

**ANÁLISE EXPLORATÓRIA APLICADA A ESPECTROS DE REFLEXÃO TOTAL ATENUADA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (ATR-FTIR) DE BLENDS DE BIODIESEL/DIESEL**

Carla Felippi Chiella Ruschel\*, Chun Te Huang, Dimitrios Samios e Marco Flôres Ferrão#

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 17/09/2013; aceito em 29/01/2014; publicado na web em 10/04/2014

EXPLORATORY ANALYSIS APPLIED TO ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE FOURIER TRANSFORM INFRARED (ATR-FTIR) OF BIODIESEL/DIESEL BLENDS. In this study, hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) were used to classify blends produced from diesel S500 and different kinds of biodiesel produced by the TDSP methodology. The different kinds of biodiesel studied in this work were produced from three raw materials: soybean oil, waste cooking oil and hydrogenated vegetable oil. Methylic and ethylic routes were employed for the production of biodiesel. HCA and PCA were performed on the data from attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, showing the separation of the blends into groups according to biodiesel content present in the blends and to the kind of biodiesel used to form the mixtures.

Keywords: HCA; PCA; diesel/biodiesel blends; exploratory analysis.

**INTRODUÇÃO**

O estudo de combustíveis alternativos aos derivados petroquímicos tem recebido grande estímulo na última década no Brasil, especialmente com o desenvolvimento dos programas de incentivo a produção de novas matrizes energéticas, como é o caso do biodiesel adicionado ao óleo diesel mineral.

A utilização do óleo diesel como combustível teve seu início amplamente reconhecido quando Rudolf Diesel patenteou o seu motor em 1892 e introduziu o primeiro motor diesel destinado a funcionar com óleo vegetal. Em 1900, ele abasteceu e utilizou o motor com óleo de amendoim por várias horas, com sucesso. Já em 1912, ele previu que, no futuro, o óleo vegetal poderia ser um combustível importante assim como o óleo diesel.<sup>1</sup> Por razões tanto técnicas quanto econômicas, com o passar do tempo os óleos deram lugar ao diesel mineral.<sup>2</sup> Na época, o baixo preço e a oferta abundante dos derivados de petróleo resultaram na escolha pelo diesel de petróleo. Em 1940, enormes reservatórios de petróleo foram encontrados, sua extração e refinamento foram relativamente fáceis e baratos. Em 1970, o monopólio de algumas nações e circunstâncias políticas geraram uma nova situação, o que obrigou os engenheiros e pesquisadores a desenvolver combustíveis alternativos e ambientalmente amigáveis. Desde então, há um interesse renovado na utilização de derivados de óleos vegetais em motores a diesel por várias razões, incluindo considerações políticas, preocupações ambientais e aspectos econômicos.<sup>3</sup>

Neste sentido, o biodiesel, que é constituído de uma mistura de alquil-ésteres de cadeia linear, é obtido pela reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta gerando como subproduto o glicerol. A importância do biodiesel como aditivo e até como possível substituinte do óleo diesel decorre do fato de que este biocombustível apresenta vantagens sobre o óleo diesel, pois é proveniente de fontes renováveis, não é tóxico e diminui as emissões de poluentes durante a sua combustão.<sup>4</sup> O biodiesel produz cerca de 10% menos de energia que o diesel de petróleo, mas seu desempenho no motor é praticamente o mesmo em termos de potência e torque, segundo alguns autores.<sup>5</sup> Este biocombustível

apresenta ainda maior viscosidade, proporcionando maior lubrificação ao motor do que o diesel mineral, resultando numa redução do desgaste das peças do motor. Além disso, a reação de transesterificação produz o biodiesel com estruturas moleculares mais simples que o seu triglicerídeo precursor, diminuindo a sua viscosidade comparativamente ao óleo ou gordura, resultando numa queima eficiente que reduz significativamente a deposição de resíduos no motor.<sup>6</sup>

A metodologia *Transesterification Double Step Process* (TDSP) para a produção de biodiesel vem sendo constantemente aperfeiçoada pelos seus autores, no intuito de produzir um biodiesel de ótima qualidade de maneira mais simples e rápida que os métodos tradicionais.<sup>7-9</sup> Atualmente, Samios e colaboradores conseguem produzir biodiesel, tanto metílico quanto etílico, utilizando o método TDSP. Esta metodologia que consiste numa sequência de duas catálises, uma básica e outra ácida, permite a produção de biodiesel a partir de qualquer matéria-prima. Além disso, este biodiesel também tem sido estudado como matéria-prima para a produção de outros materiais como polímeros e epóxidos.<sup>10,11</sup>

Várias técnicas são utilizadas no controle de qualidade de inúmeros produtos, como alimentos, bebidas, polímeros, inclusive combustíveis em geral. Dentre elas as mais comuns são a espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear, difração de raios-x entre outras.

