

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

POLLYANNA SOUZA BATISTA

Uso do nariz eletrônico (*e-nose*) como instrumento de pré-classificação de óleos e gorduras residuais (OGR) destinados à produção de biodiesel

Lorena

2018

POLLYANNA SOUZA BATISTA

Uso do nariz eletrônico (*e-nose*) como instrumento de pré-classificação de óleos e gorduras residuais (OGR) destinados à produção de biodiesel

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de produtos e processos.

Orientador: Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani

Versão original

Lorena

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Batista, Pollyanna Souza

Uso do nariz eletrônico (e-nose) como instrumento de pré-classificação de óleos e gorduras residuais (OGR) destinados à produção de biodiesel / Pollyanna Souza Batista; orientador Domingos Sávio Giordani - Versão Original. - Lorena, 2018.

68 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2018

1. Biodiesel. 2. Óleo e gordura residual (ogr). 3. Nariz eletrônico. 4. Modelo estocástico. I. Título. II. Giordani, Domingos Sávio, orient.

AGRADECIMENTOS

Gratidão a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Domingos, pela orientação e confiança.

À Profa. Dra. Ana Gabas, pela coorientação e por todo apoio, essencial nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Adriano, pela generosidade e auxílio durante a pesquisa.

À Profa. Dra. Mariana, por toda ajuda.

À Profa. Dra. Heizir, pelas correções sugeridas e também por disponibilizar equipamentos do laboratório de biocatálise.

À Profa. Dra. Jayne, pela disposição e auxílio nas análises espectroscópicas.

À Dra. Ana Karine, pelo auxílio na realização das diversas análises realizadas no laboratório de biocatálise.

À Escola de Engenharia de Lorena- EEL-USP, pela estrutura física e oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Programa FAPESP de Pesquisa em Bioenergia- BIOEN, pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Aos funcionários da EEL-USP, em especial a Ana Beatriz, pela gentileza, solidariedade e apoio em todas as questões burocráticas deste trabalho.

Aos meus colegas do laboratório de biocombustíveis, Douglas e Igor, pela amizade e apoio.

Ao meu namorado Thales, pelo amor, incentivo e presença nos principais momentos deste mestrado.

Por fim à minha mãe, Maria Arlete, pelo apoio incondicional, por me inspirar a iniciar e concluir o mestrado.

RESUMO

BATISTA, P. S. **Uso do nariz eletrônico (*e-nose*) como instrumento de pré-classificação de óleos e gorduras residuais (OGR) destinados à produção de biodiesel.** 2018. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2018.

Atualmente, o uso de óleo e gordura residual (OGR) de fritura de alimentos como matéria-prima na produção de biodiesel no Brasil representa menos de 1% do total. O principal limitante é que após o processo de fritura o óleo pode adquirir características que o tornam inadequado para obtenção de biocombustível pela via de produção tradicional. Para viabilizar economicamente o reaproveitamento de OGR, é importante o desenvolvimento de métodos simples e de baixo custo capazes de avaliar seu potencial de uso como matéria-prima. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o uso do nariz eletrônico na seleção de OGR destinado à produção de biodiesel, em substituição aos métodos convencionais de análises físico-químicas. Foram selecionadas 36 amostras de OGR provenientes de uso doméstico e comercial, cujas características físico-químicas foram obtidas pela análise do índice de acidez, índice de peróxido, densidade e viscosidade cinemática. Biodiesel foi produzido a partir do OGR, por meio da transesterificação alcalina na temperatura de 60°C e tempo de 2h, utilizando etanol na razão molar OGR/álcool de 1/9 e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador na quantidade de 1% m/m. As amostras de biodiesel foram caracterizadas de acordo com especificações da pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em relação ao teor de éster, índice de acidez, densidade e viscosidade cinemática. As amostras de OGR foram caracterizadas em termos do seu perfil olfativo, através do nariz eletrônico, interpretados por aplicação do modelo estocástico e análise discriminante quadrática. O modelo permitiu uma avaliação qualitativa de parâmetros de interesse sem a necessidade de testes físico-químicos, com precisão de 80% a 92%. Os resultados demonstraram que o nariz eletrônico é uma ferramenta promissora na predição da qualidade do biodiesel com base no perfil olfativo de uma amostra de OGR.

Palavras- chave: Biodiesel. Óleo e gordura residual (OGR). Nariz eletrônico. Modelo estocástico.

ABSTRACT

BATISTA, P. S. **Use of the electronic nose (e-nose) as an instrument for pre-classification of waste cooking oil (WCO) destined to biodiesel production.** 2018. 68 p. Dissertation (Master in Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena / SP, 2018.

Currently, the use of waste cooking oil (WCO) as raw material in the production of biodiesel in Brazil represents less than 1% of the total. The main limitation is that after the frying process the oil can acquire characteristics that make it unsuitable for obtaining biofuel through the traditional way of production. In order to economically make feasible the reuse of OGR, it is important to develop simple and low cost methods capable of evaluating its potential use as raw material. In this context, this work aimed to evaluate the use of electronic nose in the selection of WCO for biodiesel production, replacing the conventional methods of physical-chemical analysis. 36 samples of WCO from domestic and commercial use were selected, whose physicochemical characteristics were obtained by the analysis of acidity level, peroxide level, density and kinematic viscosity. Biodiesel was produced from the OGR by means of the alkaline transesterification at 60°C and time of 2h using ethanol in the molar ratio OGR / alcohol of 1/9 and potassium hydroxide (KOH) as catalyst in the amount of 1% m/m. The biodiesel samples were characterized according to specifications of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), in relation to the ester content, acidity level, density and kinematic viscosity. The WCO samples were characterized in terms of their olfactory profile through the electronic nose, interpreted by the stochastic model and quadratic discriminant analysis. The model allowed a qualitative evaluation of parameters of interest without the need of physical-chemical tests, with precision of 80% to 92%. The results demonstrate that e-nose is a promising tool in the prediction of biodiesel quality based on the olfactory profile of a sample of WCO.

Keywords: Biodiesel. Waste cooking oil (WCO). Electronic nose. Stochastic model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução dos biocombustíveis no Brasil	16
Figura 2 - Evolução dos últimos anos produção do biodiesel no Brasil.....	19
Figura 3 - Esquema da produção de biodiesel	20
Figura 4 - Reação geral de transesterificação	21
Figura 5 - Etapas da reação de transesterificação alcalina.....	22
Figura 6 - Reações de hidrólise, saponificação e neutralização	23
Figura 7 - Etapas da reação de transesterificação ácida.....	24
Figura 8 - Sinal típico do nariz eletrônico.	32
Figura 9 - Conjunto de sinais de 32 sensores do nariz eletrônico Cyranose 320 (Smiths Detection).....	33
Figura 10 - Mecanismo dos sensores do nariz eletrônico.....	39
Figura 11 - Comportamento típico do sinal do nariz eletrônico	41
Figura 12 - Intervalos de confiança de 95% para o valor médio do R^2 para os sensores 17, 18 e 28.....	48
Figura 13 - Parâmetro k do modelo ajustado para os sensores 17 e 28 (média e 95% IC) de amostras de OGR dos grupos BD1 e BD0.....	48
Figura 14 - Parâmetro p do modelo ajustado para os sensores 18 e 28 (média e 95% IC) de amostras de OGR dos grupos BD1 e BD0.....	49
Figura 15 - Parâmetros $a+bk$ do modelo ajustado para o sensor 28 (média e 95% IC) de amostras de OGR dos grupos BD1 e BD0.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Especificações do biodiesel	25
Tabela 4.1 - Resultados da caracterização do OGR.....	44
Tabela 4.2 - Resultados da caracterização do biodiesel.....	46
Tabela 4.3 - Parâmetros significativos nas análises discriminantes quadráticas com cross-validation e variáveis significativas do modelo estocástico.....	51
Tabela 4.4 - Matriz de confusão obtida pela análise discriminante quadrática para o parâmetro teor de éster	51
Tabela 4.5 - Matriz de confusão obtida pela análise discriminante quadrática para o parâmetro índice de acidez.....	52
Tabela 4.6 - Matriz de confusão obtida pela análise discriminante quadrática para o parâmetro densidade.....	52
Tabela 4.7 - Matriz de confusão obtida pela análise discriminante quadrática para o parâmetro viscosidade cinemática.....	53

LISTA DE SIGLAS

- ABNT** Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANP** Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
- AOCS** American Oil Chemists Society
- ASTM** American Society for Testing and Materials
- CA** Análise de Agrupamento
- CDCl₃** Clorofórmio Deuterado
- CEN** Comité Européen de Normalisation
- CIRIS** Método de Supressão de Interferência
- DCSSR** Double-layered cascaded series stochastic resonance
- DFA** Análise de Função Discriminante
- EN** Norma Europeia
- ISO** International Organization for Standardization
- KOH** Hidróxido de Potássio
- LDA** Análise Discriminante Linear
- MCT** Ministério da Ciência & Tecnologia
- MOS** Óxidos Metálicos Semicondutores
- NaOH** Hidróxido de Sódio
- OGR** Óleo e Gordura Residual
- PCA** Análise de Componentes Principais
- PLSR** Regressão Parcial de Mínimos Quadrados
- PNPB** Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
- RMN ¹H** Ressonância Magnética Nuclear de Próton
- SR** Ressonância Estocástica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Biocombustíveis	15
2.2 Biodiesel	17
2.2.1 Reação de transesterificação	20
2.2.2 Especificações da ANP	25
2.3 Óleos e gorduras para a produção de biodiesel	26
2.4 Óleo e gordura residual (OGR) na produção de biodiesel	29
2.5 Nariz eletrônico	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Coleta do óleo residual de fritura (OGR)	35
3.2 Caracterização do OGR	35
3.2.1 Índice de acidez	35
3.2.2 Índice de peróxido	36
3.2.3 Densidade a 20°C	36
3.2.4 Viscosidade cinemática a 40°C	37
3.3 Síntese de biodiesel	37
3.4 Caracterização do biodiesel	38
3.5 Análise do perfil olfativo	38
3.5.1 Modelo estocástico	40
3.5.2 Análise discriminante quadrática	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Caracterização do OGR	43
4.2 Caracterização do Biodiesel	45
4.3 Perfil olfativo	47
4.4 Predição das características do biodiesel	50
5 CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS	56
APENDICE A- Espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ¹H) da região 4,05- 4,35 ppm dos ésteres etílicos obtidos a partir de OGR	63

1 INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis representam um importante papel diante da necessidade de exploração de recursos energéticos alternativos aos combustíveis fósseis, principal fonte de energia utilizada no mundo. A crescente demanda energética resultou na diminuição substancial dos reservatórios de petróleo, gás natural e carvão mineral e, aliado a este problema, o aumento no uso de combustíveis fósseis é apontado como a principal causa da poluição atmosférica.

O biodiesel é um exemplo de biocombustível que, além de colaborar com a diversificação da matriz energética de um país, é vantajoso em termos ambientais e sociais. No Brasil, desde 2002 é obrigatória a adição de uma porcentagem deste biocombustível ao diesel comercializado e atualmente este valor corresponde a 8% (ANP, 2018). O principal desafio na cadeia de produção do biodiesel é viabilizá-la economicamente e, neste contexto, a escolha da matéria-prima é um dos principais fatores de impacto no preço final do biodiesel. O óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada no país, em razão de sua alta disponibilidade, porém tem-se incentivado a diversificação das matérias-primas, priorizando aquelas que não competem com a produção de alimentos.

Uma alternativa é a reutilização de óleos e gorduras residuais (OGR) de processos de fritura de alimentos que, além de contribuir para viabilização econômica do biodiesel, resulta no reaproveitamento energético de um resíduo que, se descartado de forma inadequada, pode causar danos ao meio ambiente.

No entanto, o OGR representa menos de 1% do total da matéria-prima destinada à produção de biocombustíveis no Brasil. A principal limitação é que, no processo de fritura, o óleo tende a sofrer degradação e modificação de propriedades que influenciam no processo de obtenção do biodiesel.

Para monitorar o estado de degradação do OGR e avaliar seu potencial de uso, geralmente são utilizados métodos analíticos físico-químicos que, apesar de confiáveis, são complexos e utilizam grande quantidade de solventes e reagentes químicos. Portanto, para que o OGR se torne uma matéria-prima mais representativa é importante o desenvolvimento de métodos alternativos de monitoramento da qualidade de óleos e gorduras residuais, que priorize rapidez, simplicidade e baixo custo.

Neste contexto, o nariz eletrônico (e-nose), um instrumento que se baseia no sistema biológico de recepção e interpretação de odores, pode ser uma ferramenta utilizada na seleção de amostras de OGR destinadas à produção de biodiesel, fornecendo uma

análise rápida e não destrutiva. Este equipamento tem sido aplicado na área médica, no monitoramento da qualidade do ar, na indústria de alimentos, dentre outros (GUOHUA et al., 2015; XU et al., 2016).

Este trabalho teve como objetivo avaliar o uso do nariz eletrônico na detecção de amostras de óleo e gordura residual (OGR) capazes de produzir biodiesel, de acordo com os padrões exigidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em substituição aos métodos convencionais de análises físico-químicas.

Os objetivos específicos foram:

- i) Determinar as características físico-químicas de 36 amostras de OGR, através da análise do índice de acidez, índice de peróxido, densidade e viscosidade cinemática.
- ii) Obter os perfis olfativos das amostras de OGR usando um nariz eletrônico.
- iii) Sintetizar amostras de biodiesel a partir do OGR e caracterizá-las de acordo com especificações da ANP para o teor de éster, índice de acidez, densidade e viscosidade cinemática.
- iv) Aplicar o modelo estocástico e análise discriminante quadrática aos perfis olfativos para identificar amostras de OGR que sejam adequadas para a geração de biodiesel compatível com as especificações da ANP.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biocombustíveis

No contexto da necessidade por geração de energia de forma sustentável, os biocombustíveis destacam-se como substitutos aos combustíveis fósseis e contribuem para a mitigação da poluição atmosférica. Exemplos como biodiesel, etanol e carvão vegetal são produzidos a partir de biomassa renovável, como plantas oleaginosas, cana-de-açúcar e outras fontes de matéria orgânica e podem ser usados para gerar energia de forma isolada ou adicionados a outros combustíveis (JASPER; BIAGGIONI; SILVA, 2013). Eles poluem menos, em razão de, em geral, emitirem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e, além disso, seu processo de produção tende a ser mais limpo.

A produção e o consumo de combustíveis derivados de fontes fósseis são abundantes desde a descoberta do petróleo, no final do século XIX. Com a evolução da indústria petroquímica, esse produto tornou-se mais barato, aumentando a sua demanda. Porém, nos anos 70 esse cenário mudou, por conta da crise do petróleo. O preço dessa matéria-prima praticamente triplicou e foi registrado um aumento nas investigações, por parte dos pesquisadores americanos, em torno do uso de óleos vegetais como fonte de combustível.

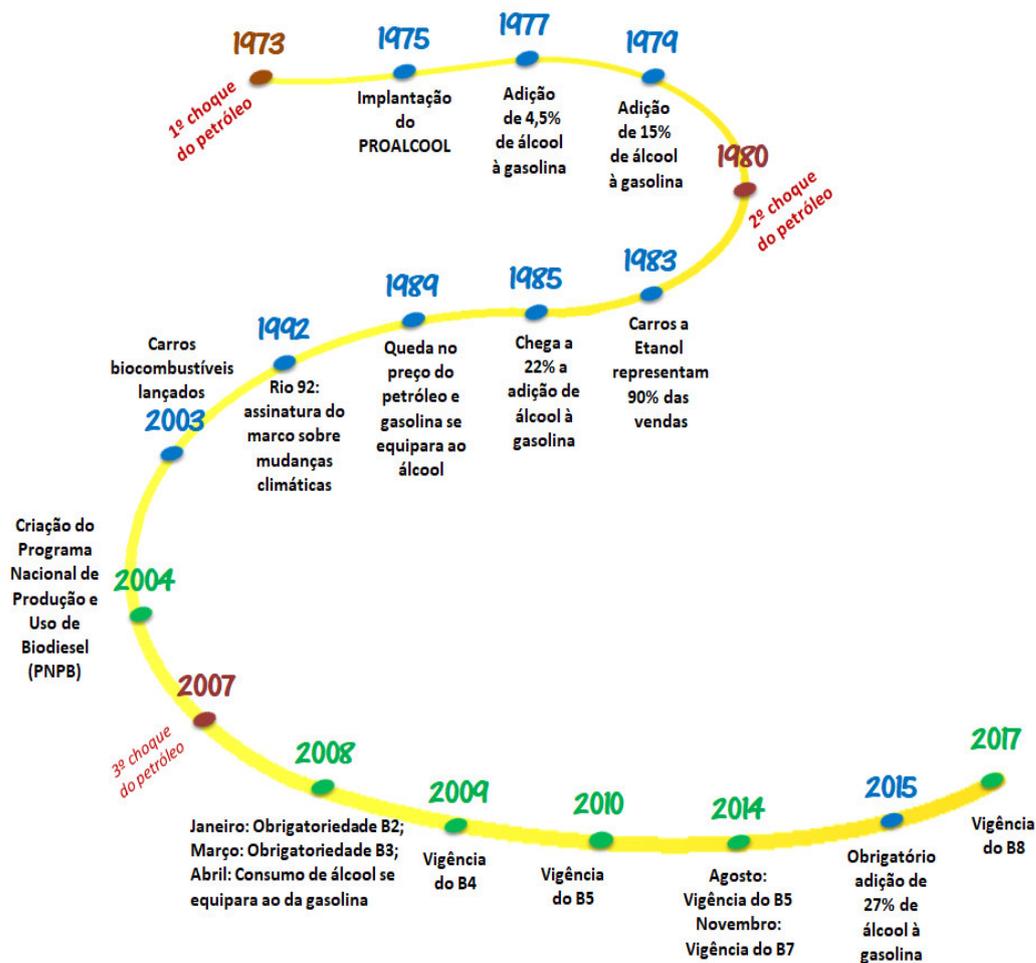
Assim, na agricultura, surgem novas técnicas de cultivo de matéria-prima destinada à produção de biocombustíveis, otimizando os custos e alavancando as condições de desenvolvimento da indústria no setor, como é o exemplo da indústria sucroalcooleira.

