



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**LABORATÓRIO DE QUIMIOMETRIA DO TRIÂNGULO**

Hery Mitsutake

**Uso de espectroscopia no infravermelho médio e cartas de controle  
multivariadas no monitoramento da qualidade de biodieseis de soja e  
fritura residual em misturas com diesel**

**Uberlândia**  
**2015**

Hery Mitsutake

**Uso de espectroscopia no infravermelho médio e cartas de controle  
multivariadas no monitoramento da qualidade de biodieseis de soja e  
fritura residual em misturas com diesel**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Uberlândia,  
como requisito para obtenção de título de  
Mestre em Química.

Área de Concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges  
Neto

**Uberlândia**

**2015**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 211/PPQUI.

DATA: 19/2/2015

DISCENTE: Hery Mitsutake

MATRÍCULA: 11312QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Uso de espectroscopia no infravermelho médio e cartas de controle multivariadas no monitoramento da qualidade de biodieséis de soja e fritura residual em misturas com diesel.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Espectroanalítica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Teor de biodieséis de soja e soja residual em misturas (BX) com diesel, usando espectroscopia no infravermelho médio e cartas de controle multivariadas.

Às quatorze horas do dia dezenove de fevereiro do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Paulo Sérgio de Souza, da Universidade Federal de Goiás, Roberto Chang e Waldomiro Borges Neto, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 40 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Paulo Sérgio de Souza  
UFG

Prof. Dr. Roberto Chang  
IQUFU

Waldomiro Borges Neto  
Orientador(a): Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto – IQUFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3239-4385

[cpqquimica@ufu.br](mailto:cpqquimica@ufu.br)

<http://www.cpqquimica.iq.ufu.br>

*Dedico este trabalho a minha família,  
Shigeaki, Yugo e Mari, e amigos que  
sempre me apoiaram nos momentos mais  
difíceis da minha vida.*

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço a Deus, pela vida e pelas oportunidades que me foram dadas.

Ao meu pai, Shigeaki, meus irmãos, Yugo e Mari e minha prima Roberta por todo o apoio e carinho.

À minha mãe Mitsuco e minha tia Tieco (in memoriam) que sempre me apoiaram e me ajudaram a chegar até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto, por ter me aceito em seu grupo de pesquisa, pela orientação, conhecimentos transmitidos e apoio durante todo este período.

Aos colegas do Laboratório de Quimiometria do Triângulo: Lucas Caixeta Gontijo, Eloíza Guimarães, Letícia Maria de Souza, Fábio dos Santos Fonseca, Felipe Bachion de Santana, José Eduardo Buaitte, Edvando Souza Teles, Sarmiento Junior Mazivila e Baltazar Vasco Siteo por todos os momentos de conhecimentos e alegrias compartilhados.

À FAPEMIG pelo financiamento do projeto 17.014/11.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado durante a realização deste trabalho.

À UFU e ao Instituto de Química pelo apoio e por fornecer toda a estrutura física e tecnológica para a realização deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação acadêmica.

*"Não se pode aprender algo de uma lição sem dor, já que não se pode ganhar algo sem algum sacrifício. Mas quando essa dor é superada e a lição é incorporada, o resultado é um coração infalível, de aço" (Hiromu Arakawa, 2010)*

## ***RESUMO***

O biodiesel é um combustível de origem renovável, cuja adição de 5% (v/v) ao diesel comercializado no país se tornou obrigatória a partir de 2010. Este combustível pode ser adulterado por diversos produtos mais baratos e até mesmo contaminado em seu transporte e armazenamento. Portanto, neste trabalho o uso de espectroscopia no infravermelho médio (MIR) aliada a cartas de controle multivariadas baseadas no sinal analítico líquido (NAS) foram aplicadas no monitoramento da qualidade de misturas biodiesel/diesel com 5% (v/v) de biodiesel. Os biodieseis estudados foram produzidos a partir de óleos de soja e fritura residual usando as rotas metílica e etílica. Três cartas foram desenvolvidas para cada tipo de biodiesel: a carta NAS referente ao analito de interesse (biodiesel); a carta dos interferentes referente a contribuição de todos os outros componentes na amostra (diesel) e a carta de resíduos referente as variações não-sistemática nos espectros. A partir de amostras dentro das especificações de qualidade, isto é, o conjunto de amostras de calibração (78 amostras), foram estabelecidos limites estatísticos em cada carta de controle. Para a validação do modelo, foram construídos dezenove conjuntos de amostras de validação (totalizando 1.544 amostras), sendo um conjunto contendo 31 amostras dentro das especificações de qualidade; um conjunto de 39 amostras com menos de 4,5% (v/v) de biodiesel; um conjunto de 38 amostras com mais de 5,5% (v/v) de biodiesel; cinco conjuntos de amostras (118 a 120 amostras por conjunto) cujo biodiesel foi parcialmente substituído (5,0% a 30,0% (v/v)) por óleos vegetais (soja, milho, girassol, canola) e óleo de fritura residual, três conjuntos de amostras (78 a 120 amostras por conjunto) cujo diesel foi parcialmente substituído (5,0 a 30,0% (v/v) por derivados de petróleo (óleo lubrificante automotivo usado, querosene e gasolina), e oito conjuntos de 640 amostras cujas misturas foram adulteradas na faixa de 5,0 a 30,0% (v/v) com os adulterantes citados para o biodiesel e diesel. A partir destes conjuntos, verificou-se que o modelo consegue monitorar as amostras corretamente tanto com relação ao teor de biodiesel das misturas quanto a presença de adulterantes, uma vez que as amostras dentro de especificações ficaram dentro dos limites estatísticos, e as amostras fora das especificações saíram dos limites em pelo menos uma das cartas; das 1.662 amostras analisadas no total, apenas 2 da calibração foram monitoradas erroneamente. Assim, os resultados obtidos foram satisfatórios, com o monitoramento correto acima de 95% das amostras em cada modelo construído.

**Palavras-Chave:** Biodiesel. Cartas de controle multivariadas. NAS. Infravermelho médio. Quimiometria.

## ***ABSTRACT***

Biodiesel is a renewable fuel, whose the addition of 5% biodiesel (v/v) to the diesel fuel sold in Brazil has been compulsory since 2010. This fuel can be adulterated with various less costly products and even contaminated during shipment and storage. Therefore, this study used mid-infrared spectroscopy (MIR) allied with multivariate control charts based on net analyte signal (NAS) to monitor the quality of biodiesel/diesel mixtures containing 5% biodiesel (v/v). The biodiesels in this study were produced from soybean oil and used frying oil using the methyl and ethyl routes. Three charts were developed for each type of biodiesel: the NAS chart referring to the analyte of interest (biodiesel); the chart of the interferents related to the contribution of all the other components in the sample (diesel); and the chart for the residues referring to non-systematic variations in the spectra. Based on the samples within the quality specifications, that is, the set of calibration samples (78 samples), statistical thresholds were established for each control chart. In order to validate the model, nineteen sets of validation samples were constructed (total of 1,544 samples), one set containing 31 samples within the quality specifications; one set of 39 samples containing less than 4.5% (v/v) of biodiesel; one set of 38 samples with more than 5.5% (v/v) of biodiesel; five sets of samples (118 to 120 samples by set) where the biodiesel was partially replaced (5.0% to 30.0% (v/v)) with vegetable oils (soybean, corn, sunflower, canola) and used frying oil, three sets of samples (78 to 120 samples by set) where the diesel which was partially replaced (5.0 to 30.0% (v/v) with petroleum products (used motor oil, kerosene, and gasoline), and eight sets of 640 samples which were adulterated with between 5.0 and 30.0% (v/v) of the adulterants cited the diesel and biodiesel samples. From these sets, it was seen that the model can properly monitor the samples with respect to biodiesel content of the mixtures as well as the presence of adulterants therein, since the samples within the specifications were within the established statistical limits, and the samples which were outside of specifications exceeded the limits on at least one of the three charts; of 1.662 samples analyzed in total, only two of calibration was erroneously monitored. Thus, the results obtained were satisfactory, with the correct monitoring of more than 95% of the samples for each of the constructed models.

**Keywords:** Biodiesel. Multivariate control charts. NAS. Mid infrared. Chemometrics.



## ***LISTA DE FIGURAS***

<b>Figura 1 –</b>	(a) Reação global de transesterificação para produção de biodiesel e (b) Reação de transesterificação catalisada por base forte para produção de biodiesel.	25
<b>Figura 2 –</b>	Organização dos dados para a construção da matriz <b>X</b> .	35
<b>Figura 3 –</b>	Decomposição da matriz <b>X</b> nas matrizes de escores ( <b>T</b> ), pesos ( <b>P</b> ) e resíduos ( <b>E</b> ).	36
<b>Figura 4 –</b>	Típica carta de controle univariada.	38
<b>Figura 5 –</b>	Visão esquemática da separação dos espectros <b>r</b> em três diferentes contribuições, os valores NAS indicados pelos quadrados, a composição dos excipientes indicadas pelos pontos coloridos no espaço interferente e os resíduos indicados pelas setas pontilhadas perpendiculares ao vetor NAS <b>b<sub>k</sub></b> .	39
<b>Figura 6 –</b>	Ilustração do desenvolvimento do espaço interferente utilizando duas PCs.	41
<b>Figura 7 –</b>	Projeção do vetor instrumental, <b>r</b> , no espaço interferente <b>PP<sup>+</sup></b> para a obtenção do vetor interferente <b>r<sub>int</sub></b> .	42
<b>Figura 8 –</b>	Vetores <b>B<sub>k</sub></b> ortogonais ao espaço interferente.	43
<b>Figura 9 –</b>	Decomposição do sinal instrumental em NAS ( <b>r<sup>*</sup><sub>k</sub></b> ) e o vetor interferente ( <b>r<sub>int</sub></b> ).	44
<b>Figura 10 –</b>	Representação da carta de controle NAS: (- - -) limite superior e inferior; (- - -) $\overline{nas}_{NOC}$ e (●) amostras de calibração.	46
<b>Figura 11 –</b>	Representação da carta de controle interferente: (- - -) limite estatístico e (●) amostras de calibração.	48
<b>Figura 12 –</b>	Representação da carta de controle dos resíduos: (- - -) limite estatístico e (●) amostras de calibração.	51
<b>Figura 13 –</b>	Representação da carta de controle NAS e seus limites estatísticos (- - -), amostras de calibração (●) e amostras de validação (◆).	52
<b>Figura 14 –</b>	Representação da carta de controle dos interferentes e seu limite estatístico (- - -), as amostras de calibração (●) e amostras de validação (◆).	53

<b>Figura 15</b> –	Representação da carta de controle resíduos e seu limite estatístico (- - -), as amostras de calibração (●) e amostras de validação (◆).	55
<b>Figura 16</b> –	Fluxograma da produção de biodiesel	59
<b>Figura 17</b> –	Espectros das amostras de diesel e B5 autênticas dos quatro tipos de biodieseis.	66
<b>Figura 18</b> –	Região MIR de 1765 a 1720 cm <sup>-1</sup> .	67
<b>Figura 19</b> –	Regiões espectrais escolhidas (cinza) para a construção das cartas de controle multivariadas baseadas no NAS.	68
<b>Figura 20</b> –	Vetores decompostos para as amostras de calibração (conjunto <b>B</b> ) para as misturas de biodieseis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual, e (d) etílico de fritura residual. Vetores interferentes (azul), vetores NAS (vermelho) e vetores residuais (preto).	69
<b>Figura 21</b> –	Vetores Residuais para as amostras de calibração para as misturas de biodieseis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.	70
<b>Figura 22</b> –	Cartas de controle multivariadas baseadas no NAS para as 19 amostras de calibração, conjunto <b>B</b> , (●) das misturas de biodiesel metílico de soja.	71
<b>Figura 23</b> –	Cartas de controle multivariadas baseadas no NAS para as 18 amostras de calibração, conjunto <b>B</b> , (●) das misturas de biodiesel etílico de soja.	72
<b>Figura 24</b> –	Cartas de controle multivariadas baseadas no NAS para as 20 amostras de calibração, conjunto <b>B</b> , (●) para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual.	72
<b>Figura 25</b> –	Cartas de controle multivariadas baseadas no NAS para as 21 amostras de calibração, conjunto <b>B</b> , (●) para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual.	73
<b>Figura 26</b> –	Cartas de controle multivariadas para as 19 amostras dentro de controle de calibração, conjunto <b>B</b> , (●) e 8 amostras dentro de controle para validação, conjunto <b>C</b> , (*) para as misturas de biodiesel metílico de soja.	75

<b>Figura 27</b> –	Cartas de controle multivariadas para as 18 amostras dentro de controle de calibração, conjunto <b>B</b> , (●) e 7 amostras dentro de controle para validação, conjunto <b>C</b> , (*) para as misturas de biodiesel etílico de soja.	75
<b>Figura 28</b> –	Cartas de controle multivariadas para as 20 amostras dentro de controle de calibração, conjunto <b>B</b> , (●) e 8 amostras dentro de controle para validação, conjunto <b>C</b> , (*) para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual.	76
<b>Figura 29</b> –	Cartas de controle multivariadas para as 21 amostras dentro de controle de calibração, conjunto <b>B</b> , (●) e 8 amostras dentro de controle para validação, conjunto <b>C</b> , (*) para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual.	76
<b>Figura 30</b> –	Cartas de controle multivariadas para as 36 amostras dos grupos de: calibração ( <b>B</b> , 19 amostras) (●), validação com 0,5-4,0% de biodiesel ( <b>D</b> , 8 amostras) (■) e 5,99-10,01% de biodiesel ( <b>E</b> , 9 amostras) (◆), para as misturas de biodiesel metílico de soja.	77
<b>Figura 31</b> –	Cartas de controle multivariadas para as 43 amostras dos grupos de: calibração ( <b>B</b> , 18 amostras) (●), validação com 0,5-4,0% de biodiesel ( <b>D</b> , 13 amostras) (■) e 5,99-10,01% de biodiesel ( <b>E</b> , 12 amostras) (◆), para as misturas de biodiesel etílico de soja.	78
<b>Figura 32</b> –	Cartas de controle multivariadas para as 38 amostras dos grupos de: calibração ( <b>B</b> , 20 amostras) (●), validação com 0,50-4,46% de biodiesel ( <b>D</b> , 10 amostras) (■) e 5,59-10,03% de biodiesel ( <b>E</b> , 8 amostras) (◆), para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual.	78
<b>Figura 33</b> –	Cartas de controle multivariadas para as 38 amostras dos grupos de: calibração ( <b>B</b> , 21 amostras) (●), validação com 0,50-4,00% de biodiesel ( <b>D</b> , 8 amostras) (■) e 6,02-9,98% de biodiesel ( <b>E</b> , 9 amostras) (◆), para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual.	79
<b>Figura 34</b> –	Gráfico de Concentração real de biodiesel x Valores NAS das amostras dos grupos <b>D</b> (◆, menor porcentagem de biodiesel), <b>B</b> (●, amostras de calibração dentro de controle), <b>C</b> (*, amostras de validação dentro de controle) e <b>E</b> (▲, amostras com maior porcentagem de biodiesel) para os modelos de misturas de biodiesel: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.	80

<b>Figura 35</b> – Vetores NAS para os conjuntos <b>B</b> (preto), <b>D</b> (verde) e <b>E</b> (vermelho) dos modelos dos biodieseis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.	81
<b>Figura 36</b> – Espectros MIR de misturas B5 autênticas e de misturas com biodiesel adulterado com 30,00% (v/v) de óleos de soja, milho, girassol, canola e de fritura residual para os biodieseis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.	82
<b>Figura 37</b> – Cartas de controle multivariadas para o conjunto de calibração <b>B</b> (19 amostras, ●) e os casos de adulteração do biodiesel [* , óleo de soja (30 amostras); ♦, óleo de milho (30 amostras); ▼, óleo de girassol (30 amostras); ●, óleo de canola (30 amostras); ★, óleo de fritura residual (30 amostras)] para as misturas de biodiesel metílico de soja (total de 169 amostras).	83
<b>Figura 38</b> – Cartas de controle multivariadas para o conjunto de calibração <b>B</b> (18 amostras, ●) e os casos de adulteração do biodiesel [* , óleo de soja (30 amostras); ♦, óleo de milho (30 amostras); ▼, óleo de girassol (30 amostras); ●, óleo de canola (30 amostras); ★, óleo de fritura residual (30 amostras)] para as misturas de biodiesel etílico de soja (total de 168 amostras).	84
<b>Figura 39</b> – Cartas de controle multivariadas para o conjunto de calibração <b>B</b> (20 amostras, ●) e os casos de adulteração do biodiesel [* , óleo de soja (28 amostras); ♦, óleo de milho (30 amostras); ▼, óleo de girassol (30 amostras); ●, óleo de canola (30 amostras); ★, óleo de fritura residual (30 amostras)] para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual (total de 168 amostras).	84
<b>Figura 40</b> – Cartas de controle multivariadas para o conjunto de calibração <b>B</b> (21 amostras, ●) e os casos de adulteração do biodiesel [* , óleo de soja (30 amostras); ♦, óleo de milho (30 amostras); ▼, óleo de girassol (30 amostras); ●, óleo de canola (30 amostras); ★, óleo de fritura residual (30 amostras)] para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual (total de 171 amostras).	85
<b>Figura 41</b> – Vetores residuais para misturas B5 autênticas (preto) as adulterações no biodiesel para as misturas de biodiesel (vermelho): (a) metílico de	86

soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual, (d) etílico de fritura residual.

- Figura 42** – Espectros de amostras de B5 autênticos e de B5 com diesel adulterado com 30,00% (v/v) de óleo lubrificante automotivo residual, querosene e gasolina para as misturas de biodiesel: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual. 87
- Figura 43** – Cartas de controle multivariadas para as 19 amostras de calibração (●, conjunto **B**) e 60 amostras com diesel adulterado (■, lubrificante automotivo usado; \*, querosene; ▲, gasolina) para as misturas de biodiesel metílico de soja. 89
- Figura 44** – Cartas de controle multivariadas para as 18 amostras de calibração (●, conjunto **B**) e as 60 amostras com diesel adulterado (■, lubrificante automotivo usado; \*, querosene; ▲, gasolina) para as misturas de biodiesel etílico de soja. 90
- Figura 45** – Cartas de controle multivariadas para as 20 amostras de calibração (●, conjunto **B**) e as 58 amostras com diesel adulterado (■, lubrificante automotivo usado; \*, querosene; ▲, gasolina) para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual. 90
- Figura 46** – Cartas de controle multivariadas para as amostras de calibração (●, conjunto **B**) e amostras com diesel adulterado (■, lubrificante automotivo usado; \*, querosene; ▲, gasolina) para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual. 91
- Figura 47** – Vetores residuais para os diesel autênticos (preto), adulterados com lubrificante automotivo residual (vermelho), querosene (azul) e gasolina (verde) para as misturas de biodiesel: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual. 92
- Figura 48** – Espectros MIR de misturas de biodiesel autênticas e adulteradas com 30,00% (v/v) de óleos vegetais e de fritura residual para as misturas de biodiesel: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual. 93
- Figura 49** – Cartas de controle multivariadas para as 19 amostras de calibração, conjunto **B** (●) e as 100 amostras dos conjuntos **N** a **R**, misturas B5 95

adulteradas com óleo de soja (♦), milho (\*), girassol (▲), canola(o) e fritura residual (◄) para o biodiesel metílico de soja.

- Figura 50** – Cartas de controle multivariadas para as 18 amostras de calibração, conjunto **B**, (●) e as 100 amostras dos conjuntos **N** a **R**, misturas B5 adulteradas com soja (♦), milho (\*), girassol (▲), canola(o) e fritura residual (◄) para o biodiesel etílico de soja. 96
- Figura 51** – Cartas de controle multivariadas para as 20 amostras de calibração, conjunto **B**, (●) e as 100 amostras dos conjuntos **N** a **R**, misturas B5 adulteradas com soja (♦), milho (\*), girassol (▲), canola(o) e fritura residual (◄) para o biodiesel metílico de fritura residual. 96
- Figura 52** – Cartas de controle multivariadas para as amostras de calibração, conjunto **B**, (●) e amostras dos conjuntos **N** a **R**, misturas B5 adulteradas com soja (♦), milho (\*), girassol (▲), canola(o) e fritura residual (◄) para o biodiesel etílico de fritura residual. 97
- Figura 53** – Vetores NAS para as amostras de B5 autênticas (preto) e misturas adulteradas com óleos de soja, milho, girassol, canola e fritura residual (vermelho) para B5 de biodiesel (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual. 98
- Figura 54** – Espectros MIR de misturas autênticas e adulteradas com 30,00% (v/v) de lubrificante automotivo residual, querosene e gasolina para misturas com o biodiesel (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual. 100
- Figura 55** – Cartas de controle para as 19 amostras de calibração, conjunto **B** (●), e as 60 misturas adulteradas com óleo lubrificante automotivo usado (♦), querosene (▼) e gasolina (★) para misturas de biodiesel metílico de soja. 102
- Figura 56** – Cartas de controle para as 18 amostras de calibração, conjunto **B** (●), e as 60 misturas adulteradas com óleo lubrificante automotivo usado (♦), querosene (▼) e gasolina (★) para misturas de biodiesel etílico de soja. 102
- Figura 57** – Cartas de controle para as 20 amostras de calibração, conjunto **B** (●), e as 60 misturas adulteradas com óleo lubrificante automotivo usado 103

(♦), querosene (▼) e gasolina (★) para misturas de biodiesel metílico de fritura residual.

**Figura 58** – Cartas de controle para as 21 amostras de calibração, conjunto **B** (●), 103  
e as 60 misturas adulteradas com óleo lubrificante automotivo usado  
(♦), querosene (▼) e gasolina (★) para misturas de biodiesel etílico de  
fritura residual.

## ***LISTA DE TABELAS***

<b>Tabela 1</b>	– Divisão da região do infravermelho.	30
<b>Tabela 2</b>	– Composição das amostras dos conjuntos B a E.	60
<b>Tabela 3</b>	– Composição percentual das amostras dos conjuntos F a J, referentes aos biodieseis adulterados.	61
<b>Tabela 4</b>	– Composição dos conjuntos das amostras dos conjuntos K a M, referentes as amostras com diesel adulterado.	62
<b>Tabela 5</b>	– Composição dos conjuntos de amostras N a U, referentes as misturas B5 adulteradas.	63
<b>Tabela 6</b>	– Valores dos limites estatísticos das cartas de controle multivariadas.	71



## ***LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS***

<b>ABNT NBR</b>	Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>AOCS</b>	Sociedade Química Americana de Óleos, do inglês <i>American Oil Chemists' Society</i>
<b>ATR</b>	Reflectância Total Atenuada, do inglês <i>Attenuated Total Reflectance</i>
<b>BX</b>	Mistura Biodiesel/Diesel com X% de biodiesel
<b>DA</b>	Análise Discriminante, do inglês <i>Discriminant Analysis</i>
<b>ESI-MS</b>	Espectrometria de Massa com Ionização Electrospray, do inglês <i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i>
<b>FIR</b>	Infravermelho Distante, do inglês <i>Far Infrared</i>
<b>FTMIR</b>	Infravermelho Médio com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Mid Infrared</i>
<b>GC-MS</b>	Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa, do inglês <i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>
<b>H-PLS</b>	Quadrados Mínimos Parciais Hierárquicos, do inglês <i>Hierarchical Partial Least Squares</i>
<b>HCA</b>	Análise de Agrupamentos Hierárquicos, do inglês <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
<b>HPLC</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<b>KNN</b>	K Vizinho mais Próximo, do inglês <i>K-Nearest Neighbors</i>
<b>LC-MS</b>	Cromatografia Líquida – Espectrometria de Massa, do inglês <i>Liquid Chromatography – Mass Spectrometry</i>
<b>LDA</b>	Análise Discriminante Linear, do inglês <i>Linear Discriminant Analysis</i>
<b>MIR</b>	Infravermelho Médio, do inglês <i>Mid Infrared</i>
<b>MLR</b>	Regressão Múltipla Linear, do inglês <i>Multiple Linear Regression</i>
<b>NAS</b>	Sinal Analítico Líquido, do inglês <i>Net Analyte Signal</i>
<b>NIR</b>	Infravermelho Próximo, do inglês <i>Near Infrared</i>
<b>NMR</b>	Ressonância Magnética Nuclear, do inglês <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>

<b>PC</b>	Componentes Principais, do inglês <i>Principal Components</i>
<b>PCA</b>	Análise de Componentes Principais, do inglês <i>Principal Components Analysis</i>
<b>PLS</b>	Quadrados Mínimos Parciais, do inglês <i>Partial Least Squares</i>
<b>PLS-DA</b>	Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais, do inglês <i>Partial Least Squares – Discriminant Analysis</i>
<b>R<sup>2</sup></b>	Coeficiente de Correlação
<b>RMSEC</b>	Erro Quadrático Médio de Calibração, do inglês <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>
<b>RMSECV</b>	Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada, do inglês <i>Root Mean Square Error of Cross-Validation</i>
<b>RMSEP</b>	Erro Quadrático Médio de Previsão, do inglês <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>
<b>RDA</b>	Análise Discriminante Regularizada, do inglês <i>Regularized Discriminant Analysis</i>
<b>S-PLS</b>	Quadrados Mínimos Parciais Serial, do inglês <i>Serial Partial Least Squares</i>
<b>SIMCA</b>	Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe, do inglês <i>Soft Independent Modelling of Class Analogy</i>
<b>SVM</b>	Máquinas de Vetores de Suporte, do inglês <i>Support Vector Machines</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1</b>	<b>BIODIESEL.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1.1</b>	<b>Produção de Biodiesel.....</b>	<b>22</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Adulteração e Contaminação.....</b>	<b>27</b>
<b>1.2</b>	<b>ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....</b>	<b>30</b>
<b>1.2.1</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR).....</b>	<b>31</b>
<b>1.3</b>	<b>MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.....</b>	<b>35</b>
<b>1.3.1</b>	<b>Análise de Componentes Principais (PCA).....</b>	<b>36</b>
<b>1.3.2</b>	<b>Cartas de Controle .....</b>	<b>37</b>
<b>1.3.2.1</b>	<b><i>Cartas de Controle Multivariadas Baseadas no Sinal Analítico Líquido..</i></b>	<b>38</b>
<b>1.3.2.2</b>	<b><i>Sinal Analítico Líquido (NAS).....</i></b>	<b>39</b>
<b>1.3.2.3</b>	<b><i>Espaço Interferente.....</i></b>	<b>41</b>
<b>1.3.2.4</b>	<b><i>Cálculo dos Vetores NAS, Interferente e Resíduo.....</i></b>	<b>41</b>
<b>1.3.2.5</b>	<b><i>Cálculo dos limites estatísticos para as cartas NAS, interferente e resíduos.</i></b>	<b>44</b>
<b>1.3.2.5.1</b>	<b><i>Limites da Carta NAS.....</i></b>	<b>44</b>
<b>1.3.2.5.2</b>	<b><i>Limite da Carta dos Interferentes.....</i></b>	<b>46</b>
<b>1.3.2.5.3</b>	<b><i>Limite da Carta dos Resíduos.....</i></b>	<b>49</b>
<b>1.3.2.6</b>	<b><i>Validação das Cartas de Controle.....</i></b>	<b>51</b>
<b>1.3.2.6.1</b>	<b><i>Carta de Controle NAS.....</i></b>	<b>51</b>
<b>1.3.2.6.2</b>	<b><i>Carta de Controle dos Interferentes.....</i></b>	<b>52</b>
<b>1.3.2.6.3</b>	<b><i>Carta de Controle dos Resíduos.....</i></b>	<b>54</b>
<b>2</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>58</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo.....</b>	<b>58</b>
<b>2.2</b>	<b>Amostras de diesel e biodieseis.....</b>	<b>58</b>
<b>2.3</b>	<b>Obtenção dos Espectros.....</b>	<b>63</b>
<b>2.4</b>	<b>Construção das Cartas de Controle Multivariadas.....</b>	<b>64</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>66</b>
<b>3.1</b>	<b>Espectros MIR de Diesel Puro e Misturas B5 Autênticas.....</b>	<b>66</b>
<b>3.2</b>	<b>Construção das Cartas de Controle Multivariadas.....</b>	<b>67</b>
<b>3.3</b>	<b>Validação das Cartas de Controle.....</b>	<b>74</b>
<b>3.3.1</b>	<b><i>Conjunto de Validação com Amostras Dentro de Controle.....</i></b>	<b>75</b>

3.3.2	<i>Teor de Biodiesel.....</i>	77
3.3.3	<i>Adulteração do Biodiesel.....</i>	81
3.3.4	<i>Adulteração do Diesel.....</i>	87
3.3.5	<i>Adulteração da Mistura B5 com Óleos Vegetais e Óleo de Fritura Residual</i>	93
3.3.6	<i>Adulteração da Mistura B5 com Óleo Lubrificante Automotivo Residual, Querosene e Gasolina.....</i>	99
4	<b>CONCLUSÕES.....</b>	106
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	109
	<b>APÊNDICE A –DESENVOLVIMENTO DAS CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS BASEADAS NO NAS A PARTIR DE DADOS DE ESPECTROSCOPIA MIR PARA BIODIESEL ETÍLICO DE SOJA</b>	116

## **1 INTRODUÇÃO**

## **1 INTRODUÇÃO**

### **1.1 BIODIESEL**

O biodiesel é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias-graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal”.<sup>1</sup> O uso de biodiesel em substituição ao óleo diesel é motivado por diversos fatores.

Atualmente, o Brasil tem um consumo de diesel superior a sua produção, o que tem levado a importação deste combustível, gerando um déficit na balança comercial no país para este produto.<sup>2</sup> Além disso, o diesel é um combustível não-renovável derivado de petróleo, cujas reservas são limitadas. Embora suas reservas sejam limitadas, ainda não existe um consenso com relação ao tamanho destas reservas, uma vez que esta estimativa depende da descoberta de novas reservas, produtividade nos poços e consumo mundial.<sup>3</sup>

No Brasil, cerca de 40 bilhões de litros de diesel por ano são consumidos, e o potencial para o mercado de biodiesel é de 800 milhões de litros. Para o país, além de reduzir a dependência em relação ao petróleo, a produção do biocombustível fortalece o agronegócio e cria um novo mercado para óleos vegetais e gorduras animais.<sup>4</sup> A venda de biodiesel é realizada em leilões da ANP, onde empresas com o Selo de Combustível Social tem preferência. Esse Selo é dado às companhias onde uma determinada porcentagem das matérias-primas para a produção de biodiesel vem de agricultura familiar, além das mesmas também prestarem assistência técnica a estes agricultores. Esse sistema tem contribuído para evitar o êxodo rural, e gerado mais empregos no campo.<sup>5</sup> Outra vantagem do uso do biodiesel é a possibilidade de se usar as redes de distribuição de combustível existentes, e não há necessidade de alterações nos motores até uma mistura B20. As misturas biodiesel/diesel são denominadas de BX, onde X representa a porcentagem de biodiesel na mistura.<sup>6</sup>

Estudos indicam que o uso de biodiesel como substituto ao diesel diminui as emissões de gases de efeito estufa, embora esta quantidade depende da matéria-prima utilizada.<sup>5</sup> Junto com o etanol, o biodiesel é uma importante oferta para o segmento de combustíveis. Eles são biocombustíveis derivados da biomassa, matéria orgânica de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada para a produção de energia, que são menos poluentes e renováveis.<sup>7</sup> O uso de biodiesel apresenta as seguintes vantagens:<sup>8</sup>

a) *Vantagens ecológicas*: os gases de combustão emitidos dos motores que operam com biodiesel não contêm óxidos de enxofre, principal causador da chuva ácida e irritações das vias respiratórias. Além disso, como a produção agrícola que origina as matérias-primas para o biodiesel capta CO<sub>2</sub> da atmosfera durante o período de crescimento, e apenas parte deste é liberado durante a combustão nos motores, a diminuição de CO<sub>2</sub> na atmosfera auxilia no controle do efeito estufa.

b) *Vantagens macroeconômicas*: o aumento na demanda por produtos agrícolas deve gerar oportunidades de emprego e renda para a população rural, com a produção de biodiesel podendo ser realizada próxima dos locais de uso do combustível. Além disso, o aproveitamento interno dos óleos vegetais permite contornar os baixos preços que predominam nos mercados mundiais devido a práticas protecionistas.

c) *Vantagens financeiras*: com a produção de biodiesel, o país conseguirá atingir as metas propostas pelo Protocolo de Kyoto, e, através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, poderá participar do mercado de “bônus de carbono”. O uso de biodiesel também diminui a importação de diesel, diminuindo o déficit apresentado na balança comercial deste produto.<sup>9</sup>

d) *Diversificação da matriz energética*: desenvolve-se a necessidade de estudos sobre alternativas de investimentos na introdução de novas tecnologias para a produção, distribuição e logística dos biocombustíveis.

e) *Desenvolvimento regional*: considerando que a dinâmica da globalização é a renovação contínua, ditada pelos países detentores do padrão tecnológico mais avançado, é de extrema importância a reestruturação do sistema produtivo e inovações produtivas. Neste contexto, a constituição de uma cadeia produtiva do biodiesel insere-se como resposta de desenvolvimento local frente ao desafio global.

