUALIDADE DE BIODIESEL A PARTIR DAS
MISTURAS DE BIODIESEIS DE MAMONA E AMENDOIM**

**Campina Grande - PB
2016**

JOSÉ CELSON BRAGA FERNANDES

**FUNÇÃO DE DESEJABILIDADE NA QUALIDADE DE BIODIESEL A PARTIR DAS
MISTURAS DE BODIESEIS DE MAMONA E AMENDOIM**

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. José Germano Vêras Neto

CAMPINA GRANDE- PB

2016

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na 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.

F363f Fernandes, José Celson Braga.
Função de desejabilidade na qualidade de biodiesel a partir das misturas de biodieseis de mamona e amendoim [manuscrito] / José Celson Braga Fernandes. - 2016.
51 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Universidade Estadual da Paraíba, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, 2016.

"Orientação: Prof. Dr. José Germano Vêras Neto, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa".

1. Biocombustível. 2. Biodiesel. 3. Quimioterapia. I. Título.
21. ed. CDD 662.88


JOSÉ CELSON BRAGA FERNANDES

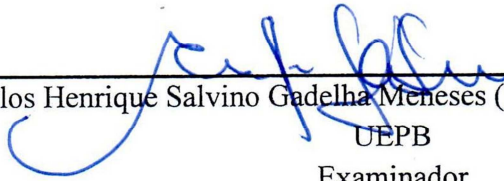
**FUNÇÃO DE DESEJABILIDADE NA QUALIDADE DE BIODIESEL A PARTIR DAS
MISTURA DE BODIESEIS DE MAMONA E AMENDOIM**

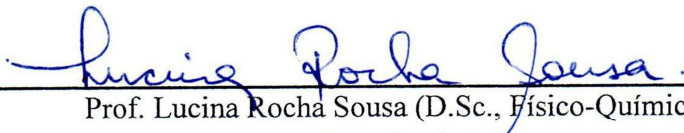
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba/Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Energias Renováveis e Biocombustíveis.

Aprovado em 25 de Abril de 2016

BANCA EXAMINADORA


Prof. José Germano Vêras Neto (D.Sc., Química Analítica) - UEPB
Orientador


Prof. Carlos Henrique Salvino Gadelha Menezes (D.Sc., Biotecnologia Vegetal) –
UEPB
Examinador


Prof. Lucina Rocha Sousa (D.Sc., Físico-Química) – UFPB
Examinadora externa

Agradecimentos

Agradeço a Deus a vida, a saúde, as oportunidades... As possibilidades de acertar e de errar, e de aprender em ambas as situações. Por ter tido lições que vão muito além da química de uma base de estudos.

A minha esposa por estar sempre comigo, me encorajando, dando força e incentivando mesmo em momentos difíceis.

Aos meus pais, por terem sempre me incentivado em meus estudos com seu grande apoio e por estarem ao meu lado, nos momentos difíceis de minha vida com o seu auxílio. Minha gratidão.

Ao Professor Germano pela dedicação comigo, na execução do trabalho e durante todo o mestrado, pela oportunidade de tê-lo como orientador e poder construir uma base sólida de conhecimento através de seus ensinamentos.

A Prof. Lucina, pela contribuição e participação nesse trabalho. Minha Gratidão.

Ao Prof. Paulo, pelo incentivo e dedicação durante a execução do trabalho, sempre auxiliando e transmitindo informações.

Ao Prof. Carlos Henrique, pelas diversas contribuições durante o curso.

A todos os amigos do Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ), em especial a Rossana, Jessica, Juliana, Gisely Martina, Frankly e Thomas, pelo companheirismo ao longo das atividades.

A todos os colegas do mestrado, em especial Ramon, Idaline, Thiele e Moises, pelo companheirismo e amizade construídos, ao longo do mestrado.

Finalizo agradecendo à CAPES pelo custeio da bolsa durante o mestrado e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da UEPB/EMBRAPA pela oportunidade.

Lista de Figuras

Figuras	Pág.
Figura 1. Reação de obtenção do biodiesel	16
Figura 2. Representação da construção da matriz.	23
Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho das misturas de biodiesel mamona amendoim.	37
Figura 4. espectros após tratamento faixa 1000-1700nm	37
Figura 5. Espectros do pré tratamento MSC.	38
Figura 6. Espectros do pré tratamento SNV.	39
Figura 7. Espectros do pré-tratamento SG	39

Lista de Tabelas

Tabelas	Pág.
Tabela 1. Composição de ácidos graxos do óleo de amendoim.	18
Tabela 2. Composição de ácidos graxos do óleo de mamona.	19
Tabela 3. Regiões espectrais do infravermelho	21
Tabela 4. Composição das amostras de biodiesel	28
Tabela 5. Resultados dos parâmetros físico-químicos das misturas de biodiesel	33
Tabela 6. Parâmetros utilizados na obtenção das respostas para os biodieseis	35
Tabela 7. Valores obtidos com a função de desejabilidade	36
Tabela 8. Dados quimiométricos correlacionado com a função desejabilidade e aplicado ao PLS.	40

Lista de siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível.

ASTM -American Society for Testing and Materials;

CEN- European Committee for Standardization

D - desejabilidade global;

di - desejabilidade individual,

FIR - Far Infrared;

ISO - International Organization for Standardization ;

LI- valor mínimo;

LS - valor máximo;

LV: variáveis latentes utilizadas no modelo

MIR – Mid-infrared

MSC - Correção Multiplicativa de Espalhamento

NBR – normas brasileiras regulares;

NIR – Near-Infrared;

PLS - Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

R^2_{CV} : coeficiente de determinação para a validação cruzada;

R^2_{Pred} : coeficiente de determinação para a predição;

RMSECV: erro quadrático médio de validação cruzada;

RMSEP: erro quadrático médio de predição;

SG - Savitzky-Golay

SNV - variação normal padrão

T - valor alvo;

RESUMO

Fernandes, José Celson Braga. Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, Abril, 2016. **FUNÇÃO DE DESEJABILIDADE NA QUALIDADE DE BIODIESEL A PARTIR DA MISTURAS DE BODIESEIS DE MAMONA E AMENDOIM.** José Germano Vêras Neto.

Com as grandes demandas por fontes de energias renováveis, o biodiesel destaca-se como promissor nesse ramo, apresentando caráter de sustentabilidade. Através de políticas públicas é recomendado a sua inserção junto ao diesel, porém a sua qualidade é de extrema importância, uma vez que, havendo adulteração na qualidade do produto resultará em sérios danos ao consumidor final, com a danificação de equipamentos, bem como, contribuindo para a poluição. Portanto, este trabalho objetivou usar ferramentas que auxiliem e que contribuam na determinação dos parâmetros físico-químicos e relação à preservação das amostras e tempo gasto de misturas de biodieseis de mamona e amendoim, facilitando adoção de técnicas, que visam um melhor desempenho de sua execução nas atividades laboratoriais, bem como adoção de técnicas não destrutivas. Logo, foram realizadas, leituras físico-químicas convencionais e aplicado a estas, uma função de desejabilidade e técnicas quimiométricas com leituras no NIR e posteriormente aplicado o algoritmo iSPA-PLS, para determinação de melhores condições das misturas de biodieseis. De acordo com as técnicas empregadas, pode-se determinar as melhores misturas de biodieseis, mamona amendoim onde resultou na mistura composta por 25% de mamona 75% amendoim, apresentando uma $D=0,67$ e de acordo com o algoritmo iSPA-PLS a melhor modelo foi o (MSC) PLS global, apresentando um RMSECV 0,16 e um R^2 0,88 para predição com 9 variáveis latentes. Assim, pode-se concluir que as metodologias propostas são ferramentas analíticas promissoras, para a monitorização da qualidade do biodiesel, em termos de seus parâmetros físico-químicos.

Palavras chaves: Novas metodologias, quimiometria, caracterização de biodiesel.

ABSTRACT

Fernandes, José Celson Braga. State University of Paraíba / Embrapa Cotton, April, 2016.

DESIRABILITY FUNCTION IN BIODIESEL QUALITY FROM CASTOR BIODIESEIS MIX AND PEANUT. José Germano Véras Neto.

With the great demand for renewable energy sources, biodiesel stands out as promising in this business presenting character of sustainability, it is promising in this area and it is recommended by public policies its use with diesel, but its quality is of utmost importance since, with tamper product quality result in serious damage to the end consumer, damage to equipment as well as contributing to pollution. Therefore, this study aimed to use tools that help and contribute in determining the physical-chemical parameters of blends of biodiesels castor and peanut, facilitating adoption of techniques to better performance of its implementation in the laboratory activities and adoption of non-destructive techniques , it was soon made conventional chemical physical readings and applied to these one desirability function and chemometric techniques with readings in the NIR and later applied the Ispa-PLS algorithm to determine the best conditions of mixtures of biodiesels. According to the techniques used, it can be determined that the best conditions for biodiesel blends, castor peanuts were to mix consisting of 25% castor oil 75% peanut, with $a = 0.67$ and D according to the algorithm iSPA- PLS were the best conditions (MSC) global PLS, with a RMSECV 0.16 and 0.88 R^2 for predicting with 9 latent variables. Thus, it can be concluded that the proposed methodologies are promising analytical tools for monitoring biodiesel quality in terms of their physical and chemical parameters.

Key words: new methodologies, chemometric, characterization of biodiesel.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVO.....	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 BIODIESEL	15
3.2 Qualidade do biodiesel	19
3.3 Espectroscopia no infravermelho	20
3.4 Quimiometria	21
3.5 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	22
3.6 Propriedades física e química do biodiesel	23
3.6.1 Propriedade física.....	24
3.6.1.1 Densidade	24
3.6.2 Propriedades químicas.....	24
3.6.2.1 Índice de acidez.....	24
3.6.2.2 Índice de Saponificação.....	25
3.6.3 Função de desejabilidade.....	26
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1 Obtenção do biodiesel	28
4.2 Análises físico-químicas.....	28
4.2.1 Índice de Acidez.....	28
4.2.2 Índice de Saponificação.....	29
4.2.3 Densidade	30
4.3 Obtenções dos espectros.....	30
4.4 Tratamentos dos dados	30
4.4.1 Tratamento de dados para função de desejabilidade	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Análises físico químicas	32
5.1.1 Índice de acidez.....	33
5.1.2 Índice de saponificação	33
5.1.3 Densidade	34
5.2 Função de desejabilidade.....	35
5.3 Resultados da espectroscopia NIRs.....	36
5.3.1 Pré-Processamento dos Dados Espectrais	38
6. CONCLUSÕES.....	43

7. REFERÊNCIAS	44
----------------------	----

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o crescimento populacional e o desenvolvimento das cidades exigem um aumento considerável nos transportes de grandes volumes de cargas e passageiros. Com este aumento a utilização de diesel de petróleo tem sido cada vez maior o que acaba gerando algumas consequências desfavoráveis à sociedade. Assim, é indispensável buscar alternativas energéticas para os combustíveis fósseis, que atendam aos requisitos econômicos, sociais e ambientais, visto que uma possível crise energética futura, gerada pela escassez de combustíveis fósseis, impulsiona a busca por alternativas que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente e economicamente viáveis (BERGMANN *et al.*, 2013).

Sendo assim o uso de combustíveis derivados do petróleo vem ocasionando grandes danos ao planeta, desde a sua extração, com acidentes ambientais até a sua utilização, gerando grandes quantidades de gases poluentes, emitidos ao meio ambiente durante a sua queima, que resultam em contribuição para a poluição do ar. Logo existe, uma grande preocupação para que haja diminuição dessa poluição, buscando-se fontes alternativas que suprem a demanda ou que associadas com as atuais, reduza essa agressão ao meio ambiente (NETO, 2005).

Dessa maneira a diversificação da matriz energética mundial é um dos grandes desafios que se tem na atualidade. A busca por novas fontes de biomassas que forneçam energia é um fator bastante evidente. Constantemente buscam-se alternativas para suprir essa demanda por energia, visto que a maior parte da energia consumida no mundo provém de petróleo, carvão e gás natural, que são fontes limitadas e com previsões para o término de suas reservas (MACEDO, 2004; BEZERRA 2015).

Entre as alternativas buscadas para a ampliação de fontes de energia está o biodiesel, que se torna cada vez mais importante, apresentando diversas vantagens como: ser um combustível limpo, que não agride o meio ambiente, apresenta vantagens econômicas na geração de empregos, nas vantagens ambientais e energéticas destacam-se a redução das emissões de poluentes, colaborando inclusive para a redução do efeito estufa, além de ser uma fonte de substituição do diesel (combustível fóssil) por uma fonte renovável e colaborar para redução da dependência externa do Brasil, em relação ao seu combustível de maior consumo (REYES, 2006; DU e LIU, 2008).

