

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARLENE BAMPI

ESTUDO DO TAMANHO DE GOTAS E QUANTIDADE DE ÁGUA EMPREGANDO
ESPECTROSCOPIA NIR

CURITIBA

2011

MARLENE BAMPI

ESTUDO DO TAMANHO DE GOTAS E QUANTIDADE DE ÁGUA EMPREGANDO
ESPECTROSCOPIA NIR

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTA – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Dr^a. Agnes de Paula Scheer

Co-orientadora: Dr^a. Fernanda de Castilhos

CURITIBA

2011

B211e

Bampi, Marlene

Estudo do tamanho de gotas e quantidade de água empregando espectroscopia NIR. / Marlene Bampi. – Curitiba, 2011.
113f.: il.; Graf., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos 2011.

Orientadora: Agnes de Paula Scheer

Co-orientadora: Fernanda de Castilhos

1. Biodiesel. 2. Espectroscopia de infravermelho. I. Scheer, Agnes de Paula. II. Castilho, Fernanda de. III. Título.

CDD: 665.35

MARLENE BAMPI

**ESTUDO DO TAMANHO DE GOTAS E QUANTIDADE DE ÁGUA
EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA NIR**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora: 
Prof.^a. Dr.^a. AGNES DE PAULA SCHEER
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. CLÁUDIO DARIVA
Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico Regional, UNIT-SE


Dr.^a. LÍLIAN CRISTINA CÔCCO
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 18 de março de 2011.

Dedico a Deus por sempre me guiar nas mais diversas situações
A minha família por todo amor recebido
E aos meus amigos por ser minha segunda família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por estar sempre presente e atuando em todos os momentos da minha vida.

À minha família pelo amor e apoio incondicional, a qual é o meu maior presente e exemplo de vida.

Às Professoras Dr.^{as} Agnes e Fernanda pela orientação, amizade, dedicação e por todo ensinamento transmitido, o qual certamente não será esquecido.

Aos laboratórios e funcionários que colaboraram com esta pesquisa, em especial ao Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira, Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA), ao Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) e ao Laboratório de Estatística Aplicada (LEA).

À empresa de Bioenergia do Paraná LTDA (BIOPAR) que gentilmente nos forneceu a amostra utilizada neste trabalho.

Aos Programas: Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Pró-Engenharia (ENGEBIOCOMB) pelo auxílio financeiro do projeto.

Ao secretário Paulo Krainski por nos manter sempre informado e por toda ajuda prestado no decorrer do curso.

Aos meus irmãos de coração Flávio e Milene pelos valiosos conselhos e por estarem presentes nos mais diversos momentos da minha vida e que representam de maneira exemplar todo o significado e o valor da amizade (sempre FM²).

As amigas Aline, Cátia, Danielle, Leomara e Valesca pelo incentivo e confiança transmitida nos momentos de desânimo e pelos bons momentos de diversão que marcaram estes dois anos de estudo.

Aos colegas e amigos, Bogdan, Erika, Cristina, Diego, Fabiane, Gabrieli, João, Silvana, Vitor e a todos os demais colegas do PPGTA que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, meu MUITO OBRIGADA!

Nossa alegria está na luta,
na tentativa, no sofrimento envolvido,
não na vitória propriamente dita (Mahatma Gandhi).

RESUMO

A transesterificação alcalina é atualmente o método mais empregado na produção de biodiesel. A reação alcalina é sensível à presença de água e ácidos graxos livres. A água pode hidrolisar os triglicerídeos em diglicerídeos e formar mais ácidos graxos livres. Esses compostos, por sua vez, reagem com o catalisador alcalino formando sabões. A presença de sabão no biodiesel aumenta a viscosidade, forma géis e estabiliza a emulsão de biodiesel/glicerol, dificultando a etapa de separação e purificação da glicerina e do biodiesel ao final do processo. O biodiesel durante o armazenamento pode absorver até 1.500 ppm de água. A qualidade do biodiesel pode sofrer alterações em função da matéria prima, processo de produção ou durante o armazenamento, apresentando alterações na sua composição, sendo que um dos compostos que mais influenciam a qualidade do biodiesel é a água. Esta pode estar presente em duas formas, seja como água livre ou dissolvida suspensa em gotas de água. A água livre é fortemente associada à corrosão nos tanques e a água dissolvida pode afetar a estabilidade do combustível. A estabilidade da emulsão água em óleo também é influenciada pelo tamanho de gota de água dispersa. Para viabilizar o controle das especificações requeridas pela legislação e monitoramento do processo de produção, é importante desenvolver métodos analíticos rápidos e econômicos. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a utilização da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), aliada à técnica de calibração multivariada para previsão do teor de água (mg kg^{-1}) e diâmetro de gota (DG) em emulsões de biodiesel do tipo água em óleo. Para isso, foram preparadas 75 amostras de emulsão de biodiesel, etanol e água, com biodiesel misto composto por 85% de biodiesel de soja e 15% de biodiesel de gordura animal. O teor de água e tamanho de gota presente nas emulsões foram determinados pelos métodos de titração coulométrica por Karl Fisher e microscopia óptica, respectivamente. O tempo de estabilidade e o tamanho médio de gota das emulsões obtidas foram influenciados pela velocidade de agitação empregada. Os espectros de NIR foram sensíveis às variações do teor de água e tamanho médio de gota. Através dos modelos de calibração usando a técnica dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS), foi possível correlacionar regiões espectrais com a quantidade de água e tamanho de gota. Os modelos desenvolvidos apresentaram boa capacidade preditiva, sendo que o erro percentual médio para a etapa de validação externa foi de 9,53% para a predição do diâmetro de gota e de 8,73% para o teor de água.

Palavras chaves: Infravermelho próximo, emulsão, biodiesel, tamanho de gota e teor de água

ABSTRACT

The transesterification is currently the most used method in biodiesel production. The alkaline reaction is sensitive to the presence of water and free fatty acids. Water can hydrolyze triglycerides in diglycerides and form more free fatty acids. These compounds, in turn, reacts with the alkaline catalyst to form soap. The presence of soap in the biodiesel increases viscosity, form gels and stabilizes the emulsion of biodiesel/glycerol, difficult the step separation and purification of glycerin and biodiesel at the end process. The biodiesel during storage can absorb up to 1.500 ppm of water. The quality of biodiesel can change depending of the raw materials, production process or during storage, showing changes in its composition, one of the compounds that most affect the quality of biodiesel is water. This can be present in two forms, as dissolved and free suspended in water drops. The free water is more strongly associated with corrosion in the tanks and dissolved water can affect the stability of the fuel. The stability of the emulsion water in oil is also influenced by the size of water droplet dispersed. To facilitate control of the specifications required by legislation and monitoring the production process, it is important to develop rapid analytical methods and economics. In this work the objective was to evaluate the use of spectroscopy in the near infrared (NIR) region, combined with multivariate calibration technique for prediction of water content (mg kg^{-1}) and droplet diameter (DG) in the biodiesel emulsions type water in oil. For this, 75 samples of biodiesel emulsion were prepared, ethanol and water, with compound biodiesel of 85% soy biodiesel and 15% biodiesel from animal fat. The water content and droplet size present in the emulsions was determined by titration methods by Karl Fisher and optical microscopy, respectively. The stability and the average size of the droplet in emulsions obtained were influenced by the stirring speed employed. The NIR spectra are sensitive to changes in water content and droplet size medium. Through the calibration models using the technique of Partial Least Squares (PLS) were correlated the spectral regions with the amount of water and droplet size. The developed models showed good predictive ability, and the average percentage error for the external validation step was 9.53% for the prediction of droplet diameter and 8.73% for water content.

Keywords: Near infrared, emulsion, biodiesel, droplet diameter and water content.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL, PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL	24
FIGURA 2 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO.....	26
FIGURA 3 - PROCESSO GENERALIZADO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	27
FIGURA 4 - REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO	28
FIGURA 5 - TIPOS DE EMULSÕES	31
FIGURA 6 - FENÔMENO DE REFRAÇÃO DO FEIXE LUZ.....	35
FIGURA 7 - PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO (FREQUÊNCIAS DE GRUPOS FUNCIONAIS) NA REGIÃO NIR E A SUA LOCALIZAÇÃO NO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	40
FIGURA 8 - DIAGRAMA DE UM MODELO DE CALIBRAÇÃO DE DADOS	44
FIGURA 9 – AGITADORES UTILIZADOS NO PREPARO DAS EMULSÕES (a) AGITADOR SILVERSON E (b) AGITADOR TURRATEC	55
FIGURA 10 - AMOSTRAS DE EMULSÃO DE BIODIESEL EM REPOUSO PARA A DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ESTABILIDADE.....	56
FIGURA 11 - CENTRIFUGA UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE SEPARAÇÃO DE FASES DAS EMULSÕES DE BIODIESEL	57
FIGURA 12 - MICROSCÓPIO ÓPTICO USADO PARA A DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO E TAMANHO DE GOTA.....	58
FIGURA 13 - ESPECTROFOTÔMETRO FTNIR.....	59
FIGURA 14 – APARELHO DE KARL FISHER.....	59
FIGURA 15 - ESPECTROS NIR EM TRIPLICATA DA AMOSTRA DE EMULSÃO A1	68
FIGURA 16 – ESPECTROS OBTIDOS NO NIR DAS 75 EMULSÕES DE BIODIESEL DO TIPO A/O	69
FIGURA 17 – ESPECTROS OBTIDOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁGUA E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 5.500 RPM.	70

FIGURA 18 – ESPECTROS OBTIDOS COM DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE ÁGUA PRÓXIMO DE 1.773,6 MG KG ⁻¹	71
FIGURA 19 - PCA APLICADO AOS ESPECTROS DAS 75 AMOSTRAS COM PRÉ-PROCESSAMENTO DE DERIVADA SEGUNDA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA.....	73
FIGURA 20 - RMSECV E RMSEC VERSUS NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA	75
FIGURA 21 - RESÍDUOS DE <i>STUDENT</i> VERSUS <i>LEVERAGE</i> PARA AS AMOSTRAS DE CALIBRAÇÃO PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA.....	76
FIGURA 22 - RMECV E RMSEC VERSUS NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA SEM <i>OUTLIERS</i>	77
FIGURA 23 - RESÍDUOS DE <i>STUDENT</i> VERSUS GRÁFICO DE <i>LEVERAGE</i> OBTIDO PELO MODELO DE PLS COM TRÊS VARIÁVEIS LATENTES PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA	79
FIGURA 24 - <i>LOADINGS</i> VERSUS O NÚMERO DE ONDA DAS TRÊS VARIÁVEIS LATENTES PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA	80
FIGURA 25 - ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE EMULSÃO DE BIODIESEL NA REGIÃO ESPECTRAL DE 9.000 A 4.000 CM ⁻¹	81
FIGURA 26 - ESCORES DA VARIÁVEL LATENTE LV2 VERSUS VARIÁVEL LATENTE LV1 PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA.	82
FIGURA 27 – VALORES PREVISTOS VERSUS EXPERIMENTAIS PARA AS AMOSTRAS DE CALIBRAÇÃO PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA.....	83
FIGURA 28 - PCA APLICADO AOS ESPECTROS DAS 75 AMOSTRAS COM PRÉ-PROCESSAMENTO DE DERIVADA PRIMEIRA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	85

FIGURA 29 - RMSECV E RMSC VERSUS NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	87
FIGURA 30 - RESÍDUOS DE <i>STUDENT</i> VERSUS <i>LEVERAGE</i> PARA AS AMOSTRAS DE CALIBRAÇÃO PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	88
FIGURA 31 - RMSEC E RMSECV VERSUS NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA SEM <i>OUTLIERS</i>	89
FIGURA 32 - RESÍDUOS DE <i>STUDENT</i> VERSUS <i>LEVERAGE</i> OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS COM QUATRO VARIÁVEIS LATENTES PARA A PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	91
FIGURA 33 - ESPECTROS DAS AMOSTRAS 50, 51 E 52 DO CONJUNTO DE CALIBRAÇÃO PARA A PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	92
FIGURA 34 - <i>LOADINGS</i> VERSUS O NÚMERO DE ONDA DAS QUATRO VARIÁVEIS LATENTES PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	93
FIGURA 35 – COEFICIENTE DE REGRESSÃO VERSUS NÚMERO DE ONDA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	94
FIGURA 36 - ESCORES DA VARIÁVEL LATENTE 2 (LV2) VERSUS VARIÁVEL LATENTE 1 (LV1) PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	95
FIGURA 37 – VALORES PREDITOS VERSUS VALORES EXPERIMENTAIS PARA AS AMOSTRAS DE CALIBRAÇÃO PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	96
FIGURA 38 - RESÍDUOS DE <i>STUDENT</i> VERSUS <i>LEVERAGE</i> PARA AS AMOSTRAS DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO EXTERNA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	97
FIGURA 39 - ESPECTROS DAS AMOSTRAS 5, 10 E 14 DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO EXTERNA DO MODELO PARA PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO	36
TABELA 2 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA NO IR.	37
TABELA 3 – FAIXA DE VARIÁVEIS USADAS NOR PREPARO DAS EMULSÕES .	56
TABELA 4 - TEMPO DE ESTABILIDADE DAS AMOSTRAS DE EMULSÃO	62
TABELA 5 – DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE GOTA E TEOR DE ÁGUA PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS COM O AGITADOR SILVERSON (CONTINUA).....	63
TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE GOTA E TEOR DE ÁGUA PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS COM O AGITADOR TURRATEC.....	65
TABELA 7 – DISTRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS DE GOTA E DIFERENÇAS DAS MÉDIAS PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITAÇÃO OBTIDAS COM O AGITADOR SILVERSON	66
TABELA 8 – DISTRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS DE GOTA E DIFERENÇAS DAS MÉDIAS PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITAÇÃO OBTIDAS COM O AGITADOR TURRATEC	67
TABELA 9 - VARIÂNCIA DESCRITA PELO MODELO DE PLS PARA A PREVISÃO DO DIÂMETRO DE GOTA.....	74
TABELA 10 - VARIÂNCIA DESCRITA PELO MODELO DE PLS PARA A PREVISÃO DO DIÂMETRO DE GOTA SEM <i>OUTLIERS</i>	76
TABELA 11 – ERROS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO CRUZADA DO MODELO PARA A PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA COM DIFERENTES VARIÁVEIS LATENTES.....	78
TABELA 12 – VALORES DE TAMANHO DE GOTA EXPERIMENTAL, PREDITO E ERRO MÉDIO PERCENTUAL DE PREVISÃO PARA AS AMOSTRAS DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO EXTERNA	84
TABELA 13 - VARIÂNCIA DESCRITA PELO MODELO DE PLS PARA A PREVISÃO DO O TEOR DE ÁGUA	86

TABELA 14 - VARIÂNCIA DESCRITA PELO MODELO DE PLS PARA A PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA SEM <i>OUTLIERS</i>	88
TABELA 15 – ERROS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO CRUZADA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA COM DIFERENTES VARIÁVEIS LATENTES.....	90
TABELA 16 – VALORES DO TEOR DE ÁGUA EXPERIMENTAL, PREDITO E ERRO PERCENTUAL DAS AMOSTRAS DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO EXTERNA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	99
TABELA A 1 – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL B100, SEGUNDO RESOLUÇÃO 07/2008 ANP (CONTINUA).....	109
TABELA A 1 – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL B100, SEGUNDO RESOLUÇÃO 07/2008 ANP (CONCLUSÃO)	Erro! Indicador não definido. 0
TABELA B 1 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE BIODIESEL DE SOJA E GORDURA ANIMAL (CONTINUA).....	112
TABELA B 1 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE BIODIESEL DE SOJA E GORDURA ANIMAL (CONCLUSÃO).....	Erro! Indicador não definido. 3

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

A/O – Emulsão de Água em Óleo

A/O/A – Emulsões Múltiplas de Água, Óleo e Água

ANP – Agência Nacional do Petróleo

B100 - Biodiesel Puro

CP – Componentes Principais

DG – Diâmetro de Gota

DR – Refletância Difusa

DTG – Distribuição do Tamanho de Gota

FAR – Região de Infravermelho Distante

FT – Transformada de Fourier

FTNIR – Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier

IR – Radiação Infravermelha

MID – Região de Infravermelho Médio

MLR – Regressão Linear Múltipla

MSC – Correção de Espalhamento Multiplicativo de Sinal

NIR – Região de Infravermelho Próximo

O/A – Emulsão de Óleo em Água

O/A/O – Emulsões múltiplas de Óleo, Água e Óleo

PCA – Análise de Componentes Principais

PCR – Regressão por Componentes Principais

PLS – Mínimos Quadrados Parciais

R² - Coeficiente de Correlação de Calibração

R²CV – Coeficiente de Correlação da Validação Cruzada

RANP – Resolução da Agência Nacional do Petróleo,

RMSEC – Raiz do Quadrado do Erro Médio de Calibração

RMSECV – Raiz do Quadrado do Erro Médio de Validação Cruzada

RMSEP – Raiz do Quadrado do Erro Médio de Previsão

TAG – Triglicerídeos

UV – Ultravioleta Visível

VL – Variável Latente

X – Variáveis Independentes (Matriz dos números de ondas)

Y – Variáveis Dependentes (Matriz dos dados obtidos em laboratório)

$\Delta\nu$ - Variação dos Níveis Vibracionais

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	19
1.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE.....	21
1.2 OBJETIVO GERAL.....	22
1.2.1 <i>Objetivos Específicos</i>	22
2. REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1 BIODIESEL.....	23
2.1.1 <i>Produção do Biodiesel</i>	24
2.1.2 <i>Controle de Qualidade</i>	28
2.2 EMULSÃO	30
2.2.1 <i>Estabilidade das Emulsões</i>	32
2.2.2 <i>Determinação do Tamanho de Gota</i>	34
2.2.3 <i>Influência do Tamanho da Partícula de Água Sobre a Radiação NIR</i>	35
2.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	36
2.3.1 <i>Infravermelho Próximo</i>	37
2.3.2 <i>A Interpretação das Bandas Espectrais</i>	39
2.3.3 <i>Vantagens do Infravermelho Próximo</i>	41
2.3.4 <i>Calibração Multivariada</i>	43
2.3.5 <i>Pré- Processamentos Espectrais</i>	45
2.3.6 <i>Aplicação da Espectroscopia NIR</i>	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 MATERIAIS	54
3.2 PREPARO DAS EMULSÕES	54
3.3 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DA EMULSÃO.....	56
3.4 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTA (DTG) NAS EMULSÕES	57

3.5 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	58
3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NAS EMULSÕES DE BIODIESEL	59
3.7 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES.....	61
4.1.1 <i>Determinação do Tempo de Estabilidade e Volume da Fase Dispersa</i>	<i>61</i>
4.1.2 <i>Determinação do Tamanho de Gotas e Quantidade de Água.....</i>	<i>62</i>
4.2 ESPECTROS DAS EMULSÕES NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO	68
4.2.1 <i>Reprodutibilidade dos Espectros em Triplicata</i>	<i>68</i>
4.2.2 <i>Sensibilidade dos Espectros à Variação da Concentração de Água.....</i>	<i>70</i>
4.2.3 <i>Sensibilidade dos Espectros à Variação do Tamanho de Gota.....</i>	<i>71</i>
4.3 MODELOS DE CALIBRAÇÃO	72
4.3.1 <i>Modelo de Calibração para o Tamanho de Gota.....</i>	<i>72</i>
4.3.2 <i>Modelo de Calibração para o Teor de Água.....</i>	<i>84</i>
5 CONCLUSÕES.....	100
5.1 PROPOSTAS FUTURAS.....	101
6 REFERÊNCIAS.....	102
ANEXO A	109
ANEXO B	112

1.INTRODUÇÃO

O biodiesel tem se apresentado como uma fonte promissora na substituição ao diesel de petróleo por ser sintetizado a partir de fontes biológicas renováveis, como gordura animal, óleos vegetais ou resíduo de óleos vegetais (proveniente do processamento e cozimento de alimentos). O biodiesel apresenta estrutura química de ésteres de ácidos graxos com propriedades físicas semelhantes ao do diesel (KNOTHE *et al.*, 2005; GERIS *et al.*, 2007; SHARMA *et al.*, 2008) e pode ser usado em motor de ignição por compressão, sem necessidade de modificações (LIN e LIN, 2007).

Entre os métodos disponíveis para a produção de biodiesel, a partir de diferentes matérias-primas, a transesterificação por catalise alcalina é atualmente o método mais empregado (LEUNG *et al.*, 2010; SEMWAL *et al.*, 2011). Neste processo é indesejável a presença de altos teores de água ou ácidos graxos livres. A água pode hidrolisar os triglicerídeos em diglicerídeos e formar ácidos graxos livres e estes se ligarem ao catalisador alcalino formando sabão (LEUNG *et al.*, 2010). A presença de sabão na mistura reacional estabiliza a mistura biodiesel/glicerol (RINALDI *et al.*, 2007), dificultando a etapa de separação da glicerina do biodiesel no final do processo. Essa separação pode até mesmo ser inviabilizada ou tornar-se mais onerosa devido à lavagem e purificação do biodiesel (SUAREZ *et al.*, 2009).

Dependendo da eficiência do processo de produção podem estar presentes em maior ou menor quantidade no biodiesel: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água (LÔBO *et al.*, 2009). Entre estes, o conteúdo de água é um parâmetro importante, pois o uso do biodiesel contaminado com água pode causar corrosão no motor ou reação com os glicerídeos produzindo sabão e glicerina (FELIZARDO *et al.*, 2007). Durante a etapa de armazenamento o biodiesel pode absorver umidade e sofrer reações de degradação. A realização do controle de qualidade do produto final e durante a estocagem é importante para garantir a segurança do consumidor, salvaguardar o motor e avaliar a qualidade das emissões de queima. Estes parâmetros estão associados a características químicas do combustível, que podem ser avaliadas através de métodos físico-químicos de análise (LÔBO *et al.*, 2009; FELIZARDO *et al.*, 2007).

As análises do biodiesel são de alto custo e demoradas sendo inviáveis para um monitoramento *on line*. Entre os métodos analíticos empregados, para assegurar a qualidade do biodiesel, podem ser citados as técnicas de cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) ou ressonância nuclear magnética (RMN) (FELIZARDO *et al.*, 2007; LÔBO *et al.*, 2009; ZAGONEL *et al.*, 2004). Dentro deste contexto, análises por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) surgem como uma alternativa rápida e de menor custo para realizar o controle de qualidade do biodiesel.

A espectroscopia NIR é uma técnica analítica bem estabelecida com base na absorção de energia eletromagnética na região de comprimento de onda de 780-2.500 nm. Esta técnica permite a análise de multicomponentes presente nas amostras de forma rápida e não destrutiva, sem necessidade de pré-tratamentos complexos, sem consumo de reagentes, com baixo custo de manutenção dos equipamentos, além da possibilidade da sua aplicação em linha no controle do processo de produção para caracterizar os produtos em tempo real (BLANCO e VILLARROYA, 2002). A técnica NIR associada aos mínimos quadrados parciais (PLS) ou regressão por componentes principais (PCR) permite o desenvolvimento de modelos de calibração entre dados espectrais e analíticos com aceitável precisão e exatidão (FELIZARDO *et al.*, 2007; LÔBO *et al.*, 2009). A espectroscopia NIR pode ser utilizada na determinação de contaminantes provenientes da matéria prima; na avaliação do processo produtivo e no monitoramento da qualidade do biodiesel durante a etapa de estocagem (LÔBO *et al.*, 2009).

1.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

O processo normalmente empregado na produção de biodiesel é o de transesterificação. Porém, durante a processo de produção pode ocorrer formação de emulsão estável entre os principais produtos, no caso o glicerol e biodiesel, assim dificultando o processo de separação.

A literatura consultada também aponta que os modelos de calibração multivariada na região do Infravermelho próximo (NIR) tem se apresentado como uma ferramenta importante no monitoramento da qualidade do biodiesel no que se refere a sua composição e propriedades como o índice de estabilidade oxidativa, teor de água, índice de acidez, teor de iodo e viscosidade cinemática em diferentes condições de armazenamento (LIRA *et al.*, 2010)

Na literatura são encontrados poucos trabalhos sobre o estudo de emulsão e estabilidade de biodiesel, empregando a espectroscopia NIR. Os estudos de FELIZARDO *et al.* (2007) e LIRA *et al.* (2010), demonstram o potencial da espectroscopia NIR para estimar propriedades das emulsões de biodiesel do tipo água em óleo.

Neste contexto, verifica-se pela revisão da literatura a ausência de trabalhos que abordem a formação de emulsão de biodiesel e o estudo de sua estabilidade. Além disso, também não foram encontradas referências da utilização de espectroscopia NIR na determinação da DTG destas emulsões.

1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), aliada à técnica de calibração multivariada para previsão do teor de água (mg kg^{-1}) e diâmetro de gota (DG) em emulsões de biodiesel do tipo água em óleo (A/O).

1.2.1 Objetivos Específicos

Para que este objetivo fosse alcançado, algumas etapas foram desenvolvidas, como:

- a) obtenção e caracterização das emulsões de biodiesel do tipo A/O em relação a sua estabilidade, concentração de água e diâmetro de gota.
- b) estabelecimento de um modelo de calibração do espectrofotômetro para inferência do teor de água e do diâmetro de gota da água em emulsões de biodiesel a partir de análises obtidas pela espectroscopia NIR.

Este trabalho encontra-se organizado em 6 capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre a produção de biodiesel, fatores que interferem na estabilidade das emulsões e a técnica de infravermelho próximo. O capítulo 3 refere-se às metodologias utilizadas para a obtenção das emulsões de biodiesel e dos modelos de calibração multivariada. No capítulo 4 são apresentados os modelos de calibração multivariada desenvolvidos para a previsão do Tamanho de Gota e Quantidade de Água. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros. E finalmente no capítulo 6, encontram-se as referências utilizadas no desenvolvimento deste trabalho

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma breve descrição sobre o biodiesel, seu processo de produção, matérias primas empregadas e análises de controle de qualidade comumente empregadas. Além disso, também será abordada a definição de emulsão e fatores que influenciam sua estabilidade e o princípio da espectrofotometria NIR, abordando a análise de componentes principais (PCA) e a técnica de calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS).

2.1 BIODIESEL

O aumento da demanda por combustíveis e a crescente preocupação com o meio ambiente preconizaram a busca por fontes alternativas de energia, no Brasil e no mundo, que possam substituir os derivados de petróleo (SUAREZ *et al.*, 2009). O uso da energia proveniente da biomassa é apontado como uma opção para o desenvolvimento sustentável na área ambiental, social e econômica (LÔBO *et al.*, 2009). O biodiesel é um exemplo do emprego da biomassa, o qual é sintetizado a partir de fontes biológicas renováveis como gordura animal, óleos vegetais ou do óleo de cozinha usado (LIN e LIN, 2007).

Segundo a Lei N^o 11.097 de 2005, o biodiesel é definido como um “bicomcombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005).

O biodiesel apresenta algumas vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico, é produzido internamente, reduz a emissão de material particulado e monóxido de carbono durante o processo de combustão (com exceção dos óxidos de nitrogênio, NO₂), apresenta excelente lubricidade, maior eficiência de combustão, é biodegradável e possui alto ponto de fulgor (manuseio seguro) (FELIZARDO *et al.*, 2007; LIN e LIN, 2007). Além de possuir um maior número de cetanos e poder ser utilizado sem qualquer modificação nos motores a diesel, caldeiras ou outros equipamentos de combustão (LIN e LIN, 2007).

2.1.1 Produção do Biodiesel

Os principais componentes do óleo vegetal e gordura animal são os triacilgliceróis (TAG), conhecidos também como triglicerídeos (KNOTHE *et al.*, 2005). Os triglicerídeos têm sido considerados uma opção como fonte renovável de energia com potencial para substituir o diesel de petróleo (FUKUDA *et al.*, 2001).

O maior problema na utilização direta dos óleos vegetais, como combustível nos motores é o fato de apresentarem uma elevada viscosidade. Para reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais e permitir a sua utilização em motores a diesel, foram estudados quatro processos diferentes: (1) mistura de óleo cru e uso direto; (2) pirólise (3) microemulsões e (4) alcoolise, sendo o método mais comumente empregado para a produção de biodiesel (BERTOLDI *et al.*, 2009). As características físicas dos ésteres de ácidos graxos formados são semelhantes ao do diesel, além de formar glicerol como produto no final da reação que tem valor comercial (KNOTHE *et al.*, 2005; GERIS *et al.*, 2007; SHARMA *et al.*, 2008).