Embora a Lei no. 13.033 tenha alterado o percentual mínimo obrigatório de biodiesel a ser adicionado ao diesel de 5% (v/v) para 6% (v/v) a partir de julho de 2014, e para 7% (v/v) a partir de novembro de 2014,<sup>10</sup> a mistura B5 está entre as misturas mais comuns no mundo, sendo adotada em países como Chile, Equador, Fiji, Malásia, Tailândia, África do Sul e alguns países da União Europeia.<sup>11, 12</sup>

### 1.1.1 Produção de Biodiesel

Atualmente, no Brasil permite-se o uso de qualquer tecnologia para a produção de biodiesel, bem como qualquer óleo ou álcool, desde que o produto atenda os parâmetros de

qualidade especificados na ANP.<sup>1, 13</sup> Assim, a escolha das matérias-primas depende do custo e disponibilidade das mesmas, bem como a tecnologia da planta de produção. Devido à sua grande extensão territorial e diversidade de condições climáticas, seria esperado que não houvesse uma preferência de oleaginosa na produção de biodiesel. Porém, de acordo com o boletim mensal da ANP, no mês de agosto/2014, o percentual de 74,98 do biodiesel produzido é oriundo de óleo de soja, uma tendência que também foi verificada nos meses anteriores.<sup>14</sup> Esse fato é justificado pela bem estabelecida cadeia de fornecimento de óleo de soja, além de sua grande disponibilidade, representando cerca de 95% da produção de óleos e gorduras no Brasil.<sup>13</sup>

Atualmente, cerca de 1% da terra arável do Brasil é usada para a produção de biocombustíveis, incluindo bioetanol e biodiesel. O aumento da área destinada para a produção de bioenergia tem gerado discussões entre políticos e pesquisadores, uma vez que este é um fator limitante para a produção de biomassa, considerando seu impacto na biodiversidade e qualidade do solo e da água. Apesar disso, existem ferramentas que tentam balancear a necessidade de novas áreas para agricultura com a proteção ambiental. Entre elas, pode-se destacar melhoramento da produtividade das oleaginosas (via genética ou melhorias na forma de plantio) ou por zoneamento agro-ecológico. O zoneamento agro-ecológico trata-se de uma ferramenta política que considera aspectos ambientais, econômicos e sociais como resposta aos desafios da expansão sustentável de plantações destinadas a bioenergia. No país, já foram feitos dois zoneamentos agro-ecológicos: um em relação a cultura de cana-de-açúcar e outro para óleo de palma. A partir de mapas, são determinados os tipos de solos, topografia, clima e pluviosidade do país, os quais são usados como guias para creditar políticas e financiamentos de bancos públicos. A partir do zoneamento da cana-de-açúcar, por exemplo, seu cultivo foi proibido em 92,5% do território nacional, e identificou-se 64 milhões de hectares que cumprem com os requerimentos ambientais e de produtividade. A adoção de tal ferramenta pode ser uma alternativa para a expansão sustentável das oleaginosas usadas como matérias-primas na produção de biodiesel.<sup>15, 16</sup>

Os óleos vegetais comestíveis representam mais de 80% do biodiesel produzido mundialmente.<sup>17</sup> Mas o uso deste tipo de óleo como matéria-prima, além da competição com o mercado de alimentos, representa cerca de 70% do custo da produção desse biocombustível. Mundialmente, o uso de biodiesel é limitado principalmente devido ao seu custo superior ao diesel, sendo que sua produção é subsidiada pelo governo, com isenções de impostos e incentivos fiscais.<sup>5, 18, 19</sup>

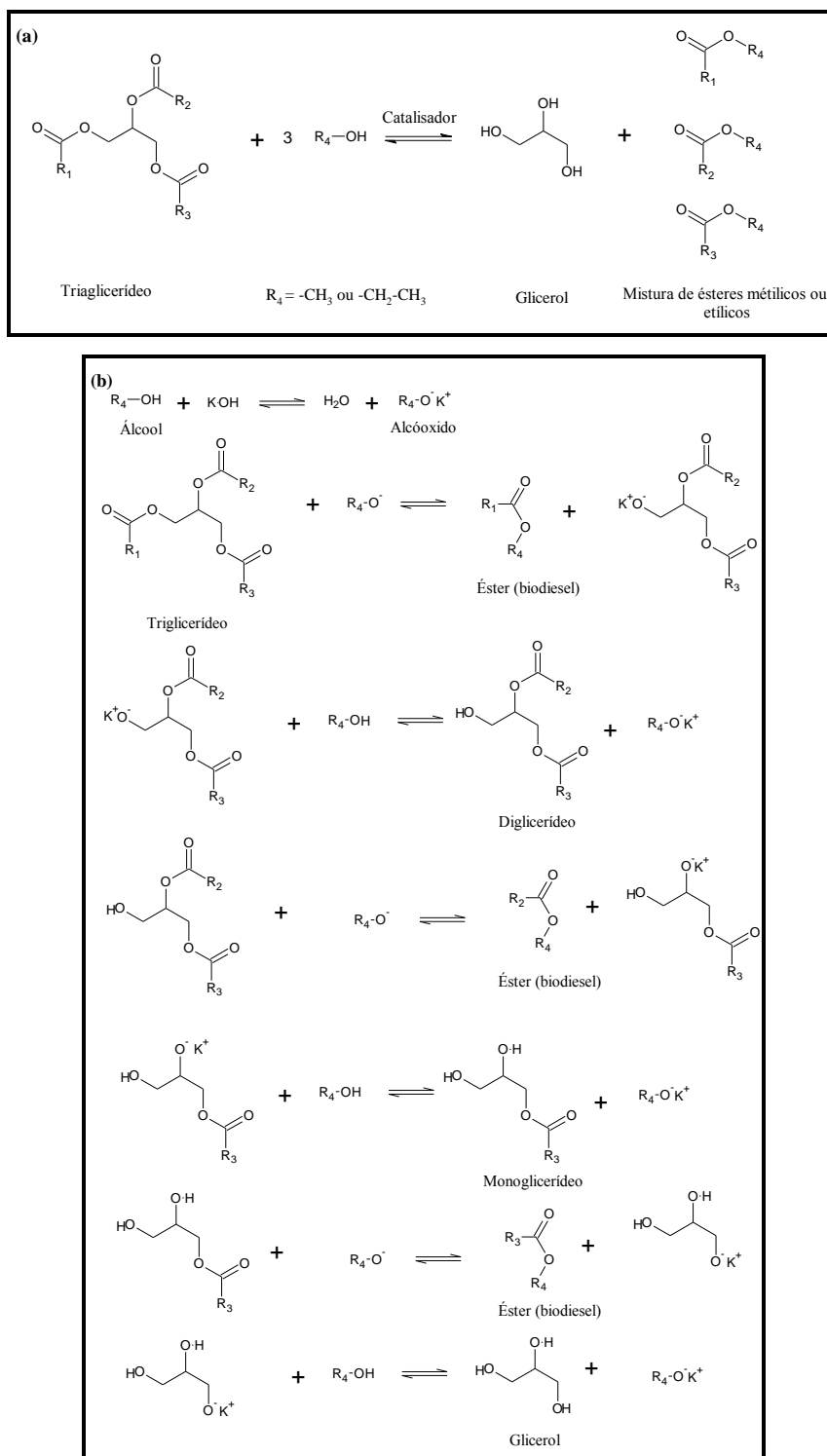


Nesse sentido, o óleo de fritura residual torna-se uma alternativa para a diminuição dos custos de produção. Ele está disponível em qualquer lugar do mundo,<sup>20</sup> e, por ser um resíduo, é um produto de baixo valor que reduziria o custo de produção. Além disso, evita-se a competição com a indústria de alimentos e resolve-se os problemas associados com a eliminação deste resíduo.<sup>19</sup> Outra vantagem do uso de óleo de fritura residual, de cunho tecnológico, é o fato de se dispensar o processo de extração e refino do óleo.<sup>21</sup> Seu uso também resolve um problema ambiental, dando uma destinação adequada a um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente, impactando o solo e o lençol freático, e consequentemente a biota desses sistemas. Estudos indicam que cada litro de óleo despejado no esgoto pode poluir mais de 25 mil litros de água, e que o custo de tratamento de efluentes nas unidades de tratamento de esgotos podem aumentar em cerca de 40% devido a presença de óleo residual.<sup>21</sup> <sup>22</sup> Embora óleos de fritura residual possam ter metais contaminantes devido ao processo de fritura (tais como ferro, estanho e cobre), os quais podem aumentar a taxa de oxidação e acidez do óleo,<sup>23</sup> a legislação brasileira para biodiesel regulamenta apenas a concentração máxima dos metais sódio, potássio, cálcio e magnésio.<sup>1</sup>

Os principais álcoois utilizados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol.<sup>24</sup> O metanol apresenta como vantagens o rendimento de ésteres, consumo de álcool e eficiência energética, enquanto que o etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é mais seguro por ser consideravelmente menos tóxico que o metanol, tem origem renovável, e o biodiesel produzido tem maior número de cetano e lubricidade do que o produzido a partir da rota metílica. Uma das desvantagens do uso do etanol em relação ao metanol é que como ele promove maior dispersão da glicerina, coproduto na produção de biodiesel, torna-se mais difícil a separação das fases, aumentando o custo de produção e reduzindo o rendimento da mesma.<sup>24</sup> A reação global de transesterificação utilizada para a produção de biodiesel é mostrada na Figura 1a, onde o catalisador utilizado pode ser uma base forte, por exemplo, KOH, ou um ácido forte, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O uso de uma base mais fraca, como o NaOH, diminui o rendimento da reação, ou mesmo causa a reação de saponificação em vez da reação de transesterificação.<sup>25</sup> As equações de cada etapa da reação catalisada por KOH são mostradas na Figura 1b.<sup>26</sup> A catálise ácida tem uma reação mais lenta e exige maiores temperaturas, pressões e quantidades de álcool em relação a catálise básica. Mas, apresenta a vantagem de não sofrer interferência com a presença de água na reação, ao contrário da básica, em que ocorre a reação de saponificação ao invés da transesterificação na presença de água. Enquanto que na reação catalisada por bases é formado um alcóóxido que reage com o triglicerídio, na catálise ácida o

triglicerídio ataca o hidrogênio do ácido, e depois reage com o álcool formando um intermediário tetraédrico.<sup>27</sup>

**Figura 1** – (a) Reação global de transesterificação para produção de biodiesel e (b) Reação de transesterificação catalisada por base forte para produção de biodiesel.



Fonte: Geris et al., **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**, (2013, p. 1371).

Biodieseis produzidos de diferentes matérias-primas, isto é, diferentes fontes de ácidos graxos (óleos vegetais e gorduras animais) e álcoois, apresentam diferentes características, por exemplo, a estabilidade oxidativa, ponto de fulgor, ponto de entupimento de filtro a frio, entre outros.<sup>25</sup> Além disso, como demonstrado por Pinho et al., biodieseis produzidos de oleaginosas diferentes podem afetar o desempenho da análise do teor de biodiesel, o que mostra a importância de se distinguir o biodiesel em relação a sua matéria-prima.<sup>13</sup> A distinção dos biodieseis em relação às oleaginosas utilizadas também é importante devido a diferentes políticas que podem ser adotadas em relação aos biodieseis produzidos de óleos comestíveis e não-comestíveis por causa da competição com a indústria de alimentos.<sup>17</sup>

Nesse sentido, Catharino et al. (2007) distinguiram biodieseis tanto em relação ao tipo de óleo utilizado (soja, girassol, canola, oliva, mamona, pinhão-manso, palma, sebo suíno e bovino) quanto ao álcool (metanol ou etanol) utilizando a espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS).<sup>28</sup> Eles também determinaram íons diagnósticos para detecção de processos de degradação, bem como foi possível estimar a quantidade de glicerina residual e mono-, di- e triglicerídeos.

Rocha et al. (2012) utilizaram a espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) aliada a Análise de Componentes Principais (PCA), Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) e Máquinas de Vetores de Suporte (SVM) para distinguir o tipo de óleo utilizado para a produção de biodieseis metílicos de milho, canola e amendoim, na faixa de 2% a 90% (v/v) de biodiesel na mistura.<sup>29</sup> Dos três métodos que eles utilizaram, o SVM produziu os melhores resultados, onde apenas uma amostra de biodiesel de canola foi classificada erroneamente como biodiesel de milho, fornecendo um erro de 0,67% no modelo.

A classificação de misturas biodiesel/diesel B50 (50% (v/v) de biodiesel) em relação ao óleo utilizado na produção (algodão, soja e girassol) foi realizada por Silva et al. (2012) utilizando espectroscopia NIR e os métodos de Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe (SIMCA) e a Análise Discriminante Linear (LDA), sendo que neste último, apenas uma amostra de biodiesel de soja foi classificada erroneamente como biodiesel de girassol, fornecendo um erro de classificação de 1,67%.<sup>30</sup>

Balabin e Safieva (2011) compararam quatro diferentes métodos quimiométricos: Análise Discriminante Regularizada (RDA), Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA), K Vizinho Mais Próximo (KNN) e SVM para a distinção dos biodieseis em relação ao tipo de óleo utilizado (girassol, coco, palma, soja, algodão, mamona, pinhão-manso, linhaça e de fritura residual) através dos dados de espectroscopia NIR.<sup>31</sup> Os métodos que mostraram mais eficiência foram PLS-DA e KNN, com 4,5% e 6,2% de erro de classificação,

respectivamente. Esses erros foram principalmente devido a classificação errada realizada na distinção entre os biodieseis de girassol, palma e linhaça, onde os outros dois métodos tiveram erros de classificação de 29% para o biodiesel de linhaça.

### 1.1.2 Adulteração e Contaminação

As principais não-conformidades observadas no óleo diesel são em relação ao seu aspecto, devido a contaminação por outros produtos petrolíferos tanto durante seu transporte em gasodutos ou caminhões tanques <sup>32</sup> ou quanto à presença de água nos tanques de armazenamento. Com relação às adulterações, estas foram observadas a partir do fim do monopólio da distribuição do combustível e reformas do mercado nacional, <sup>33</sup> sendo que os principais tipos observados são em relação a adição de produtos mais pesados, como óleos vegetais ou óleos residuais. <sup>34, 35</sup> Além desse tipo de adulteração, óleos vegetais podem estar presentes nos biodieseis devido a conversão incompleta a ésteres durante a reação, cujo processo de purificação não foi bem executado. <sup>36</sup>

Em agosto de 2014, foram analisadas 7.873 amostras de B5 comercializadas e verificou-se que a principal razão das não-conformidades do diesel vendido no Brasil é devido ao aspecto e quantidade de biodiesel na mistura; de acordo com o Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis do Ministério de Minas e Energia emitido no mês Setembro/2014, 16,7% do total das amostras não-conformes foi em relação ao teor de biodiesel fora das especificações. <sup>37</sup> As outras não-conformidades apresentadas por estas amostras referem-se ao aspecto (indicação visual da qualidade e de possíveis adulterações), ponto de fulgor, cor ASTM, massa específica a 20° C, teor de enxofre, corantes e destilação. <sup>38</sup>

As adulterações e contaminações das misturas biodiesel/diesel alteram suas composições e consequentemente suas propriedades físico-químicas. A adição de óleos vegetais e residuais adulterantes no óleo diesel provoca depósitos de carbono, bloqueio de injeção e combustão incompleta, devido a sua alta viscosidade, baixa volatilidade e formação de goma nos que são característicos dos processos de oxidação e polimerização. <sup>39</sup> Apesar de todos estes problemas, Soares, Rezende e Fortes realizaram estudos em misturas B2 adulteradas com óleo de fritura residual na faixa de 0,5 a 25% de adulterante. <sup>40</sup> Eles verificaram que, embora a adição do óleo cause modificações nos valores de viscosidade, ponto de fulgor, destilação T50 e destilação T85, mesmo as amostras adulteradas com 25% (m/m) estavam dentro das especificações estabelecidas pela ANP. Apenas a densidade apresentou valores fora das especificações a partir de uma adulteração de 10% (m/m) de óleo de fritura residual. Estes

resultados mostram a importância do desenvolvimento de métodos mais sensíveis a este tipo de fraude. Assim, eles propuseram o desenvolvimento de um modelo baseado na regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) e dados de espectroscopia MIR para quantificar óleo de fritura residual na faixa de 0,5 a 25% (m/m), onde o melhor modelo construído teve Erros Quadráticos Médios de Calibração (RMSEC) e Previsão (RMSEP) de 0,28 e 0,37, respectivamente, e um Coeficiente de Correlação ( $R^2$ ) de 0,998, indicando boa linearidade e eficiência na quantificação desse adulterante.

Brandão, Braga e Suarez (2007) estudaram a adulteração de diesel com óleos vegetais (soja, milho, babaçu, fritura, algodão e dendê), objetivando não apenas a identificação, mas também a quantificação das substâncias adulterantes utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) com detecção ultravioleta associada aos métodos quimiométricos PCA, KNN e regressão PLS.<sup>41</sup> O modelo PCA construído mostrou dificuldades em diferenciar amostras adulteradas com óleo de soja do óleo de fritura residual, fato este justificado pelo fato de que o último trata-se do óleo de soja degradado. A única amostra classificada erroneamente no modelo KNN foi de adulteração com óleo residual, que foi classificada como adulterada com óleo de soja, representando 5,55% do total de amostras. O modelo PLS construído mostrou valores de RMSEP abaixo de 0,32, e bons ajustes, verificados pelos valores de intercepto e inclinação das curvas de valores reais vs. valores previstos.

Gaydou, Kister e Dupuy (2011) analisaram o uso das regiões NIR e MIR, tanto separadas como em multibloco para o monitoramento da adulteração de misturas biodiesel/diesel, com o biodiesel variando de 0 a 10%, e o óleo vegetal (soja, girassol, amendoim, milho e de fritura residual) de 0 a 30%.<sup>42</sup> Para isto, construíram-se modelos PLS Hierárquico (H-PLS) e PLS Serial (S-PLS). Eles observaram que os dados NIR forneceu um modelo com melhor exatidão (erro relativo de previsão de 2,74%) do que a matriz com dados MIR (14,6%). Porém, o uso das duas regiões combinadas forneceu erros de até 0,83%, mostrando que o uso do MIR e NIR juntos melhoraram significativamente o ajuste do modelo.

Pontes et al. também utilizaram a espectroscopia NIR para a detecção de misturas biodiesel/diesel B5 adulteradas com óleos vegetais utilizando os métodos supervisionados PLS-DA e LDA-SPA.<sup>43</sup> Para um caminho óptico de 20 mm, a LDA-SPA obteve o melhor resultado de classificação, com taxa de classificação correta de 97%; porém, o PLS-DA conseguiu classificar corretamente todas as amostras quando o caminho óptico utilizado era o de 10 mm.

Assim muitos trabalhos da literatura utilizaram a espectroscopia MIR para estudos de misturas biodiesel/diesel, obtendo excelentes resultados tanto para quantificação quanto para a classificação das mesmas. Além disso, atualmente a espectroscopia no Infravermelho Médio

com Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTMIR-ATR) tem sido utilizada com sucesso em estudos de outras matrizes complexas, tais como combustíveis, alimentos, medicamentos e produtos naturais, principalmente aliada a métodos quimiométricos.

Galtier et al. (2011) compararam as técnicas SIMCA e PLS-DA para a distinção de óleo diesel em relação a sua origem geográfica (Argélia, América do Sul, Equador e Venezuela), onde eles observaram que a técnica PLS-DA foi mais eficiente que o SIMCA, com um menor erro de classificação.<sup>45</sup>

Hatanaka et al. (2013) utilizaram a ferramenta quimiométrica PLS aliada a dados MIR-ATR para quantificar etanol em óleo lubrificante usado.<sup>46</sup> O método mostrou-se eficiente, com baixos erros quadráticos, e bom ajuste. Além disso, o método também foi validado a partir de figuras de mérito multivariadas, algumas envolvendo o cálculo do Sinal Analítico Líquido (NAS). Souza et al. (2014) também estudaram a adulteração do diesel S10 (diesel com teor máximo de enxofre de 10 ppm) por óleo lubrificante automotivo residual utilizando FTMIR-ATR aliado ao PLS, além de validarem o modelo pelos mesmos procedimentos.<sup>47</sup>

Mirghani et al. (2011) aplicou a FTMIR-ATR para a quantificação de água em biodieseis produzidos a partir de várias oleaginosas.<sup>48</sup> Ele comparou os valores de  $R^2$  obtidos seguindo das normas da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e da Sociedade Química Americana de Óleos (AOCS), onde obteve valores próximos, 0,9700 e 0,9793, respectivamente. Além desse parâmetro, ele analisou o erro padrão de calibração, além dos desvios padrões de repetibilidade e exatidão. Pereira et al.<sup>44</sup> utilizaram os espectros FTMIR-ATR aliada a PCA-LDA para a classificação de amostras de gasolinas autênticas e adulteradas com quatro tipos de solventes (nafta pesada, querosene, nafta leve e thinner), com 96% de eficiência na distinção de gasolina autêntica e adulterada, e 93% na identificação do tipo de solvente utilizado na adulteração. As amostras que foram classificadas erroneamente eram adulteradas com nafta leve e pesada, onde os autores justificaram essa dificuldade devido a composição semelhante destes adulterantes com a gasolina, uma vez que todos são derivados de petróleo.

Rohman e Che Man (2011) utilizaram FTMIR-ATR para a detecção e quantificação de adulteração em óleo de coco virgem com óleos girassol e milho em misturas binárias na faixa de concentração de 0,0 a 100,0% (v/v).<sup>49</sup> O método de Análise Discriminante (DA) foi utilizado para a análise qualitativa, onde obteve 100% de classificação correta. Os modelos de regressão PLS apresentaram baixos valores de RMSEC (0,866 e 0,374% (v/v) para girassol e milho,

respectivamente) e RMSEP (0,994 e 1,060% (v/v) para milho e girassol, respectivamente), além de  $R^2$  de 0,998.

## 1.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia é definida como a ciência que trata das interações dos diversos tipos de radiações com a matéria.<sup>50</sup> O infravermelho, em específico, é a região de 12.800 a  $10\text{ cm}^{-1}$  do espectro, o qual é dividido em três partes (Tabela 1): Infravermelho Distante (FIR, de 200 a  $10\text{ cm}^{-1}$ ); o Infravermelho Médio (MIR, de 4.000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) e o Infravermelho Próximo (NIR, de 12800 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>51</sup>

**Tabela 1** – Divisão da região do infravermelho.

Região	Comprimento de Onda ( $\mu\text{m}$ )	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência (Hz)
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R. **Princípios de análise instrumental**, 2005, p. 445.

Uma amostra absorve radiação nessa faixa espectral se existem pequenas diferenças de energia entre os estados vibracionais e rotacionais devido às diferenças dos momentos de dipolo das ligações entre os átomos. Só nessas circunstâncias, o campo elétrico da radiação interage com a molécula, e provoca mudanças na amplitude de alguns de seus movimentos. Portanto, como o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e pela distância dos centros de carga, espécies homonucleares com ligações simétricas, tais como  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{Cl}_2$ , não apresentam momento de dipolo, e, portanto, não absorvem na região do infravermelho.<sup>51</sup>

A região do Infravermelho Próximo é utilizada principalmente em análises quantitativas de produtos industriais e agrícolas, além de ser utilizada em processos de controle. O Infravermelho Distante demonstra grande potencial, mas seu uso no passado foi limitado principalmente devido as dificuldades experimentais, tais como fontes disponíveis e seleção de filtros. Atualmente, é mais utilizada para a análise de espécies inorgânicas puras ou organometálicas. A espectroscopia MIR, por sua vez, foi inicialmente mais utilizada para análises qualitativas, principalmente quando os equipamentos eram do tipo dispersivo. A partir da década de 80, o desenvolvimento de espectrômetros de Infravermelho Médio com

Transformada de Fourier (FTMIR) a custos mais acessíveis, os espectros MIR passaram a ser utilizados para análises quantitativas. Esse avanço se deve principalmente devido ao aumento da relação sinal/ruído e limites de detecção.<sup>51</sup>

### 1.2.1 Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR)

A espectroscopia MIR refere-se a transições vibracionais e rotacionais nas ligações das moléculas. A região de  $4.000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  é considerada a mais importante para a caracterização de compostos orgânicos.<sup>53</sup> Como cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração, e como duas ligações idênticas em diferentes compostos estão em dois ambientes diferentes, os espectros de duas moléculas diferentes nunca serão exatamente idênticos. É essa característica dos espectros no infravermelho que permitem que eles sejam utilizados para a comparação entre duas substâncias para descobrir se são as mesmas ou diferentes.<sup>52</sup> Em específico, a região conhecida como impressão digital, a faixa de  $1.200$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , é muito útil na análise dos espectros, uma vez que pequenas diferenças na estrutura e constituição das moléculas mudam significativamente o perfil nessa região. Consequentemente, uma grande semelhança entre dois espectros nessa região constitui forte evidência da identidade dos compostos que os produziram.<sup>51</sup>

A primeira vantagem da espectroscopia MIR é que trata-se de um método quase universal; muitas moléculas, sejam sólidos, líquidos, gases, semi-sólidos, pós, polímeros, substâncias orgânicas, inorgânicas, materiais biológicos, substâncias puras e misturas apresentam fortes bandas de absorção nessa região. A segunda vantagem é que os espectros são ricos em informação, uma vez que os picos fornecem as estruturas das moléculas em uma amostra, enquanto que suas intensidades fornecem as concentrações, e as larguras dos picos são sensíveis a matriz química da amostra, incluindo pH e ligações hidrogênio. A terceira vantagem consiste na rapidez e facilidade de se obter um espectro de infravermelho. Embora o tempo de medição varie conforme a natureza e técnica de amostragem, em geral os espectros são medidos em cinco minutos ou menos. A quarta vantagem está no custo relativamente baixo em relação as outras técnicas instrumentais, tais como Ressonância Magnética Nuclear (NMR), Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa (GC-MS) e Cromatografia Líquida – Espectrometria de Massa (LC-MS).<sup>54</sup>

Até o início da década de 80 a maioria dos equipamentos de infravermelho eram do tipo dispersivo. Porém, com disponibilidade de equipamentos de infravermelho utilizando FTMIR a custos mais acessíveis, aumentando significativamente o número e tipos de aplicações da



radiação no MIR.<sup>54</sup> A principal diferença entre eles é que, enquanto espectrômetros FTMIR medem simultaneamente a radiação de todos os números de onda, os equipamentos dispersivos a medem consecutivamente. A primeira vantagem do uso da FTMIR está no aproveitamento da energia radiante (vantagem de Jaquinot), uma vez que este tipo de equipamento tem poucos elementos ópticos e não possuem fendas que atenuem a radiação. Assim, o feixe que chega ao detector é maior do que nos instrumentos dispersivos, e com melhores razões sinal/ruído.<sup>51, 54, 55</sup>

A segunda vantagem é sua alta resolução e boa reprodutibilidade do comprimento de onda, possibilitando a análise de espectros complexos. Como toda a radiação é medida simultaneamente, a terceira vantagem dos espectros FTMIR é que estes são mais rápidos de serem obtidos.<sup>51, 54</sup> Apesar de todas estas vantagens, esta técnica apresenta a desvantagem de artefatos. Estes são características presentes no espectro de uma amostra que não são oriundos da mesma. Exemplos comuns deste tipo de artefatos incluem picos de vapor de água e de dióxido de carbono. Se a contribuição de vapor de água e dióxido de carbono é a mesma quando obtém-se os espectros do branco e da amostra, suas contribuições serão anuladas; mas, se ocorre qualquer mudança dentro do instrumento quando os dois espectros são medidos, tal como uma mudança em suas concentrações, picos destes gases contaminarão o espectro da amostra. Porém, apesar deste problema, as muitas vantagens do FTMIR o fazem ser o espectrômetro de escolha para a análise da maioria das substâncias, sendo o mais amplamente utilizado nos dias de hoje.<sup>54</sup>

A espectroscopia FTMIR apresenta duas principais técnicas de medida: transmissão e reflectância. Na medida de transmissão, o feixe de infravermelho passa através de um fino filme da amostra e então colide com o detector. Esse método apresenta a vantagem de que é praticamente universal, o material necessário é relativamente barato, geralmente custando menos que o material de amostragem de reflectância. Além disso, como algumas destas técnicas são as mais antigas e bem estabelecidas para FTMIR, a maioria das pessoas têm preferência por elas.<sup>56</sup> Porém, a transmissão apresenta o problema de opacidade. Como a absorvância é proporcional ao produto do caminho óptico vezes a concentração, se este produto for pequeno, a amostra não absorverá a radiação, e não será obtido o espectro. Porém, se o produto for grande, a amostra absorverá toda a luz e o espectro apresentará distorções em seus picos. Para solucionar este tipo de problema, é necessário o preparo de amostra, tais como moagem, diluição, e outros tipos de preparo manual, procedimentos que tornam estas análises mais lentas do que as de reflectância. Além de todo este preparo, a quantidade ideal da amostra a ser analisada é descoberta a partir do processo de tentativa e erro, gastando muito tempo e amostra

para sua determinação. Outro problema apresentado por estas técnicas é que elas em geral são destrutivas, impossibilitando a recuperação das amostras. A técnica de transmissão mais conhecida e utilizada são as pastilhas de KBr.<sup>54</sup>

A medida por reflectância é o segundo principal tipo de técnica de medida para espectroscopia FTMIR, onde a luz é refletida na superfície da amostra. Quando um feixe de infravermelho é incidido sobre a amostra, o ângulo que ele faz com a superfície é chamado de ângulo de incidência; o ângulo do feixe refletido com a superfície é chamado de ângulo de reflectância. Os tipos de reflectância são baseados na natureza da superfície refletora, sendo divididos em: (i) especular (o ângulo de incidência e de reflectância são iguais), criada por superfícies macias tais como espelhos e metais brilhantes; (ii) difusa (o ângulo de incidência é fixo, mas o de reflectância apresenta vários valores), resultado de diferentes fenômenos incluindo reflexão, refração, difração, espalhamento, absorvância e transmitância; e (iii) reflectância total interna, onde o feixe de infravermelho atravessa um cristal mais denso que a amostra. Quando o feixe alcança a interface entre os dois meios, toda a luz será refletida para a superfície interna do cristal, justificando o termo reflectância total interna.<sup>54, 56</sup> A reflectância apresenta as vantagens por não ter o problema de opacidade, como ocorre com a transmissão. Portanto, não há necessidade de preparo das amostras para formar os filmes a serem analisados, ou seja, as análises por reflectância não são técnicas destrutivas. Assim, geralmente as análises por reflectância são mais rápidas e fáceis de serem realizados do que por transmissão. Portanto, mesmo que os acessórios para as medidas em reflectância sejam consideravelmente mais caros do que os de transmissão, custando milhares de dólares a mais, a economia de tempo e dinheiro devido a eliminação do processo de preparo de amostra rapidamente cobre esse maior custo.<sup>54</sup>

Dentre as técnicas de reflectância, a Reflectância Total Atenuada (ATR) é a de maior custo, mas apresenta várias vantagens em relação aos outros métodos citados anteriormente.<sup>54</sup> Para muitas análises, não é necessário o preparo de amostras; esta é colocada sobre o cristal, mede-se o espectro, remove-se a amostra e limpa-se o cristal, fazendo esta técnica rápida e fácil de ser utilizada. Outra vantagem é que ela permite analisar amostras em diversos estados físicos; o único estado difícil de ser analisado pelo ATR é o gasoso, devido a necessidade de se ter contato entre o cristal e a amostra. Além destas vantagens, como é uma técnica de reflectância, ela é técnica não-destrutiva, uma vez que a amostra não é alterada, danificada ou quimicamente modificada durante a análise. Porém, a desvantagem mais significativa do ATR está na sua baixa sensibilidade devido ao seu caminho óptico. As absorvâncias medidas nesse acessório são relativamente pequenas quando comparadas as outras técnicas, levando a perdas de

sensibilidade. De modo geral, o ATR consegue detectar substâncias que estão presente apenas em concentrações superiores a 0,1%.<sup>54</sup>

A técnica de ATR baseia-se no fato que um feixe de infravermelho sofre reflexão quando passa de um meio mais denso, o cristal de ATR, para um menos denso, a amostra. A fração de feixe que é refletida aumenta como o ângulo de incidência; além de um ângulo crítico, a reflexão do feixe é completa. Durante o processo de reflexão, parte do feixe penetra uma pequena distância no meio menos denso antes de ser refletido, a qual varia de uma fração de comprimentos de onda até vários comprimentos de onda. Essa radiação penetrante é denominada de onda evanescente. Nos comprimentos de onda onde o meio mais denso absorve essa radiação, o feixe é atenuado, portanto o termo reflectância total atenuada. Os espectros de ATR obtidos são semelhantes aos obtidos pelos outros métodos; as mesmas bandas são observadas, mas eles têm intensidades diferentes.<sup>51</sup>

Em cristais de ATR longos e finos ocorrem múltiplos pontos de ondas evanescentes, o que aumenta a sensibilidade do experimento. O cristal é produzido de diversos materiais, sendo os mais conhecidos de  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , diamante, quartzo,  $\text{Ge}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{Tl}_2\text{BrI}$  (KSR-5),  $\text{NaCl}$ , safira,  $\text{Si}$ ,  $\text{ZnS}$  e  $\text{ZnSe}$ .<sup>55,56</sup> A escolha do material depende da faixa de número de onda a ser trabalhada, bem como o tipo de amostra a ser analisada. O seleneto de zinco ( $\text{ZnSe}$ ) foi por muitos anos o mais popular material do cristal de ATR. Ele é insolúvel em água, mais duro que o KRS-5, e é transparente para a maioria da faixa do infravermelho médio. Mas, pós duros e sólidos podem arranhá-lo, ele quebrará se muita pressão for aplicada e é atacado por ácidos e bases fortes. Este material trabalha bem com líquidos, polímeros e sólidos macios.<sup>53-55</sup> Craig, Franca e Oliveira (2012) compararam a eficiência de diferentes técnicas de medida FTMIR (pastilha de  $\text{KBr}$ , reflectância difusa e ATR) para a distinção entre amostras de café defeituoso e não-defeituoso.<sup>57</sup> Embora não tenha conseguido distinguir grão de café não-defeituoso do grão de café azedo, a técnica FTMIR-ATR demonstrou melhor potencial a ser aplicada na análise de qualidade do que as demais quando associada a análise colorimétrica dos grãos, devido ao custo e preparo de amostras; as análises por pastilhas de  $\text{KBr}$  demoravam cerca de 40 min, enquanto que os espectros através do ATR eram obtidos em cerca de cinco minutos.