Na área de biocombustíveis o infravermelho já se tornou uma técnica bastante difundida entre os estudiosos deste assunto. No trabalho de Mueller *et al.* esta técnica clássica foi utilizada juntamente com HCA e PCA para classificar amostras de biodiesel, produzidos a partir de seis variedades diferentes de óleos vegetais. Os espectros foram adquiridos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando um sensor de reflectância total atenuada universal (UATR-FTIR). Os resultados mostraram que é possível desenvolver uma metodologia confiável e rápida para identificar óleos vegetais utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel por meio da aplicação destas técnicas não supervisionadas de análise multivariada aos dados de infravermelho médio.<sup>12</sup>

Em outro trabalho de Veras *et al.* foi utilizada a técnica de infravermelho próximo no qual foi obtido um total de 108 espectros de amostras de biodiesel, de quatro tipos de óleos provenientes de nove fabricantes diferentes: semente de algodão, de girassol, de soja e de canola. A classificação das amostras de biodiesel também foi possível

\*e-mail: carlaruschel@gmail.com

#Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioanalítica (INCT - Bioanalítica), C. P. 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

a partir de modelos quimiométricos de HCA e PCA. Estes modelos agruparam adequadamente todas as amostras de maneira eficiente, não destrutiva e sem necessitar várias determinações analíticas das amostras.<sup>13</sup>

A espectroscopia Raman também tem sido utilizada na avaliação da qualidade de combustíveis aliada a quimiometria. No estudo de Zhang e colaboradores a PCA foi aplicada a dados espectroscópicos de Raman para avaliar a qualidade e detectar adulterações com MTBE e benzeno em amostras de gasolina. A PCA utilizando apenas a PC1 x PC2 distinguiu as amostras de gasolinas autênticas daquelas adulteradas. Além disso, foram aplicadas a PCA em conjunto com redes neurais para a previsão quantitativa dos adulterantes baseado nos espectros de Raman. Portanto, a técnica mostrou-se promissora para a análise tanto quantitativa quanto qualitativa de gasolinas.<sup>14</sup>

Há ainda outros trabalhos que exemplificam ainda mais a utilidade da espectroscopia de infravermelho aliada a ferramentas quimiométricas.<sup>15</sup> Essas duas técnicas vêm sendo amplamente empregadas na análise de combustíveis e de matérias-primas para produção de bio-combustíveis como, por exemplo, os óleos vegetais, pela sua rapidez na obtenção do espectro, pela simplicidade de interpretação dos dados e baixo custo comparativamente a outras técnicas.

Poppi e de Souza utilizaram a espectroscopia de infravermelho médio, unida à análise de componentes principais, para avaliar óleos vegetais comestíveis. Segundo os autores, o uso de espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) combinado com análise quimiométrica é constantemente explorado em estudos de reconhecimento de padrões de óleos vegetais comestíveis, na análise de parâmetros físico-químicos de qualidade e no estudo de autenticidade e adulteração desses óleos. A FTIR é uma técnica rápida, requer o mínimo necessário de preparo de amostras e sua instrumentação é facilmente encontrada nos laboratórios. Esta técnica permite a análise qualitativa de compostos orgânicos porque os modos característicos de vibração de cada grupo provocam o aparecimento de bandas no espectro infravermelho em frequências específicas, que também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (acoplamentos). Sendo assim, um espectro de infravermelho geralmente contém mais informação do que apenas os valores de posição ou de absorção de alguns picos, atuando como uma impressão digital de uma dada amostra quando utilizado integralmente. Além disso, a espectroscopia FTIR é uma excelente ferramenta para análise quantitativa porque as intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração.<sup>16</sup>

Este estudo insere-se nesta mesma área, porém visa classificar blendas preparadas a partir de óleo diesel metropolitano (S500) e de vários tipos de biodiesel metílico e etílico, através das ferramentas de análise de agrupamento hierárquico, do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA) e de análise por componentes principais, do inglês, *Principal Component Analysis* (PCA) utilizando dados de espectroscopia por refletância total atenuada horizontal no infravermelho com transformada de Fourier (HATR-FTIR).

Estas análises foram ferramentas importantes para este estudo, uma vez que permitiram reconhecer padrões a partir de uma gama bastante variada de blendas de diversas concentrações e tipos de biodiesel.

Os diferentes tipos de biodiesel produzidos para este estudo foram produzidos a partir de óleo de soja comercial, óleo residual de fritura e gordura vegetal hidrogenada com metanol e etanol. O óleo de soja foi utilizado uma vez que esta matéria-prima corresponde a aproximadamente 90% da produção nacional de todos os óleos vegetais e 28% da produção mundial.<sup>17,18</sup> O óleo residual de frituras, por sua vez, como normalmente é descartado de maneira incorreta, resulta em um problema ambiental cada vez maior e sem perspectiva de uma solução efetiva em curto prazo. Alternativamente, o uso deste

material que seria um poluente para o meio ambiente, na produção de biodiesel, torna-se uma opção econômica e ambientalmente mais adequada, transformando este resíduo em um produto com alto valor agregado.<sup>19</sup> Já a gordura vegetal hidrogenada diferencia-se dos óleos vegetais pelo seu aspecto sólido, mas principalmente pela grande quantidade de isômeros *trans* presentes na sua composição, o que ocorre como resultado da reação de hidrogenação sofrida por esta gordura.<sup>20</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e métodos