Na reação de transesterificação os óleos vegetais ou a gordura animal (triacilglicerídeo) reagem com o álcool (metanol ou etanol) na presença de catalisadores ácidos, básicos, enzimáticos ou livres de catalisador em condições supercríticas, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme mostra FIGURA 1 (QUINTELLA *et al.*, 2009; BERTOLDI *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2007).

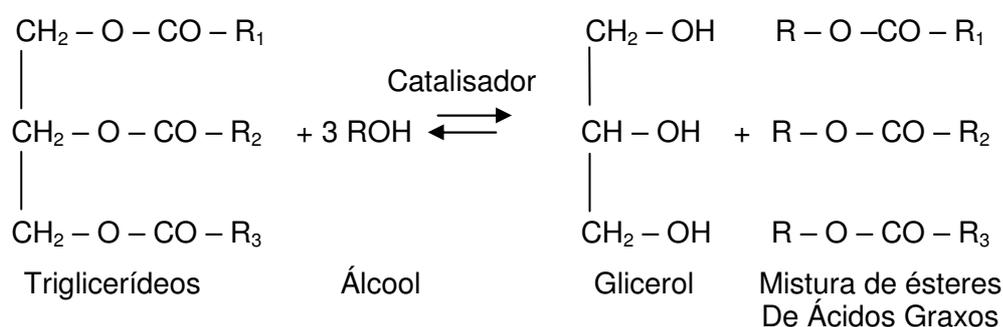


FIGURA 1 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL, PRODUZINDO ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E GLICEROL

FONTE: Adaptado de LEUNG *et al.*, 2010

Nota: Nos triglicerídeos, os radicais R₁, R₂ e R₃ representam ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol (KNOTHE *et al.*, 2005).

O processo geral da reação de transesterificação é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis. Onde os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, estes em monoglicerídeos, que são convertidos em glicerol. Em cada etapa um éster é produzido e, portanto, três moléculas de ésteres são produzidas a partir de uma molécula de triglicerídeo (SHARMA *et al.*, 2008). A massa reacional final é constituída de duas fases. A fase (inferior) mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas oriundas da matéria prima ou processo de produção. A fase (superior) menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnada de excessos reacionais de álcool e de impurezas (FELIZARDO *et al.*, 2007).

Dentre os alcoóis o metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial por ser mais reativo, implicando em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (LÔBO *et al.*, 2009).

Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente empregados. Os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, no entanto são mais sensíveis à presença de água. (LÔBO *et al.*, 2009). Os catalisadores enzimáticos são menos utilizados devido ao maior tempo de reação e maior custo (LEUNG *et al.*, 2010).

A esterificação catalisada por ácido não ganhou tanta atenção quanto a transesterificação catalisada por álcalis. Devido à velocidade da reação ser mais lenta que a realizada com catalisadores básicos e a necessidade de alta relação molar de metanol/óleo (LEUNG *et al.*, 2010).

O rendimento e as propriedades físico-químicas do biodiesel variam em função das diferentes matérias primas, pois são os diferentes ácidos graxos contidos nos triglicerídeos que determinam as propriedades químicas (KNOTHE *et al.*, 2005).

No entanto dependendo da origem e da qualidade da matéria prima é necessário fazer algumas alterações no processo, visando obter maior rendimento e produto com melhores propriedades (LEUNG *et al.*, 2010; KNOTHE *et al.*, 2005).

Os óleos vegetais e gorduras animais geralmente contêm ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água, odores e outras impurezas. Mesmo os óleos refinados e gorduras contêm pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água. O conteúdo de ácidos graxos livres e de água tem efeito significativo na transesterificação de glicerídeos com alcoóis na presença de catalisadores ácidos ou alcalinos (LEUNG *et al.*, 2010; MA e HANNA, 1999). O catalisador comumente utilizado durante a esterificação de óleo puro é o ácido sulfúrico (H₂SO₄). No entanto, este processo tem um inconveniente, a água é produzida junto com éster a partir da reação de ácidos graxos livres com álcool como apresenta a FIGURA 2, o que inibe a transesterificação dos glicerídeos (SHARMA *et al.*, 2008).

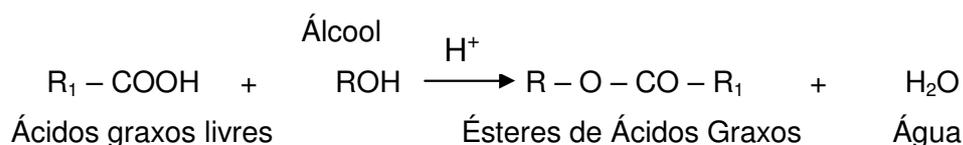


FIGURA 2 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO
 FONTE: Adaptado de LEUNG *et al.*, 2010

Normalmente, a escolha pela esterificação ou transesterificação é definida pelas características da matéria-prima, principalmente no que se refere ao teor de ácidos graxos livres. Também podem ser utilizados processos envolvendo etapas de esterificação e transesterificação em seqüência (QUINTELLA *et al.*, 2009; LEUNG *et al.*, 2010). A FIGURA 3 mostra o fluxograma do processo generalizado para a produção de biodiesel (KARMAKAR *et al.*, 2010).

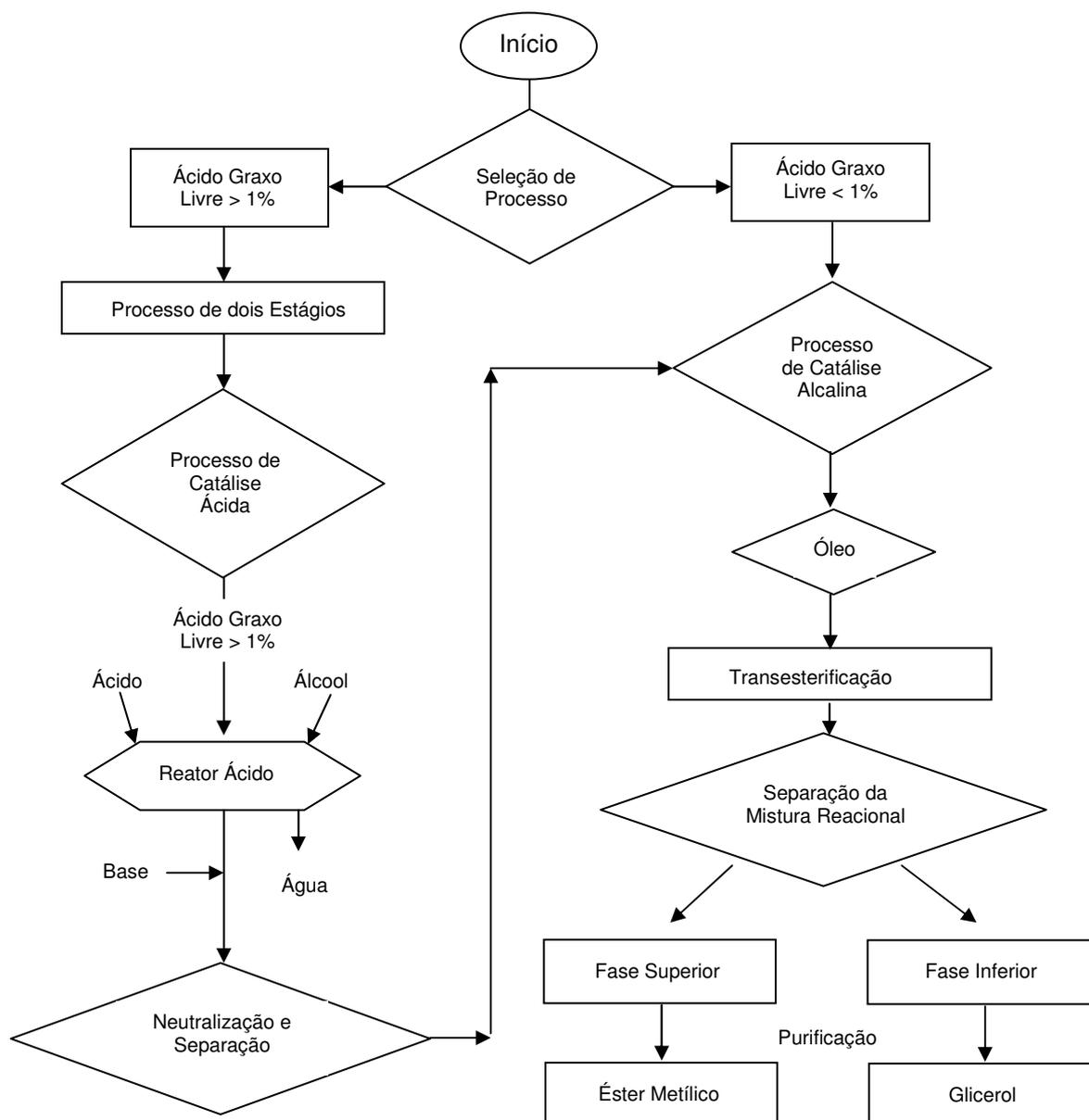


FIGURA 3 - PROCESSO GENERALIZADO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
 FONTE: KARMAKAR *et al.*, 2010

A reação de transesterificação por catálise alcalina é sensível à presença de água e ácidos graxos livres (SUAREZ *et al.*, 2009; LEUNG *et al.*, 2010). E apresenta problemas quando a umidade e o teor de ácidos graxos livres estão acima de 1 % e 0,5 % respectivamente (MA e HANNA, 1999; KNOTHE *et al.*, 2005). Portanto, a quantidade de água e ácidos graxos livres no óleo como matéria-prima deve ser monitorada durante a reação (LEUNG *et al.*, 2010).

A água retarda a reação de transesterificação através da reação de hidrólise, onde os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos e formam mais ácidos graxos livres (LEUNG *et al.*, 2010) e estes se ligam ao catalisador alcalino formando sabão

e água, como apresenta a FIGURA 4. A reação de saponificação é indesejável porque reduz a eficiência catalítica diminuindo o rendimento e elevando o custo de produção. A presença do sabão aumenta a viscosidade do biodiesel, forma géis e estabiliza as emulsões formadas, dificultando a separação da glicerina e do biodiesel ao final do processo (SILVA *et al.*, 2007; RINALDI *et al.*, 2007; LEUNG *et al.*, 2010; SUAREZ *et al.*, 2009).

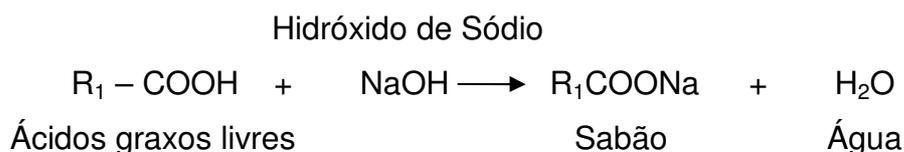


FIGURA 4 - REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO
 FONTE: Adaptado de LEUNG *et al.*, 2010

Assim, o uso de óleos e gorduras brutas ou álcool hidratado, algo extremamente desejável a fim de tornar o processo mais barato, torna-se inviável pela rota alcalina tradicional, pois seria muito difícil obter um biodiesel em conformidade com as especificações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (SUAREZ *et al.*, 2009).

Para atender as especificações estabelecidas para o biodiesel são usadas diversas técnicas de separação e purificação, como sedimentação gravitacional, destilação, evaporação, lavagem com água e absorventes também têm sido empregados para garantir a qualidade do biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2010).

A etapa de lavagem do éster é usada para neutralizar qualquer catalisador residual, para remover possíveis sabões formados durante a reação de esterificação, e para remover o glicerol residual livre e metanol. A secagem dos ésteres é necessária para cumprir os limites rigorosos sobre a quantidade de água presente no produto final biodiesel (GERPEN, 2004).

2.1.2 Controle de Qualidade

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações devido às estruturas moleculares dos constituintes de seus ésteres ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel. O biodiesel é suscetível a reações de degradação

causada pela exposição ao ar, luz, metais, calor e umidade. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa e hidrolíticas conduzem à degradação do biodiesel durante o armazenamento (LÔBO *et al.*, 2009).

As reações oxidativas e hidrolíticas podem ser acompanhadas pelas análises de índice de estabilidade oxidativa, teor de água, índice de acidez, valor de iodo e viscosidade cinemática. Estes parâmetros têm sido empregados para monitorar a estabilidade do biodiesel, produzido a partir de diferentes matérias-primas e processos, durante o armazenamento sob diferentes condições (LIRA *et al.*, 2010).

A reação de transesterificação tem como produtos o biodiesel e o glicerol e como subprodutos, os sais de ácidos graxos (sabões), monoglicerídeos, diglicerídeos e fosfolipídios que presentes na mistura podem atuar como surfactantes (neste caso não-iônico) estabilizando a emulsão biodiesel/glicerol, o que também resulta em problemas como aumento no tempo e dificuldade de separação de fases. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água (LÔBO *et al.*, 2009). Estes subprodutos podem causar prejuízos ao motor, devido à formação de depósitos e corrosão (FELIZARDO *et al.*, 2007).

Para garantir a qualidade do biodiesel e fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor, a segurança no transporte, manuseio e estocagem foram estabelecidas especificações do biodiesel puro (B100), a ser misturado com o diesel. Estas especificações são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08). Os padrões de qualidade presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214. A mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006 (LÔBO *et al.*, 2009).

No Anexo A são apresentadas as especificações do biodiesel B100 com os respectivos métodos analíticos, de acordo com a Resolução nº 07 de 2008 da ANP.

Presença de Água no Biodiesel

A água pode estar presente em duas formas, seja como água dissolvida ou água livre suspensa em gotas. Embora o biodiesel normalmente seja insolúvel em

água, ele realmente apresenta muito mais água que o combustível a diesel. O biodiesel pode absorver até 1.500 ppm, enquanto que o diesel pode absorver próximo de 50 ppm (KNOTHE *et al.*, 2005). Embora a água dissolvida possa afetar a estabilidade do combustível, a água livre é mais fortemente associada a problemas de corrosão. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Diante disso é importante o monitoramento do teor de água durante o armazenamento (LIRA *et al.*, 2010).

Os métodos de referência para a determinação do teor de água são a EN 12937 e ASTM 6304 que empregam titulação coloumétrica por Karl Fischer. A concentração máxima de água recomendada pela EN 14214 e Resolução ANP nº 7 de 2008 é de 500 mg kg⁻¹ (LIRA *et al.*, 2010). A ASTM D 2709 é recomendada para medir a quantidade total de água livre e de sedimentos em amostras de óleo diesel e biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2005).

De uma forma geral, as análises do biodiesel são de alto custo e demoradas. Para viabilizar o controle das especificações químicas requeridas pela legislação busca-se desenvolver métodos analíticos rápidos e econômicos (FELIZARDO *et al.*, 2007). Dentro deste contexto, as análises por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) surgem como uma alternativa mais rápida e de menor custo para realizar o controle de qualidade do biodiesel.

2.2 EMULSÃO

As emulsões são formadas por uma mistura de dois ou mais líquidos imiscíveis (TAN e MISRAN, 2008; SCHRAMM, 1992). As duas fases imiscíveis geralmente são óleo e água, dispersas uma na outra. Uma dessas fases aparece na forma de gotas finamente divididas com diâmetro da ordem de 0,1 a 100 µm, mas podem variar de alguns nanômetros a centenas de micrômetros. A fase constituída por pequenas gotículas denomina-se de fase interna, dispersa ou descontínua e a matriz na qual estão dissolvidas as gotículas denomina-se de fase externa ou contínua (BECHER, 1972; SCHRAMM, 1992).

De acordo com a hidrofilia ou lipofilia da fase dispersa, as emulsões classificam-se em água em óleo (A/O) que contém água como fase dispersa na fase

oleosa e emulsão óleo em água (O/A) quando o óleo é disperso (PIANOVSKI, *et al.*, 2008). As emulsões múltiplas ou multiestágio (A/O/A) são aquelas onde as gotas de óleo estão dispersas e são grandes o suficiente para abrigar gotículas de água no seu interior, ou também, pode ser (O/A/O) onde as gotas de água dispersas mantêm no seu interior gotículas de óleo, como ilustrado na FIGURA 5 (SALAGER, 1999b).

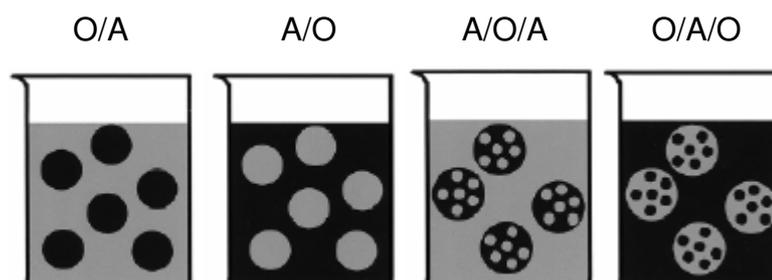


FIGURA 5 - TIPOS DE EMULSÕES
FONTE: MELO, 2007

As emulsões podem ser classificadas como diluídas, com concentração da fase dispersa menor que 0,1% volume/volume (v/v); concentradas com concentração entre 0,1% e 74% v/v e altamente concentradas ou gelificadas, com concentração da fase dispersa maior que 74% v/v (KARCHER, 2008).

Outro critério de classificação das emulsões é em relação ao tamanho das gotas emulsionadas, sendo classificadas como macroemulsão, miniemulsão e microemulsão. Porém, não há um consenso geral quanto à faixa de tamanho de gotas para cada classe (SALAGER, 1999a).

Nas emulsões razoavelmente estáveis, além das fases água e óleo, existe a presença de um terceiro componente conhecido como emulsificante ou surfactante. Estes provocam um abaixamento da tensão interfacial do sistema e reduzem a pressão de *Young-Laplace*, facilitando a deformação e a formação de gotas menores (TADROS, 2009; KARCHER, 2008). Os emulsificantes migram e alojam-se na superfície das gotas de água geradas, formando um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas. Esse filme atua como uma barreira impedindo a floculação e coalescência entre as gotas. Dessa forma haverá o aparecimento de um sistema estável, formado por diminutas gotas de um líquido disperso em outro (RAMALHO e OLIVEIRA, 1999).

Algumas substâncias como o sabão podem ser parcialmente solúveis na água e no óleo. Esta solubilidade dupla é porque tais moléculas são anfifílicas, isto é, elas

têm uma parte que tem uma afinidade com o óleo (da cadeia de hidrocarbonetos apolares) e uma parte que tem uma afinidade com a água (o grupo polar). A orientação energeticamente mais favorável para essas moléculas está na interface óleo-água, de modo que cada parte da molécula pode residir no solvente para o qual tenha maior afinidade (FENNEMA, 1996; SCHRAMM, 1992).

Os co-surfactantes são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial, necessária para a formação e estabilidade termodinâmica das emulsões. O co-surfatante melhora a migração do surfatante na interface óleo/água e aumenta a estabilidade da emulsão. O etanol tem a função de co-surfatante, é totalmente miscível em biodiesel à temperatura ambiente (QI *et al.*, 2010).

2.2.1 Estabilidade das Emulsões

As propriedades de uma emulsão frequentemente dependem em grande parte da sua composição e do modo de preparação (BECHER, 1972). Para formar uma emulsão relativamente estável é necessária uma boa agitação mecânica (energia de corte), além da presença de um agente emulsificante (KARCHER, 2008). As emulsões podem ser preparadas através de métodos mecânicos como os agitadores, moinhos coloidais e técnicas de ultra-som (TADROS, 2009).

A formação de uma emulsão é um processo que envolve um número de variáveis, cujo efeito combinado não se encontra totalmente elucidado. A intensidade e o tempo de agitação são parâmetros importantes no processo de formação de emulsões (KARCHER, 2008).

A estabilidade é fundamental para estimar a vida útil da emulsão (TAN e MISRAN, 2008). Esta é influenciada por diversos fatores: composição da formulação, tamanho de gotas, viscosidade, volume de fases, valor de pH, presença de eletrólitos, gradiente osmótico e propriedades do filme interfacial formado (PIANOVSKI, *et al.*, 2008). Para cada emulsão um ou mais dos fatores tem maior importância, ao lado de fatores particulares, relacionados com a natureza das fases. Os fatores mais importantes que afetam a estabilidade da emulsão são:

- a) filme Interfacial: este determina a tensão interfacial e as forças de interação coloidal (FENNEMA, 1996). Um filme interfacial rígido dificulta a coalescência das gotas e promove a estabilidade da emulsão (KARCHER, 2008);

- b) viscosidade da fase contínua: a viscosidade da fase contínua é inversamente proporcional a mobilidade das gotas da fase dispersa. A alta viscosidade da fase contínua dificulta a mobilidade das gotas reduzindo sua taxa de colisão dificultando a coalescência. (MELO, 2007);
- c) temperatura: o aumento da temperatura reduz a viscosidade da fase contínua, aumentando a taxa de colisão das gotas, além de afetar a solubilidade de tensoativos que reduz a rigidez do filme (KARCHER, 2008);
- d) distribuição e Tamanho de gotas: ambos têm influência sobre a viscosidade e estabilidade das emulsões. No entanto, é praticamente impossível estudar esses fatores de forma independente. Ao variar o tamanho ou a distribuição também são variados outros fatores como a tensão superficial, o tipo e ou a concentração de surfatante. As gotas maiores crescem à custa da coalescência de gotas menores (envelhecimento de Ostwald). Por essa razão, emulsões possuindo uma distribuição aproximadamente uniforme de gotas pequenas se mostram mais estáveis do que aquelas em que a coalescência produziu gotas maiores (KARCHER, 2008). Para um mesmo volume de água, quanto maior for a tensão cisalhante aplicada à mistura A/O, gotas com menores diâmetros serão formadas, aumentando a área interfacial e favorecendo a atuação dos agentes emulsificantes. Geralmente, o tamanho final das gotas é influenciado pelo tempo e intensidade da agitação. O aumento da intensidade e do tempo provoca uma diminuição no diâmetro médio das gotas até alcançarem um valor de diâmetro mínimo (SALAGER, 1999c). O aumento da velocidade de agitação ocasiona um aumento da temperatura e o tamanho de gota volta a aumentar. A força de atração das gotas de água está diretamente correlacionada com o seu diâmetro, quanto maior o diâmetro, maior será a força de atração entre elas, conseqüentemente, maior será a possibilidade de coalescência (MELO, 2007);
- e) fração do volume da fase dispersa: o volume da fase dispersa influencia a quantidade de gotas formadas. O aumento do número de gotas favorece a sua coalescência devido à redução da distância entre as mesmas (SALAGER, 1999a);

2.2.2 Determinação do Tamanho de Gota

Segundo RAMALHO e OLIVEIRA (1999), vários fatores determinam a velocidade de sedimentação, como o diâmetro da gota de água, a diferença de massa específica entre as fases, e a viscosidade da fase externa óleo. Assim, quanto menor o diâmetro da gota de água presente na emulsão, menor será sua velocidade de sedimentação, conferindo maior estabilidade à emulsão (ARAUJO, 2007). Este fato causa aumento de custos para a indústria de biodiesel, pois torna a separação das fases água e óleo mais difícil na medida em que as gotas vão ficando menores.

O tamanho de gota e a distribuição do tamanho podem ser determinados através de diferentes equipamentos comerciais disponíveis (OLIVEIRA, 2010). Porém os valores exatos de tamanho de gota são extremamente difíceis de serem determinados e encontram-se dificuldades diferentes para cada uma das técnicas empregadas. Por esta razão, para fins de controle de processo, a reprodutibilidade da medida do tamanho de gota passa a ser a propriedade mais importante. Como cada técnica de análise é baseada em princípios físicos diferentes, os resultados obtidos por estas análises podem também ser diferentes. Além disso, os fabricantes destes equipamentos usam projetos de construção distintos, o que também pode acarretar em resultados diferentes mesmo entre equipamentos que utilizam o mesmo princípio físico básico (PAPINI, 2003).

Os métodos podem ser baseados em princípios de refletância, turbidez, sedimentação, difração de luz e microscopia com análise de imagens (PAIVA, 2004). O método normalmente utilizado para determinar a distribuição do tamanho de partícula é o de difração a laser.

O estudo realizado por RAMALHO e OLIVEIRA (1999), demonstrou que a distribuição do tamanho de gotas em emulsão de petróleo do tipo água-óleo, determinada por difração a laser e microscopia óptica apresentaram resultados próximos e que as diferenças são inerentes às metodologias empregadas.

Segundo ARAUJO (2007), as informações sobre a evolução da desmulsificação são encontradas essencialmente através das medidas *off-line* da distribuição de tamanhos de gota e do teor de água das amostras. Ainda pouco se sabe sobre o avanço da quebra da emulsão antes da finalização do processo de desmulsificação ou até que o laboratório forneça um resultado, normalmente com

um atraso que pode alcançar algumas horas. Dependendo do grau de cisalhamento do óleo trabalhado, os tamanhos das gotas geradas são variados, o que torna a avaliação das emulsões cada vez mais difícil, acarretando problemas de dimensionamento de equipamentos para separar as duas fases (RAMALHO e OLIVEIRA, 1999). O desenvolvimento de novas técnicas para avaliar o teor de água e a distribuição de tamanho de gota em emulsões é de elevada importância prática.

2.2.3 Influência do Tamanho da Partícula de Água Sobre a Radiação NIR

ARAUJO (2007), demonstrou matematicamente a influência do tamanho das partículas no espalhamento de luz no espectro NIR. A análise do efeito das gotículas de água sobre o espalhamento de luz foi estabelecida com base no modelo teórico apresentado por HULST (1981).

ARAUJO (2007) *apud* HULST (1981), definiu como luz espalhada a onda eletromagnética que é refletida ou refratada pelo composto ou substância que esta incidiu. Também foi considerada a luz incidida como extinta, conforme a Equação 1:

$$\text{luz extinta} = \text{luz espalhada} + \text{absorvida} \quad (1)$$

O fenômeno de refração ocorre quando um feixe luz passa por dois meios de densidades diferentes e devido à mudança na velocidade da radiação ocorre uma mudança no ângulo do mesmo. Quando este passa de um meio menos denso para um mais denso ocorre o desvio em direção a normal, conforme mostra a FIGURA 6 (ARAUJO, 2007).

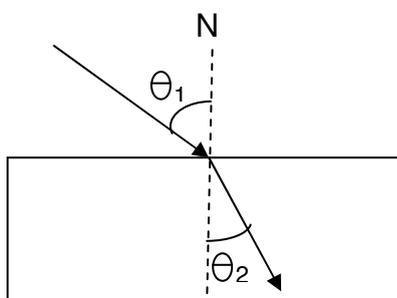


FIGURA 6 - FENÔMENO DE REFRAÇÃO DO FEIXE LUZ
FONTE: Adaptado de ARAUJO, 2007

O modelo de HULST estabelece a relação linear entre o número de partículas e o coeficiente de extinção da luz no meio, a qual é válida para partículas esféricas dispersas cujas distâncias entre si e cujos diâmetros sejam maiores que o comprimento de luz incidente. Quando forem satisfeitas estas condições, a extinção da luz pode ser atribuída ao espalhamento causado pela presença das partículas, em todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético, independentemente da absorção de luz pelas ligações químicas. No entanto, a quantidade de partículas é diretamente proporcional ao coeficiente de extinção total da amostra. Assim, quanto maior o número de partículas para uma dada concentração da fase dispersa no caso a água, maior será o coeficiente de extinção da luz total no meio, resultando em maior espalhamento de luz em toda a região NIR (ARAUJO, 2007).

2.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O termo espectroscopia tem sido utilizado para designar métodos analíticos que estudam a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A região espectral do infravermelho ou *infrared* (IR) compreende a radiação em número de onda no intervalo de 12.800 a 10 cm^{-1} ou em comprimento de onda de 780 a $1,0 \times 10^6$ nm e está situada entre a região do ultravioleta visível (UV) e a região de microondas (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

No espectro eletromagnético a região do infravermelho subdivide-se em três regiões que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível, conforme apresenta a TABELA 1.

TABELA 1 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO

Região	Comprimento de onda (μm)	Número de onda, (cm^{-1})	Freqüência (Hz)
Próximo (NIR)	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MID)	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

FONTE: HOLLER *et al.*, 2009

A radiação infravermelha (IR) não tem energia suficiente para promover transições eletrônicas, porém a energia é suficiente para excitar seus estados

rotacionais e vibracionais (SKOOG *et al.*, 2005). Devido a este caráter vibracional, as moléculas, quando submetidas à ação de radiações, estão sujeitas ao desenvolvimento de uma série de efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas, tais como absorção, refração, reflexão e espalhamento. Tais efeitos são específicos dos átomos presentes na molécula, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação de compostos (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). A espectrofotometria de infravermelho é uma das ferramentas mais poderosas disponível na química para componentes orgânicos e inorgânicos puros, com exceção de moléculas homonucleares, como O₂, N₂ e Cl₂ e moléculas quirais no estado cristalino (SKOOG *et al.*, 1992).