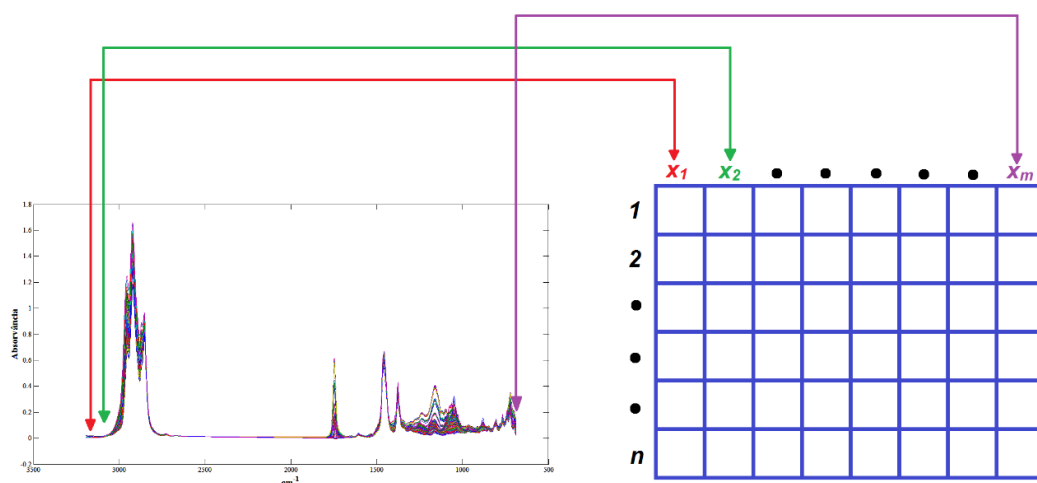
No entanto, muitos estudos encontrados na literatura de análises quantitativas e qualitativas a partir de dados de espectroscopia MIR envolvem o uso de métodos quimiométricos. Isso ocorre devido a complexidade dos dados obtidos a partir destes espectros, os quais visualmente, isto é, sem qualquer tratamento, é difícil extrair informações sobre a qualidade das amostras.

### 1.3 MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

A quimiometria é definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos de forma a extrair uma maior quantidade de informações e otimizar os resultados analíticos.<sup>58, 59</sup> Ela surgiu na década de 1970, e têm sido amplamente empregada nos últimos anos, principalmente devido ao avanço dos instrumentos dos laboratórios, bem como o uso de computadores mais eficientes.<sup>58, 60</sup> Ela é dividida de acordo com a área em que é aplicada, sendo as principais: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, monitoramento e modelagem de processos multivariados, métodos de inteligência artificial, entre outros.<sup>61</sup> A quimiometria tem sido utilizada com sucesso na análise de matrizes complexas, tais como alimentos,<sup>62</sup> bebidas,<sup>63</sup> combustíveis,<sup>64</sup> medicamentos,<sup>65</sup> cosméticos,<sup>66</sup> entre outros, tanto para a quantificação de adulterantes, distinção entre amostras adulteradas e autênticas, classificação em relação a origem geográfica quanto para a quantificação de princípios ativos.

Os dados a serem utilizados para a construção dos modelos são organizados conforme mostrado na Figura 2, onde as linhas referem-se aos espectros das amostras, e as colunas representam as variáveis (valores de absorvância em determinado número de onda).

**Figura 2.** Organização dos dados para a construção da matriz  $\mathbf{X}$ .



Fonte: A autora.

Neste trabalho, serão usadas as notações de álgebra linear para os elementos dos cálculos. Uma matriz será denotada por uma letra maiúscula em negrito ( $\mathbf{X}$ ), vetores por letras minúsculas em negrito ( $\mathbf{y}$ ), enquanto que elementos de matrizes, vetores ou constantes são

representados por letras sem negrito ( $x$ ). As dimensões das matrizes e vetores serão mostradas como letras minúsculas em itálico ( $n$ ).

### 1.3.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais, PCA, foi introduzida na química por Malinowski no final dos anos 60, cujo objetivo é transformar dados complexos de tal forma que as informações mais importantes e relevantes sejam mais fáceis de serem visualizadas.<sup>59</sup>  
<sup>62</sup> Como os dados são projetados em um subespaço dimensional menor, ela também é considerada um método de projeção.<sup>60</sup>

Para realizar a PCA, a matriz de dados originais,  $\mathbf{X}$ , de dimensão  $n \times m$ , onde  $n$  é o número de amostras, e  $m$  é a quantidade de variáveis, é reconstruída em 2 matrizes menores, a matriz de escores ( $\mathbf{T}$ ) e de pesos ( $\mathbf{P}$ ). A parte não modelada constitui uma matriz de resíduos ( $\mathbf{E}$ ), conforme mostra a Figura 3.<sup>59, 67</sup>

**Figura 3.** Decomposição da matriz  $\mathbf{X}$  nas matrizes de escores ( $\mathbf{T}$ ), pesos ( $\mathbf{P}$ ) e resíduos ( $\mathbf{E}$ ).

$$\begin{array}{c} \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{X} \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} m \\ n \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{T} \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} d \\ d \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{P}^T \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} m \\ d \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{E} \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} m \\ n \end{array}$$

Fonte: Rocha, W. F. C. **Utilização do sinal analítico líquido para validação de modelos de calibração multivariada através do cálculo de figuras de mérito e de cartas de controle** (2007, p. 14).

Onde  $\mathbf{T}$  é a matriz de escores, com  $n$  linhas e  $d$  colunas ( $d$  é o número de componentes principais, PCs);  $\mathbf{P}$  é a matriz de pesos com  $d$  linhas e  $m$  colunas, e  $\mathbf{E}$  é a matriz de resíduos de dimensão  $n \times m$ .

As PCs são determinadas a partir do critério de variância máxima; cada PC descreve um máximo de variância possível, sendo que a primeira captura mais informação do que a segunda, a segunda captura mais informação que a terceira, e assim sucessivamente. Nem todas as PCs possuem informações úteis, e, geralmente, as últimas modelam apenas ruído inerente dos dados. Assim, a exclusão destas PCs aumenta a relação sinal/ruído.<sup>62</sup>

### 1.3.2 Cartas de Controle

O controle de qualidade estatístico é um método científico de analisar dados e usar esta análise para resolver problemas práticos, e pode ser aplicado a qualquer processo que é possível ser expresso na forma de números, como problemas de engenharia, operação, inspeção, gerenciamento ou qualquer outro campo de atividade. As principais técnicas para os programas de controle de qualidade são: estudos de capacidade de processo, cartas de controle de processo, inspeção estatística de amostragem e planejamento estatístico de experimento.<sup>68</sup>

Inicialmente desenvolvidas por Shewhart, fundador do movimento de qualidade moderna, as cartas de controle consistem de um gráfico sequencial que monitora alguma característica que é importante na garantia de qualidade. Neste gráfico, são mostrados os limites estatísticos da variação que são permitidas para a característica monitorada.<sup>69, 70</sup>

Shewhart também introduziu o conceito de causas comuns e especiais de variação. Não importa quão controlado seja um sistema, sempre haverá variações no processo e no resultado, sejam de diferenças nos materiais, equipamentos, condições atmosféricas, entre outros. Ou seja, todo sistema apresentará variações de variáveis naturais, denominadas de *causas comuns de variação*. Essas diferenças são extremamente pequenas, e causam o padrão de flutuação da variação normal. Porém, quando ocorrem diferenças grandes e incomuns, que são muito mais importantes que todas as outras diferenças juntas, essa diferença causa uma variação incomum, a denominada de *causa especial de variação*. Essas causas especiais de variação podem ser originadas de defeitos nos materiais, erros do operador ou a inserção de um material diferente no produto.<sup>68, 70</sup>

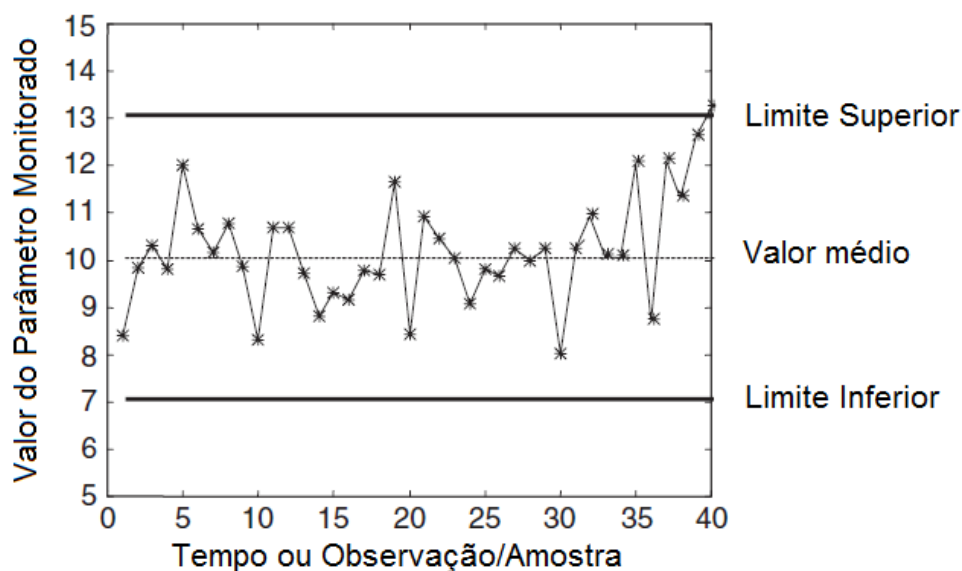
Um sistema controlado, sem nenhuma anormalidade em seus processos ou resultados, apresentará apenas causas comuns de variação. Caso contrário, isto é, um sistema que apresente alguma anormalidade, é um indicativo que ele tem causas comuns e especiais de variação no meio, sendo que a última é importante ser identificada e eliminada do sistema.

A carta de controle univariadas, mostrada na Figura 4, é composta por:

- Um gráfico cartesiano, onde o eixo x representa o tempo ou observação/amostra, e o eixo y representa o valor da característica (por exemplo, peso molecular, temperatura do reator, concentração de algum analito, intensidade de absorção em determinado número de onda, entre outros).
- Um conjunto de valores/pontos unidos por segmentos de reta.
- Três linhas horizontais, duas representando os limites inferior e superior, e a outra representando o valor médio da característica.

Uma amostra é considerada estar dentro de controle se ela permanece dentro dos limites inferior e superior. Caso um ponto esteja fora destes limites, então deve-se investigar o processo para identificar a causa desse desvio.<sup>71</sup>

**Figura 4** - Típica carta de controle univariada.



Fonte: Kourti, T. **Multivariate Statistical Process Control and Process Control, Using Latent Variables** (2009, p. 24).

### ***1.3.2.1 Cartas de Controle Multivariadas Baseadas no Sinal Analítico Líquido***

Até recentemente, a prática da indústria era observar apenas uma pequena quantidade de variáveis, independentes uma da outra, a partir de cartas de controle univariadas. Quando várias variáveis/propriedades descrevem a qualidade de um produto, elas não devem ser monitoradas independentemente, uma vez que isso pode gerar sérios erros de decisão. Isso porque a maioria destas variáveis não são independentes uma da outra, e nenhuma delas definem adequadamente a qualidade do produto em si.<sup>71</sup> No caso de misturas biodiesel/diesel, cartas de controle univariadas monitorariam apenas um dos componentes, biodiesel ou diesel, de forma que não seria possível saber se ambos estão dentro das especificações de qualidade em uma mesma análise.

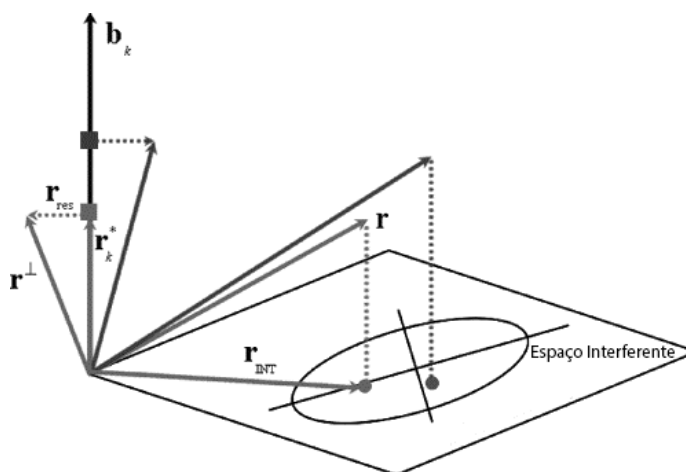
Como a qualidade de um produto é definida pelos valores corretos simultaneamente de todas as propriedades medidas, isto é, trata-se de uma propriedade multivariada. Assim, desenvolveram-se as cartas de controle multivariadas, onde podemos destacar as cartas baseadas no NAS.<sup>71, 72</sup>

As cartas de controle multivariadas baseadas no NAS divide o espectro em três vetores: NAS, resíduos e interferentes. Tais cartas apresentam a vantagem de que a variação sistemática na amostra devido ao analito de interesse é separada da variação sistemática devido a todos os outros compostos, facilitando a marcação de produtos fora de controle. Assim, no caso deste trabalho, é possível realizar o monitoramento separado, mas simultâneo, do biodiesel, diesel e do ruído instrumental.<sup>72</sup>

### 1.3.2.2 Sinal Analítico Líquido (NAS)

O Sinal Analítico Líquido (NAS) é definido como a parte do vetor espectral que é ortogonal a um subespaço denominado de espaço do interferente.<sup>73</sup> Para o desenvolvimento das cartas de controle, um vetor espectral é dividido em três partes: (i) vetor NAS, referente ao analito de interesse ( $\mathbf{r}_k^*$ , quadrados na Figura 5); (ii) o vetor interferente, referente a toda a variação devido aos interferentes ( $\mathbf{r}_{int}$ , círculos na Figura 5); e (iii) vetor resíduo, qualquer dado diferente do sinal do interferente e do analito que idealmente deve conter apenas variâncias aleatórias/ruído instrumental ( $\mathbf{r}_{res}$  na Figura 5). O vetor  $\mathbf{r}^\perp$  na Figura 5 representa o vetor NAS + vetor resíduos.

**Figura 5** – Visão esquemática da separação dos espectros  $\mathbf{r}$  em três diferentes contribuições, os valores NAS indicados pelos quadrados, a composição dos excipientes indicadas pelos pontos no espaço interferente e os resíduos indicados pelas setas pontilhadas perpendiculares ao vetor NAS  $\mathbf{b}_k$ .



Fonte: Skibsted, E. T. S. et al. *Net Analyte Signal Based Statistical Quality Control* (2005, p. 7104).

No caso deste trabalho, o analito de interesse é o biodiesel, os interferentes são o diesel e contaminantes, e o resíduo é qualquer dado diferente do sinal instrumental dos interferentes e



do analito. Para a construção/calibração das cartas de controle multivariadas, são necessários dois conjuntos de dados:

- Amostras do branco: todos os constituintes menos o analito de interesse  $k$  ( $\mathbf{X}_{-k}$ ).
- Amostras contendo o analito de interesse dentro das especificações de qualidade, denominadas de amostras dentro de controle.

Os três vetores serão monitorados simultaneamente, de tal forma que a informação do analito de interesse e da matriz sejam monitoradas ao mesmo tempo, mas separadamente. A próxima etapa consiste em determinar os limites de controle para cada vetor a partir das amostras dentro de controle.

A validação das cartas é realizada com novas amostras que não foram utilizadas no desenvolvimento/calibração, as quais podem estar dentro de controle ou fora das especificações de qualidade (denominadas de amostras fora de controle).

A primeira etapa para o desenvolvimento das cartas de controle multivariadas baseadas no NAS é a construção do espaço interferente ( $\mathbf{PP}^+$ ). Os vetores espectrais são projetados no espaço do interferente, e depois calcula-se o vetor NAS relacionado a concentração do analito. O espectro  $\mathbf{r}$  de dimensão ( $j \times 1$ ) é dividido em três partes, conforme a Equação 1: <sup>72</sup>

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{int} + \mathbf{r}_k^* + \mathbf{r}_{res} \quad (1)$$

em que  $j$  é o número de variáveis do espectro (por exemplo, os números de onda de um espectro),  $\mathbf{r}_{int}$  é o vetor interferente,  $\mathbf{r}_k^*$  é o vetor NAS e  $\mathbf{r}_{res}$  o vetor resíduo.

### 1.3.2.3 Espaço do Interferente

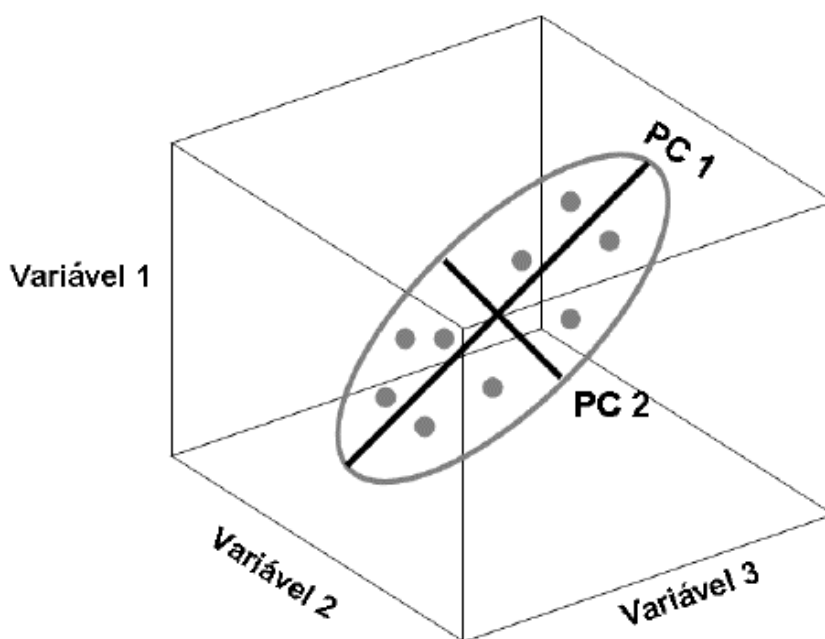
O espaço do interferente é construído através da PCA (Equação 2), realizada nas amostras do branco. A partir desta análise, será fornecido o peso ( $\mathbf{P}$ ), que representa as contribuições de cada variável para o espaço do interferente. <sup>69, 72</sup>

$$\mathbf{X}_{-k} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (2)$$

Como especificado anteriormente,  $\mathbf{X}_{-k}$  representa o branco da amostra, que, neste caso, refere-se aos espectros de diesel puro (B0), o qual fornecerão toda a informação relacionada ao

interferente dentro das especificações de qualidade. Como a PCA fornece várias PCs, é necessário selecionar um determinado número de PCs que representem uma quantidade suficiente de informação sobre o fenômeno em estudo. As PCs selecionadas representam a variação sistemática do interferente, enquanto que as demais referem-se as variações não-sistemáticas. A Figura 6 representa um plano construído a partir de duas PCs.<sup>74</sup>

**Figura 6** – Ilustração do desenvolvimento do espaço interferente utilizando duas PCs.



Fonte: Rocha, W. F. C. **Estudo de polimorfismo em medicamentos utilizando técnicas espectroscópicas aliadas a métodos quimiométricos** (2010, p. 38).

#### 1.3.2.4 Cálculo dos Vetores NAS, Interferente e Resíduo

Após a criação do espaço interferente, é necessário definir o vetor interferente ( $\mathbf{r}_{\text{int}}$ ). Para isso, é realizada a projeção ortogonal, baseada na operação matricial que estabelece que, para uma matriz qualquer  $\mathbf{P}$ , a matriz  $\mathbf{PP}^+$  é uma matriz de projeção, onde “+” indica a matriz pseudo-inversa de Moore-Penrose. Uma matriz de projeção possui as seguintes propriedades:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{PP}^+)\mathbf{P} \quad (3)$$

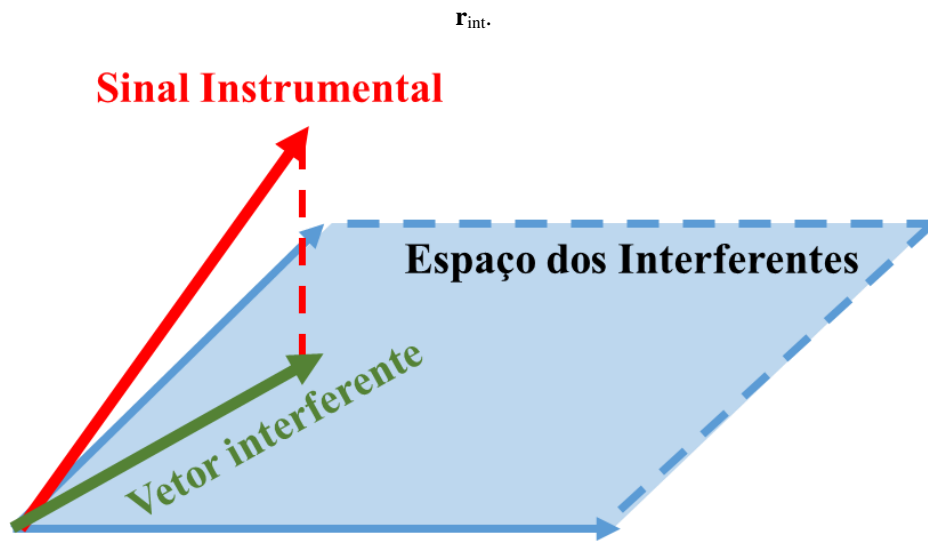
$$\mathbf{P}^+ = \mathbf{P}^+(\mathbf{PP}^+) \quad (4)$$

A partir destas propriedades, se o vetor  $\mathbf{z}$  é uma combinação linear da matriz, a multiplicação de  $\mathbf{z}$  por  $\mathbf{PP}^+$  terá como resultado o próprio vetor  $\mathbf{z}$ . Assim, a Equação 5 fornece o vetor interferente, isto é, a projeção do vetor espectral  $\mathbf{r}$  no espaço interferente: <sup>72</sup>

$$\mathbf{r}_{int} = \mathbf{PP}^+ \mathbf{r} \quad (5)$$

Esse processo de projeção do vetor  $\mathbf{r}$  é mostrado na Figura 7.

**Figura 7** – Projeção do vetor instrumental  $\mathbf{r}$ , no espaço interferente  $\mathbf{PP}^+$  para a obtenção do vetor interferente



Fonte: Rocha, W. F. C. **Estudo de polimorfismo em medicamentos utilizando técnicas espectroscópicas aliadas a métodos quimiométricos** (2010, p. 39).

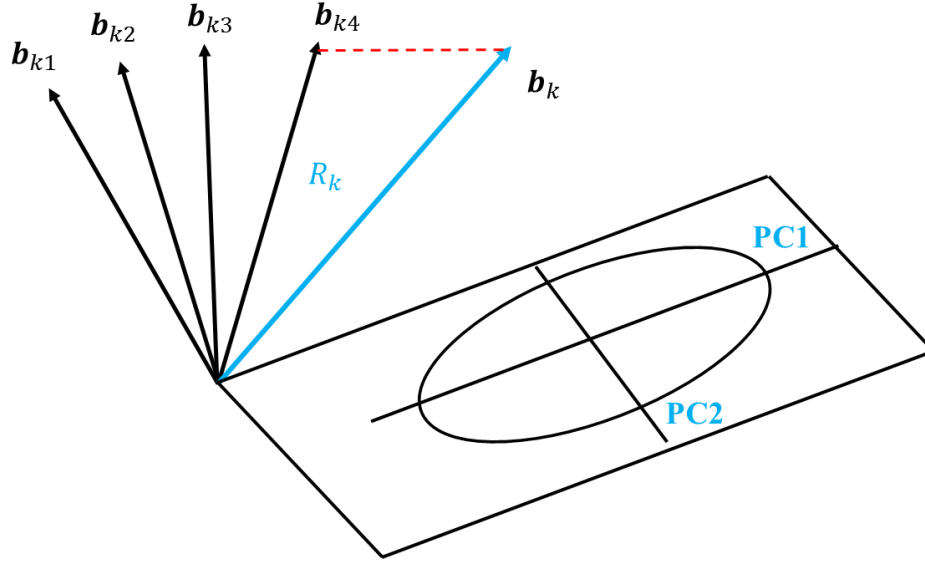
O NAS, definido como ortogonal ao espaço interferente, é determinado pela Equação 6: <sup>72, 75</sup>

$$\mathbf{B}_k = (\mathbf{I}_j - \mathbf{PP}^+) \mathbf{R}_{NOC} \quad (6)$$

em que  $\mathbf{I}_j$  uma matriz identidade de dimensão  $(j \times j)$  com  $j$  sendo o número de variáveis do vetor instrumental,  $\mathbf{R}_{NOC}$  são as informações espectrais de todos os constituintes das amostras, isto é, os espectros das amostras de calibração. O subscrito *NOC* (condições normais de operação) indica que a matriz contém apenas amostras dentro de controle.  $(\mathbf{I}_j - \mathbf{PP}^+)$  é a projeção ortogonal ao espaço dos interferentes.  $\mathbf{B}_k$  consiste em uma matriz contendo  $I_{noc}$  vetores ortogonais ao

espaço interferente, com diversas direções, em que  $I_{noc}$  é igual ao número de amostras de calibração (Figura 8).

**Figura 8** – Vetores  $\mathbf{B}_k$  ortogonais ao espaço interferente.



Fonte: Oliveira, I. K. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de biodiesel e mistura biodiesel/diesel** (2008, p. 48).

Para a projeção de uma nova amostra no espaço ortogonal ao espaço interferente, é necessário definir uma única direção para estes vetores. Para isso, determina-se o vetor médio de regressão NAS,  $\mathbf{b}_k$ , ortogonal ao espaço interferente, pela Equação 7:<sup>72</sup>

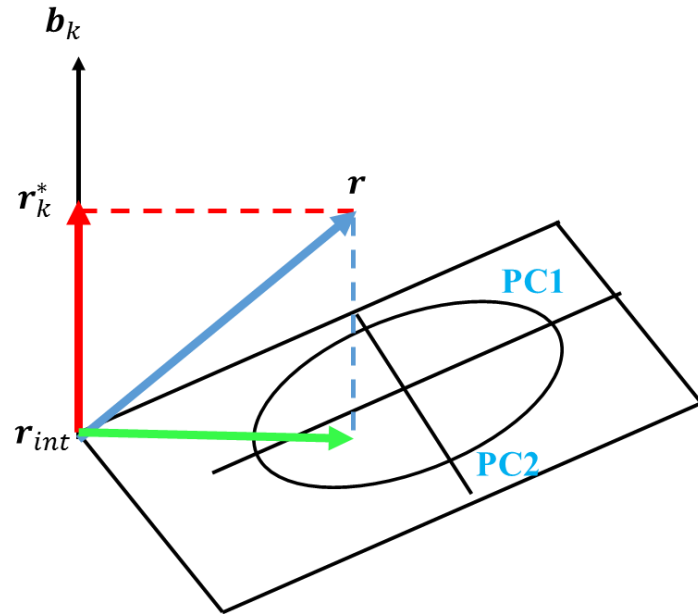
$$\mathbf{b}_k = \frac{\sum_{i=1}^I \mathbf{B}_{k,i}}{I_{noc}} \quad (7)$$

Assim, o vetor NAS de qualquer espectro pode ser calculado pela projeção no vetor de regressão NAS (Equação 8), conforme mostra a Figura 9:

$$\mathbf{r}_k^* = \mathbf{b}_k (\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{r} \quad (8)$$

$\mathbf{r}_k^*$  é o vetor NAS da amostra  $i$ . Da Figura 5, verifica-se uma pequena diferença entre  $\mathbf{r}^\perp$  e  $\mathbf{r}_k^*$ , isto é, a informação que não foi definida pelos vetores NAS e interferente, que consiste no vetor resíduo,  $\mathbf{r}_{res}$ .

**Figura 9** – Decomposição do sinal instrumental em NAS ( $\mathbf{r}_k^*$ ) e o vetor interferente ( $\mathbf{r}_{int}$ ).



Fonte: Oliveira, I. K. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de biodiesel e mistura biodiesel/diesel** (2008, p. 49).

Como visto na Equação 1, o vetor espectral  $\mathbf{r}$  é a soma dos vetores  $\mathbf{r}_{int}$ ,  $\mathbf{r}_k$  e  $\mathbf{r}_{res}$ . Portanto, o vetor resíduo será dado pela Equação 9:

$$\mathbf{r}_{res} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_k^* - \mathbf{r}_{int} \quad (9)$$

#### 1.3.2.5 Cálculo dos limites estatísticos para as cartas NAS, interferente e resíduos

Para se calcular os limites estatísticos das cartas de controle multivariadas, o conjunto de calibração utiliza somente as amostras dentro de controle, como citado na Seção 1.3.2.1. Elas são organizadas em uma matriz denominada de  $\mathbf{R}_{NOC}$ , de dimensão  $(j \times I_{NOC})$ , em que  $j$  é o número de variáveis de cada espectro, e  $I_{NOC}$  é a quantidade de amostras de calibração dentro de controle.

##### 1.3.2.5.1 Limites da Carta NAS

A projeção do espectro da amostra no vetor de regressão NAS ( $\mathbf{b}_k$ ) é proporcional a concentração do analito na amostra, a qual é denominada de projeção NAS.<sup>73</sup> A Equação 10 é usada para o cálculo do vetor com os valores NAS das amostras do conjunto de calibração,  $\mathbf{nas}_{NOC}$ :

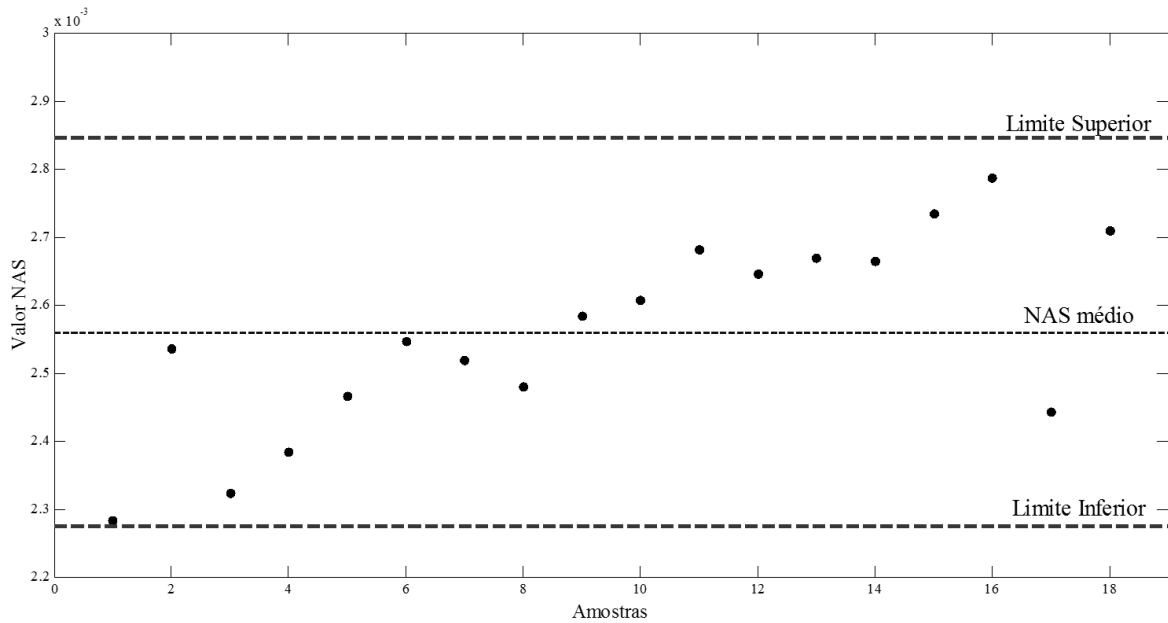
$$\mathbf{nas}_{NOC} = \mathbf{R}_{NOC}^T \mathbf{b}_k \quad (10)$$

Assume-se que os valores NAS seguem uma distribuição normal. Assim, para o cálculo dos limites da carta NAS, deve-se calcular a média e o desvio padrão do vetor  $\mathbf{nas}_{NOC}$ . A Equação 11 mostra o cálculo dos limites para um limite de 95% de confiança:

$$\text{Limite}_{95\%} = \overline{\mathbf{nas}}_{NOC} \pm 2s_{NOC} \quad (11)$$

em que  $\overline{\mathbf{nas}}_{NOC}$  e  $s_{NOC}$  é a média e o desvio padrão do vetor  $\mathbf{nas}_{NOC}$ , respectivamente, com dimensão  $(1 \times 1)$ . A representação da carta NAS é mostrada na Figura 10, semelhante a carta univariada mostrada na Figura 4: as linhas (- - -) representam os limites inferior e superior; a linha representa (- - -)  $\overline{\mathbf{nas}}_{NOC}$ , e os pontos (●) representam os valores escalares NAS para cada uma das amostras de calibração. O eixo y apresenta os valores NAS, enquanto que o eixo x representa as amostras. Uma amostra é classificada como dentro de controle pela carta NAS se ela permanece dentro dos dois limites, inferior e superior. No caso de uma amostra, isto é, se o ponto (●) ficar acima do limite superior, ou abaixo do limite inferior, é um indicativo que esta amostra não contém o analito de interesse na quantidade especificada pelo controle de qualidade, e, portanto, deve ser retirada do processo. No caso mostrado na Figura 10, o conjunto de calibração é composto por 18 amostras, com valor NAS médio de 0,00257, limite superior de 0,00285 e limite inferior de 0,00228. O primeiro ponto representa a amostra um do conjunto de calibração; essa amostra tem um valor NAS próximo do limite inferior, mas como ela está acima dele, e abaixo do superior, ela é uma amostra considerada dentro de controle. Já no caso do segundo ponto, ele representa a amostra dois do conjunto de calibração, cujo valor está mais próximo do valor médio do NAS; com relação ao décimo sexto ponto, ele representa a amostra 16 do conjunto de calibração. Nestes dois últimos casos, apesar dessa variação que as amostras apresentaram em relação ao valor NAS, como as duas estão dentro dos dois limites estabelecidos, as amostras contêm o analito dentro das especificações de qualidade e, portanto, são consideradas como dentro de controle pela carta NAS.