Vale ressaltar a importância em analisar as vantagens do cultivo de certos tipos de plantas para uso na produção de biocombustíveis, levando-se em conta os riscos associados ao uso de produtos químicos e o quanto esse plantio pode interferir na produção de culturas destinadas à alimentação (BUSCHINELLI et al., 2007).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), aproximadamente 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são renováveis e o país é favorecido por possuir grande área para o cultivo de biomassa que pode ser destinada à produção de biocombustíveis (ANP, 2018). Isto contribui também para a melhoria do quadro social do país, com a criação de programas governamentais que incentivem o plantio por agricultores de pequeno porte, gerando emprego e desenvolvimento em regiões mais isoladas (BRAGA, C.; BRAGA, L., 2012).

A Figura 1 representa de forma resumida a evolução dos biocombustíveis no Brasil, que constituem uma realidade no cenário energético nacional, elevando o país a uma posição almejada dentre países que buscam por fontes de energia renovável. Os cenários pesquisados apontam que a produção de biocombustíveis tende a ser crescente nos próximos anos (FERNANDES et al., 2015).

Figura 1 - Evolução dos biocombustíveis no Brasil



Fonte: Adaptado de (ECOMASSA, 2016).

Um marco no âmbito de biocombustíveis no Brasil é o Programa Nacional do Álcool, o Proálcool. Implantado em 1975, como incentivo de desenvolvimento do etanol como substitutivo da gasolina, o programa é considerado uma experiência de sucesso no setor comercial de biomassa como fonte de energia (BRAGA, C.; BRAGA, L., 2012). O etanol tornou-se hoje a principal bioenergia utilizada no mundo, tendo o Brasil como um dos líderes na produção utilizando como matéria-prima a cana de açúcar. Dentre os fatores

que contribuíram para esse resultado, estão a boa safra de cana de açúcar e as medidas do governo, que aumentaram a atratividade do etanol (ANP, 2018).

O biodiesel também é destaque no cenário de energia limpa no país, podendo ser produzido a partir de óleos e gorduras, animais e vegetais. Com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), em 2004, o Brasil despontou na produção mundial desse biocombustível, desenvolvendo tecnologia própria e avançada. O PNPB tem como objetivo a implementação, de forma sustentável, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional (MATTEI, 2010).

2.2 Biodiesel

O termo “biodiesel” teve seu primeiro registro em 1980, no *Chemical Abstracts*, e desde então se popularizou. Nos anos 2000 são registradas as primeiras pesquisas no âmbito de novas tecnologias de produção de biodiesel em universidades e centros de pesquisa brasileiros. Em 30 de outubro de 2002, com a Portaria nº 702/02 do Ministério da Ciência & Tecnologia- MCT foi lançado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel, o PROBIODIESEL, primeira ação governamental tomada para impulsionar essas pesquisas científicas. Em 2004, o PROBIODIESEL passou a ser o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, o PNPB, e representou importante iniciativa a fim de viabilizar a utilização desse biocombustível como fonte alternativa de energia. No ano de 2005, a Lei federal 11.097/2005 introduziu o biodiesel na matriz energética do país e estabeleceu as condições legais para a obrigatoriedade de adição de uma porcentagem de biodiesel em todo óleo diesel comercializado no Brasil (MATTEI, 2010; TEIXEIRA; COLAÇO; CALDEIRA, 2013). Essa mesma Lei atribuiu à ANP a competência de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e regular a produção, transporte, armazenamento e comercialização do biodiesel, com foco na proteção ao consumidor.

Biodiesel é quimicamente definido como éster monoalquílico de ácidos graxos, derivados de diferentes fontes de lipídeos de ocorrência natural, como óleos vegetais e gorduras animais. Esse biocombustível é obtido pela reação entre um triacilglicerol e um álcool de cadeia curta, usualmente etanol ou metanol, na presença de um catalisador, ácido ou básico e pode ser utilizado em motores diesel, de forma pura ou misturado ao óleo diesel comum (COSTA NETO et al., 2000).

A nomenclatura BX é usada para designar a porcentagem de biodiesel contida no combustível comercializado, em que X é a porcentagem em volume do biodiesel na mistura. Assim, o biodiesel puro (com 100% de biodiesel) é nomeado B100.

Atualmente, o percentual obrigatório de biodiesel adicionado na mistura com o diesel comercializado no Brasil é de 8% (B8) e as perspectivas são de aumento desse valor. De acordo com o cronograma divulgado pela ANP, o percentual chegará a 10% (B10) até março de 2019, conforme a Lei nº 13.263/2016 (ANP, 2016).

O uso de biodiesel, em substituição aos combustíveis derivados do petróleo, apresenta vantagens, como (KRAHL et al., 2006; GARTNER; REINHARDT, 2006):

- a) a condição de ser livre de enxofre e compostos aromáticos, logo, poluir menos;
- b) possuir alto número de cetano, que aumenta o poder de combustão do motor;
- c) ter maior ponto de fulgor que o diesel de petróleo;
- d) promover menor emissão de partículas de hidrocarbonetos;
- e) possuir caráter biodegradável e não tóxico;
- f) possibilidade de ser produzido a partir de matérias-primas renováveis.

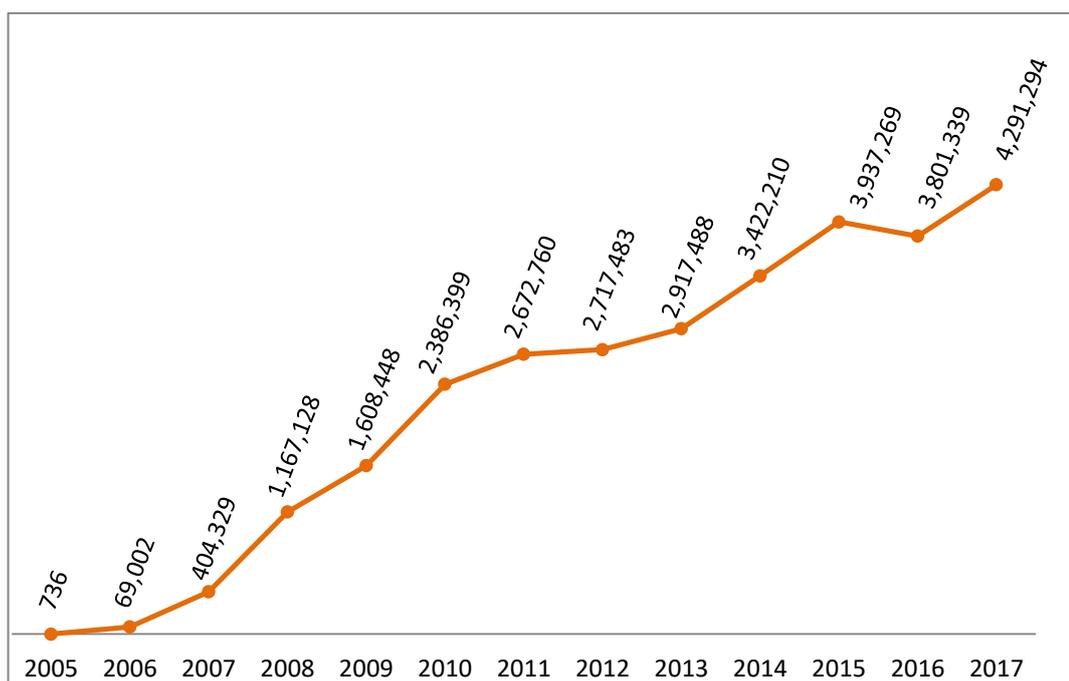
O biodiesel pode reforçar a segurança energética de um país e a grande maioria possui condições de produzi-lo, diferente dos combustíveis derivados de fontes fósseis, que se concentram em áreas pontuais (LIN et al., 2011).

A produção de biodiesel no Brasil é crescente, apesar da pequena queda de produtividade em 2016, provavelmente causada pela crise financeira que atingiu o país. Cremonez et al. (2015) estudaram o cenário atual e perspectivas da produção de biodiesel no Brasil e concluíram que a produção e o uso desse produto como combustível continuam sendo encarados como uma oportunidade de negócio.

A Figura 2 apresenta a produção de biodiesel no Brasil nos últimos anos.

Segundo Campos (2003), a implementação de biodiesel em grande escala no Brasil pode abrir oportunidades para vários segmentos da sociedade, principalmente envolvendo a integração das cadeias de produção de etanol e de oleaginosas, gerando maior demanda de empregabilidade e participação da sociedade (CAMPOS, 2003).

Figura 2 - Evolução dos últimos anos produção do biodiesel no Brasil



Fonte: Adaptado de (ANP, 2017).

O principal desafio no uso de biodiesel em grande escala, no entanto, é viabilizar economicamente e sustentavelmente seu processo de produção. É necessário dar ênfase em atingir um processo de menor custo e que, ao mesmo tempo, promova a gestão efetiva da terra (JANAUN; ELLIS, 2010).

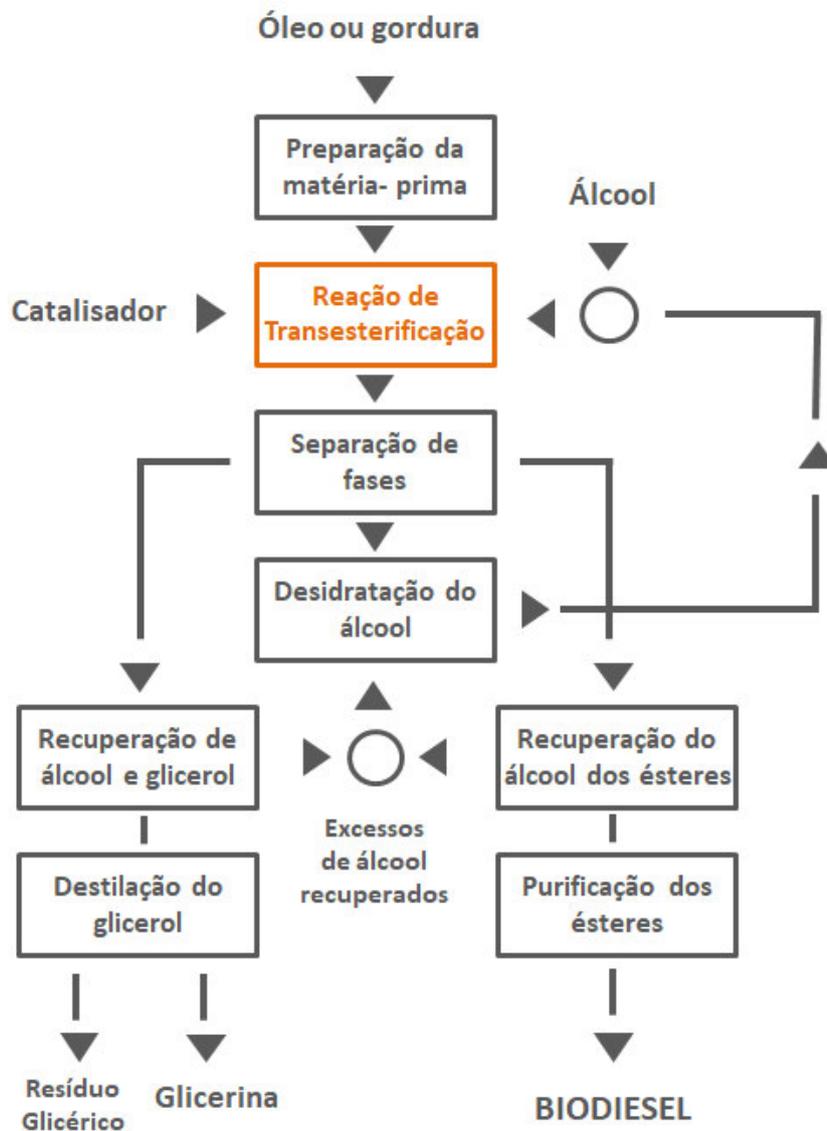
O processo mais utilizado para produzir biodiesel, esquematizado na Figura 3, é através da reação de transesterificação, que modifica a estrutura dos lipídeos e torna as propriedades físico-químicas do óleo vegetal ou a gordura animal, próximas às do óleo diesel (DELATORRE et al., 2011).

O produto da reação de transesterificação segue pelas etapas de separação das fases, cuja fase pesada é composta de glicerol, de álcool, água e impurezas. O álcool e o glicerol podem ser recuperados. O biodiesel, obtido da fase leve, passa por processo de purificação, através de lavagens, secagem, filtragem e/ou centrifugação e posteriormente é submetido a testes de qualidade, devendo atender a especificações da ANP para ser comercializado.

Deve ser dada atenção ao glicerol, que é o principal subproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. Geralmente, o glicerol é queimado em caldeiras nas indústrias, porém o rendimento energético dessa queima é baixo, levando a um descarte incorreto do produto no meio ambiente. Para contornar esse problema estão sendo desenvolvidas rotas de transformação de glicerol a produtos de maior valor agregado, com

viabilidade de aplicação na indústria de cosméticos, fármacos, higiene bucal, ração de suínos, resinas, dentre outras (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Figura 3 - Esquema da produção de biodiesel



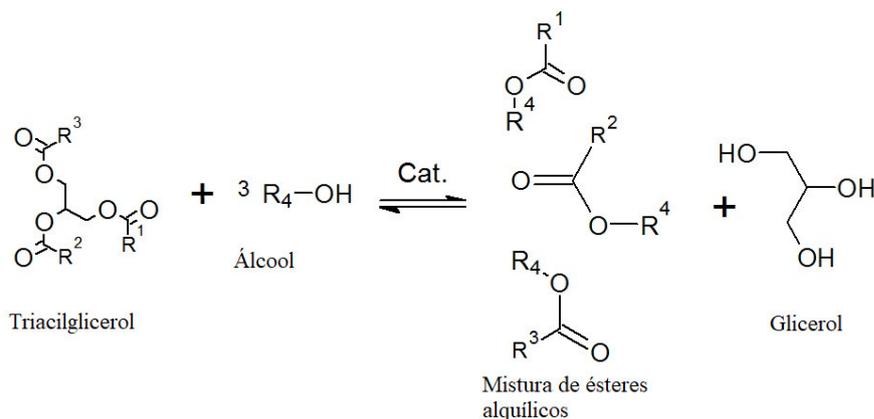
Fonte: Adaptado de (PARENTE, 2003).

2.2.1 Reação de transesterificação

Na reação de transesterificação um mol de triacilglicerol reage com três mol de álcool, associado a um catalisador, tendo como produto uma mistura de ésteres alquílicos e um mol de glicerol. A Figura 4 esquematiza a reação geral de transesterificação de um triacilglicerol.

A reação de transesterificação acontece em três etapas, em que são formados como intermediários os diglicerídeos e os monoglicerídeos. Primeiramente os triacilgliceróis são convertidos a diglicerídeos e esses, em seguida, se convertem a monoglicerídeos. Numa terceira etapa, os monoglicerídeos são convertidos a glicerol e, em cada uma das três etapas uma molécula de éster é produzida (GERIS et al., 2007).

Figura 4 - Reação geral de transesterificação



Fonte: Adaptado de (MARTINS, 2006).

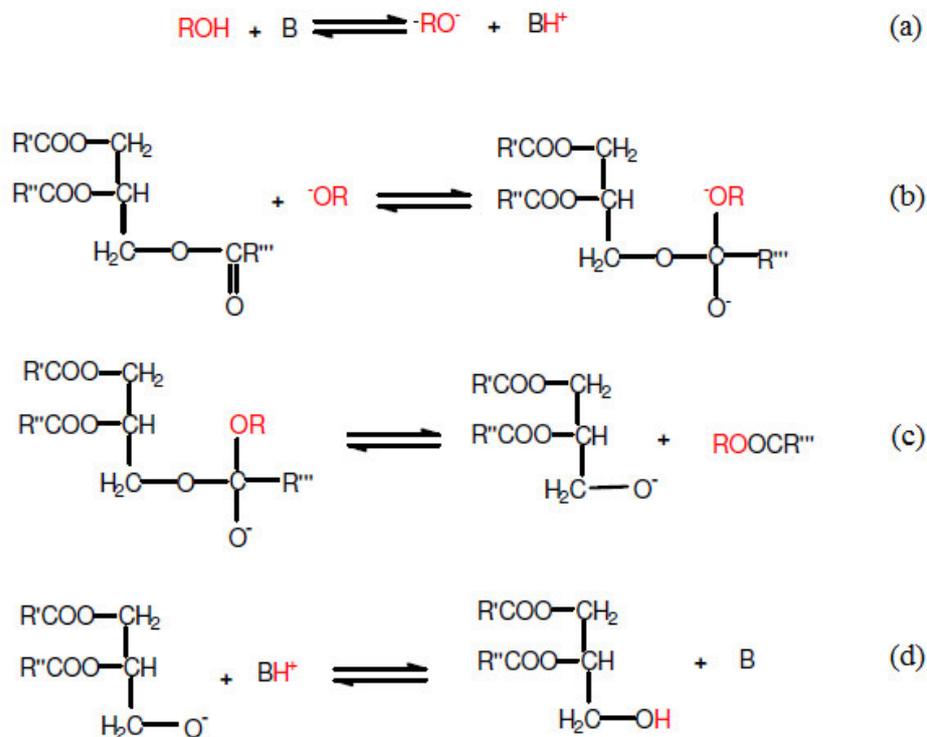
O álcool, considerado o agente de transesterificação, é utilizado em excesso devido ao caráter reversível da reação (PAIVA et al., 2013). O metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel, por ser altamente reativo e exigir menor temperatura e tempo de reação, contudo em um país como o Brasil, no qual a disponibilidade do etanol é alta, a rota etílica pode ser vantajosa por tornar a produção de biodiesel mais limpa e renovável (COSTA NETO et al., 2000).

Catalisadores homogêneos em meio alcalino prevalecem como a opção mais imediata e economicamente viável para a produção de biodiesel (RAMOS et al., 2003). Apesar de menos utilizados, os catalisadores heterogêneos, apresentam vantagens interessantes, como possibilidade de reaproveitamento, maior facilidade de separação do produto, dentre outras, tornando o processo mais limpo.