Na TABELA 2 são apresentadas as principais aplicações das regiões de espectroscopia IR (HOLLER *et al.*, 2009).

TABELA 2 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA NO IR.

Regiões espectrais	Tipo de medida	Tipo de análise	Tipo de Amostra
IR – Próximo	Refletância difusa	Quantitativa	Materiais comerciais sólidos ou líquidos
	Absorção	Quantitativa	Misturas gasosas
IR – Médio	Absorção	Qualitativa	Sólidos, líquidos ou gases puros
		Quantitativa	Misturas complexas de líquidos, sólidos ou gases
	Refletância	Cromatográfica	Misturas complexas de líquidos, sólidos ou gases
		Qualitativa	Sólidos ou líquidos puros
IR - Distante	Absorção	Emissão	Amostras atmosféricas
		Qualitativa	Espécies inorgânicas ou organometálicas puras

FONTE: HOLLER *et al.*, 2009

2.3.1 Infravermelho Próximo

A região do Infravermelho Próximo (NIR) é um tipo de espectroscopia vibracional que emprega fótons no intervalo de $2,65 \times 10^{-19}$ a $7,96 \times 10^{-20}$ J, que corresponde à faixa de comprimento de onda de 780 a 2.500 nm. Esta faixa de energia é suficiente para promover transições das moléculas de seu estado vibracional fundamental para outros estados excitados (PASQUINI, 2003; HOLLER *et al.*, 2009).

O fóton é absorvido (ou emitido) apenas quando ocorre uma variação no momento de dipolo da molécula devido à sua vibração, porque nesta condição o campo elétrico da radiação eletromagnética pode interagir com aquele proveniente da vibração da molécula, aumentando a amplitude do movimento vibracional. A radiação eletromagnética é absorvida quando sua frequência é idêntica à da vibração molecular. Como consequência o momento de dipolo da molécula varia durante a vibração, o que resulta em absorção de energia na região do NIR (LIRA *et al.*, 2010; PASQUINI, 2003).

O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de energia e pela distância entre os dois centros de carga. Não ocorre variação no momento de dipolo durante a vibração ou rotação de espécies homonucleares, tais como O₂, N₂ ou Cl₂, em consequência não absorvem radiação NIR (HOLLER *et al.*, 2009). O modelo mais utilizado no estudo do comportamento vibracional de uma molécula é descrito como duas massas esféricas conectadas por uma mola com massa desprezível. Uma perturbação na posição de equilíbrio das massas resulta em uma vibração conhecida como movimento harmônico simples (OZAKI *et al.*, 2007; BLANCO e VILLARROYA, 2002).

O espectro na região do infravermelho próximo se origina devido à transformação da energia da radiação absorvida em energia vibracional das moléculas (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Em algumas moléculas, os elétrons sofrem efeitos de átomos ou grupos vizinhos, influenciando o estiramento, o comprimento da ligação, o ângulo de ligação e, portanto, a frequência de vibração das ligações químicas. As diferenças específicas geradas por estas interações possibilitam que cada substância tenha um espectro característico (LIRA *et al.*, 2010).

Qualquer transição vibracional de um estado de energia 0 para 1 ou 2 para 3, em que a variação dos níveis vibracionais, Δv , seja ± 1 é considerada uma transição fundamental. Tais transições são permitidas pela teoria quântica, conforme suas regras de seleção. A diferença de energia entre dois estados vizinhos é sempre o mesmo, ou seja, todos os níveis estão igualmente espaçados. Essas transições fundamentais são intensas e responsáveis pelas bandas na região do infravermelho médio (HOLLER *et al.*, 2009).

Por sua vez, os sinais observados na região do infravermelho próximo ocorrem em frequências aproximadamente duas ou três vezes maiores que as de uma transição fundamental, isto é, $\Delta v = \pm 2$ ou ± 3 , sendo esse tipo de transição

conhecida como sobretom (*overtone*). Este fato é inconsistente com a teoria quântica, uma vez que esta prevê que tais transições seriam proibidas. Outras bandas que aparecem na região do NIR são provenientes das bandas de combinações, que ocorrem quando um fóton excita simultaneamente dois estados vibracionais diferentes. A frequência da banda de combinação é aproximadamente igual à soma ou à diferença entre as duas frequências das bandas fundamentais que interagem para a sua formação (PASQUINI, 2003).

O emprego da espectroscopia na região NIR permite a obtenção de informações qualitativas e ou quantitativas sobre a matéria em estudo através da interação da radiação eletromagnética (PASQUINI, 2003). A espectroscopia NIR é mais utilizada na determinação de análise quantitativa de rotina, como água, proteína, hidrocarbonetos de baixa massa molar em produtos da indústria alimentícia, agrícola, petrolífera e química (HOLLER *et al.*, 2009).

2.3.2 A Interpretação das Bandas Espectrais

Para que possa ser utilizada em análises qualitativas e quantitativas é importante a interpretação e o conhecimento sobre as bandas espectrais nessa região do espectro. Os sobretoms e bandas de combinação são as características mais importantes na espectroscopia NIR, sendo que devido à anarmonicidade são observadas a ocorrência e as propriedades espectrais (frequência, intensidade) das bandas de absorção. As ligações químicas formadas por átomos de hidrogênio ou átomos mais leves são as que apresentam maior anarmonicidade. O diagrama apresentado na FIGURA 7 contém as correlações entre a absorção dos grupos funcionais e o comprimento de onda que são observados na região NIR (CHAGAS, 2006).

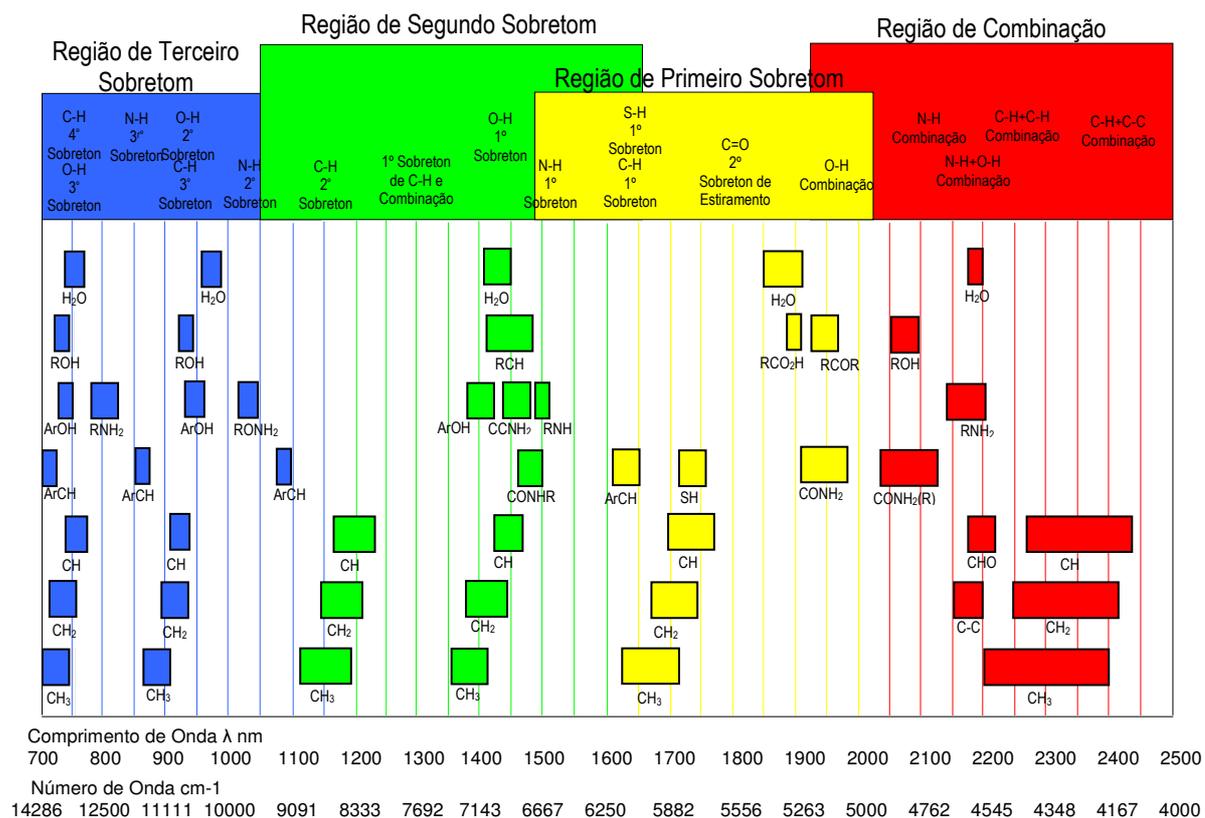


FIGURA 7 - PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO (FREQUÊNCIAS DE GRUPOS FUNCIONAIS) NA REGIÃO NIR E A SUA LOCALIZAÇÃO NO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO
 FONTE: Adaptado de XIAOBO *et al.*, 2010

As regiões acima de 9.200 cm^{-1} são características das bandas do terceiro sobretom das ligações de N-H e C-H e do segundo sobretom das ligações de O-H. A região entre 9.000 e 8.000 cm^{-1} , pode ser atribuída ao segundo sobretom de estiramento de -CH e vibrações dos grupos -CH₂ e -CH₃; a região entre 7.500 e 6.150 cm^{-1} pode ser atribuída ao primeiro sobretom de estiramento de -OH e vibrações; a região próximo de 5.750 - 5.700 cm^{-1} são relacionadas com o primeiro sobretom de estiramento - CH e modos de vibração dos grupos funcionais de -CH₂-CH₃ e -HC = CH-; a região entre 5.350 e 4.550 cm^{-1} , está relacionada com a bandas de combinação de moléculas de água e a região entre 4.370 e 4.260 cm^{-1} pode ser atribuída a combinação de estiramento de -CH e -CH₂ e -CH₃ (BARROS *et al.*, 2008).

As bandas referentes ao O-H da água aparecem em 1.940 nm (próximo de 5.263 cm^{-1}) são bandas de combinação e em 1.440 nm (próximo de 7.143 cm^{-1}) atribuída ao primeiro sobretom do estiramento O-H, sendo úteis para a

determinação de água em vários tipos de amostra (CHAGAS, 2006; XIAOBO *et al.*, 2010).

O NIR apresenta ampla aplicação, pois há várias técnicas disponíveis em função do tipo de amostra a ser empregada seja líquida, pastosa, sólida ou em pó. Quando a radiação atinge uma amostra, a radiação incidente pode ser refletida, absorvida ou transmitida, e a contribuição relativa de cada fenômeno depende da composição química e parâmetros físicos da amostra (NICOLAI *et al.*, 2007).

A espectroscopia de refletância no NIR tornou-se uma das mais importantes ferramentas para a determinação quantitativa de rotina. O uso mais comum desta técnica tem sido para a determinação de proteína, umidade, amido, lipídeo e celulose em produtos agrícolas como grãos e sementes oleaginosas. A obtenção dos espectros depende da composição da amostra, geralmente as medidas de refletância são feitas em dois ou mais comprimentos de onda para cada espécie de analito que está sendo determinado (HOLLER *et al.*, 2009).

A técnica de espectroscopia de refletância difusa se destaca dentre as demais aplicadas no infravermelho próximo (DR-NIR). A refletância difusa, na qual a radiação penetra a camada superficial das partículas, excita os modos vibracionais da molécula do analito, o espectro formado depende da composição da amostra (HOLLER *et al.*, 2009).

Esta técnica pode ser aplicada na determinação direta e não destrutiva de uma grande quantidade de substâncias, em diferentes tipos de amostras com economia de reagentes e de tempo. Ainda, as facilidades existentes atualmente para o acoplamento entre os equipamentos de medida e os microcomputadores, associadas à facilidade na estocagem de grandes quantidades de dados, possibilita maior rapidez nas medidas (LIMA *et al.*, 2008).

2.3.3 Vantagens do Infravermelho Próximo

A espectroscopia NIR apresenta uma série de vantagens, altamente atraentes, das quais se pode destacar (OZAKI *et al.*, 2007; BLANCO e VILLARROYA, 2002):

- a) simplicidade no preparo da amostra, ou seja, requer pouca ou nenhuma preparação. As amostras sólidas podem ser diretamente

- medidas com pouco ou nenhum tratamento prévio, desde que seja usado um dispositivo apropriado;
- b) rapidez na obtenção dos espectros e no tempo de resposta. O desenvolvimento de equipamentos e análises quimiométricas, com auxílio de computadores, na região do infravermelho próximo NIR têm permitido a extração em tempo real de informações analíticas das amostras, possibilitando aplicações em linha (analisadores de processo);
 - c) método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra;
 - d) - Técnica não invasiva, porém com alta penetração do feixe de radiação (cerca de 1 a 3 mm);
 - e) - grande aplicação para as moléculas que possuem ligações C-H, N-H, S-H ou O-H;
 - f) possibilidade do NIR se tornar um método oficial da norma ASTM;
 - g) instrumentação de baixo custo tem fixado a sua posição ao lado de outros espectroscópios, incluindo o ultravioleta, visível, infravermelho médio, Raman e outros;
 - h) a não necessidade de reagentes e materiais para preparar as amostras e à automatização da técnica resulta em maior produção, por sua vez, reduz os custos de análise e diminui o tempo de amortização;
 - i) um espectro único permite a determinação de vários analitos simultaneamente;
 - j) a técnica permite determinar parâmetros não-químicos (físicos). De fato, a influência de alguns parâmetros nos espectros NIR permite a determinação imediata de propriedades como densidade, viscosidade ou tamanho da partícula;
 - k) devido à grande resistência dos materiais ópticos e robustez dos equipamentos NIR, quando não apresenta partes móveis, estes são os mais adequados no uso de controle de processo em plantas de produção;
 - l) os resultados são comparáveis em exatidão aos de outras técnicas analíticas. A sua precisão também é geralmente maior, pois não há necessidade de tratamento da amostra;

Como desvantagens é possível citar que determinações quantitativas somente são possíveis através de prévia correlação entre os valores do parâmetro de interesse para um determinado grupo de amostras e os espectros obtidos, a técnica é dependente de metodologias analíticas bem estabelecidas para a determinação desse parâmetro durante a etapa de calibração (CARNEIRO, 2008).

2.3.4 Calibração Multivariada

As bandas espectrais no NIR normalmente são largas e frequentemente sobrepostas, raramente existem bandas limpas que permitem uma correlação simples com a concentração do analito. Devido à complexidade do espectro NIR é inviável fazer uso quantitativo ou qualitativo desta técnica sem um tratamento matemático dos espectros obtidos (VOGEL, 2008; ANDRADE, 2009a), pois a intensidade de uma banda de absorção é proporcional à concentração do analito que causa esta banda. A quantidade de um analito existente numa amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração (intensidade da banda versus concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do analito em questão (ALMEIDA, 2009). É necessário, portanto, usar técnicas quimiométricas para fazer calibrações multivariadas, devido ao elevado número de variáveis obtidas num espectro NIR (VOGEL, 2008).

As técnicas de calibração multivariadas são utilizadas como uma importante ferramenta para analisar dados (ANDRADE, 2009a). Esses métodos possibilitam análises mesmo na presença de interferentes, desde que estejam presentes nas amostras de calibração. Diversos modelos de calibração multivariada vêm sendo utilizados para a qualificação e quantificação em aplicações NIR, tais como Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes Principais (PCR), Análise de Componentes Principais (PCA) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Esses modelos têm apresentado resultados satisfatórios em várias aplicações (BRAGA e POPPI, 2004).

O processo geral de calibração multivariada consiste de duas etapas importantes, uma de calibração e outra de validação externa. O conjunto total de espectros pode ser dividido em dois subconjuntos, para cada uma das etapas. Na etapa de calibração, os parâmetros do modelo são estimados de forma que as diferenças entre os valores de referência e os valores previstos sejam os menores

possíveis (MORGANO, 2005; FERREIRA *et al.*, 1999). A FIGURA 8 apresenta um diagrama ilustrativo da calibração dos dados.

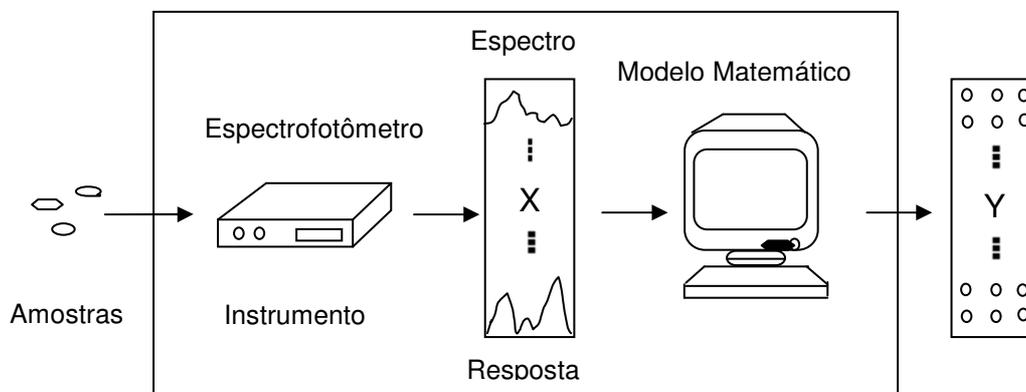


FIGURA 8 - DIAGRAMA DE UM MODELO DE CALIBRAÇÃO DE DADOS

FONTE: FERREIRA *et al.*, 1999

Na etapa de calibração, é obtida uma matriz com as respostas instrumentais (variáveis independentes – x) e outra matriz com os resultados das concentrações (variáveis dependentes – y), obtidos por métodos convencionais de análise. Os dados organizados desta forma constituem o conjunto de calibração. Desenvolve-se um modelo matemático adequado que melhor possa reproduzir “ y ” a partir dos dados de “ x ”. O modelo construído será utilizado na fase de previsão para estimar as concentrações dos constituintes de novas amostras, a partir de suas respostas instrumentais. Os dados utilizados nesta fase formam o conjunto de validação. Uma vez concluída a calibração o sistema (instrumento físico + modelo matemático), como representado esquematicamente na FIGURA 8, está apto a ser utilizado para previsão em outras amostras (FERREIRA *et al.*, 1999).

Devido às diferentes técnicas de calibração disponíveis para os tratamentos de dados espectrais, é difícil definir uma técnica universal para qualquer estudo de calibração envolvendo dados de espectroscopia NIR. A base fundamental para a maioria das técnicas de calibração multivariável é o PCA, que consiste numa manipulação da matriz de dados com objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de componentes principais (FERREIRA *et al.*, 1999). Porém, a técnica de calibração multivariada mais empregada é a de PLS (ARAUJO, 2007). Esta técnica usa toda a informação do espectro para determinar a concentração de um analito, combina a análise de

componentes principais e a regressão linear em um único algoritmo (VOGEL, 2008). A análise de componentes principais é empregada mais como um método qualitativo e a regressão por mínimos quadrados parciais como método quantitativo (ALMEIDA, 2009).

2.3.5 Pré- Processamentos Espectrais

Os pré-processamentos dos espectros são importantes, uma vez que estes são complexos. Durante a obtenção dos espectros pode ocorrer distorções espectrais causadas pelo espectrofotômetro ou falhas na varredura dos comprimentos de onda e ocorrência de ruído. Estas interferências podem ser amenizadas através da aplicação dos pré-tratamentos que normalmente levam a melhorias significativas no desenvolvimento do modelo de calibração (ALMEIDA, 2009).

Centralização na média

Do ponto de vista estatístico, o pré-processamento de centralização na média tem como objetivo prevenir que os pontos mais distantes do centro dos dados tenham maior influência que os mais próximos, dando importância não à intensidade verificada, mas sim à sua distância do valor médio. Esta operação geralmente diminui o número de variáveis latentes do modelo (ALMEIDA, 2009).

Para se obter os dados centrados na média, devem-se calcular as médias de cada coluna de variáveis e subtraí-las das variáveis daquela coluna. Com este tratamento, a origem dos eixos é deslocada de forma que os dados passam a ficar distribuídos em torno de zero. A centralização dos dados na média deve ser utilizada se houver problemas de linha base, se apenas uma pequena região dos dados é utilizada e/ou se os dados forem muito diferentes entre si (CORGOZINHO, 2009).

Correção multiplicativa de sinal

O pré-processamento de correção de espalhamento multiplicativo ou *Multiple Scattering Correction* (MSC) é comumente aplicado em espectroscopia NIR para a correção de linha base, corrige o efeito da dispersão da luz, causada pela falta de homogeneidade das amostras. Este método assume que os comprimentos de onda da luz espalhada possuem uma dependência distinta entre a luz espalhada e a

absorvida pelos constituintes da amostra. O espectro ideal é considerado o espectro médio do conjunto de dados para o qual deseja realizar a correção da linha base. Em seguida, utiliza-se uma regressão linear para calcular o coeficiente angular e linear do gráfico entre o espectro ideal e o espectro que vai ser corrigido. O espectro corrigido é calculado subtraindo cada ponto do espectro pelo valor do coeficiente linear e dividindo este valor pelo coeficiente angular (RIBEIRO, 2009).

Derivada

O pré-processamento de derivada é frequentemente usado, para melhorar as definições das bandas que se encontram sobreposta, remover ruídos em uma mesma região espectral e/ou para correção da linha base. A derivada tem como objetivo dar maior ênfase a picos, permitindo um aumento na sua resolução e eliminam efeitos aditivos (OSBORNE, 2000). O uso da derivada dificulta a interpretação dos espectros, já que os mesmos representam, no caso da análise de componentes principais, as variações mais relevantes nas amostras de calibração (ANDRADE, 2009a).

Segundo FEUDALE (2002), não há nenhuma orientação real para selecionar o melhor pré-processamento. A escolha da metodologia dependerá da aplicação, pois nenhum método é único e ideal para todas as situações.

Alisamento (filtro digital – “Smoothing”)

A aplicação de técnicas de alisamento tem por objetivo reduzir matematicamente, ou seja, suavizar o ruído aleatório que acompanha o sinal analítico. Neste procedimento, os dados espectrais são separados em grupos contendo um número fixo de elementos (janela), a partir dos quais é calculado o valor médio. Posteriormente, os valores médios são ajustados a um modelo polinomial, utilizando-se aproximação por mínimos quadrados. Com este procedimento, os ruídos são reduzidos aproximadamente pela raiz quadrada do número de pontos utilizados. O sistema fundamentado em ajuste polinomial móvel, como o de Savitzki-Golay, é um dos utilizados com maior freqüência (RINNAN *et al.*, 2009; SAUER, 2007).

Análise por componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais ou *Principal Component Analysis* (PCA) é uma ferramenta de quimiometria utilizada na redução de dados e visualização de amostras, que reorganiza a informação obtida pelos dados de amostragem. Este método consiste na transformação da matriz de dados espectrais (matriz X), representando os dados num número menor de variáveis, uma vez que determina os seus componentes principais (CP) e estes reúnem a maior variabilidade dos dados. Com esta análise, a representação de uma amostra com natureza multivariada pode ser visualizada em poucas dimensões. Este método é normalmente utilizado na identificação de grupos distintos e na seleção de amostras para a construção de modelos de calibração (ALMEIDA, 2009).

Os principais objetivos da PCA são a obtenção de combinações interpretáveis das variáveis, a confirmação de grupos da análise de agrupamentos, a descrição e o entendimento da estrutura de correlação das variáveis e a redução da dimensionalidade dos dados. A idéia básica é buscar componentes principais (aqueles que não são mensurados a partir do experimento ou levantamento amostral) que representam combinações lineares de um grupo de variáveis sob estudo que são, por sua vez, relacionadas (ANDRADE, 2009b).

Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A Técnica de PLS é basicamente um algoritmo de regressão multivariável que deriva da análise por componentes principais (PCA), onde os dados espectrais são agrupados em uma matriz “ x ”, onde em cada linha tem os dados de uma amostra e nas colunas se encontram as variáveis independentes (por exemplo, transmitância lida em diferentes números de ondas). Os valores da propriedade de interesse, também conhecidos como variáveis dependentes são agrupadas numa matriz “ y ” (ANDRADE, 2009a).

Para construção do modelo, a técnica de regressão dos mínimos quadrados parciais retira informações do conjunto de dados da matriz espectral (matriz x) para correlacioná-las com as informações retiradas do conjunto de dados de referência (matriz y), obtido pelo método de análise de referência. Por meio de combinações lineares dos dados espectroscópicos (matriz x) e dos dados de referências (matriz

y), se obtém o número de variáveis latentes necessárias para correlacionar os espectros e as concentrações (MORGANO *et al.*, 2007). Ou seja, a matriz “x” é decomposta em várias componentes principais, também conhecidos como variáveis latentes ou fatores, constituídos por dois vetores denominados *loadings* e *scores* (ANDRADE, 2009a). A decomposição da matriz pode ser feita através de diferentes algoritmos. O algoritmo o NIPALS ou *Nonlinear Iterative Partial Least Squares* (NIPALS) decompõe iterativamente a matriz de dados em uma soma do produto de *scores* e *loadings* para uma faixa de variáveis latentes (LV) pré-determinadas (VALDERRAMA *et al.*, 2007).

Para a construção do modelo de calibração é usado um número de variáveis latentes que proporcione o menor erro possível de previsão. Na modelagem por mínimos quadrados parciais, tanto a matriz das variáveis independentes (x), como o vetor das variáveis dependentes (y) são representados pelos escores e pesos conforme a Equação 2 (MORGANO *et al.*, 2007):

$$x = TP + E \quad (2)$$

onde T contém os escores, P contém os pesos, E é a matriz de erros da decomposição de “x”, quando a matriz “x” é decomposta.

Para se determinar o número de variáveis latentes utilizadas no modelo e a presença de amostras anômalas é feita uma validação cruzada (validação interna) no conjunto de calibração. A validação cruzada pode ser realizada em blocos com um número determinado de amostras onde é deixado um conjunto de amostras de fora no processo de construção do modelo e a seguir essas amostras são previstas pelo modelo. Ou pode ser feita retirando-se apenas uma amostra *leave one out*, onde uma amostra é deixada de fora do conjunto de calibração e o modelo é construído e estimado a concentração do analito. Em ambos os casos, o processo é repetido até que todas as amostras sejam previstas para 1, 2, ou mais variáveis latentes. A habilidade do modelo de calibração para estimar (ou prever) o teor de água baseado nos dados dos espectros NIR gerados poderá ser avaliada usando os erros de previsão e os coeficientes de correlação entre os valores dos teores de água estimados pelo modelo utilizando espectros NIR e os valores do método de

referência das amostras do conjunto de calibração (VALDERRAMA *et al.*, 2007; MORGANO *et al.*, 2008).

Usualmente os modelos de previsão são avaliados com base nos valores do coeficiente de correlação (R^2) entre os valores obtidos pela metodologia proposta e os valores de referência, que deve ser o mais próximo possível de um. Outro parâmetro empregado é o erro de previsão. Os mais utilizados são a raiz do quadrado do erro médio de validação cruzada ou *Root Mean Square Error of Cross Validation* (RMSECV) e a raiz do quadrado do erro médio de previsão *Root Mean Square Error of Prediction* (RMSEP) na etapa de validação externa. O mais recomendado é o RMSEP quando for possível desenvolver um modelo através de um conjunto de dados para a calibração e outro conjunto para a validação externa (ANDRADE, 2009a). A Equação 3 mostra as definições mais usadas, onde y_i é o valor da propriedade determinada pelo método de referência \hat{y}_i é o valor previsto para a amostra i para o cálculo do RMSEP ou RMSECV e N é o número de amostras do conjunto de calibração ou de validação externa.

$$RMSEP \text{ ou } RMSECV = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (3)$$

O RMSEP ou RMSECV quantificam a magnitude dos resíduos da propriedade prevista para as amostras de validação e são usados para determinar a precisão das previsões para amostras desconhecidas. Estes erros devem ser próximos ao erro do método de referência utilizado para a calibração e são os erros médios absolutos, em unidades originais, esperados em futuras previsões. Valores baixos de RMSECV ou RMSEP podem indicar que o modelo construído é adequado para efetuar a previsão do parâmetro desejado de amostras desconhecidas enquanto que os valores altos sugerem que o modelo é de baixa confiabilidade. Na etapa de validação é importante determinar a quantidade adequada de variáveis latentes necessários para a construção dos modelos baseados no PLS. Para isso é comum utilizar o gráfico de número de variáveis latentes versus o valor de RMSECV ou do valor de RMSEP, dependendo do tipo de validação utilizada. Um número muito baixo de fatores pode resultar em erros de previsão elevados devido à exclusão de

variáveis com informações importantes a respeito da propriedade de interesse. Já o emprego elevado de variáveis latentes, além de aumentar a complexidade do modelo, pode causar um aumento do erro de previsão devido ao ajuste excessivo do modelo e, na qual há à possibilidade de inclusão de ruídos (ANDRADE, 2009b).