**Figura 10** – Representação da carta de controle NAS: (— — —) limite superior e inferior; (---)  $\overline{nas}_{NOC}$  e (●) amostras de calibração.



Fonte: A autora.

#### 1.3.2.5.2 Limite da Carta dos Interferentes

Como visto na Figura 5, todos os vetores espectrais da matriz  $\mathbf{R}_{NOC}$  têm uma fração que é projetada no espaço interferente, o qual foi construído usando a matriz de pesos da Equação 2,  $\mathbf{PP}^+$ , cujo limite se assemelha a uma elipse. As amostras projetadas dentro deste limite são denominadas de amostras dentro de controle, enquanto que as amostras além destes limites são denominadas de fora de controle.<sup>72</sup>

Na Figura 5 verifica-se que as duas retas que se encontram dentro deste limite referem-se as duas primeiras PCs da PCA. Assim, pode-se dizer que a carta dos interferentes é baseada na distância da projeção das amostras ao centro dos eixos formados pelas duas primeiras PCs. Assim, para a construção da carta dos interferentes deve-se projetar os vetores espectrais das amostras de calibração no espaço interferente (Equação 12):<sup>72</sup>

$$\mathbf{R}_{int} = (\mathbf{PP}^+) \mathbf{R}_{NOC} \quad (12)$$

em que  $\mathbf{R}_{int}$  é a matriz dos vetores interferentes, de dimensão  $(j \times I_{NOC})$ , com  $j$  sendo o número de variáveis por espectro, e  $I_{NOC}$  o número de amostras do conjunto de calibração.

Agora, é necessário calcular novas coordenadas para esses vetores interferentes, em um novo sistema de eixos (matriz escores),  $\mathbf{T}_{NOC}$ , a partir da Equação 13: <sup>72</sup>

$$\mathbf{T}_{NOC} = \mathbf{R}_{int}^T \mathbf{P} (\mathbf{P}^T \mathbf{P})^{-1} \quad (13)$$

Assim, a distância das amostras em relação ao centro do eixo das duas PCs,  $d_{NOC,i}$  é calculada pela Equação 14: <sup>72</sup>

$$d_{NOC,i} = (\mathbf{t}_{NOC,i} - \bar{\mathbf{t}}_{NOC})^T \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{t}_{NOC,i} - \bar{\mathbf{t}}_{NOC}) \quad (14)$$

em que:

$\mathbf{t}_{NOC}$  é a matriz de escores de dimensão ( $I_{NOC} \times A$ ), em que  $A$  é o número de componentes principais do modelo PCA;

$\bar{\mathbf{t}}_{NOC}$  é o vetor médio para os vetores escores contidos em  $\mathbf{T}_{NOC}$ ;

$\mathbf{t}_{NOC,i}$  é o vetor escores de dimensão ( $I \times A$ ) para a amostra  $i$ ;

$\mathbf{S}$  é a matriz de covariância centrada na média dos escores de dimensão ( $A \times A$ ), definida pela Equação 15:

$$\mathbf{S} = \frac{\bar{\mathbf{T}}_{NOC}^T \bar{\mathbf{T}}_{NOC}}{I_{NOC} - 1} \quad (15)$$

Assim, o limite com 95% de confiança para a carta dos interferentes é calculado de acordo com a Equação 16:

$$D_{limite,95\%} = F_{0,95(A, I_{NOC}-A)} \left[ \frac{A(I_{NOC}^2 - I_{NOC})}{I_{NOC}(I_{NOC} - A)} \right] \quad (16)$$

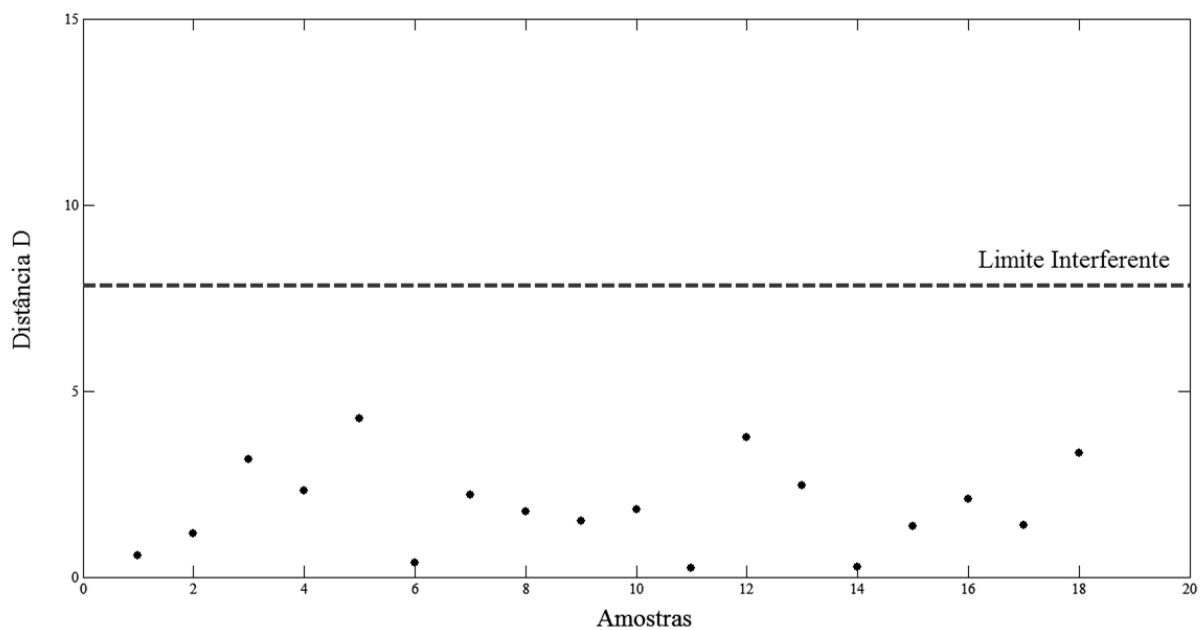
em que  $F_{0,95(A, I_{NOC}-A)}$  é o valor da distribuição F com 95% de confiança e  $[A, (I_{NOC} - A)]$  graus de liberdade.

A Figura 11 mostra a representação da carta dos interferentes, em que a linha pontilhada representa o limite interferente para esta carta (- - -) e os pontos (●) representam as amostras de calibração. O eixo da ordenada representa os valores de distância da projeção das amostras em relação ao centro da elipse, isto é, das PCs e o eixo da abcissa representa as amostras. Ao



contrário da carta NAS (Figura 10), a carta interferente apresenta um único limite estatístico, uma vez que ela representa valores de distância, isto é, seu valor mínimo será zero (o que ocorre quando uma amostra for projetada exatamente no centro da elipse das PCs) que está na situação considerada dentro de controle. Assim, nas cartas interferentes a matriz de uma amostra é considerada como dentro de controle se o valor de sua projeção estiver abaixo do limite interferente. Por exemplo, no caso mostrado na Figura 11, o conjunto de calibração consiste de 18 amostras, e o primeiro ponto representa a amostra um do conjunto de calibração, cuja projeção está bem próxima do centro da elipse; no caso do quinto ponto, este representa a amostra cinco de calibração, e está mais distante do centro da elipse do que a amostra um, isto é, tem maior valor de distância  $D$ . No entanto, como ambas as amostras (e como todas as amostras mostradas na Figura 11) estão abaixo do limite interferente, todas foram classificadas como dentro de controle com relação ao interferente destas amostras.

**Figura 11** – Representação da carta de controle interferente: (— — —) limite estatístico e (●) amostras de calibração.



Fonte: A autora.

#### 1.3.2.5.3 Limite da Carta dos Resíduos

A carta dos resíduos é baseada na parte do vetor espectral que não é modelada no modelo e no limite  $Q$  estatístico.<sup>75</sup> A decomposição do vetor  $\mathbf{r}^\perp$ , ortogonal ao espaço interferente (Figura 5), fornece dois vetores: NAS ( $\mathbf{r}_k^*$ ) e resíduo ( $\mathbf{r}_{\text{res}}$ ). Os vetores resíduos são calculados

a partir da matriz contendo os vetores interferentes,  $\mathbf{R}_{INT}$ , fornecido pela Equação 12, e a matriz contendo os vetores NAS,  $\mathbf{R}_{NOC}^*$ , a qual é calculada pela Equação 17:

$$\mathbf{R}_{NOC}^* = \mathbf{b}_k(\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{R}_{NOC} \quad (17)$$

em que  $\mathbf{R}_{NOC}^*$  é a matriz com os vetores NAS de dimensão  $(j \times I_{NOC})$ .

Assim, a partir da Equação 9, a matriz com os vetores resíduos,  $\mathbf{R}_{res}$  é fornecida pela Equação 18:<sup>72</sup>

$$\mathbf{R}_{res} = \mathbf{R}_{NOC} - \mathbf{R}_{INT} - \mathbf{R}_{NOC}^* \quad (18)$$

O resíduo,  $\mathbf{Q}_{NOC}$  é calculado pela Equação 19:<sup>76</sup>

$$\mathbf{Q}_{NOC} = \mathbf{R}_{res}^T \mathbf{R}_{res} \quad (19)$$

$\mathbf{Q}_{NOC}$  é uma matriz quadrada de dimensão  $(I_{NOC} \times I_{NOC})$  em que os valores estatísticos  $Q$  das amostras NOC estão na diagonal da matriz, os quais são plotados na carta dos resíduos. O limite de confiança para esta carta é calculado conforme as equações 20, 21 e 22 e plotado na carta dos resíduos.<sup>76</sup> Caso a variação presente no vetor resíduo não seja oriunda apenas de ruído aleatório, o valor de  $Q$  estatístico estará acima do limite calculado, e a amostra será considerada como amostra fora de controle.

$$Q_\alpha = \theta_1 \left[ \frac{c_\alpha \sqrt{2\theta_2 h_0^2}}{\theta_1} + 1 + \frac{\theta_2 h_0 (h_0 - 1)}{\theta_1^2} \right]^{\frac{1}{h_0}} \quad (20)$$

onde  $c_\alpha$  é o desvio padrão normal,  $\theta_i$  são as raízes características e  $h_0$  definido pela equação 22.

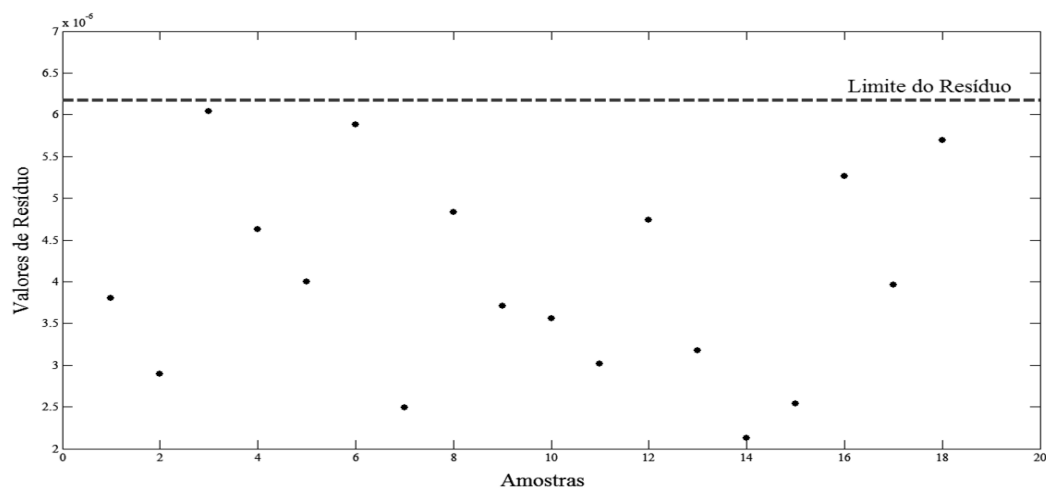
$$\theta_i = \sum_{j=k+1}^n \lambda_j^i \quad \mathbf{i}: 1, 2 \text{ e } 3 \quad (21)$$

com  $k$  sendo o número de PCs retidos no modelo e  $n$  o número total de PCs (isto é, o número total de amostras do placebo).

$$h_0 = 1 - \left( \frac{2\theta_1\theta_3}{3\theta_2^2} \right) \quad (22)$$

A Figura 12 representa a carta de controle resíduo, com os valores Q estatísticos para as amostras de calibração (neste caso, o conjunto de calibração consiste de 18 amostras) representadas como pontos (●), e o limite da mesma representado como uma linha pontilhada (- - -). O eixo da ordenada representa os valores estatísticos de Q, e o eixo da abscissa representa as amostras. Assim, por exemplo, o primeiro ponto representa o valor de resíduo para a amostra um do conjunto de calibração; o terceiro ponto representa o valor de resíduo para a amostra três do conjunto de calibração, e a amostra 14 é representada pelo décimo quarto ponto na carta de resíduo. A amostra 14 tem um valor de resíduo menor do que os valores para as amostras um e três, isto é, a parte não-modelada pelos vetores NAS e interferente para esta amostra foi menor do que para as outras. No entanto, como todos os valores de resíduos ficaram abaixo do limite do resíduo, todas as amostras foram consideradas como dentro de controle em relação ao resíduo espectral, isto é, o que não é modelado tanto pelos vetores NAS quanto os vetores interferentes. Como estes valores de resíduos são dados pela diagonal da matriz  $\mathbf{Q}_{\text{NOC}}$ , isto é, a soma dos quadrados do vetor resíduo, ela obedece a distribuição de qui-quadrado, o qual foi usado para estimar o limite desta carta. Assim como ocorre na carta interferente, a carta dos resíduos apresenta apenas um limite estatístico; nesse caso, como a soma dos quadrados não fornecerá nenhum valor negativo, seu valor mínimo é zero, o que é aceitável para o caso desta carta. Em termos de espectros, um valor zero nesse caso indicaria que tudo foi modelado pelo analito de interesse e pela matriz da amostra, e portanto não houve variações no ruído instrumental.

**Figura 12** – Representação da carta de controle dos resíduos: (— — —) limite estatístico e (●) amostras de calibração.



Fonte: A autora.

### 1.3.2.6 Validação das Cartas de Controle

#### 1.3.2.6.1 Carta de controle NAS

O valor NAS para as amostras do conjunto de validação são calculadas de forma semelhante ao das amostras de calibração (Equação 23). Após o cálculo, estes valores são plotados na carta NAS, como mostrado na Figura 13.<sup>72</sup> Nessa Figura, o conjunto de calibração, representado por pontos (●) consiste de 18 amostras, enquanto que o conjunto de validação é representado por losangos (◆) e consiste de sete amostras. A amostra um do conjunto de calibração é representada pelo primeiro ponto do gráfico (amostra um no eixo x), enquanto que a primeira amostra para o conjunto de validação é representada pelo primeiro losango (amostra 19 no eixo x). Conforme descrito para a Figura 10, uma amostra é considerada como dentro de controle para o analito de interesse, isto é, o analito de interesse está dentro das especificações de qualidade, se o valor NAS para a amostra está dentro dos limites inferior e superior, que foi o caso visto para todas as amostras, tanto do conjunto de calibração quanto do conjunto de validação, mostradas na Figura 13 estão dentro das especificações de qualidade com relação ao analito de interesse.

$$\mathbf{nas}_{val} = \mathbf{R}_{val}^T \mathbf{b}_k \quad (23)$$

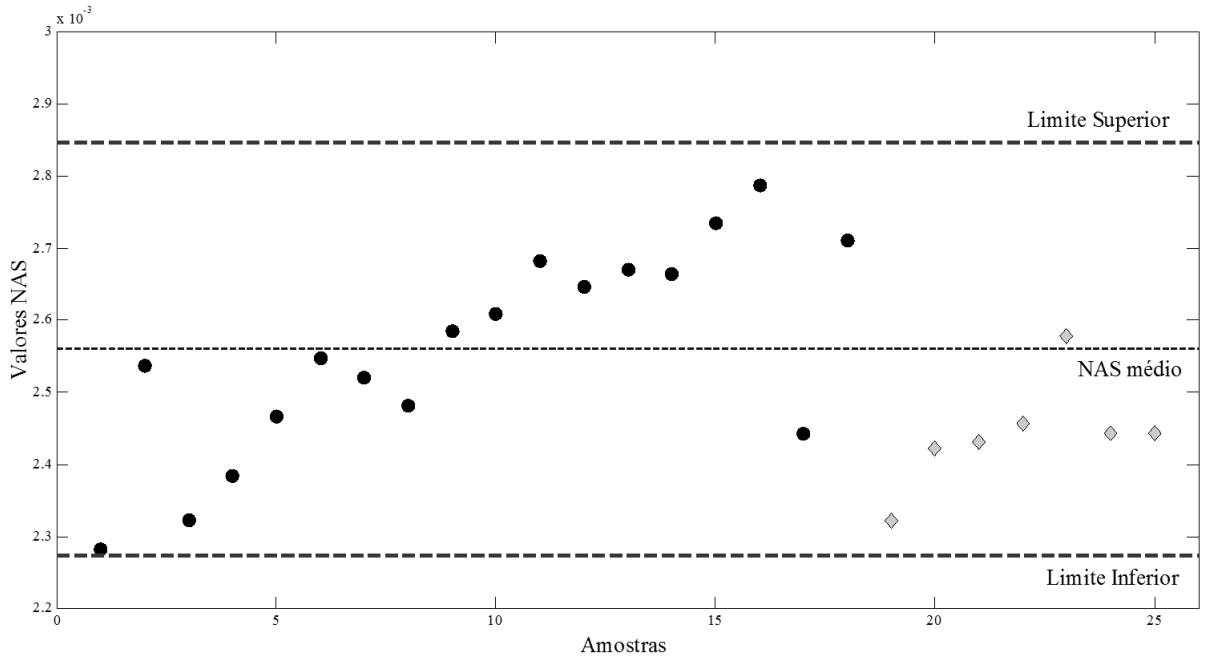
Em que:

$\mathbf{nas}_{val}$  é o valor NAS para as amostras de validação;

$\mathbf{R}_{val}$  são os espectros das amostras de validação;

$\mathbf{b}_k$  é o vetor NAS definido na Equação 7.

**Figura 13** – Representação da carta de controle NAS e seus limites estatísticos (— — —), amostras de calibração (●) e amostras de validação (◆).



Fonte: A autora.

#### 1.3.2.6.2 Carta de Controle dos Interferentes

Os valores dos interferentes para as amostras de validação,  $\mathbf{d}_{val,i}$ , são calculados e plotados na carta de controle dos interferentes (Figura 14) através das Equações 24, 25 e 26.<sup>69</sup>

72

$$\mathbf{R}_{int,val} = \mathbf{P}\mathbf{P}^+ \mathbf{R}_{val} \quad (24)$$

$$\mathbf{T}_{val} = \mathbf{R}_{val}^T \mathbf{P}(\mathbf{P}^T \mathbf{P})^{-1} \quad (25)$$

$$\mathbf{d}_{val,i} = (\mathbf{t}_{val,i} - \bar{\mathbf{t}}_{val})^T \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{t}_{val,i} - \bar{\mathbf{t}}_{val}) \quad (26)$$

em que:

$\mathbf{R}_{int, val}$  são os vetores interferentes para as amostras de validação;

$\mathbf{PP}^+$  é o espaço interferente;

$\mathbf{T}_{val}$  são as novas coordenadas para as amostras de validação;

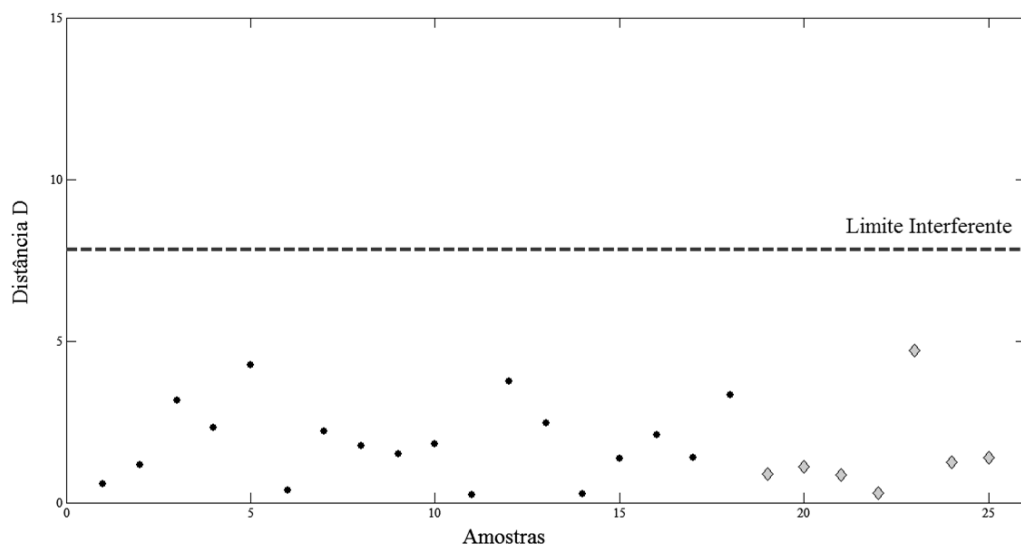
$\mathbf{t}_{val, i}$  é o vetor de escores para a amostra  $i$ ;

$\bar{\mathbf{t}}_{val}$  é o vetor médio para os vetores contidos em  $\mathbf{T}_{val}$ ;

$\mathbf{S}$  é a matriz de covariância centrada na média dos escores de dimensão  $(A \times A)$ .

A Figura 14 mostra a representação gráfica da carta de controle interferente com as amostras de validação. Nesse caso, o conjunto de calibração consiste de 18 amostras cujos valores  $D$  são representados por pontos ( $\bullet$ ), enquanto o conjunto de validação consiste de sete amostras dentro de controle cujos valores  $D$  são representados por losangos ( $\diamond$ ). A amostra um do conjunto de calibração é representada pelo primeiro ponto (amostra um no eixo  $x$ ), enquanto que a primeira amostra de validação é representada pelo primeiro losango (amostra 19 no eixo  $x$ ). Embora a amostra cinco do conjunto de validação (amostra 23 no eixo  $x$ ) apresente um valor de distância  $D$  um pouco superior as demais amostras (que apresentaram valores  $D$  bem próximos ao centro da elipse, isto é, baixos valores de distância  $D$ ), como ela está abaixo do limite interferente, foi considerada corretamente como uma amostra dentro de controle com relação à matriz de suas amostras.

**Figura 14** – Representação da carta de controle dos interferentes e o limite interferente (— — —), as amostras de calibração ( $\bullet$ ) e amostras de validação ( $\diamond$ ).



Fonte: A autora.

### 1.3.2.6.3 Carta de Controle dos resíduos

Os resíduos para as amostras de validação são calculados pelas Equações 27, 28 e 29. Estes valores são plotados na carta de controle resíduo, conforme mostra a Figura 15.<sup>69, 72</sup> Nesse caso, o conjunto de calibração consiste de 18 amostras (representadas por ●), enquanto o conjunto de validação consiste de sete amostras dentro de controle (representadas por ♦). A primeira amostra do conjunto de calibração é representada pelo primeiro ponto (amostra um no eixo x), enquanto que a primeira amostra do conjunto de validação é representada pelo primeiro losango (amostra 19 no eixo x). Nessa Figura, a amostra 24 (amostra seis de validação) apresentou valor de resíduo mais elevado do que para as demais amostras (mas semelhante ao encontrado para a amostra seis de calibração); no entanto, ela ainda permanece abaixo do limite do resíduo calculado para esta carta, indicando que ela está dentro das especificações de qualidade com relação a parte espectral não-modelada pelo NAS e interferente. Para as amostras consideradas dentro de controle, os vetores residuais representam variações oriundas apenas do ruído instrumental do equipamento.

$$\mathbf{R}_{val,k}^* = \mathbf{b}_k(\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{R}_{val} \quad (27)$$

$$\mathbf{R}_{res,val} = \mathbf{R}_{val} - \mathbf{R}_{INT,val} - \mathbf{R}_{val,k}^* \quad (28)$$

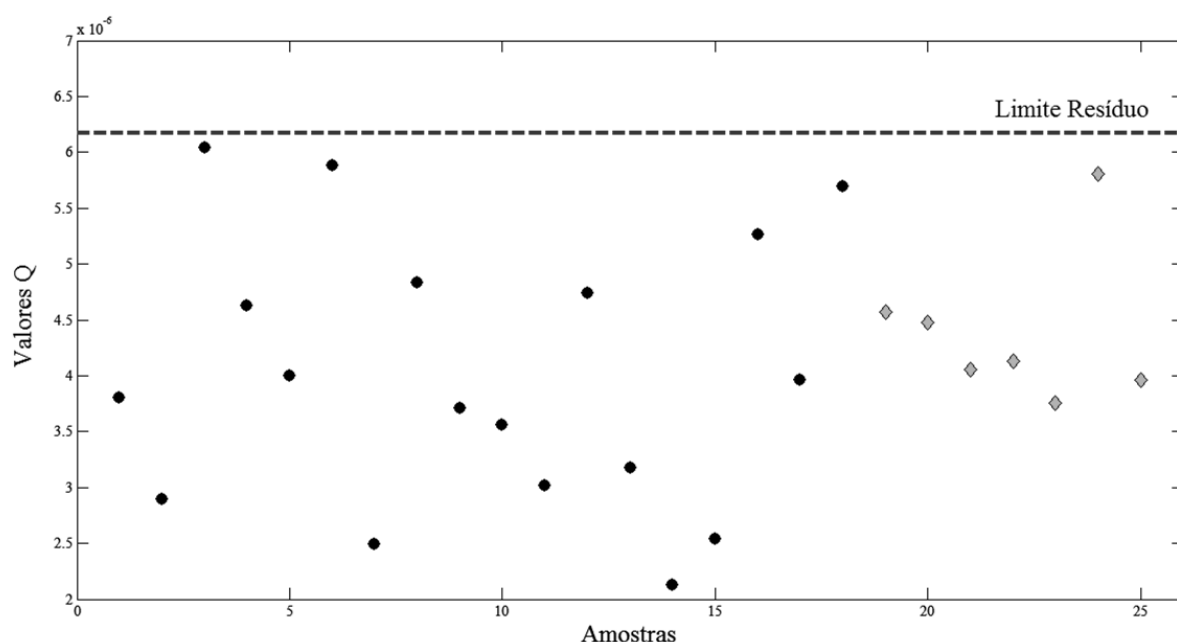
$$\mathbf{Q}_{val} = \mathbf{R}_{res,val}^T \mathbf{R}_{res,val} \quad (29)$$

em que  $\mathbf{R}_{val,k}^*$  é o vetor NAS das amostras de validação;

$\mathbf{R}_{res,val}$  é o vetor resíduo para as amostras de validação;

$\mathbf{Q}_{val}$  matriz quadrada que contém os valores de Q estatístico em sua diagonal.

**Figura 15** – Representação da carta de controle resíduos e seu limite estatístico (— — —), as amostras de calibração (●) e amostras de validação (◆).



Fonte: A autora.

As cartas de controle multivariadas baseadas no NAS foram muito utilizadas para o monitoramento da qualidade de medicamentos. Skibsted et al. (2005) monitoraram o medicamento piroxicam a partir de dados espectrais NIR, onde foi possível distinguir as amostras cujo teor de princípio ativo estava abaixo ou acima das especificações, amostras com água devido a umidade durante o armazenamento e modificações na composição dos excipientes do medicamento.<sup>72</sup> Rocha e Poppi (2010) também utilizaram as cartas de controle aliadas a espectroscopia NIR para monitorar a qualidade de medicamentos com o piroxicam como princípio ativo. Eles conseguiram distinguir o medicamento em relação as suas diferentes formas polimórficas, com monitoramento correto de 100% das amostras.<sup>77</sup> Eles também monitoraram a qualidade de medicamentos de carbamazepina em relação a diferentes formas polimórficas a partir de dados de espectroscopia Raman, onde foi possível distinguir a presença de formas polimórficas diferentes em concentrações de até 1,0%.<sup>78</sup>

A quantidade de princípio ativo e a adulteração no excipiente do medicamento nimesulida foi realizada por Rocha et al. (2010) a partir de dados de espectroscopia NIR.<sup>79</sup> A composição do excipiente foi alterada, com a adição de NaHCO<sub>3</sub> e amido, ausentes no medicamento original. As cartas de controle multivariadas baseadas no NAS conseguiram



identificar os comprimidos fora de controle, cuja presença de adulterantes foi refletida nas cartas interferente e resíduo.

Oliveira, Rocha e Poppi (2009) estudaram o controle de qualidade de misturas B2 de biodiesel etílico de soja a partir de dados de espectroscopia NIR, tanto em relação ao teor de biodiesel na mistura, bem como a presença de óleo de soja no biodiesel e nafta no diesel, conseguindo detectar todas as amostras adulteradas, na faixa de concentração de 0,0 a 100,0% (m/m) de substituição do biodiesel ou do diesel.<sup>75</sup>

## **2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## **2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Objetivo**

Este trabalho teve por objetivo desenvolver cartas de controle multivariadas baseadas no NAS a partir de dados de espectroscopia MIR para o controle de qualidade de misturas biodiesel/diesel B5, com biodieseis produzidos a partir de óleo de soja e de fritura residual a partir das rotas metílica e etílica. As cartas de controle foram utilizadas para a avaliação da quantidade de biodiesel na mistura, bem como a presença de adulterantes no biodiesel, diesel e na mistura B5.

### **2.2 Amostras de diesel e biodieseis**

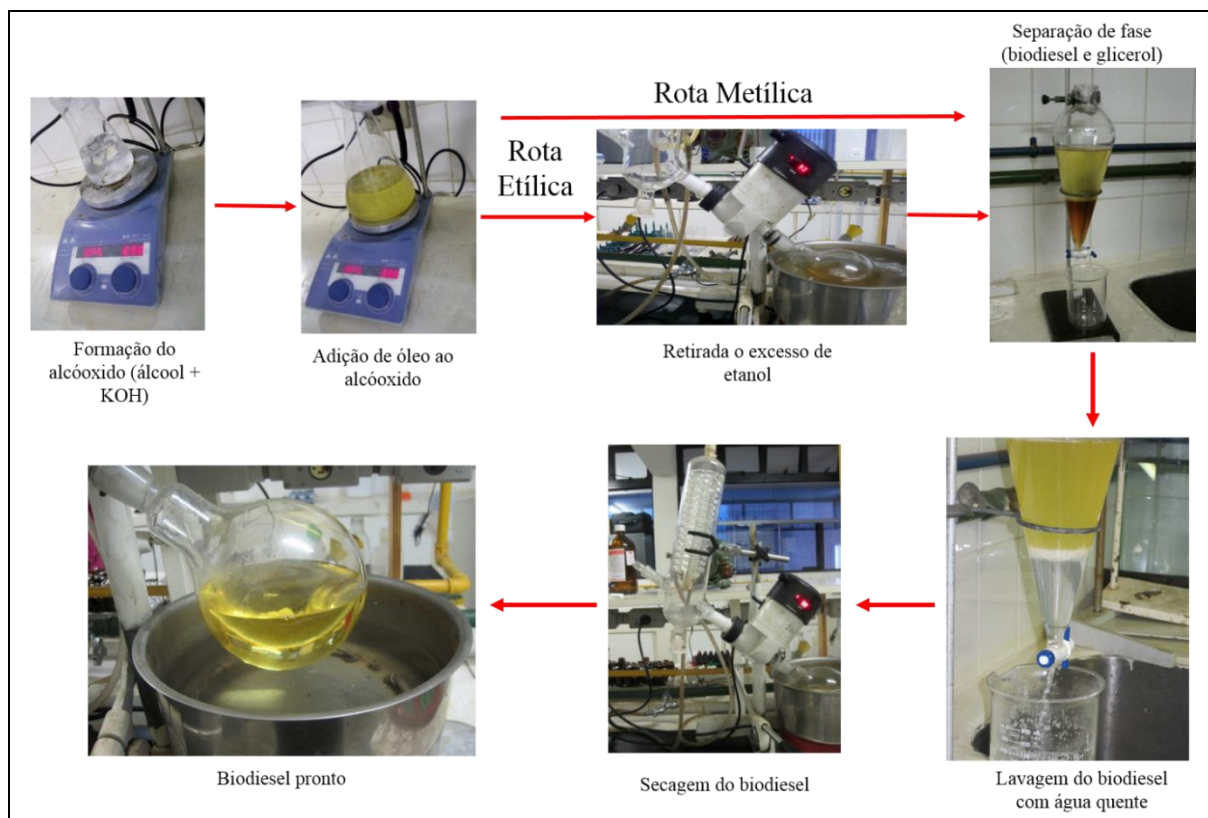
O diesel puro utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi cedido pela TRANSPETRO S/A (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil). Os biodieseis metílicos de soja utilizados neste trabalho foram cedidos pela CARAMURU S/A (São Simão, Goiás, Brasil).