2.2.1.1 Transesterificação alcalina

Na obtenção de biodiesel por rota alcalina, os ésteres são os triacilgliceróis e o nucleófilo é um alcóxido. O mecanismo da reação é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Etapas da reação de transesterificação alcalina



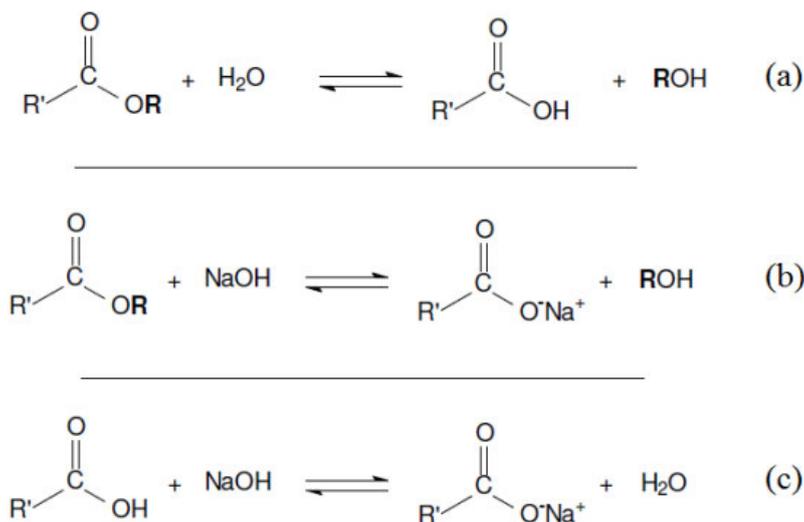
Fonte: Adaptado de (MARTINS, 2006).

As principais etapas da reação são: (a) formação de um alcóxido, através da reação da base com um álcool; (b) adição do nucleófilo; (c) eliminação do grupo de saída; (d) regeneração do catalisador.

É importante ressaltar que na transesterificação alcalina os reagentes devem ser isentos de umidade, evitando reações secundárias indesejáveis como hidrólise e saponificação, esquematizadas na Figura 6. A hidrólise leva a formação de ácidos graxos livres, que podem reagir com catalisador, inativando-o e promover a saponificação (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Os sabões formados diminuem o rendimento do processo e dificultam a purificação dos produtos. A presença de grande quantidade de ácidos graxos livres também se torna um inconveniente.

Figura 6 - Reações de hidrólise, saponificação e neutralização



(a) Hidrólise (b) Saponificação (c) Neutralização de ácidos graxos livres

Fonte: Adaptado de (MARTINS, 2006).

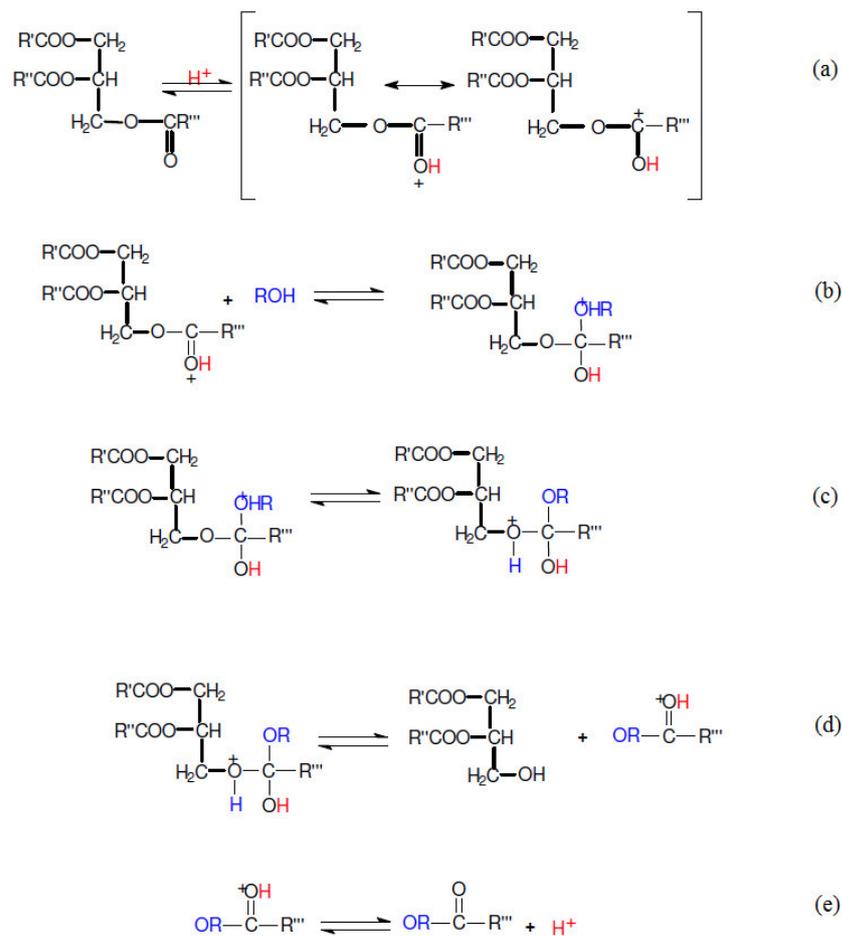
Quando a produção de biodiesel parte de um óleo ou gordura de elevada acidez, a reação de esterificação pode ser aplicada como um pré-tratamento para diminuição do índice de acidez dessa matéria-prima, seguida pela reação de transesterificação alcalina (GALANTE, 2012; MACHADO, 2013). A desvantagem é que essa etapa eleva o custo da produção de biodiesel.

2.2.1.2 Transesterificação ácida

A reação de transesterificação via catálise ácida requer condições mais extremas para ocorrer. Geralmente os catalisadores são ácidos fortes, associados à causa de corrosão dos equipamentos usados no processo de produção de biodiesel por transesterificação ácida (SUAREZ et al., 2009).

Os passos dessa reação, esquematizados na Figura 7, são: (a) ativação da carbonila, tornando-a exposta ao ataque nucleofílico do álcool; (b) adição do nucleófilo (c) prototropismo intermolecular (d) eliminação do grupo abandonador (diglicerídeo) (e) desprotonação da carbonila no éster formado (SILVA; NETO, 2013).

Figura 7 - Etapas da reação de transesterificação ácida



Fonte: Adaptado de (MARTINS, 2006).

Nesse mecanismo, a carbonila é protonada pelo ácido e o sítio fica mais eletropositivo, favorecendo o ataque do álcool. Por isso, a transesterificação por rota ácida sofre menos interferência da umidade ou de impurezas. Por outro lado, a reação por via ácida demanda mais tempo e maiores temperaturas em comparação com a básica, pois o álcool, que atua como nucleófilo nessa reação, é mais fraco do que o íon alcóxido, que é o nucleófilo da transesterificação alcalina (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; SILVA; NETO, 2013).

Na transesterificação ácida para produção de biodiesel, deve-se garantir que os ácidos sejam completamente eliminados do produto, já que resíduos ácidos no biocombustível podem ocasionar corrosão do motor ou degradação dos ésteres (FILLIÈRES; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 1995).

2.2.2 Especificações da ANP

As especificações de qualidade do biodiesel são regulamentadas pela ANP e foram baseadas nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e em normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e *Comité Européen de Normalisation* (CEN). Os padrões de qualidade especificados foram baseados em normatizações comumente usadas em diesel mineral e óleos vegetais (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

As principais propriedades são especificadas na Tabela 2.1, com seus valores limites e métodos de ensaio recomendados.

Tabela 2.1 - Especificações do biodiesel

Características	Unidade	Normas		
		ANP ^a	ASTM ^b	EM ISO ^c
Densidade a 20°C	Kg.m ⁻³	850-900	-	860-900 ^a
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² . s ⁻¹	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-5,0
Teor de água, máx.	mg/kg	500	-	500
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	130	120
Teor de éster, mín.	% (m/m)	96,5	-	96,5 ^b
Teor de enxofre, máx.	mg/kg	50	15(500)	10
Número de cetano, mín.	-	Anotar	47	51
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerol livre, máx.	% (m/m)	0,02	0,02	0,02 ^b
Glicerol total, máx.	% (m/m)	0,25	0,24	0,25 ^b
Metanol ou etanol, máx.	% (m/m)	0,2	-	0,2 ^b
Índice de iodo, máx.	g/100g	Anotar	-	120
Estabilidade oxidativa (110°C) min.	Horas	6	-	6

Fonte: (Adaptado de BRUNSCHWIG; MOUSSAVOU; BLIN, 2012).

Nota: ^aANP: Norma Brasileira

^bASTM: Norma americana

^cEN ISO: Norma europeia.

As propriedades físico-químicas do biodiesel foram padronizadas com o objetivo de garantir seu máximo desempenho no motor diesel, bem como a segurança em seu transporte e armazenamento. Alguns fatores causam variação nas propriedades desse

biocombustível, como a presença de contaminantes no biodiesel e a ineficiência da reação ou de alguma etapa de purificação (GUTIÉRREZ-OPPE, 2013).

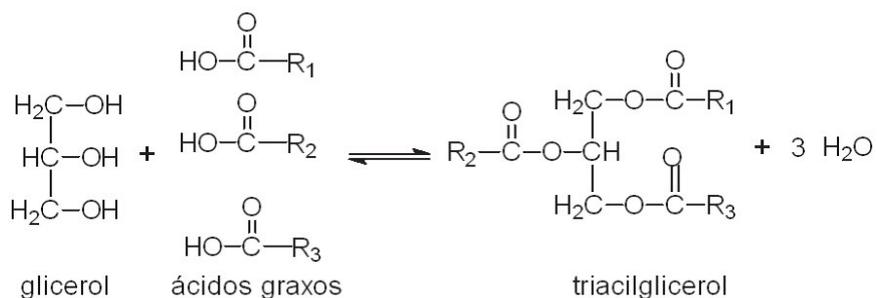
Essas características exigidas para o biodiesel devem ser determinadas de acordo com os métodos de ensaio mais recentes publicados pela ABNT, ASTM e EN/ ISO e é de responsabilidade do produtor e/ou do importador garantirem a qualidade do biodiesel a ser comercializado (ANP, 2018).

2.3 Óleos e gorduras para a produção de biodiesel

Diversas fontes de óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, podem ser utilizadas como matéria-prima para obtenção de biodiesel, como os óleos de soja, palma, mamona, algodão, pinhão manso, babaçu e óleo extraído de algas, sebo bovino, óleo de peixe, gordura de porco e óleos e gorduras residuais de fritura de alimentos (CAMPOS, 2003).

Os óleos vegetais e as gorduras animais são substâncias compostas, predominantemente, por triacilgliceróis. O triacilglicerol é um éster, produto da esterificação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol, como apresentado na Figura 8.

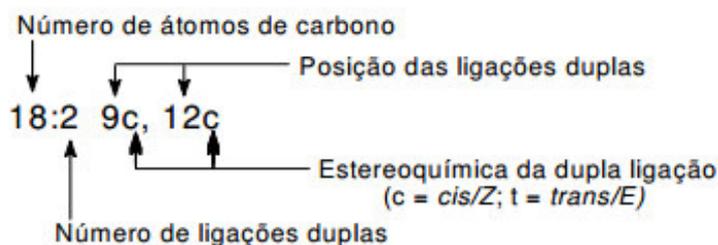
Figura 8 - Reação simplificada de formação do triacilglicerol



Fonte: Adaptado de (TEIXEIRA, 2010).

A maioria dos óleos e gorduras se difere pela constituição em ácidos graxos, em relação ao tamanho de sua cadeia carbônica e ao número de insaturações (REDA; CARNEIRO, 2007). A Figura 9 apresenta o esquema de designação da nomenclatura dos ácidos graxos.

Figura 9 - Esquema de nomenclatura dos ácidos graxos



Fonte: Adaptado de (MARTINS, 2006).

As estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns e suas nomenclaturas são dadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Ácidos graxos e suas estruturas.

Ácidos graxos	Nomenclatura IUPAC	Estrutura	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behênico	Docosanóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignonocérico	Tetracosanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oleico	Cis-9-Octadecenóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	Cis-9,cis-12 cis 15-Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erúico	Cis-13-Docosenóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

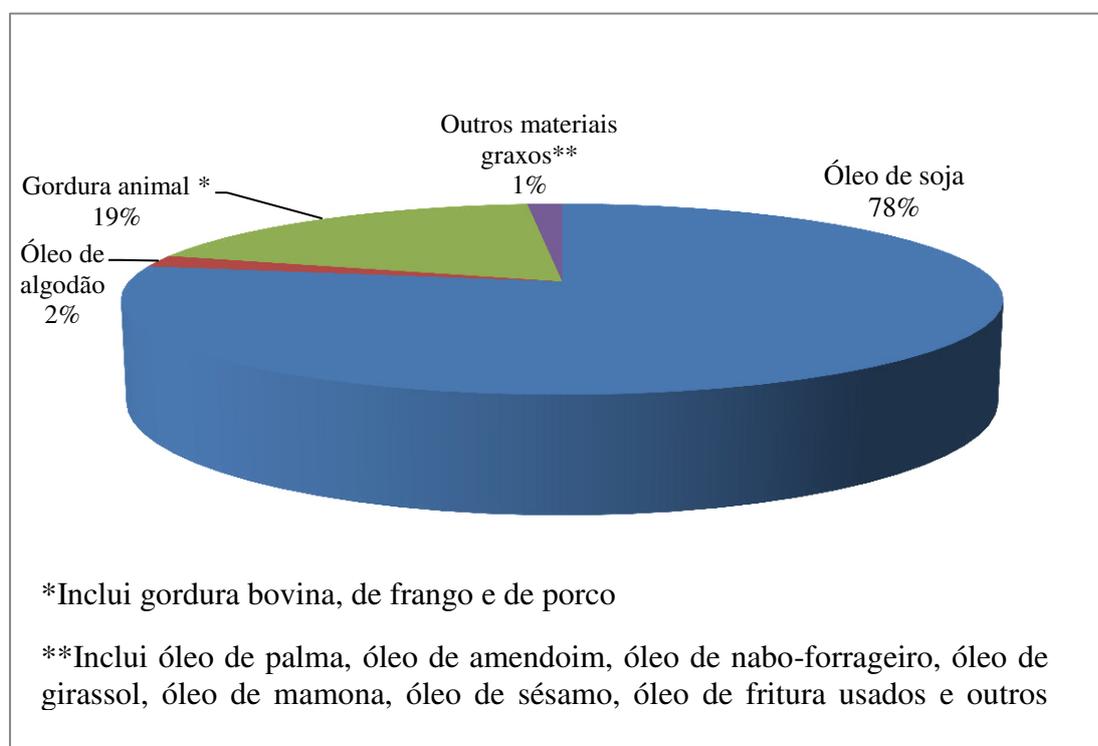
Fonte: (Adaptado de OLIVEIRA et al., 2008).

A composição em ácidos graxos da matéria-prima usada para produzir biodiesel influencia diretamente algumas propriedades físico-químicas do biocombustível produzido. Por exemplo, nos aspectos, tamanho da cadeia do ácido graxo, quanto maior número de carbonos da molécula de ácido graxo, maior será o número de cetano do biodiesel, tendo essa propriedade a característica de modificar as condições de combustão no motor (SILVA; NETO, 2013).

Por serem constituídos, em sua maioria, de ácidos graxos insaturados, os óleos são líquidos em temperatura ambiente, já que as insaturações da cadeia dificultam o agrupamento da cadeia de triacilglicerol, fazendo com que aconteça fusão a baixas temperaturas. Já a gordura, constituída majoritariamente de ácidos graxos saturados, é sólida à temperatura ambiente (OLIVEIRA et al., 2008).

Os óleos vegetais são a principal escolha dentre as fontes de biomassa para produção de biodiesel, como apresentado na Figura 10, contendo as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em 2016.

Figura 10 - Principais matérias- primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil em 2016



Fonte: Adaptado de (ANP, 2017).

O óleo de soja é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil, equivalente a aproximadamente 78% do total em 2016 (ANP, 2018). Apesar de ser um dos grãos que menos produz óleo por hectare plantado, a cadeia produtiva da soja é consolidada no país e a extração do óleo é consequência da demanda crescente por farelo de soja, seu principal coproduto, tornando o uso dessa matéria-prima economicamente viável para produção de biocombustíveis (MAHMUDUL et al., 2017).

No entanto, a utilização de óleo de soja tem sido criticada, pela possibilidade de colocar em risco a produção de alimentos (MAHMUDUL et al., 2017). Assim, incentiva-se

o uso de outras fontes de material graxo que geram óleos não comestíveis, aumentando o interesse em torno dos óleos de mamona e pinhão manso, por exemplo, fortalecendo ainda a agroindústria regional nas áreas semiáridas do país. A reutilização de óleos e gorduras vegetais residuais (OGR) de processos de fritura de alimentos também tem se mostrado atraente, na medida em que aproveita o óleo vegetal após a sua utilização na cadeia alimentar (SABUDAK; YILDIZ, 2010; YAAKOB et al., 2013).

2.4 Óleo e gordura residual (OGR) na produção de biodiesel

Uma alternativa para reduzir os custos de matéria-prima na produção de biodiesel é a reutilização de óleos e gorduras residuais (OGR). Essa matéria-prima é de baixo custo, já que é um resíduo proveniente do processo de fritura de alimentos. Além de aumentar a viabilidade econômica do processo, a reciclagem de OGR beneficia o ambiente e a sociedade, já que seu descarte incorreto está associado poluição dos solos e das águas (COSTA NETO et al., 2000; SILVA; NETO, 2013).

No entanto, a utilização de óleos residuais de fritura destinados à produção de biodiesel no Brasil ainda é baixa. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2016 menos de 1% do biodiesel produzido no Brasil foi proveniente de óleos residuais (ANP, 2017).

Um limitante no uso de OGR para a produção de biodiesel é que, dependendo de seu estado de degradação, constitui-se uma matéria-prima altamente heterogênea, com contaminantes que prejudicam a qualidade do biocombustível (BOTELHO, 2012). A presença de farinha solubilizada, por exemplo, causou uma diminuição no volume do biodiesel obtido, havendo a necessidade de mais uma operação unitária em seu processo de fabricação (SILVA FILHO et al., 2018). O óleo sofre degradação quando submetido à fritura por causa da exposição à alta temperatura, à umidade do alimento e oxigênio atmosférico, sofrendo alterações em suas propriedades, como elevações no seu nível de acidez, peróxidos e viscosidade, alterações no sabor, odor desagradável e escurecimento da cor.

Reações químicas complexas de oxidação, hidrólise, isomerização e polimerização, que podem levar à produção de peróxidos, aldeídos, ácidos graxos livres, polímeros e moléculas complexas voláteis, como acroleína, e outros compostos não-voláteis, ocorrem nos lipídeos. O monitoramento do estado de degradação do OGR é geralmente feito por

análises físico-químicas como dos índices de acidez e peróxido, viscosidade, dentre outros (MENDONÇA et al., 2008).