A identificação de amostras anômalas ou *outliers* é tão importante quanto a determinação do número de variáveis latentes. As amostras do conjunto de calibração devem ser homogêneas. Para a detecção dos outliers normalmente usa-se dois parâmetros *leverage* e resíduos de *Student* (FERREIRA *et al.*, 1999).

O *leverage* é uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. Um valor de *leverage* pequeno indica que a amostra em questão influencia pouco na construção do modelo de calibração. Por outro lado, se as medidas experimentais de uma amostra são diferentes das outras do conjunto de calibração, ela provavelmente terá uma alta influência no modelo, que pode ser negativa. O *leverage* pode ser interpretado geometricamente como a distância de uma amostra ao centróide do conjunto de dados. As amostras anômalas podem ser distinguidas através de uma regra prática $h_{ij} > h_{crit}$. O h_{crit} é o valor máximo de *leverage* e h_{ij} é valor de *leverage* apresentado pela amostra. O h_{crit} é calculado através da Equação 4 (FERREIRA *et al.*, 1999).

$$h_{crit} = 3k/N \quad (4)$$

onde N é o número de amostras do conjunto de calibração e k é o número de variáveis latentes utilizadas pelo modelo. As amostras devem ser analisadas caso a caso. Em geral, estas amostras solitárias estão visíveis no gráfico de *scores*. (FERREIRA *et al.*, 1999). Qualitativamente o *leverage* mede o quanto o espectro de uma amostra difere dos espectros das demais amostras presentes no conjunto de dados (VALDERRAMA *et al.*, 2007).

Para os Resíduos de *Student*, os limites calculados admitem que os erros correspondentes às concentrações estimadas não são correlacionados e seguem uma distribuição normal. Os limites de confiança estimado devem ser consistentes e cobrirem o intervalo esperado para aquele nível de probabilidade, ou seja, para o nível de confiança de 95 %, por exemplo, 95 de 100 amostras devem ter o valor verdadeiro da propriedade dentro do intervalo de confiança calculado

(VALDERRAMA *et al.*, 2007). Como os resíduos de *Student* são definidos em unidades de desvio padrão do valor médio, os valores além de $\pm 2,5$ são considerados altos sob as condições usuais da estatística (FERREIRA *et al.*, 1999).

2.3.6 Aplicação da Espectroscopia NIR

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) tem ganhado espaço entre outras ferramentas espectroscópicas experimentais, especialmente para determinar propriedades químicas e físicas, sendo aplicada em diversas áreas como na indústria alimentícia, agrícola, química, têxtil, farmacêutica, cosmética e petrolífera (HOLLER *et al.*, 2009;).

Segundo BLANCO e VILLARROYA (2002), as propriedades examinadas na caracterização de produtos petroquímicos tem sido tradicionalmente definidas por meio de testes específicos para a composição química e as quantidades físicas que consomem tempo e atraso de tomada de decisão na produção. Por estas razões e por causa de muitas vantagens da espectroscopia NIR, as refinarias de petróleo e a indústria petroquímica cada vez mais a usam como uma técnica de controle. Vários trabalhos têm sido realizados sobre a análise de espectroscópica NIR de hidrocarbonetos, combustíveis, frações de petróleo, polímeros e outros derivados de petróleo. Dentre eles podem ser citados os trabalhos de ASKE *et al.* (2001), ASKE *et al.* (2002), BUENO (2004), PANTOJA (2006), PASQUINI e BUENO (2007), ARAUJO *et al.* (2008) e ANDRADE (2009a).

O uso da espectroscopia NIR em combinação com a análise multivariada para análise de dados em bicompostíveis e outras matrizes complexas tem sido relatada em vários trabalhos.

LIRA *et al.* (2010), avaliaram três parâmetros (índice de estabilidade oxidativa, acidez total e conteúdo de água) através do NIR e calibração multivariada para monitorar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Os mesmos afirmam que o modelo obtido na região do NIR consegue prever com eficiência os parâmetros estudados.

FELIZARDO *et al.* (2007), analisaram o efeito da aplicação de diferentes técnicas de pré-processamento nos dados, antes da aplicação do PLS (mínimos quadrados parciais) e PCR (regressão por componentes principais), para relacionar os espectros do biodiesel obtidos na região do infravermelho próximo com o

conteúdo de metanol e água e verificaram que quando aplicada a primeira e a segunda derivada combinada com os dados centrados na média ocorre uma diminuição do número de variáveis latentes.

A espectroscopia NIR também é utilizada no estudo da estabilidade de emulsões em petróleo. ANDRADE (2009a) utilizou a espectroscopia NIR em emulsões de petróleo para prever a concentração de água e distribuição do tamanho de gota (DTG) associada à calibração multivariada de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). A espectroscopia NIR apresentou resultados satisfatórios de correlação com os parâmetros de interesse.

Outro estudo realizado por ARAUJO *et al.* (2008), avaliou a influência do teor de água e do tamanho médio de gota sobre os espectros NIR coletados durante operações de síntese de emulsões água em óleo cru. Através da técnica de espectrofotometria NIR e modelos empíricos típicos (PLS – Mínimos Quadrados Parciais), os autores conseguiram prever estas propriedades simultaneamente. Também, demonstrou que estes modelos permitem a avaliação *on-line* do tamanho médio de gota em emulsões água em óleo, mesmo para sistemas com teores de água muito baixos (<5% v/v).

No estudo realizado por PANTOJA (2006), também foi constatado que a espectroscopia de infravermelho próximo se apresenta como uma importante ferramenta na caracterização do petróleo e a mesma com boas perspectivas de análises *in-line* em tempo real.

No trabalho de BLANCO *et al.* (2004), a espectroscopia de infravermelho próximo e a calibração PLS foram utilizadas para controlar a reação de esterificação entre glicerol e ácidos graxos de cadeia média e longa. O mesmo afirma que o método proposto permitiu o monitoramento da reação em tempo real, evitando longos tempos de análise, o consumo excessivo de reagentes e obtenção de produtos fora de especificação.

Um estudo do comportamento de agregação de asfaltenos em petróleo, também utilizando a espectroscopia NIR foi realizado por ASKE *et al.* (2002). Estes autores demonstraram que a combinação de NIR com PCA produz uma ferramenta eficiente no estudo do estado de agregação dos sistemas contendo asfaltenos. Isso torna a técnica muito apropriada para a investigação do estado das amostras de petróleo em reservatórios de alta pressão.

KNOTHE (2000), desenvolveu um sistema de modelo usando espectroscopia NIR de fibra óptica, para o monitoramento da reação de transesterificação e avaliação da qualidade do combustível biodiesel com as amostras obtidas a partir de uma reação real. Este demonstrou ser adequado também para o monitoramento e determinação do rendimento da reação.

No trabalho de BAPTISTA *et al* (2008), foram desenvolvidos modelos de calibração multivariada baseados na espectroscopia de infravermelho próximo e médio a fim de determinar o teor de biodiesel nas misturas diesel, considerando a presença de óleo vegetal bruto. Os resultados indicaram que os modelos obtidos por mínimos quadrados parciais (PLS) em correlação com o MID e NIR foram adequados, como métodos práticos de análise para prever o conteúdo de biodiesel na mistura de diesel convencional na faixa de volume de 0% a 5%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais, as metodologias, os equipamentos utilizados e a forma de preparo das amostras de emulsão para correlacionar os teores de água e tamanhos de gota determinados em laboratório através das análises de referência com os espectros das amostras de emulsão do biodiesel obtidos na região do infravermelho próximo (NIR).

3.1 MATERIAIS

Na execução do trabalho foram utilizados aproximadamente 20 litros de biodiesel misto, composto por 85% de biodiesel de óleo de soja e 15% de biodiesel de gordura animal, obtido por rota metilica doada pela Usina de Bioenergia do Paraná LTDA (BIOPAR). As análises de caracterização da amostra de biodiesel fornecida pela empresa se encontram no Anexo B. No preparo das emulsões foi utilizada água destilada e álcool absoluto PA (Etanol) da MERCK.

3.2 PREPARO DAS EMULSÕES

A partir da amostra de biodiesel previamente caracterizada, as emulsões foram preparadas adicionando-se inicialmente 1% (v/v) de álcool etílico PA (marca MERCK) ao biodiesel, sob agitação em chapa magnética, com aquecimento (marca FISATOM, modelo 752 A).

A temperatura foi mantida próxima de 35°C e ainda sob agitação foi adicionada lentamente a quantidade de água previamente definida, que variou de 840 mg kg⁻¹ a 1.900 mg kg⁻¹. Esta variação da concentração de água foi escolhida baseando-se na concentração inicial presente na amostra e no trabalho de FELIZARDO *et al.* (2007).

Considerando a presença de surfactantes naturais no biodiesel, o álcool foi utilizado como co-surfactante. As amostras das emulsões com volume final próximo de 200 mL foram levadas para a homogeneização durante três minutos em cinco diferentes velocidades. O tempo de agitação foi relacionado com os trabalhos de ANDRADE (2009a) e MARCANO (2007) que trabalharam com os tempos de agitação em emulsão O/A de três minutos e 160 segundos respectivamente.

A escolha das velocidades de agitação foi baseada nas capacidades dos agitadores disponíveis e nos trabalhos de LIN e LIN (2007) e ANDRADE (2009a). Para se obter uma faixa de tamanho de gotas mais ampla possível, dentro das condições experimentais, trabalhou-se com dois agitadores distintos. Com o agitador SILVERSON (modelo L4RT), foram utilizadas as velocidades de 1.500, 5.500 e 9.500 rpm e com o agitador TURRATEC (modelo TE 102), foram utilizadas as velocidades de 14.000 e 22.500 rpm. A FIGURA 9 mostra os agitadores utilizados no preparo das emulsões.

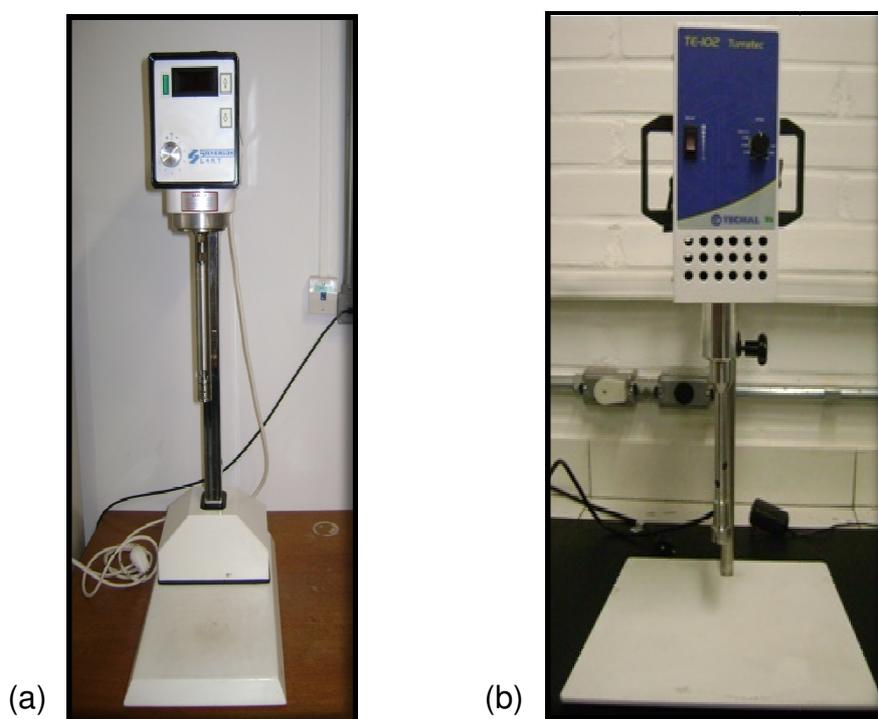


FIGURA 9 – AGITADORES UTILIZADOS NO PREPARO DAS EMULSÕES (a) AGITADOR SILVERSON E (b) AGITADOR TURRATEC

No total foram preparadas 75 emulsões diferentes, com cinco velocidades e 15 concentrações de água diferentes. A Tabela 3 mostra a faixa das variáveis utilizadas na obtenção das emulsões. As mesmas foram preparadas no laboratório de Emulsões (EMULTEC) do departamento de Engenharia Química nas Usinas Piloto B.

TABELA 3 – FAIXA DE VARIÁVEIS USADAS NOR PREPARO DAS EMULSÕES

Agitador	Amostra	Velocidade de Agitação (rpm)	Concentração de H ₂ O (mg kg ⁻¹)	Número de Amostras
SILVERSON	D	1.500	843 a 1.901	15
	A	5.500	982 a 1.983	15
	E	9.500	1.188 a 1.875	15
TURRATEC	B	14.000	916 a 1.851	15
	C	22.500	864 a 1.511	15

3.3 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DA EMULSÃO

Para a determinação do tempo de estabilidade e volume de separação das fases das emulsões do tipo A/O foi adicionado 15,0 mL da amostra em tubo de centrifuga cônico graduado e fechado com papel filme, como ilustra a FIGURA 10. Os tubos permaneceram em repouso à temperatura ambiente, sendo acompanhada diariamente. O tempo de estabilidade foi determinado a partir da visualização da formação de uma nova fase.



FIGURA 10 - AMOSTRAS DE EMULSÃO DE BIODIESEL EM REPOUSO PARA A DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ESTABILIDADE

Para a determinação do volume de separação as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 10 minutos em centrifuga (marca JANETZKI, modelo T23) como mostra a FIGURA 11.



FIGURA 11 - CENTRIFUGA UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE SEPARAÇÃO DE FASES DAS EMULSÕES DE BIODIESEL

3.4 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTA (DTG) NAS EMULSÕES

A distribuição do tamanho de gota (DTG) foi determinada por microscopia óptica, empregando um microscópio (marca Olympus, modelo BX 50) acoplado com sistema de vídeo e câmera de captura (marca Sony, vídeo câmera DXC 107^a), como mostra a FIGURA 12, disponível no Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA) nas Usinas Piloto B. O método de microscopia e análise de imagens é um método de observação direto (PAIVA, 2004).

Para a visualização das gotas de água presentes nas emulsões de biodiesel foram preparadas duas lâminas para cada amostra e capturadas duas imagens fotográficas de cada lâmina com ampliação de 200 vezes, totalizando quatro imagens para cada amostra. Para a determinação do tamanho e distribuição de gota de água em emulsões de biodiesel, foram obtidas aproximadamente 300 imagens fotográficas das 75 amostras de emulsão obtidas. De cada imagem fotográfica foram medidas aproximadamente 30 gotas. O critério de medição de 30 gotas para cada imagem, se deu em função do menor número de gotas capturadas nas imagens fotográficas. Para a realização das medições das gotas, as imagens sofreram um quarteamento, de forma que a medição representasse a emulsão num todo. As medições foram realizadas empregando o software Olympus microsuite (TM) Basic, previamente calibrado com placas de diâmetro específico de 5,0 μm . A distribuição

do tamanho de gota foi obtida pela medição do diâmetro das gotas presentes nas quatro imagens de cada amostra.

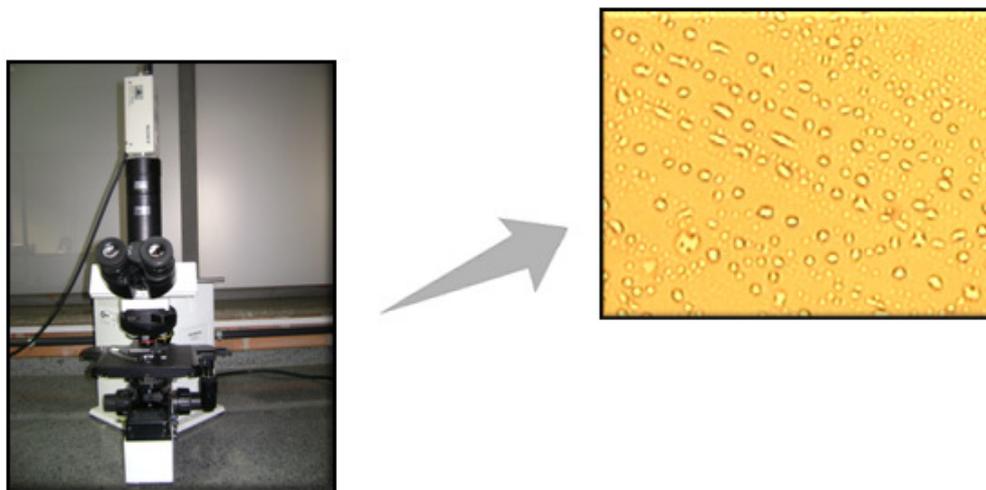


FIGURA 12 - MICROSCÓPIO ÓPTICO USADO PARA A DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO E TAMANHO DE GOTA

3.5 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Os espectros das 75 amostras de emulsão foram coletados em triplicata na região NIR de 10.000 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} por transmitância, operando em reflectância difusa, através de 32 varreduras, resolução de 8 cm^{-1} e temperatura controlada próxima de 20°C . O primeiro espectro foi coletado com aproximadamente uma hora, o segundo com uma hora e 10 minutos e o terceiro uma hora e 20 minutos após a obtenção das emulsões, totalizando 225 espectros.

As leituras foram feitas através de esfera de integração, em um espectrofotômetro de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FTNIR) (marca BRUKER, modelo TENSOR 37), software espectroscópico OPUS versão 6.0, como mostra a FIGURA 13, disponível no Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira (LANAQM) do Departamento da Engenharia e Tecnologia Florestal.



FIGURA 13 - ESPECTROFOTÔMETRO FTNIR

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NAS EMULSÕES DE BIODIESEL

As amostras das emulsões de biodiesel foram levadas para a análise de Karl Fisher logo após serem coletados os espectros no NIR, procurando evitar que ocorresse absorção de umidade, o que poderia influenciar mais tarde a correlação dos espectros com o teor de água determinado em laboratório. A quantidade de água presente nas emulsões foi determinada, em triplicata, pelo método de titração coloumétrica por Karl Fisher de acordo com a Resolução da ANP N^o 7, de 2008 (ASTMD 6304). O método é baseado na redução de iodo por dióxido de enxofre na presença de água. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) nas Usinas Piloto A do departamento de Engenharia Química, via titulador potenciométrico (marca METRON, modelo 756) conforme mostra a FIGURA 14.



FIGURA 14 – APARELHO DE KARL FISHER

3.7 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

Dois modelos de calibração multivariada foram desenvolvidos para correlacionar os espectros obtidos no NIR com o teor de água e o tamanho de gota. Os modelos tiveram como variável de entrada os espectros e como variáveis de saída o teor de água e o tamanho de gota.

O método de regressão multivariada utilizado para o tratamento de dados deste estudo foi o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os modelos foram desenvolvidos através do programa *MATLAB versão 7.0.1* aplicando o algoritmo NIPALS e validação cruzada *leave one out*.

Para cada modelo desenvolvido, foram testados os pré-processamentos de derivada primeira, derivada segunda, centralização na média, correção de sinal multiplicativo (MSC), alisamento e correção de sinal ortogonal (OSC), além do espectro original sem pré-processamento.

Para cada caso, inicialmente a análise classificatória por PCA foi aplicada aos dados experimentais com o intuito de compor os grupos de calibração e validação. Em seguida, um modelo inicial foi desenvolvido considerando todas as amostras e todo o espectro, onde o número mínimo de variáveis latentes foi determinado. A seleção de *outliers* foi realizada pela análise do gráfico de *leverage* e a seleção das variáveis independentes do modelo, pelo valor dos coeficientes dos regressores do modelo.

Com a remoção dos *outliers* e com a faixa do espectro selecionada, um novo modelo foi desenvolvido com a determinação do número de variáveis latentes. A performance do modelo foi avaliada pelo cálculo dos erros RMSECV e RMSEP e do gráfico dos valores preditos pelos valores experimentais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é dividido em três seções sendo que a primeira aborda os resultados experimentais de estabilidade, tamanho de gota e teor de água, a segunda apresenta os espectros do NIR em relação à variação do tamanho de gota e teor de água e a terceira apresenta os modelos de calibração desenvolvidos através dos espectros obtidos na região espectral NIR.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

4.1.1 Determinação do Tempo de Estabilidade e Volume da Fase Dispersa

Na análise para a determinação do tempo de estabilidade das amostras de emulsões de biodiesel com concentrações variadas de água, não foi possível observar visualmente a separação das fases água e óleo, devido à baixa concentração de água presente nas amostras. Apesar disso foi identificada visualmente a formação de uma leve sedimentação. A partir do início da formação desta, foi determinado o tempo final de estabilidade da emulsão. Devido ao fato de que a sedimentação é um parâmetro de controle de qualidade do biodiesel e é indesejável, pois pode obstruir os filtros de combustível. A formação da sedimentação ocorre a partir das reações de oxidação e polimerização (ATADASHI *et al.*, 2010; KNOTHE *et al.*, 2005).

A TABELA 4 apresenta os resultados do tempo de estabilidade em relação à sedimentação. Os resultados são a média das 15 emulsões de biodiesel para as diferentes velocidades de agitação com diferentes concentrações de água. As emulsões foram codificadas aleatoriamente como A, B, C, D e E para identificar a velocidade de agitação utilizada na formação das mesmas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 4 - TEMPO DE ESTABILIDADE DAS AMOSTRAS DE EMULSÃO

Agitador	Amostra	Velocidade de Agitação (rpm)	Tempo de Estabilidade (Dias)
SILVERSON	D	1.500	30,33 ± 0,98
	A	5.500	32,00 ± 0,85
	E	9.500	33,67 ± 0,98
TURRATEC	B	14.000	30,33 ± 2,58
	C	22.500	23,00 ± 4,71

Na TABELA 4 podemos observar que o tempo de estabilidade das emulsões aumentou com a velocidade de agitação para o agitador SILVERSON. O aumento da velocidade de agitação ocasiona um aumento na taxa de cisalhamento, provocando a ruptura das gotas maiores consequentemente, diminuindo a distribuição do tamanho de gotas na emulsão devido à formação de gotas menores (SALAGER, 1999c). As gotas menores favorecem a estabilidade da emulsão em função à menor velocidade de sedimentação, conferindo assim maior estabilidade a emulsão.

O aumento das velocidades de agitação utilizando o agitador TURRATEC não ocasionou um aumento na estabilidade. Além disso, as amostras dos grupos B e C apresentaram um desvio padrão maior em relação às amostras dos grupos D, A e E. O tempo de estabilidade apresentado pelas amostras do grupo B com velocidade de agitação de 14.000 rpm foi praticamente igual as amostras do grupo D com velocidade de agitação de 1.500 rpm. Para as amostras do grupo C com a velocidade de agitação 22.500 rpm a estabilidade diminuiu. O maior desvio padrão pode ser atribuído ao equipamento TURRATEC ter um poder de cisalhamento menor, em função do tipo da haste dispersante do equipamento.

A redução do tempo de estabilidade das amostras do grupo C em relação às demais pode ser atribuída, à diminuição da viscosidade da emulsão devido ao aumento da temperatura ocasionada pelo aumento da velocidade de agitação.

4.1.2 Determinação do Tamanho de Gotas e Quantidade de Água

Os resultados do teor de água e da distribuição do tamanho de gota (DTG) das amostras de emulsão de biodiesel do tipo água em óleo foram divididos nos dois grupos em função do agitador utilizado no preparo das emulsões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A TABELA 5 apresenta os resultados das análises realizadas na determinação da distribuição do tamanho de gota e quantidade de água para as amostras de emulsão preparadas com o agitador SILVERSON.

TABELA 5 – DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE GOTA E TEOR DE ÁGUA PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS COM O AGITADOR SILVERSON (CONTINUA)

Velocidade de Agitação (rpm)	Amostra	D.G (4,3) (μm)	Concentração de H ₂ O (mg kg ⁻¹)
1.500	D1	3,79 ± 0,66	843 ± 312,94
	D4	4,66 ± 0,73	1.038 ± 98,64
	D7	4,60 ± 0,85	982 ± 92,09
	D10	5,02 ± 1,11	1.198 ± 124,13
	D13	4,44 ± 0,95	1.467 ± 146,78
	D16	4,55 ± 0,83	1.589 ± 90,73
	D19	4,26 ± 0,62	1.257 ± 109,51
	D22	4,58 ± 0,64	1.694 ± 235,00
	D25	4,85 ± 0,79	1.639 ± 122,79
	D28	4,41 ± 0,70	1.836 ± 212,63
	D29	4,43 ± 0,55	1.774 ± 205,30
	D30	4,75 ± 1,14	1.901 ± 153,45
	D31	5,01 ± 0,92	1.869 ± 141,77
	D32	4,80 ± 1,06	1.873 ± 204,59
D33	4,51 ± 0,59	1.878 ± 125,51	

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 5 – DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE GOTA E TEOR DE ÁGUA PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS COM O AGITADOR SILVERSON (CONCLUSÃO)

Velocidade de Agitação (rpm)	Amostra	D.G (4,3) (μm)	Concentração de H ₂ O (mg/kg)
5.500	A1	3,77 \pm 0,54	1.260 \pm 314,54
	A4	3,37 \pm 0,47	982 \pm 99,59
	A7	4,39 \pm 0,65	1.170 \pm 91,09
	A10	4,09 \pm 0,62	1.273 \pm 121,66
	A13	4,38 \pm 0,56	1.256 \pm 143,56
	A16	4,22 \pm 0,61	1.386 \pm 92,20
	A19	4,23 \pm 0,54	1.463 \pm 107,51
	A22	4,46 \pm 0,71	1.546 \pm 228,93
	A25	4,60 \pm 0,56	1.521 \pm 121,19
	A28	4,27 \pm 0,64	1.749 \pm 216,71
	A29	4,14 \pm 0,83	1.761 \pm 209,31
	A30	3,40 \pm 0,59	1.893 \pm 152,18
	A31	3,97 \pm 0,56	1.781 \pm 134,60
	A32	4,03 \pm 0,64	1.794 \pm 198,60
	A33	3,95 \pm 0,66	1.795 \pm 128,44
9.500	E1	3,72 \pm 0,62	1.665 \pm 314,73
	E4	3,55 \pm 0,59	1.188 \pm 101,03
	E7	3,71 \pm 0,61	1.195 \pm 91,09
	E10	4,19 \pm 0,69	1.299 \pm 125,69
	E13	3,77 \pm 0,56	1.256 \pm 145,18
	E16	3,68 \pm 0,58	1.430 \pm 93,12
	E19	3,56 \pm 0,55	1.543 \pm 110,00
	E22	3,84 \pm 0,55	1.586 \pm 236,43
	E25	3,92 \pm 0,61	1.789 \pm 121,78
	E28	3,96 \pm 0,65	1.664 \pm 210,17
	E29	4,02 \pm 0,55	1.875 \pm 205,74
	E30	4,07 \pm 0,69	1.736 \pm 151,49
	E31	3,77 \pm 0,59	1.766 \pm 203,53
	E32	3,95 \pm 0,64	1.646 \pm 201,39
	E33	3,91 \pm 0,53	1.695 \pm 125,24

Os resultados de distribuição dos tamanhos de gota e do teor de água presente nas amostras de emulsão obtidas utilizando o agitador TURRATEC são apresentados na TABELA 6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE GOTA E TEOR DE ÁGUA PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS COM O AGITADOR TURRATEC

Velocidade de Agitação (rpm)	Amostra	D.G (4,3) (μm)	Concentração de H ₂ O (mg/kg)
14.000	B1	3,63 \pm 0,50	916 \pm 305,32
	B4	3,72 \pm 0,66	1.009 \pm 95,14
	B7	4,15 \pm 0,67	1.124 \pm 87,38
	B10	4,69 \pm 0,77	1.193 \pm 130,12
	B13	4,53 \pm 0,68	1.280 \pm 152,06
	B16	4,57 \pm 0,69	1.393 \pm 100,21
	B19	4,60 \pm 0,57	1.504 \pm 117,02
	B22	4,38 \pm 0,64	1.540 \pm 237,00
	B25	4,09 \pm 0,61	1.429 \pm 123,55
	B28	4,22 \pm 0,64	1.706 \pm 213,23
	B29	3,78 \pm 0,60	1.706 \pm 190,83
	B30	3,99 \pm 0,59	1.717 \pm 139,02
	B31	3,37 \pm 0,45	1.732 \pm 131,89
	B32	3,64 \pm 0,63	1.851 \pm 195,20
	B33	3,77 \pm 0,78	1.755 \pm 124,71
22.500	C1	3,53 \pm 0,58	1.046 \pm 307,53
	C4	3,75 \pm 0,51	864 \pm 96,94
	C7	4,01 \pm 0,57	963 \pm 91,79
	C10	3,79 \pm 0,57	940 \pm 125,18
	C13	3,82 \pm 0,52	1.013 \pm 144,53
	C16	3,76 \pm 0,56	1.292 \pm 90,06
	C19	3,71 \pm 0,63	1.308 \pm 107,83
	C22	3,74 \pm 0,64	1.044 \pm 235,46
	C25	4,01 \pm 0,69	1.511 \pm 126,30
	C28	3,75 \pm 0,58	1.244 \pm 204,16
	C29	3,28 \pm 0,64	1.301 \pm 208,51
	C30	3,26 \pm 0,61	1.491 \pm 150,93
	C31	4,03 \pm 0,74	1.449 \pm 141,06
	C32	3,07 \pm 0,53	1.344 \pm 201,16
	C33	3,51 \pm 0,70	1.498 \pm 128,33

Com base nos resultados apresentados nas TABELAS 5 e 6 é possível verificar que o tamanho de gota não aumentou com a quantidade de água presente nas emulsões.