Foram produzidos para este trabalho, a partir da metodologia TDSP, seis tipos de biodiesel diferentes: Biodiesel metílico e etílico de óleo de soja, de óleo residual de fritura e de gordura vegetal hidrogenada. Os álcoois utilizados nas reações de transesterificação foram metanol (CH<sub>3</sub>OH) e etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), e os catalisadores foram o hidróxido de potássio (KOH) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A origem e pureza dos reagentes utilizados são as seguintes: óleo de soja comercial (Cocamar Cooperativa Agroindustrial, Maringá/PR), óleo residual de fritura (Restaurante Universitário, Unidade Campus do Vale, UFRGS), gordura vegetal hidrogenada (Primor), álcool metílico (99% PA-ACS, Fmaia, Cotia/SP), álcool etílico (95% PA-ACS, Fmaia, Cotia/SP), hidróxido de potássio (85%, Synth, Diadema/SP) e ácido sulfúrico (95-98% PA, Fmaia, Cotia/SP). Clorofórmio deuterado (99.8% D, Cambridge Isotope Laboratories, Andover/MA, USA) foi utilizado como solvente nas análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (<sup>1</sup>H RMN). O óleo diesel do tipo metropolitano (S500) puro (sem adição de biodiesel) foi fornecido gentilmente pela empresa Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A.).

Para as análises de infravermelho foi utilizado o espectrômetro de infravermelho FT-IR/FT-NIR Spectrum 400 Perkin Elmer, com acessório de refletância total atenuada horizontal empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Todos os espectros foram obtidos em duplicata, na faixa de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras. Antes das medidas das amostras foi medido o espectro de infravermelho chamado “branco” empregando o cristal sem amostra. Os espectros das blendas foram obtidos da seguinte forma: primeiramente a amostra foi espalhada sobre a superfície do cristal de ATR, em seguida, foi realizada a obtenção do espectro e, por fim, para a obtenção de novos espectros, a cela foi limpa com hexano P.A. e acetona P.A. (ambos Fmaia, Cotia/SP).

Para as análises de agrupamento hierárquico (HCA) e de análise de componentes principais (PCA) foi utilizado o software PLS - Toolbox versão 6.0 da Eigenvector e MATLAB versão 7.11 da Mathworks.

### Preparação do biodiesel

Baseadas na metodologia TDSP foram realizadas as reações para produção dos diferentes tipos de biodiesel de óleo de soja, de óleo residual de fritura e de gordura vegetal hidrogenada, que posteriormente foram utilizados como parte integrante das blendas, objeto desse estudo. O método TDSP consiste numa sequência de duas reações que inicia pela mistura do óleo ou da gordura com o respectivo álcool, metanol ou etanol, na presença do catalisador, hidróxido de potássio na primeira etapa de reação e ácido sulfúrico na segunda etapa, produzindo, ao final, os ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, além do subproduto glicerol, como mostrado na Figura 1. Essa reação de produção do biodiesel é apresentada detalhadamente nos artigos de Samios e colaboradores.<sup>8,9</sup>

Ao final da reação a análise de  $^1\text{H}$  RMN foi utilizada para o cálculo da conversão de óleo ou gordura em biodiesel, obtendo-se para todas as variedades de biodiesel produzidas conversão acima de 95%.

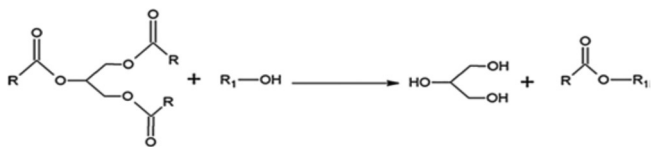


Figura 1. Reação genérica de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras

### Preparação das blendas

Na etapa seguinte deste trabalho foi realizada a preparação das blendas. Com o objetivo de distinguir as diferentes blendas de acordo com o seu teor de biodiesel foram estudadas as seguintes variações de composição: 5, 10, 20, 50, 75% (v/v) de biodiesel, além do óleo diesel S500 e dos diferentes tipos de biodiesel puros.

### Caracterização das blendas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O óleo diesel da classe S500 e os diferentes biodieseis produzidos foram caracterizados por Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica qualitativa permite saber quais são os grupos orgânicos mais importantes referentes aos componentes dessas blendas.

Nos espectros de infravermelho mostrados nas Figuras 2a, 2b, 2c observam-se as principais bandas em:  $1750\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da carbonila do éster, picos na região de  $1300$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  que indicam sobreposição de bandas presentes tanto no óleo quanto no éster correspondente, picos na região de  $1000$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  referentes à deformação angular simétrica fora do plano de ligação C-H de olefinas. Picos em  $1200\text{ cm}^{-1}$  referentes à deformação axial da ligação  $\text{CC}(=\text{O})\text{-O}$  do éster, enquanto picos em torno de  $1183\text{ cm}^{-1}$  podem ser relacionados à deformação axial assimétrica da ligação O-C-C. A região de  $1300$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  é conhecida como região de “impressão digital” do espectro, que inclui várias bandas acopladas. Além disso, diferenças mais significativas entre os espectros de óleos, ésteres e do óleo diesel podem ser observadas na região de  $2240$  a  $2270\text{ cm}^{-1}$ , onde ocorrem combinações de estiramentos de ligações C-O e  $\text{C}=\text{O}$ .<sup>21,22</sup> Observa-se ainda, uma importante diferença no espectro do óleo diesel, Figura 2a, em relação as Figuras 2b e 2c referentes aos espectros dos ésteres metílicos e etílicos: a ausência da banda característica da carbonila em aproximadamente  $1750\text{ cm}^{-1}$ , que é bastante útil para diferenciar o óleo diesel do biodiesel.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectroscopia de infravermelho

O conjunto de espectros de infravermelho obtidos é apresentado na Figura 3. A faixa de  $1800$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  do espectro de infravermelho foi selecionada para a utilização nas análises de HCA e PCA por ser a faixa mais representativa das diferenças presentes nos espectros das blendas estudadas.