O índice de acidez é um indicativo da qualidade desse óleo residual, estando relacionado com as condições do seu uso e conservação, já que as reações de hidrólise e oxidação, sofridas pelo OGR no processo de fritura, causam aumento da concentração de íons de hidrogênio, conseqüentemente, no grau de acidez. Os radicais livres formados expõem o óleo a uma maior tendência de sofrer oxidação e nesse processo os peróxidos são formados. O índice de peróxido é também uma análise utilizada para auxiliar na medida do estado de degradação de óleos e gorduras (ALMEIDA et al., 2011).

Adicionalmente, o uso de OGR também é limitado em escala industrial por problemas relacionados à logística de coleta e armazenamento desse resíduo. Em grandes indústrias alimentícias e alguns restaurantes há um descarte correto para OGR, que geralmente é vendido para ser usado na produção biodiesel, sabão, ração para animais e massa de vidraceiro (ALVARENGA; SOARES, 2010). Porém, muitas vezes esses óleos são descartados nos esgotos ou direto no solo, causando poluição de lençóis freáticos, obstruções em tubulações de esgotos e sanitários, que necessitam assim de aplicação de produtos químicos para remoção, o que gera a contaminação de águas. (COSTA NETO et al., 2000). Grande parte da população ainda desconhece as conseqüências que essa ação pode ter e por isso são necessários esforços no sentido de conscientização e participação ativa da comunidade na coleta seletiva, para que assim o mercado de óleos e gorduras residuais seja representativo no mercado da agroindústria.

Existem muitos estudos sobre a produção de biodiesel a partir de OGR que concluem que essa prática é viável.

Felizardo et al. (2006) estudaram o uso de OGR na produção de biodiesel por transesterificação alcalina, tendo como catalisador o hidróxido de sódio (NaOH) e metanol como reagente alcóolico. As reações foram realizadas por 1h, usando metanol nas razões molares álcool/OGR entre 3,6 e 5,4 e catalisador em quantidades entre 0,2% e 1,0% da massa de OGR, que tinha acidez de 0,42 mg KOH/g. Os autores relataram conversões superiores a 98% para a fase de ésteres metílicos.

Phan e Phan (2008) estudaram o efeito de diferentes razões molares de metanol/OGR, concentrações de hidróxido de potássio e temperaturas na transesterificação alcalina OGR, visando produzir biodiesel. O teor de ésteres máximo do biodiesel foi 90% nas proporções de metanol/óleo de 8/1, temperatura de 50 ° C e 0,75%

em peso de KOH. Os valores de acidez das amostras de OGR variaram de 0,67 a 3,64 mg de KOH/g.

Santos et al. (2007) utilizaram OGR na produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação, com tempo de 1h e temperatura 55°C. Os óleos utilizados apresentavam valores de acidez entre 0,3 e 0,7 mg KOH/g. O álcool usado foi o metanol, em proporção molar de 6:1 em relação ao óleo e o catalisador NaOH, com quantidade de 1% em relação à massa de óleo. Os autores relataram conversão máxima de 80% em éster.

Bashir et al. (2018) utilizaram amostras de OGR com acidez de 1,00 mg de KOH/g e 2,55 mg de KOH/g na obtenção de biodiesel por transesterificação alcalina, relatando valores médios para o teor de ésteres de 97% e 95%, respectivamente. Neste estudo, foi utilizado 1% m/m de KOH e razão molar metanol/óleo de 6/1, com tempo de 2 h a uma temperatura de 60°C.

Christoff (2014), produziu biodiesel utilizando metanol como álcool transesterificante e NaOH como catalisador, na temperatura de 60°C e tempo de reação de 1 hora. Foi utilizada proporção molar álcool:OGR de 12:1 e 0,5% de catalisador em relação à massa de óleo. O OGR utilizado apresentava teor de ácidos graxos livres de 3,6 mg KOH/g e por isso quantidade adicional de hidróxido de sódio foi utilizada no pré-tratamento de neutralização dos ácidos graxos livres do óleo.

2.5 Nariz eletrônico

O nariz eletrônico é um instrumento usado para detectar odores, baseando-se no funcionamento biológico de detecção e interpretação de um odor para medição dos compostos voláteis de uma amostra. Esse equipamento fornece uma análise rápida e não destrutiva e pode ser aplicado em diversas áreas, dentre as quais estão monitoramento da qualidade de um processo de produção, do ar e da água, na indústria de alimentos, na área médica, auxiliando na detecção de doenças e na identificação de vazamentos químicos (WESTENBRINK et al., 2015; ROCCO et al., 2016; GUOHUA et al., 2015; PACIONI et al., 2014; MUMYAKMAZ; KARABACAK, 2015; WILSON, 2012).

O nariz eletrônico é dotado de sensores químicos eletrônicos, que desempenham o mesmo papel dos receptores no nariz humano, e um sistema de reconhecimento de padrão, que simula a interpretação cerebral (SANTOS, 2000; LISBOA; PAGE; GUY, 2009).

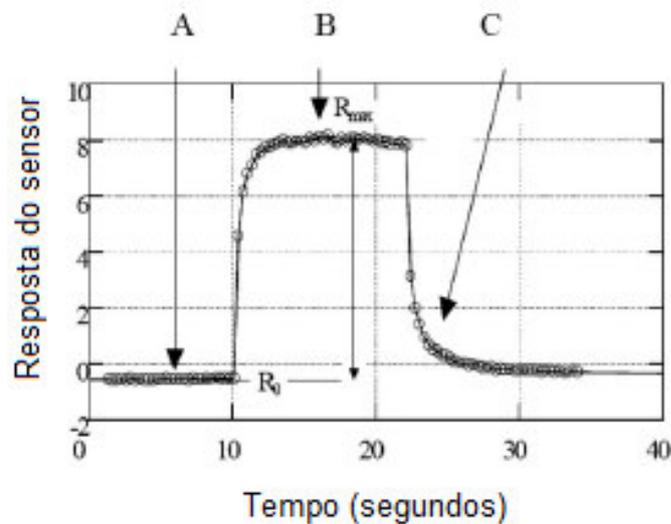
A percepção do odor, no nariz humano, se dá pelo epitélio olfativo, um conjunto de células receptoras, ou sensores biológicos, que identificam as moléculas odorantes, através

de sinais elétricos. Esses sinais são enviados ao cérebro, que distingue o odor. Analogamente, quando uma molécula odorante passa por um nariz eletrônico, os sensores químicos contidos no equipamento produzem um padrão elétrico.

Em geral, os sensores de um nariz eletrônico são feitos de polímeros condutores ou de óxidos metálicos semicondutores (MOS, da sigla em inglês). Um sensor polimérico é composto por um filme formado por um composto de polímero condutor com nanopartículas de carbono depositados sobre um par de eletrodos. Como cada filme é formado por um polímero diferente, cada sensor reage a uma determinada substância de maneira diferente. Todos os filmes poliméricos possuem uma resistência inicial, a linha de base (NEAVES; HATFIELD, 1995; MILLER, 2004).

A Figura 8 apresenta um sinal padrão emitido por um sensor de um nariz eletrônico.

Figura 8 - Sinal típico do nariz eletrônico.



- A- Linha de base
- B- Exposição da amostra
- C- Atualização do sensor

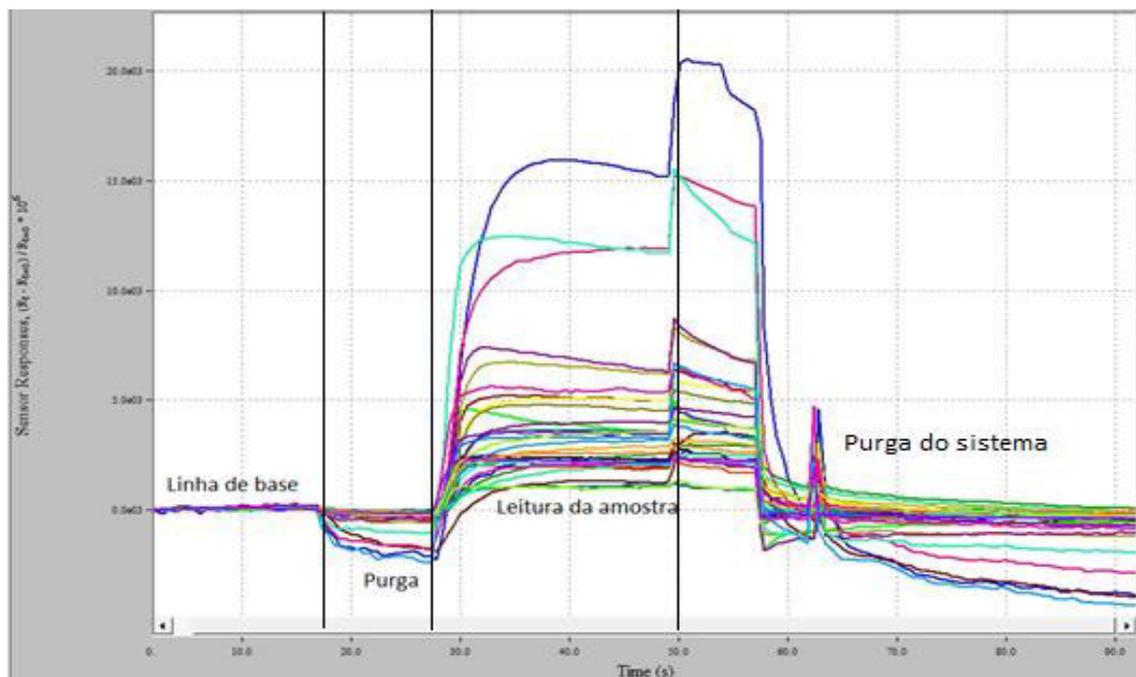
Fonte: Adaptado de (GIORDANI et al., 2008).

Um nariz eletrônico geralmente contém de 8 a 32 sensores e esse conjunto de sinais gera um perfil olfativo único para cada odor, permitindo assim a identificação de vapores e gases através do conjunto de dados gerados (SANTOS, 2000; MEDEIROS et al., 2012). O

perfil olfativo é, então, uma assinatura do conjunto de compostos aromáticos de uma amostra.

A Figura 9 esquematiza as respostas de 32 sensores do nariz eletrônico Cyranose 320, em que se observa a formação de uma linha de base, a purga de base, a leitura da amostra e, por último, a purga (limpeza) do sistema.

Figura 9 - Conjunto de sinais de 32 sensores do nariz eletrônico Cyranose 320 (Smiths Detection).



Fonte: Própria autora.

O sucesso de uma análise com nariz eletrônico depende da modelagem das respostas do seu conjunto de sensores e, para isso, softwares computacionais e diversos modelos estatísticos vêm sendo propostos para extrair informações do comportamento do sinal do nariz eletrônico.

Giordani et al. (2008) propuseram um método de identificação de biodiesel, utilizando um nariz eletrônico na análise do biocombustível puro e blendas com diesel. Os autores aplicaram redes neurais artificiais (RNA) como modelo de interpretação dos dados, demonstrando que o nariz eletrônico pode ser usado para identificar a fonte de biodiesel e como um ensaio quantitativo preliminar.

Lippolis et al. (2014) utilizaram um nariz eletrônico com sensores a base de MOS para distinguir a qualidade de amostras de trigo, identificando possíveis contaminações por fungos. Análise de função discriminante (DFA) foi usada como técnica estatística para

caracterizar o padrão de compostos voláteis das amostras. Segundo os autores, os resultados confirmam que o método de nariz eletrônico desenvolvido poderia ser usado como ferramenta útil para o rastreamento da contaminação em trigo.

Guohua et al. (2015) avaliaram o nariz eletrônico como método de previsão de qualidade de jujubas de inverno, frutas típica da China, examinando índices físico-químicos como firmeza, cor e teor de ácido ascórbico como parâmetros comparativos. Ressonância estocástica (SR) e Double-layered cascaded series stochastic resonance (DCSSR) foram os modelos estatísticos investigados. Os resultados experimentais demonstraram que a melhor precisão de previsão foi deste segundo modelo, sendo de 93,75% e os autores consideraram vantajoso o uso do nariz eletrônico como instrumento de monitoramento da qualidade de jujubas de inverno.

Huang et al. (2015) avaliaram o desempenho de um nariz eletrônico para detecção da deterioração em suco de maçã, em paralelo com análises quimiométricas de triagem. Análise discriminante linear (LDA) e regressão parcial de mínimos quadrados (PLSR) foram utilizados na interpretação dos dados. Os autores relataram precisão de 95% de acertos com a segunda técnica e, com base nesses resultados, definiram o nariz eletrônico como uma ferramenta rápida e confiável.

Liang et al. (2017) propuseram o uso de um nariz eletrônico na detecção de bactérias em fermentos infeccionadas, propondo um modelo nomeado de método de supressão de interferência (CIRIS) para processamento do conjunto de dados dos sensores. Resultados experimentais mostraram que o modelo proposto (CIRIS) juntamente com análise de componentes principais (PCA) foi significativamente efetivo e o nariz eletrônico pode ser usado na identificação de bactérias em fermentos.

Wei, Wang e Zhang (2015) utilizaram um nariz eletrônico para analisar as mudanças na qualidade de amendoins, testando os índices de acidez e peróxido como referência. Análise de componentes principais (PCA) e regressão parcial de mínimos quadrados (PLSR) foram as técnicas estatísticas de reconhecimento de padrões utilizada e o nariz eletrônico foi efetivo, tendo PCA como a técnica mais precisa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta do óleo residual de fritura (OGR)

Um total de 36 amostras de óleo e gordura residual (OGR) provenientes da fritura de alimentos, contendo aproximadamente 600 mL cada, foram coletadas no município de Lorena-SP, das quais 18 amostras foram de uso residencial e 18 utilizadas em restaurantes. Estas amostras foram agitadas com aquecimento a 60 ° C e filtradas a vácuo, para garantir a remoção de partículas sólidas.

3.2 Caracterização do OGR

As 36 amostras de OGR foram caracterizadas através da avaliação de parâmetros de qualidade convencionais utilizados na análise de óleos e gorduras (índice de acidez, índice de peróxido e viscosidade cinemática), para posterior avaliação de seu grau de degradação.

3.2.1 Índice de acidez

O índice de acidez, definido como o número de miligramas (mg) de hidróxido de potássio necessários para neutralizar um grama da amostra, foi determinado utilizando-se a metodologia Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995).

Foram utilizados 2 gramas da amostra e adicionados 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) para total dissolução da amostra. Em seguida, foram adicionadas 3 gotas do indicador fenolftaleína e realizada a titulação, com solução de hidróxido de potássio 0,01 mol/L, até o aparecimento da coloração rosa. A partir do volume de titulante, foi calculado o índice de acidez pela equação (1).

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times MM_{\text{base}} \times C_{\text{base}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

Em que: V_{amostra} = Volume (mL) de solução de KOH usado na titulação da amostra; V_{branco} = Volume (mL) de solução de KOH usado na titulação do branco; MM_{base} = Massa molar do KOH; C_{base} = Concentração molar do KOH; m_{amostra} = Massa de amostra (g).

As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra de OGR, para cálculo do erro experimental, e os resultados expressos em miligrama de KOH por grama de óleo (mg KOH/g).

3.2.2 Índice de peróxido

Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra (mEq/Kg), que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da amostra (AOCS, 1990).

O índice de peróxido das matérias-primas foi determinado de acordo com o AOCS (1990). Foram pesados 5 gramas da amostra, dissolvendo-a em 30mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2). Em seguida, foram adicionados 0,05 mL de solução saturada de iodeto de potássio (KI), deixando descansar em ausência de luz, por 1 minuto. Após esse tempo, adicionou-se 30 mL de água destilada e finalmente, após a adição de 1 mL de solução indicadora de amido a 1%, a titulação foi realizada com tiosulfato de sódio 0,01N, com auxílio de agitação magnética. A partir do volume gasto de titulante, foi calculado o índice de peróxido, através da equação (2).

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times C_{\text{tio}} \times 1000}{m_{\text{amostra}}} \quad (2)$$

Em que: V_{amostra} = Volume (mL) de solução de tiosulfato de sódio usado na titulação da amostra; V_{branco} = Volume (mL) de solução de tiosulfato de sódio usado na titulação do branco; C_{tio} = Concentração molar da solução de tiosulfato de sódio; m_{amostra} = Massa de amostra (g).

As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra de OGR, para cálculo do erro experimental.

3.2.3 Densidade a 20°C

A densidade do OGR foi determinada com um densímetro digital Modelo DMA 35N EX (Anton Paar). As medidas foram realizadas na temperatura de 20°C.

O procedimento consiste na injeção manual de, aproximadamente, 2 mL da amostra em um tubo-U oscilante. A mudança na frequência de oscilação deste tubo é comparada aos seus dados de calibração armazenados no densímetro e o resultado expresso em Kg/m^3 .

3.2.4 Viscosidade cinemática a 40°C

As amostras de OGR foram submetidas à medição de viscosidade absoluta em função da taxa de deformação, em um viscosímetro Modelo LVDVIIIICP – CP 520, da Brookfield.

O procedimento consiste em registrar o tempo de escoamento sob efeito da gravidade e por capilaridade de, aproximadamente, 1 mL de amostra através de um tubo imerso em banho termostático a 40°C. A viscosidade absoluta foi expressa em centipoise (cP).

A viscosidade cinemática do OGR foi calculada então, a partir da relação entre os valores de viscosidade absoluta e os valores da densidade, e expresso em milímetros quadrados por segundo (mm^2/s).

3.3 Síntese de biodiesel

As amostras de OGR foram submetidas à reação de transesterificação por via alcalina, com objetivo de obterem-se amostras de biodiesel.

As reações foram conduzidas em reator encamisado de 300 mL, com agitação mecânica de 400 rpm, na temperatura fixa de 60°C e reagindo por 2 horas. O catalisador utilizado foi o hidróxido de potássio (KOH), com quantidade de 1% de massa em relação à massa de óleo. O KOH foi previamente reagido com etanol, na razão molar álcool/óleo de 9/1, para formação do alcóxido.

Em cada ensaio, foram transferidos 100 gramas de OGR para o reator e, com a temperatura estabilizada, foi adicionado o alcóxido. Ao final do tempo estabelecido, o produto da reação foi transferido para um funil de decantação, para separação das fases pesada, composta por glicerol e água de lavagem, e leve, composta por ésteres de etila (biodiesel). O biodiesel foi submetido a lavagens com água destilada, que foram realizadas até que a água residual tivesse o mesmo pH da água destilada pura. Após repouso de 2 horas o biodiesel foi submetido à rotaevaporação por 40 minutos a 80°C e posteriormente

foi adicionado sulfato de sódio anidro para retirar a água residual. O biodiesel foi centrifugado para finalizar a etapa de purificação.