Os biodieseis etílico de soja, metílico e etílico de fritura residual foram produzidos no laboratório. O óleo de soja refinado de diversas marcas foi adquirido no comércio local.

Os biodieseis foram produzidos pela reação de transesterificação dos óleos com metanol ou etanol, na razão mássica de 5:1 óleo/álcool na presença de 1% (m/m) do catalisador KOH. A mistura permaneceu sob agitação por cerca de 1h:20min à temperatura ambiente. Por processo de decantação em um funil de separação, o glicerol foi removido da mistura, e o biodiesel lavado com água destilada a 80 °C para retirada de impurezas. A secagem do biodiesel foi realizada com um evaporador rotativo por 1 hora a 80 rpm e 80 °C. O fluxograma com as etapas de processo é mostrado na Figura 16.

A próxima etapa da amostragem consistiu em preparar as misturas em diferentes proporções de biodiesel metílico de soja (MS), biodiesel etílico de soja (ES), biodiesel metílico residual (MR), biodiesel etílico residual (ER), diesel e adulterantes (óleos de soja, milho, girassol, canola, fritura residual e lubrificante automotivo usado, querosene e gasolina).

Figura 16 – Fluxograma da produção de biodiesel.



O primeiro conjunto de amostras, **A**, consistiu de 10 amostras de diesel puro. O segundo conjunto, **B**, são 78 amostras dentro de controle que foram utilizadas para a calibração dos modelos. Suas concentrações variaram de 4,48 a 5,50% (v/v) de biodiesel (Tabela 2). Essa variação de concentração foi escolhida devido a variação no volume permitida pela Resolução No. 50 da ANP, de 0,5% (v/v) na porcentagem de biodiesel na mistura.<sup>80</sup> O terceiro conjunto, **C**, consiste de 31 amostras dentro de controle, mas que foram utilizadas para a validação do modelo, isto é, não foram usadas para a determinação dos limites estatísticos das cartas. O quarto conjunto, **D**, são amostras cujos teores de biodiesel variaram de 0,49 a 4,46% (v/v), ou seja, são 39 amostras cujo teor de biodiesel está abaixo de 4,5%. O quinto conjunto, **E**, são 38 amostras cujo teor de biodiesel variou de 5,59 a 10,03% (v/v), isto é, amostras com teor de biodiesel acima do valor especificado.

**Tabela 2** – Composição Percentual das 186 Amostras dos Conjuntos **B** a **E**.

Grupo	Biodiesel	Quantidade de Amostras	Biodiesel (% v/v)	Diesel (% v/v)
<b>B</b>	MS	19	4,95 – 5,05	94,95 – 95,05
	ES	18	4,50 – 5,47	94,53 – 95,50
	MR	20	4,52 – 5,50	94,50 – 95,48
	ER	21	4,95 – 5,05	94,95 – 95,05
	Total	78		
<b>C</b>	MS	8	4,93 – 5,05	94,95 – 95,07
	ES	7	4,50 – 5,52	94,48 – 95,50
	MR	8	4,55 – 5,47	94,52 – 95,44
	ER	8	4,94 – 5,04	94,96 – 95,06
	Total	31		
<b>D</b>	MS	8	0,50 – 4,00	96,00 – 99,50
	ES	13	0,49 – 4,38	95,53 – 99,50
	MR	10	0,50 – 4,46	95,54 – 99,50
	ER	8	0,50 – 4,00	96,00 – 99,50
	Total	39		
<b>E</b>	MS	9	5,99 – 10,01	89,99 – 94,01
	ES	12	5,72 – 9,97	90,03 – 94,52
	MR	8	5,59 – 10,03	89,96 – 94,41
	ER	9	6,02 – 9,90	91,10 – 93,98
	Total	38		

\* MS= metílico de soja; ES= etílico de soja; MR= metílico residual; ER= etílico residual.

A Tabela 3 mostra os conjuntos de amostras **F** a **J**. Nestes conjuntos, as amostras são consideradas fora de controle devido a substituição parcial de biodiesel por óleo de soja, milho, girassol, canola e de fritura residual, na faixa de 3,44 a 39,01% (v/v), mantendo a porcentagem de diesel da mistura dentro das especificações, isto é,  $95,0 \pm 0,5\%$ . Conforme mostrado na Tabela 3, essa substituição parcial representa porcentagens de concentração muito pequenas na mistura, chegando no máximo a 1,95% (v/v).

**Tabela 3** – Composição percentual das 598 amostras dos conjuntos **F** a **J**, referentes aos biodieseis adulterados.

Grupo	Óleo Adulterante	Biodiesel	No. Amostras	Biodiesel (% v/v)	Diesel (% v/v)	Adulterante no Biodiesel (% v/v)	Adulterante na Mistura (% v/v)
<b>F</b>	Soja	MS	30	3,81 – 4,80	94,94 – 95,40	4,53 – 31,53	0,21 – 1,20
		ES	30	3,31 – 4,78	94,94 – 95,05	4,15 – 33,33	0,20 – 1,65
		MR	28	3,48 – 4,77	94,97 – 95,37	3,98 – 30,26	0,20 – 1,51
		ER	30	3,79 – 4,83	94,94 – 95,07	3,73 – 33,44	0,18 – 1,26
		Total	118				
<b>G</b>	Milho	MS	30	3,80 – 4,79	94,96 – 95,03	4,65 – 33,05	0,22 – 1,26
		ES	30	3,35 – 4,77	94,96 – 97,08	4,44 – 31,91	0,22 – 1,57
		MR	30	3,47 – 4,83	94,93 – 95,07	4,59 – 30,29	0,23 – 1,52
		ER	30	3,63 – 4,80	94,96 – 95,34	4,46 – 30,07	0,21 – 1,17
		Total	120				
<b>H</b>	Girassol	MS	30	3,84 – 4,80	94,98 – 95,25	4,69 – 30,66	0,22 – 1,18
		ES	30	3,06 – 4,80	94,95 – 95,07	3,88 – 39,01	0,19 – 1,95
		MR	30	3,49 – 4,82	94,93 – 95,06	4,21 – 30,13	0,21 – 1,51
		ER	30	3,87 – 4,82	94,94 – 95,09	3,47 – 30,68	0,17 – 1,38
		Total	120				
<b>I</b>	Canola	MS	30	3,87 – 4,80	94,97 – 95,08	4,32 – 30,38	0,20 – 1,18
		ES	30	3,18 – 4,79	4,97 – 95,11	4,50 – 36,52	0,22 – 1,82
		MR	30	3,49 – 4,83	94,88 – 95,03	4,18 – 29,95	0,21 – 1,49
		ER	30	3,67 – 4,88	94,93 – 96,15	3,95 – 31,16	0,18 – 1,20
		Total	120				
<b>J</b>	Fritura Residual	MS	30	3,84 – 4,77	94,98 – 95,10	4,92 – 31,29	0,23 – 1,20
		ES	30	3,28 – 4,80	94,95 – 95,49	4,36 – 34,43	0,22 – 1,72
		MR	30	3,32 – 4,77	94,83 – 95,22	3,85 – 32,79	0,19 – 1,62
		ER	30	3,63 – 4,85	94,93 – 95,06	3,44 – 38,14	0,17 – 1,38
		Total	120				

\* MS= metílico de soja; ES= etílico de soja; MR= metílico residual; ER= etílico residual.

A Tabela 4 indica a quantidade amostras, bem como a composição percentual das amostras dos conjuntos **K** a **M**, cujo diesel das misturas foi adulterado com óleo lubrificante automotivo residual, querosene e gasolina na porcentagem de 3,32 a 31,35% (v/v), enquanto que a porcentagem de biodiesel foi mantida em  $5,0 \pm 0,5\%$  (v/v).

**Tabela 4** – Composição percentual das 238 amostras dos conjuntos **K** a **M**, referentes as amostras com diesel adulterado.

Grupo	Adulterante	Biodiesel	No. de Amostras	Biodiesel (% v/v)	Diesel (% v/v)	Adulterante no Diesel (% v/v)	Adulterante na Mistura (% v/v)
<b>K</b>	Óleo lubrificante automotivo residual	MS	20	4,94 – 5,02	65,79 – 90,79	4,44 – 30,73	4,22 – 29,19
		ES	20	4,89 – 5,02	65,21 – 91,84	3,32 – 31,35	3,15 – 29,78
		MR	20	4,95 – 5,03	65,23 – 91,24	4,01 – 31,31	3,81 – 29,74
		ER	20	4,86 – 5,02	65,46 – 91,59	3,59 – 31,08	3,41 – 29,52
		Total	80				
<b>L</b>	Querosene	MS	20	4,96 – 5,04	66,42 – 90,39	4,81 – 30,07	4,57 – 28,56
		ES	20	4,95 – 5,02	66,08 – 90,53	4,71 – 30,43	4,47 – 28,91
		MR	18	4,41 – 5,03	65,93 – 90,67	4,54 – 30,60	4,31 – 29,07
		ER	20	4,95 – 5,03	66,29 – 91,09	4,17 – 30,20	3,96 – 28,69
		Total	78				
<b>M</b>	Gasolina	MS	20	5,00	66,08 – 91,30	3,89 – 30,44	3,70 – 28,56
		ES	20	5,00	66,78 – 91,71	3,46 – 29,70	3,29 – 28,21
		MR	20	5,00	66,31 – 90,57	4,66 – 30,20	4,42 – 28,69
		ER	20	5,00	66,00 – 90,95	4,26 – 30,53	4,05 – 29,00
		Total	80				

\* MS= metílico de soja; ES= etílico de soja; MR= metílico residual; ER= etílico residual.

A Tabela 5 apresenta a quantidade de amostras, bem como a composição percentual das amostras dos conjuntos de **N** a **U**; nestes conjuntos, a adulteração da mistura foi realizada depois de se fazer a mistura biodiesel/diesel.

Foi feita uma mistura B5 adulterada com óleo de soja, milho, girassol, canola, de fritura residual, óleo lubrificante automotivo residual, querosene e gasolina, na faixa de 5,00 a 30,00% (v/v). Assim, como mostrado na Tabela 5, as percentagens tanto de biodiesel quanto de diesel foram alteradas. Porém, como também pode-se notar, apenas em maiores teores de adulteração o teor de biodiesel ficou abaixo de 4,50% (v/v), enquanto que o diesel estava fora das especificações mesmo no menor nível de adulteração (5,00% (v/v)). Cada conjunto consistia em 20 amostras para cada tipo de adulterante e de biodiesel, totalizando 640 amostras.

**Tabela 5** – Composição percentual de 20 amostras em cada um dos conjuntos de N a U com cada tipo de biodiesel, referentes às misturas B5 adulteradas.

Grupo	Adulterante	Biodiesel	Biodiesel (% v/v)	Diesel (% v/v)	Adulterante na Mistura (% v/v)
N	Óleo de Soja	MS	3,49 – 4,75	66,26 – 90,26	4,98 – 30,25
		ES	3,49 – 4,75	66,30 – 90,27	4,97 – 30,20
		MR	3,48 – 4,75	66,23 – 90,30	4,95 – 30,28
		ER	3,48 – 4,75	66,18 – 90,32	4,92 – 30,33
O	Óleo de Milho	MS	3,49 – 4,75	66,38 – 90,24	5,00 – 30,12
		ES	3,49 – 4,75	66,25 – 90,31	4,94 – 30,26
		MR	3,49 – 4,75	66,41 – 90,27	4,98 – 30,09
		ER	3,48 – 4,76	66,25 – 90,42	4,82 – 30,25
P	Óleo de Girassol	MS	3,50 – 4,75	66,48 – 90,28	4,96 – 30,02
		ES	3,47 – 4,75	65,91 – 90,34	4,90 – 30,62
		MR	3,49 – 4,75	66,29 – 90,31	4,94 – 30,22
		ER	3,49 – 4,75	66,41 – 90,30	4,95 – 30,10
Q	Óleo de Canola	MS	3,49 – 4,75	66,41 – 90,29	4,95 – 30,27
		ES	3,49 – 4,75	66,26 – 90,29	4,96 – 30,25
		MR	3,50 – 4,75	66,58 – 90,29	4,96 – 29,91
		ER	3,49 – 4,75	66,25 – 90,34	4,91 – 30,27
R	Óleo de Fritura Residual	MS	3,49 – 4,75	66,27 – 90,27	4,97 – 30,24
		ES	3,50 – 4,77	66,46 – 90,65	4,57 – 30,04
		MR	3,49 – 4,75	66,24 – 90,30	4,95 – 30,27
		ER	3,48 – 4,75	66,21 – 90,29	4,95 – 30,31
S	Óleo lubrificante automotivo residual	MS	3,49 – 4,75	66,24 – 90,34	4,90 – 30,27
		ES	3,49 – 4,75	66,26 – 90,30	4,95 – 30,25
		MR	3,50 – 4,75	66,43 – 90,30	4,94 – 30,07
		ER	3,50 – 4,75	66,56 – 90,28	4,96 – 29,93
T	Querosene	MS	3,48 – 4,75	66,20 – 90,25	4,99 – 30,31
		ES	3,50 – 4,75	66,52 – 90,30	4,95 – 29,98
		MR	3,49 – 4,76	66,33 – 90,39	4,85 – 30,17
		ER	3,49 – 4,77	66,27 – 90,64	4,59 – 30,24
U	Gasolina	MS	3,50 – 4,75	66,50 – 90,25	5,00 – 30,00
		ES	3,50 – 4,75	66,50 – 90,25	5,00 – 30,00
		MR	3,50 – 4,75	66,50 – 90,25	5,00 – 30,00
		ER	3,50 – 4,75	66,50 – 90,25	5,00 – 30,00

\* MS= metílico de soja; ES= etílico de soja; MR= metílico residual; ER= etílico residual.

### 2.3 Obtenção dos Espectros MIR

Os espectros MIR foram obtidos em quintuplicata, na região de 4.000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras, utilizando um espectrômetro FTMIR da Perkin Elmer, modelo Spectrum Two e acessório ATR horizontal de ZnSe. Os espectros foram corrigidos por primeira derivada.

Os programas utilizados para a construção das cartas de controle multivariadas foram o Matlab 6.0 (Eigenvector) e PLS\_Toolbox 3.5 (Mathworks).



## 2.4 Construção das Cartas de Controle Multivariadas

A partir do grupo de amostras **A** (diesel puro), construiu-se o espaço interferente pela PCA. Os espectros das amostras do grupo B foram decompostos em três vetores (NAS, interferente e resíduo, referentes ao biodiesel, diesel e parte espectral não-modelada, respectivamente), os quais foram usados para estabelecer-se os limites estatísticos das cartas de controle a 95% de confiança. Os limites estatísticos foram estabelecidos conforme as Equações 11, 16, 20, 21 e 22.

Após a construção das cartas, os espectros das amostras dos conjuntos de validação foram decompostos em três vetores, e foi analisado os desempenhos das cartas de controle a partir da quantidade de amostras corretamente monitoradas.

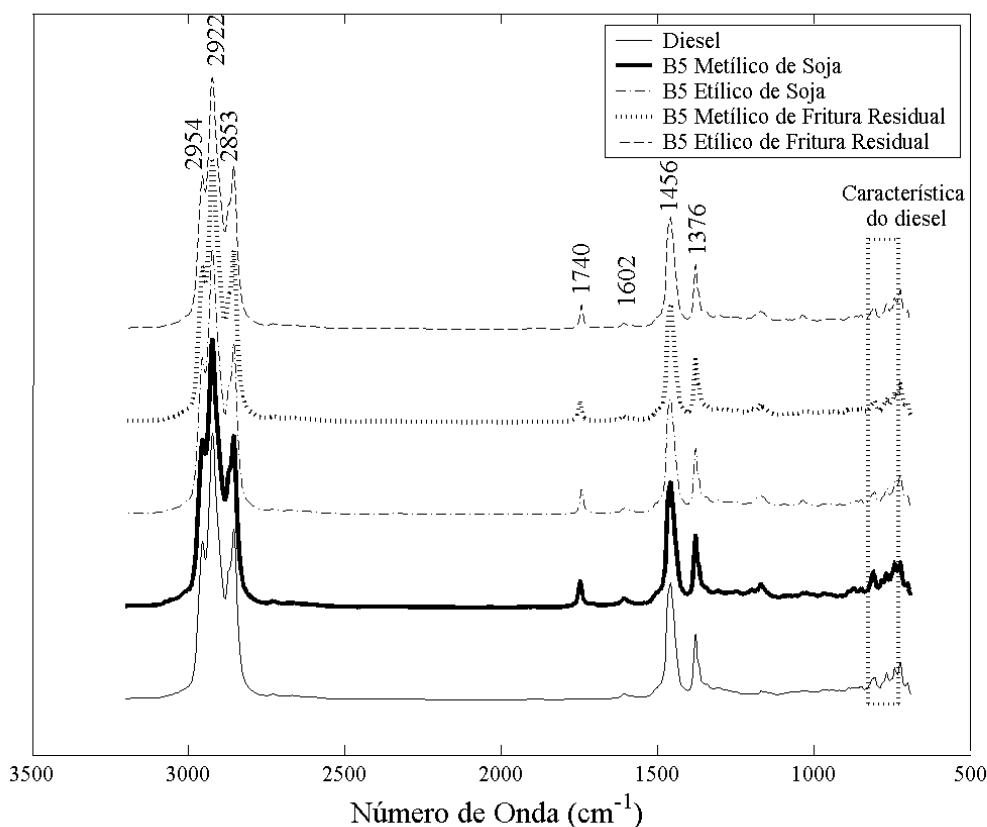
### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Espectros MIR de Diesel Puro e Misturas B5 Autênticas

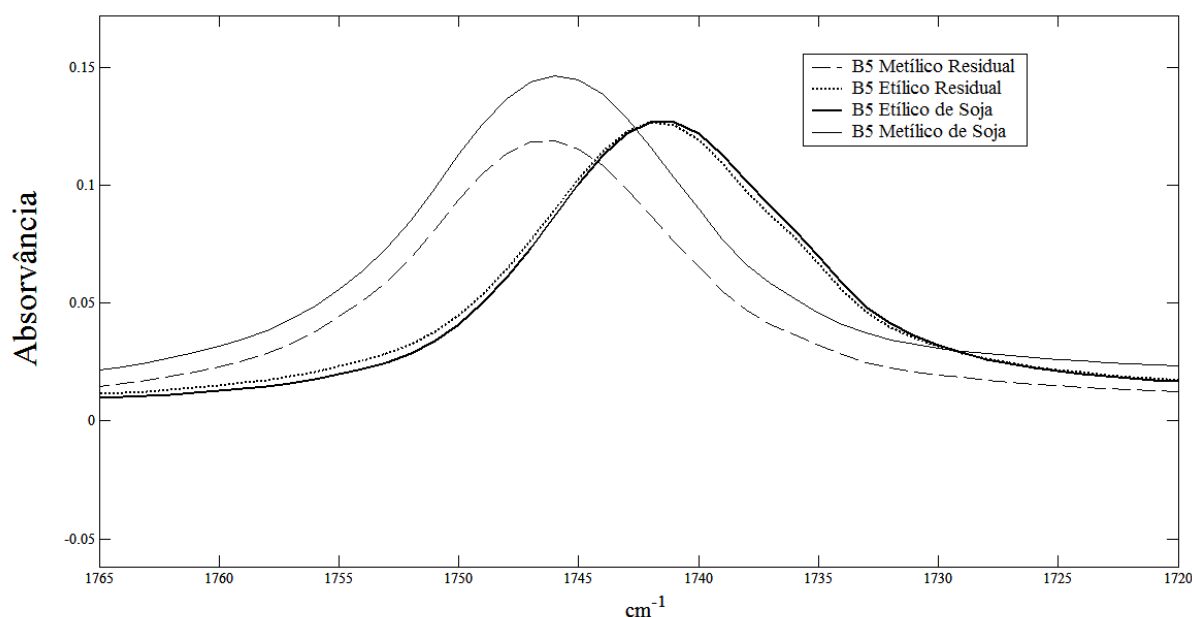
A Figura 17 mostra os espectros de diesel puro e das misturas B5 autênticas para os biodieseis etílicos e metílicos de soja e de fritura residual, onde os espectros dos biodieseis apresentam grandes semelhanças entre si. O espectro do diesel apresenta, essencialmente, absorções correspondentes aos modos vibracionais característicos de alcanos normais. Os picos na região de  $750\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  são característicos dos produtos do diesel.<sup>42</sup> O pico centrado em  $1.740\text{ cm}^{-1}$  refere-se a estiramento de carbonila,  $\text{C}=\text{O}$ , e as bandas na faixa de  $1.000$  a  $1.300\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a deformação axial da ligação  $\text{C}-\text{O}$ . Os picos em  $2.954$ ,  $2.922$  e  $2.853\text{ cm}^{-1}$  referem-se a estiramento assimétrico de  $-\text{CH}_3$ , estiramento simétrico e assimétrico de  $-\text{CH}_2$ , respectivamente. As bandas formadas em  $1.602$ ,  $1.456$  e  $1.376\text{ cm}^{-1}$  são referentes estiramento  $\text{C}=\text{C}$ , deformação angular de  $\text{C}-\text{H}$  em  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente.<sup>51</sup>

**Figura 17** – Espectros das amostras de diesel e B5 autênticas dos quatro tipos de biodieseis.



Na Figura 18, destaca-se a região de estiramento de carbonila, 1.765 a 1.720  $\text{cm}^{-1}$  onde verifica-se que, assim como demonstrado na literatura, os biodieseis produzidos a partir do mesmo tipo de óleo, porém com álcoois diferentes (metanol ou etanol), apresentam diferenças de absorção nessa região, onde os biodieseis metílicos apresentam bandas deslocadas para a esquerda em relação aos biodieseis etílicos, provavelmente devido ao aumento da doação da densidade eletrônica do substituinte etil.<sup>13</sup>

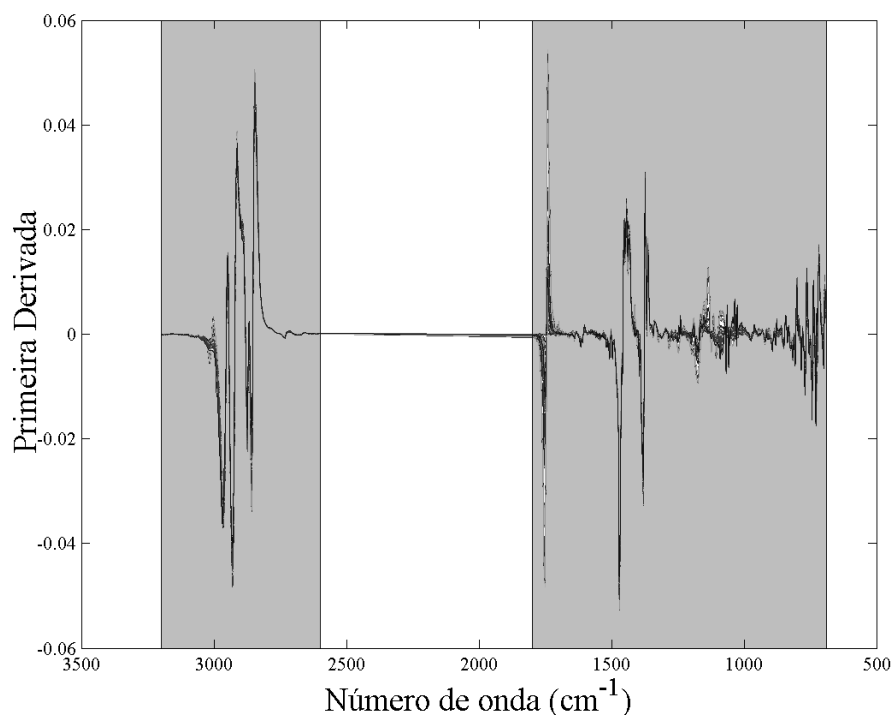
**Figura 18** – Região MIR de 1.765 a 1.720  $\text{cm}^{-1}$ .



### 3.2 Construção das Cartas de Controle Multivariadas

Para a construção das cartas de controle, como mencionado anteriormente, os espectros foram corrigidos por primeira derivada. Depois, foram escolhidas as regiões MIR dos espectros que apresentaram bandas de absorção, de 690 a 1.800  $\text{cm}^{-1}$  e de 2.600 a 3.200  $\text{cm}^{-1}$ , as quais estão destacadas em cinza na Figura 19.

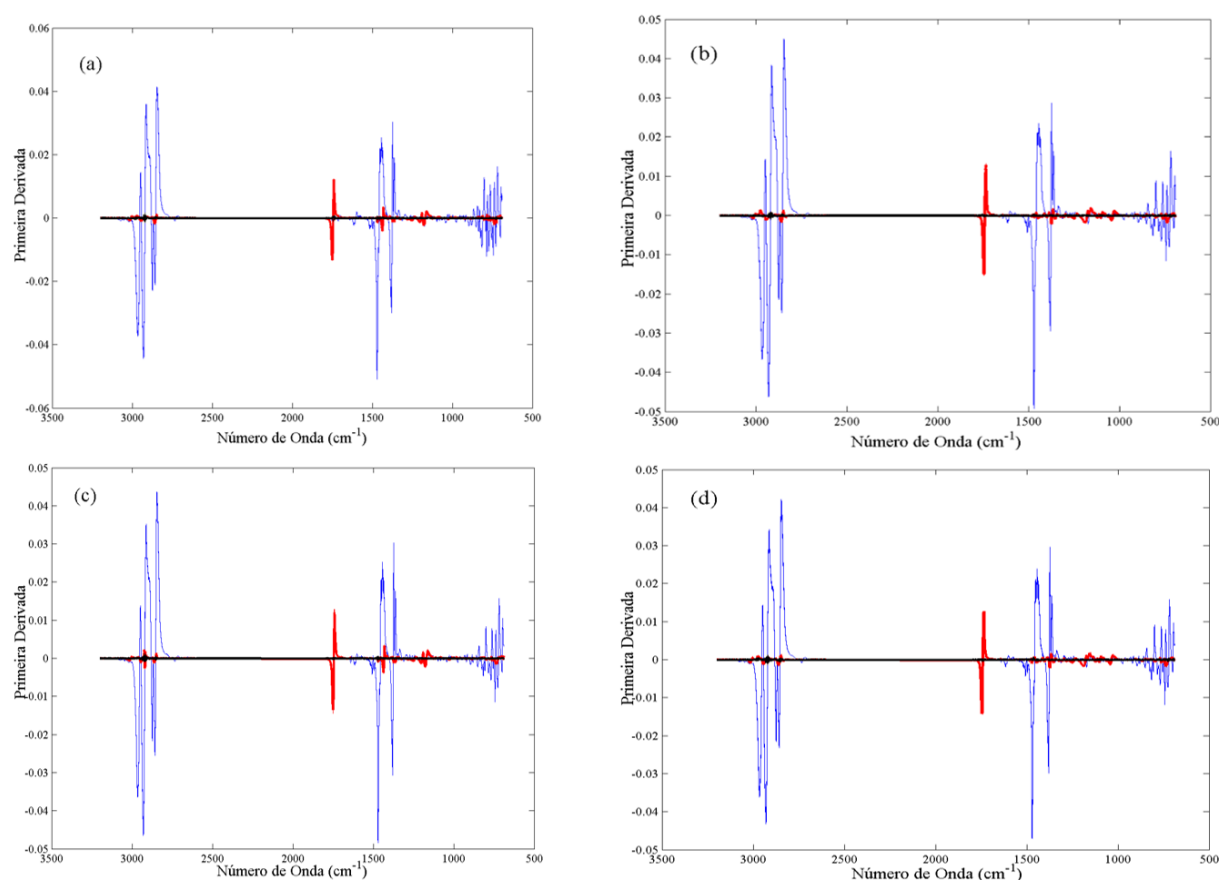
**Figura 19** – Regiões espectrais escolhidas (cinza) para a construção das cartas de controle multivariadas baseadas no NAS.



O espaço interferente foi construído a partir da decomposição por PCA da conjunto **A**, os espectros das 10 amostras de diesel puro. Os modelos para as misturas de biodiesel metílico e etílico de soja e metílico de fritura residual foram construídos com 2 PCs, que explicaram 99,9%, 100,0% e 100,0% da variância destes dados, respectivamente; o modelo para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual foi construído com 1 PC, a qual explicou 99,9% da variância dos espectros do diesel puro. Os 78 espectros do conjunto **B** de cada modelo são divididos em três vetores: vetor interferente, vetor resíduo e o vetor do NAS, obtendo-se os vetores mostrados na Figura 20. Conforme esperado, o vetor interferente apresenta maior intensidade do que os demais (vetores azuis na Figura 20), pois a concentração do diesel (interferente) é de  $95 \pm 0,5\%$ , ou seja, muito superior a concentração do analito de interesse, o biodiesel (vetores vermelhos na Figura 20). As regiões em que os vetores NAS apresentam maiores intensidades em relação aos vetores interferentes é em  $1760$  a  $1730\text{ cm}^{-1}$  e em  $1.000$  a  $1.300\text{ cm}^{-1}$ , que nos espectros MIR das amostras referem-se a absorções devido a  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}$ , respectivamente. Isso ocorre pois, como visto na Figura 17, o diesel apresenta bandas de absorções de alcanos; assim, as bandas de absorção que os espectros de B5 apresentam nessas regiões são devido ao biodiesel das misturas, que é a única fonte de compostos que apresentam ligações carbono-oxigênio, justificando os maiores valores dos vetores NAS nessas regiões do

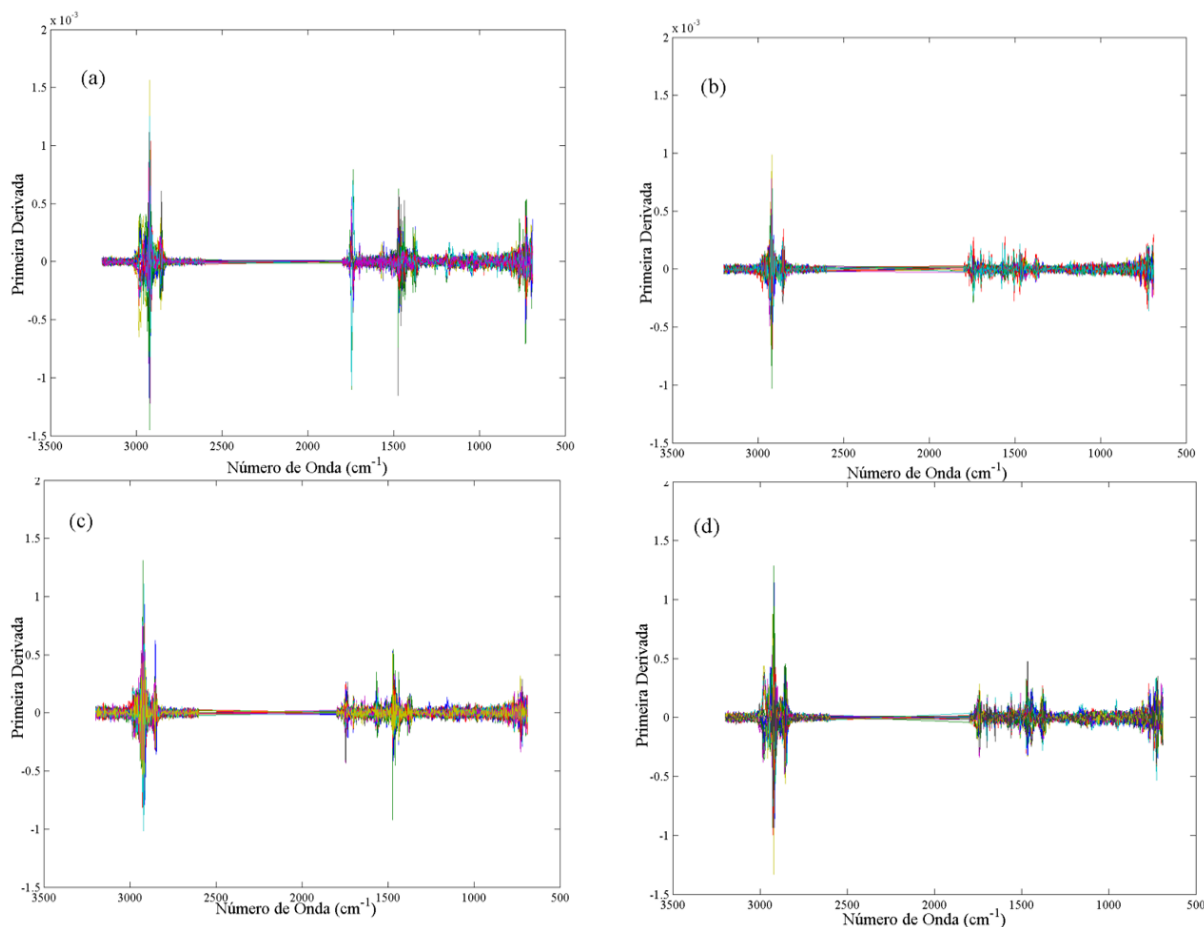
que nos vetores interferentes. Também, como esperado, os vetores residuais apresentam baixa intensidade, uma vez que tratam-se de amostras dentro das especificações de qualidade, de forma que apenas pequena quantidade do espectro não é modelada pelos vetores NAS e interferente (vetores pretos na Figura 20).