### Resultados da HCA e da PCA

Para a construção do dendrograma da Figura 4, foi realizado inicialmente um pré-processamento dos dados de espectroscopia por refletância total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR). A primeira etapa consistiu na correção da linha

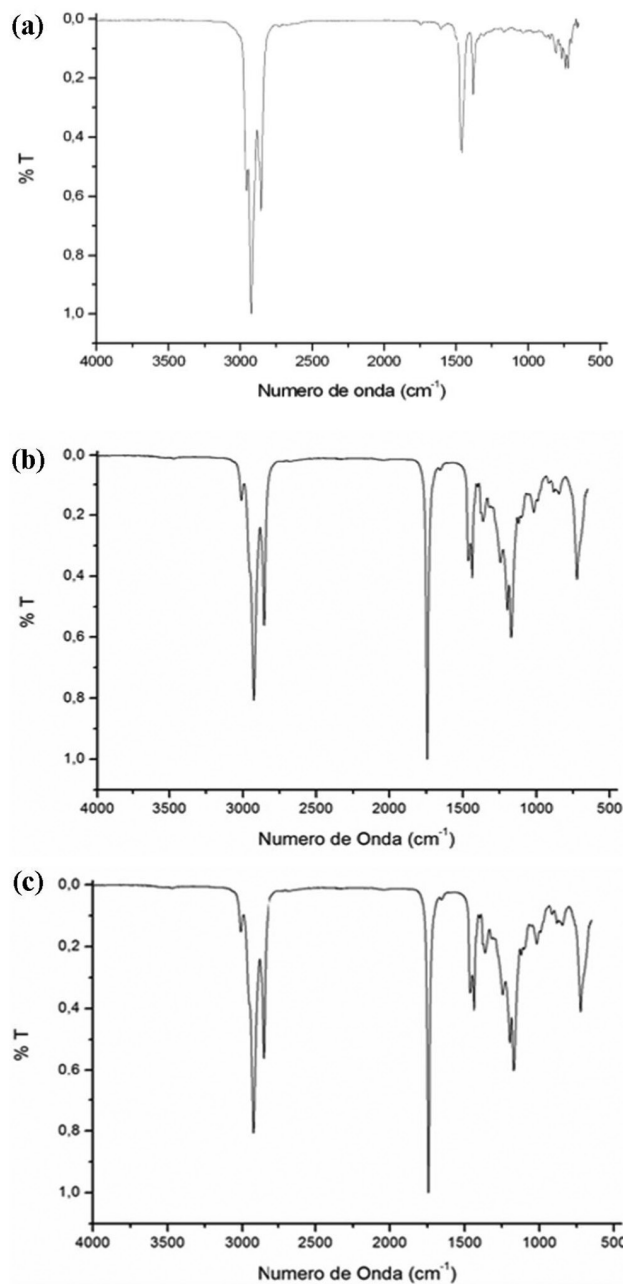


Figura 2. Conjunto de espectros de infravermelho de óleo diesel S500 (2a), de biodiesel metílico de residual de fritura (2b) e de biodiesel etílico de residual de fritura (2c)

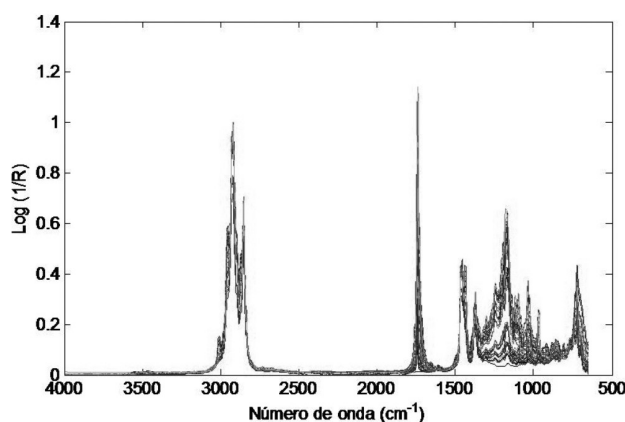
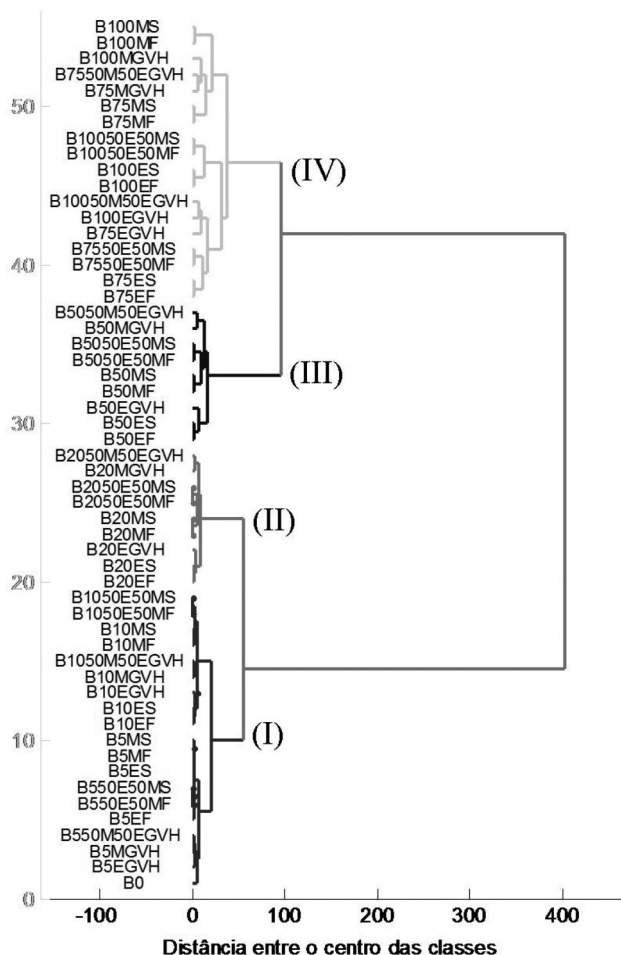