Estes resultados estão semelhantes aos encontrados por ANDRADE (2009a), onde não houve um aumento linear do tamanho de gota em relação ao aumento da

RESULTADOS E DISCUSSÃO

concentração de água. Segundo SALAGER (1999a) o aumento da concentração de água está relacionada com aumento do número de gotas dispersas na fase continua, o que favorece a ocorrência do fenômeno de coalescência, do que com o aumento do diâmetro de gota.

Para avaliar a diferença das médias dos diâmetros de gotas dos grupos de amostras D, A e E, com velocidades variadas de agitação utilizando o agitador SILVERSON, primeiramente foi eliminada as amostras anômalas através do gráfico boxplot e em seguida foi realizada a análise de variância, com hipótese nula que as médias são iguais e a hipótese alternativa de que há diferença (*T-Student*), ao nível de significância de 5%. O teste de variância mostrou que pelo menos uma média é diferente entre os grupos. Para verificar quais médias eram diferentes foi realizado o teste de *Tukey*, com um nível de significância de 5%. Os resultados da análise de comparação das médias da distribuição do tamanho de gota por *Tukey* são apresentados na TABELA 7, juntamente com a média da distribuição do tamanho de gota para cada grupo com velocidade de agitação diferente.

TABELA 7 – DISTRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS DE GOTA E DIFERENÇAS DAS MÉDIAS PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITAÇÃO OBTIDAS COM O AGITADOR SILVERSON

Amostra	Velocidade de agitação (rpm)	D.G (4,3) (μm)
D	1.500	$4,63 \pm 0,82^a$
A	5.500	$4,19 \pm 0,63^b$
E	9.500	$3,71 \pm 0,61^c$

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra na vertical, não diferem estatisticamente pelo teste de *Tukey* ao nível de 5% de probabilidade

A TABELA 7 mostra que as médias dos tamanhos de gota dos grupos são diferentes entre si e que a distribuição do tamanho de gota média dos grupos diminuiu conforme a velocidade de agitação aumentou como era esperado. Também é observado que o grupo de amostra D apresenta um desvio padrão experimental maior. Isso pode ser atribuído à baixa velocidade de agitação, sendo esta insuficiente no mesmo período de tempo para formar uma emulsão homogênea em relação à distribuição do tamanho de gotas.

A análise da diferença entre os grupos de amostras B e C, em relação à média da distribuição do tamanho de gota, obtidas com o agitador TURRATEC foi feita por meio do Teste *T-student*, com hipótese nula que as médias são iguais e a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

hipótese alternativa de que há diferença, ao nível de significância de 5%. Os resultados do Teste *T-student* e a distribuição do tamanho para os grupos B e C são apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 – DISTRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS DE GOTA E DIFERENÇAS DAS MÉDIAS PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITAÇÃO OBTIDAS COM O AGITADOR TURRATEC

Amostra	Vel. de agitação (rpm)	D.G (4,3) (μm)
B	14.000	$4,08 \pm 0,63^a$
C	22.500	$3,67 \pm 0,61^b$

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra na vertical, não diferem estatisticamente pelo teste de *T-Student* ao nível de 5% de probabilidade

Os resultados apresentados na TABELA 8 demonstram que as médias dos grupos B e C são diferentes entre si ao nível de 5% e que ocorreu uma diminuição do diâmetro de gota com o aumento da velocidade de agitação, como era esperado. A diminuição do tamanho de gota está diretamente relacionada com o aumento da intensidade de agitação.

Ao se comparar os resultados apresentados nas TABELAS 7 e 8 é possível verificar que a agitação de 14.000 rpm com agitador TURRATEC, apesar de ser maior quando comparada à agitação do agitador SILVERSON de 5.500 rpm apresentou uma distribuição do tamanho médio de gota igual e em relação a agitação de 9.500 rpm apresentou tamanho de gota maior. Ou seja, não ocorreu uma diminuição da distribuição do tamanho de gota, como é esperado quando ocorre o aumento da velocidade de agitação. Este comportamento pode ser justificado pela diferença da agitação utilizada de cada equipamento. Os agitadores SILVERSON possuem haste dispersante com maior capacidade de cisalhamento do que os agitadores TURRATEC.

Os resultados apresentados nas TABELAS 7 e 8 sobre a distribuição média do tamanho de gota de $3,67 \pm 0,61$ e $3,84 \pm 0,60$ para as velocidades de agitação de 22.500 e 9.500 rpm, respectivamente, levam a crer que a distribuição do tamanho de gota está próximo do valor de diâmetro mínimo. Mesmo com um aumento da velocidade de agitação não ocorreu uma diminuição da distribuição média do tamanho de gota, apesar de ter sido utilizado agitadores diferentes.

4.2 ESPECTROS DAS EMULSÕES NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

4.2.1 Reprodutibilidade dos Espectros em Triplicata

Para demonstrar a reprodutibilidade das triplicatas dos espectros foi utilizada a amostra de emulsão A1, como mostra a FIGURA 15, com concentração de água próxima de 1.260 mg kg^{-1} , tamanho de gota de $3,77 \mu\text{m}$ e obtida utilizando a velocidade de agitação de 5.500 rpm .

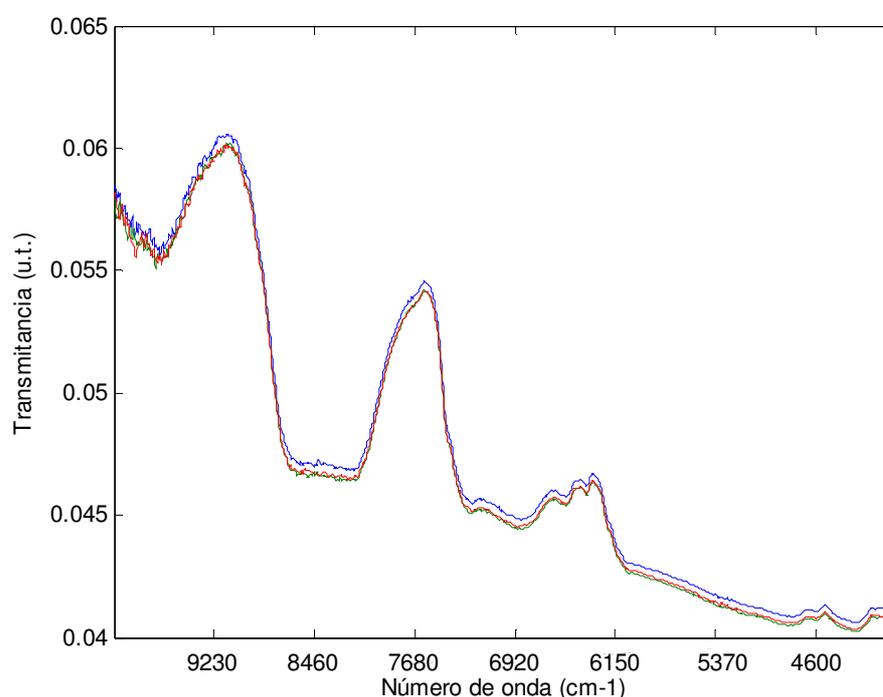


FIGURA 15 - ESPECTROS NIR EM TRIPLICATA DA AMOSTRA DE EMULSÃO A1

A FIGURA 15 mostra que os espectros praticamente se sobrepõem, o que corresponde a uma boa reprodutibilidade e confirma a estabilidade da emulsão, pois praticamente não ocorre deslocamento da linha de base. Com base na boa reprodutibilidade dos espectros, optou-se por trabalhar com as médias das triplicatas dos espectros obtidos para cada amostra.

A FIGURA 16 mostra a média dos espectros, para as 75 amostras de emulsões com diferentes concentrações de água e obtidas com diferentes velocidades de agitação.

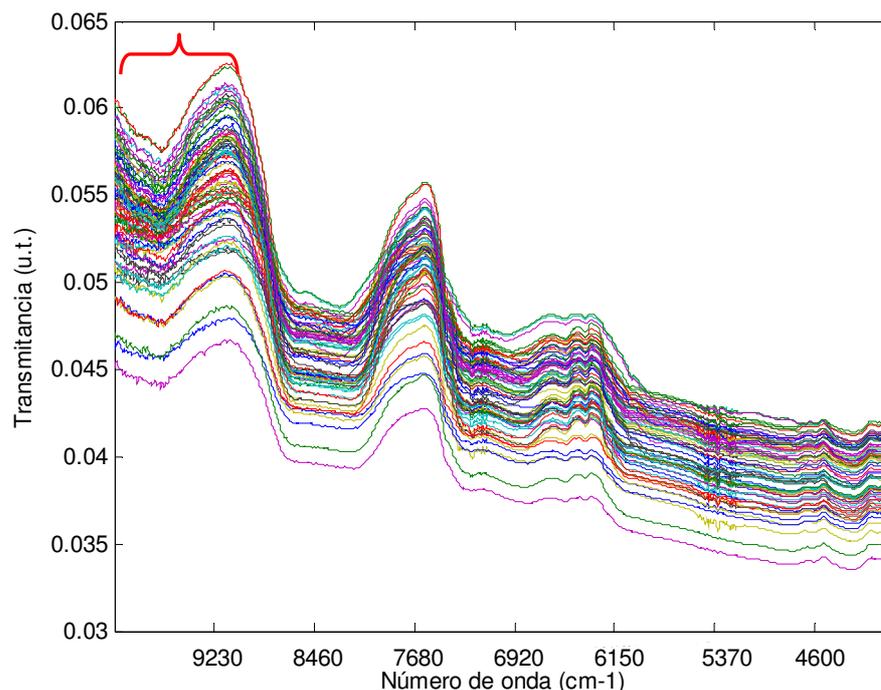


FIGURA 16 – ESPECTROS OBTIDOS NO NIR DAS 75 EMULSÕES DE BIODIESEL DO TIPO A/O

Os espectros das amostras de biodiesel, apresentam transmitância abaixo de 0,065 u.t. (unidade de transmitância), bandas de transmitância bem resolvidas e um pouco de ruído na região espectral acima de 9.000 cm^{-1} , como identificado na FIGURA 16. Os espectros obtidos apresentam picos semelhantes nas mesmas regiões espectrais, no entanto suas intensidades de transmitância são relativamente diferentes. Também podem ser observadas algumas regiões de maior intensidade de transmitância, que são as regiões próximas de $9.610\text{ a }8.650\text{ cm}^{-1}$, $8.260\text{ a }7.290\text{ cm}^{-1}$ e $6.910\text{ a }6.140\text{ cm}^{-1}$. A variação da transmitância se deve a absorção de energia eletromagnética naquela região em função do composto e a concentração do mesmo, presente na amostra.

Segundo ANDRADE (2009a), bandas localizadas acima de 9.200 cm^{-1} são características das bandas do terceiro sobretom das ligações de N-H e C-H e do segundo sobretom das ligações de O-H. Também na região de 4.500 cm^{-1} a 7.500 cm^{-1} há bandas referentes às combinações das ligações OH (ALMEIDA, 2009). As bandas referentes ao O-H da água se localizam próximo de 5.263 cm^{-1} (bandas de combinação) e em 7.143 cm^{-1} (primeiro sobretom do estiramento O-H), sendo úteis para a determinação de água em vários tipos de amostra (CHAGAS, 2006; XIAOBO, 2010).

4.2.2 Sensibilidade dos Espectros à Variação da Concentração de Água

Para avaliar a sensibilidade e o comportamento dos espectros quando os valores das propriedades de interesse são variados foi utilizado um conjunto de amostras com diferentes concentrações de água, obtidas com velocidade de agitação de 5.500 rpm. O comportamento dos espectros das amostras pode ser observado na FIGURA 17.

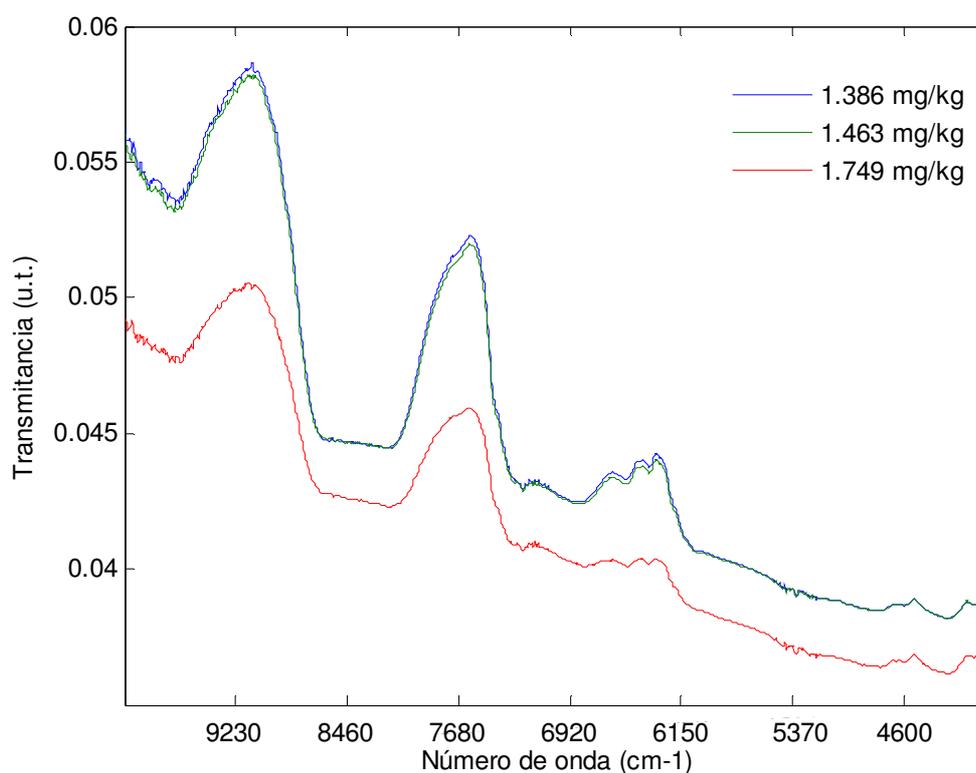


FIGURA 17 – ESPECTROS OBTIDOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁGUA E VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DE 5.500 RPM.

Nos espectros de emulsões de biodiesel obtidos com diferentes teores de água observa-se uma pequena mudança da linha base, ou seja, uma diminuição nos picos de transmitância em algumas regiões espectrais para as amostras com concentração de água de 1.386 mg/kg e 1.463 mg/kg de água. Já a amostra com concentração de água de 1.749 mg/kg apresentou uma diminuição maior do valor de transmitância em relação as demais, como mostra a FIGURA 17. A diminuição da transmitância ocorreu conforme aumentou a quantidade de água presente nas amostras. Isso ocorre devido ao aumento da absorvidade molar do meio. Quanto maior a concentração do composto no meio maior será a absorção da energia

eletromagnética e conseqüentemente uma menor quantidade de energia será transmitida, o que demonstra a sensibilidade do equipamento as variações em relação a concentração de água.

4.2.3 Sensibilidade dos Espectros à Variação do Tamanho de Gota

Para avaliar a sensibilidade do equipamento em relação ao tamanho de gota, foram comparados os espectros das amostras de emulsões de biodiesel com a concentração de água próximo de $1.773,6 \text{ mg kg}^{-1}$, porém com diferentes velocidades de agitação como mostra a FIGURA 18. Tais velocidades de agitação distintas resultaram em diferentes tamanhos de gota. A amostra obtida com velocidade de agitação de 1.500 rpm, apresentou um diâmetro de $4,43 \text{ }\mu\text{m}$, a velocidade de 5.500 rpm um diâmetro de $3,97 \text{ }\mu\text{m}$, e a velocidade de agitação de 9.500 rpm, um diâmetro de $3,77 \text{ }\mu\text{m}$.

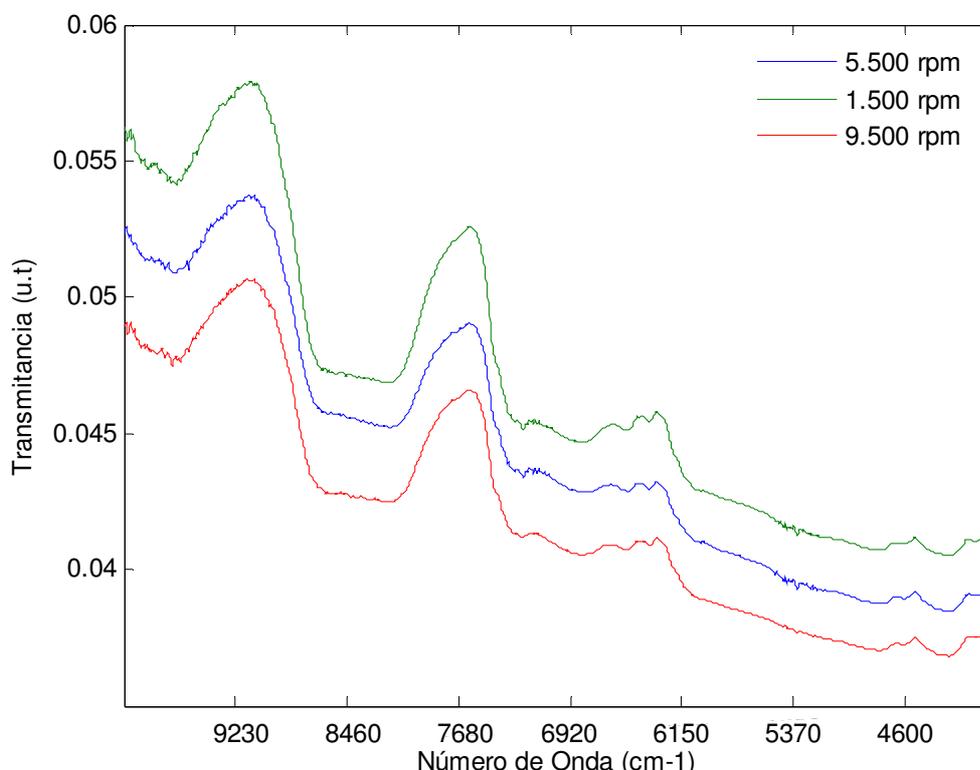


FIGURA 18 – ESPECTROS OBTIDOS COM DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE ÁGUA PRÓXIMO DE $1.773,6 \text{ MG KG}^{-1}$

Os espectros apresentados respondem às variações do tamanho de gota, pode ser observado na FIGURA 18 que ocorre uma variação na linha base, apesar

das amostras de emulsão de biodiesel apresentarem concentrações de água bem próximas. Isso pode ser atribuído à diferença de intensidade no espalhamento de luz causado pela variação do tamanho de gotas de água presente na emulsão. Assim, quanto maior a velocidade de agitação aplicada menor será o tamanho médio das gotas e conseqüentemente maior será o número de gotas dispersas. O que resulta em uma maior dispersão de luz provocada em função do aumento de número de gotas de água para a mesma concentração de água. Ou seja, quanto menor o tamanho de gota maior o espalhamento de luz, portanto menor será a quantidade de energia transmitida para a mesma concentração de água. Isso pode ser confirmado através da FIGURA 18, onde ocorreu uma diminuição da transmitância em função da diminuição do tamanho de gota.

Segundo ARAUJO (2007), quanto maior o número de gotas para uma dada concentração de água maior será o coeficiente de extinção total do meio, resultando em maior espalhamento de luz em toda a faixa NIR. O qual estabelece que a ocorrência de espalhamento de luz na região NIR requer que o espaçamento entre gotas seja superior ao comprimento de onda da radiação.

Observando os gráficos apresentados nas FIGURAS 17 e 18 pode se afirmar que a variação da quantidade de energia transmitida, deslocamento da linha base, ocorreu tanto em função da velocidade de agitação quanto em função da variação da quantidade de água. Esta sensibilidade dos espectros ao tamanho das gotas é essencial para viabilizar o uso da técnica NIR na previsão do tamanho de gota das emulsões de biodiesel.

4.3 MODELOS DE CALIBRAÇÃO

4.3.1 Modelo de Calibração para o Tamanho de Gota

No conjunto das amostras de emulsão estudadas existe diferença no tamanho médio de gota em função das diferentes velocidades de agitação utilizadas na obtenção das mesmas. Com base nisso foi realizado uma análise qualitativa com todos os espectros obtidos na região NIR, ou seja, foi aplicada a análise de componentes principais (PCA) para verificar a discriminação dos grupos de amostras preparadas com diferentes velocidades de agitação. O pré-processamento na análise de PCA que apresentou uma melhor discriminação das amostras em relação

RESULTADOS E DISCUSSÃO

utilizadas 63 amostras (espectros) na etapa de calibração, correspondendo aproximadamente a 85% do conjunto total de dados. E na etapa de validação externa foram utilizadas 11 amostras (espectros), correspondendo aproximadamente a 15% dos dados.

Modelo de Calibração Multivariada por PLS para Tamanho de Gota

A região espectral compreendida acima de 9.000 cm^{-1} foi excluída para o desenvolvimento do modelo de calibração por mínimos quadrados parciais, por apresentar ruído conforme mostrado na FIGURA 16. De todos os pré-processamentos testados o uso da derivada segunda nos espectros (Bloco x) e centrado na média para os dados de tamanho de gota (Bloco y), originaram melhores resultados, ou seja, apresentaram menor erro de previsão RMSEP. Na TABELA 9 são apresentadas as porcentagens da variância explicada por cada variável latente (VL) e a variância total explicada por todas as variáveis latentes para o modelo desenvolvido aplicado o pré-processamento de derivada segunda

TABELA 9 - VARIÂNCIA DESCRITA PELO MODELO DE PLS PARA A PREVISÃO DO DIÂMETRO DE GOTA

VL	Bloco – X (Espectros)		Bloco – Y (D.G)	
	Esta VL (%)	Total (%)	Esta VL (%)	Total (%)
1	50,99	50,99	16,55	16,55
2	39,76	90,75	15,98	32,53
3	0,59	91,34	34,40	66,92
4	1,07	92,41	9,76	76,69
5	0,54	92,46	9,54	86,23
6	0,18	93,14	8,34	94,56

Normalmente, a escolha do número de variáveis latentes é feita através da validação cruzada com base na avaliação da magnitude dos erros. A escolha de um número inadequado de variáveis latentes pode resultar em erros de previsão do tamanho de gota devido à exclusão informações importantes ou um ajuste excessivo, incluindo ruídos no modelo. Por isso, a escolha do número de variáveis latentes no desenvolvimento do modelo foi baseada no gráfico de RMSECV versus o número de variáveis latentes como ilustra a FIGURA 20.

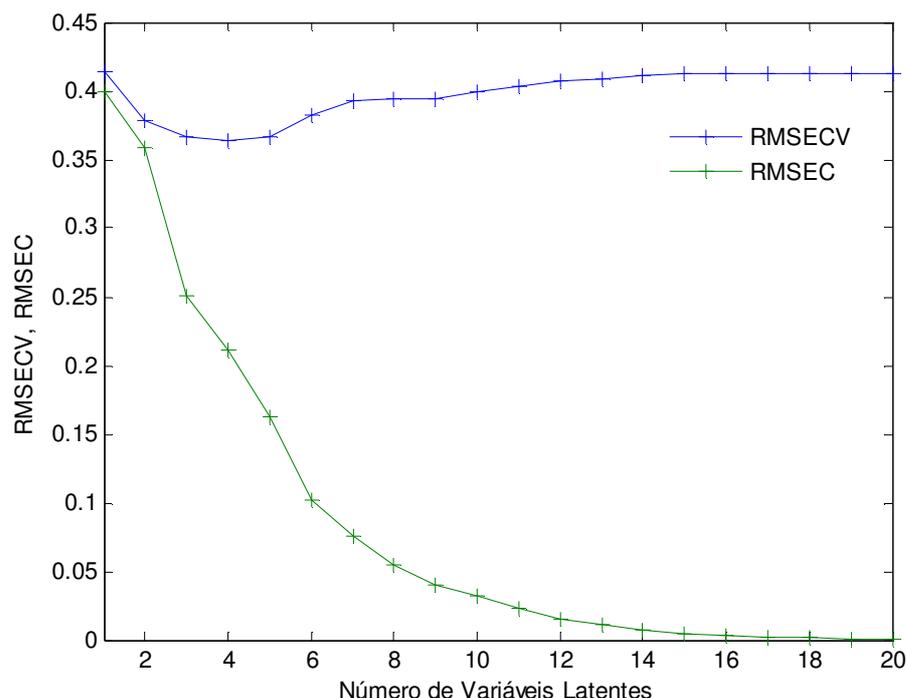


FIGURA 20 - RMSECV E RMSEC VERSUS NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA

Pela análise dos valores de RMSECV, conforme a FIGURA 20 é possível verificar que o erro quadrático médio de validação cruzada diminui até a quarta variável latente e depois aumenta com o aumento do número das variáveis latentes. Em função disso o modelo foi desenvolvido com quatro variáveis latentes, cujos valores do bloco x e do bloco y explicados por estas variáveis foram apresentados na TABELA 9.

Após a seleção do número de variáveis latentes para o desenvolvimento do modelo de calibração, foram identificadas as amostras anômalas ou os *outliers* presentes no conjunto de calibração com base no gráfico de resíduo de *student* limite de confiança de 95% (valores além de $\pm 2,5$) versus limite *leverage* (três vezes o número de variáveis latentes dividido pelo número de amostras) conforme mostra a FIGURA 21.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

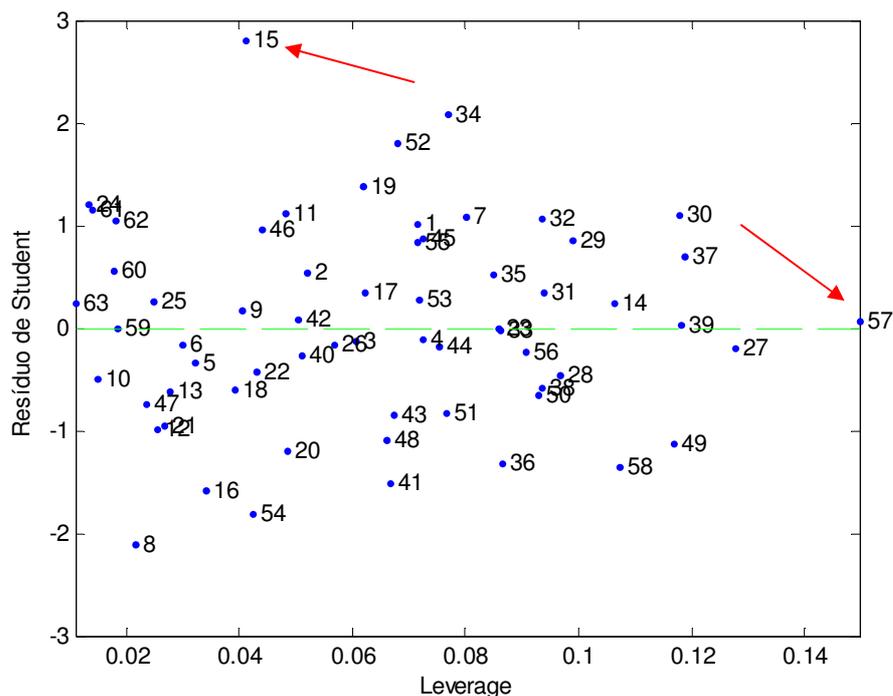


FIGURA 21 - RESÍDUOS DE *STUDENT* VERSUS *LEVERAGE* PARA AS AMOSTRAS DE CALIBRAÇÃO PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA.