**Figura 20** – Vetores decompostos para as amostras de calibração (conjunto **B**) para as misturas de biodieseis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual, e (d) etílico de fritura residual. Vetores interferentes (azul), vetores NAS (vermelho) e vetores residuais (preto)



Assim, os vetores residuais para as amostras dentro de controle apresentam uma intensidade muito inferior aos valores apresentados pelos vetores NAS e interferentes. Isso ocorre porque nestas amostras, o que não é modelado pelo analito de interesse (biodiesel) nem pela matriz da amostra (diesel), é apenas ruído instrumental, que deve ser de pequena intensidade e de comportamento completamente aleatório em todas as regiões espectrais. A Figura 21 apresenta apenas os vetores residuais destas amostras de calibração, onde pode-se ver melhor a aleatoriedade das parte não-modelada dos espectros.

**Figura 21** – Vetores Residuais para as amostras de calibração para as misturas de biodieséis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.



Após a determinação do vetor NAS, calcula-se o valor escalar para cada amostra,  $nas_{NOC}$ , seu valor médio e seus limites superior e inferior, conforme as Equações 10 e 11 (Seção 1.3.2.5.1). Os valores dos limites estatísticos encontrados para cada modelo são mostrados na Tabela 6. Verifica-se que os valores para cada carta são bem semelhantes entre si. Além disso, os limites obtidos para a carta interferente ( $D_{limite,95\%}$ ) apresentam valores muito superiores aqueles encontrados para as demais cartas. Isso é devido ao fato destes vetores terem uma intensidade muito superior aos vetores NAS. Com relação aos limites encontrados para as cartas de resíduos, considerando que eles foram determinados a partir de amostras dentro de controle, e que nestas amostras o que não é modelado pelos vetores NAS e interferentes são partes espectrais muito pequenas, era esperado que os limites encontrados para estas cartas fossem muito inferiores aos encontrados para as cartas NAS e interferentes. No caso dos limites encontrados para as misturas biodiesel/diesel, as cartas de resíduos apresentaram limites com valores cerca de 10 a 100 vezes o valor dos limites NAS (os quais também são bem menores que os limites das cartas interferentes).

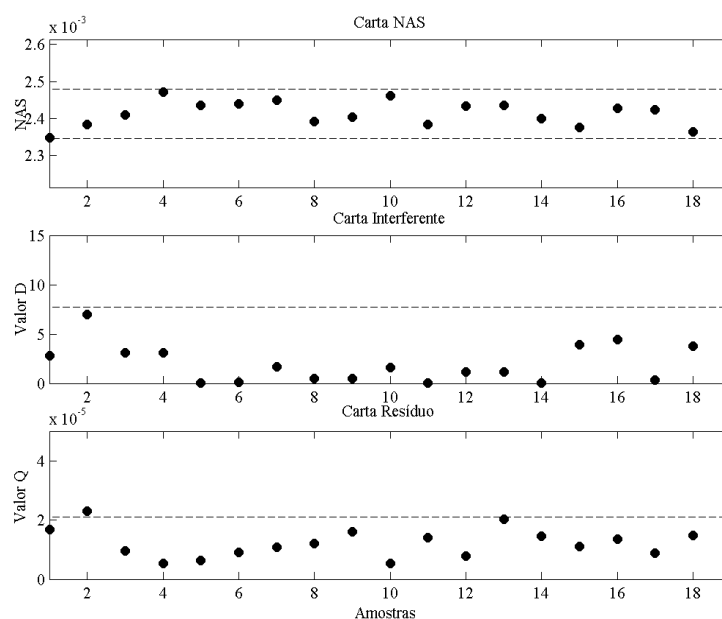
**Tabela 6** –Valores dos limites estatísticos das cartas de controle multivariadas.

Tipo de Biodiesel	MS	ES	MR	ER
NAS <sub>inferior</sub>	0,0023	0,0023	0,0019	0,0022
NAS <sub>superior</sub>	0,0025	0,0028	0,0025	0,0025
D <sub>limite,95%</sub>	7,6949	7,8249	7,5821	4,3807
Q <sub>α</sub>	2,0975 x 10 <sup>-5</sup>	6,1678 x 10 <sup>-6</sup>	9,5865 x 10 <sup>-6</sup>	1,2488 x 10 <sup>-5</sup>

\* MS= metílico de soja; ES= etílico de soja; MR= metílico residual; ER= etílico residual.

As Figura 22 a 25 mostram as cartas de controle construídas a partir dos conjuntos **A** (40 espectros) e **B** (78 espectros) de cada modelo. As 78 amostras do conjunto **B** são consideradas dentro de controle, e o limite de confiança utilizado foi de 95%. Uma amostra é monitorada como dentro de controle pelas cartas de controle multivariadas se permanece dentro dos limites da carta NAS, e abaixo dos limites estatísticos para as cartas dos interferentes e resíduos, conforme descrito nas Seções 1.3.2.5 e 1.3.2.6. Caso ela saia dos limites estatísticos em pelo menos uma das cartas, a amostra é considerada como fora de controle. Assim, como a amostra 2 para o conjunto de calibração para as misturas de biodiesel metílico de soja ficou acima do limite da carta dos resíduos (Figura 22), ela foi considerada erroneamente como amostra fora de controle. Porém, se ela ficar dentro de todos os limites em todas as cartas, essa amostra é considerada como uma amostra dentro de controle. Portanto, no caso da carta de controle multivariada para misturas com biodiesel metílico de soja, das 19 amostras de calibração apenas uma foi considerada erroneamente como uma amostra fora de controle.

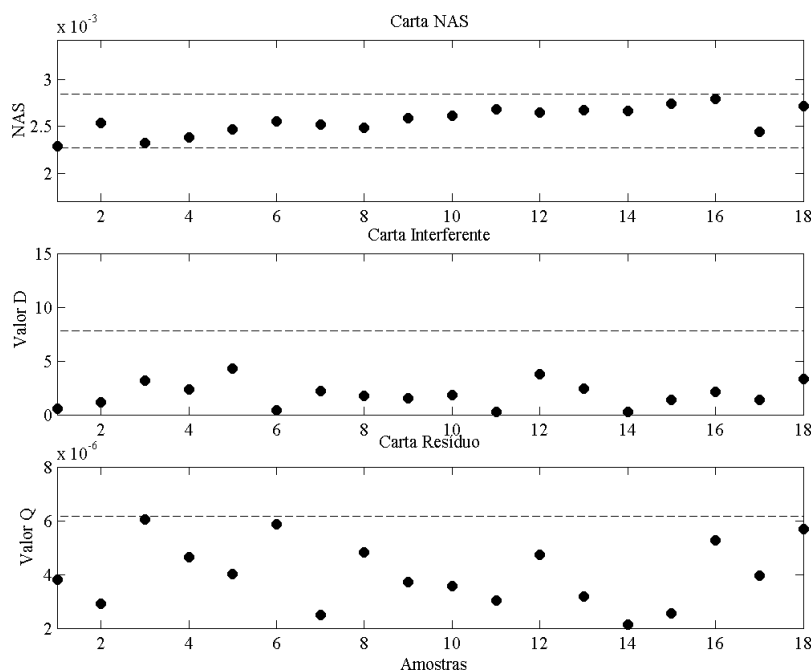
**Figura 22** – Cartas de controle multivariadas baseadas no NAS para as 19 amostras de calibração, conjunto **B**, (●) das misturas de biodiesel metílico de soja.



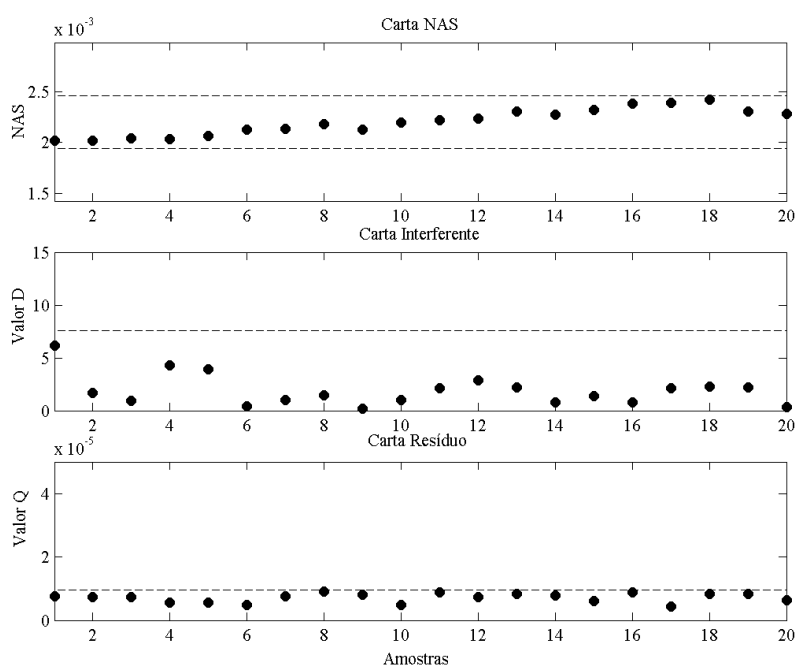


As amostras de calibração para as misturas de biodieseis etílico de soja e metílico de fritura residual foram todas consideradas amostras dentro de controle, fornecendo 100% de monitoramento correto (Figuras 23 e 24, respectivamente), uma vez que seus valores nas três cartas ficaram dentro dos limites estabelecidos.

**Figura 23** – Cartas de controle multivariadas baseadas no NAS para as 18 amostras de calibração, conjunto B, (●) das misturas de biodiesel etílico de soja.

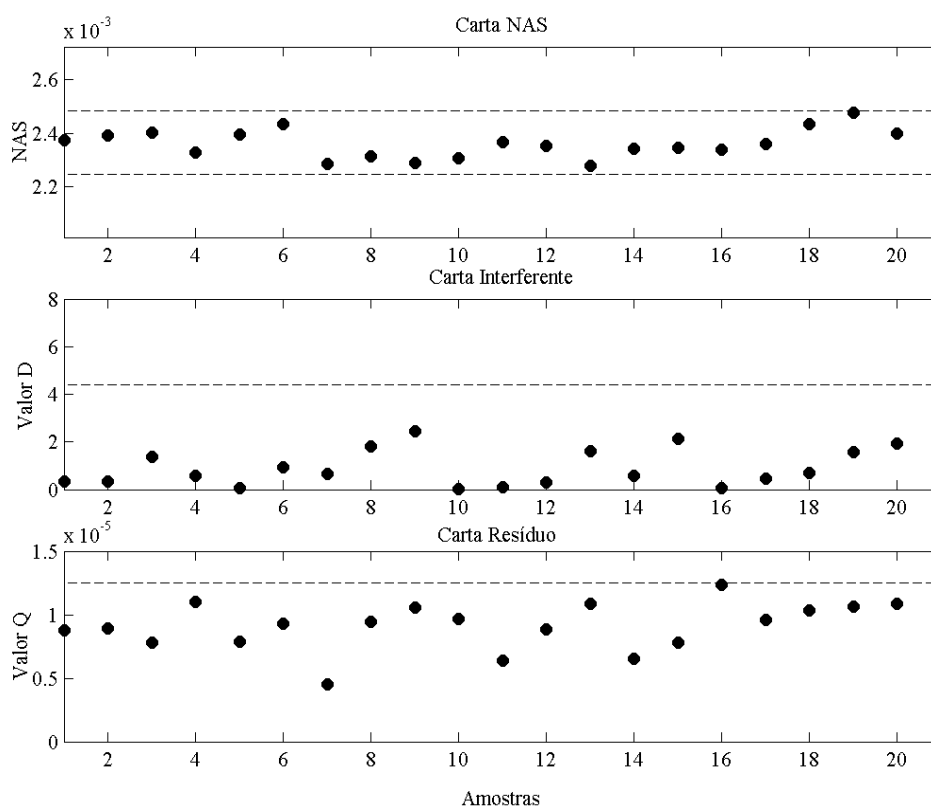


**Figura 24** – Cartas de controle multivariadas baseadas no NAS para as 20 amostras de calibração, conjunto B, (●) para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual.



Outra amostra de calibração que foi considerada erroneamente como fora de controle foi a amostra 21 do conjunto de calibração para as amostras de misturas de biodiesel etílico de fritura residual (Figura 25), a qual ficou acima do limite superior da carta NAS. Embora seja possível retirar estas amostras da calibração consideradas erroneamente como amostras fora de controle, isso comprometeria a representatividade do modelo devido a pequena quantidade de amostras.<sup>69</sup> Portanto, decidiu-se deixar estas amostras no conjunto de calibração para estas misturas.

**Figura 25** – Cartas de controle multivariadas baseadas no NAS para as 21 amostras de calibração, conjunto B, (●) para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual.



As cartas NAS referem-se ao monitoramento da qualidade do analito de interesse, e apresenta dois limites (inferior e superior), enquanto que as cartas interferentes e resíduo apresentam apenas um limite. As cartas interferentes indicam a qualidade do interferente, isto é, se o diesel das amostras está dentro do controle de qualidade. Além disso, considerando que ela modela todas as substâncias presentes na amostra menos o analito de interesse, a presença de adulterantes nas misturas também podem ser detectadas nestas cartas. Seu eixo y representa a distância da projeção de seus vetores interferentes em relação ao centro das 2 PCs. As cartas resíduos representam as informações não modeladas pelos outros dois vetores. Como esperado,

os limites das cartas resíduos são muito menores que os limites das demais cartas, considerando que são estabelecidos através de amostras consideradas dentro de controle, apenas uma pequena parte do seu vetor espectral não será modelada nas duas cartas anteriores. Isso é diferente do limite da carta dos interferentes, cujo limite mostra-se muito acima das outras duas cartas, devido ao interferente (diesel) estar presente em uma concentração muito superior ao do analito, conforme já citado na divisão do espectro em três vetores (Seção 1.3.2).

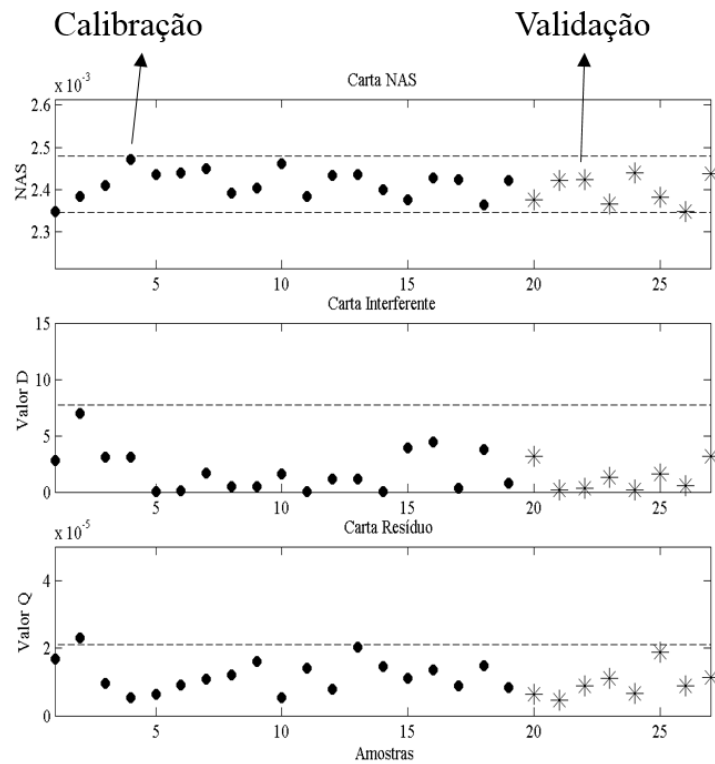
### 3.3 Validação das Cartas de Controle

Para validar o desempenho das cartas construídas na Seção 3.2, foram utilizados os conjuntos **C** a **U** (Tabelas 2 a 5, Seção 2.2), em que o conjunto **C** refere-se as 31 amostras dentro de controle que não foram utilizadas para a construção das cartas; os conjuntos **D** (39 amostras) e **E** (38 amostras) são misturas cujos teores de biodieseis estão fora das especificações, e consequentemente, os teores de diesel também estão fora das especificações de qualidade; os conjuntos **F** a **J** são referentes as amostras com biodieseis adulterados; os conjuntos **K** a **M** são as amostras com diesel adulterados, enquanto que os conjuntos de **N** a **U** são misturas B5 com todos os adulterantes usados nos grupos anteriores.

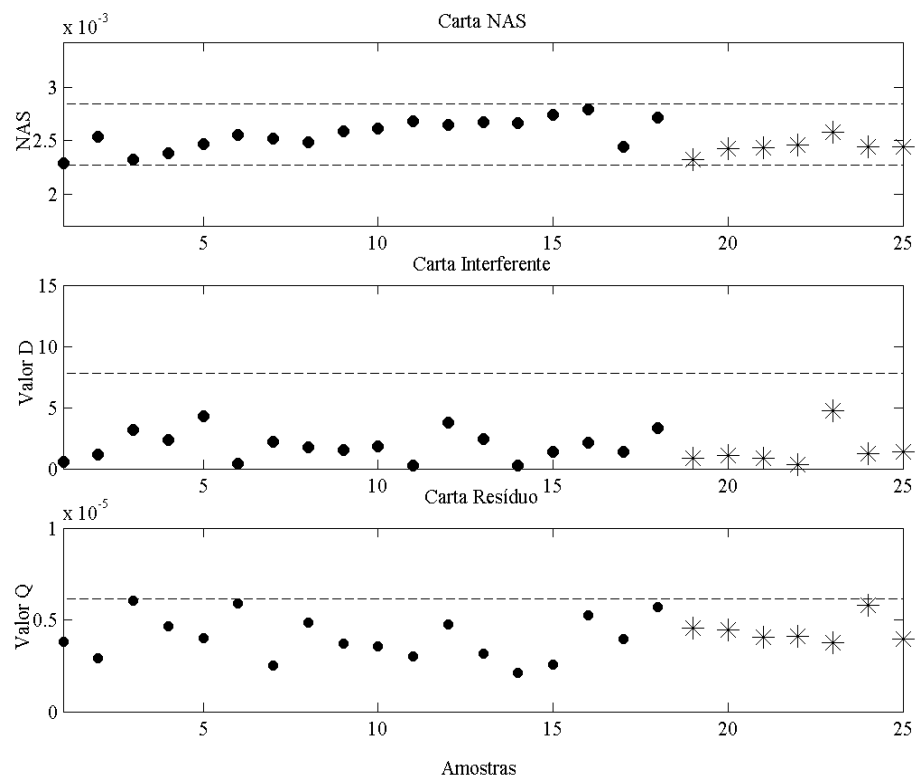
#### 3.3.1 Conjunto de Validação com Amostras Dentro de Controle

As Figuras 26 a 29 mostram as cartas de controle para as amostras dos conjuntos **B** e **C**, as 78 e 31 amostras dentro de controle para calibração e validação, respectivamente. Verifica-se que todas as amostras do conjunto **C** de cada modelo foram consideradas corretamente como dentro de controle, uma vez que nenhuma amostra saiu dos limites em nenhuma das três cartas (\*). As decomposições espectrais nos três vetores, bem como a determinação de seus valores, foram realizadas conforme descrito na Seção 1.3.2.6.

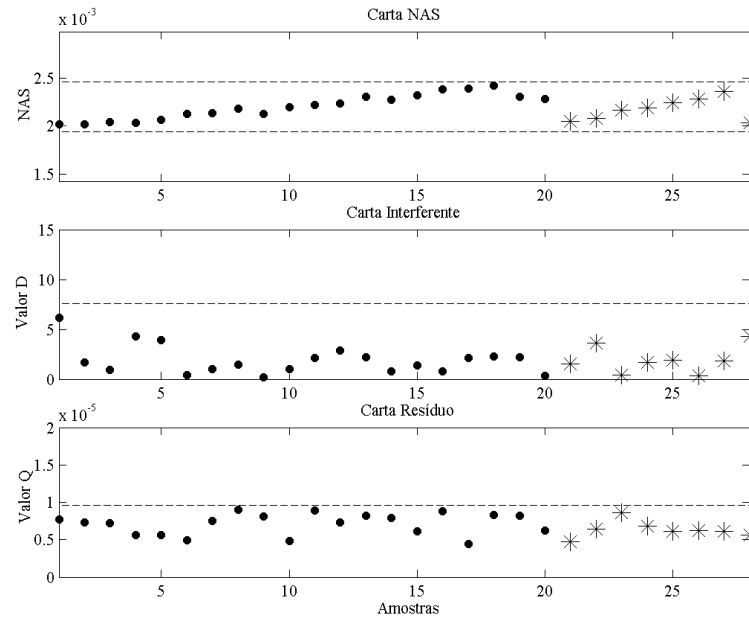
**Figura 26** – Cartas de controle multivariadas para as 19 amostras dentro de controle de calibração, conjunto B, (●) e 8 amostras dentro de controle para validação, conjunto C, (\*) para as misturas de biodiesel metílico de soja.



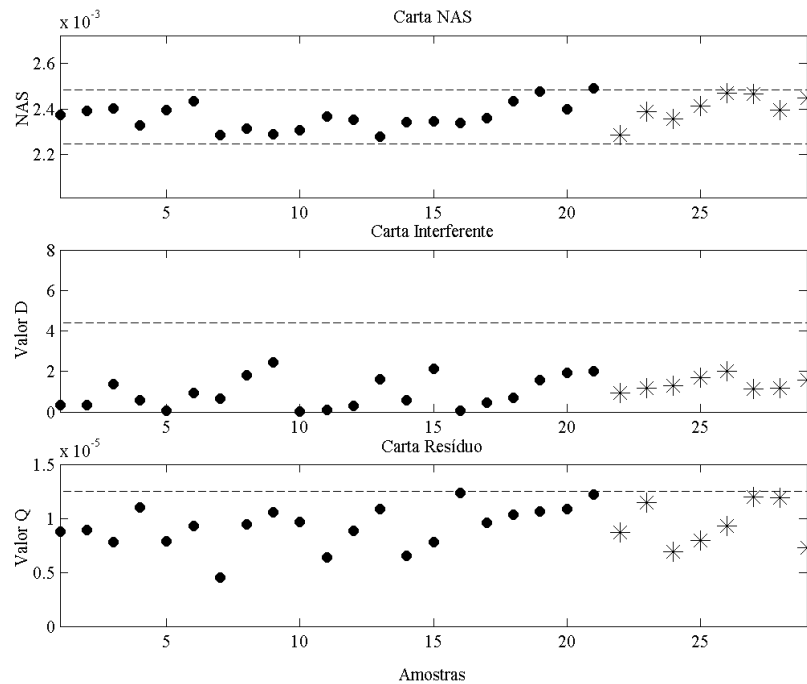
**Figura 27** – Cartas de controle multivariadas para as 18 amostras dentro de controle de calibração, conjunto B, (●) e 7 amostras dentro de controle para validação, conjunto C, (\*) para as misturas de biodiesel etílico de soja.



**Figura 28** – Cartas de controle multivariadas para as 20 amostras dentro de controle de calibração, conjunto B, (●) e 8 amostras dentro de controle para validação, conjunto C, (\*) para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual.



**Figura 29** – Cartas de controle multivariadas para as 21 amostras dentro de controle de calibração, conjunto B, (●) e 8 amostras dentro de controle para validação, conjunto C, (\*) para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual.

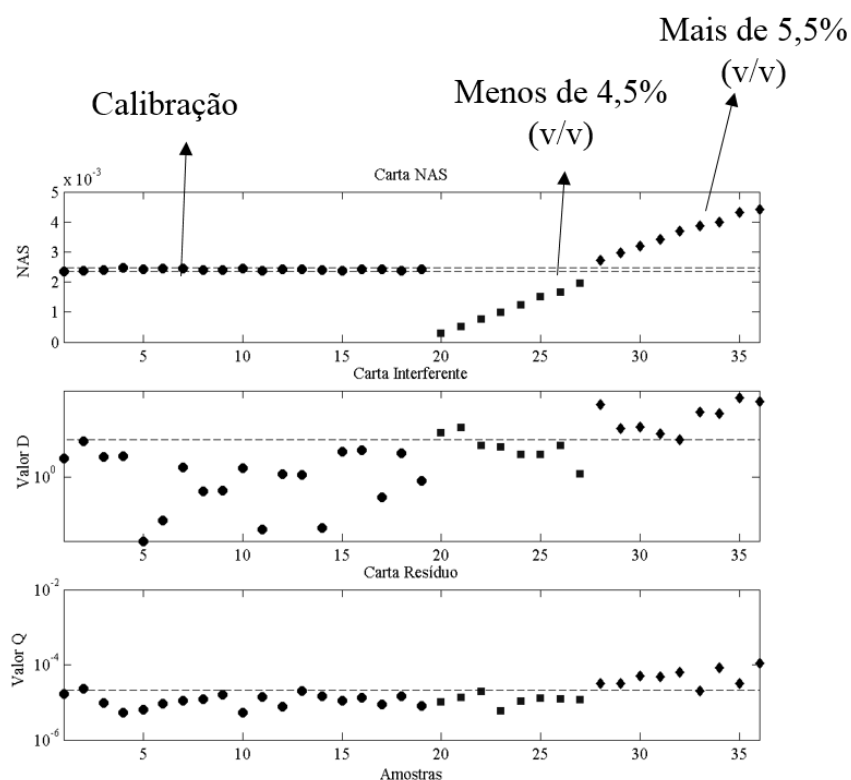


### 3.3.2 Teor de Biodiesel

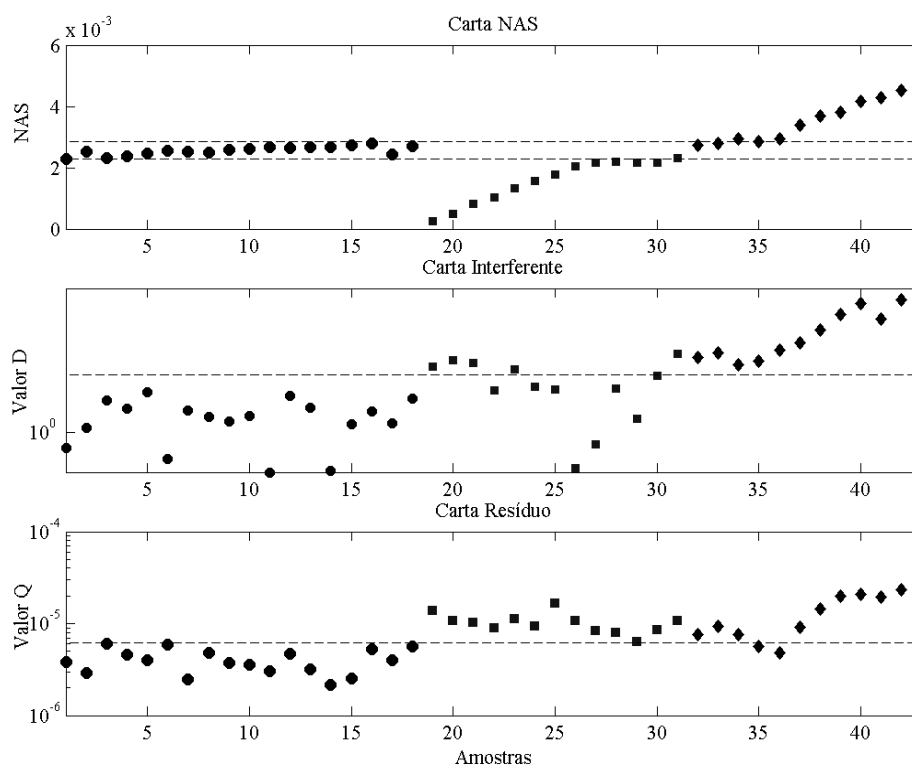
As cartas de controle multivariadas mostradas nas Figuras 30 a 33 mostram os valores NAS, interferente e resíduo para as 107 amostras dos conjuntos **B**, **D** e **E**, amostras dentro de controle de calibração, e amostras fora de controle de validação por terem menos que 4,5% e mais do que 5,5% de biodiesel, respectivamente.

Os conjuntos **D** de cada modelo mostram valores NAS abaixo do limite inferior, enquanto que as amostras dos conjuntos **E** de cada modelo mostram valores NAS acima dos limites superiores, conforme esperado devido a propriedade do NAS de ser linearmente proporcional a concentração do analito de interesse na amostra. Também pode-se observar que as cartas interferentes mostraram que algumas amostras saíram de controle, uma vez que a quantidade de diesel também está fora das especificações. Assim, todas as amostras foram corretamente monitoradas como fora de controle.

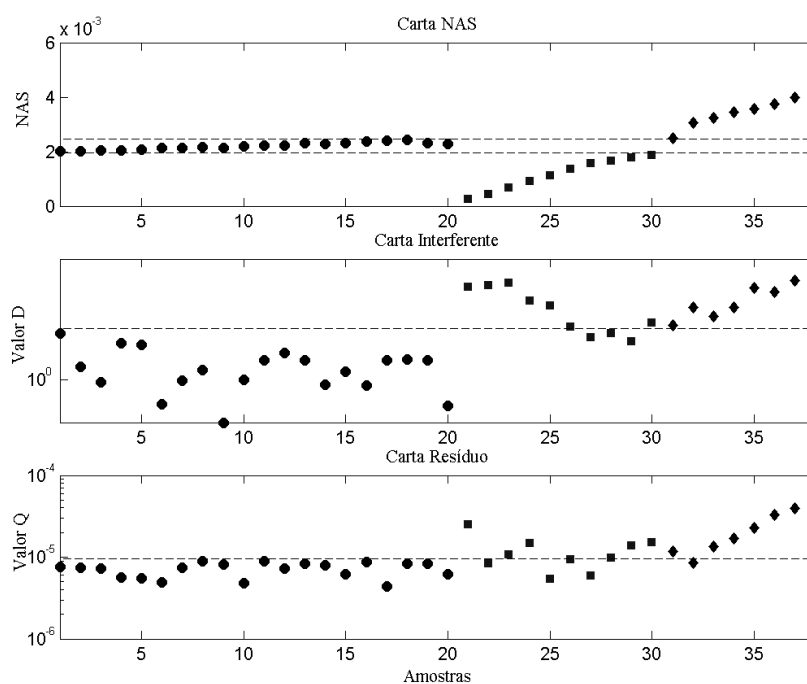
**Figura 30** – Cartas de controle multivariadas para as 36 amostras dos grupos de: calibração (**B**, 19 amostras) (●), validação com 0,5-4,0% de biodiesel (**D**, 8 amostras) (■) e 5,99-10,01% de biodiesel (**E**, 9 amostras) (◆), para as misturas de biodiesel metílico de soja.



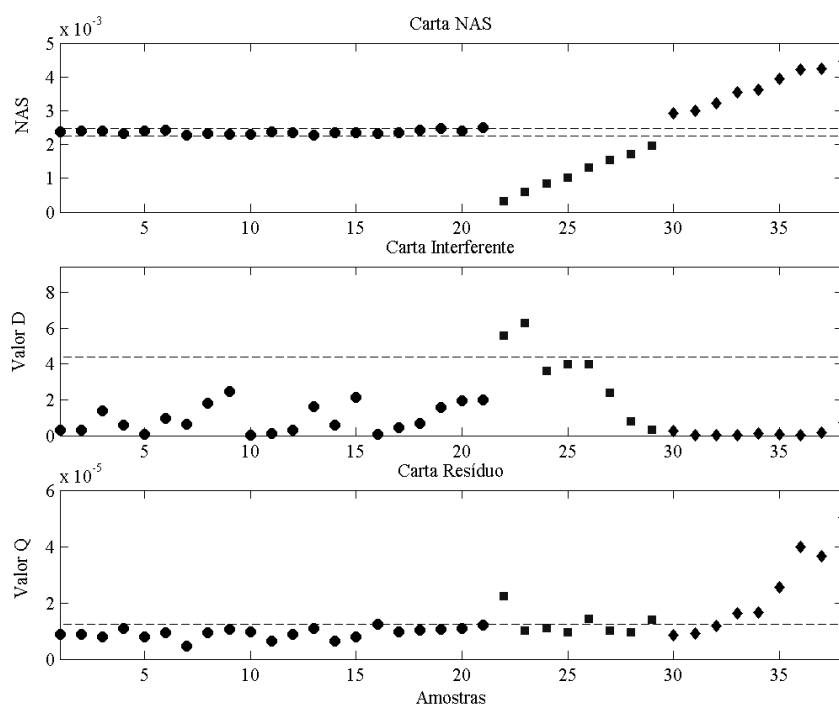
**Figura 31** – Cartas de controle multivariadas para as 43 amostras dos grupos de: calibração (**B**, 18 amostras) (●), validação com 0,5-4,0% de biodiesel (**D**, 13 amostras) (■) e 5,99-10,01% de biodiesel (**E**, 12 amostras) (◆), para as misturas de biodiesel etílico de soja.



**Figura 32** – Cartas de controle multivariadas para as 38 amostras dos grupos de: calibração (**B**, 20 amostras) (●), validação com 0,50-4,46% de biodiesel (**D**, 10 amostras) (■) e 5,59-10,03% de biodiesel (**E**, 8 amostras) (◆), para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual.



**Figura 33** – Cartas de controle multivariadas para as 38 amostras dos grupos de: calibração (**B**, 21 amostras) (●), validação com 0,50-4,00% de biodiesel (**D**, 8 amostras) (■) e 6,02-9,98% de biodiesel (**E**, 9 amostras) (◆), para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual.