Figura 3. Conjunto de espectros de infravermelho de todas as amostras

de base dos espectros por meio da ferramenta de correção “variação normal padrão” (SNV – *Standard Normal Variate*) e em seguida os dados foram centrados na média. A HCA dos dados espectrais resultou na formação de 4 grupos distintos. Esses grupos se formaram em função, primeiramente, do aumento do percentual volumétrico de biodiesel presente nas blendas. O primeiro grupo contém as amostras com baixo teor de biodiesel, de 0 a 10%. O segundo grupo é formado pelas amostras com percentual intermediário de biodiesel, igual a 20%. O terceiro e quarto grupos possuem amostras com teores de biodiesel iguais a 50, 75 e 100%. O óleo diesel apresentou semelhança com o primeiro grupo formado pelas amostras de baixo teor de biodiesel, conforme era esperado. O primeiro grupo subdividiu-se em dois subgrupos: as amostras de B5 e de B10. A HCA ainda foi capaz de agrupar as amostras de mesma rota alcoólica de produção do biodiesel, ou seja, separou as metílicas das etílicas de diferentes matérias-primas. O mesmo comportamento foi observado para as amostras B20. No caso das amostras com percentual de biodiesel entre 50 e 100% houve a formação de dois subgrupos. O primeiro subgrupo subdividiu-se em dois outros nos quais foram separadas as blendas de biodiesel etílico de óleo de soja e residual de fritura dos biodieseis de gordura vegetal hidrogenada. O segundo subgrupo



**Figura 4.** HCA de todas as amostras, onde: EF = Biodiesel etílico de óleo residual de fritura, MF = Biodiesel metílico de óleo de fritura, MS = Biodiesel metílico de óleo de soja, ES = Biodiesel etílico de óleo de soja, MGVBH = Biodiesel metílico de gordura vegetal hidrogenada, EGVH = Biodiesel etílico de gordura vegetal hidrogenada, 50E50MS = Biodiesel 50% metílico 50% etílico de óleo de soja, 50E50MF = Biodiesel 50% metílico 50% etílico de óleo residual de fritura, 50E50EGVBH = Biodiesel 50% metílico 50% etílico de gordura vegetal hidrogenada.

subdividiu-se também em dois, de forma que foram agrupadas as blendas produzidas a partir de biodieseis de mesmo teor de biodiesel e mesma rota alcoólica, mas de diferentes fontes de matéria-prima. O último agrupamento também se dividiu em outros dois: o primeiro é formado pelas amostras com teor de biodiesel igual a 50% e o segundo contém amostras com teor de biodiesel de 75 e 100%, todos obtidos por rota metílica de diferentes matérias-primas.

Ainda, analisando os resíduos, observou-se que a amostra B100MS apresentou um comportamento de *outlier*, podendo estar relacionado a problemas na aquisição do espectro.

Para a PCA, considerando 4 componentes principais foi possível obter uma variância total dos dados de 99,63%. É importante observar que, a fim de evitar uma sobreposição da nomenclatura das amostras nos gráficos de escores, foram utilizados números para representá-las, conforme a Tabela 1. Analisando primeiramente o gráfico de escores com PC1 versus PC2, mostrados na Figura 5a, pode-se concluir que ao longo do eixo, a partir do valor mais positivo até o valor mais negativo da PC1, as amostras estão dispostas no gráfico, de acordo com o aumento do percentual de biodiesel presente nas blendas, ou seja, de B0, que é o óleo diesel puro, representada pelo número 1, até as amostras compostas apenas por alguma variedade de biodiesel puro, as B100, uma delas representada, por exemplo, pelo número