Na FIGURA 21, a amostra 15 se encontra fora do nível de resíduos de *student* de $\pm 2,5$ e em relação ao valor de *leverage* calculado de 0,19 ($3^4/63$) todas as amostras se encontram abaixo do valor limite. Porém, a amostra 57 se encontra próxima ao limite de *leverage* e afastada das demais amostras. Com base na FIGURA 21 e nos altos valores de resíduo e *leverage* apresentados pelas amostras 15 e 57 respectivamente, estas foram eliminadas do conjunto de calibração e o modelo foi refeito.

A TABELA 10 apresenta os novos valores da variância explicada pelas seis primeiras variáveis latentes (VL) para o novo modelo após a retirada dos *outliers*.

TABELA 10 - VARIÂNCIA DESCRITA PELO MODELO DE PLS PARA A PREVISÃO DO DIÂMETRO DE GOTA SEM *OUTLIERS*

VL	Bloco – X (Espectros)		Bloco – Y (D.G)	
	Esta VL (%)	Total (%)	Esta VL (%)	Total (%)
1	54,32	54,32	16,63	16,63
2	36,32	90,64	18,47	35,09
3	0,56	91,19	36,47	71,56
4	0,90	92,09	10,15	81,71
5	0,71	92,80	7,09	88,80
6	0,19	92,99	7,16	95,96

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nas TABELAS 9 e 10, mostram que após a retirada dos *outliers* ocorreu um aumento significativo da variância explicada pelas variáveis latentes principalmente para o bloco y que corresponde aos tamanhos de gotas. Antes da retirada dos *outliers*, três variáveis latentes explicavam 66,92% da variância do bloco y e após a retirada dos *outliers*, três variáveis latentes explicam 71,56% da variância do bloco y. O que demonstra que a presença de amostras anômalas exige um número maior de variáveis latentes, para que estas sejam explicadas.

A escolha do número de variáveis latentes para o modelo refeito após a retirada dos *outliers* se baseou novamente no gráfico de RMSECV versus número de variáveis latentes como mostra a FIGURA 22.

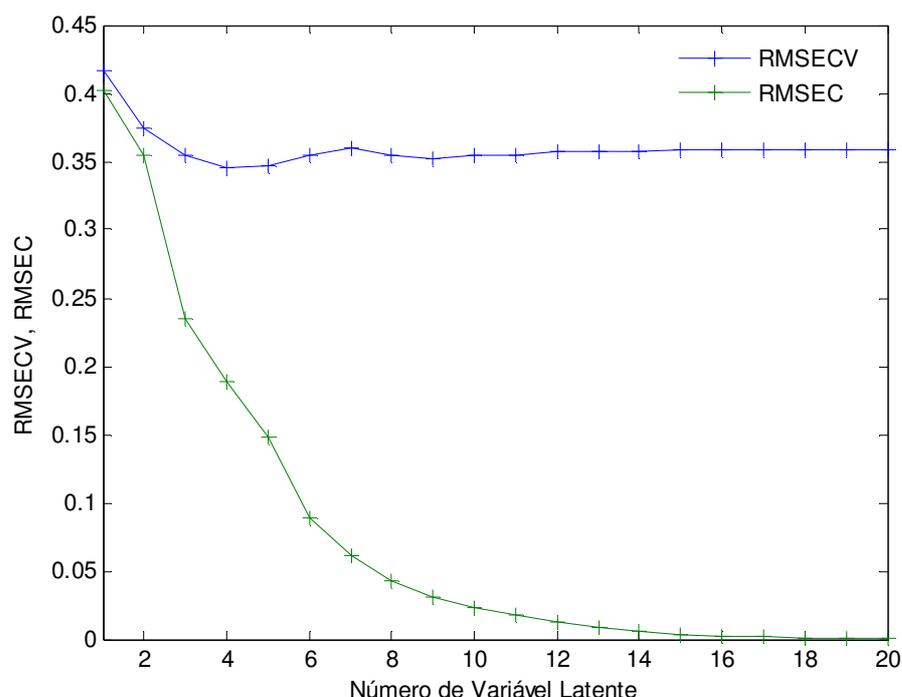


FIGURA 22 - RMSECV E RMSEC VERSUS NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA SEM *OUTLIERS*

Com base nas FIGURAS 20 e 22, verifica-se que a retirada dos *outliers* resultou na diminuição do erro de validação cruzada (RMSECV) de 0,37 para 0,34 μm . NA FIGURA 22 o erro de previsão (RMSECV) praticamente se mantém constante entre a quarta e a quinta variável latente.

Para melhor avaliação do efeito do número de variáveis latentes na previsão do tamanho de gota foram desenvolvidos modelos com três, quatro, cinco e seis

RESULTADOS E DISCUSSÃO

variáveis latentes. Os resultados encontrados pelos modelos são apresentados na TABELA 11.

TABELA 11 – ERROS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO CRUZADA DO MODELO PARA A PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA COM DIFERENTES VARIÁVEIS LATENTES

VLs	R ²	RMSEC (μm)	R ² Validação Cruzada	RMSECV (μm)	RMSEP (μm)
3	0,846	0,235	0,607	0,354	0,455
4	0,904	0,188	0,632	0,346	0,507
5	0,942	0,147	0,636	0,346	0,507
6	0,980	0,088	0,627	0,354	0,510

Em função dos resultados apresentados na TABELA 11 foi considerado como melhor, o modelo com três variáveis latentes por apresentar menor RMSEP. O RMSEP tem maior importância em relação aos outros parâmetros, já que o intuito é prever o tamanho de gotas para amostras desconhecidas. Quanto menor o valor de RMSEP mais adequado é o modelo para efetuar previsão de amostras desconhecidas e a adição de mais uma variável latente não gera resultados significativamente melhores. Para a comparação dos resultados obtidos buscou-se, na literatura, trabalhos já realizados para a predição do tamanho de gota empregando a espectroscopia de infravermelho próximo.

ANDRADE (2009a), utilizou a técnica de difração a laser para a determinação de tamanho de gota e os espectros no NIR foram obtidos por sonda de reflectância difusa. O mesmo obteve correlação de 0,9178 para o conjunto de calibração e 0,8916 para a validação cruzada, sendo necessário 5 variáveis latentes para explicar a variação de 99% de x e 87% de y para o parâmetro de D(4,3) até 10 μm para o tamanho de gota. A escolha por esse parâmetro para comparação se deve aos diâmetros volumétricos de gota, obtidos neste trabalho ser menor que 10 μm e o parâmetro D(4,3) representar o diâmetro médio volumétrico, correspondente ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema.

ARAUJO (2007), através das leituras no NIR com sonda de transflectância obteve correlação de 0,76699 para o conjunto de calibração sendo necessário 9 variáveis latentes para explicar a variação de x e y para o parâmetro D(4,3).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho estão próximos dos resultados disponíveis na literatura. Entretanto cabe ressaltar que o modelo desenvolvido neste trabalho atingiu uma bom desempenho com um número menor de variáveis latentes.

Na sequência, serão mostrados somente os resultados pertinentes a desempenho do modelo desenvolvido para o tamanho de gota com três variáveis latentes.

Modelo para a previsão do tamanho de gota com três variáveis latentes

No desenvolvimento do modelo com três variáveis latentes, foi analisada a possibilidade de ainda restarem amostras anômalas através do gráfico de resíduos *student* versus *leverage*, apresentado na FIGURA 23.

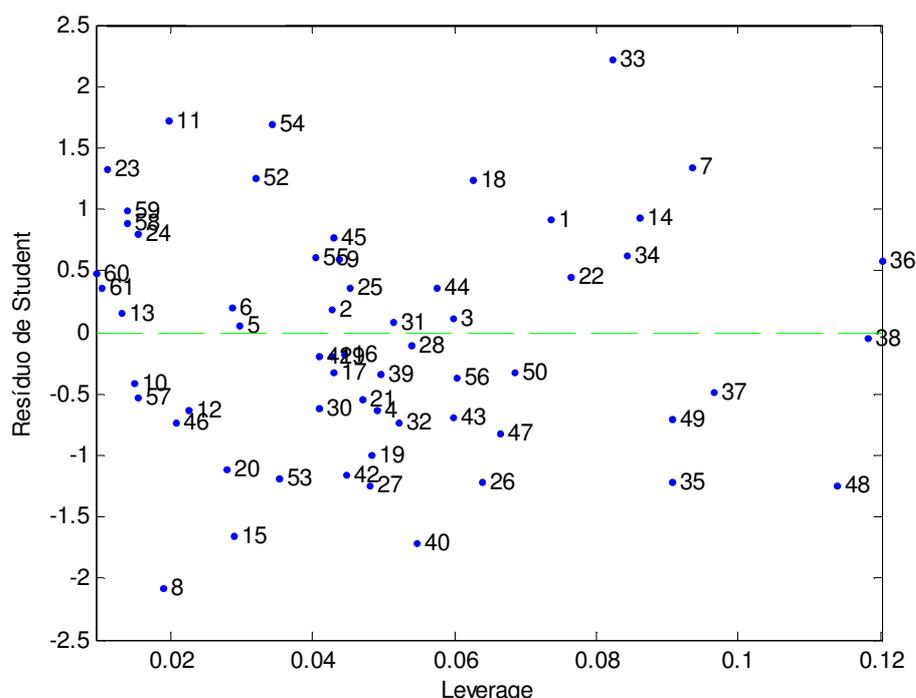


FIGURA 23 - RESÍDUOS DE *STUDENT* VERSUS GRÁFICO DE *LEVERAGE* OBTIDO PELO MODELO DE PLS COM TRÊS VARIÁVEIS LATENTES PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA

Através do gráfico apresentado na FIGURA 23, verificou-se que todas as amostras do conjunto de calibração se encontram dentro dos limites de *leverage* de 0,147 ($3 \cdot 3/61$) e dos valores de Resíduos de *Student* ($\pm 2,5$).

Normalmente a análise das regiões espectrais de maior importância para o modelo é feita com base no gráfico de coeficiente de regressão. Porém o uso do pré-processamento de derivada segunda dificulta a interpretação das regiões. Em

RESULTADOS E DISCUSSÃO

função disso foram analisadas e identificadas as regiões de maior importância para as três primeiras variáveis latentes, utilizando o gráfico de *Loadings* versus o número de onda como mostra a FIGURA 24.

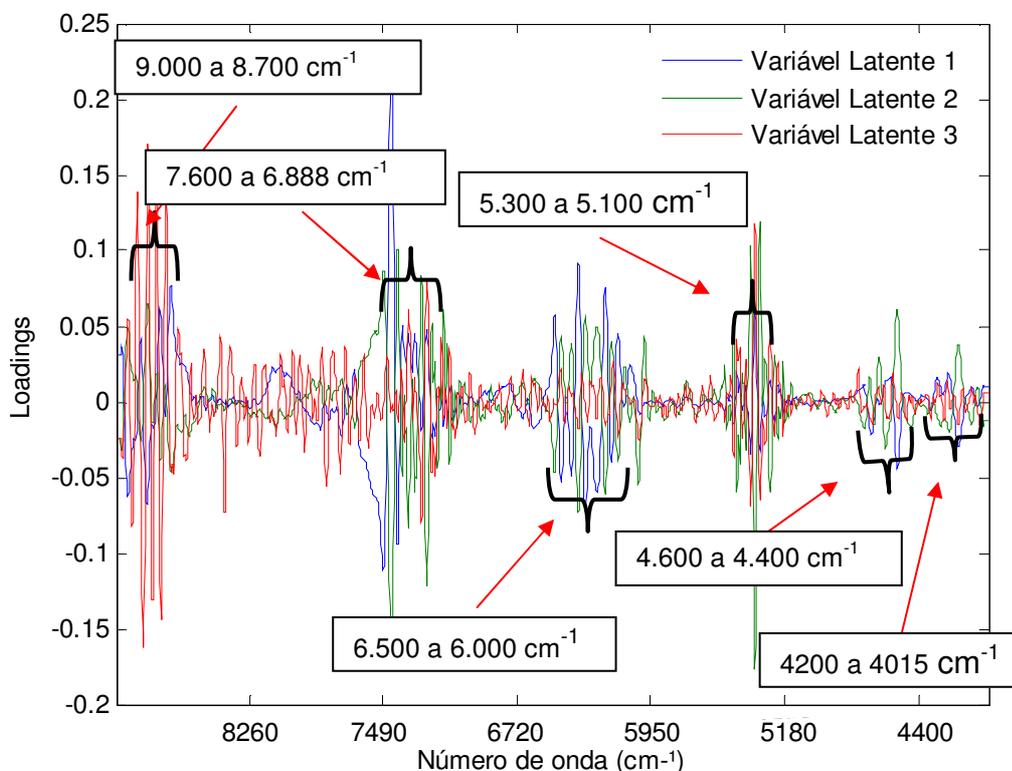


FIGURA 24 - *LOADINGS* VERSUS O NÚMERO DE ONDA DAS TRÊS VARIÁVEIS LATENTES PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA

As regiões espectrais levadas em consideração pelas variáveis latentes foram identificadas na FIGURA 24. A região entre 9.000 e 8.333 cm^{-1} é atribuída ao segundo sobretom de estiramento de -CH e vibrações dos grupos -CH₂ e -CH₃; a região entre 7.500 e 6.150 cm^{-1} é atribuída ao primeiro sobretom de estiramento de -OH; a região entre 5.350 e 4.550 cm^{-1} está relacionada com a bandas de combinação de moléculas de água e a região entre 4.370 e 4.260 cm^{-1} é atribuída a combinação de estiramento de -CH e -CH₂ e -CH₃ (BARROS *et al.*, 2008).

Para comparar as regiões espectrais levadas em consideração pelo modelo, foi utilizado o gráfico dos espectros originais sem aplicação de pré-processamento, apenas retirado a região espectral acima de 9.000 cm^{-1} , onde ouve a formação de ruído, como mostra a FIGURA 25.

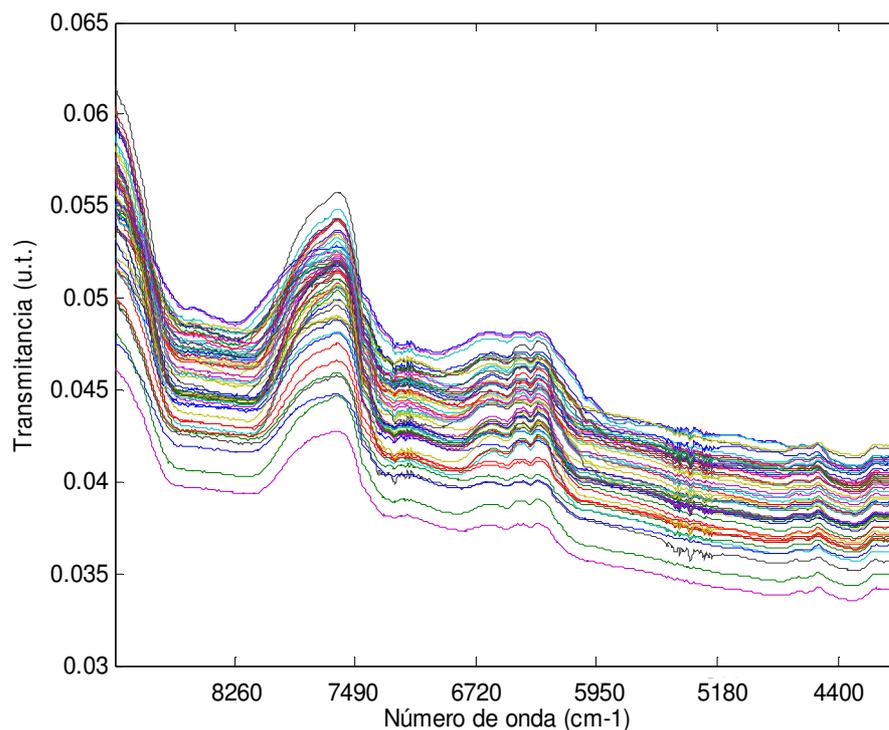


FIGURA 25 - ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE EMULSÃO DE BIODIESEL NA REGIÃO ESPECTRAL DE 9.000 A 4.000 CM^{-1}

Por meio das FIGURAS 24 e 25, observa-se que as regiões levadas em consideração pelas variáveis latentes coincidem com as regiões espectrais de maior variação (picos) em transmitância. De uma forma geral pode-se dizer que várias regiões espectrais são importantes para o desenvolvimento do modelo de calibração. A seleção das regiões espectrais permite eliminar as regiões menos relevantes na modelagem. Assim, sendo utilizadas no desenvolvimento do modelo apenas as regiões espectrais de maior sensibilidade para os analitos de interesse. No entanto, optou-se em trabalhar com a região espectral de 9.000 a 4.000 cm^{-1} e não desenvolver modelos para cada região de número de onda de maior influência. Com o intuito de verificar a coerência da região espectral levada em consideração no desenvolvimento do modelo de calibração, pesquisaram-se trabalhos que haviam utilizado a espectroscopia de infravermelho próximo na determinação do tamanho de gota.

Segundo ARAUJO (2007), a melhor faixa espectral de correlação para a determinação de tamanhos de gota de 3 μm a 80 μm . foi de 4.500 cm^{-1} a 7.500 cm^{-1} , ANDRADE (2009a) encontrou a melhor região espectral para a previsão do tamanho de gota com base no parâmetro de D(4,3) até 10 μm na faixa de 1.600 a 1.000 nm (6.250 a 10.000 cm^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em comparação com os trabalhos mencionados, pode-se afirmar que as regiões consideradas no desenvolvido do modelo neste trabalho estão coerentes com os resultados encontrados na literatura.

Na avaliação da capacidade do modelo de distinguir as amostras em relação às diferentes velocidades de agitação, foi utilizado o gráfico de *Scores* das primeiras duas variáveis latentes que explicam 90,64% da variância dos dados, como mostra a FIGURA 26.

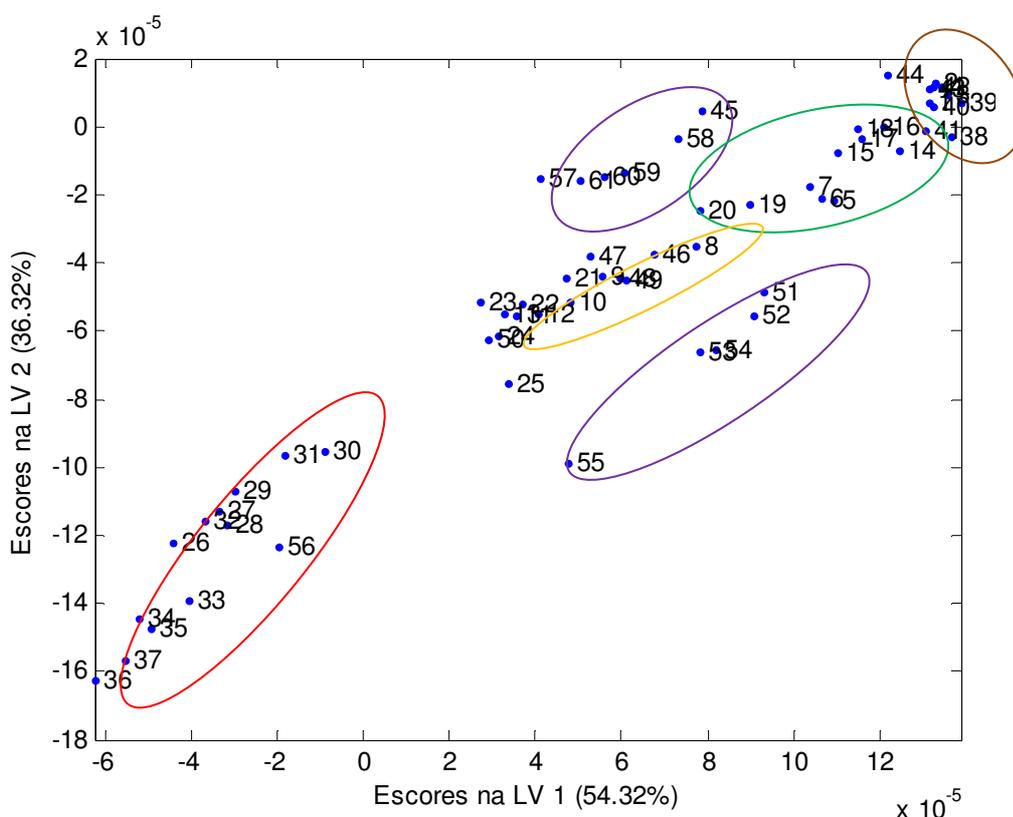


FIGURA 26 - ESCORES DA VARIÁVEL LATENTE LV2 VERSUS VARIÁVEL LATENTE LV1 PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTTA.

NOTA: Grupo D (1.500 rpm), amostras de 38-50; Grupo A (5.500 rpm), amostras de 01-13; Grupo E (9.500 rpm), amostras de 51-61; Grupo B (14.000 rpm), amostras de 14-24; Grupo C (22.500 rpm), amostras de 25-37.

Com base na FIGURA 26, verifica-se que há diferenças entre as amostras devido à distribuição das mesmas e também há a separação das amostras em grupos de velocidade de agitação. As amostras de emulsões obtidas com a mesma velocidade de agitação ficaram mais próximas umas das outras. A separação das amostras está de acordo com a análise de PCA apresentada anteriormente pela FIGURA 19, onde ocorre um maior agrupamento das amostras do grupo C de velocidade de agitação de 22.500 rpm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A correlação do modelo desenvolvido para o conjunto de calibração para a previsão do tamanho de gota foi verificado através do gráfico dos valores previstos versus valores experimentais, como mostra a FIGURA 27. O modelo desenvolvido apresentou correlação de calibração de 0,846 e correlação de validação cruzada de 0,607.

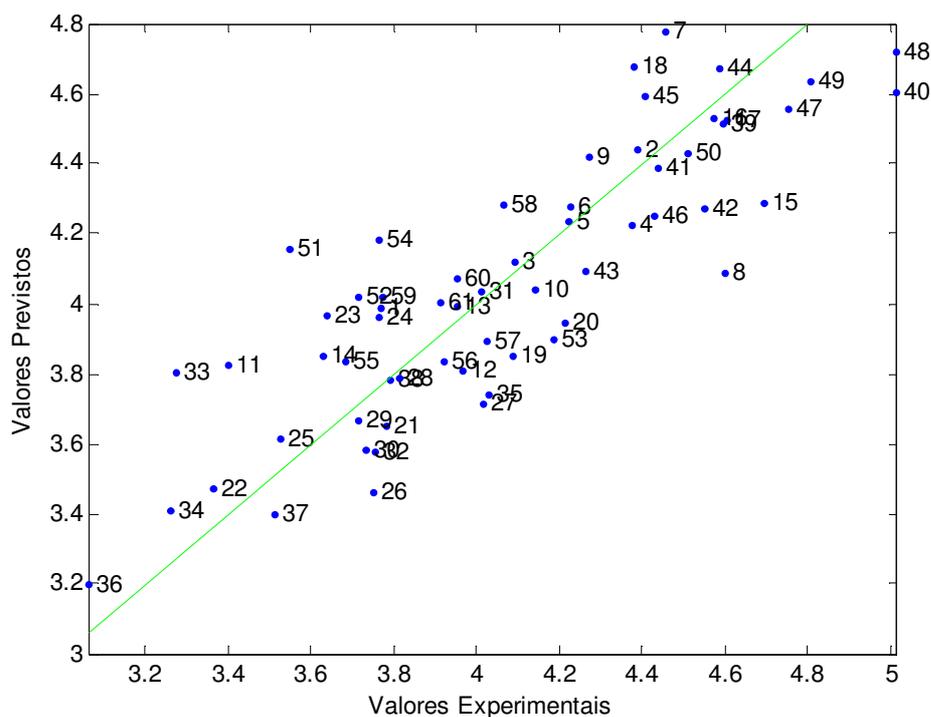


FIGURA 27 – VALORES PREVISTOS VERSUS EXPERIMENTAIS PARA AS AMOSTRAS DE CALIBRAÇÃO PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TAMANHO DE GOTA

O modelo apresentou boa correlação dos valores previstos em relação aos experimentais. Também vale ressaltar que no modelo desenvolvido foram utilizadas amostras de emulsão preparadas em dois agitadores. Apesar disso, o modelo conseguiu prever os tamanhos com discriminação de equipamento, uma vez que a separação pode ser visualizada conforme mostra a FIGURA 26.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A TABELA 12 apresenta os resultados previstos pelo modelo para o conjunto de dados de validação externa e o erro médio percentual de previsão para o tamanho de gota.

TABELA 12 – VALORES DE TAMANHO DE GOTA EXPERIMENTAL, PREDITO E ERRO MÉDIO PERCENTUAL DE PREVISÃO PARA AS AMOSTRAS DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO EXTERNA

Amostra	T.G experimental (μm)	T.G predito (μm)	Erro Percentual de Previsão (%)
A32	4,03	4,10	1,72
B7	4,15	4,54	9,23
B13	4,53	4,06	10,40
B30	3,99	4,15	4,13
C10	3,79	3,58	5,62
C16	3,76	4,23	12,58
D4	4,66	3,97	14,70
D25	4,85	4,03	17,04
E1	3,72	4,24	14,14
E19	3,56	3,92	10,11
E28	3,96	3,75	5,21
Média			9,53

O erro médio percentual de previsão obtido pelo modelo para o tamanho de gota de 9,53 é aceitável, pois se encontra próximo do desvio padrão relativo experimental que é de 15,64 para o conjunto de amostras de validação externa. Os valores previstos também estão próximos dos determinados em laboratório, indicando que o modelo apresenta boa capacidade preditiva para o tamanho de gota.

4.3.2 Modelo de Calibração para o Teor de Água

A análise de PCA foi aplicada com a finalidade de que as informações contidas nos espectros ficassem mais sensíveis as diferenças. Na análise de PCA, o pré-processamento que apresentou uma melhor discriminação das amostras foi a derivada primeira. Apenas duas componentes principais conseguem explicar 99,45% da variância total dos dados, como mostra o gráfico de escores na FIGURA 28.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

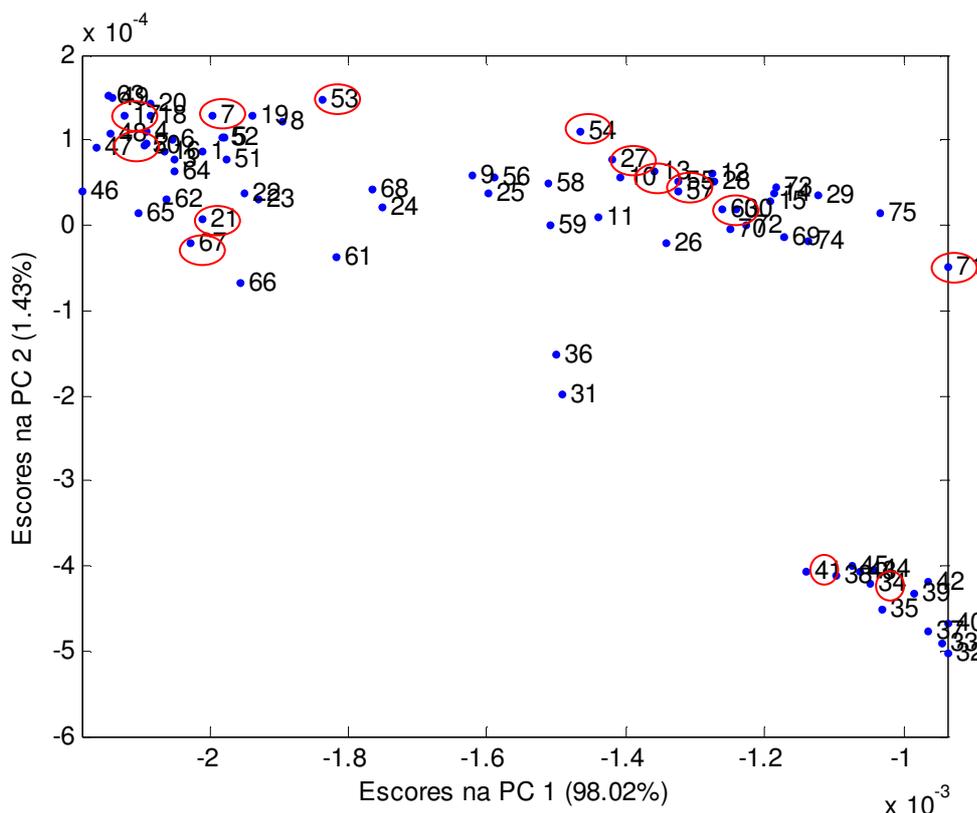


FIGURA 28 - PCA APLICADO AOS ESPECTROS DAS 75 AMOSTRAS COM PRÉ-PROCESSAMENTO DE DERIVADA PRIMEIRA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

As amostras permaneceram bem distribuídas, com exceção das amostras do grupo C, que sofreram a agitação de 22.500 rpm e de forma geral apresentam o menor teor de água, como identificado na FIGURA 28. Com base na distribuição das amostras pelo gráfico de PCA, foi feita a seleção dos conjuntos de calibração e validação externa como apresentado na FIGURA 28. Com o intuito de que as amostras do conjunto de calibração e validação externa, no desenvolvimento do modelo por PLS para prever o teor de água, fossem uma representação do conjunto total de amostras. Também foi tomado o cuidado de não incluir os valores extremos de quantidade de água no conjunto de amostras para validação externa.