Concomitante à disseminação do biodiesel como fonte energética, surge uma nova preocupação para agências fiscalizadoras, relacionada a assegurar a qualidade deste combustível consumido no país, visto que há aumento da demanda por biodiesel, e a inserção de novas

políticas que introduzam essa fonte na matéria energética. É necessário garantir a sua qualidade por meio de medidas físico-químicas, recomendadas pelos órgãos fiscalizadores como a ANP bem como propor métodos alternativos de monitoramento da qualidade tais como, a espectrometria de infravermelho próximo NIR.

A estas técnicas de espectroscopia vem sendo utilizadas como uma alternativa rápida e eficiente em análises e controle de qualidade de combustíveis, dentre eles o diesel e biodiesel (DE VASCONCELOS *et al.*, 2012), por tratar-se de uma técnica que permite a obtenção das informações espectrais através de amostragem direta, não destrutível e utilizando volume reduzido de amostra, quando utilizado em combinação com acessório horizontal de refletância total atenuada (RAMOS, 2003).

Diante do exposto, no presente trabalho, propõe-se o desenvolvimento de método analítico, através da aplicação da espectroscopia NIR, associada às técnicas de função de desejabilidade para analisar a qualidade das misturas de biodieséis de mamona e amendoim, dessa forma busca-se novas alternativas que contribuam para a determinação da qualidade de biodiesel, logo foi aplicado uma função de desejabilidade, função essa desenvolvida por (DERRINGER e SUICH, 1980), muito empregada na indústria para que se determinem os parâmetros de otimização em um conjunto de variáveis, sendo tal função considerada um dos métodos mais utilizados na indústria em processos de otimização de múltiplas respostas, obtendo uma única respostas para um conjunto de variáveis.

2. OBJETIVO

Construir modelos quimiométricos de calibração das propriedades físico-químicas com a mistura de biodiesel de mamona e amendoim com espectrometria NIR, utilizar uma função de desejabilidade para determinação da qualidade do biodiesel.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades físico-químicas por meio de quimiometria referente à qualidade do biodiesel;
- Aplicar uma função de desejabilidade nas propriedades físico-química das misturas de biodieseis;
- Relacionar a função de desejabilidade com os espectros NIR e construir modelos quimiométricos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

Biodiesel pode ser definido como um combustível renovável, biodegradável e ecologicamente correto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos por reação de transesterificação de qualquer triacilglicerol, com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente (MANUALE, 2012)

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) define-se biodiesel como “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e ou de gorduras animais” (RESOLUÇÃO ANP n° 7/2009; RESOLUÇÃO ANP n° 42/2012).

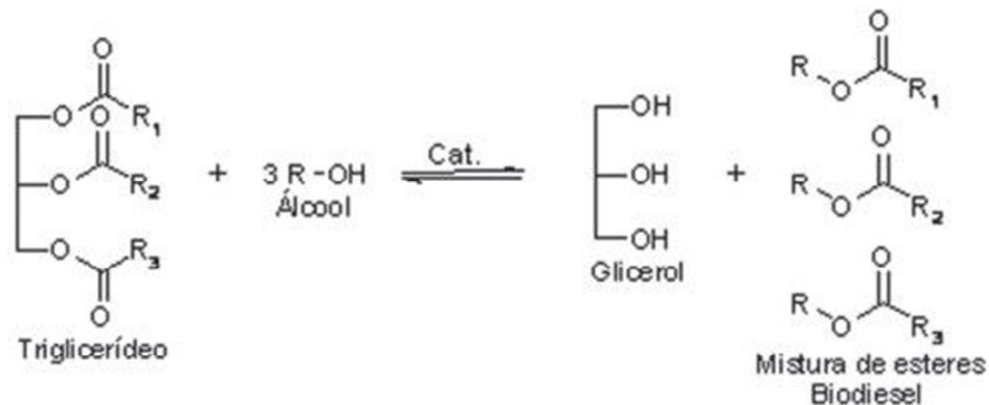
Conforme a Lei n° 11.097/2005 biodiesel é qualquer biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (CAMÚS, LABORDA, 2006).

A sua obtenção é resultado de três processos distintos: craqueamento, esterificação e transesterificação. O craqueamento térmico ou pirólise é um processo que provoca a quebra das moléculas por aquecimento, altas temperaturas (aproximadamente 450°C), na ausência de ar ou oxigênio, formando uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes as do diesel de petróleo (FARIAS, 2010).

A esterificação é uma reação química em que, um ácido carboxílico reage com um álcool que produzirá ésteres metílicos ou etílicos e glicerina. Este processo objetiva a modificação da estrutura molecular do óleo, deixando-o com características e propriedades físico-químicas semelhantes a do óleo diesel (ALVES, 2010).

A transesterificação consiste em um processo que envolve uma reação entre um triglicerídeo e álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres, etílicos ou metílicos, denominado biodiesel e como subproduto, glicerina. Conforme ilustrado na Figura1 (MÜLLER, 2011).

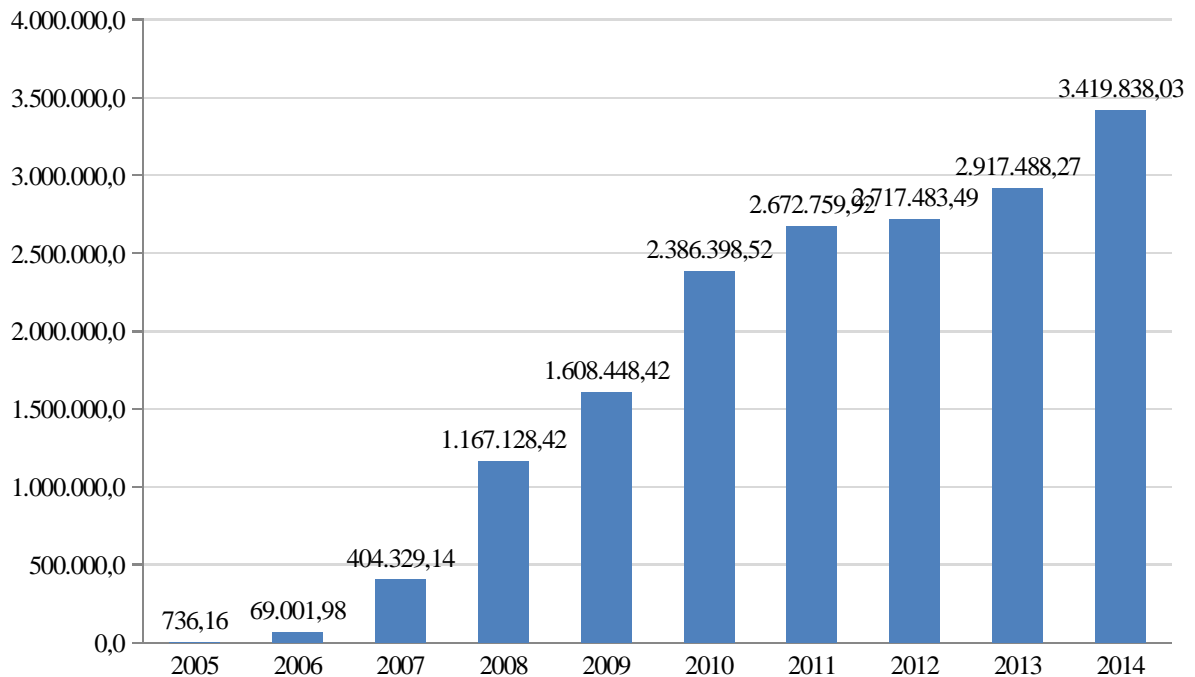
Figura 1. Reação de obtenção do biodiesel



Fonte: Penteadó, 2005

Sendo a sua obtenção de fontes renováveis, que não agride o meio ambiente, contribuindo em diversas áreas como: vantagens estratégicas, econômicas e sociais, ambientais e energéticas.

Como vantagens estratégicas pode-se relacionar a capacidade que o biodiesel apresenta de se mostrar como um sucedâneo do óleo diesel, principal combustível consumido pelo País, tornando possível a substituição de um combustível fóssil (diesel) por um renovável (biodiesel). Além disso, merece destaque o fato do biodiesel colaborar para a redução da dependência externa do Brasil, em relação ao seu combustível de maior consumo. A utilização do biodiesel pode viabilizar a distribuição de óleo diesel em regiões isoladas, que possam produzi-lo. Por último, o biodiesel pode atuar fortalecendo o agronegócio nacional e promovendo o crescimento regional sustentado, como mostra o gráfico 1, disponibilizado pela ANP onde está representada a evolução na produção de biodiesel desde do ano 2005, que iniciou-se como as campanhas de incentivo governamentais, até o ano 2014, onde pode ser observado um aumento constante em sua produção (PENTEADO, 2005).

Gráfico 1. Evolução da produção de biodiesel (B100) em m³ 2005-2014

Fonte: ANP, 2015.

Como principais vantagens econômicas e sociais, verifica-se o fato do biodiesel ser uma opção de combustível renovável, e seu processo produtivo gerar um número considerável de empregos em áreas rurais, resultando em benefícios como a fixação do homem no campo em condições dignas, geração de novos empregos diretos e indiretos, inclusão social e desenvolvimento regional e não excludente, em termos de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas. O uso do biodiesel, também colabora para a redução das emissões de poluentes, principalmente nas grandes cidades, representando significativa melhoria para a saúde pública.

Como vantagens ambientais e energéticas da utilização do biodiesel, citam-se a redução de poluentes quando comparado com o diesel, colaborando inclusive para a redução do efeito estufa como, por exemplo, o teor de enxofre e a diluição de contaminantes, quando usado em mistura com o óleo diesel, (SCHUCHARDT et al., 1998; DIMICCOLI, 2004; PINTO et al., 2005;; SEBRAE, 2006; MANUALE et al., 2012).

Para a produção de biodiesel no Brasil diversas culturas agrícolas destacam-se como fontes de matéria-prima. O Brasil dispõe de diversas fontes, dentre os quais tem-se dado um grande destaque para as culturas agrícolas como: soja, amendoim, girassol, mamona e canola. A soja, apesar de ser maior fonte de proteína do que de óleo é uma importante matéria-prima no esforço de produção de biodiesel, uma vez que quase 90% da produção do óleo no Brasil provém dessa leguminosa. Deste modo novas culturas estão sendo inseridas como alternativa para

substituir a soja, que, por sua vez, apresenta apenas 35% de óleo enquanto outras culturas como o amendoim e mamona apresentam altos teores de óleos, atingindo um percentual de mais de 45% (BARROS, 2013).

Portanto, o amendoim está sendo uma cultura agrícola que vem apresentando um grande destaque para produção de biocombustíveis podendo fornecer um biodiesel de qualidade, por apresentar um teor de óleo que pode atingir seus 50% , cuja composição química de ácidos graxos como é vista na tabela 1 (CAVALETT, 2010).

Tabela 1 Composição de ácidos graxos do óleo de amendoim.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,6
Ácido Palmítico	C16:0	6,0 - 16,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 1,0
Ácido Margárico	C17:0	< 0,1
Heptadecenoico	C17:1	< 0,1
Ácido Estearico	C18:0	1,3 - 6,5
Ácido Oleico	C18:1	35,0 - 72,0
Ácido Linoleico	C18:2	13,0 - 45,0
Ácido Linolênico	C18:3	< 0,3
Ácido Araquídico	C20:0	1,0 - 3,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	0,5 - 2,1
Ácido Behênico	C22:0	1,0 - 5,0
Ácido Erúcido	C22:1	< 0,3
Ácido Lignocérico	C24:0	0,5 - 3,0

Fonte: Alves, 2010.

Assim como o amendoim a mamona apresenta-se como uma excelente fonte de matéria-prima para produção de biocombustível, apresentando em sua composição expresso na Tabela 2, ácidos graxos permitem a síntese de biodiesel.

A mamona apresenta um grande valor econômico, e possui um valor social, com a prática da agricultura familiar. Essa cultura aponta como sendo a principal fonte de óleo para produção de biodiesel no Brasil. Estudos multidisciplinares recentes sobre o agronegócio da mamona concluíram que ela constitui, no momento, a cultura de sequeiro mais rentável em certas áreas do semiárido nordestino (CAVALETT, 2010).

Tabela. 2 Composição de ácidos graxos do óleo de mamona.

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Palmítico	C16:0	01 - 02
Ácido Estearico	C18:0	0,9 - 02
Ácido Oleico	C18:1	2,9 - 06
Ácido Linoleico	C18:2	03 - 05
Ácido Behênico	C22:0	2,1
Ácido Ricinoleico	C18:1	88

Fonte: Alves, 2010.