**Tabela 1.** Numeração correspondente às amostras utilizadas no gráfico das Figuras 5 e 7

Número	Amostra	Número	Amostra
1	B0	29	B50MS
2	B5EF	30	B50EGVBH
3	B5ES	31	B50MGVBH
4	B5MF	32	B5050E50MF
5	B5MS	33	B5050E50MS
6	B5EGVBH	34	B75EF
7	B5MGVBH	35	B75ES
8	B550E50MF	36	B75MF
9	B550E50MS	37	B75MS
10	B10EF	38	B75EGVBH
11	B10ES	39	B75MGVBH
12	B10MF	40	B7550E50MF
13	B10MS	41	B7550E50MS
14	B10EGVBH	42	B100EF
15	B10MGVBH	43	B100ES
16	B1050E50MF	44	B100MF
17	B1050E50MS	45	B100MS
18	B20EF	46	B100EGVBH
19	B20ES	47	B100MGVBH
20	B20MF	48	B10050E50MF
21	B20MS	49	B10050E50MS
22	B20EGVBH	50	B550M50EGVBH
23	B20MGVBH	51	B1050M50EGVBH
24	B2050E50MF	52	B2050M50EGVBH
25	B2050E50MS	53	B5050M50EGVBH
26	B50EF	54	B7550M50EGVBH
27	B50ES	55	B10050M50EGVBH
28	B50MF		

EF = Biodiesel etílico de óleo residual de fritura, MF = Biodiesel metílico de óleo de fritura, MS = Biodiesel metílico de óleo de soja, ES = Biodiesel etílico de óleo de soja, MGVBH = Biodiesel metílico de gordura vegetal hidrogenada, EGVH = Biodiesel etílico de gordura vegetal hidrogenada, 50E50MS = Biodiesel 50% metílico 50% etílico de óleo de soja, 50E50MF = Biodiesel 50% metílico 50% etílico de óleo residual de fritura, 50E50EGVBH = Biodiesel 50% metílico 50% etílico de gordura vegetal hidrogenada.

49. Quando analisamos o eixo da PC2, verificamos que as blendas produzidas a partir de biodiesel metílico têm, predominantemente, valores positivos para a PC2 e as blendas produzidas com biodiesel etílico têm valores negativos para a segunda componente principal. Ainda podemos observar que as amostras produzidas com biodiesel 50% etílico e 50% metílico estão localizadas próximo ao valor zero da PC2, ou seja, entre as amostras puramente etílicas ou metílicas.

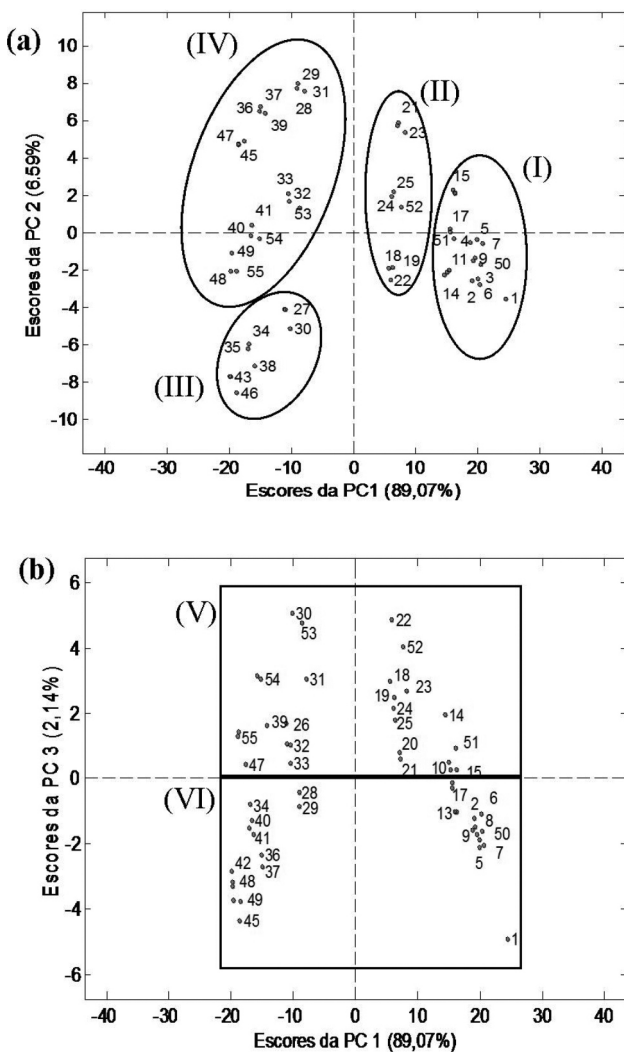


Figura 5. Gráficos de escores da PCA. PC1 x PC2 (5a) e PC1 x PC3 (5b)

Como se pode ver pelo gráfico de pesos, Figura 6, a primeira componente principal está diferenciando, com base no espectro de infravermelho, as bandas presentes no óleo diesel das bandas do biodiesel (Figura 6a). As bandas referentes ao óleo diesel possuem valores positivos para a PC1 enquanto que as bandas do biodiesel possuem valores negativos. Isto pode ser observado verificando-se as principais bandas na faixa 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular simétrica da ligação C-H da metila ( $\text{CH}_3$ ) e do metileno ( $\text{CH}_2$ ) e à deformação angular assimétrica da ligação C-H de metila ( $\text{CH}_3$ ) para o óleo diesel. Já para o biodiesel as bandas mais importantes são a banda em 1741  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento axial da ligação C=O de éster alifático e as bandas na faixa 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  indicativas do estiramento axial da ligação C-O.<sup>22</sup>