Para a construção do modelo foram utilizadas 60 amostras (espectros) para a etapa de calibração, correspondendo a 80% do conjunto total de dados e 15 amostras (espectros) para a etapa de validação externa o que corresponde 20% dos dados.

Modelo de calibração multivariada por PLS para o Teor de Água

No modelo de calibração que apresentou melhor resultado em relação ao RMSEP, desenvolvido por mínimos quadrados parciais, foi aplicado os pré-processamentos de derivada primeira nos espectros (Bloco x) e centrado na média nos dados de quantidade de água (Bloco y). A TABELA 13 mostra a porcentagem explicada pelo modelo para cada variável latente utilizando a primeira derivada como pré-processamento.

TABELA 13 - VARIÂNCIA DESCRITA PELO MODELO DE PLS PARA A PREVISÃO DO O TEOR DE ÁGUA

VL	Bloco – X (Espectros)		Bloco – Y (TEOR ÁGUA)	
	Esta VL (%)	Total (%)	Esta VL (%)	Total (%)
1	97,68	97,68	1,40	1,40
2	1,54	99,22	27,19	28,59
3	0,45	99,67	39,19	67,72
4	0,06	99,73	13,44	81,16
5	0,07	99,80	3,51	84,67
6	0,02	99,81	7,61	92,28

O número de variáveis latentes selecionadas para o modelo seguiu o mesmo critério, apresentado anteriormente. Ou seja, a variável latente é definida em função da Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada (RMSECV), conforme mostra a FIGURA 29.

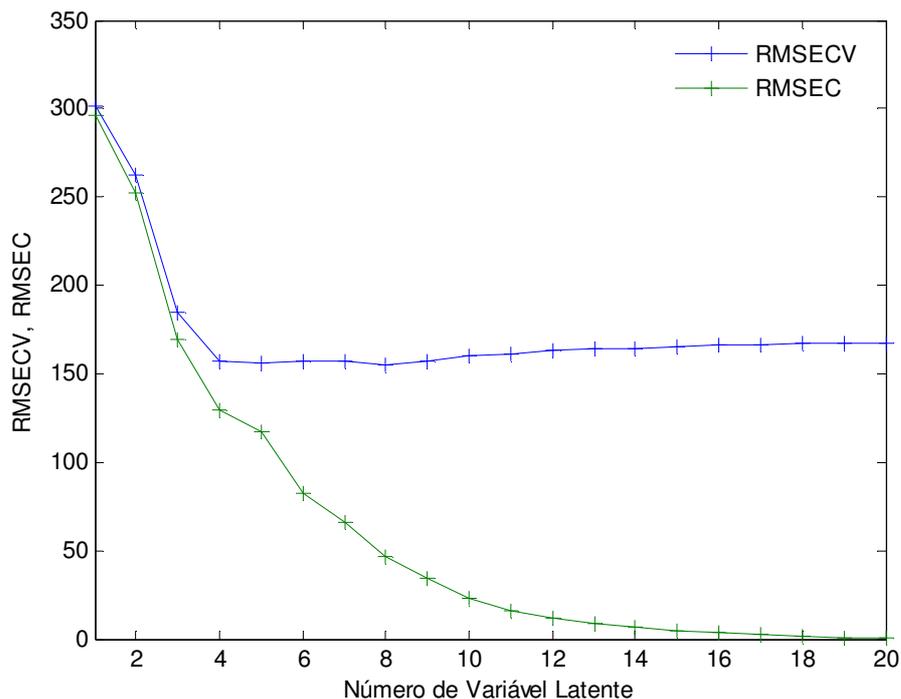


FIGURA 29 - RMSECV E RMSEC VERSUS NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

O gráfico apresentado na FIGURA 29 mostra que ocorre uma diminuição de RMSECV até a quinta variável latente, porém a diminuição mais significativa de RMSECV é até a quarta. Depois da quinta variável latente o erro praticamente se mantém constante. Diante disso optou-se em desenvolver o modelo com cinco variáveis latentes, correspondendo praticamente ao RMSECV mínimo apresentado pelo modelo.

Após a escolha do número de variáveis latentes foi realizado a análise de *outliers* no modelo de calibração através do gráfico de resíduos de *student* versus *leverage*, como mostra a FIGURA 30.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

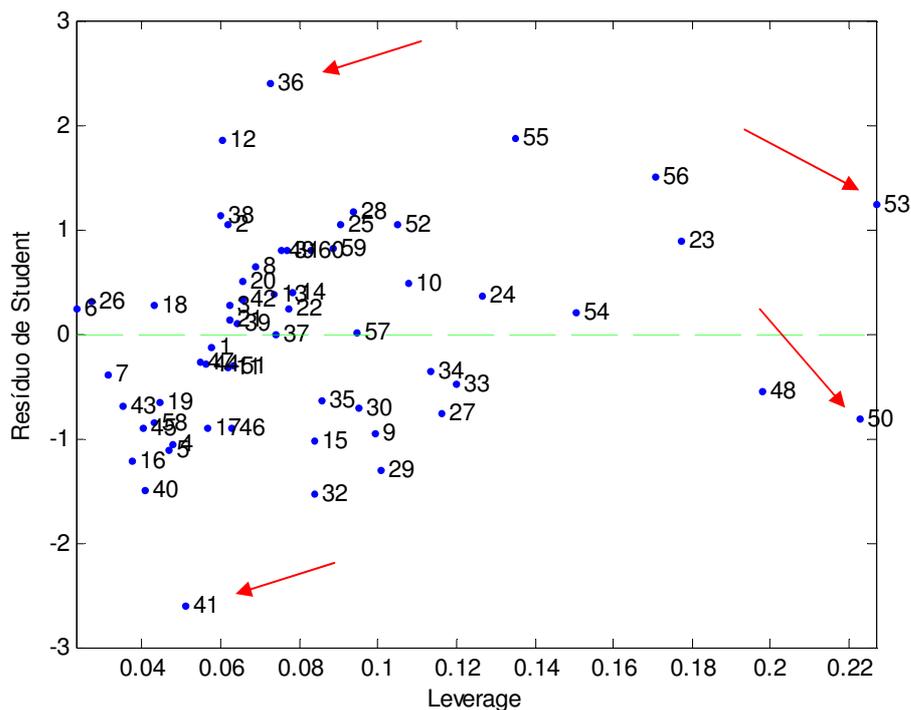


FIGURA 30 - RESÍDUOS DE *STUDENT* VERSUS *LEVERAGE* PARA AS AMOSTRAS DE CALIBRAÇÃO PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

Na análise do gráfico apresentado na FIGURA 30 observa-se que as amostras 36 e 41 apresentaram alto valor de resíduo de *student* e as amostras 50 e 53 apresentam alto valor de *leverage* próximo do limite calculado que é de 0,25 ($3 \cdot 5/60$). Com base na análise feita através do gráfico, as amostras 36, 41, 50 e 51 foram excluídas do conjunto de calibração e o modelo foi refeito.

A Tabela 14 mostra a porcentagem explicada para as seis primeiras variáveis latentes para o modelo sem *outliers*.

TABELA 14 - VARIÂNCIA DESCRITA PELO MODELO DE PLS PARA A PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA SEM *OUTLIERS*

VL	Bloco – X (Espectros)		Bloco – Y (TEOR DE ÁGUA)	
	Esta VL (%)	Total (%)	Esta VL (%)	Total (%)
1	97,36	97,36	1,40	1,40
2	1,90	99,26	26,96	28,36
3	0,42	99,68	42,73	71,09
4	0,06	99,74	12,59	83,68
5	0,06	99,79	4,62	88,31
6	0,02	99,81	6,30	94,61

Através dos resultados apresentados nas TABELAS 13 e 14 é possível observar que após a retirada dos *outliers* houve um aumento relevante da

RESULTADOS E DISCUSSÃO

porcentagem explicada pela terceira variável latente para os dados do bloco y de 67,72 para 71,09%.

A escolha do número de variáveis latentes na construção do modelo, após a retirada das amostras anômalas, foi baseada novamente no gráfico de RMSECV e RMSEC versus o número de variáveis latentes como apresenta a FIGURA 31.

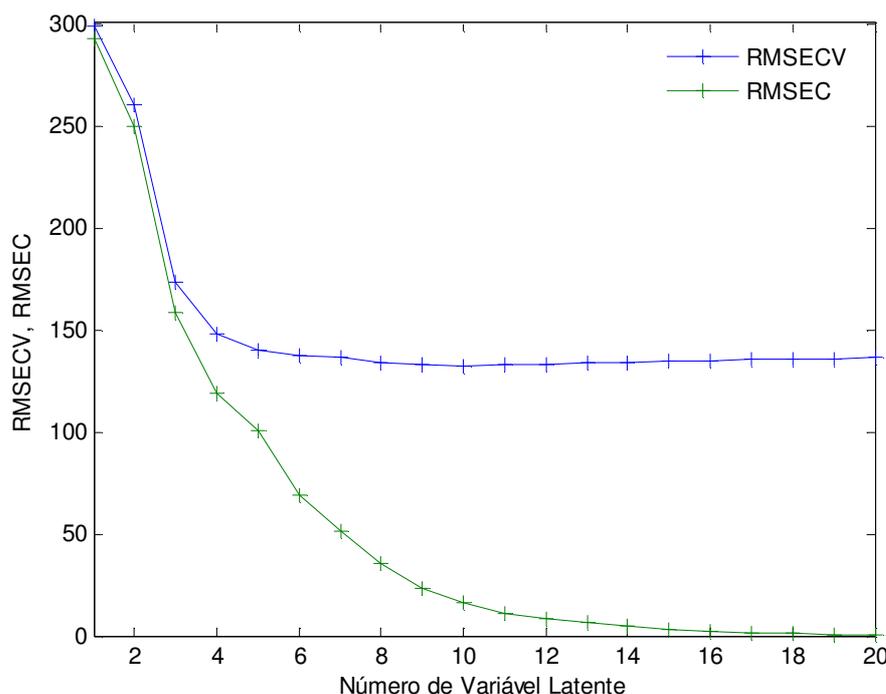


FIGURA 31 - RMSEC E RMSECV VERSUS NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA SEM *OUTLIERS*

Pela FIGURA 31 observa-se que com a retirada dos *outliers* o RMSECV diminuiu, em relação à FIGURA 29, de 155 mg kg^{-1} (quarta e quinta variável latente) para 135 mg kg^{-1} (quarta e quinta variável latente). Ainda, observando somente a FIGURA 31, pode-se verificar que o RMSECV diminui praticamente até a nona variável latente, porém com uma diminuição mais acentuada é até a sexta variável latente.

Em função deste comportamento do RMSECV, para a escolha do número de variáveis latentes para o desenvolvimento do modelo final, foram desenvolvidos modelos com três a oito variáveis latentes. Os resultados de previsão para o teor de água e os erros de previsão para cada modelo são apresentados na Tabela 15.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 15 – ERROS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO CRUZADA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA COM DIFERENTES VARIÁVEIS LATENTES

VLs	R ²	RMSEC (mg kg ⁻¹)	R ² Validação Cruzada	RMSECV (mg kg ⁻¹)	RMSEP (mg kg ⁻¹)
3	0,843	158,59	0,809	173,64	212,16
4	0,915	119,14	0,865	148,00	118,03
5	0,940	100,86	0,881	139,86	143,65
6	0,973	68,49	0,885	137,64	146,66
7	0,995	51,47	0,888	136,33	145,55
8	0,993	35,25	0,893	133,51	155,40

O melhor modelo considerado foi o desenvolvido com quatro variáveis latentes, pois apresentou o menor RMSEP. Sendo que os parâmetros como R² de calibração, R² validação cruzada e RMSECV apresentaram pequena variação. E a partir da quarta variável latente o RMSEP começa a aumentar novamente, indicando a importância de uma seleção correta do número de variáveis latentes.

Para comparação dos resultados obtidos buscou-se, na literatura trabalhos que empregaram a espectroscopia de infravermelho próximo para a predição do conteúdo de água em emulsões do tipo A/O.

ANDRADE (2009a) através de leituras no NIR por sonda de refletância difusa obteve uma correlação de 0,7328 para a calibração e 0,6885 para a validação cruzada com o emprego de 5 variáveis latentes, para emulsões de petróleo do tipo A/O com até 12% de água presente nas amostras.

ARAUJO (2007) através das leituras no NIR com sonda de transflectância obteve correlação de 0,9598 e oito variáveis latentes para explicar a variação de x e y para emulsões de petróleo com menos de 10% de água.

FELIZARDO (2007) utilizou transflectância difusa para obtenção dos espectros na região do NIR e os melhores modelos, desenvolvidos por PLS, considerados pelo autor utilizaram quatro e cinco variáveis latentes para o teor de água de 218 a 1859 mg kg⁻¹ em emulsões de biodiesel do tipo A/O. O valor de RMSEP de 75 mg kg⁻¹ foi obtido para o melhor modelo.

Conforme o exposto acima, a performance do modelo obtido neste trabalho se encontra de acordo com os resultados disponíveis na literatura realizados com emulsões do tipo água em óleo.

A seguir serão apresentados outros resultados obtidos referente apenas ao modelo desenvolvido por PLS com quatro variáveis latentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Modelo desenvolvido para a previsão do teor de água com Quatro Variáveis Latentes

Para a construção do modelo com quatro variáveis latentes foi verificado se ainda restavam amostras anômalas no conjunto das amostras de calibração, através do gráfico de resíduo de *Student* versus *Leverage* como mostra a FIGURA 32.

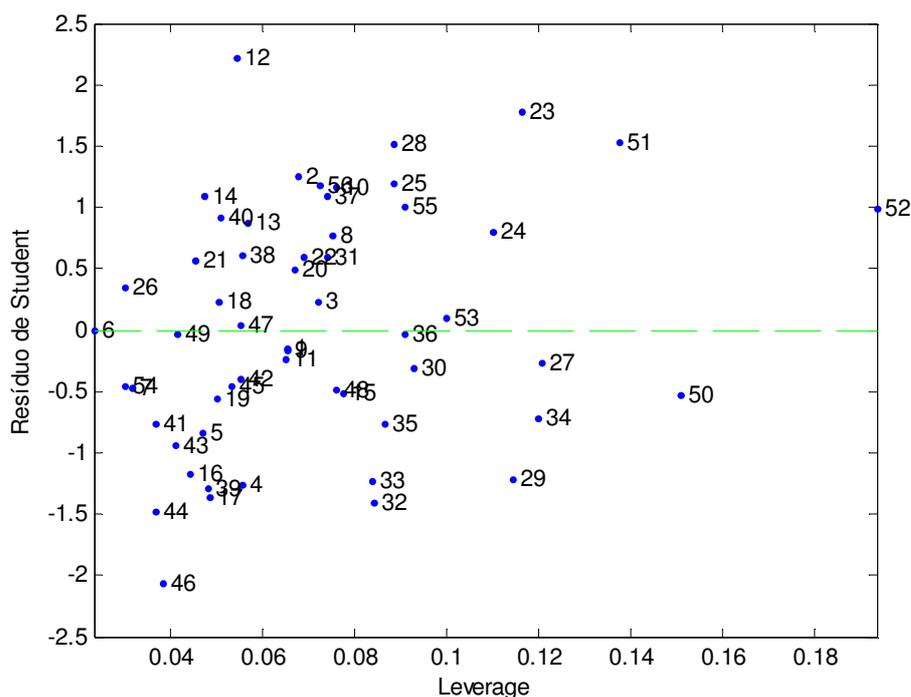


FIGURA 32 - RESÍDUOS DE *STUDENT* VERSUS *LEVERAGE* OBTIDO PELO MÉTODO DE PLS COM QUATRO VARIÁVEIS LATENTES PARA A PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

Por meio do gráfico apresentado na FIGURA 32 verifica-se que as amostras se encontram dentro dos níveis de resíduos ($\pm 2,5$) e *leverage* calculado de 0,21 ($3 \cdot 4 / 56$), não sendo necessária a retirada de mais amostras. Apenas a amostra 12 apresenta o maior valor de resíduo e a amostra 52 o maior valor de *Leverage*. Para a amostra de número 12, foi analisada a concentração de água determinada experimentalmente em laboratório. Esta apresenta o segundo menor teor de água (916 mg kg^{-1}) em relação as demais amostras do conjunto de calibração, justificando assim o seu distanciamento. Este resultado demonstra que o equipamento de infravermelho próximo é bem sensível a tais variações, conseguindo identificar pequenas diferenças nas amostras. Já para a amostra 52, apresenta um teor de água de 1.664 mg kg^{-1} , foi analisado o espectro de infravermelho próximo, pois o *leverage* mede o quanto um espectro difere dos demais. No entanto fez-se a

comparação do espectro da amostra 52 com os espectros das amostras 50 e 51, as quais são identificadas como mostra a FIGURA 33 por estas se encontrarem mais próximas da amostra de interesse.

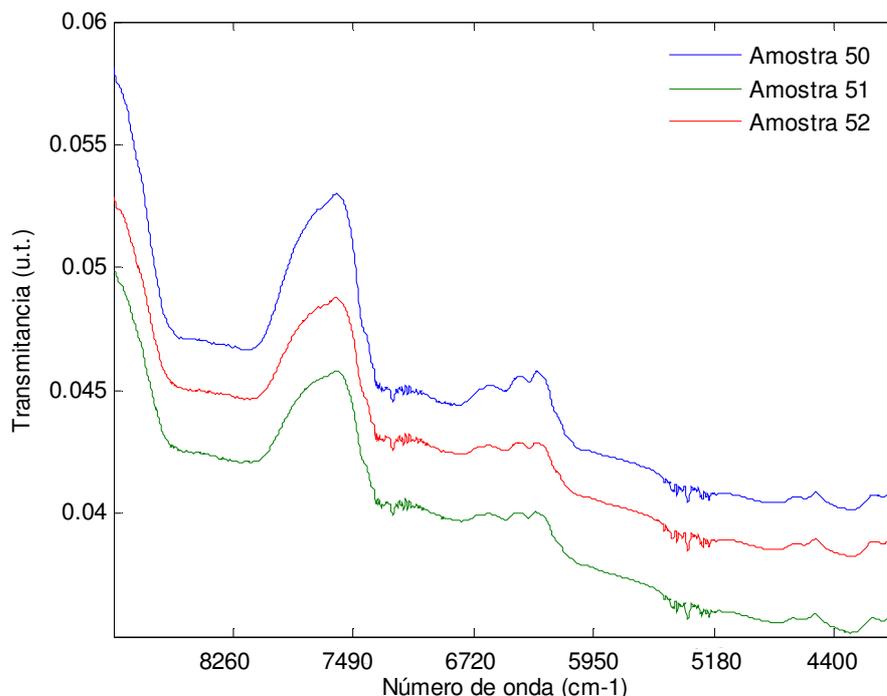


FIGURA 33 - ESPECTROS DAS AMOSTRAS 50, 51 E 52 DO CONJUNTO DE CALIBRAÇÃO PARA A PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

NOTA: Amostra 50 apresenta teor de água de 1.586 mg kg^{-1} e diâmetro médio de $3,84 \text{ }\mu\text{m}$, a amostra 51 possui um teor de água de 1.789 mg kg^{-1} e diâmetro médio de $3,92 \text{ }\mu\text{m}$ e a amostra 52 apresenta teor de água de 1.664 mg kg^{-1} e diâmetro médio de $3,96 \text{ }\mu\text{m}$.

Os espectros apresentados na FIGURA 33 são bem semelhantes e também apresentam coerência em relação à diminuição do valor de transmitância conforme o aumento da concentração de água, não existindo assim anomalia no espectro da amostra 52. Com base nas análises feitas para as amostras 12 e 52, constatou-se de que não se tratava de amostras anômalas e ambas permaneceram no conjunto de calibração.

Para avaliar quais as regiões espectrais de maior importância na construção do modelo foi utilizado o gráfico dos valores de *loadings* das quatro variáveis latentes versus o número de onda, como mostra a FIGURA 34 e o gráfico de coeficiente de regressão versus o número de ondas como mostra a FIGURA 35.

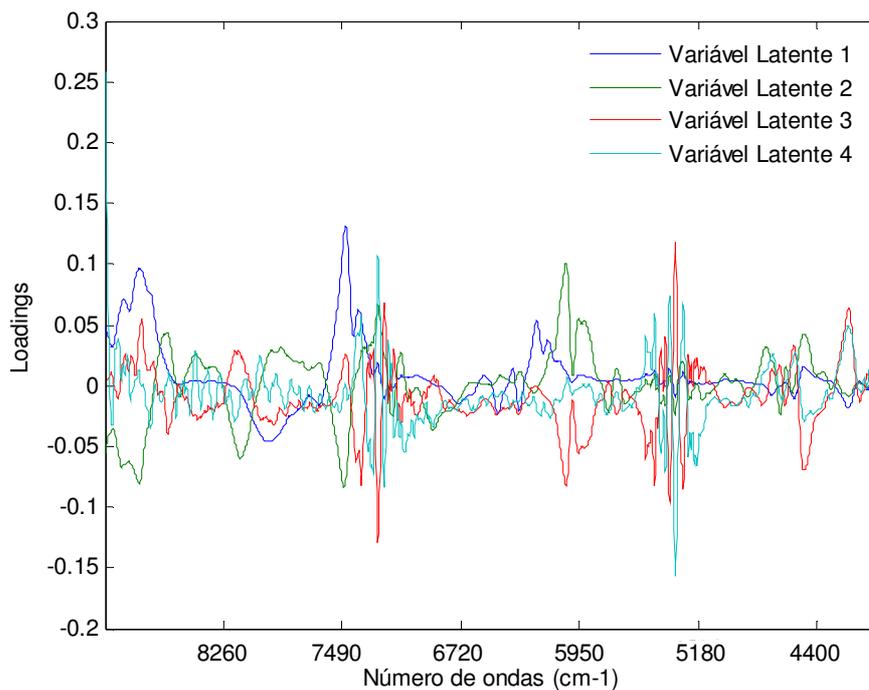


FIGURA 34 - *LOADINGS* VERSUS O NÚMERO DE ONDA DAS QUATRO VARIÁVEIS LATENTES PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

Na FIGURA 35, quanto mais próximo de zero o coeficiente de regressão menor é influência daquela região para o modelo. Assim possibilitando a eliminação das variáveis de menor relevância para o modelo dando maior sensibilidade para a análise do conteúdo de água.

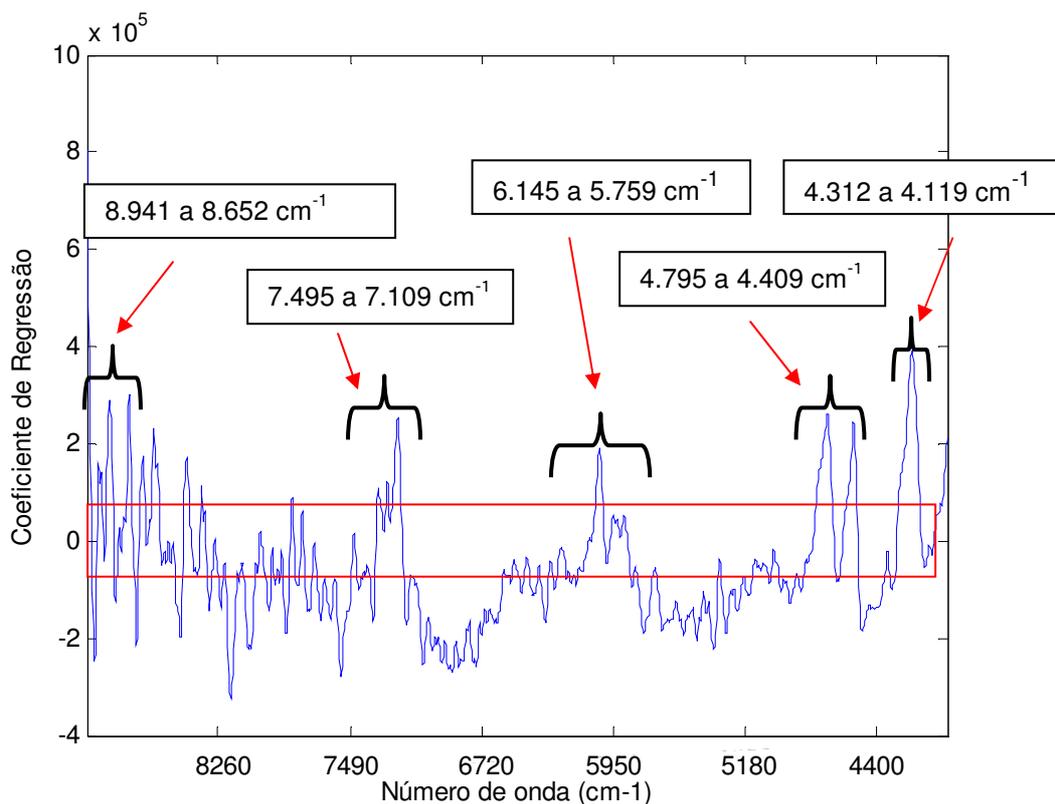


FIGURA 35 – COEFICIENTE DE REGRESSÃO VERSUS NÚMERO DE ONDA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

Por meio da análise dos gráficos apresentados nas FIGURAS 34 e 35 pode-se afirmar de certa forma que várias regiões espectrais apresentam alguma influência sob o modelo, porém algumas regiões apresentaram maior importância, como as regiões identificadas na FIGURA 35 que correspondem às regiões próximas de 8.941 a 8.652, 7.495 a 7.109; 6.145 a 5.759; 4.795 a 4.409 e 4.312 a 4.119 cm^{-1} . Como foram identificadas várias regiões espectrais de maior importância para o modelo, optou-se em trabalhar com toda a região espectral de 9.000 a 4.000 cm^{-1} .

A região entre 7.500 e 6.150 cm^{-1} é atribuída ao primeiro sobretom de estiramento de $-\text{OH}$ e a região entre 5350 e 4550 cm^{-1} relacionadas com as bandas de combinação de moléculas de água. Diante disso pode-se afirmar que o modelo desenvolvido conseguiu identificar as regiões referentes a $\text{O}-\text{H}$ da água e deu certa importância a essas regiões, sendo útil para a determinação da quantidade de água nas emulsões de biodiesel. Segundo XIAOBO (2010), as bandas referentes ao $\text{O}-\text{H}$ da água aparecem próximo de 5.263 cm^{-1} (bandas de combinação) e em 7.143 cm^{-1} (primeiro sobretom do estiramento $\text{O}-\text{H}$), podendo assim determinar o teor de água nas amostras, a partir da variação da transmitância nessas regiões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para comparação das regiões espectrais, levadas em consideração pelo modelo, buscou-se na literatura trabalhos que empregaram o infravermelho próximo para prever o teor de água.

ANDRADE (2009a), utilizou a região espectral de 1.600 a 900 nm (aproximadamente 6.250 a 11.111 cm^{-1}) para prever a porcentagem de água em petróleo até 10%. FELIZARDO (2007), utilizou a região entre 9.000 e 4.500 cm^{-1} para determinar a quantidade de água na faixa de 218 a 1.859 mg kg^{-1} em biodiesel e ARAUJO (2007) obteve melhor correlação na região compreendida entre 4.500 cm^{-1} e 7.500 cm^{-1} para determinar a quantidade de água e sedimentos básicos em petróleo.

Portanto, verifica-se que as regiões consideradas no desenvolvimento do modelo neste trabalho estão coerentes com as regiões espectrais dos trabalhos citados.

Para avaliar a capacidade do modelo de distinção das amostras, em relação a maior ou menor quantidade de água, utilizou-se o gráfico *scores* da variável latente 2 versus variável latente 1. As duas variáveis latentes conseguem explicar 99,26% da variância das amostras como mostra a FIGURA 36.