De acordo com Silva (2008) as cadeias de ácidos graxos representam 95% da composição dos trigliceróis, além de serem determinantes na classificação entre óleos e gorduras, são responsáveis pela diversificação entre óleos vegetais. Ácidos graxos saturados e polinsaturados apresentam características indesejáveis para o biodiesel. Os combustíveis que proporcionam melhores resultados são aqueles que possuem maiores quantidade de ácidos graxos combinados monoinsaturados, como o oléico e ricinoléico, portanto, os óleos de mamona e amendoim estão de acordo na geração de biodiesel de qualidade, já que em sua composição apresenta esses ácidos graxos na maioria de sua composição (ALVES, 2010).

Portanto, são diversas fontes renováveis que podem ser utilizadas na produção de biodiesel. No entanto, essa produção exige uma qualidade para que este seja comercializado e utilizado como combustíveis. Sendo assim, diversos órgãos estão ligados diretamente para essa liberação (KILLNER, 2011).

3.2 Qualidade do biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel, é necessário estabelecer padrões e critérios objetivando fixar, como exemplo, teores limites dos contaminantes, que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (CUNHA, 2011).

No Brasil, a comercialização do biodiesel, somente é realizada após o produto ser aprovado por um controle de qualidade, submetido a um conjunto de ensaios de laboratório, devendo apresentar características, conforme as especificações das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Internacionalmente, a qualidade dos biodieseis é estabelecida pelas normas da American society for testing materials (ASTM), da organização internacional de padronização (ISO) e do comitê europeu de normatização (CEN). Estas especificações demonstram as características que

devem ser encontradas para que o produto possa receber a denominação de “combustível biodiesel” ou “B100” ou para ser usado em misturas com diesel.

Na resolução da ANP Nº 45, de 26/08/2014 – destacam-se as normas brasileiras e americanas, onde as características e especificações do biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio, e que acompanham estas normas.

Logo a NBR 15344 e a EN 14106 são normas para a determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel, que consiste em procedimentos de titulação assim como a EN 14104 que estabelece padrões para determinar a acidez. E para a determinação de densidade a norma ASTM D4052 estabelece o emprego de densímetro digital.

A norma ASTM E1655-05 de 2012 descreve um guia prático de procedimentos para coleta e tratamento de dados para a calibração multivariada de dados de espectroscopia no infravermelho, aplicada na quantificação e determinação de características químicas e/ou físicas dos materiais. Estas práticas são aplicáveis, para as análises realizadas nas regiões do NIR e MIR. Critérios para a validação do desempenho do modelo de calibração são também descritos nesta norma (LOBO e FERREIRA, 2009).

3.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (SCHRADER, 1995; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A região espectral do infravermelho abrange a radiação com números de onda, no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} , equivalente aos comprimento de onda 780 a 100.000nm . Do ponto de vista da aplicação e instrumentação, o espectro infravermelho é dividido em três faixas: radiação no infravermelho próximo (NIR, do inglês, Near Infrared), médio (MIR, do inglês, Middle Infrared) e distante (FIR, do inglês, Far Infrared) como é demonstrado na Tabela 3, (SCHRADER, 1995; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Tabela 3. Regiões espectrais do infravermelho

Região	Número de onda (ν), cm^{-1}	Comprimento de onda (λ), nm	Frequência (ν), Hz
Próximo (NIR)	12.800 a 4.000	780 a 2.500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	4.000 a 200	2.500 a 5.000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FIR)	200 a 10	5.000 a 100.000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula sofre uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. O campo elétrico alternado da radiação interage com a molécula e causa variações na amplitude de um de seus movimentos (MÜLLER et al., 2011).

A espectroscopia é de suma importância nas análises não destrutivas, ela, na região do infravermelho próximo (NIR), abrange os comprimentos de onda no intervalo de 780-2.500 nm do espectro eletromagnético. As ocorrências espectrais da radiação NIR, se devem quase que totalmente às bandas de absorção relacionadas aos sobretons de transições fundamentais, que ocorrem no infravermelho médio e às combinações de transições que, ocorrem também nessa região (CORRO-HERRERA, 2016).

As moléculas que mais podem absorver radiação NIR, são aquelas constituídas das ligações C-H, N-H, O-H e S-H, por serem de alta energia e envolverem átomos de massa relativamente baixa, têm transições intensas, na região do infravermelho médio (FREITAS, 2016).

3.4 Quimiometria

A quimiometria pode ser definida, como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos (MASSART *et al.*, 1998). No entanto, a quimiometria objetiva o estudo de medidas analíticas baseando-se na observação indireta, relacionando essas medidas à composição química de uma substância e deduzindo o valor de uma propriedade de interesse através de uma relação matemática (BRUNS; FAIGLE, 1985).

A aplicação de métodos quimiométricos, tem se difundido nas mais diversas áreas da química e ciências afins. Conforme o objetivo do estudo, a quimiometria pode ser dividida em algumas áreas muito aplicadas atualmente, como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, métodos de inteligência artificial, dentre outras (MASSART *et al.*, 1998).

Há algumas aplicações da quimiometria, sendo aplicadas em estudos com biodiesel. As propriedades químicas, estabilidade oxidativa, índice de acidez, e conteúdo de água do biodiesel, foram avaliadas aplicando, NIR e MIR associados à calibração multivariada e seleção de variáveis, obtendo eficiência comparável com a do método padrão, correspondente para cada propriedade estudada (DE LIRA *et al.*, 2010).

O potencial do uso das técnicas NIR e MIR foi utilizado com regressão por PLS para a quantificação do óleo vegetal no diesel e blendas de biodiesel, onde os modelos gerados apresentaram ótimas correlações (GAYDOU; KISTER; DUPUY, 2011).

Segundo (ARAÚJO, 2007) avaliou a influencia do teor de água e do tamanho médio de gota sobre os espectros de NIR coletados durante operações de síntese de emulsões água/óleo cru. Os estudos revelaram que os modelos empíricos típicos (PLS) podem ser construídos para correlacionar o tamanho da gota e a absorbância média da luz em determinados comprimentos de onda.

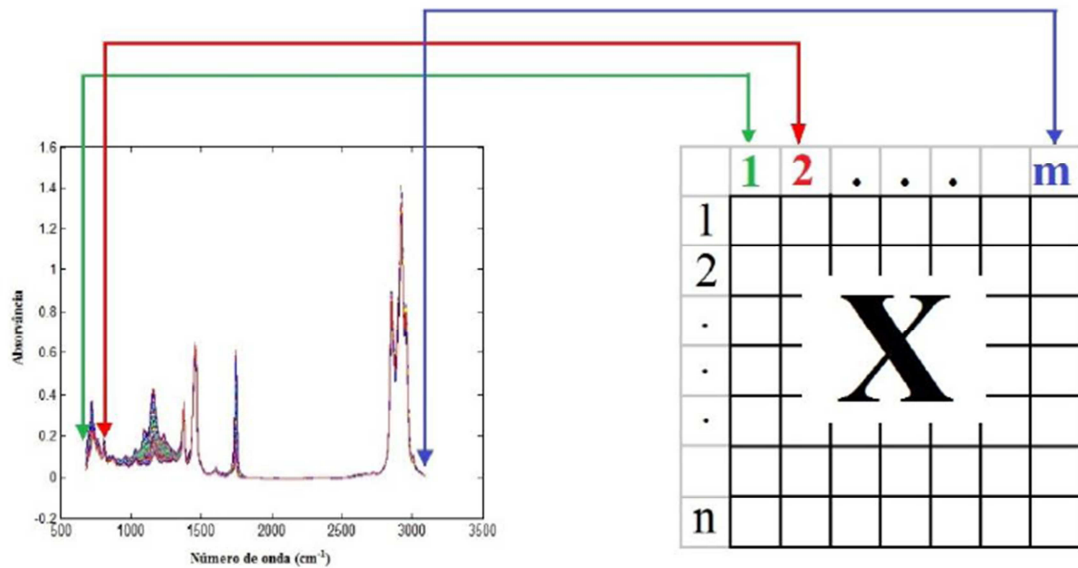
A aplicação de técnicas MIR e calibração multivariada foi empregada para quantificar o teor de biodiesel em amostras de diesel de petróleo, com a construção de modelos PLS, de acordo com a norma da ASTM E1655-05 (GONTIJO *et al.*, 2014).

3.5 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Este método é muito eficiente no tratamento de ruídos experimentais, e na resolução de problemas de colinearidade. Também é um método robusto, o que significa que os parâmetros do modelo, não se alteram de maneira significativa, quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração. Essa robustez permite que seja possível trabalhar com sistemas industriais, cujas características nem sempre são mantidas rigorosamente da mesma maneira durante todo o processo, ou seja, é possível acrescentar estas novas amostras, conforme elas apareçam, sem alterar os parâmetros do modelo criado inicialmente (GUIMARAES, 2015).

O método dos mínimos quadrados parciais (PLS) decompõe as variáveis independentes, passando informação extraída das variáveis independentes (\mathbf{X}) para as variáveis dependentes (\mathbf{Y}) e vice-versa. Isto é possível porque, as informações contidas nas variáveis dependentes, também são utilizadas na obtenção dos fatores, ou variáveis latentes. No método PLS, tanto a matriz das variáveis independentes (\mathbf{X}) quanto à das variáveis dependentes (\mathbf{Y}) é representada pelos seus escores ilustrados na Figura 2, como uma matriz de dados \mathbf{X} de dimensão $n \times m$, ou seja, n espectros e m variáveis (números de onda) que pode ser construída a partir de um vetor de respostas instrumental para calibração (NASCIMENTO, 2016).

Figura 2. Representação da construção da matriz.



Fonte: Oliveira, 2004.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y}_p - y_r)^2}{n-v}}$$

Equação 1

Y_p = valor predito

Y_r = valor de referência

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y}_p - y_r)^2}{n}}$$

Equação 2

n = é a quantidade de objetos de calibração

v = é o numero de fatores empregados

3.6 Propriedades física e química do biodiesel

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações, conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes, ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel (VASCONCELOS, 2012). As regulamentações empregadas para qualidade dos biocombustíveis no Brasil são estabelecidas pelo Regulamento Técnico da ANP N° 4/2012 e 45/2014.

Para atender as obrigações quanto ao controle da qualidade, a serem atendidas, para a comercialização do produto em todo o território nacional, são realizadas diversas análises, para identificar e caracterizar o produto.

3.6.1 Propriedade física

3.6.1.1 Densidade

A densidade é uma propriedade determinada pela razão entre a massa e o volume de uma determinada substância à temperatura e pressão estabelecidas. É uma propriedade importante do combustível, pois está diretamente ligada ao teor energético total, contido em uma determinada massa ou volume do mesmo e pode indicar a presença de contaminação, assim a ANP recomenda uma densidade próximo ao valor da densidade do diesel, densidade esta que está entorno de $0,880 \text{ g.cm}^{-3}$ (KNOTHE, 2004; DEMIRBAS, 2008).

3.6.2 Propriedades químicas

3.6.2.1 Índice de acidez

O índice de acidez (Ia) revela o estado de conservação do produto, e quando apresenta altos valores relaciona-se diretamente com o processo de hidrólise e oxidação (COSTA, 2010; LORA; VENTURINI, 2012). Para o biodiesel, valores elevados indicam insuficiência no processo de produção, afetam a estabilidade térmica e oxidativa, e pode colaborar para a corrosão do motor (LORA; VENTURINI, 2012; SERQUEIRA, 2014).

Índice de acidez corresponde à massa de hidróxido de potássio, (catalisador) em miligramas, gasta na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo, essa determinação está relacionada com o grau de deterioração e conservação do óleo (SERAVALLI, 2004).

O teor de acidez é uma das principais características que confere qualidade aos óleos vegetais. Vários fatores podem influenciar a acidez de um óleo vegetal, mas o principal é o tratamento dado ainda às sementes durante a colheita e armazenamento. Assim, a acidez está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos vegetais.

O método empregado neste trabalho segue a norma do Comitê Europeu EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador (ALBUQUERQUE, 2006; DANTAS, 2010; DIMICCOLLI, 2004; FACCINI, 2008; LÔBO et al., 2009; MANIQUE, 2011; REI, 2007; RESOLUÇÃO ANP n°14; SANTOS, 2008).

O processo resume-se na neutralização, por intermédio de uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de KOH, dos ácidos graxos livres, existentes em uma amostra de 5 g de biodiesel dissolvida num solvente neutralizado, constituído de uma solução de 10 mL de álcool etílico. A titulação é efetuada até o ponto de viragem da solução de fenolftaleína (3 gotas), ou seja, até a detecção de uma cor rosada, permanente da amostra, o Ia é determinado a partir da equação 3, e o resultado é expresso mg de KOH por gramas de amostra. (REI, 2007).

$$Ia = (V \times N \times Fc \times 56,11)/m \quad \text{Equação 3}$$

Onde: Ia = índice de acidez (mg de KOH/g); V = volume gasto na titulação com KOH 0,1 mol.L⁻¹; N = normalidade da solução de KOH; Fc = fator de correção da solução de KOH; m = massa da amostra (g).