3.4 Caracterização do biodiesel

As amostras de biodiesel foram caracterizadas e os resultados comparados com os padrões de qualidade exigidos pela ANP, sendo realizadas as análises do teor de éster, índice de acidez, densidade e viscosidade cinemática.

As metodologias utilizadas para análise do índice de acidez, densidade e viscosidade cinemática do biodiesel foram as mesmas descritas para a caracterização do OGR (itens 3.2.1, 3.2.3 e 3.2.4, respectivamente).

O teor de éster do biodiesel foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN¹H), em um espectrômetro Varian Mercury-300, tendo como solvente clorofórmio deuterado (CDCl₃). O percentual de conversão em ésteres etílicos foi obtido com a equação (3), seguindo a metodologia validada por Paiva et al. (2013), que consiste na identificação das moléculas presentes na região de 4,05 a 4,35 ppm do espectro de RMN¹H, utilizando o software MestReC.

$$\%EE = [(Ac4 \times 8) / Add + ee] \times 100 \quad (3)$$

Em que:

%EE = percentual de conversão em ésteres etílicos.

Ac 4 = área do componente 4.

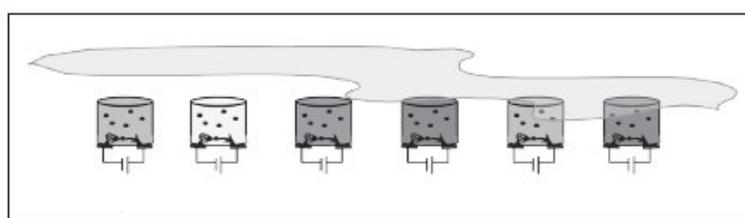
Add+ee = área de todos os sinais entre 4, 35 e 4,05 ppm.

3.5 Análise do perfil olfativo

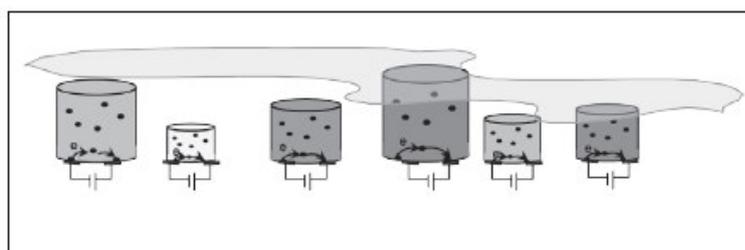
No nariz eletrônico, os sensores poliméricos são compostos por compósitos de polímeros condutores com nanopartículas de carbono. Quando uma molécula odorante é absorvida no sensor há uma alteração na distância entre as nanopartículas de carbono que faz com que a condutividade do sensor mude, resultando em sua expansão ou encolhimento (GIORDANI et al., 2008). Entre o filme polimérico e as moléculas odorantes ocorrem interações de Van der Waals. Quando o filme incha, sua capacidade de conduzir

eletricidade reduz, ou seja, sua resistência é aumentada. Quando o filme encolhe, portanto, sua resistência diminui (FRANCESCO et al., 2001). As mudanças de resistência do conjunto de sensores são medidas e registradas, resultando em um perfil olfativo padrão, usado para identificar o composto. Quando não há mudanças na composição do gás injetado, o valor da resistência permanece na linha de base (MILLER, 2004; LISBOA; PAGE; GUY, 2009). A Figura 10 ilustra o mecanismo descrito.

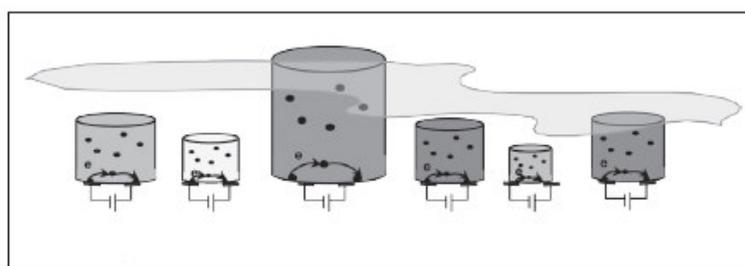
Figura 10 - Mecanismo dos sensores do nariz eletrônico.



(a) Linha de base sem alteração



(b) Presença de odor, alteração da linha de base



(c) Presença de novo odor, nova alteração da linha de base

Fonte: Adaptado de (MILLER, 2004).

Neste trabalho, o nariz eletrônico modelo Cyranose 320 (Smiths Detection), composto por 32 sensores poliméricos, foi utilizado na obtenção do perfil olfativo das 36 amostras de OGR coletadas. O equipamento faz 10 leituras de cada amostra, a fim de criar o espaço amostral estatisticamente representativo da substância. Assim, cada amostra de OGR de aproximadamente 100mL foi distribuída em 10 frascos de vidro apropriados para leitura olfativa, obtendo-se um total de 360 perfis olfativos de OGR.

Antes da análise, as amostras de OGR foram estabilizadas à temperatura de 23°C, para que fosse atingido o equilíbrio líquido-vapor dentro dos frascos de vidro apropriados, garantindo a possibilidade de comparação entre as análises.

3.5.1 Modelo estocástico

O Modelo estocástico, proposto por Siqueira et al. (2018), foi utilizado para extrair informações do comportamento do sinal do nariz eletrônico (e-nose) e é descrito pela equação (4).

$$dX_t = \left(a + \frac{bk}{e^{kt}} \right) dt + \frac{c}{(t+1)^p} dW_t \quad (4)$$

Na equação (4), a, b, c, k e p são os parâmetros dependentes de X_t , que é a medida do sinal da variabilidade da resistência dos sensores no tempo t, em minutos. O parâmetro W_t representa o movimento Browniano para modelar o ruído do sinal.

Para cada $t > 0$, X_t tem uma distribuição normal com média e variância de acordo com as Equações (5) e (6):

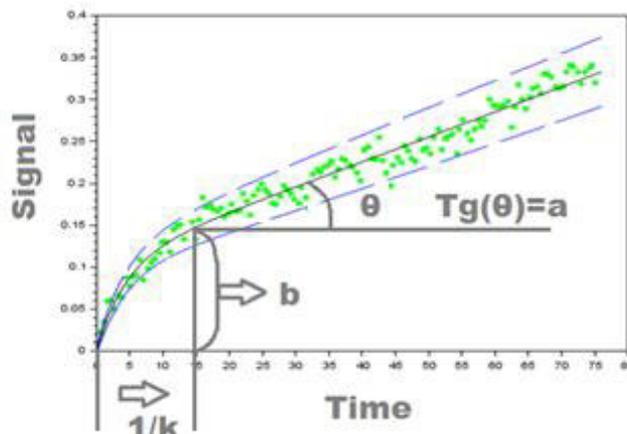
$$E(X_t) = at + b(1 - e^{-kt}) = \mu_t \quad (5)$$

$$\text{Var}(X_t) = \frac{c^2}{2p-1} \left(1 - \frac{1}{(t+1)^{2p-1}} \right) = \sigma_t^2 \quad (6)$$

A metodologia para encontrar os parâmetros a, b, c, k e p é descrita por Siqueira et al. (2018), e se baseia em uma estimativa inicial do parâmetro k, em que k pertence ao intervalo (0,3), para que o algoritmo possa estimar os parâmetros do modelo.

A Figura 11 auxilia no entendimento da influência desses parâmetros do modelo estocástico no sinal do nariz eletrônico.

Figura 11 - Comportamento típico do sinal do nariz eletrônico



Fonte: Própria autora.

A variação do sinal do nariz eletrônico pode ser descrita por uma curva média, que corresponde à linha sólida na Figura 11, em que se observa um rápido crescimento seguido de um patamar.

O parâmetro $1/k$ indica o tempo aproximado de quando o sinal atinge o início do patamar da curva. A variável a representa a inclinação do patamar, que pode ser positiva, negativo ou zero e b a altura com no início do patamar. Os parâmetros c e p estão relacionados ao limite dos intervalos de 95% de confiança para as medidas do nariz eletrônico, representados pelas tracejadas na Figura 11, em que, quanto maior o valor de p , menor a variabilidade do sinal.

Siqueira et al. (2018) mostraram que a combinação $(a + bk)$ pode ser proporcional à concentração de substâncias voláteis presentes na região do sensor.

3.5.1.2 Intervalos de confiança (IC)

Os intervalos de confiança são uma ferramenta importante para estimar os parâmetros do modelo estocástico e estudar a variabilidade do processo X_t . Com base na propriedade de X_t para cada tempo t , pode-se calcular um intervalo de confiança (IC) com 95% de confiança para o processo X_t , através da equação (7) :

$$IC = E(X_t) \pm 1.96 \times dp(X_t) \quad (7)$$

Onde $dp(X_t)$ é a raiz quadrada da equação (6) e $E(X_t)$ é o valor esperado para resistência, calculado pela equação (5).

3.5.2 Análise discriminante quadrática

Análise discriminante quadrática (Box's M-test, p-valor < 0,0001), com *cross-validation* foi utilizada para determinar os parâmetros significativos do perfil olfativo do OGR. Foram utilizados os softwares R (versão 3.2.5) e Minitab (versão 16).

A análise discriminante é uma técnica multivariada de análise estatística, usada para tratamento de dados já levantados por outras técnicas estatísticas, ou seja, se trata de um tratamento a posteriori de dados (PIZZOL, 2004). Através da aplicação dessa técnica, é possível conhecer as variáveis que mais se destacam na discriminação do grupo para e elaborar uma função matemática, a função discriminante, que permite a classificação de novos elementos amostrais dos grupos definidos (CAMPOS, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do OGR

Parâmetros físico-químicos de óleos e gorduras residuais são importantes para avaliar seu estado de degradação (YAAKOB et al., 2013).

Neste trabalho, o OGR foi caracterizado em relação ao índice de acidez (IA), índice de peróxido (IP), densidade e viscosidade cinemática e os resultados são apresentados na Tabela 4.1. As letras OC e OR foram usadas na nomenclatura de OGR provenientes de casa e restaurante, respectivamente, seguidas de um número, para designar cada amostra.

Em relação ao índice de acidez, as amostras de OGR apresentaram valores entre 0,39 e 12,59 mg KOH/g óleo. O índice de acidez é um importante parâmetro para avaliar o grau de degradação de OGR, uma vez que no processo de fritura ou de armazenamento do óleo, ácidos graxos livres são formados por reações de oxidação e hidrólise (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Neste trabalho as amostras de OGR coletadas foram processadas e armazenadas por diferentes fontes, justificando a variação nos valores medidos e a alta acidez observada em algumas amostras, indicando que sofreram degradação. Estes valores são compatíveis com índice de acidez para OGR descritos na literatura (FELIZARDO et al., 2006; SANTOS et al., 2007).

Um teor de ácidos livres acima de 1 mg KOH/g óleo afeta a reação de transesterificação alcalina, podendo desativar o catalisador e levar à formação de sabões (PHAN; PHAN, 2008). Sendo assim, neste trabalho era previsível que algumas amostras de OGR não gerassem biodiesel¹, contudo, obter o perfil olfativo do produto da transesterificação alcalina desses óleos, dentre outros parâmetros, se torna essencial para a validação do modelo estatístico proposto.

Os valores obtidos para o índice de peróxido das amostras de OGR estão na faixa de 1,98 a 71,82 mEq/Kg óleo. Esse parâmetro caracteriza o OGR quanto à rancidez oxidativa, sendo também influenciado pelas suas condições de uso e armazenamento. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, recomenda que os óleos usados para fritura tenham índice de peróxido máximo de 10,0 meq/kg (ANVISA, 1999). Sendo assim, a maioria das amostras coletadas se encontrava em um grau de degradação impróprio para consumo na alimentação.

¹De acordo com a ANP é considerado biodiesel a mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos com teor de éster mínimo de 96,5% (ANP, 2008).

Tabela 4.1 - Resultados da caracterização do OGR

Amostra	IA (mg KOH/g)	IP (meq/ Kg)	Densidade (Kg/m³)	Viscosidade cinemática (mm²/ s)
OC1	1,08±0,04	12,19±0,07	916,00	37,05
OC2	0,40±0,01	4,36±0,14	917,00	33,15
OC3	0,40±0,01	16,62±0,20	919,00	36,39
OC4	0,45±0,00	3,56±0,29	916,00	35,79
OC5	0,42±0,03	7,88±0,26	918,00	35,65
OC6	1,04±0,05	33,69±0,11	919,00	40,01
OC7	1,42±0,06	71,82±0,06	926,00	48,05
OC8	0,39±0,00	21,78±0,26	919,00	38,24
OC9	0,40±0,02	15,99±0,31	919,00	35,80
OC10	0,87±0,00	17,00±0,01	917,00	42,70
OC11	0,69±0,02	38,47±0,42	920,00	38,31
OC12	0,98±0,01	20,31±0,14	914,00	37,55
OC13	3,52±0,01	1,99±0,00	916,00	34,65
OC14	0,77±0,00	10,61±0,01	914,00	37,43
OC15	0,73±0,02	5,30±0,00	910,00	35,32
OC16	0,54±0,02	13,69±0,38	919,00	38,49
OC17	8,77±0,10	14,40±0,32	908,00	48,89
OC18	0,61±0,01	18,13±0,11	914,00	36,36
OR1	1,53±0,02	67,68±0,70	926,00	54,15
OR2	3,66±0,02	14,29±0,03	931,00	60,37
OR3	4,05±0,11	4,44±0,15	928,00	61,84
OR4	0,89±0,04	18,88±0,45	920,00	42,57
OR5	12,59±0,11	1,98±0,45	907,00	58,12
OR6	0,45±0,00	19,45±0,30	918,00	34,62
OR7	0,65±0,01	10,38±0,82	920,00	44,06
OR8	0,88±0,02	9,96±0,00	915,00	44,45
OR9	0,91±0,02	22,02±0,37	924,00	55,12
OR10	0,75±0,05	15,93±0,01	920,00	45,33
OR11	1,99±0,02	8,38±0,61	919,00	40,09
OR12	1,14±0,01	23,09±0,28	923,00	47,54
OR13	6,43±0,03	3,07±0,14	926,00	46,12
OR14	0,79±0,02	5,60±0,02	913,00	39,12
OR15	0,65±0,00	22,71±0,20	909,00	42,99
OR16	0,83±0,02	48,00±0,41	907,00	40,67
OR17	1,33±0,00	15,58±0,02	902,00	41,20
OR18	1,13±0,00	21,81±0,07	919,00	48,81

Fonte: Própria autora.

As medidas de viscosidade cinemática apresentaram valores na faixa de 33,15 a 61,84 mm²/s, sendo que, em geral, as amostras provenientes de restaurante tiveram maior viscosidade. Tiosso et al. (2014) compararam a viscosidade de diferentes materiais graxos refinados e obtiveram valores, variando de 29,80 a 47,80 mm²/s, para óleos vegetais, e de 51,15 mm²/s, para o sebo bovino. Levando-se em conta que o óleo ou a gordura, usado para a fritura de um alimento, tem sua viscosidade aumentada no final do processo, alteração essa causada pelas reações químicas complexas sofridas pelo material durante esse processo, os valores apresentados para as amostras de OGR estão coerentes.

4.2 Caracterização do Biodiesel

De acordo com Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), a partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel pode-se obter informações importantes em relação à qualidade de suas emissões, seleção da matéria-prima adequada, processo de produção e armazenamento, dentre outras.

Nesse trabalho, o biodiesel produzido a partir do OGR foi caracterizado de acordo com algumas das principais propriedades utilizadas como especificação da ANP para a comercialização do biocombustível, e os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

O teor de éster é o principal parâmetro de análise para a eficiência da reação de transesterificação, medindo a conversão de triacilglicerois em ésteres (BASHIR et al., 2018). De acordo com Resolução ANP 07/08, o menor valor aceitável em teor de éster para o biodiesel deve ser de 95,5%, (ANP, 2008). Neste trabalho os teores de éster dos produtos da transesterificação alcalina de OGR foram obtidos por RMN, apresentando valores entre 0,00 e 100% de conversão em ésteres etílicos. Os teores de éster de 75% das amostras analisadas apresentam valores acima de 96,5%, estando dentro dos padrões de qualidade da ANP para este parâmetro. Os espectros de RMN são apresentados em Apêndice A.

Os valores de índice de acidez encontrados para o biodiesel produzido neste trabalho variaram de 0,14 a 6,3 mg KOH/g, sendo que 61% do total de amostras analisadas apresentaram acidez acima do valor exigido pela ANP, que é 0,5 mg KOH/g de biodiesel. Os altos valores podem indicar presença de água do meio, que inicia reações de hidrólise, aumentando o teor de ácidos. O índice de acidez está relacionado com a qualidade do biodiesel, em que altos teores podem causar, dentre outros problemas, a corrosão do motor (BASHIR et al., 2018).

Tabela 4.2 - Resultados da caracterização do biodiesel

Amostra	Teor de éster (%)	IA (mg KOH/g)	Densidade (Kg/m³)	Viscosidade cinemática (mm²/s)
B1	100,00	0,16±0,00	851,00	5,00
B2	100,00	0,24±0,06	859,00	4,97
B3	99,70	0,36±0,07	857,00	4,81
B4	97,30	0,31±0,02	853,00	5,12
B5	99,70	0,14±0,04	874,00	4,73
B6	100,00	0,86±0,11	853,00	5,73
B7	98,60	1,00±0,02	871,00	6,27
B8	98,70	0,16±0,01	875,00	4,89
B9	100,00	0,29±0,04	876,00	4,77
B10	98,75	0,81±0,07	882,00	5,73
B11	100,00	0,47±0,01	862,00	5,13
B12	100,00	0,29±0,03	871,00	4,93
B13	90,00	0,66±0,02	876,00	5,19
B14	100,00	0,47±0,03	870,00	4,85
B15	98,44	0,41±0,03	870,00	4,67
B16	100,00	0,44±0,03	876,00	5,06
B17	0,00	1,62±0,02	916,00	57,53
B18	100,00	0,64±0,02	881,00	4,82
B19	86,20	2,21±0,00	891,00	7,41
B20	74,20	2,30±0,01	898,00	10,02
B21	82,79	3,42±0,01	888,00	14,64
B22	100,00	1,02±0,12	880,00	4,99
B23	0,00	6,30±0,01	928,00	38,53
B24	100,00	0,67±0,04	877,00	4,96
B25	99,00	0,41±0,00	888,00	5,36
B26	100,00	0,31±0,03	812,00	5,80
B27	95,50	0,57±0,03	882,00	5,93
B28	100,00	0,55±0,10	883,00	5,32
B29	0,00	0,58±0,01	887,00	15,89
B30	98,00	0,78±0,07	879,00	5,69
B31	42,70	1,35±0,07	925,00	27,03
B32	100,00	0,57±0,05	880,00	5,10
B33	100,00	0,63±0,06	878,00	5,33
B34	100,00	0,59±0,05	816,00	5,16
B35	98,00	0,55±0,04	883,00	4,97
B36	99,46	0,59±0,09	882,00	5,40

Fonte: Própria autora.