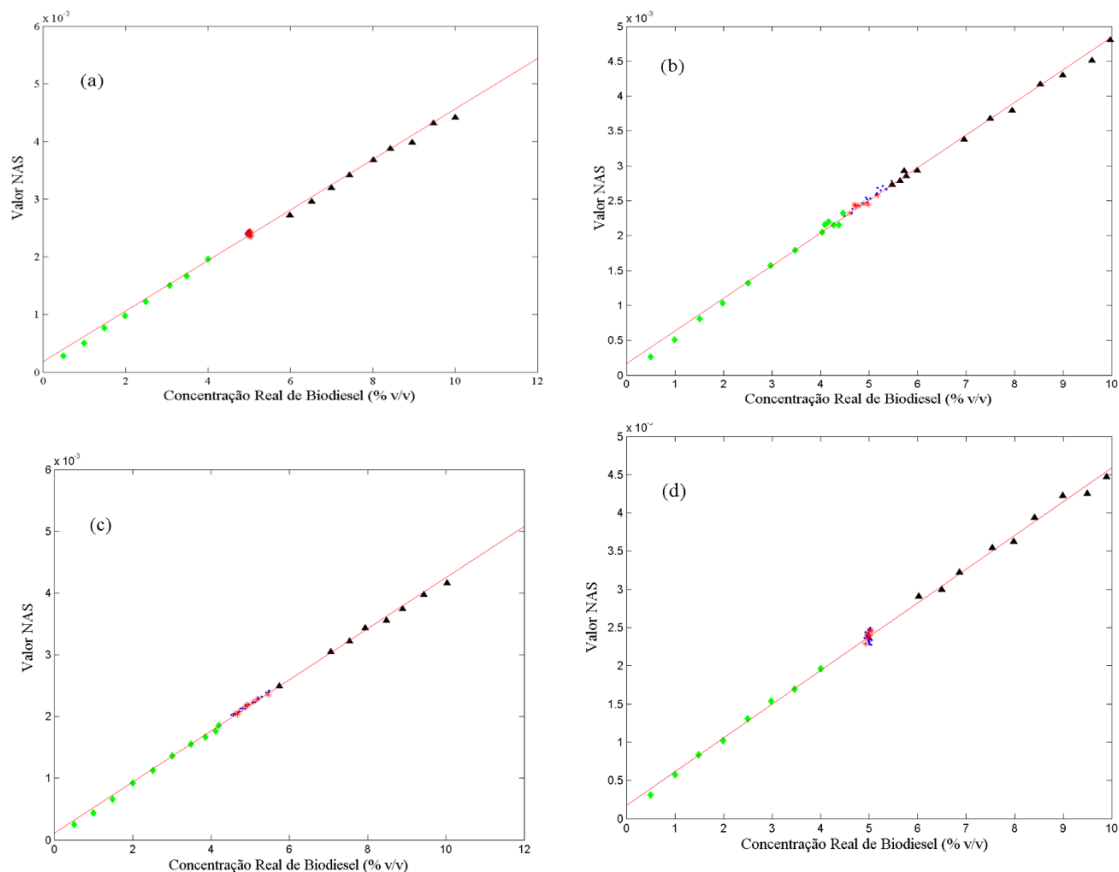


O NAS, isto é, a parte do espectro que é ortogonal ao espaço interferente, e que refere-se ao analito de interesse, é diretamente e linearmente proporcional a concentração do analito de interesse na amostra, propriedade do NAS que possibilita sua utilização para o monitoramento do analito de interesse. Essa propriedade dos valores NAS é destacada na Figura 34: as amostras representadas por losangos (◆) são pertencentes ao conjunto **D**, isto é, as amostras com menos biodiesel do que o especificado nas normas, estão na parte inferior da curva. As misturas com biodiesel acima de 5,5%, isto é, o conjunto **E** são representados por triângulos (▲) está na parte superior da curva, enquanto as amostras dentro da faixa de concentração desejada (grupos **B** e **C**, representados por ● e \*, respectivamente) estão entre as amostras dos conjuntos **D** e **E**. A partir desta relação entre os valores NAS e concentração de biodiesel, também é possível obter regressões lineares (curvas pseudo-univariadas) que podem ser usadas para o monitoramento do biodiesel nas misturas; devido a essa propriedade, as cartas de controle multivariadas baseadas no NAS também podem ser consideradas com um método semi-quantitativo.



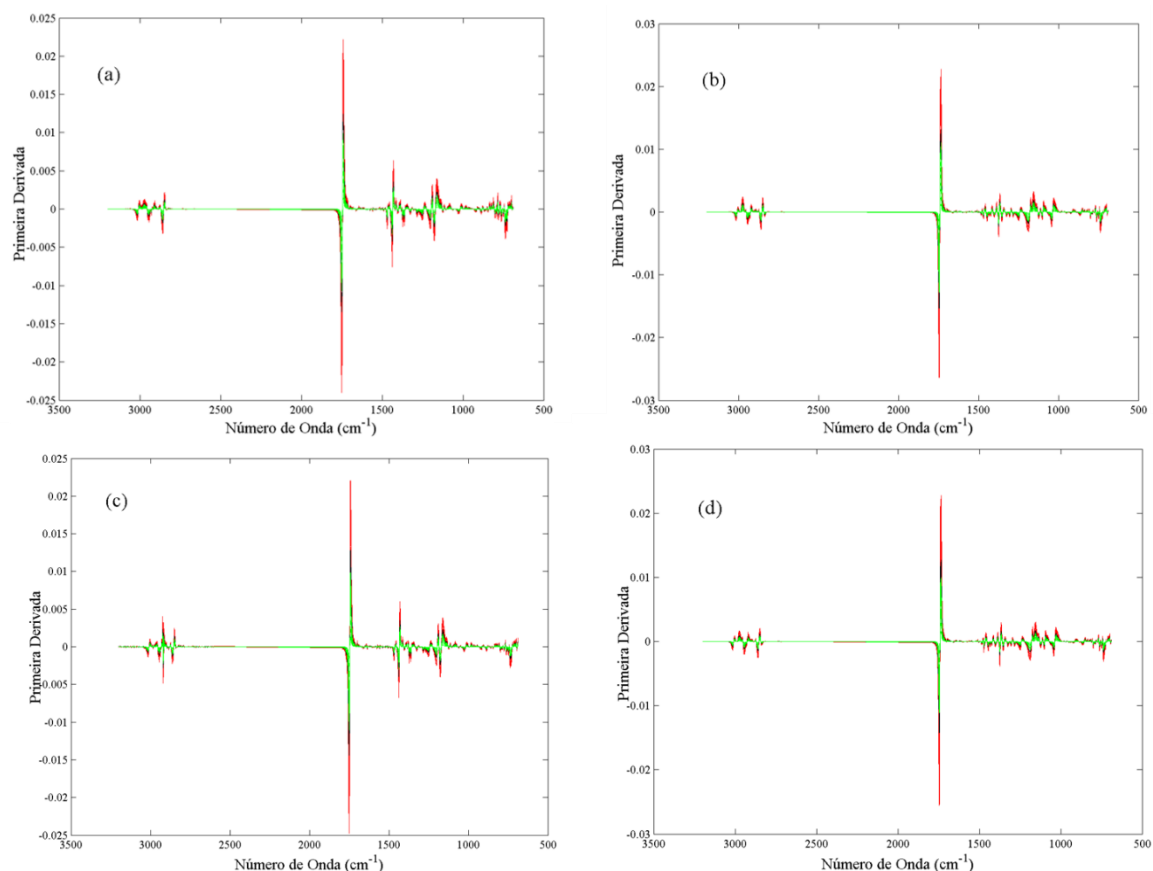
**Figura 34** – Gráfico de Concentração real de biodiesel x Valores NAS das amostras dos grupos **D** (♦, menor porcentagem de biodiesel), **B** (●, amostras de calibração dentro de controle), **C** (\*, amostras de validação dentro de controle) e **E** (▲, amostras com maior porcentagem de biodiesel) para os modelos de misturas de biodiesel:

(a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.



A Figura 35 mostra os vetores NAS para as amostras dos conjuntos **B**, **D** e **E** para os modelos de biodiesel metílico de soja, etílico de soja, metílico de fritura residual e etílico de fritura residual. Verifica-se que os vetores NAS apresentam variações em todas as regiões modeladas, em que as maiores intensidades são nas maiores concentrações de biodiesel, e as menores intensidades nas amostras com menores concentrações de biodiesel, isto, estes vetores são proporcionais as concentrações de biodieseis nas amostras; esse comportamento também é devido a proporcionalidade linear concentração e o NAS, e a Figura 35 apresenta os vetores NAS referentes aos valores NAS escalares na Figura 34.

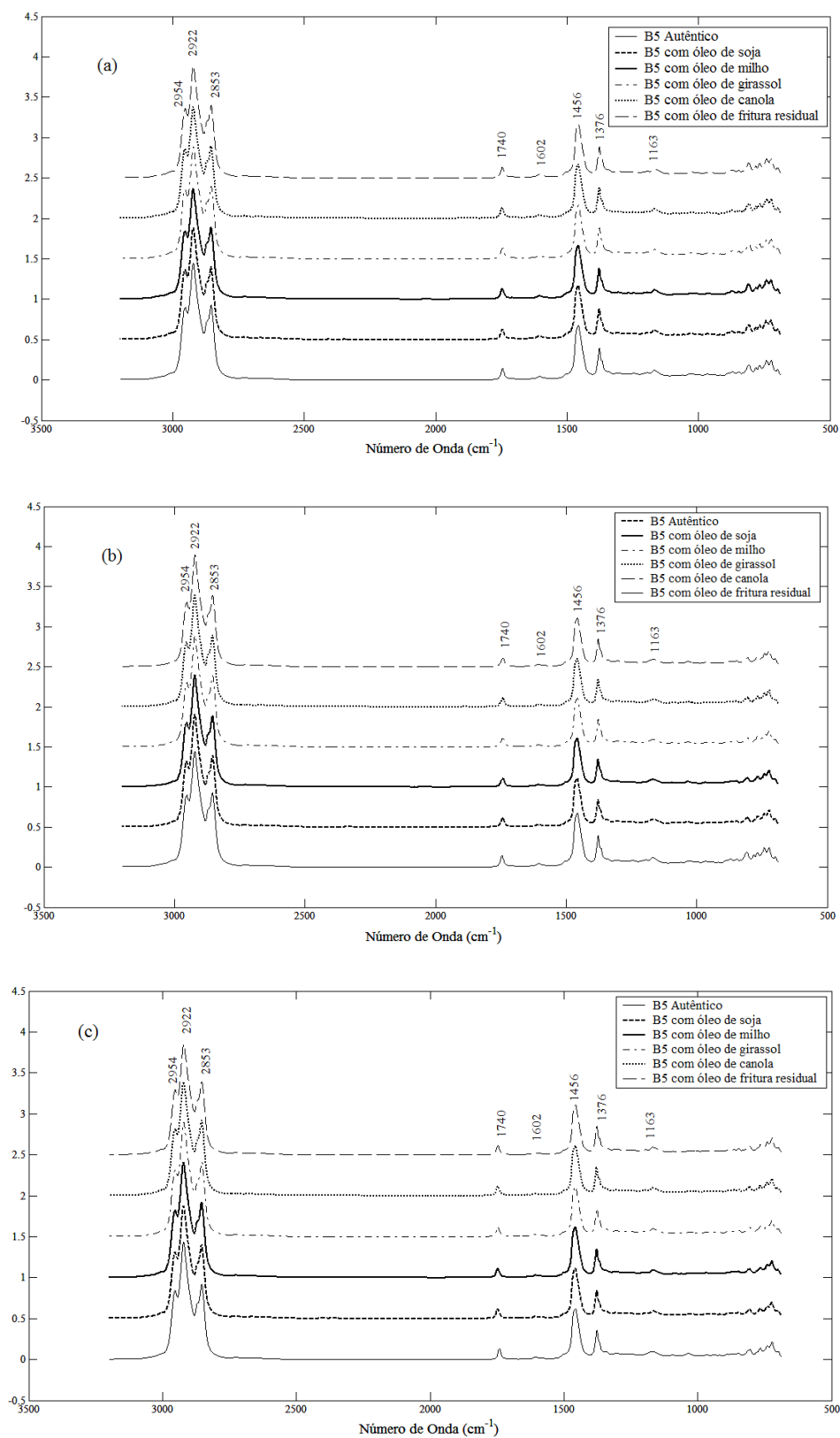
**Figura 35** – Vetores NAS para os conjuntos **B** (preto), **D** (verde) e **E** (vermelho) dos modelos dos biodieseis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.

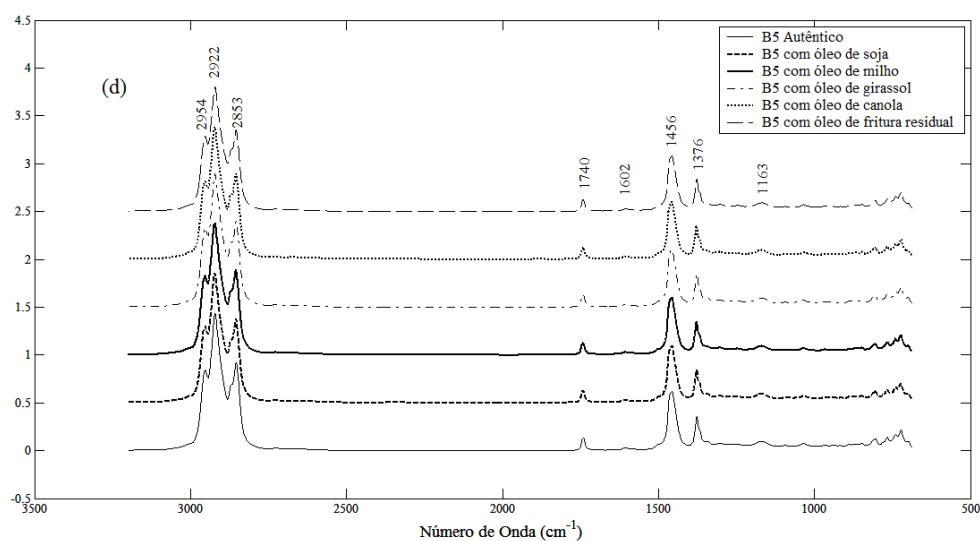


### 3.3.3 Adulteração do Biodiesel

Uma das principais formas de adulteração do biodiesel ocorre pela substituição do biodiesel por óleos vegetais e de fritura residual, principalmente devido ao menor custo dos óleos, boa miscibilidade e dificuldade na identificação deste tipo de adulteração. Além da adição fraudulenta, o biodiesel pode conter quantidades de triglicerídeos acima do permitido devido a resíduos do processo de purificação. Conforme mostrado na Figura 36, os espectros MIR das misturas biodiesel/diesel com biodiesel adulterado com óleos vegetais e de fritura residual (Conjuntos **F** a **J**) são muito similares, com pequenas variações na absorção na região de 1250–1100  $\text{cm}^{-1}$  (ligação  $\text{O}=\text{C}-(\text{OR})$ ), a região de impressão digital, e de 1.700 a 1.750  $\text{cm}^{-1}$ . Este comportamento é explicado não apenas pela baixa concentração dos óleos nas misturas (Tabela 3), mas também devido à grande similaridade dos espectros dos biodieseis e óleos.<sup>81</sup>

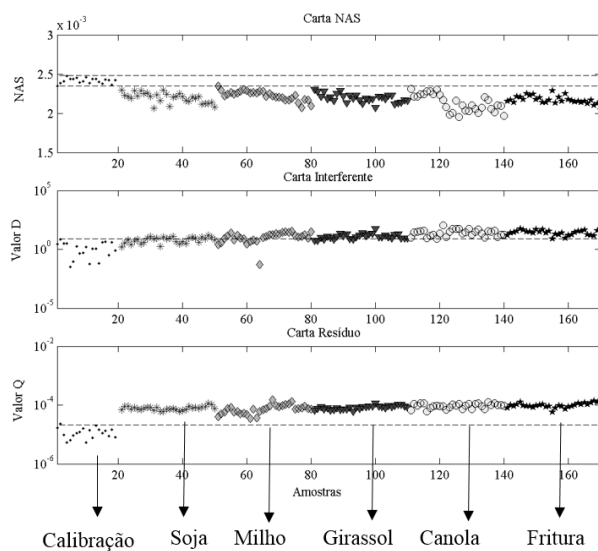
**Figura 36** – Espectros MIR de misturas B5 autênticas e de misturas com biodiesel adulterado com 30,00% (v/v) de óleos de soja, milho, girassol, canola e de fritura residual para os biodieseis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.





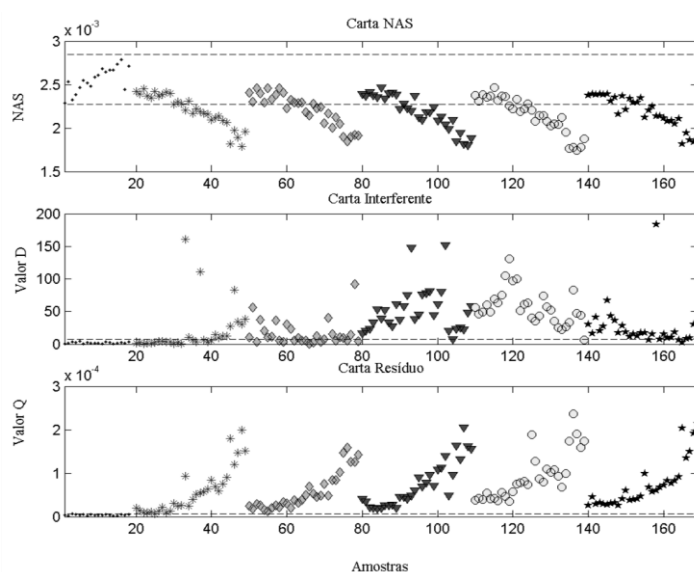
As cartas de controle multivariadas para estas amostras são mostradas nas Figuras 37 a 40. No caso das cartas para misturas de biodiesel metílico de soja, Figura 41, verifica-se que os valores NAS ficaram abaixo do limite inferior para todos os casos. Além disso, a maioria das amostras ficaram fora de controle nas cartas interferente e resíduo. Quando ocorre esta situação, é um indicativo que parte do vetor NAS foi modelado na carta dos resíduos, <sup>69</sup> justificando os menores valores NAS apresentados.

**Figura 37** – Cartas de controle multivariadas para o conjunto de calibração **B** (19 amostras, ●) e os casos de adulteração do biodiesel [\*], óleo de soja (30 amostras; ♦), óleo de milho (30 amostras; ▼), óleo de girassol (30 amostras; ●), óleo de canola (30 amostras; ★), óleo de fritura residual (30 amostras)] para as misturas de biodiesel metílico de soja (total de 169 amostras).

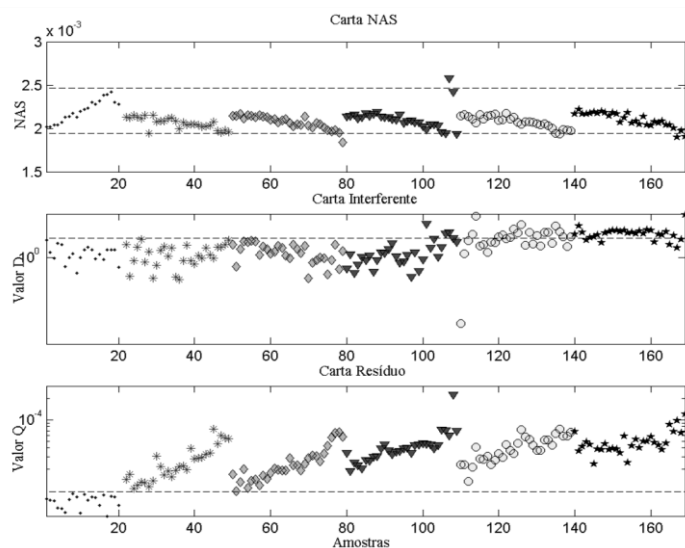


Nas cartas multivariadas para as misturas de biodieseis etílico de soja e etílico de fritura residual (Figuras 38 e 39), os valores NAS permaneceram dentro dos limites, exceto para os maiores casos de adulteração. Porém, os resíduos de todas as amostras estavam acima do limite estatístico, indicando a presença de variação sistemática, isto é, uma parcela significativa dos espectros não foi modelada pelos vetores NAS e interferente.

**Figura 38** – Cartas de controle multivariadas para o conjunto de calibração **B** (18 amostras, ●) e os casos de adulteração do biodiesel [\* , óleo de soja (30 amostras); ♦, óleo de milho (30 amostras); ▼, óleo de girassol (30 amostras); ●, óleo de canola (30 amostras); ★, óleo de fritura residual (30 amostras)] para as misturas de biodiesel etílico de soja (total de 168 amostras).

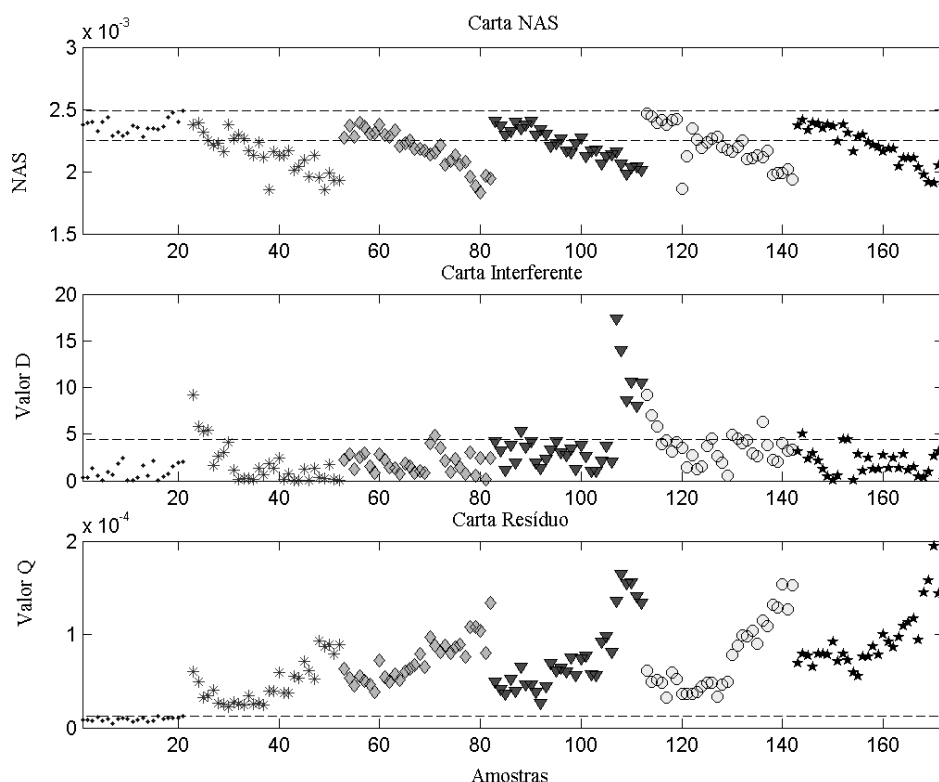


**Figura 39** – Cartas de controle multivariadas para o conjunto de calibração **B** (20 amostras, ●) e os casos de adulteração do biodiesel [\* , óleo de soja (28 amostras); ♦, óleo de milho (30 amostras); ▼, óleo de girassol (30 amostras); ●, óleo de canola (30 amostras); ★, óleo de fritura residual (30 amostras)] para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual (total de 168 amostras).



Já o modelo para misturas de biodiesel metílico de fritura residual, Figura 40, as adulterações refletiram principalmente na carta de resíduos para os casos de adulteração com óleos de soja, milho e girassol; a carta dos interferentes detectou as adulterações nos casos com óleo de canola e de fritura residual, com valores de distância acima do limite estabelecido. Considerando que a concentração de biodiesel é menor nestas amostras, e, conseqüentemente, o valor NAS tende a diminuir, as amostras 28 e 29 do caso de adulteração com óleo de girassol para misturas de biodiesel metílico de fritura residual (amostras 107 e 108 da Figura 39) apresentam comportamento diferente do esperado. Relacionando este fato aos seus altos valores de resíduos, é um indicativo que estas amostras não foram modeladas adequadamente, ocorrendo problemas na obtenção dos espectros MIR ou no preparo das amostras.

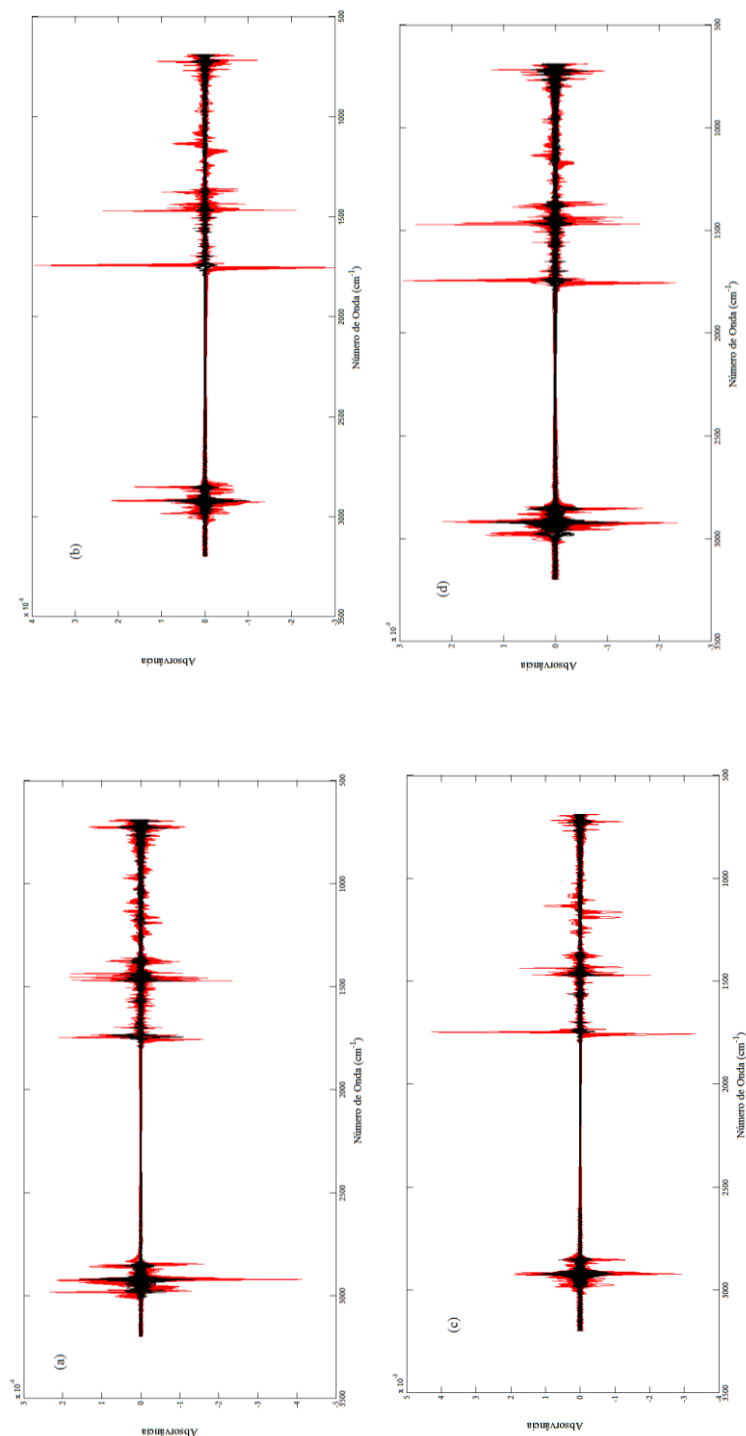
**Figura 40** – Cartas de controle multivariadas para o conjunto de calibração **B** (21 amostras, ●) e os casos de adulteração do biodiesel [\* , óleo de soja (30 amostras); ♦, óleo de milho (30 amostras); ▼, óleo de girassol (30 amostras); ●, óleo de canola (30 amostras); ★, óleo de fritura residual (30 amostras)] para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual (total de 171 amostras).



Como os vetores interferentes modelam tudo menos o analito de interesse, a presença de adulterantes também é refletida nesta carta, com os valores interferentes para as amostras adulteradas saindo dos limites na maioria dos casos observados. Além disso, uma parte

considerável dos vetores espectrais não foi modelada pelos vetores NAS e interferente, gerando vetores residuais com grande intensidade, indicando a presença de variações sistemáticas em todas as regiões (Figura 41), isto é, presença de substâncias que estavam ausentes nas 78 amostras de calibração (Conjunto **B**). Pode-se destacar as regiões de estiramento de  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{O}=\text{C}-(\text{OR})$ , onde ocorreram as maiores partes não modeladas devido aos óleos vegetais apresentarem maior intensidade de absorção do que as misturas B5 nessas regiões.<sup>42</sup>

**Figura 41** – Vetores residuais para misturas B5 autênticas (preto) as adulterações no biodiesel para as misturas de biodiesel (vermelho): (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual, (d) etílico de fritura residual.

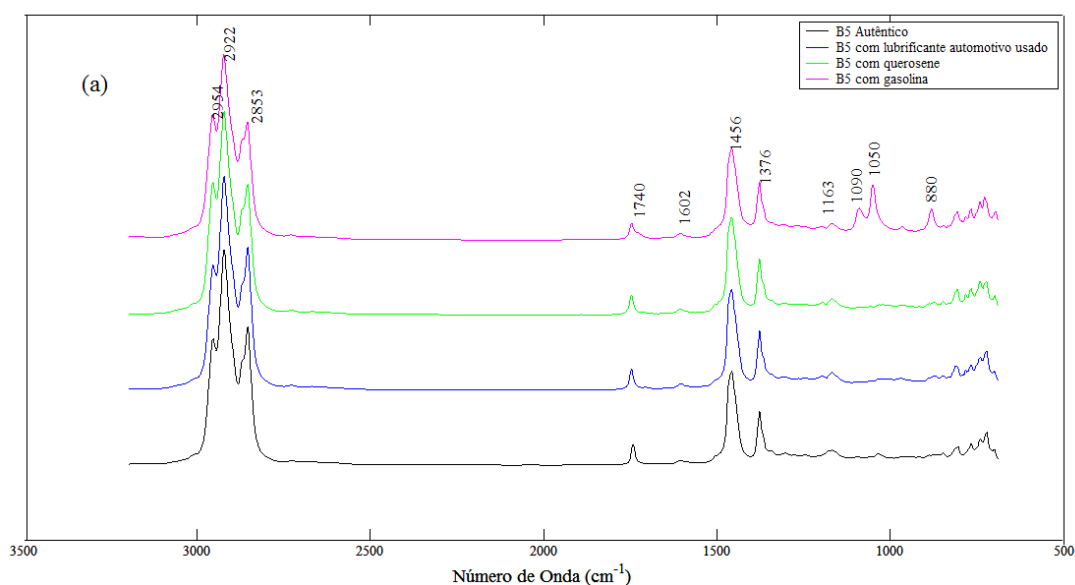


Assim, como todas as amostras com biodiesel adulterado saíram de controle em pelo menos uma das cartas construídas, todas as amostras dos conjuntos **F** a **J** foram monitoradas corretamente para todos os tipos de biodieseis estudados.