Segundo a AOCS, (Sociedade Americana de Química dos Óleo) a acidez em óleos vegetais, pode ser determinada através da titulação ácido-base, utilizando hidróxido de sódio e fenolftaleína, como titulante e indicador, respectivamente. A AOCS recomenda que, o índice de acidez permitido seja no máximo 0,3 g/100 g.

3.6.2.2 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. A sua determinação tem importância devido à relação entre o índice de saponificação e o comprimento da cadeia dos resíduos de ácidos graxos, ou seja, quando a síntese não ocorre por completa os reagentes resíduos passa a contribuir para formação de sabões (SALDANA, 2011).

A saponificação é a formação de sabão, isto é, sais de ácidos graxos, o que também pode ocorrer devido a um alto teor de ácidos graxos livres nos óleos vegetais ou em óleos utilizados em frituras. O uso dessas matérias primas é também possível para a produção de biodiesel, entretanto, mudanças no procedimento de reação devem ser feitas devido à presença de água ou de altos teores de ácidos graxos livres. A formação de sabão implica em dois problemas químicos: esta reação consome a base utilizada na catálise da transesterificação do óleo vegetal

ou animal com álcool de cadeia curta; ou a presença de sabão na mistura reacional estabiliza a emulsão biodiesel/glicerol (SALDANA, 2011).

3.6.3 Função de desejabilidade

A função de desejabilidade é um dos métodos, muito utilizados na indústria para aperfeiçoar experimentos multivariáveis. Este método permite encontrar condições, que fornecem a resposta mais desejada para uma combinação de múltiplas respostas (GARCIA 2015).

Esta função é um algoritmo criado inicialmente por Harrington (1965) e que foi aperfeiçoado mais tarde por Derringer e Suich (1980), onde utiliza um método em que descreve uma otimização simultânea de várias respostas, baseado na construção de uma função de desejabilidade para cada resposta individual (desejabilidade individual, d_i), estabelecendo ao final uma função de desejabilidade global (D), ou seja, após obter os valores das respostas estes são relacionados a um único número. Cada resposta tem associado um valor de desejabilidade parcial, que varia de 0 a 1, de acordo com a proximidade da resposta desejada. O valor 0 (zero) caracteriza uma resposta inaceitável, enquanto que 1 determina o valor mais aceitável (FERREIRA 2007; BREITKREITZ, 2007).

A desejabilidade calculada dentro da região experimental utilizada é determinada através de equações que são adequadas a cada caso, ou seja, para a minimização ou maximização dos dados tratados. Então, os valores individuais de desejabilidade são combinados, utilizando a equação 5 criando uma função de desejabilidade global (D), empregando-se a média, e focando-se então em maximizar este valor como mostra a equação 4, (BREITKREITZ, 2007).

$$D = \sqrt{d_{i1} \cdot d_{i2} \cdot d_{i3} \dots d_{in}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde;

D = desejabilidade obtida pela média geométrica

d_i = desejabilidade individual

$$d_i = \left(\frac{y - L_i}{T - L_i} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Onde;

d_i = desejabilidade individual

y = respostas

T = valor alvo

LI= valor mínimo

LS= valor máximo

Antes de serem definidas as funções de desejabilidade parciais, é necessário estabelecer os valores mínimo (LI), máximo (LS) e um valor alvo (T alvo) para a resposta considerada. (JIMIDAR *et al.*, 1996; SAFA e HADJMOHAMMADI, 2005; DONATO *et al.*, 2006; BREITKREITZ, 2007).

A função de desejabilidade é bastante empregada no meio científico, no entanto não existe sua aplicação para qualidade das propriedades físico-químicas de biodiesel, sendo assim segue alguns trabalhos que utilizaram este método para obter respostas:

Ang e Sivakumar (2007) em uma simulação empregada à função de desejabilidade, para determinar a programação, de um implantador de íon submetido a múltiplos objetivos conflitantes e com sequência dependente do *setup* na fabricação de semicondutores.

Costa e Machado (2011) faz uso desta função, juntamente com planejamentos estatísticos para obtenção de fármacos através de secagem oriundos de folhas de vegetais.

Mahmood, Siddiqui (2012) discutem o potencial de otimização simultânea, via Função Desejabilidade, do processo de fixação de impressão reativa e acabamento resistente a vinco de uma etapa de produção de uma fábrica de algodão.

Singh, Datta e Mahapatra (2013) utilizaram o método de Taguchi combinado com Função Desejabilidade para aperfeiçoar parâmetros em soldagem. A Função Desejabilidade é aplicada para converter uma função de múltiplos objetivos e um só.

Garcia (2015) utiliza a função de desejabilidade, no desenvolvimento de um método de preparo de amostras para avaliação de matérias primas de materiais escolares.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção do biodiesel

Para obtenção das amostras de biodiesel, foram preparadas 75 amostras de biodieseis mamona/amendoim, obtidos no Laboratório De Química Analítica e Quimiometria, localizado no prédio das Três Marias, Campus I UEPB Campina Grande. Os biodieseis foram misturados com auxílio de uma proveta somando uma quantidade de 40 ml, onde foram adotadas as seguintes proporções de misturas: (0, 25, 50, 75 e 100%), como segue na Tabela 4.

Tabela 4. Composição das amostras de biodiesel

Biodiesel (mistura)	A	B	C	D	E
Amendoim	0%	25%	50%	75%	100%
Mamona	100%	75%	50%	25%	0%

4.2 Análises físico-químicas

4.2.1 Índice de Acidez

Na determinação do índice de acidez, inicialmente pesou-se 2 g da amostra de biodiesel em um erlenmeyer de 125 mL e em seguida foi adicionado 25 mL da solução de éter/álcool, previamente neutralizada com hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Posteriormente adicionou-se na amostra duas gotas de fenolftaleína 1% , titulando-a com hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, até o ponto de equivalência.

Para calcular o índice de acidez, foi utilizada a equação, abaixo:

$$IA = \frac{V \times F \times 5,61}{P} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

IA: Índice de acidez (g/100g);

V: volume gasto (ml);

F: Fator de correção do hidróxido de sódio;

P: Massa da amostra (g);

5,61: Equivalente grama do KOH

4.2.2 Índice de Saponificação

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se inicialmente 2 g da amostra de biodiesel em um erlenmeyer de 125 mL e, em seguida, adicionou-se 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. Realizada a operação, utilizou-se um sistema de refluxo, com aquecimento, onde a amostra contida no erlenmeyer, ficou durante 30 minutos sob aquecimento a 50 °C. Logo após adicionou-se 4 gotas de fenolftaleína a 1% e em seguida titulou-se com ácido clorídrico a 0,5 mol.L⁻¹ até o ponto de equivalência. Tal procedimento foi adotado, segundo metodologia recomendada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2008), a qual não estabelece um limite para o índice de saponificação, indicando apenas que o analista realize a sua anotação.

Para calcular o índice de saponificação utilizou-se a seguinte equação:

$$IS = \frac{V \times F \times 28}{P} \quad \text{Equação 6}$$

Onde :

IS : Índice de saponificação (gKOH/g óleo) ;

V = Volume gasto na titulação (ml)

F : Fator de correção do ácido clorídrico;

P: Massa da amostra (g);

28: mg de KOH neutralizados por 1mL de HCl a 0,5 mol.L⁻¹ utilizado.

4.2.3 Densidade

A densidade foi determinada, utilizando o densímetro digital Mettler Toledo, Densito 30PX 25 °C, onde o equipamento faz uma a leitura da densidade através da sucção da amostra. Segundo metodologia recomendada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2008) a qual estabelece um limite de 850-900 kg.m⁻³.

4.3 Obtenções dos espectros

Foram realizadas as medidas espectrométricas no infravermelho próximo (NIR), Figura 6, das amostras de biodiesel 900-2500 nm usando um espectrofotômetro Lambda 750 Vis-NIR da Perkin Elmer, com cubeta de vidro de 1 cm de caminho óptico. Cada espectro foi medido com uma média de 32 varreduras a uma resolução de 1 nm, realizando leituras em triplicata.

4.4 Tratamentos dos dados

Antes de iniciar o tratamento de um conjunto de dados, principalmente aqueles muito extensos, é necessária uma análise prévia, para avaliar a qualidade das informações que se tem em mãos, a fim de tornar os dados melhores condicionados, para utilização dos modelos quimiométricos. Fez-se necessário o pré-tratamento associado às amostras e as variáveis das matrizes de dados. No entanto foi determinada a faixa de 1000-1700 nm minimizando os ruídos. Após a escolha da faixa os espectros foram submetidos a um tratamento com o intuito de minimizar o ruído instrumental, logo realizaram-se separadamente tratamentos com MSC Correção Multiplicativa de Espalhamento e o método de correção de sinais, como a SNV (variação normal padrão) e uma suavização pelo método de Savitzky-Golay. Utilizando o programa computacional Unscramble. Após esses tratamentos, os dados foram submetidos ao método dos mínimos quadrados parciais (PLS) no programa Matlab® 6.5 (Mathworks, EUA).

4.4.1 Tratamento de dados para função de desejabilidade

A partir dos resultados obtidos com as análises físico-químicas, foi calculada a média aritmética das mesmas, em seguida aplicou-se a função de desejabilidade.

A função de desejabilidade foi definida para maximizar os valores das variáveis, logo foram aplicados as equações 4 e 5, onde foram calculados a função de desejabilidade individual (d_i) e em seguida, a desejabilidade global (D), obtendo-se os valores para cada mistura de biodiesel a ser utilizada junto com os espectros para determinar melhor modelo PLS.

$$D = \sqrt{d_i \cdot d_{ix} \cdot d_{iz} \dots d_{in}} \quad \text{Equação 4}$$

$$d_i = \left(\frac{y - LI}{T - LS} \right) \quad \text{Equação 5}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises físico químicas

Após a obtenção das amostras com diferentes proporções de misturas de biodieseis de mamona e ou amendoim, partiu-se para a realização das medidas de propriedades físico químicas (índice de acidez, densidade e índice de saponificação), onde os intervalos, médias e desvios padrão de cada um dos parâmetros podem ser verificados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados dos parâmetros físico-químicos das misturas de biodiesel

Biodiesel	Parâmetros	Unidade	Intervalo	Média	Desvio Padrão
A	Índice de acidez	(mg KOH/g)	12,45-14,42	13,82	0,48
	Densidade	(g.cm ⁻³)	0,94-0,95	0,95	0,00
	Índice de saponificação	(mg KOH/g)	13,97-16,17	15,50	0,54
B	Índice de acidez	(mg KOH/g)	8,77-12,09	11,23	0,80
	Densidade	(g.cm ⁻³)	0,93-0,94	0,94	0,00
	Índice de saponificação	(mg KOH/g)	9,48-13,56	12,60	0,90
C	Índice de acidez	(mg KOH/g)	5,66-6,77	6,25	0,33
	Densidade	(g.cm ⁻³)	0,91-0,92	0,92	0,00
	Índice de saponificação	(mg KOH/g)	6,45-7,71	7,13	0,37
D	Índice de acidez	(mg KOH/g)	3,05-7,08	5,31	1,0
	Densidade	(g.cm ⁻³)	0,91-0,94	0,91	0,01
	Índice de saponificação	(mg KOH/g)	3,42-8,06	6,03	1,14
E	Índice de acidez	(mg KOH/g)	0,6-0,8	0,71	0,05
	Densidade	(g.cm ⁻³)	0,90	0,90	0,00
	Índice de saponificação	(mg KOH/g)	0,68-0,89	0,80	0,06
Média	Índice de acidez	(mg KOH/g)	0,60-14,41	7,46	4,65
	Densidade	(g.cm ⁻³)	0,89-0,95	0,92	0,018
	Índice de saponificação	(mg KOH/g)	0,67-16,17	8,41	5,20

Observa-se pelos resultados médios que para os valores de índice de acidez e densidade das misturas de biodieseis mamona/amendoim as condições desejáveis indicadas pelas normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis não são atendidas. Por outro lado, a densidade está dentro da faixa recomendada para comercialização de biodiesel.