A densidade do biodiesel afeta diretamente seu desempenho no motor, já que influencia na atomização do biocombustível (BASSO et al., 2013). As amostras de biodiesel estudadas apresentam valores de densidade na faixa de 812-928 Kg/m³. De acordo com especificação da ANP, a densidade do biodiesel deve estar entre 860 a 900 Kg/m³, sendo assim, 77% do total estão de acordo com as especificações dessa Agência.

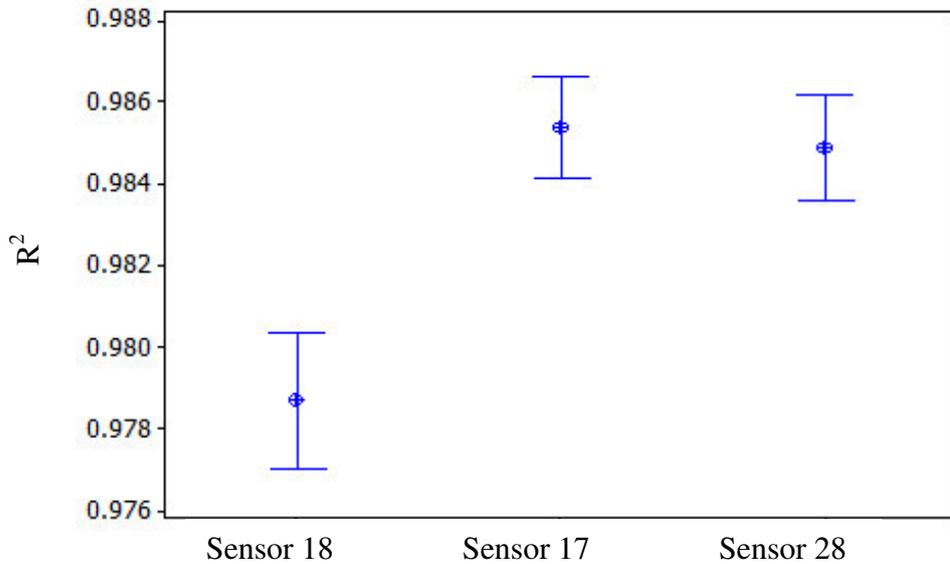
Para a viscosidade cinemática das amostras de biodiesel, medida a 40°C, observou-se valores na faixa de 4,67 a 57,53 mm²/s, em que 77% estão dentro dos padrões exigidos pela ANP. Essa propriedade do biodiesel é importante, pois assegura que o biocombustível seja bem distribuído no motor, com uma adequada atomização (BASHIR et al., 2018). Esse parâmetro é também uma ferramenta para avaliar a eficiência da transesterificação, já que a redução da viscosidade do óleo vegetal ou gordura após a reação geralmente é proporcional à conversão em ésteres (USMANOV et al., 2015). A viscosidade cinemática do biodiesel, de acordo com a ANP, deve estar entre 3,0 e 6,0 mm²/s. Os altos valores para viscosidades observados podem ser explicados pela conversão incompleta do OGR ou pela ineficiência da metodologia de purificação do biodiesel, que pode conter, por exemplo, sabões residuais (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

4.3 Perfil olfativo

Os sensores 17, 18 e 28 do nariz eletrônico foram selecionados para a análise do perfil olfativo do OGR, por apresentarem o comportamento típico descrito em Siqueira et al. (2018). Foram analisados 360 perfis olfativos de OGR, dentre os quais 317 apresentaram boa qualidade de ajuste pelo modelo estocástico.

A Figura 12 mostra o intervalo de confiança (IC) de 95% para o valor médio de R², que representa a qualidade de ajuste para o modelo estocástico dos perfis olfativos obtidos para os sensores 17, 18 e 28.

Figura 12 - Intervalos de confiança de 95% para o valor médio do R^2 para os sensores 17, 18 e 28.



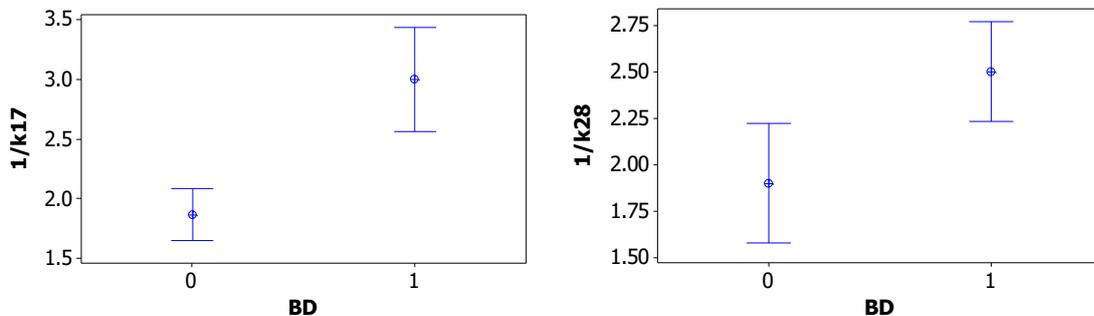
Fonte: Própria autora.

A partir da Figura 12 é possível observar valores acima de 0,976 para os três sensores analisados, indicando a boa qualidade de ajuste do modelo, de acordo com Siqueira et al. (2018).

Pelo comportamento médio dos parâmetros significantes das respostas do perfil olfativo, apresentados nas Figuras 13-15, é possível observar diferenças entre as amostras de OGR que geraram biodiesel compatível com as especificações ANP (grupo BD1) e as que geraram biodiesel não compatível (grupo BD0).

A Figura 13 apresenta o comportamento do parâmetro $1/k$ do modelo Estocástico, para os sensores 17 e 28.

Figura 13 - Parâmetro k do modelo ajustado para os sensores 17 e 28 (média e 95% IC) de amostras de OGR dos grupos BD1 e BD0.

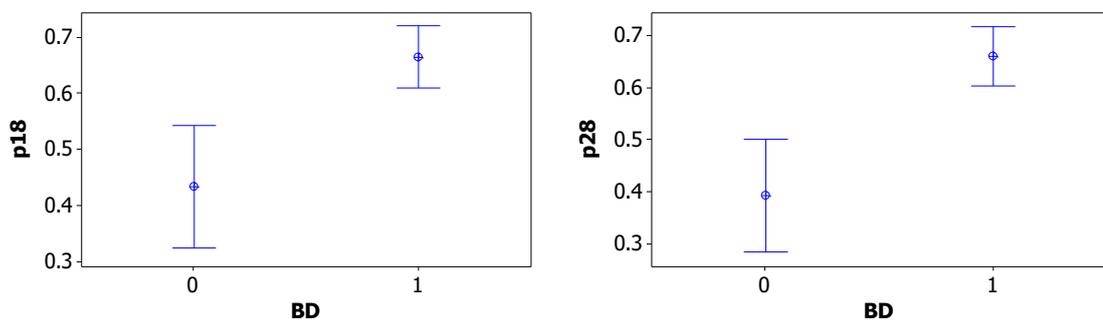


Fonte: Própria autora.

Os resultados expressos na Figura 13 mostram que o perfil olfativo para o grupo BD0 tem menor valor médio do parâmetro $1/k$, indicando que é mais rápido, em média, em atingir o patamar da curva do sinal para os sensores 17 e 28 quando comparado ao grupo BD1.

A Figura 14 ilustra o comportamento médio do parâmetro p , para os sensores 18 e 28.

Figura 14 - Parâmetro p do modelo ajustado para os sensores 18 e 28 (média e 95% IC) de amostras de OGR dos grupos BD1 e BD0.

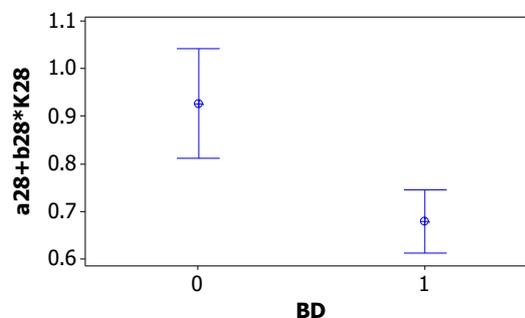


Fonte: Própria autora

Pela Figura 14 observa-se que o parâmetro p apresenta maior valor para o grupo BD1, para os sensores 18 e 28, indicando menor variabilidade dos sinais para o grupo de OGR que gerou biodiesel, quando comparado com o grupo BD0.

Na Figura 15 é apresentado o comportamento dos parâmetros $a+bk$ para o sensor 28.

Figura 15 - Parâmetros $a+bk$ do modelo ajustado para o sensor 28 (média e 95% IC) de amostras de OGR dos grupos BD1 e BD0.



Fonte: Própria autora.

A Figura 15 apresenta evidências de que a concentração média de matérias voláteis, medida pela variável $a+bk$, em torno do sensor 28, foi maior no grupo BD0.

Uma possibilidade para explicar estes resultados obtidos para os parâmetros p e $a+bk$ é a presença de umidade e/ou maior concentração de substâncias voláteis nas amostras de OGR do grupo que não gerou biodiesel (BD0), resultando em um sinal mais rápido e com maior variabilidade. De acordo com Sabudak & Yildiz (2010), a presença de água no OGR propicia a formação de ácidos graxos livres e dificulta a produção de biodiesel pela rota utilizada nesse trabalho.

4.4 Predição das características do biodiesel

A análise discriminante quadrática foi empregada para examinar a possibilidade de prever se o biodiesel seria compatível com as especificações ANP, com base nas correlações das variáveis do perfil olfativo (fornecido pelos sensores e-nose 17, 18 e 28) e origem (OC ou OR) do OGR com os parâmetros do biodiesel. As variáveis do modelo estocástico que foram significativas para a análise discriminante são apresentadas na Tabela 4.3, a partir da qual pode ser observado que sua distribuição foi equilibrada entre os sensores.

Tabela 4.3 - Parâmetros significativos nas análises discriminantes quadráticas com *cross-validation* e variáveis^a significativas do modelo estocástico

Sensor	Variáveis do modelo Estocástico	Parâmetros do biodiesel			
		Teor de éster	Índice de acidez	Densidade	Viscosidade cinemática
17	a	X	X	X	X
	b				
	c			X	X
	k	X		X	X
	p				
	a + bk		X	X	
	1/k	X			
18	a				X
	b		X	X	X
	c	X			X
	k	X		X	X
	p	X			
	a + bk		X	X	
	1/k				
28	a	X	X	X	
	b		X	X	
	c				X
	k		X	X	X
	p				X
	a + bk		X		X
	1/k		X		
Origem (OC/ OR)		X	X	X	X

Fonte: Própria autora.

Nota: ^aVariáveis significativas para prever os principais parâmetros de biodiesel sintetizados compatíveis com as especificações da ANP

As matrizes de confusão obtidas por análises discriminantes quadráticas de 317 perfis de nariz eletrônico para os parâmetros de teor de éster, índice de acidez, densidade e viscosidade cinemática são apresentadas da Tabela 4.4 à Tabela 4.6.

A Tabela 4.4 apresenta a matriz de confusão resultante para a variável teor de éster.

Tabela 4.4 - Matriz de confusão obtida pela análise discriminante quadrática para o parâmetro teor de éster

Teor de éster ^a	Classe prevista	Classe prevista		Total de classes atuais
		0	1	
Classe atual	0	60	19	79
	1	43	195	238
Total de classes previstas		103	214	

Fonte: Própria autora

Nota: ^aClasse 1: Biodiesel compatível com as especificações ANP referentes ao teor de éster $\geq 96.5\%$. Classe 0: Biodiesel não compatível com as especificações da ANP em relação ao parâmetro indicado.

Observa-se que cerca de 80% do total dos perfis obtidos foram classificados corretamente, sendo 82% de acerto dos perfis de OGR que produziram biodiesel com teor de éster igual ou superior a 96,5% e 76,0% de acerto dos perfis de OGR que produziram biodiesel com teor de éster abaixo desse valor.

A Tabela 4.5 apresenta a matriz de confusão para a variável índice de acidez.

Tabela 4.5 - Matriz de confusão obtida pela análise discriminante quadrática para o parâmetro índice de acidez

Índice de acidez^a	Classe prevista	Classe prevista		Total de classes atuais
		0	1	
Classe atual	0	140	47	187
	1	17	113	130
Total de classes previstas		157	160	

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: ^aClasse 1: Biodiesel compatível com as especificações ANP referentes ao índice de acidez $\leq 0,5$ mg KOH/g.

Classe 0: Biodiesel não compatível com as especificações da ANP em relação ao parâmetro indicado.

Em relação ao índice de acidez, o modelo classifica corretamente aproximadamente 80% dos perfis obtidos, sendo 87% de acerto entre os perfis de OGR cujo biodiesel resultou em índice de acidez $\leq 0,5$ mg KOH/g e 75% de acerto entre os perfis de OGR que produziram biodiesel com índice de acidez maior que este valor.

Os resultados obtidos para a matriz de confusão relacionados com a variável densidade são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Matriz de confusão obtida pela análise discriminante quadrática para o parâmetro densidade

Densidade^a	Classe prevista	Classe prevista		Total de classes atuais
		0	1	
Classe atual	0	24	6	30
	1	19	268	287
Total de classes previstas		43	274	

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: ^aClasse 1: Biodiesel compatível com as especificações ANP para a densidade na faixa de 850-900kg/m³.

Classe 0: Biodiesel não compatível com as especificações da ANP em relação ao parâmetro indicado.

É possível observar que em torno de 92% dos perfis olfativos do OGR foram classificados corretamente em relação à densidade, com taxa de 93% de acertos para

amostras que produziram biodiesel com valores de densidade entre 850-900 Kg/m³ e 80% para amostras em que o biodiesel produzido não foi compatível em relação a esse parâmetro.

Quanto à viscosidade cinemática, a matriz de confusão é apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Matriz de confusão obtida pela análise discriminante quadrática para ao parâmetro viscosidade cinemática

Viscosidade^a		Classe prevista		Total de classes atuais
		0	1	
Classe atual	0	48	12	60
	1	24	233	257
Total de classes previstas		72	245	

Fonte: Própria autora.

Nota: ^aClasse 1 - Biodiesel compatível com as especificações ANP referentes à viscosidade na faixa de 3-6 mm²/s.

Classe 0 - Biodiesel não compatível com as especificações da ANP em relação ao parâmetro indicado.

Na matriz de confusão apresentada na Tabela 4.7, observou-se que aproximadamente 89% dos perfis olfativos foram classificados corretamente, sendo que 90% de amostras de OGR resultaram em biodiesel com viscosidade cinemática entre 3 mm²/s e 6 mm²/s e 80% dos perfis de OGR resultaram em biodiesel com viscosidade fora desse intervalo.

O modelo estocástico associado à análise discriminante propõe uma abordagem inovadora para modelar a variabilidade do sinal do nariz eletrônico, através de uma equação diferencial estocástica. Essa equação reproduz os diferentes comportamentos das fases de dessorção e adsorção de um sensor e sua aplicação nesse trabalho possibilitou a classificação correta de 80% a 92% das amostras de OGR.

Este resultado é promissor, uma vez que a identificação de óleos oxidados em termos de suas moléculas voláteis não é simples, como relatado por Xu et al. (2016), que aplicaram um nariz eletrônico na classificação de óleos comestíveis oxidados, utilizando técnicas tradicionais de reconhecimento de padrões, como a análise de agrupamento, análise de componentes principais e análise discriminante linear. Os autores relataram sucesso na identificação das substâncias, porém apresentaram grande dificuldade na modelagem dos dados dos perfis olfativos.

Siqueira et al. (2018) aplicaram o modelo estocástico para descrever os perfis olfativos de amostras de OGR, bem como análise de componentes principais e redes

neurais artificiais. O modelo estocástico obteve taxa de acerto de cerca de 92% e as outras técnicas, frequentemente usadas na interpretação dos dados de narizes eletrônicos, classificaram corretamente em torno de 60% das amostras. O modelo mostra-se superior aos demais devido à sua complexidade, que utiliza a variabilidade dos dados do sinal como uma medida adicional para a caracterização das substâncias voláteis de uma amostra, estimando cinco parâmetros (a , b , $1/k$, p e c), enquanto as técnicas convencionais estimam apenas um parâmetro. Assim, este modelo possibilitou a geração de cenários equiprováveis na análise dos sinais gerados pelos sensores do nariz eletrônico.

5 CONCLUSÕES

O nariz eletrônico mostrou-se uma ferramenta promissora na seleção de óleo e gordura residual (OGR) de fritura de alimentos destinado à produção de biodiesel, fornecendo uma análise rápida e não destrutiva, indicando uma possível redução na dependência de análises complexas e solventes normalmente utilizados para determinar as características físico-químicas dessa matéria-prima.

De acordo com os resultados obtidos foi possível correlacionar os dados do perfil olfativo (cheiro) do OGR com parâmetros físico-químicos do biodiesel produzido e prever quais amostras de OGR geraram biocombustível de acordo com normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

O modelo estocástico associado à técnica de análise discriminante quadrática permitiu um entendimento qualitativo dos dados do perfil olfativo do OGR e possibilitou a classificação correta de 80% a 92% das amostras de OGR.

Os resultados obtidos nesse trabalho podem contribuir para o melhor reaproveitamento de um resíduo alimentar e diversificação da fonte de matéria-prima destinada à produção de biodiesel, gerando impactos ambientais e sociais positivos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução RDC n° 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais**. Disponível em: <<http://elegis.bvs.br/leisref/public> > Acesso em: 12 abr. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. **Dados estatísticos 2018**. Disponível em: < [http:// http://anp.gov.br](http://http://anp.gov.br) > Acesso em: 01 de março de 2018.

_____. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2017**. Disponível em: < <http://anp.gov.br/wwwanp> > Acesso em: 01 de março de 2018.

_____. Lei n° 13.263 de 23 de março de 2016. **Legislação ANP 2016**. Disponível em: < <http://anp.gov.br> > Acesso em: 01 de fevereiro de 2017.