O gráfico de pesos para a PC2, Figura 6b, para a segunda componente principal está diferenciando, com base no espectro de infravermelho, as bandas presentes no biodiesel metílico daquelas do biodiesel etílico. Isto ocorre porque a principal banda referente ao

estiramento axial da ligação C=O de éster alifático, para o biodiesel metílico, em 1742  $\text{cm}^{-1}$ , é adjacente a uma metila ( $\text{CH}_3$ ) e possui valores positivos para a PC2, enquanto que a mesma banda para o biodiesel etílico em 1740  $\text{cm}^{-1}$ , porém neste caso adjacente à etila ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) na cadeia, possui valores negativos.<sup>22</sup>

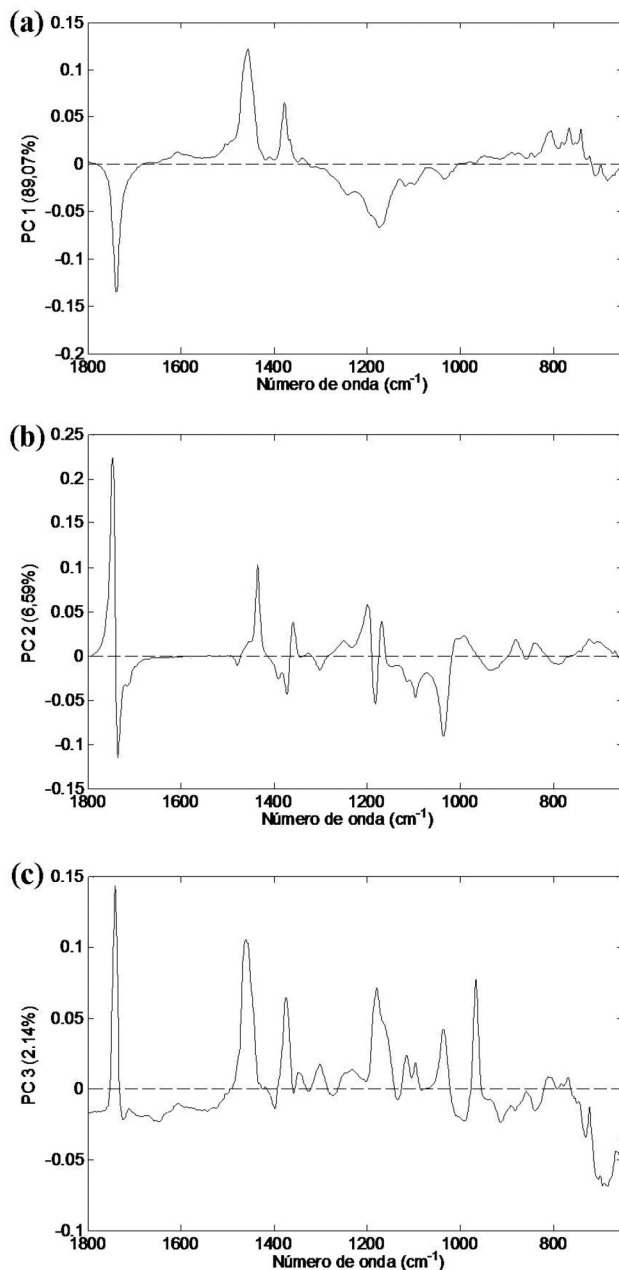


Figura 6. Gráfico de pesos da PCA. Pesos da PC1 (6a), pesos da PC2 (6b) e pesos da PC3 (6c)

O gráfico de escores da PC1 versus PC3, Figura 5b, nos mostra que em relação ao eixo da PC3 ocorre a separação das amostras das blendas produzidas com biodiesel de gordura vegetal hidrogenada daquelas produzidas a partir de óleo de soja e de óleo residual de fritura. As blendas de biodiesel de gordura possuem valores positivos para a PC3 e as blendas de biodiesel provenientes dos óleos apresentaram valores negativos para a PC3.

De acordo com o gráfico de escores, Figura 5b, os pesos positivos para a PC3 referem-se às blendas provenientes de biodiesel produzido a partir de gordura vegetal hidrogenada, que é saturada, e os pesos

negativos para a PC3 são referentes às blendas de biodieseis dos óleos de soja e de fritura, que são mais insaturados. Isto pode ser observado no gráfico de pesos (Figura 6c) pela banda em  $700\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular no plano tipo balanço de  $\text{CH}_2$  em fase ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\dots$ ) presente nos óleos, que possui peso negativo para a PC3. Além disso, observa-se também no espectro de infravermelho do biodiesel metílico de gordura vegetal hidrogenada que estão presentes as mesmas bandas com valores positivos para a PC3, conforme o gráfico de pesos da Figura 6c, indicando que assim como os pesos, os escores positivos da PC3 correspondem à matéria-prima empregada na produção do biodiesel.

Já o gráfico de escores da PC1 versus PC4, Figura 7a, mostra que, em relação ao eixo da PC4, as blendas estão sendo diferenciadas também em relação à matéria-prima utilizada na produção do biodiesel que as compõe. Porém, nesse gráfico, as blendas de biodiesel de gordura vegetal hidrogenada possuem valores negativos para a PC4 e as blendas de biodiesel provenientes dos óleos de soja e de fritura apresentaram valores positivos para a PC4.