5.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez contabiliza a quantidade de ácidos graxos existentes no biodiesel. É um fator importante a se determinar, visto que, ácidos graxos livres, favorecem o processo de degradação do combustível e compromete a vida útil do motor causando corrosão, formação de depósitos e incrustações. A acidez não pode ser entendida como uma constante ou característica, pois ela se origina da hidrólise parcial dos triglicerídeos e assim associa-se, ao grau de degradação, qualidade e armazenamento da matéria-prima (MANIQUE *et al.*, 2012; SERQUEIRA, 2014). O monitoramento do índice de acidez no biodiesel durante a estocagem é extremamente importante, isto porque qualquer alteração dos valores neste período, pode significar a presença de água por meio de hidrólise (DANTAS, 2010).

De acordo com ANP (2012), é estabelecido um valor limite para acidez de 0,5 mg KOH/g e de acordo com os valores obtidos nas análises físico-químicas, os mesmos foram superiores, porém ao verificar a Tabela 5 fica claro que a adição do biodiesel de mamona ao biodiesel de amendoim ocasionou uma redução desse índice de acidez. Desta forma, a composição de ácidos graxos presente no óleo de amendoim e de mamona está relacionada diretamente com a acidez, pois estão presente em sua maioria ácido graxos que em meio a reação de transesterificação contribui para o aumento do índice de acidez (DANTAS, 2010).

Além disso, a água proveniente da própria lavagem do biodiesel, combinada com o excesso de calor fornecido ao meio reacional, com elevação de temperatura, faz com que alterações hidrolíticas ocorram a partir da superfície do biodiesel em contato com o oxigênio fazendo com que alterações oxidativas se desencadeiem, aumentando a formação de ácidos graxos livres, conseqüentemente aumentando a acidez. Para um melhor desempenho no índice de acidez, faz-se necessário um pré-tratamento da matéria prima a ser trabalhada, para obtenção de biodiesel (FREIRE, 2013).

5.1.2 Índice de saponificação

Para o índice de saponificação, a ANP recomenda apenas a anotação do valor, não estabelecendo limites. Porém, o índice de saponificação está relacionado com a glicerina presente na síntese de biodiesel, que serve como parâmetros de qualidade do processo de purificação do biodiesel. O biodiesel com altos teores de glicerina provoca problemas de armazenamento, pois quando ele é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem.

Segundo Ferreira 2016, a glicerina pode ocasionar problemas, como formação de depósitos e entupimento dos bicos injetores do motor. Emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel.

Fatores como os reagentes e catalisadores utilizados nas reações de obtenção de biodiesel, podem interferir na qualidade dos seus produtos. De acordo com Pereira 2015, a presença de sabões residuais interferem aumentando a concentração de glicerina no biodiesel devido à formação de emulsões, ocasionando danos aos motores. Portanto, a glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada, através de lavagens do biodiesel. Embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, a mesma pode ser encontrada dispersa na forma de gotículas.

5.1.3 Densidade

A densidade é uma propriedade de grande importância para o funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel), viscosidade e densidade. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. Em geral, estas propriedades do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se as do óleo diesel mineral, significando que, na maioria dos casos não é necessário qualquer adaptação ou regulagem no sistema de injeção dos motores.

A densidade do biodiesel está relacionada de acordo com a estrutura molecular, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, outro fator relevante é o grau de impurezas que também poderá influenciar na densidade do biodiesel.

A norma européia estabelece valores de densidade entre 0,86 a 0,90 g.cm⁻³, com determinação através dos métodos EN ISO 3675, que utiliza hidrômetros de vidro, e EN ISO 12185, e emprega densímetros digitais, fixando uma faixa de valores de densidade entre 0,85 a 0,90 g.cm⁻³ (LINS, 2015).

Portanto de acordo com a Tabela 5 a densidade apresentou valores próximos para os biodieseis de mamona e ou amendoim e com a adição de biodiesel de mamona esta densidade ocasionou um pequeno decréscimo, porém de acordo com as normas estes biodieseis estariam fora do limite permitido, no entanto o biodiesel E apresentou uma densidade dentro do permitido, logo essa amostra consiste em biodiesel apenas de mamona.

Dentre os padrões de qualidade apresentados, a norma ASTM não considera relevante a densidade do biodiesel como parâmetro de qualidade.

5.2 Função de desejabilidade

A estimativa das condições ótimas para os biodieseis foram realizadas, com base nos dados obtidos, através dos parâmetros físicos e químicos, a partir da função desejabilidade. Na Tabela 6, resume-se a programação estabelecida em planilha eletrônica para a entrada dos valores numéricos necessários à otimização da escolha do melhor biodiesel. São especificados os valores numéricos limites e expoentes que determinam a importância da função, para encontrar o valor desejado.

Tabela 6 □ Parâmetros utilizados na obtenção das respostas para os biodieseis

Biodiesel	Parâmetros	LI	LS	Média	Expoente
A	Índice de acidez	12,45	14,42	13,82	1
	Densidade	0,94	0,95	0,95	1
	Índice de saponificação	13,97	16,17	15,50	1
B	Índice de acidez	8,77	12,09	11,23	1
	Densidade	0,93	0,94	0,94	1
	Índice de saponificação	9,48	13,56	12,60	1
C	Índice de acidez	5,66	6,77	6,25	1
	Densidade	0,91	0,92	0,92	1
	Índice de saponificação	6,45	7,71	7,13	1
D	Índice de acidez	3,05	7,08	5,31	1
	Densidade	0,91	0,94	0,91	1
	Índice de saponificação	3,42	8,06	6,03	1
E	Índice de acidez	0,6	0,8	0,71	1
	Densidade	0,90	0,90	0,90	1
	Índice de saponificação	0,68	0,89	0,80	1

Limite mínimo (LI), o valor mediano (M) e o limite superior (LS), expoentes s e t.

De acordo com a Tabela 6 onde estão representados os valores que foram utilizados pode-se verificar que os limites que foram utilizados na função de desejabilidade, cujos valores foram usados de acordo com a função de maximização e onde se busca os melhores valores para determinar a melhor amostra. No entanto, como alguns valores de acidez e densidade ficaram acima do permitido pela ANP, sendo assim esses valores contribuem para um resultado que conduzirá á obtenção de condições afastadas da ideal, e portanto com resultado da função de desejabilidade distante do ótimo indicado pelo valor 1.

Tabela 7. Valores obtidos com a função de desejabilidade

Biodiesel	Função de desejabilidade
A	0,64
B	0,67
C	0,55
D	0,42
E	0,51

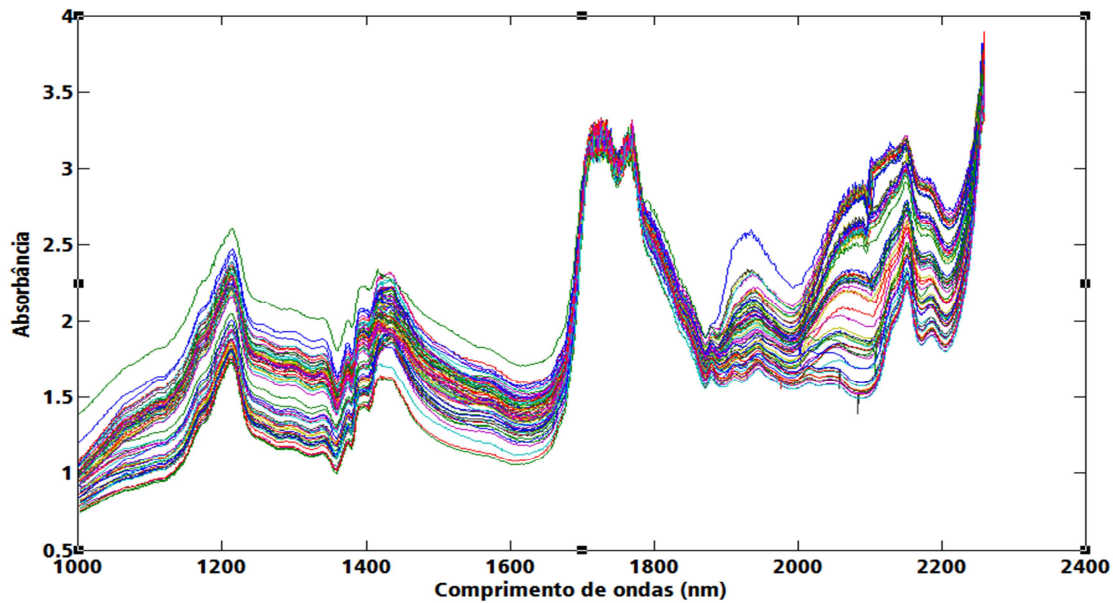
De acordo com a função de desejabilidade, para determinar a melhor condição de biodiesel, foi utilizado a equação 4 e 5, onde busca-se uma otimização das respostas, sendo assim foi calculado a função de desejabilidade individual (d_i) para cada variáveis, e logo após foi aplicado a desejabilidade global (D) que é expressa na equação 5, para isto, adotou-se os valores que estão presentes na Tabela 6. Portanto a melhor mistura de biodiesel que apresentou as características das variáveis maximizadas, ou seja, que apresentou um valor mais próximo de 1 foi o biodiesel de B, em que esta mistura de biodiesel está composta 25% de biodiesel de mamona e 75% de biodiesel de mamona, porém para essa mistura os índice de acidez e densidade e estão fora do permitido que é estabelecido pela ANP, logo estas medidas contribuem para um aumento no valor da função de desejabilidade.

A partir dos resultados da função de desejabilidade para cada uma das amostras, foi possível construir modelos quimiométricos de predição dos valores da função de desejabilidade associando-os a espectros NIR.

5.3 Resultados da espectroscopia NIRs

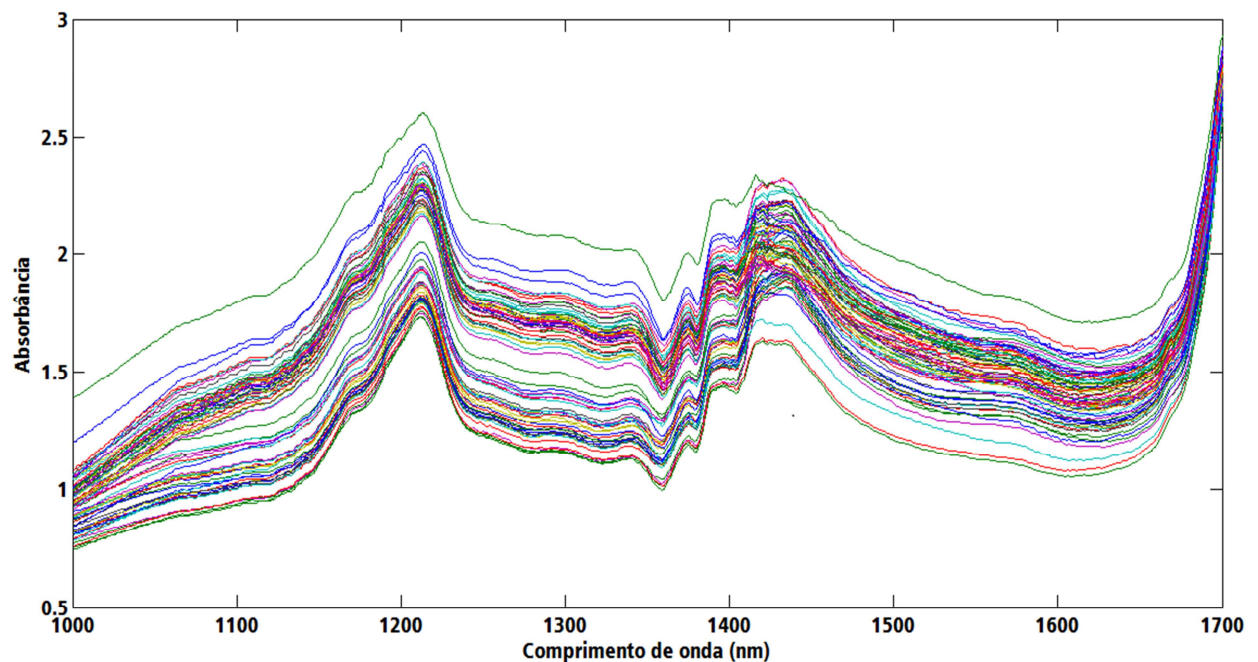
Os espectros NIR das amostras de biodiesel de mamona/amendoim estão apresentados na Figura 3, no intervalo de 1000-2400nm. Analisando os espectros é claramente perceptível que a região compreendida entre 1700-2400 nm encontra-se saturada, apresentando ruídos. Portanto essa região foi descartada, a partir de uma seleção de variáveis a priori, para resultar em melhor desempenho do modelo, ficando com os espectros da Figura 4.