_____. Resolução ANP n° 7, de 19 de março de 2008. **Legislação ANP 2008**. Disponível em: < <http://anp.gov.br> > Acesso em: 01 de fevereiro de 2017.

ALMEIDA, J. K. P.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. M.; RODRIGUES, D. P.; MELLO, J. R. Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 31., 2011, Belo Horizonte. **Anais do Congresso**. Belo Horizonte: Enegep, 2011, p. 14

ALVARENGA, B. M.; SOARES, M. A. Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras residuais na cidade de Itabira-MG. **Rev. Ceres**, v. 57, n. 6, p. 721–729, 2010.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY- AOCS. **Official methods and recommended practices**. Champaign: USA, 1990.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS- AOAC. **Official methods and recommended practices**. Arlington: USA, 1995.

BASHIR, M. A.; THIRI, M.; YANG, X.; YANG, Y.; SAFDAR, A. M. Purification of biodiesel via pre-washing of transesterified waste oil to produce less contaminated wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, n. 1, p. 466–471, 2018.

BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. de A.; BATISTA, E. A. C. Densities and viscosities of fatty acid ethyl esters and biodiesels produced by ethanolysis from palm, canola, and soybean oils: Experimental data and calculation methodologies. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 8, p. 2985–2994, 2013.

BOTELHO, C. A. V. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura**. 2012. 121 p. Dissertação (Mestrado em energia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BRAGA, C. F. G. V.; BRAGA, L. V. Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório

da produção e comercialização do biodiesel. **Cadernos EBAPE. BR**, v. 10, n. 3, p. 751–762, 2012.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 283–301, 2012.

BUSCHINELLI, C. C. A.; RODRIGUES, G. S.; RODRIGUES, I. A., FRIGHETTO, R. T. S.; PIRES, A. M. M.; LIGO, M. A. Avaliação socioambiental da produção de oleaginosas e a inserção no mercado de biodiesel do Brasil. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, São Paulo. **Anais do Congresso**. São Paulo: USP, 2007, p. 1-6.

CAMPOS, I. Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil. **Revista de Ecologia do Século 21**, v.80, n.1, p.1-4, 2003.

CAMPOS, K. A. **Função discriminante de Fisher como alternativa à análise de variância multivariada**. 2012. 106 p. Tese (Doutorado em Estatística e Experimentação Agropecuária). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir Do Óleo Residual De Fritura. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais do Congresso**. Florianópolis: COBEQ, 2014, p. 83, 2014.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531–537, 2000.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; CÉZAR NADALETI, W.; DE ROSSI, E.; FEIDEN, A.; DE CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, n. 1, p. 415–428, 2015.

DELATORRE, A. B.; RODRIGUES, P.; AGUIAR, C.; ANDRADE, V.; ARÊDES, A.; PEREZ, V. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Perspectivas Online**, v. 1, n. 1, p. 21–47, 2011.

ECOMASSA. **O que são biocombustíveis**. Disponível em: <<http://ecomassa.blogspot.com.br/2010/03/o-que-sao-os-biocombustiveis.html>> Acesso em: 03 mar. 2016.

FELIZARDO, P.; NEIVA CORREIA, M. J.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n. 5, p. 487–494, 2006.

FERNANDES, F. M.; SILVA, M. S.; MARIA, Â.; LIMA, F.; ROCHA, A. M.; SOARES, P. M.; KONISHI, F. Biodiesel no mundo e no Brasil : situação atual e cenários futuros. In: CONGRESSO SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUIDA E ENERGIA NO MEIO RURAL, 10., 2015, São Paulo. **Anais do Congresso**. São Paulo: USP, 2007, p. 10, 2015.

FILLIÈRES, R.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. Ethanolysis of rapeseed

- oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 4, p. 427–432, 1995.
- FRANCESCO, F.; LAZZERINI, B.; MARCELLONI, F.; PIOGGIA, G. An electronic nose for odour annoyance assessment. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 7, p. 1225–1234, 2001.
- GALANTE, R. M. **Modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para a produção de biodiesel**. 2012. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- GARTNER, S. O.; REINHARDT, G. A. Implicações ambientais do biodiesel: Análise de ciclo de vida. In: KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. Curitiba: Ed. Edgard Bluncher, 2006.
- GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. D. 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.
- GIORDANI, D. S.; SIQUEIRA, A. F.; SILVA, M. L. C. P.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F. De. Identification of the Biodiesel Source Using an Electronic Nose. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 9, p. 2743–2747, 2008.
- GUOHUA, H.; JIAOJIAO, J.; DENG, S.; XIAO, Y.; MENG Tian, Z.; MINMIN, W.; DANDAN, Y. Winter jujube (*Zizyphus jujuba* Mill .) quality forecasting method based on electronic nose. **Food chemistry**, v. 170, n. 1, p. 484–491, 2015.
- GUTIÉRREZ-OPPE, E. E. Gestão da Qualidade do biodiesel no Brasil comparada com modelos internacionais. **Gepros: Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, v. 8, n. 2, p. 131–149, 2013.
- HUANG, X. C.; YUAN, Y. H.; WANG, X. Y.; JIANG, F. H.; YUE, T. L. Application of Electronic Nose in Tandem with Chemometric Analysis for Detection of Alicyclobacillus acidoterrestris-Spawmed Spoilage in Apple Juice Beverage. **Food and Bioprocess Technology**, v. 8, n. 6, p. 1295–1304, 2015.
- JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n.1, p.1312–1320, 2010.
- JASPER, S. P.; BIAGGIONI, M. A. M.; SILVA, P. R. A. Caracterização físico-química do óleo e do biodiesel de Crambe abyssinica Hochst. **Nucleus**, v. 10, n. 2, p. 183–190, 2013.
- KRAHL, J. et al. Influência do biodiesel e de diferentes combustíveis diesel sobre as emissões de exaustão e seus efeitos sobre a saúde. In: KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. Curitiba: Ed. Edgard Bluncher, 2006.
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500–518, 2010.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LIANG, Z.; TIAN, F.; ZHANG, C.; SUN, H.; LIU, X.; YANG, S. X. A correlated information removing based interference suppression technique in electronic nose for detection of bacteria. **Analytica Chimica Acta**, v. 986, n. 1, p. 1–8, 2017.

LIN, L. et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v.88, n.1, p. 1020–1031, 2011.

LIPPOLIS, V.; PASCALE, M.; CERVELLIERI, S.; DAMASCELLI, A.; VISCONTI, A. Screening of deoxynivalenol contamination in durum wheat by MOS-based electronic nose and identification of the relevant pattern of volatile compounds. **Food Control**, v. 37, n. 1, p. 263–271, 2014.

LISBOA, H. de M.; PAGE, T.; GUY, C. Gestão de odores : fundamentos do Nariz Eletrônico. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 1, p. 9–18, 2009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. 2013. 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2013.

MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ADAM, A. A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines- A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.72, n.1, p. 497–509, 2017

MARTINS, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

MATTEI, L. F. Programa nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, situação atual e desafios. **BNB. Documentos Técnicos Científicos**, v. 1, n. 1, p. 1–12, 2010.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 3, p. 62–77, 2012.

MENDONÇA, M. A.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no distrito federal. **Com. Ciências Saúde**, v. 19, n. 2, p. 115–122, 2008.

MILLER, K. E- nose, NASA researchers are developing an exquisitely sensitive artificial nose for space exploration. **Nasa Science News**, v. 1, n. 1, p. 1–4, 2004.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

MUMYAKMAZ, B.; KARABACAK, K. An E-Nose-based indoor air quality monitoring system: Prediction of combustible and toxic gas concentrations. **Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences**, v. 23, n. 3, p. 729–740, 2015.

NEAVES, P. I.; HATFIELD, J. V. A new generation of integrated electronic noses. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 27, n. 1, p. 223–231, 1995.

OLIVEIRA, R. L.; LADEIRA, M. M.; BARBOSA, M. A. A. F.; ASSUNÇÃO, D. M. P.; MATSUSHITA, M.; SANTOS, G. T.; OLIVEIRA, R. L. Ácido linoléico conjugado e perfil de ácidos graxos no músculo e na capa de gordura de novilhos bubalinos alimentados com diferentes fontes de lipídios. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 60, n. 1, p. 169–178, 2008.

PACIONI, G.; CERRETANI, L.; PROCIDA, G.; CICHELLI, A. Composition of commercial truffle flavored oils with GC – MS analysis and discrimination with an electronic nose. **Food Chemistry**, v. 146, p. 30–35, 2014.

PAIVA, E. J. M.; DA SILVA, M. L. C. P.; BARBOZA, J. C. S.; DE OLIVEIRA, P. C.; DE CASTRO, H. F.; GIORDANI, D. S. Non-edible babassu oil as a new source for energy production-a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 833–838, 2013.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, n. 17, p. 3490–3496, 2008.

PIZZOL, S. J. S. Combinação de grupos focais e análise discriminante: um método para tipificação de sistemas de produção agropecuária. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 42, n. 3, p. 451–468, 2004.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 31, p. 28–37, 2003.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, v. 27, n.1, p.1-10, 2007.

ROCCO, R.; INCALZI, R. A.; PENNAZZA, G.; SANTONICO, M.; PEDONE, C.; BARTOLI, I. R.; VERNILE, C.; MANGIAMELI, G.; ROCCA, A. La; DE LUCA, G.; ROCCO, G.; CRUCITTI, P. Bionote e-nose technology may reduce false positives in lung cancer screening programmes. **European Journal of Cardio-thoracic Surgery**, v. 49, n. 4, p. 1112–1117, 2016.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management**, v. 30, n. 5, p. 799–803, 2010.

SANTOS, M. S. **Construção de um Nariz Artificial usando Redes Neurais**. 2000. 190 p. Tese (Doutorado em Ciências da Computação). Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2000.

SANTOS, R. B.; SERRATE, J.W.; CALIMAN, L. B.; LACERDA JR, V.; CASTRO, E. V. R. Avaliação do uso de óleo residual usado em frituras para a produção de biodiesel e estudo da transesterificação de óleo de soja com álcoois de cadeia de até quatro carbonos. **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2. v.1, n.1, p. 1-5, 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SILVA FILHO, S. C. DA et al. Environmental and techno-economic considerations on biodiesel production from waste frying oil in São Paulo city. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, n. 1, p. 1034–1042, 2018.

SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. Study of Reduction the Acidity from Residual Oil for Biodiesel Production Using Fractional Factorial Design. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 828–839, 2013.

SIQUEIRA, A. F.; MELO, M. P.; GIORDANI, D. S.; GALHARDI, D. R. V.; SANTOS, B. B.; BATISTA, P. S.; FERREIRA, A. L. G. Stochastic modeling of the transient regime of an electronic nose for waste cooking oil classification. **Journal of Food Engineering**, v. 221, n. 1, p. 114–123, 2018.

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, p. 768–775, 2009.

TEIXEIRA, C. V.; COLAÇO, M. J.; CALDEIRA, A. B. Viscosidade E Desempenho De Misturas Diesel / Biodiesel Em Um Motor. **C&T**, v. 1, n. 1, p. 3–12, 2013.

TEIXEIRA, G. A. DE A. **Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu**. 2010. 150 P. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

TIOSSO, P. C.; CARVALHO, A. K. F.; DE CASTRO, H. F.; DE MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. Utilization of immobilized lipases as catalysts in the transesterification of non-edible vegetable oils with ethanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 839–847, 2014.

USMANOV, R. A.; MAZANOV, S. V.; GABITOVA, A. R.; MIFTAKHOVA, L. K.; GUMEROV, F. M.; MUSIN, R. Z.; ABDULAGATOV, I. M. The Effect of Fatty Acid Ethyl Esters Concentration on the Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 11, p. 3404–3413, 2015.

WEI, Z.; WANG, J.; ZHANG, W. Detecting internal quality of peanuts during storage using electronic nose responses combined with physicochemical methods. **Food Chemistry**, v. 177, n. 1, p. 89–96, 2015.

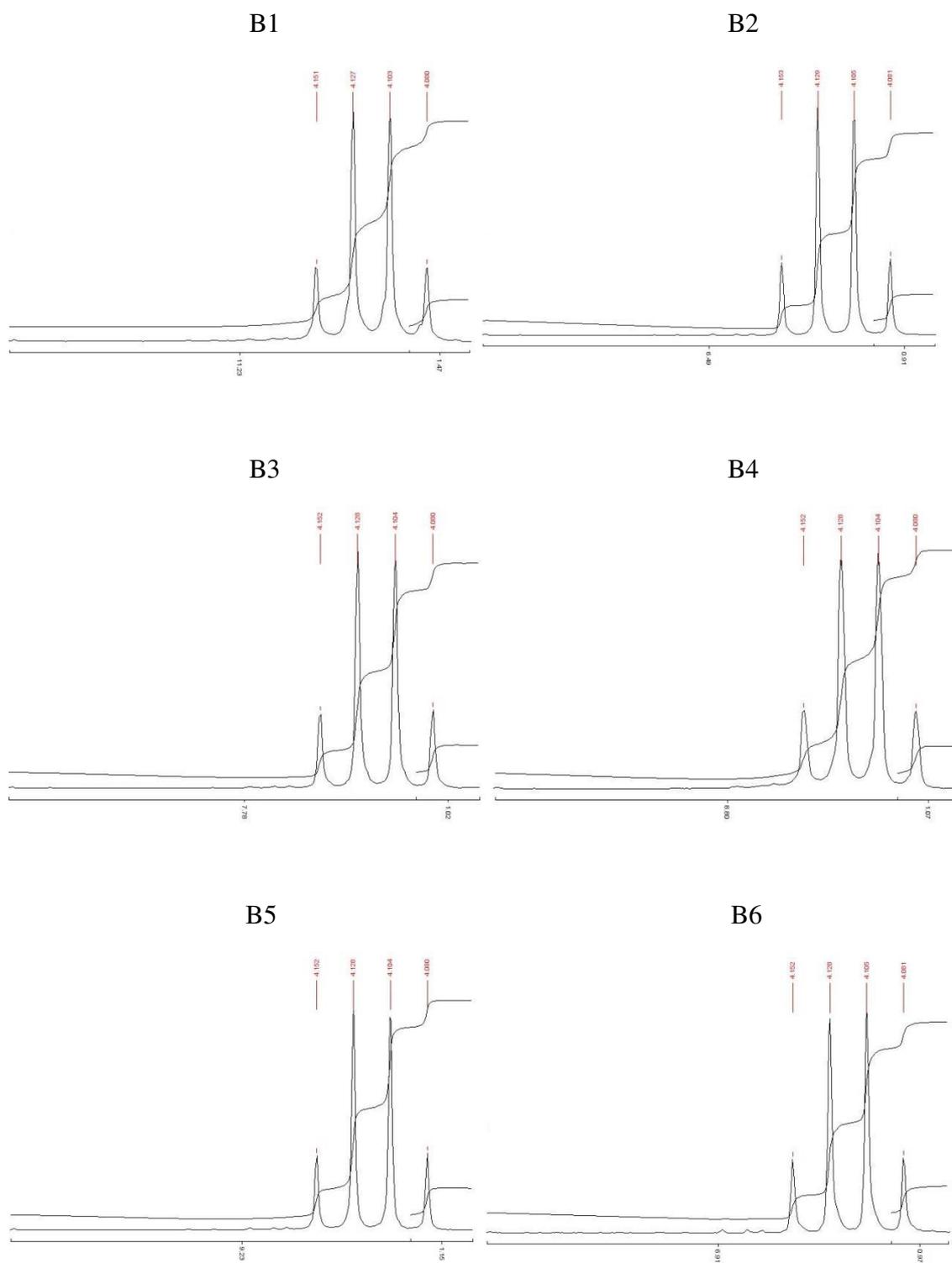
WESTENBRINK, E.; ARASARADNAM, R. P.; CONNELL, N. O.; BAILEY, C.; NWOKOLO, C.; BARDHAN, K. D.; COVINGTON, J. A. Biosensors and Bioelectronics Development and application of a new electronic nose instrument for the detection of colorectal cancer. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 67, n. 1, p. 733–738, 2015.

WILSON, A. D. Review of Electronic-nose Technologies and Algorithms to Detect Hazardous Chemicals in the Environment. **Procedia Technology**, v. 1, n. 1, p. 453–463, 2012.

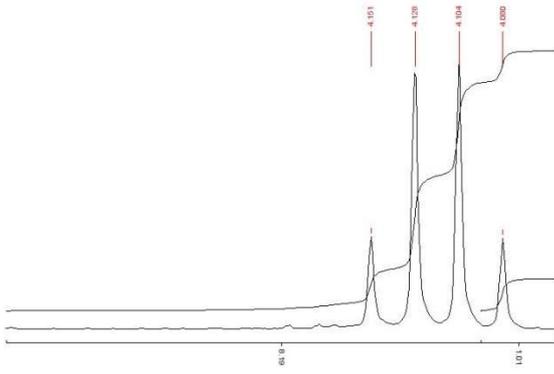
XU, L.; YU, X.; LIU, L.; ZHANG, R. A novel method for qualitative analysis of edible oil oxidation using an electronic nose. **Food Chemistry**, v. 202, n. 1, p. 229–235, 2016.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, n. 1, p. 184–193, 2013.

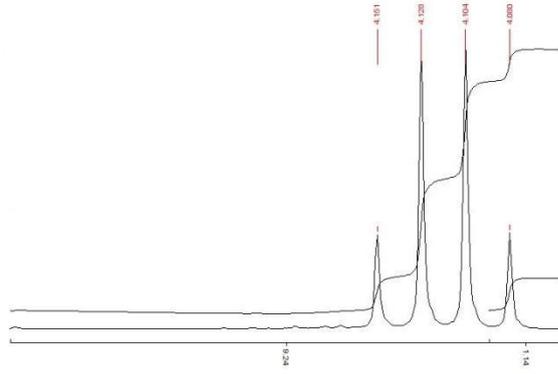
APENDICE A- Espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H) da região 4,05- 4,35 ppm dos ésteres etílicos obtidos a partir de OGR.