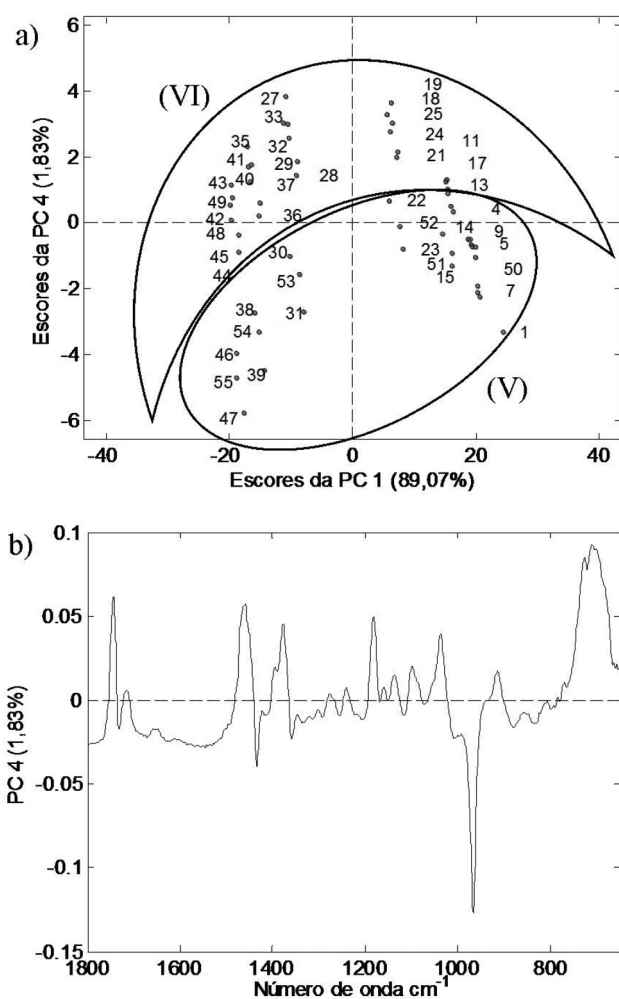


Figura 7. Gráficos da PCA. Gráfico de escores da PC4 (7a) e gráfico de pesos da PC4 (7b)

O gráfico de pesos, Figura 7b, para a quarta componente principal está mostrando a partir do espectro de infravermelho as bandas *cis* e *trans* presentes respectivamente nos biodieseis provenientes dos óleos e da gordura. Isto é mostrado principalmente pela banda em  $990\text{ cm}^{-1}$ , que se refere à vibração sacudida fora do plano da ligação C-H *trans* presente no biodiesel derivado da gordura vegetal hidrogenada, que possui grande quantidade de ligações *trans* na sua molécula.<sup>22</sup>

## CONCLUSÃO

A partir deste estudo foi possível confirmar a utilidade da espectroscopia de infravermelho em conjunto com as ferramentas quimiométricas HCA e PCA para classificação de blendas de óleo diesel e biodiesel. Cabe ressaltar que essas ferramentas foram capazes de diferenciar essas blendas a partir dos seus espectros de infravermelho, mesmo essas misturas sendo compostas por vários tipos de biodiesel provenientes de três matérias-primas distintas: óleo de soja, óleo residual de fritura e gordura vegetal hidrogenada, além de duas rotas alcoólicas: a metílica e a etílica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa, ao INCT-Bioanalítica, a REFAP pelas amostras e ao CECOM pelas análises e infraestrutura.

## REFERÊNCIAS

- Shahid, E. M.; Jamal, Y.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, *12*, 2484.
- Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi A. V.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1374; Demirbas, A.; *Energy Convers. Manage.* **2003**, *44*, 2093.
- Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353; Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19; Oliveira, J. S.; Montalvão, R.; Dher, L.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; *Talanta* **2006**, *69*, 1278.
- Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 6821.
- Leung, D. Y. C.; Koo, B. C. P.; Guo Y.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 250; Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
- Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 599.
- Guzatto, R.; de Martini, T. L.; Samios, D.; *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 2083.
- Guzatto, R.; Defferrari, D.; Reiznautt, Q. B.; Cadore, I. R.; Samios, D.; *Fuel* **2012**, *92*, 197.
- Reiznautt, Q. B.; Samios, D.; Garcia, I. T. S.; *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 2302.
- Nicolau, A.; Samios, D.; Piatnick, C. M. S.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Chagas, A. L.; *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1266.
- Mueller, D.; Ferrão, M. F.; Marder, L.; da Costa, A. B.; Schneider, R. C. S.; *Sensors* **2013**, *13*, 4258.
- Veras, G.; G., A de A.; da Silva, A. C.; de Brito, A. L. B.; de Almeida, P. B. A.; de Medeiros, E. P.; *Talanta* **2010**, *83*, 565.
- Zhang, X.; Qi, X.; Zou, M.; Wu, J.; *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1487.
- Godoy, S. C.; Ferrão, M. F.; Gerbase, A. E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 503.
- de Souza, A. M.; Poppi, R. J.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 223.
- Osaki, M.; Batalha, M. O.; *XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural*, Rio Branco, Brasil, 2008.
- United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. *Circular Series*, FOP 1-09, 2009.
- Knothe, G.; Steidley, K. R.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 5796.
- Skeaff, C. M.; *Eur. J. Clin. Nutr.* **2009**, *63*, 34.
- Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., Wiley: New York, 2004.
- Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E.; *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press Inc.: San Diego, 1990.