Figura 3 Espectros de absorção na região do infravermelho das misturas de biodiesel mamona amendoim



Fonte: autoria própria

Figura 4. Espectros de absorção na região do infravermelho das misturas de biodiesel mamona amendoim dentro da faixa 1000-1700 nm



Fonte: autoria própria

Na Figura 4 é possível observar que existem duas regiões do espectro com sinal acentuado, ao redor de 1200 e de 1450 nm. Estas bandas são características de transições

associadas a segundo sobretom de ligações CH₃, CH₂ e CH além de primeiro sobretom de R-OH, presentes em ésteres de ácidos graxos.

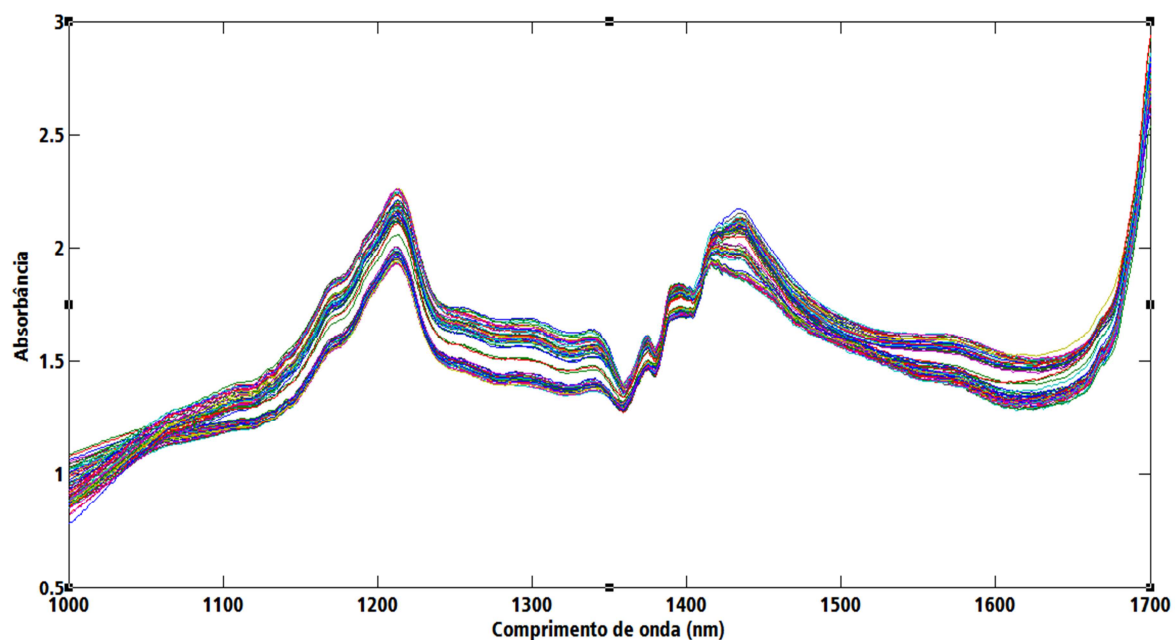
5.3.1 Pré-Processamento dos Dados Espectrais

Como os espectros apresentam variações na linha de base, foi necessário aplicar pré-processamentos diferentes aos dados espectrais, portanto foi aplicado o: MSC Correção Multiplicativa de Espalhamento (Multiplicative Scattering Correction), Figura 5, o método de correção de a SNV (Variação Normal Padrão), Figura 6, e uma suavização pelo método de Savitzky-Golay ,como mostra a Figura 7.

Foi aplicado o pré-processamento de correção multiplicativa do sinal (MSC) como visto na Figura 5 que auxiliou na correção das variações do espalhamentos da luz ocasionadas pelas medidas de reflectância difusa, que ocorrem principalmente pela falta de homogeneidade da amostra (FERRÃO, 2000; ROGGO *et al.*, 2007).

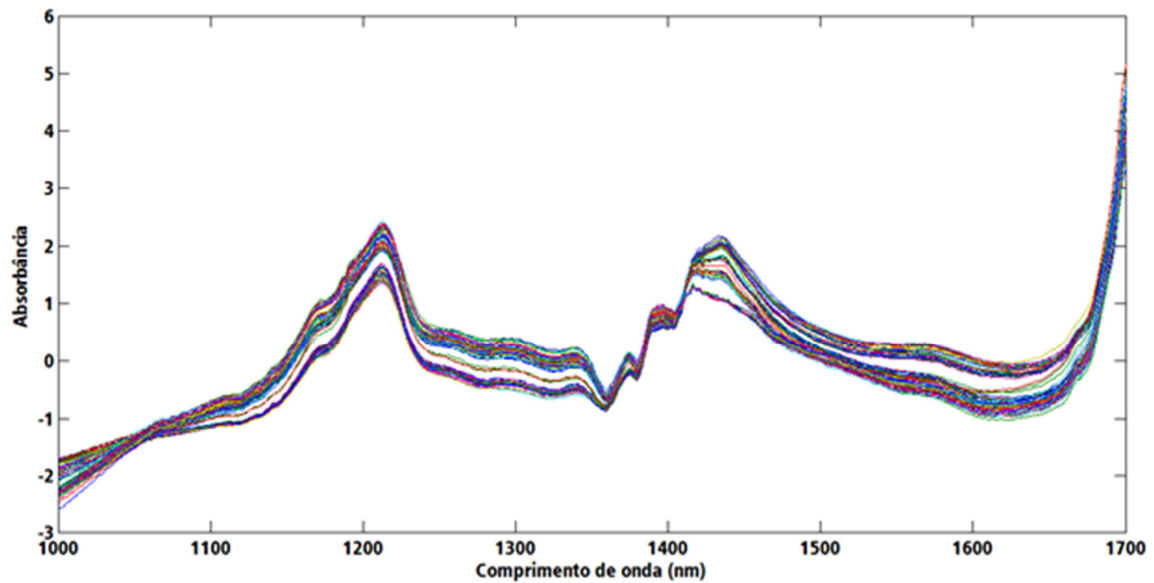
Esse método matemático consiste em minimizar a interferência através da correção da linha base dos espectros de modo que todos os espectros apresentem o espalhamento mais adequado, ou seja, o espalhamento médio de todos os espectros do conjunto de calibração (AZZOUZ *et al.*, 2003; PIZARRO *et al.*, 2004).

Figura 5. Espectros do pré-tratamento MSC.



Fonte: autoria própria

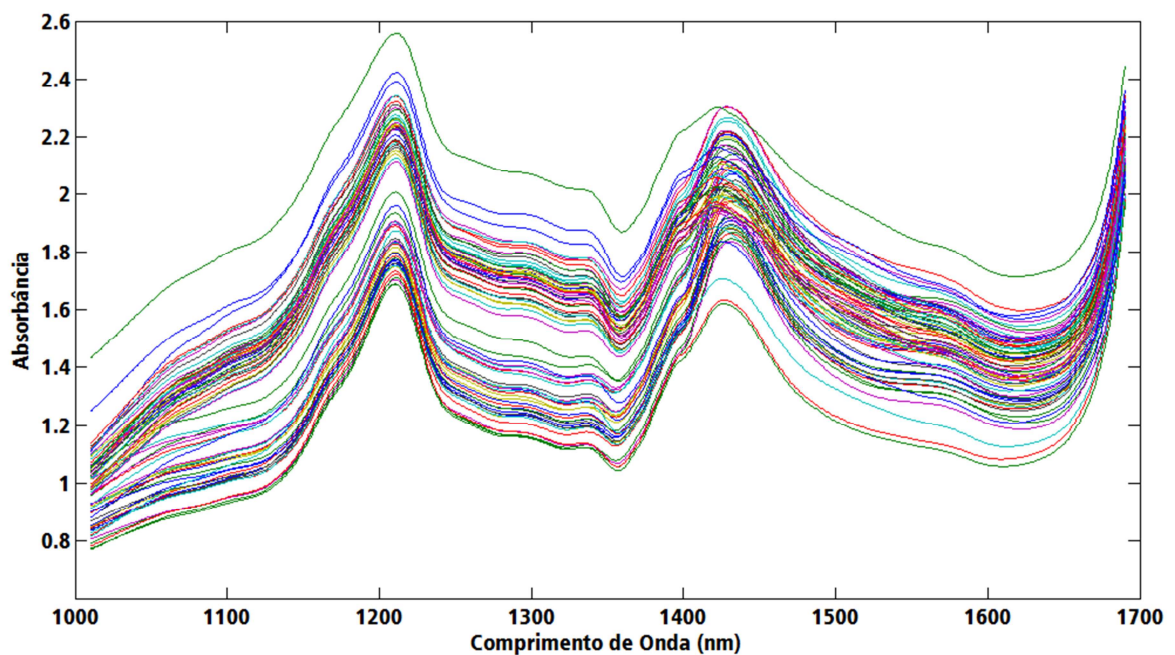
Figura 6. Espectros do pré-tratamento SNV.



Fonte: autoria própria

O método padrão normal de variação (SNV) foi utilizado para corrigir as interferências de espalhamento e os efeitos do espalhamento multiplicativo entre diferentes amostras, Figura 6. A SNV apresenta função análoga à MSC, porém a correção por SNV remove o espalhamento através da normalização de cada espectro pelo desvio padrão, não havendo a necessidade de um espectro “ideal” para fazer as correções dos espectros (AZZOUZ *et al.*, 2003; OLIVEIRA, 2004)

Figura 7. Espectros do pré-tratamento Savitzky-Golay.



Fonte: autoria própria

O alisamento Savitzky-Golay trata-se de um método matemático de suavização, baseado em uma regressão polinomial, visando remover dos espectros a presença de ruídos instrumentais aleatórios. De acordo com a Figura 7 verifica-se a aplicação desse alisamento Savitzky-Golay em que foi aplicado aos dados espectrais com uma definição de 21 janelas e uma regressão polinomial dos pontos de 1^a. Este ajuste traz como benefício o aumento da razão sinal/ruído e quanto maior for o número de pontos aplicados aos dados, maior será a suavização dos espectros (RINNAN, 2009; SAVITZKY, 2013).

Em seguida, para cada um dos métodos quimiométricos propostos (PLS e iPLS) foram conduzidas a divisão das amostras em conjuntos de calibração (75%) e de predição (25%) usando o algoritmo de Kennard-Stone (KS). Por fim, os modelos quimiométricos foram construídos. A raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) e o coeficiente de determinação (R^2_{CV}) no conjunto de calibração foram utilizados, para aperfeiçoar o número de variáveis latentes e intervalos selecionados em PLS. O conjunto de predição externa foi usado exclusivamente, para avaliar e comparar a capacidade preditiva dos modelos de calibração finais em termos da raiz do erro quadrático médio de predição (RMSEP) e do coeficiente de determinação (R^2_{Pred}). Para esta finalidade, três diferentes algoritmos PLS foram usados: PLS, iPLS e iSPA-PLS. Nestes dois últimos algoritmos foi testada a divisão em 10 e 20 intervalos para fins de comparação. Todos os procedimentos quimiométricos foram implementados em Matlab® 6.5 (Mathworks, EUA). (TSUCHIKAWA, 2015).

5.4 Construção de modelos quimiométricos para predição da função de desejabilidade a partir de espectros NIR

Tabela 8. Dados quimiométricos correlacionado com a função desejabilidade e aplicado ao PLS.

	Parâmetro					
	RMSECV	R^2_{CV}	RMSEP	R^2_{Pred}	Bias (t_{cal}) $t_{crit} = 1,70$	LV
MSC						
PLS	0,16	0,75	0,28	0,88	0,14	9
10-iPLS	0,26	0,22	0,21	0,27	0,38	3
20-iPLS	0,20	0,55	0,23	0,54	0,09	1
10-iSPA-PLS	0,29	0,04	0,21	0,08	0,21	1
20-iSPA-PLS	0,29	0,03	0,21	0,08	0,19	1
SNV					0,60	
PLS	0,29	0,04	0,22	0,08	0,60	1
10-iPLS	0,30	0,04	0,23	0,06	0,41	1

20- <i>i</i> PLS	0,29	0,09	0,24	0,09	0,51	2
10- <i>i</i> SPA-PLS	0,29	0,05	0,22	0,08	0,60	1
20- <i>i</i> SPA-PLS	0,29	0,04	0,22	0,07	0,57	1
SG						
PLS	0,28	0,02	0,27	0,02	0,49	1
10- <i>i</i> PLS	0,28	0,02	0,27	0,02	0,49	1
20- <i>i</i> PLS	0,28	0,02	0,27	0,02	0,49	1
10- <i>i</i> SPA-PLS	0,28	0,02	0,27	0,02	0,49	1
20- <i>i</i> SPA-PLS	0,28	0,02	0,27	0,02	0,49	1

RMSECV: erro quadrático médio de validação cruzada; R^2_{CV} : coeficiente de determinação para a validação cruzada; RMSEP: erro quadrático médio de predição; R^2_{Pred} : coeficiente de determinação para a predição; t_{calc} : valor calculado de t ; t_{crit} : valor crítico de t ; LV: variáveis latentes utilizadas no modelo.