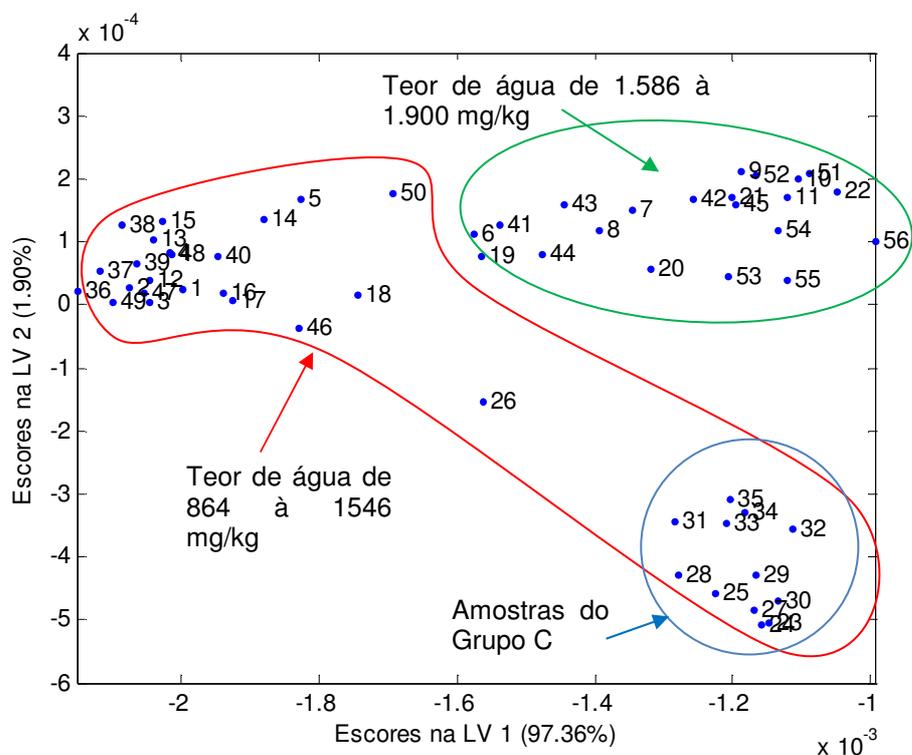


FIGURA 36 - ESCORES DA VARIÁVEL LATENTE 2 (LV2) VERSUS VARIÁVEL LATENTE 1 (LV1) PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico de scores está coerente com a análise de PCA feita anteriormente, apresentada na FIGURA 28, onde as amostras ficaram bem distribuídas e as amostras de emulsão do grupo C ficaram mais próximas umas das outras. As quais foram preparadas com velocidade de agitação de 22.500 rpm e estão identificadas na FIGURA 36. Também, pode-se afirmar que o modelo conseguiu identificar diferença entre as amostras em função do teor de água, separando as amostras de emulsões em dois grupos. Um grupo com menor teor de água de 864 a 1.546 mg/kg e o outro de maior teor de água de 1.586 a 1.900 mg/kg.

A correlação dos valores previstos versus valores experimentais para os dados do conjunto de calibração foi avaliada por meio da FIGURA 37. O valor de correlação encontrado foi de 0,915 para a calibração e 0,865 para a validação cruzada.

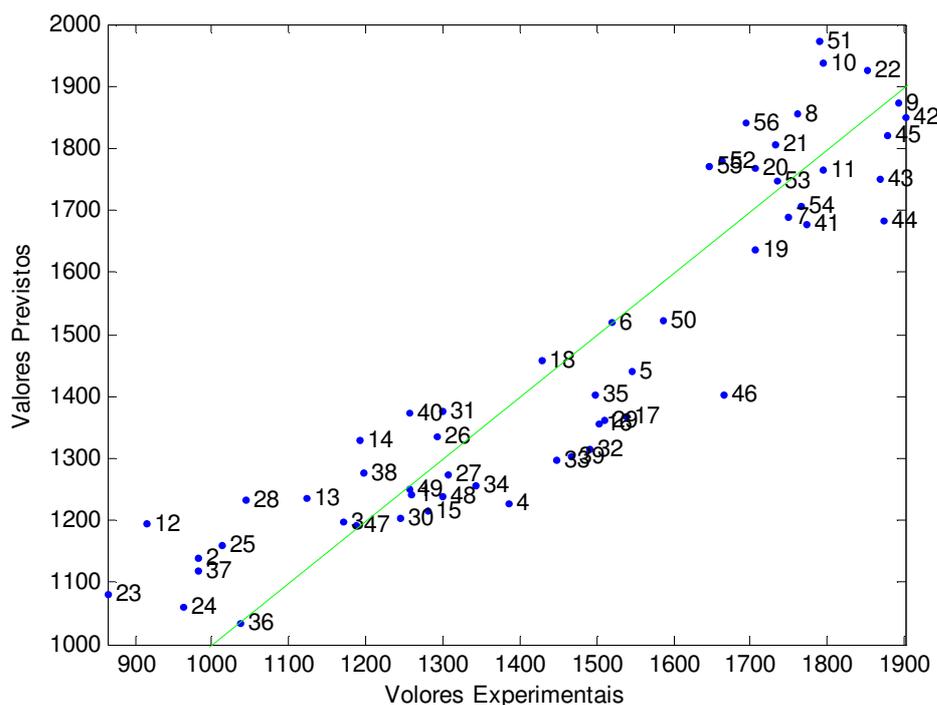


FIGURA 37 – VALORES PREDITOS VERSUS VALORES EXPERIMENTAIS PARA AS AMOSTRAS DE CALIBRAÇÃO PARA O MODELO PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

O modelo de calibração apresentou boa correlação dos valores previstos em relação aos valores experimentais.

Como foram detectados vários *outliers* no conjunto de dados de calibração, também foi feita a análise *outliers* para as amostras utilizadas no conjunto de dados de validação externa, como ilustra a FIGURA 38.

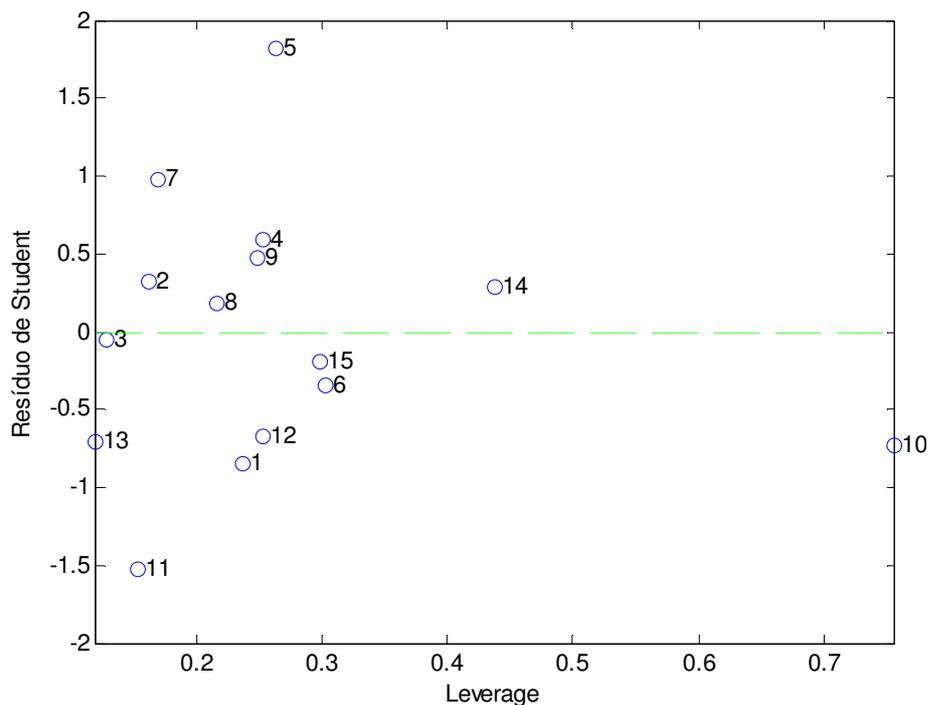


FIGURA 38 - RESÍDUOS DE *STUDENT* VERSUS *LEVERAGE* PARA AS AMOSTRAS DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO EXTERNA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

Como pode ser observado na FIGURA 38, todas as amostras se encontram dentro dos limites de resíduo de *Student* $\pm 2,5$ e *Leverage* calculado $0,8(3^4/15)$. A amostra 10 apresenta valor alto de *Leverage* próximo do limite. Diante disso, foi analisado o espectro da amostra 10 em comparação com os espectros das amostras 5 e 14 que também se encontram um pouco mais afastadas. A FIGURA 39 apresenta os espectros das três amostras.

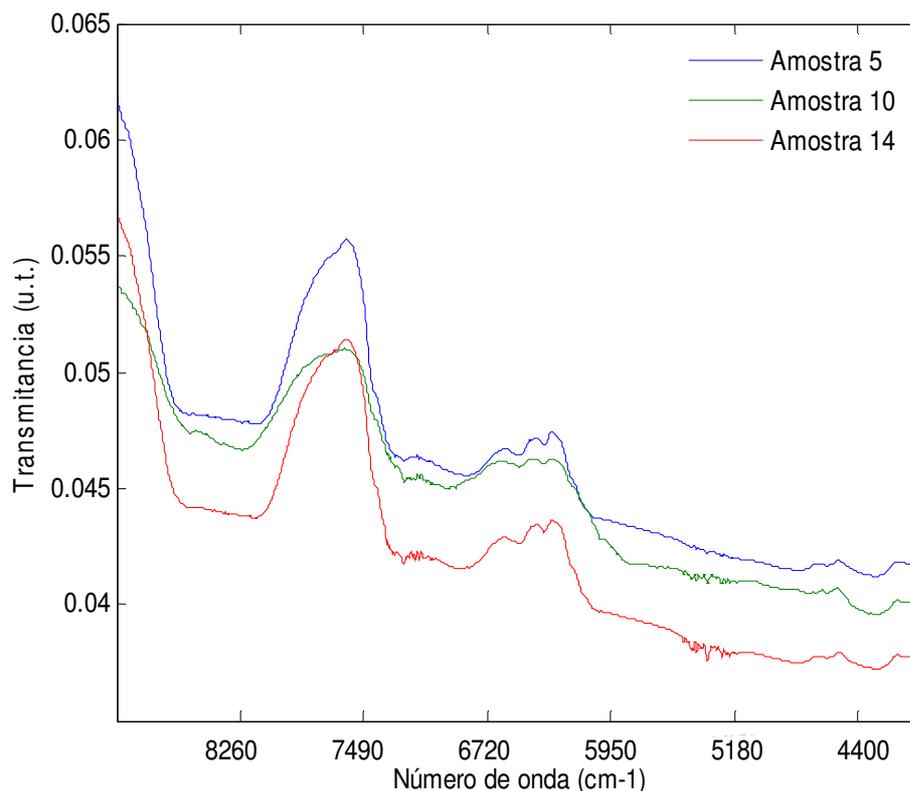


FIGURA 39 - ESPECTROS DAS AMOSTRAS 5, 10 E 14 DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO EXTERNA DO MODELO PARA PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

NOTA: Amostra 5 (B4) apresenta teor de água de 1.009 mg kg^{-1} e diâmetro médio de $3,72 \text{ }\mu\text{m}$, a amostra 10 (C10) possui um teor de água de 940 mg kg^{-1} e diâmetro médio de $3,79 \text{ }\mu\text{m}$ e a amostra 14 (E19) apresenta teor de água de 1.543 mg kg^{-1} e diâmetro médio de $3,56 \text{ }\mu\text{m}$.

Na FIGURA 39 se observa com facilidade que o espectro da amostra 10 apresenta um comportamento diferenciado das demais, apresentando um pico mais alargado na região de número de onda de 8.260 a 7.490 cm^{-1} e apresenta menor valor de transmitância que a amostra 14 e praticamente igual à amostra 5. Sendo que a amostra 10 apresenta menor teor de água e teoricamente deveria apresentar o maior valor de transmitância, indicando que realmente é uma amostra anômala. Porém optou-se em deixar a amostra de número 10 no conjunto de validação externa, para avaliar os resultados previstos pelo modelo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados previstos pelo modelo de calibração para o conjunto de dados de validação externa são apresentados na TABELA 16

TABELA 16 – VALORES DO TEOR DE ÁGUA EXPERIMENTAL, PREDITO E ERRO PERCENTUAL DAS AMOSTRAS DO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO EXTERNA PARA O MODELO DE PREVISÃO DO TEOR DE ÁGUA

Amostra	Teor de H ₂ O Experimental (mg kg ⁻¹)	Teor de H ₂ O Predito (mg kg ⁻¹)	Erro Percentual (%)
A10	1.273	1.135,0	10,84
A13	1.256	1.306,4	4,01
A19	1.463	1.339,3	8,46
A31	1.781	1.842,3	3,44
B4	1.009	1.173,5	16,30
B16	1.393	1.339,9	3,81
B30	1.717	1.754,6	2,19
B33	1.755	1.819,0	3,65
C1	1.046	1.216,4	16,29
C10	940	1.212,3	28,97
D22	1.694	1.440,8	14,95
D25	1.639	1.617,0	1,34
D28	1.836	1.723,7	6,12
E19	1.543	1.380,5	10,53
E29	1.875	1.857,6	0,93
Média			8,79

A amostra 10, identificada na TABELA 16 como C10, apresentou o maior erro relativo de previsão. Se retirarmos a amostra C10, o erro médio do conjunto de amostra de validação externa diminui para 7,35%, o que indica que o modelo é bem sensível e consegue perceber a diferença entre as amostras, apresentando boa capacidade preditiva para o conteúdo de água nas amostras de emulsão de biodiesel. Mesmo o erro relativo de 8,79% para o modelo desenvolvido já é aceitável, pois se aproxima do erro experimental do conjunto de validação externa que é de 12,2%. Os valores previstos estão próximos dos valores determinados em laboratório, indicando que o modelo apresenta boa capacidade preditiva para a quantidade de água.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a espectroscopia NIR foi utilizada para inferência do teor de água e do diâmetro médio de gota em emulsões de biodiesel do tipo A/O.

Os resultados pertinentes ao tempo de estabilidade das emulsões indicaram haver uma relação entre a diminuição do tamanho de gota e o aumento da estabilidade das emulsões. Além disso, verificou-se que há um efeito do aumento da velocidade de agitação na formação de gotas menores nas emulsões. Tais resultados estão coerentes ao encontrados na literatura. Porém, não foi possível avaliar a estabilidade da emulsão em função do aumento da concentração de água na fase dispersa. As emulsões se mantiveram estáveis por um período de 19 a 33 dias.

Os espectros obtidos na região infravermelho próximo com transformada de Fourier por refletância difusa, apresentaram sensibilidade às variações de concentração de água e diâmetro de gota. Assim, as regiões espectrais foram correlacionadas por meio dos modelos de calibração usando a técnica dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) com as propriedades de interesse.

Os modelos construídos e validados que apresentaram melhor correlação com o diâmetro de gota e teor de água utilizaram como pré-processamento a derivada segunda e derivada primeira, respectivamente. Estes modelos apresentaram boa capacidade preditiva. Os erros de previsão obtidos para a etapa de validação externa foram de 9,53% para o diâmetro de gota e de 8,73% para o teor de água.

A espectroscopia na região do infravermelho próximo associada à técnicas de calibração multivariada mostrou-se um método apropriado para determinar diâmetro de gota e teor de água e de elevado potencial para acompanhar as propriedades de emulsão de biodiesel, podendo ser utilizado como método de controle de qualidade durante a produção ou o armazenamento.

5.1 PROPOSTAS FUTURAS

Como sugestões para trabalhos futuros utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo, seria interessante:

- No desenvolvimento do modelo selecionar números de ondas específicos para cada propriedade, com o intuito de melhorar a performance do modelo;
- Durante o período de armazenagem do biodiesel, realizar um acompanhamento da estabilidade e do teor de água destas emulsões;
- No processo de produção de biodiesel, investigar a formação e a estabilidade da emulsão durante a etapa de separação;
- Aplicar um modelo não linear para determinação do diâmetro de gota e concentração de água, como as Redes Neurais.

6 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. M. N. **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril**. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química e Biológica, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

ANDRADE, G.H. **Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo**. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação Em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009a.

ANDRADE, C. R. **Espectroscopia no infravermelho proximo para predizer propriedades da madeira e do carvão de plantio clonal de *Euclyptus sp.*** Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação Em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009b.

ARAUJO, A. M. **Monitoramento de Processos em Tempo Real Via Espectrometria no Infravermelho Próximo**. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

ARAUJO, A. M.; SANTOS, L. M.; FORTUNY, M.; MELO, R. L. F. V.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3450–3458, 2008.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene aggregation from crude oils and model systems studied by high-pressure nir spectroscopy. **Energy & fuels**, v. 16, n. 5, p. 1287-1295, 2002.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 5, p.1304-1312, 2001

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 199-2008. 2010.

BAPTISTA, P., FELIZARDO, P.; MENZES, J. C.; CORREIA, M. J. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel. **Anal. Chim. Acta**. V. 607, n. 2, p. 153-159, 2008.

BARROS, A. S.; NUNES, A.; MARTINS, J.; DELGAKILLO, I. Determination of oil and water in olive and olive pomace by NIR and multivariate analysis. **Sens. & Instrumen, Food Qual**, v.3, p. 180–186, 2009.

BECHER, P., **Emulsiones Teoria Y Práctica**. Madrid: Editorial Blume, 1972. 398 p.

- BERTOLDI, C.; SILVA, C. DA.; BERNARDON, J. P.; CORAZZA, M. L.; FILHO, L. C.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, F. C. Production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as cosolvent. **Energy Fuels**, v. 23, p.5165–5172, 2009.
- BLANCO, M.; BENEYTO, R.; CASTILLO, M.; PORCEL, M. Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy. **Analytica chimica acta**, v. 521, p. 143–148, 2004.
- BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. **Trends in analytical chemistry**. v. 21, n. 4, p. 240-250, 2002.
- BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validação de modelos de calibração multivariada: uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p.1004-1011, 2004.
- BRASIL, Lei Federal nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Brasília: Diário Oficial da União.
- BRASIL, Resolução ANP no. 07, de 19 de março de 2008. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados e todo território nacional. Revoga a Resolução ANP no. 42, de 24/11/2004. Brasília: Diário Oficial da União.
- BUENO, A. F. **Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo**. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- CARNEIRO, M. E. **Classificação de lâminas de madeira de *pinus spp* por espectroscopia óptica**. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação Em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- CHAGAS, I. P. **Desenvolvimento de um fotômetro portátil NIR para determinação do teor de água no álcool combustível e do teor de etanol na gasolina**. 151 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- CORGOZINHO, C. N. C. **Utilização de técnicas espectrofluorimétricas e quimiométricas na análise de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel**. 164 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- FELIZARDO, P.; BAPTISTA, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, p.107–113, 2007.
- FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. 3 ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 1996.1262 p, 1996.

REFERÊNCIAS

- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n.5, p. 724-731, 1999.
- FEUDALE, R. N.; WOODY, N. A.; TAN, H.; MYLES, A. J.; BROWN, S. D.; FERRE, J. Transfer of multivariate calibration models: a review. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v 64, p. 181–92, 2002.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- GERIS, R.; SANTOS, N.A. C. DOS; AMARAL, B. A.; MAIA, I. DE S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.
- GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. Colorado National Renewable Energy Laboratory, 2004.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed, Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.
- KARCHER, V. **Determinação experimental da energia interfacial de emulsões de água em óleo pesado**. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology** v. 101, p. 7201–7210, 2010.
- KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic color near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Jaocs**, v. 77, n. 5, p. 489-493, 2000.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**, Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005. 328 p.
- LANZA, M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanólise e glicerólise**. 223 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterificatio. **Applied Energy**. v. 87, p. 1083–1095, 2010.
- LIMA, K. M. G.; TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. ANDRADE, J. C. Determinação não destrutiva do nitrogênio total em plantas por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho próximo. **Química nova**, v. 31, n. 3, p. 700-703, 2008
- LIN, C. Y.; LIN, S. A. Effects of emulsification variables on fuel properties of two- and three-phase biodiesel emulsions. **Fuel**, v. 86, p. 210-217, 2007.

REFERÊNCIAS

- LIRA, L. F. B.; ALBUQUERQUE, M. S.; PACHECO, J. G. A.; FONSECA, T. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. **Microchemical Journal**, 2010.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-13, 2009.
- MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MARCANO, F. V.; TRUJILLO, F. M.; CIMETTA, S. D.S. Uso de la metodología de superficie de respuesta en el estudio del protocolo de mezcla para obtención de emulsiones concentradas O/W. **Interciencia**, v. 32, n.6, 2007.
- MELO, E. M. **Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados**. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, 2007.
- MORGANO, M. A. **Aplicação de métodos quimiométricos em análise de alimentos**. 127 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação de umidade em café cru usando espectroscopia nir e regressão multivariada. *Ciência Tecnologia Alimentos*, v. 28, n. 1, p. 12-17, 2008.
- MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; FERREIRA, M. M. C. Determinação de açúcar total em café cru por espectroscopia no infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 346-350, 2007.
- NICOLAI, B. M.; BEULLENS, K.; BOBELYN, E.; PEIRS, A.; SAEYS, W.; THERON, K. I.; LAMMERTYN, J. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of nir spectroscopy: a review. **Postharvest biology and technology**. v.46, p. 99–118, 2007.
- OLIVEIRA, J. F. G.; LUCENA, I. L.; SABOYA, R.M.A.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. E. B.; FERNANDES, F. A. N.; CAVALCANTE Jr., C. L.; PARENTE Jr., E. J. S. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. **RenewableEnergy**, v. 35, p. 2581-2584, 2010.
- OSBORNE, B. G. Near-infrared spectroscopy in food analysis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, In _ Robert A. Meyers. Ó John Wiley & Sons Ltd, Chichester, p. 1-14, 2000.
- OZAKI, Y.; MCCLURE, W.F.; CHRISTY, A. A. **Near-infrared spectroscopy in food science and technology**. Wiley Inter-science, 2007. 408 p.
- PAIVA, A. P. Estudo da minimização de erro nas medições de concentração de emulsões por titração de Karl Fischer utilizando-se projeto de experimentos. 215 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.

PANTOJA, P. A. Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 2006.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Materiais Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.

PASQUINI, C.; BUENO, A.F. Characterization of Petroleum using Near-Infrared Spectroscopy: Quantitative Modeling for the True Boiling Point Curve and Specific Gravity. **Fuel**, v. 86, p. 1927–1934, 2007

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PIANOVSKI, A. R.; VILELA, A. F. G.; SILVA, A. A. S.; LIMA, C. G.; SILVA, K. K.; CARVALHO, V. F. M.; MUSIS, C. R.. MACHADO, S. R. P.; FERRARI, M. Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 2, p. 249-259, 2008.

QI, D. H.; CHEN, H.; LEE, C. F.; GENG, L. M.; BIAN, Y. Z. Experimental Studies of a Naturally Aspirated, DI Diesel Engine Fuelled with Ethanol-Biodiesel-Water Microemulsions. **Energy Fuels**, v. 24, p. 652–663, 2010.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009

RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. **Boletim. Técnico**, PETROBRAS, Rio de Janeiro, 1999.

RIBEIRO, D. B. M. **Desenvolvimento de metodologias analíticas multivariadas empregando espectroscopia Raman de baixa resolução amplificada por superfície**. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

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

REFERÊNCIAS

- SALAGER, J. L. **Efectos de la Formulación**. 2.ed. Universidade de los Andes. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos, 1999b. 43 p. (Cuaderno FIRP S747-B).
- SALAGER, J. L. **Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica**. 2.ed. Universidade de los Andes. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos, 1999a. 19 p. (Cuaderno FIRP S747-A).
- SALAGER, J. L. **Propiedades de las Emulsiones y su Medición**. 2.ed. Universidade de los Andes. Laboratorio de Formulación, Interfases Reología y Procesos, 1999c. 22 p. (Cuaderno FIRP S747-C).
- SAUER, E. **Desenvolvimento de metodologias multivariadas Para análise de queijos por espectroscopia drift**. 157 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- SCHRAMM, L.L. **Emulsions Fundamentals and applications in the petroleum industry**. Washington: Published by The American Chemical Society, 1992. 428 p.
- SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2151–2161, 2011.
- SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v 87, p. 2355–2373, 2008.
- SILVA, C.; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, n. 16, p. 5304-5309, 2007.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6^a. ed. John Wiley e sons, 2005. 550 p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D.M.; HOLLER, F. J. Fundamentals of Analytical Chemistry. In _ Chapter 22 **Molecular absorption spectroscopy**. 6 ed. Saunders College Publishing. 1992. 1026 p. p. 561 – 603.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M ; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Madrid: Thomson-Paraninfo, 2005. 1026 p.
- SUAREZ P. A. Z.; SANTOS A. L. F.; RODRIGUES J. P.; ALVES M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v.32, n.3, 2009.
- TADROS, T. F. **Emulsion Science and Technology**. WILEY-VCH, 2009. 335 p.
- TAN, H. W.; MISRAN, M. Stability of Concentrated Olive Oil-in-water Emulsion. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 26, n. 11, 2008.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. P. Validation of Multivariate Calibration Models in the Determination of Sugar Cane Quality Parameters by Near Infrared Spectroscopy. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 18, n. 2, p. 259-266, 2007.

REFERÊNCIAS

VERAS, G.; GOMES, A. A.; SILVA, A. C.; BRITO, A. L. B.; ALMEIDA, P. B. A.; MEDEIROS, E. P. Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques. **Talanta**, v. 83, p. 565–568, 2010.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Livros Técnico e Científicos – LTC, Rio de Janeiro, 2008. 868 p.

WENZEL, C. E. , **Bioquímica Experimental dos Alimentos**. São Leopoldo: Editorial Unisinos, 2001. 213 p.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M. J.W.; HOLMES, M.; HANPIN, M. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 667, p. 14–32, 2010.

ZAGONEL, G. F.; ZAMORA, P. P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, v. 63, p.1021–1025, 2004.

ANEXO A

ANEXO A

A TABELA A.1 apresenta as especificações para o biodiesel, de acordo com a Resolução 07/2008 da ANP.

TABELA A 1 – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL B100, SEGUNDO RESOLUÇÃO 07/2008 ANP (CONTINUA)

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

ANEXO A

TABELA A 1 – ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL B100, SEGUNDO RESOLUÇÃO 07/2008 ANP (CONCLUSÃO)

CARACTERÍSTICA	LIMITE	MÉTODO		
		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. [°C]	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx. [mg KOH/g]	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx. [% massa]	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx. [% massa]	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7) [% massa]	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx. [% massa]	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7) [g/100g]	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2) [h]	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período

haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

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

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

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

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

ANEXO B

ANEXO B

A amostra de biodiesel metílico, composto de 85% de óleo de soja e 15% de gordura animal, doado pela BIOPAR foi caracterizada conforme TABELA B.1.

TABELA B 1 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE BODIESEL DE SOJA E GORDURA ANIMAL (CONTINUA)

Característica	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Aspecto	-	-	Límpido, isento de impurezas	Límpido, isento de impurezas
Corrosividade ao Cobre – 3h a 50 °C	ABNT NBR 14359	-	Máx. 1	1
Contaminação Total	EN 12.662:2008	mg/Kg	Max. 24	6,9
Estabilidade à Oxidação a 110 °C	EN 14.112:2003	h	6,0	8,0
Índice de Acidez	ABNT NBR 14448	mg KOH/g	Max. 0,50	0,23
Índice de Iodo	EN 14.111:2003	g/100g	Anotar	115,8
Massa Específica a 20 °C	NBR 7.148:2001	Kg/m ³	850-900	883,1
Resíduo de Carbono dos 100% destilados	ASTM D 4.530:2007	% massa	Max. 0,050	0,012
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	ASTM D 6371	°C	19	12
Ponto de Fulgor	ABNT NBR 14.598:2007	°C	Mín. 100	150,0
Teor de Água – Karl Fischer	ASTM D 6.304:2007	mg/Kg	500	146

ANEXO B

TABELA B 1 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE BIODIESEL DE SOJA E GORDURA ANIMAL (CONCLUSÃO)

Característica	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Cinzas Sulfatadas	ABNT NBR 6.294:2008	% massa	Máx. 0,020	<0,002
Teor de Éster	EN 14.103:2003	% massa	Mín. 96,5	98,5
Metanol	EN 14.110:2003	% massa	Máx. 0,20	0,05
Viscosidade Cinemática a 40 °C	ABNT NBR 10.441:2007	mm ² /s	3,0 – 6,0	4,3
Sódio (Na) + Potássio (K)	ABNT NBR 15556	mg/Kg	Máx. 5	ND
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg)	ABNT NBR 15556	mg/Kg	Máx. 5	ND
Fósforo (P)	EN ISSO 14.107:2007	mg/Kg	Máx. 10	ND
Glicerina Livre	ASTM D 6584	% massa	Máx. 0,02	0,00
Monoglicerídeo	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,24
Diglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,10
Triglicerídeos	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,11
Glicerina Total	ASTM D 6584	% massa	Max. 0,25	0,09
Enxofre Total	EN ISO 20884	mg/Kg	Max. 50	4,2