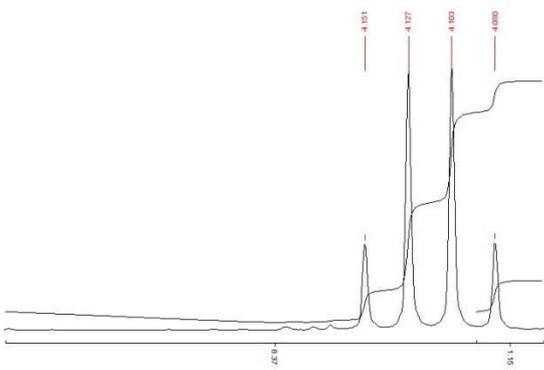
B7



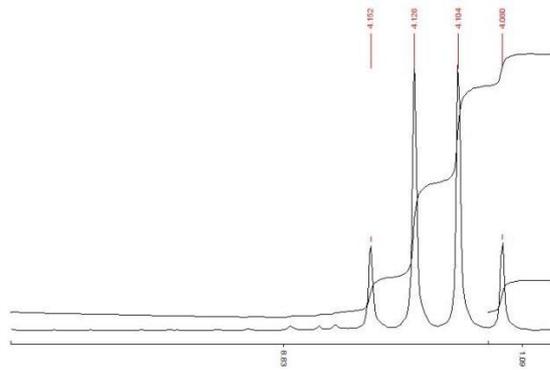
B8



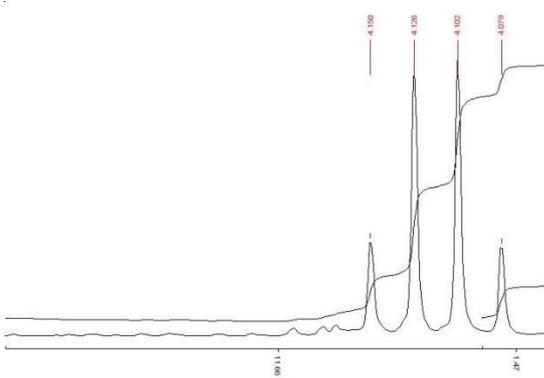
B9



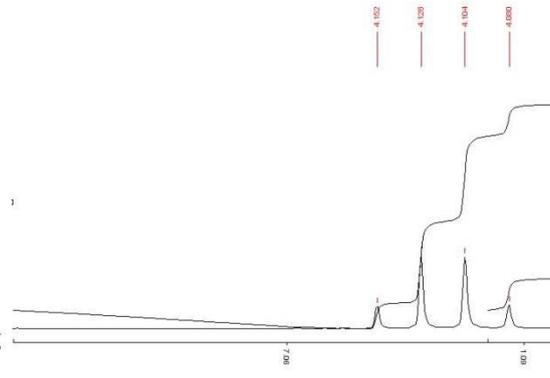
B10



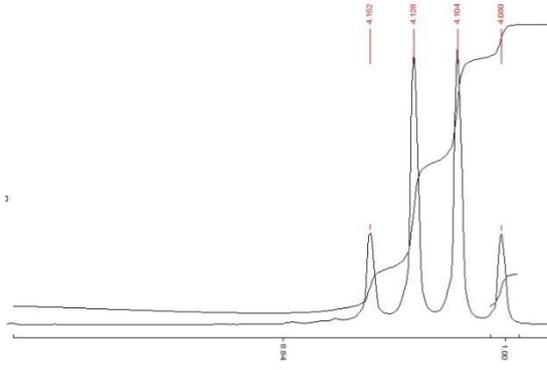
B11



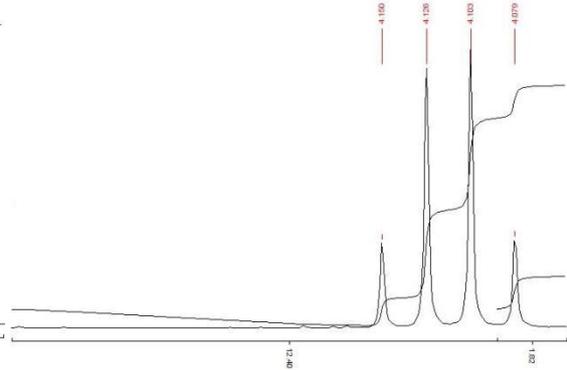
B12



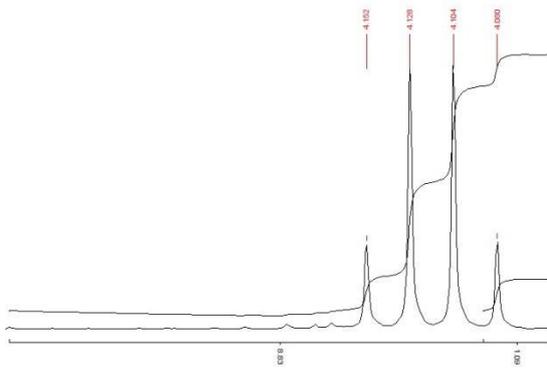
B13



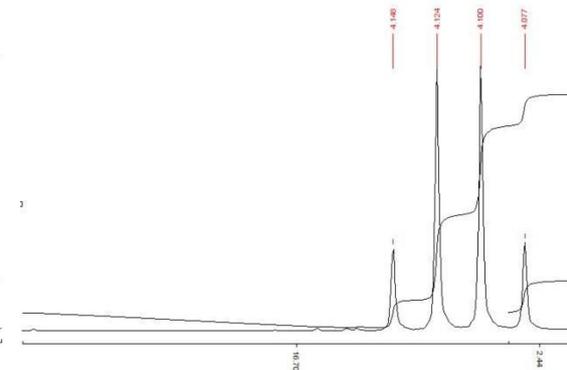
B14



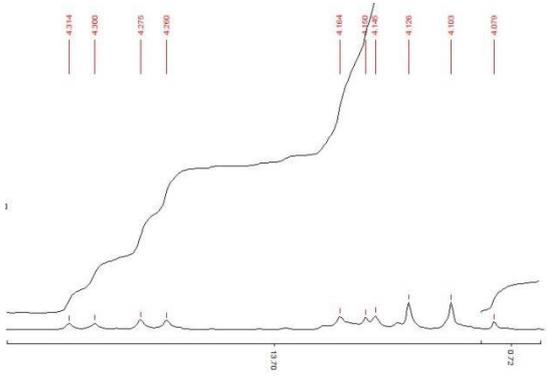
B15



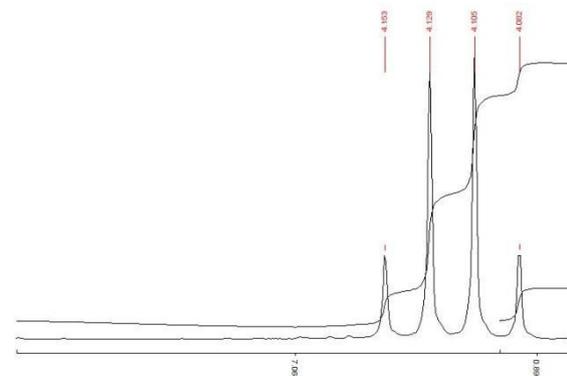
B16



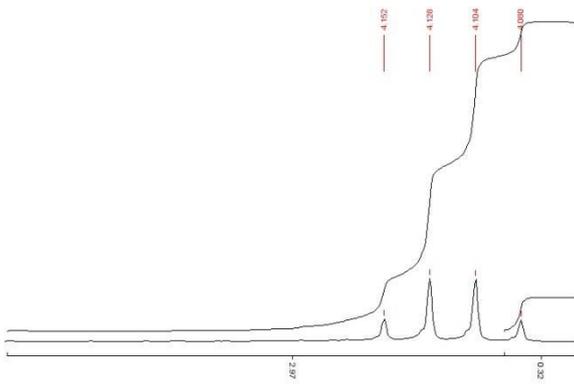
B17



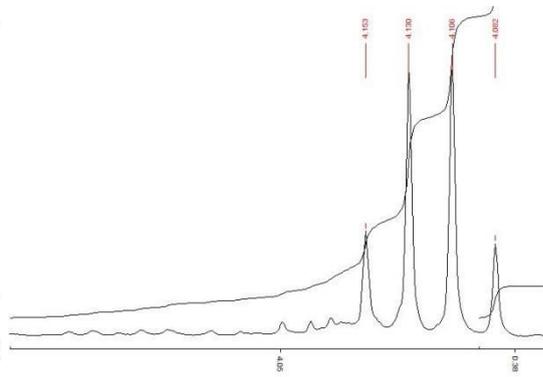
B18



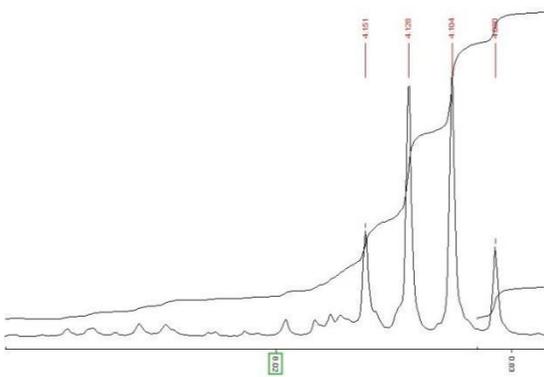
B19



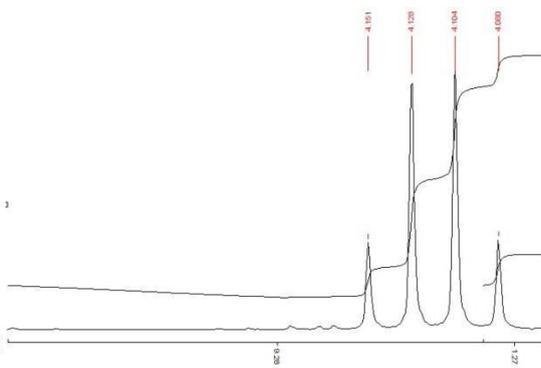
B20



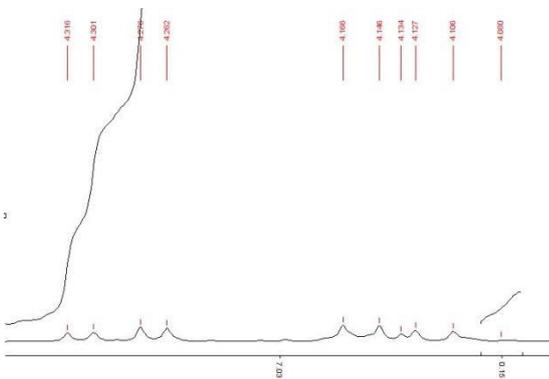
B21



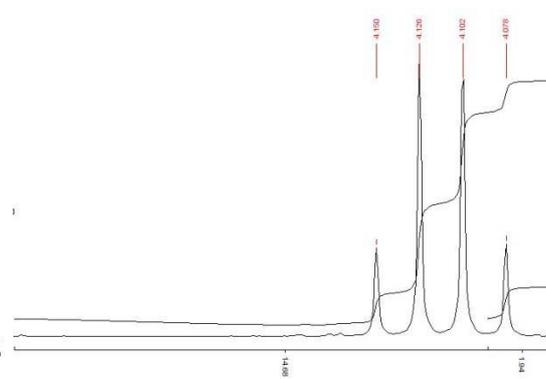
B22



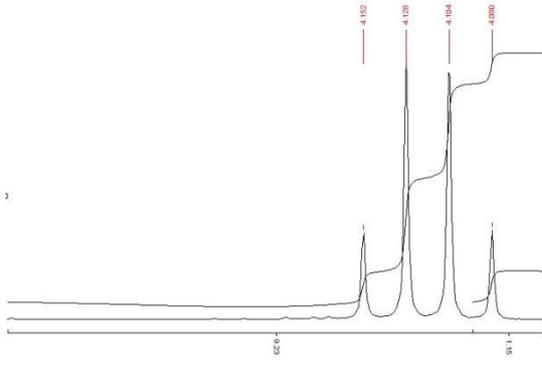
B23



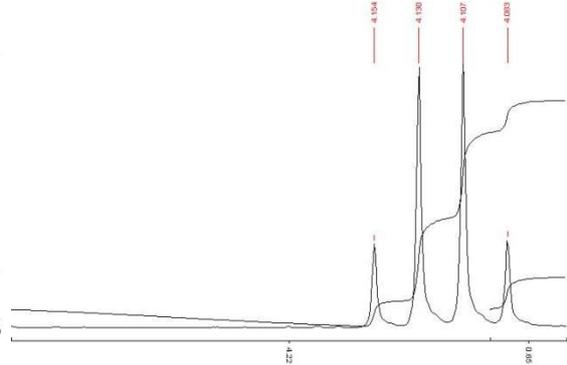
B24



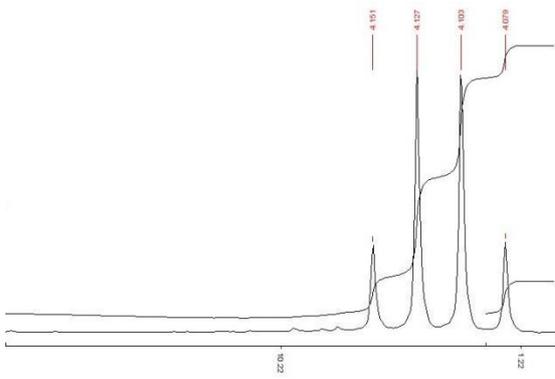
B25



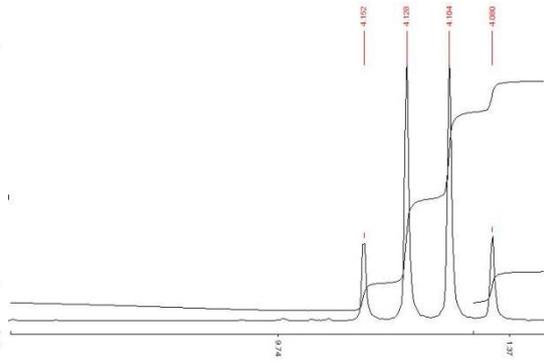
B26



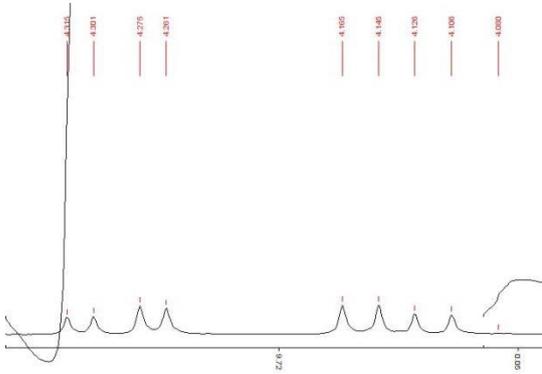
B27



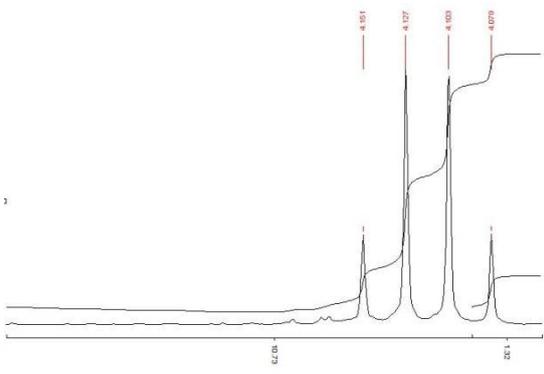
B28



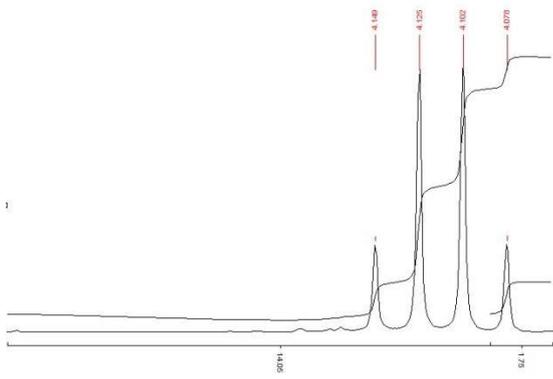
B29



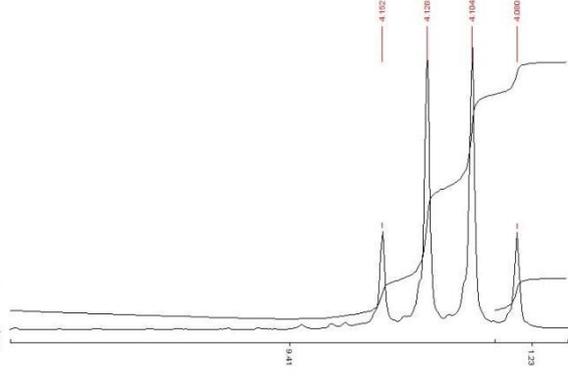
B30



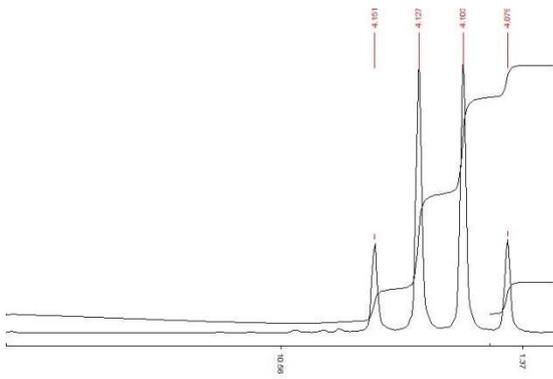
B31



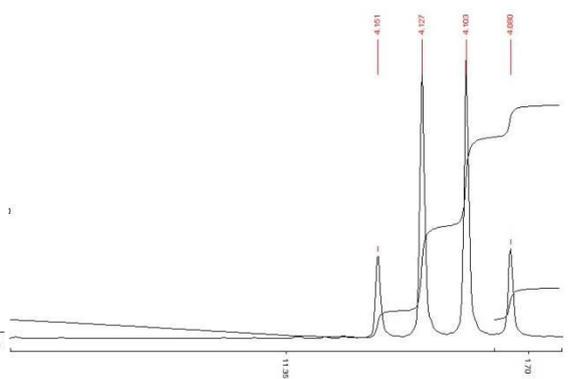
B32



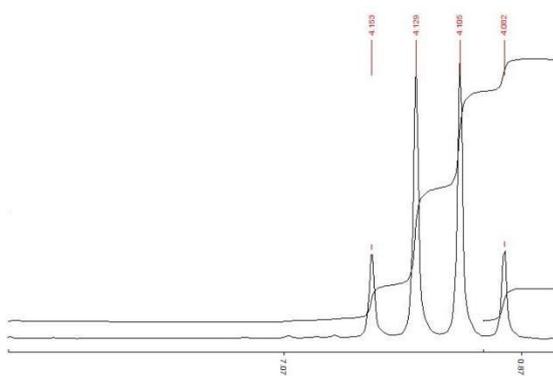
B33



B34



B35



B36