Após relacionar às propriedades físico-químicas com a função de desejabilidade aplicou-se o método dos mínimos quadrados parciais. O método global PLS e o método *i*PLS que consiste em encontrar uma região do espectro (faixa) que produza melhores resultados que o espectro completo. Para atingir este objetivo, o espectro foi dividido em iguais intervalos, sendo a quantidade de intervalos definida pelo usuário, para tal foi usado janelas de 10 e 20 intervalos. É importante ressaltar que esse parâmetro influencia no resultado final, e dividir os dados em um número pequeno de intervalos pode fazer com que uma faixa com potencial para gerar um bom modelo seja “contaminada” por informação desnecessária. Em caso contrário, dividir os dados em intervalos muito estreitos pode levar a faixas pobres em informações (NORGAARD, 2000).

A escolha do melhor modelo de calibração deve levar em conta o valor de R^2 e RMSECV, ou seja, o valor do coeficiente de determinação, que deve apresentar um valor mais próximo de 1 possível, e o valor do erro de previsão, que deve ser o mais próximo de zero.

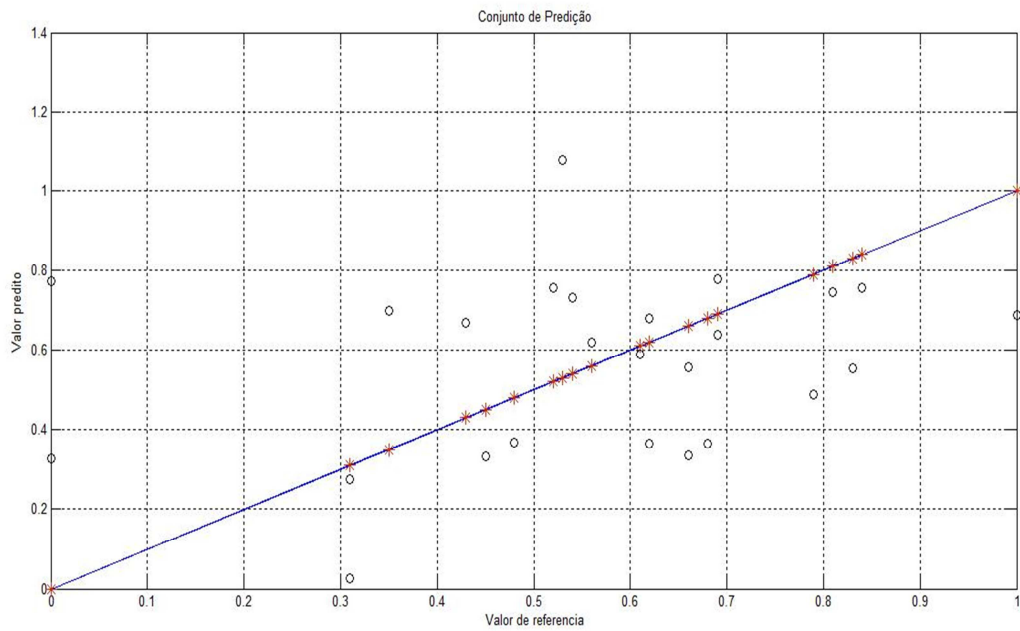
Portanto, o melhor resultado para a determinação do modelo, onde há uma relação das propriedades químicas e físicas com a função desejabilidade foi o obtido usando MSC-PLS global, apresentando um RMSECV 0,16 e um R^2 0,88 para predição (PIZARRO *et al.*, 2004).

Para a escolha do número de variáveis latentes a serem usados no modelo observou-se o que apresentou melhor resultado, portanto o melhor PLS foi encontrado com o uso de 9 VL. Este número pode estar relacionado com a natureza da composição química dos produtos obtidos já que são compostos por diversos ácidos graxos.

A adequação do modelo aos dados pode ser constatada através da observação do coeficiente de determinação (R^2), o qual aproximou-se de 1. Este fenômeno pode ser qualitativamente observado no gráfico 2, no qual é claramente notada a proximidade dos dados à linha da normalidade, caracterizando um bom ajuste do modelo aos dados obtidos experimentalmente, o que implica na confirmação da adequabilidade do modelo predito. No

entanto é possível perceber pelo gráfico da correlação entre os valores medidos e previstos que 2 valores distanciam da reta, esse distanciamento dos pontos pode ser indicativo da mistura de distribuições, mas se o padrão dos pontos é razoavelmente próximo de uma reta, então os dados parecem vir de uma população que tem uma distribuição normal.

Gráfico 2 Gráfico do valor real versus o valor predito



6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho são indicativos de que a função de desejabilidade pode ser utilizada como ferramenta para determinar a qualidade do biodiesel, partindo de parâmetros físico e químicos, foi possível determinar a melhor mistura de biodiesel. Além disso, a mistura de biodiesel Mamona/amendoim pode ser utilizada como uma alternativa de fonte de biodiesel, sendo que o biodiesel de mamona seja adicionado em proporção menor do que o amendoim visto que algumas de suas características físico químicas não atenderem as exigências da ANP.

Por fim, a caracterização físico-química da mistura de biodiesel de mamona e amendoim apresentaram condições satisfatórias, para o progresso do mesmo e, sobretudo, para serem misturados ao diesel de petróleo, na proporção requerida pela ANP, que é de 7% v/v. E com o uso da espectroscopia NIR e algoritmos PLS, os melhores resultados foram obtidos empregando-se técnicas de seleção de intervalos através da minimização dos valores de RMSECV e RMSEP e da maximização dos valores de R^2_{CV} e R^2_{Pred} , quando comparados à abordagem PLS *full spectrum*. Assim, pode-se concluir que a metodologia proposta é uma ferramenta analítica promissora para a monitorização da qualidade do biodiesel em termos de seus parâmetros físico-químicos.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45. Agosto, 2014**. Disponível em: Acesso em: 10 outubro. 2014.

AKHANA ZAROVA S; KAFAROV V. **Experiment optimization in chemistry and chemical engineering**, Mir Publishers, Moscow. 1982.

ALBUQUERQUE, G. A, Conceição, M. M., Santos, I. M. G., Fernández Jr, V. J., & Souza, A. G. Avaliação reológica e caracterização físico-química do biodiesel de canola e misturas. In: **Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**. 2006. p. 175-180.

ALVES, G. C. S. **Utilização dos óleos de fritura para produção de biodiesel**. Trabalho de Graduação de Curso (Tecnologia em Biocombustíveis), Faculdade de tecnologia de Araçatuba, 2010, Araçatuba, SP.

ALVES, J. O. Extra virgin (EV) and ordinary (ON) olive oils: distinction and detection of adulteration (EV with ON) as determined by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry and chemometric approaches. **Rapid Commun Mass Spectrom**, v. 24, n. 13, p.1875-80, Jul 15 2010.

ANDERSEN, A. H. Partial least squares for discrimination in MRI data. **Magn Reson Imaging**, v. 30, n. 3, p. 446-52, Apr 2012.

ANG, A. T. H.; SIVAKUMAR, A. I. Online multiobjective single machine dynamic scheduling with sequence-dependent setups using simulation-based genetic algorithm with desirability function. In: WINTER SIMULATION CONFERENCE, **Proceedings...** Washington, DC, USA, 2007.

AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign: **American Oil Society** (2004)

ARAUJO, V. K.; HAMACHER, S.; SCAVARDA, L. F. Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. **Bioresour Technol**, v. 101, n. 12, p. 4415-22, Jun 2010.

AZZOUZ, T. ET AL. Comparison between different data pré-treatment methods in the analysis of forage samples using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy and partial least-squares multivariate calibration method. **Analytica Chimica Acta**, v. 484, p. 121-134, 2003.

BALABIN, R. M.; SMIRNOV, S. V. Variable selection in near-infrared spectroscopy: benchmarking of feature selection methods on biodiesel data. **Anal Chim Acta**, v. 692, n. 1- 2, p. 63-72, Apr 29 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 ANOS DE QUIMIOMETRIA NO BRASIL. **Quimica. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401 - 1406, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer Experimentos**. 3 ed, Campinas, Editora UNICAMP, 480 p 2007.

BARROS, Geraldo Sant'Ana de Camargo et al. Custos de produção de biodiesel no Brasil. **Revista de Política Agrícola**, v. 15, n. 3, p. 36-50, 2006.

BELTRÃO, N. E. M. E OLIVEIRA, M. I. P. - **EMBRAPA ALGODÃO**. Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel. Campina Grande, 2008.

BERGMANN, J. C., Tupinambá, D. D., Costa, O. Y. A., Almeida, J. R. M., Barreto, C. C., & Quirino, B. F. . Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.

BEZERRA, Kelly da S.; ANTONIOSI FILHO, Nelson R. comparative analysis of content in free steroids of different oils, fats and biodiesel by gas chromatography. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 498-505, 2015.

BREITKREITZ, Márcia C.; JARDIM, Isabel CSF; BRUNS, Roy E. Combined column–mobile phase mixture statistical design optimization of high-performance liquid chromatographic analysis of multicomponent systems. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 9, p. 1439-1449, 2007

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84-99, 1985.

CAMPOS, Eugênio dos Santos de Castro et al. ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE MAMONA EM COOPERATIVAS DO PÓLO SÃO FRANCISCO (STUDY OF THE EXTRACTION PROCESS OF CASTOR BEAN OIL IN THE COOPERATIVES OF POLE SAN FRANCISCO). **ENGEVISTA**, v. 17, n. 4, p. 477-490, 2015.

CAMÚS, Jouan Manuel García; LABORDA, José Ángel García. **Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol**. CEIM; Dirección General de Universidades e Investigación, 2006.

CAVALETT, O.; ORTEGA, E. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 1, p. 55-70, 2010.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos** . Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas , SP, editora da UNICAMP, 2003. 207p

CENPES. **Manual Técnico Diesel S-10**. Petrobrás - BR. 2012

CHEN, X.; DU, W.; LIU. Response Surface Optimization of Biocatalytic Biodiesel Production With Acid Oil. **Biochemical Engineering Journal**. vol, 40 n3 p. 34-37 .2008.

CORREA, C., Ruschel, C. F. C., Bento, F. M., & Ferrão, M. F. . Aplicação de Cartas de Controle Multivariadas no Controle e Garantia da Qualidade do Biodiesel (B100). **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2273-2290, 2015.

CORRO-HERRERA, Víctor Abel et al. In-situ Monitoring of *Saccharomyces cerevisiae* ITV01 bioethanol process using Near-Infrared Spectroscopy NIRS and Chemometrics. **Biotechnology progress**, 2016.

COSTA-MACHADO, Ana Rita de Mello. **Obtenção de produtos a partir das folhas de *Copaifera langsdorffii* Desf.: otimização da extração e secagem em spray dryer utilizando planejamentos experimentais**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CUNHA, M. P. D. **Avaliação Socioeconômica e Ambiental de Rotas de Produção de Biodiesel no Brasil**. 2011. FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

DE LIRA, Liliana Fátima Bezerra et al. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. **Microchemical journal**, v. 96, n. 1, p. 126-131, 2010.

DE VASCONCELOS, Fernanda Vera Cruz et al. Using near-infrared overtone regions to determine biodiesel content and adulteration of diesel/biodiesel blends with vegetable oils. **Analytica chimica acta**, v. 716, p. 101-107, 2012.

DEMIRBAS, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. **FUEL**. vol,87 n 22 p. 54-57.2008.

DERRINGER, G. e SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214–219, 1980.

DIB, F.H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto gerador**. São Paulo- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. UEP, 2010.

DIMICCOLI, M. **Nuovi catalizzatori per la produzione di biodiesel**. 2004. 103 f. Tesi (Laurea) - Università degli Studi di Napoli Federico II, Facoltà di Scienze MM. FF.NN., Napoli, 2004.

DONATO, P.; STANCANELLI, R.; CALABRO, M. L.; TOMMASINI, S.; CUTRONEO, P.; GUARDO, M.; PAGANO, B.; CHIMIRRI, A.; FICARRA, P.; FICARRA, R. Optimization of a LC method for the enantioseparation of a noncompetitive glutamate receptor antagonist, by experimental design methodology. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 42, p. 543–548, 2006.

DU, Wei; LIU, Dehua. Effect of several factors on soluble lipase-mediated biodiesel preparation in the biphasic aqueous-oil systems. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 24, n. 10, p. 2097-2102, 2008.

European Committee for Standardization; EN 14111:2003, **Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of iodine value**; EN ISO 12185:1996, Crude petroleum and petroleum products – Determination of density – Oscillating U-tube method; EN ISO 3104:1996, Petroleum products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity; EN 14104:2003, Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of acid value; EN 14111:2003, Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of iodine value, <http://www.cen.eu/cen/pages/default.aspx>, acessada em Janeiro 2016

FACCINI, Candice Schmitt. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja**. 2008.

FARIAS, ACM. Os combustíveis verdes do Brasil–Avaliação da lubricidade do óleo biodiesel B5 e óleos vegetais de coco e mamona. In: **Anais do IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande, PB**. 2010.

FERRAO, M.F.; Técnicas de reflexão no infravermelho aplicadas na análise de alimentos. **Tecnológica**, v. 5, p. 63, 2001.

FERREIRA, Carla Juliana Rocha et al. Análises de parâmetros físico-químicos do óleo extraído de diferentes espécies vegetais utilizadas para a produção do biodiesel. In: **Colloquium Exactarum**. 2016. p. 130-141.

FERREIRA, S. L. C., Bruns, R. E., da Silva, E. G. P., dos Santos, W. N. L., Quintella, C. M., David, J. M., ... & Neto, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, n. 1, p. 2-14, 2007.

FREIRE, P.C.M, Mancini-Filho, J., & Ferreira, T. A. P. D. C.. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Rev. Nutr.** Campinas, v. 26, n. 3, 2013

FREITAS, A. M. et al. Thermal analyzes of phosphate glasses doped with Yb 3+ and ZnTe nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 353-358, 2016.

GARCIA, José A.; PEREIRA-FILHO, Edenir R. DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS DE MATERIAIS ESCOLARES. **Quim. Nova**, v. 38, n. 6, p. S1-S2, 2015.

GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 106, n. 2, p. 190-197, 2011.

GONTIJO, Eloiza Guimarães, E., Santana, F. B., Mitsutake, H., Santos, D. Q., & Borges Neto, W. Aplicação das Figuras de Mérito Multivariadas na Validação de Metodologias em Análises de Biocombustíveis empregando Espectroscopia no Infravermelho Médio e PLS. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2242-2254, 2014.

GUIMARÃES, Eloiza E., Santana, F. B., Mitsutake, H., Santos, D. Q., & Borges Neto, W. Aplicação das Figuras de Mérito Multivariadas na Validação de Metodologias em Análises de Biocombustíveis empregando Espectroscopia no Infravermelho Médio e PLS. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2242-2254, 2015.

HARRINGTON, E. C. **The desirability function. Industrial Quality Control**, v. 21, p. 494-498, 1965.

JIMIDAR, M.; BOURGUIGNON, B.; MASSART, D. L. Application of Derringer's desirability function for the selection of optimum separation conditions in capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, 740, p.109-117, 1996.

Killner, M. H. M., Linck, Y. G., Danieli, E., Rohwedder, J. J. R., & Blümich, B. Compact NMR spectroscopy for real-time monitoring of a biodiesel production. **Fuel**, v. 139, p. 240-247, 2015.

KILLNER, Mario HM; ROHWEDDER, Jarbas JR; PASQUINI, Celio. A PLS regression model using NIR spectroscopy for on-line monitoring of the biodiesel production reaction. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3268-3273, 2011.

KILLNER, Mario HM; ROHWEDDER, Jarbas JR; PASQUINI, Celio. A PLS regression model using NIR spectroscopy for on-line monitoring of the biodiesel production reaction. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3268-3273, 2011.

KNOTHE, G.J.A.. Determination of the fatty acid profile by ¹H-NMR spectroscopy. **European Journal of Lipid Science and Technology**. vol,106.p. 1743–1747.2004.

LEWI, P. J.; SMEYERS-BERBEKE, J. “**Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A**”. v. 20A, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1998.

LÍNS, Francisco Furtado Tavares. PERSPECTIVA DA UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DA MANIÇOBA DO CEARÁ (MANIHOT GLAZIOVII MUELL. ARG.) NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. **Revista Química: ciência, tecnologia e sociedade**, v. 3, n. 2, 2015.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LORA, EES; VENTURINI, Osvaldo J. Biocombustíveis: volume 1. **Rio de Janeiro: Interciência**, 2012.

MACEDO, G.A.; MACEDO, J.A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 32, p. 38-46, 2004

MAHMOOD, M.; SIDDIQUI, M. A. Optimization of process parameters for simultaneous fixation of reactive printing and crease resistant finishing using desirability function. **Journal of Textile and Apparel, Technology and Management**, v. 7, n. 3, 2012.

MANUALE, L.; GRECO, E.; TORRES, G.; YORI, J.C. **Refino de biodiesel mediante el uso de materiales adsorbentes**. In: CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA CENTENARIO DE LA ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA, 29, 2012. Disponível em: <<http://aqa.org.ar/pdf99/cd/Qca.%20Industrial/71.pdf>>. Acesso em: 05out. 2015.

MARIANI, N. C. T., de Almeida Teixeira, G. H., de Lima, K. M. G., Morgenstern, T. B., Nardini, V., & Júnior, L. C. C. NIRS and iSPA-PLS for predicting total anthocyanin content in jaboticaba fruit. **Food chemistry**, v. 174, p. 643-648, 2015.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; MASSART, D. Luc DESPAGNE, Frédéric;. Neural networks in multivariate calibration. **Analyst**, v. 123, n. 11, p. 157R-178R, 1998.

MÜLLER, A. L. H., Picoloto, R. S., de Azevedo Mello, P., Ferrão, M. F., dos Santos, M. D. F. P., Guimarães, R. C. L., ... & Flores, E. M. M.. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 89, p. 82-7, Apr 2012.

MÜLLER, A. L., Flores, É. M., Müller, E. I., Silva, F. E., & Ferrão, M. F. Attenuated total reflectance with fourier transform infrared spectroscopy (ATR/FTIR) and different pls algorithms for simultaneous determination of clavulanic acid and amoxicillin in powder pharmaceutical formulation J. Braz. **Chemic. Soc.**, v. Vol. 22, n. No. 10, p. 1903-1912, 2011.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. “**Reponse surface methodology**”. Wiley: New York, 2002.

NADAI, D. V., Simoes, J. B., Gatts, C. E., & Miranda, P. C. Inference of the biodiesel cetane number by multivariate techniques. **Fuel**, v. 105, p. 325–330, mar. 2013.

NASCIMENTO, P. A. M., de Carvalho, L. C., Júnior, L. C. C., Pereira, F. M. V., & de Almeida Teixeira, G. H. Robust PLS models for soluble solids content and firmness determination in low chilling peach using near-infrared spectroscopy (NIR). **Postharvest Biology and Technology**, v. 111, p. 345-351, 2016.

NETO, J.N.M. Instituto Brasil PNUMA. **informativo do comitê brasileiro do programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente**, Nº 81, 2005.

OLIVEIRA, F. C., de Souza, A. T. P. C., Dias, J. A., Dias, S. C., & Rubim, J. C. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 218-225, 2004.

PAIVA, C. N. A relevância do fator humano na simulação computacional. 2010. 166 p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Produção. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

PAIVA, E. J. **Otimização de processos de manufatura com múltiplas respostas baseada em índices de capacidade**. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Produção. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.

PAPADOPOULOS, C.E.; LAZARIDOU, A.; KOUTSOUMBA, A.; KOKKINOS, N.; CHISTOFORIDIS, A.; NIKOLAOU, N. optimization of cotton seed biodiesel Q(critical properties) Through Modification of its FAME Composition by Highly Selective Homogeneous Hydrogenation. **Bioresource Technology**, vol,101.p. 1812 2010.

PENTEADO, Maurício Cintra do Prado de et al. **Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do Programa Brasileiro do Biodiesel**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PEREIRA, MRN et al. ÓLEO DE MACAÚBA COMO ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO IRRADIAÇÃO COM MICRO-ONDAS. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 10505-10512, 2015.

PERES, J.R.R.; FREITAS JUNIOR, E.; GAZZONI, D.L. Biocombustíveis: Uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. **Revista de Política Agrícola, Brasília**,v.14, n.1, p.31-41, 2005.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T.W. Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower. **Natural Resources Research**, v.14,n.1, p 32 2005.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: na overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, n.6B, p.1313-1330, 2005.

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; NISTAL, A. J.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M. Influence of data pre-processing on the quantitative determination of the ash content and lipids in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, 509: 217, 2004.

RAMOS, L. P., Kucek, K. T., Domingos, A. K., & Wilhelm, H. M. . Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº**, v. 31, p. 29, 2003.

REI, P. A. G. V. Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel. **Universidade Técnica Lisboa. Lisboa-Portugal**, 2007.

REYES, José Fernando; SEPULVEDA, M. A. PM-10 emissions and power of a diesel engine fueled with crude and refined biodiesel from salmon oil. **Fuel**, v. 85, n. 12, p. 1714-1719, 2006.

REYES, M.A. SEPÚLVEDA, PM-10 **Emissions and Power of a Diesel Engine Fueled With Crude and Refined Biodiesel from Salmon oil**. Fuel. vol,85.p.1-6.2006.

ROHMAN, A.; CHE MAN, Y. B. **The use of Fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy for detection and quantification of adulteration in virgin coconut oil.** *Food Chemistry*, v. 129, n. 2, p. 583-588, 2011.

RINNAN, A., BERG, F. V. D. ENGELSEN, S. B. Review of the most common preprocessing techniques for near-infrared spectra. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 1201-1222, 2009.

ROGGO, Y. ET AL. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, p. 683-700, 2007.

RUIZ-TORRES, A. J.; MAHMOODI, F. Analysis of Multi-Cell Production Systems Considering Cell Size and Worker Flexibility. **International Journal of Industrial Engineering: Theory, Applications and Practice**, v. 15, n. 4, p. 360-372, 2008.

SAFA, F., HADJMOHAMMADI, M. R. Simultaneous optimization of the resolution and analysis time in micellar liquid chromatography of phenyl thiohydantoin amino acids using Derringer's desirability function. **Journal of Chromatography A**, 1078, p. 42-50, 2005.

SALDANA, D. A., Starck, L., Mougin, P., Rousseau, B., Ferrando, N., & Creton, B.. Prediction of density and viscosity of biofuel compounds using machine learning methods. **Energy Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2416-2426, 2012.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedure. **Analytical Chemistry**, v.36, n.8, p.1627 – 1639, 2013.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SEBRAE. **Manual do Biodiesel**. 2006. Disponível em: <[http://www.storck.com.br/site_biodiesel/Figuras%20para%20site/Cartilha_SEBRAE,\[2008?\]%20biodiesel.pdf](http://www.storck.com.br/site_biodiesel/Figuras%20para%20site/Cartilha_SEBRAE,[2008?]%20biodiesel.pdf)>. Acesso em: 05 out.2015.

SERAVALLI, E.A.G., Química de alimentos. São Paulo: Edgard Blücher, **Instituto Mauá de Tecnologia**, 184 p. 2004

SILVA, L. **Estudos de óleo residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (biodiesel)**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL. 2008.

SINGH, A.; DATTA, S.; MAHAPATRA, S. S. Optimization of bead geometry of submerged arc weld using fuzzy based desirability function. **Journal of Intelligent Manufacturing**, v.44, p. 24-35, 2013.

SINGH, A.; DATTA, S.; MAHAPATRA, S. S. Optimization of bead geometry of submerged arc weld using fuzzy based desirability function. **Journal of Intelligent Manufacturing**, v.44, p. 24-35, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. São Paulo: Bookman, 2002.

SOUZA, S. S. et al. Monitoring the authenticity of Brazilian UHT milk: **A chemometric approach**. *Food Chemistry*, v. 124, n. 2, p. 692-695, 2010.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria II**: Planilhas Eletrônicas para TSUCHIKAWA, Satoru; KOBORI, Hikaru. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. **Journal of Wood Science**, v. 61, n. 3, p. 213-220, 2015.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W.; POPPI, R. J. **Variable Selection, Outlier Detection, and Figures of Merit Estimation in a Partial Least-Squares Regression Multivariate Calibration Model**. A Case Study for the Determination of Quality Parameters in the Alcohol Industry by Near-Infrared Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, p. 8331–8338, 2007.

VERDUGO, C.; LUNA, D.; POSADILLO, A.; SANCHO, E.D.; RODRÍGUEZ, F.B.; LUQUE, R.; MARINAS, J.M.; ROMERO, A.A. **Production Of A New Second Generation Biodiesel With A Low Cost Lipase Derived From Thermomyces Lanuginosus: Optimization By Response Surface Methodology**. *Catalysis Today*. vol, 167.2011.

ZHANG, H.; JIANG, Z.; GUO, C. Simulation-based optimization of dispatching rules for semiconductor wafer fabrication system scheduling by the response surface methodology. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 41, p. 110-121, 2009.