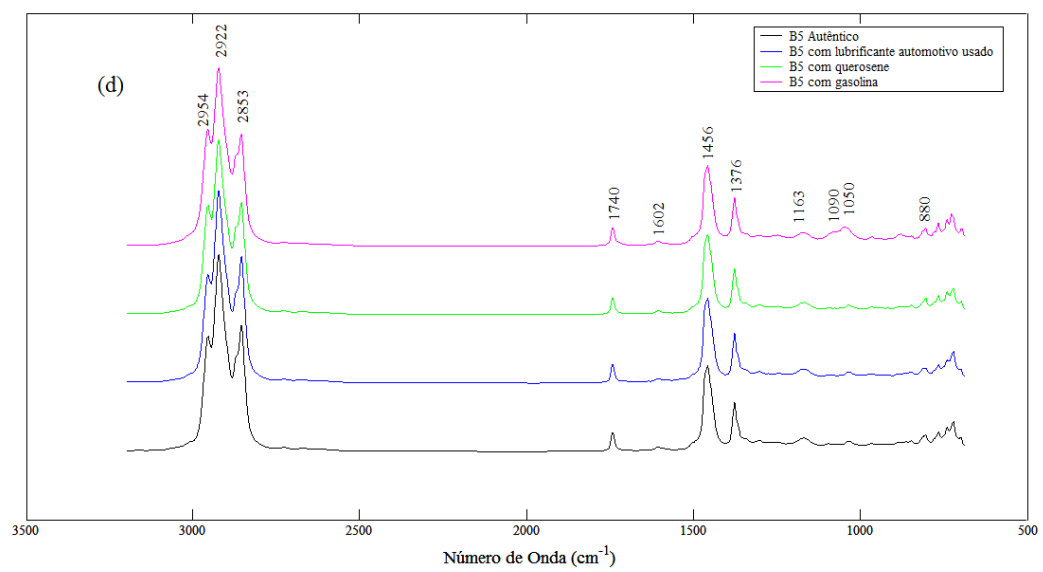
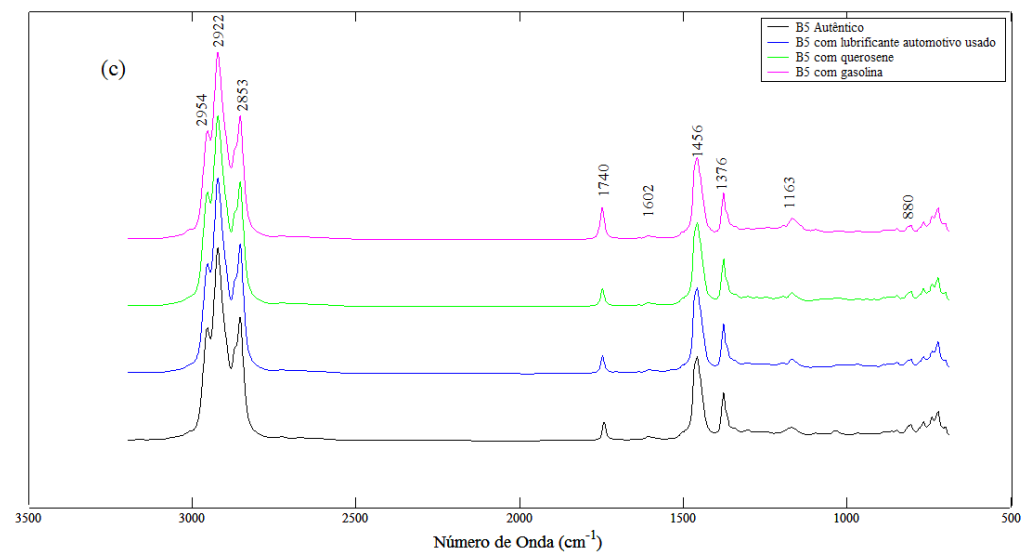
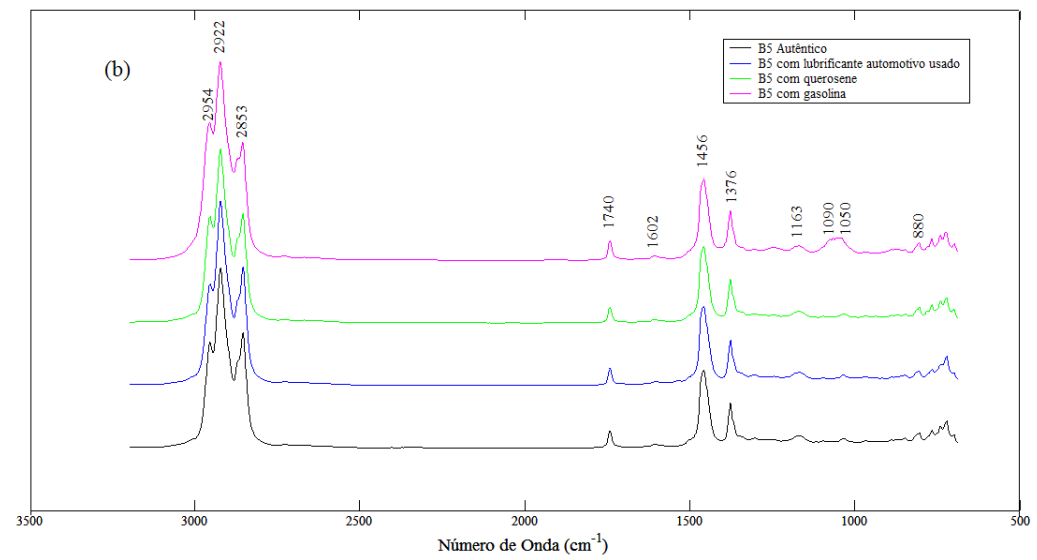
### 3.3.4 Adulteração do Diesel

A adulteração do diesel foi realizada com os derivados de petróleo: lubrificante automotivo usado, querosene e gasolina, simulando processos de adulteração ou contaminação do diesel antes da mistura com o biodiesel. Assim, como mostrado na Tabela 4, a porcentagem de biodiesel estava dentro do  $5,0 \pm 0,5\%$  para os conjuntos **K**, **L** e **M**. A Figura 42 mostra os espectros das misturas com adulteração de 30,00% (v/v) no diesel das amostras. Tanto o diesel quanto os adulterantes são frações derivadas de petróleo, e seus espectros apresentam grande similaridade entre si.<sup>44, 45</sup> Porém, conforme mostrado na Figura 46, a mistura com maior diferença espectral é a de diesel adulterado com gasolina, devido a presença de álcool na mesma, aumentando as bandas espectrais em  $1.100$  a  $1.020\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas a estiramento de C-O e C-C-O, com dois picos largos centrados em  $1.050\text{ cm}^{-1}$  e  $1.090\text{ cm}^{-1}$ .<sup>44, 82</sup> Também foi verificada diferenças de absorções na região de  $3.000$  a  $2.860\text{ cm}^{-1}$ , referente as ligações  $\text{CH}_3$ .

**Figura 42** – Espectros de amostras de B5 autênticos e de B5 com diesel adulterado com 30,00% (v/v) de óleo lubrificante automotivo residual, querosene e gasolina para as misturas de biodiesel: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.

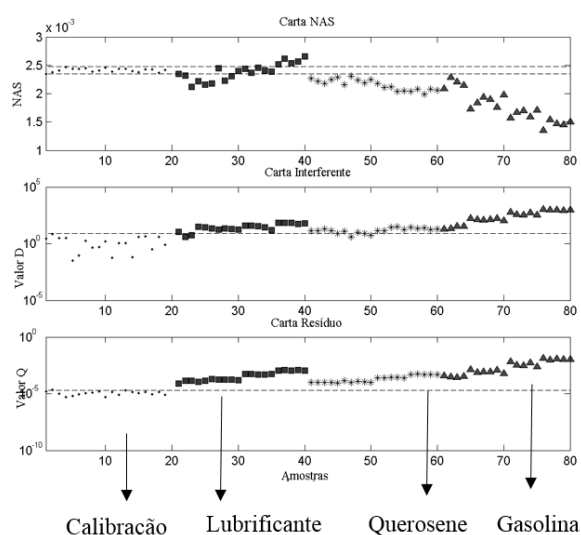






As cartas de controle referente as misturas diesel/biodiesel metílico de soja mostraram que os valores NAS ficaram fora das especificações na maior parte dos casos (Figura 43), exceto para algumas amostras adulteradas com lubrificante automotivo residual (■ na Figura 43). Com relação aos valores NAS das amostras adulteradas com querosene e gasolina, considerando que todos os valores foram abaixo do limite inferior, e os valores residuais estavam acima do limite da carta dos resíduos, é possível que parte destes vetores NAS foram modelados na carta de resíduos.<sup>69,72</sup>

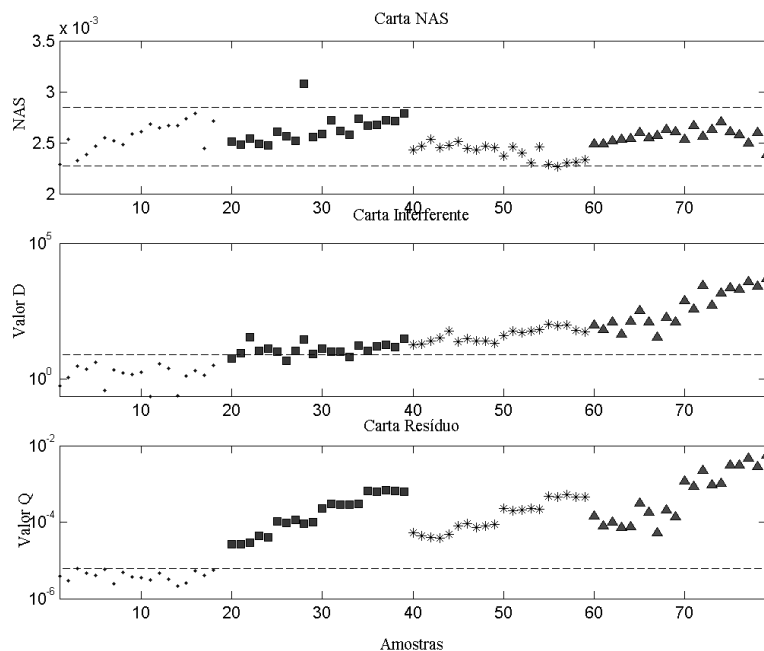
**Figura 43** – Cartas de controle multivariadas para as 19 amostras de calibração (●, conjunto B) e 60 amostras com diesel adulterado (■, lubrificante automotivo usado; \*, querosene; ▲, gasolina) para as misturas de biodiesel metílico de soja.



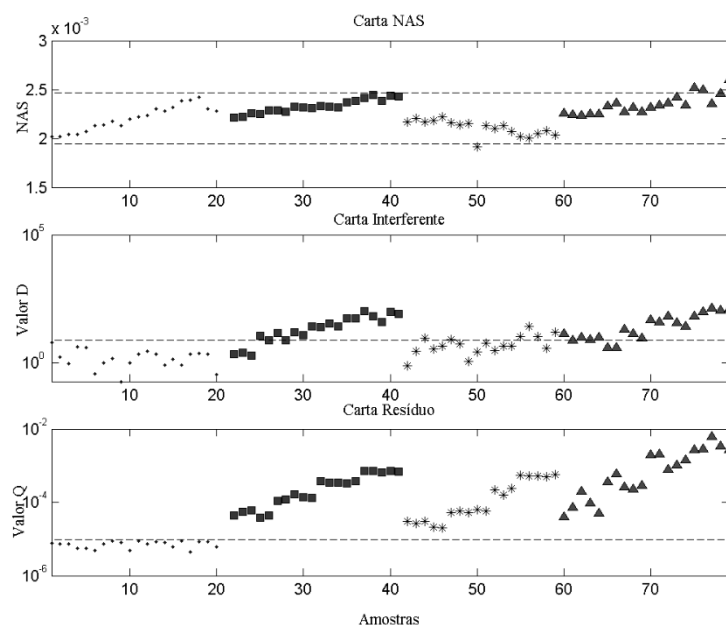
Para o caso de adulteração nos dieséis das misturas diesel/biodiesel etílico de soja (Figura 44), o valor de NAS permaneceu dentro dos limites inferior e superior para a maioria das amostras, indicando que o analito de interesse, isto é, o biodiesel, não sofreu influência da presença dos adulterantes nas misturas. Mas, as amostras saíram de controle nas cartas dos interferentes e resíduo, indicando diferenças no branco da amostra (diesel) e variações sistemáticas/não-modeladas pelos vetores NAS e interferente, respectivamente.

Comportamento semelhante foi encontrado para as misturas de diesel adulterado em B5 de biodiesel metílico de fritura residual (Figura 45), exceto para os menores teores de adulteração com óleo lubrificante automotivo residual e querosene na maior parte das amostras, cujos valores de distância D ficaram dentro do limite estatístico estabelecido.

**Figura 44** – Cartas de controle multivariadas para as 18 amostras de calibração (●, conjunto B) e as 60 amostras com diesel adulterado (■, lubrificante automotivo usado; \*, querosene; ▲, gasolina) para as misturas de biodiesel etílico de soja.



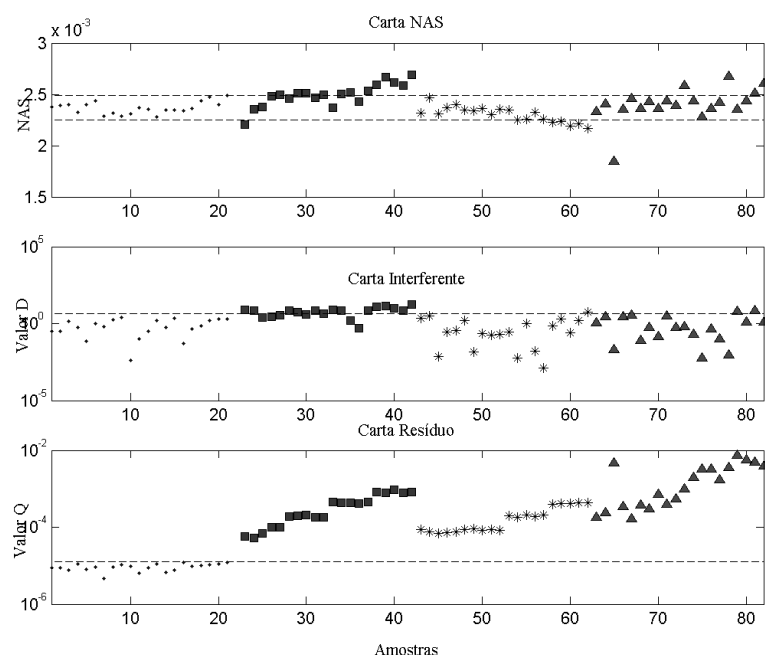
**Figura 45** – Cartas de controle multivariadas para as 20 amostras de calibração (●, conjunto B) e as 58 amostras com diesel adulterado (■, lubrificante automotivo usado; \*, querosene; ▲, gasolina) para as misturas de biodiesel metílico de fritura residual.



No caso das adulterações no diesel das misturas de biodiesel etílico de fritura residual (Figura 46), os valores NAS de algumas amostras ficaram além dos limites inferior e superior,

enquanto que na carta dos interferentes poucas amostras foram influenciadas pelos adulterantes. Porém, todas as amostras saíram de controle na carta dos resíduos. No caso das contaminações com gasolina (▲), isso ocorre porque provavelmente, o aumento nas bandas referentes a ligações carbono-oxigênio devido ao álcool misturado a este combustível foi parcialmente modelado pelos vetores NAS. Já no caso das adultrações com lubrificante automotivo usado, as alterações na região de impressão digital dos espectros em maiores concentrações desse adulterante foram modeladas pelos vetores NAS, fazendo com que os valores escalares de NAS saíssem dos limites nessa carta, o que não era esperado, uma vez que a concentração de biodiesel estava dentro das especificações (5% (v/v)). Nas maiores concentrações de querosene, as amostras saíram nos limites interior da carta NAS, provavelmente devido a menor absorção que os espectros dessas amostras mostraram na região de impressão digital.

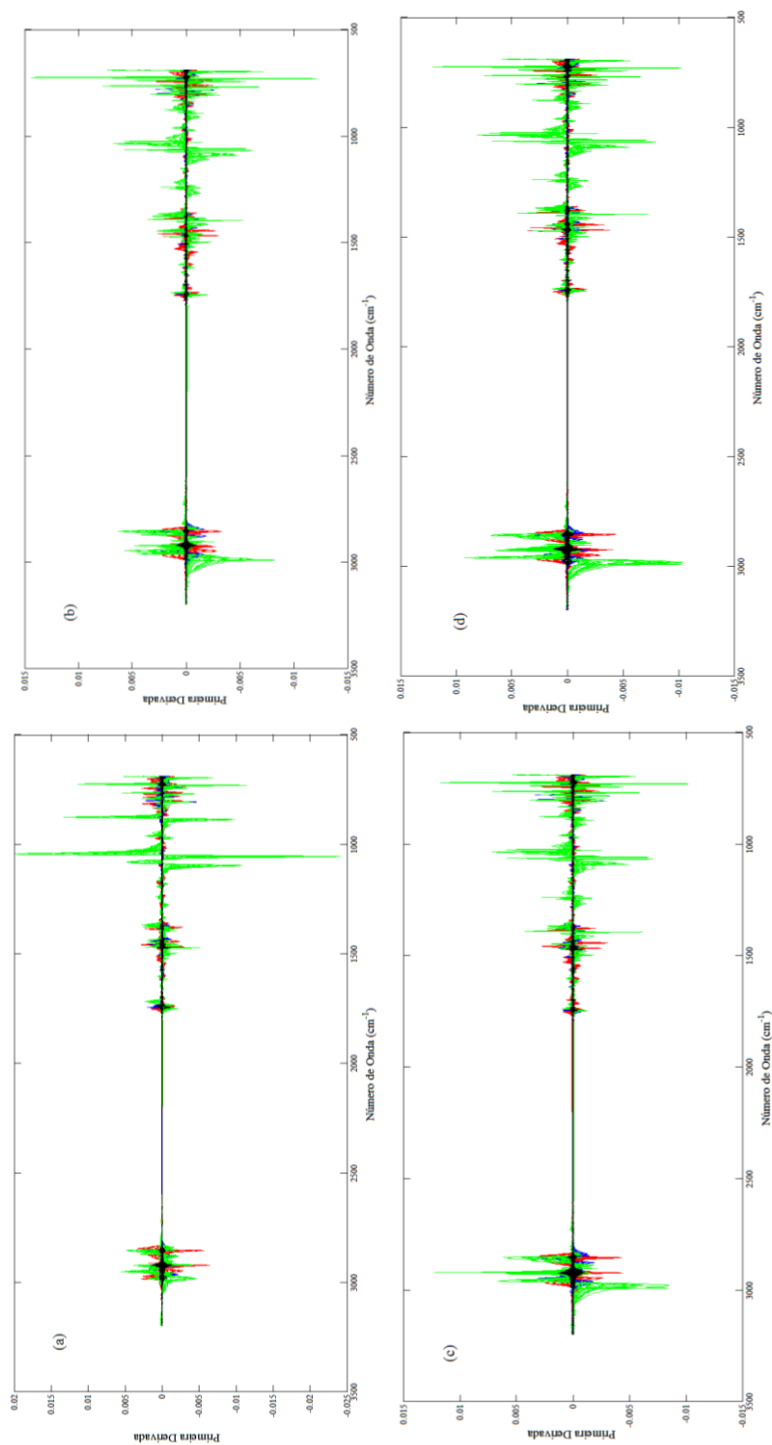
**Figura 46** – Cartas de controle multivariadas para as amostras de calibração (●, conjunto B) e amostras com diesel adulterado (■, lubrificante automotivo usado; \*, querosene; ▲, gasolina) para as misturas de biodiesel etílico de fritura residual.



A Figura 47 mostra os vetores residuais obtidos para os casos de adulteração no diesel usado para fazer as misturas B5. Como esperado, estes vetores apresentam maior intensidade do que para os casos de adulteração no biodiesel (Figura 41), uma vez que a quantidade de adulterantes nessa situação é muito maior do que no primeiro caso.

Portanto, como todas as amostras dos conjuntos de validação com diesel adulterado saíram de controle em pelo menos uma das cartas construídas, todas as amostras dos grupos **K** a **M** foram consideradas corretamente como amostras fora de controle.

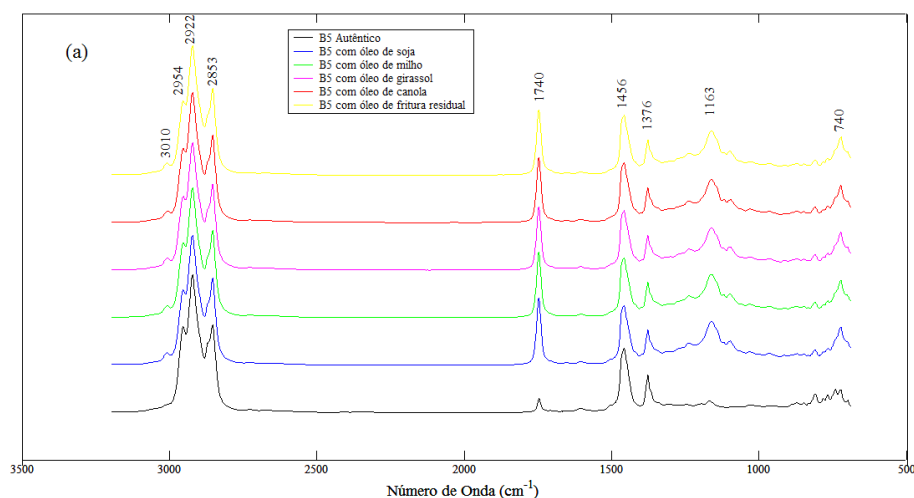
**Figura 47** – Vetores residuais para os dieséis autênticos (preto), adulterados com lubrificante automotivo residual (vermelho), querosene (azul) e gasolina (verde) para as misturas de biodieiseis: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.

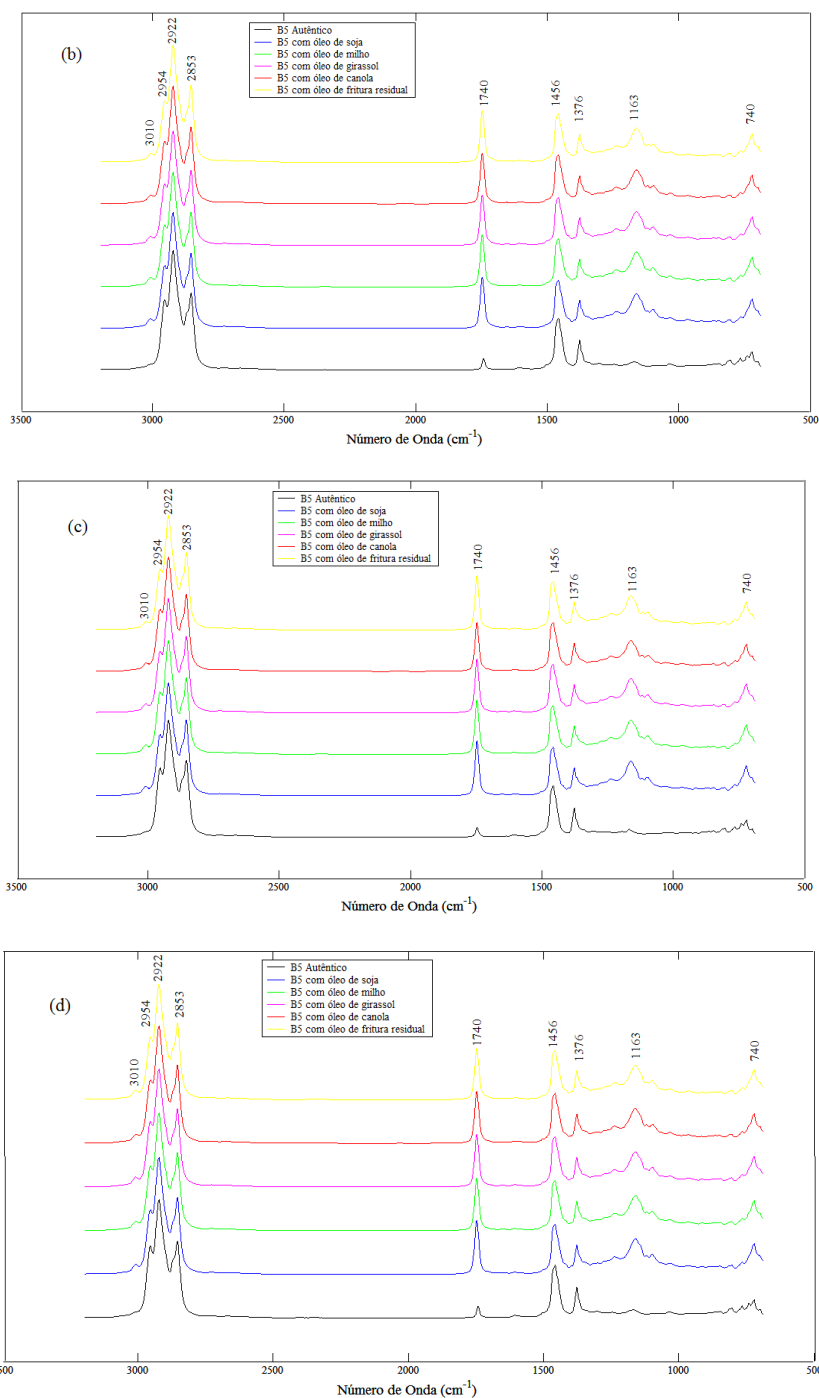


### 3.3.5 Adulteração da Mistura B5 com Óleos Vegetais e Óleo de Fritura Residual

Neste caso, foram utilizados os mesmos adulterantes da Seção 3.3.3, porém, ao invés de substituir parte do biodiesel por óleos vegetais, e manter a porcentagem de diesel dentro das especificações, foi simulado um processo de adulteração em que a adição dos óleos ocorria após a mistura de B5, alterando as concentrações tanto do diesel quanto do biodiesel, conforme mostrado na Tabela 5 (conjuntos **N** a **R**). A Figura 48 mostra os espectros MIR para as amostras adulteradas com óleos na mistura, na concentração de 30,00% (v/v). Diferentemente do verificado na Figura 36, houveram alterações significativas nos espectros, principalmente com aumento nas absorções nas regiões de  $3.020$  a  $3.000\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}$ ),  $1.760$  a  $1.720\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1.350$  a  $1.050\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O}=\text{C}-(\text{OR})$ ) e  $800$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$  e  $\text{C}=\text{H}_2$ ). A banda em  $1.163\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento  $-\text{C}-\text{O}$  e flexão  $-\text{CH}_2$  <sup>49</sup> apresentou um aumento no pico de absorção. Também verificou-se o deslocamento do pico máximo de absorção da banda de carbonila,  $1.760$  a  $1.720\text{ cm}^{-1}$ , para a esquerda com a adição de óleos vegetais e de fritura residual. Os picos característicos de diesel em  $800$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  também sofreram alterações, e, nessa região após a adulteração aparece um único pico centrado em  $720\text{ cm}^{-1}$ , semelhante aos picos apresentados por óleos vegetais. <sup>42, 49</sup>

**Figura 48** – Espectros MIR de misturas de biodiesel autênticas e adulteradas com 30,00% (v/v) de óleos vegetais e de fritura residual para as misturas de biodiesel: (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.



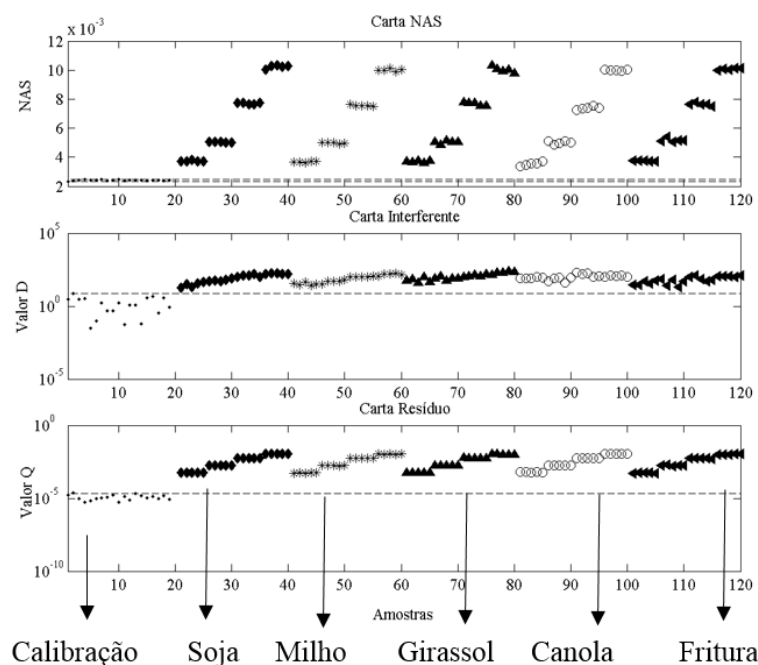


Essas diferenças espectrais ocorreram principalmente pela substituição do diesel por óleos vegetais e de fritura residual. Na região  $1.350$  a  $1.050\text{ cm}^{-1}$  os óleos vegetais e biodiesel apresentam bandas de absorções bem mais intensas do que o diesel; além disso, o diesel não apresenta absorções na região de  $1.760$  a  $1.720\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento de  $\text{C}=\text{O}$ .<sup>42</sup>

As cartas de controle para as 100 amostras dos conjuntos de **N** a **R** de cada modelo, são mostradas nas Figuras 49 a 52. Além disso, as cartas de controle para interferentes e resíduos também mostraram-se sensíveis a este tipo de adulteração, com todas as amostras saindo de

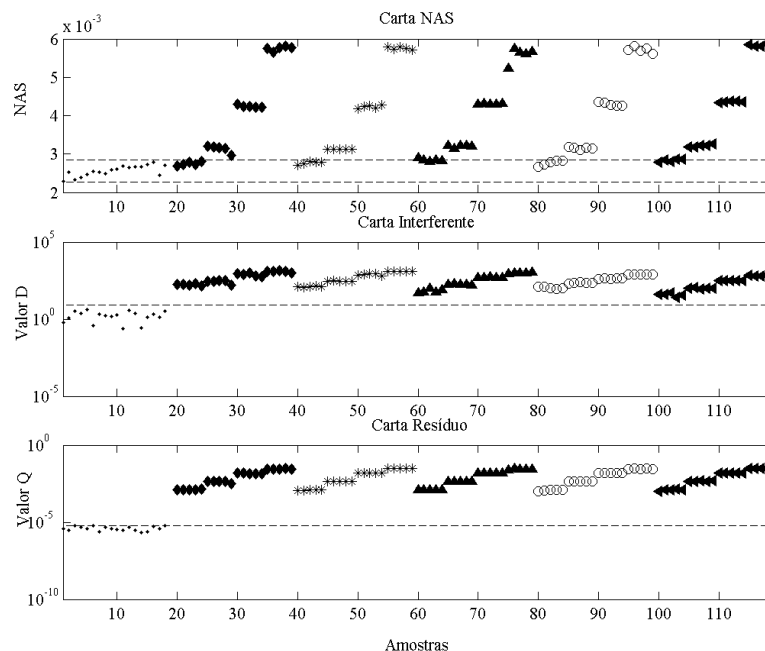
todos os limites estabelecidos. A única exceção em relação a carta dos interferentes foi a adulteração das misturas com biodiesel etílico de fritura residual, em que poucas amostras saíram do controle nesta carta (Figura 52); isto é, embora uma parcela relativamente grande de diesel foi substituída por óleos vegetais, o vetor interferente para estas amostras não apresentou alterações significativas em relação as amostras dentro de controle; nesse caso, as adulterações refletiram principalmente nas cartas NAS e de resíduos. Assim, como todas saíram do controle pelo menos nas cartas NAS e resíduo, todas as amostras adulteradas foram consideradas corretamente como amostras fora de controle. Assim como verificado na Seção 3.3.3, todas as adulterações com óleos vegetais e de fritura residual mostraram comportamentos similares nos perfis espectrais e nas cartas de controle. Isto aconteceu porque, quimicamente, gorduras e óleos são gliceróis de ácidos graxos esterificados, além de terem composições similares, o que é refletido nas cartas de controle e espectros de infravermelho médio.<sup>49</sup>

**Figura 49** – Cartas de controle multivariadas para as 19 amostras de calibração, conjunto **B** (●) e as 100 amostras dos conjuntos **N** a **R**, misturas B5 adulteradas com óleo de soja (♦), milho (\*), girassol (▲), canola(o) e fritura residual (◄) para o biodiesel metílico de soja.

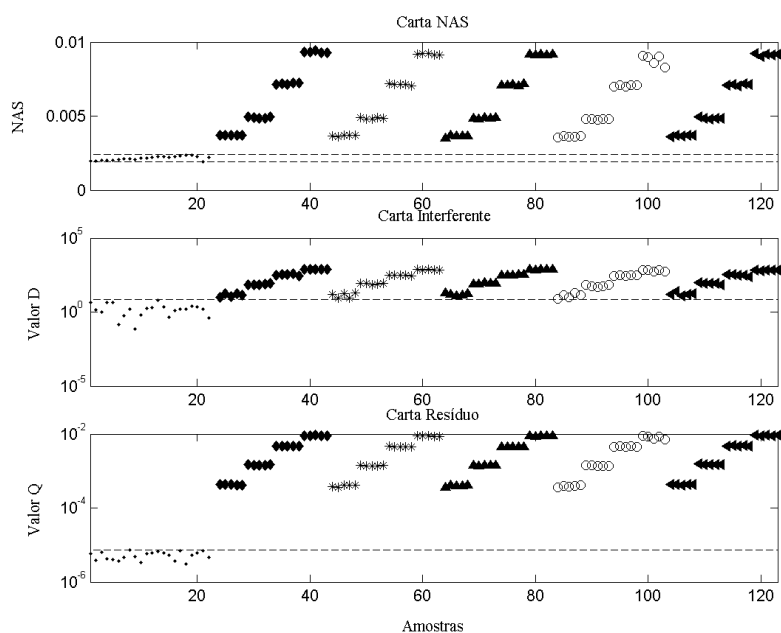




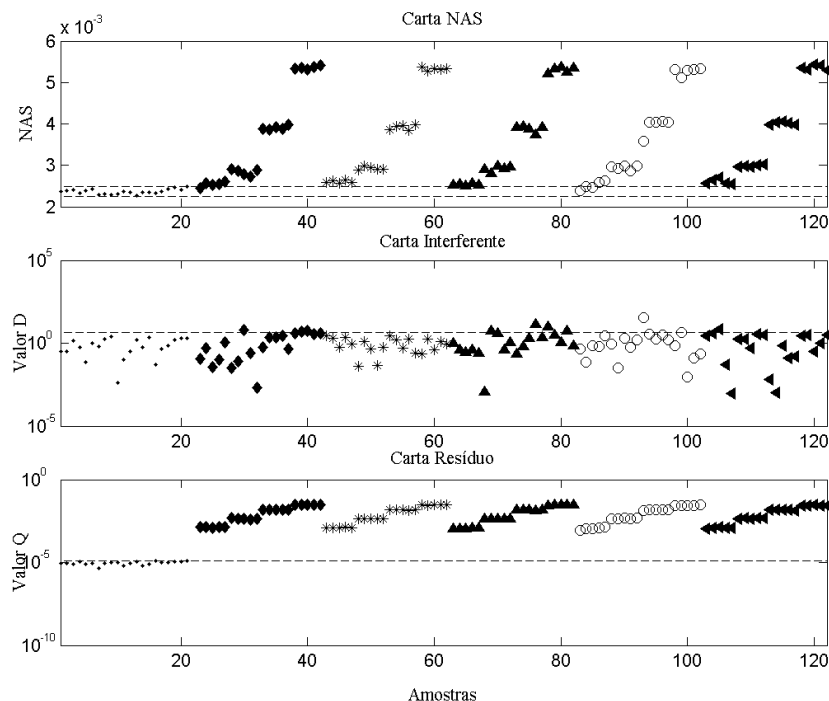
**Figura 50** – Cartas de controle multivariadas para as 18 amostras de calibração, conjunto **B**, (●) e as 100 amostras dos conjuntos **N** a **R**, misturas B5 adulteradas com soja (♦), milho (\*), girassol (▲), canola(o) e fritura residual (◄) para o biodiesel etílico de soja.



**Figura 51** – Cartas de controle multivariadas para as 20 amostras de calibração, conjunto **B**, (●) e as 100 amostras dos conjuntos **N** a **R**, misturas B5 adulteradas com soja (♦), milho (\*), girassol (▲), canola(o) e fritura residual (◄) para o biodiesel metílico de fritura residual.

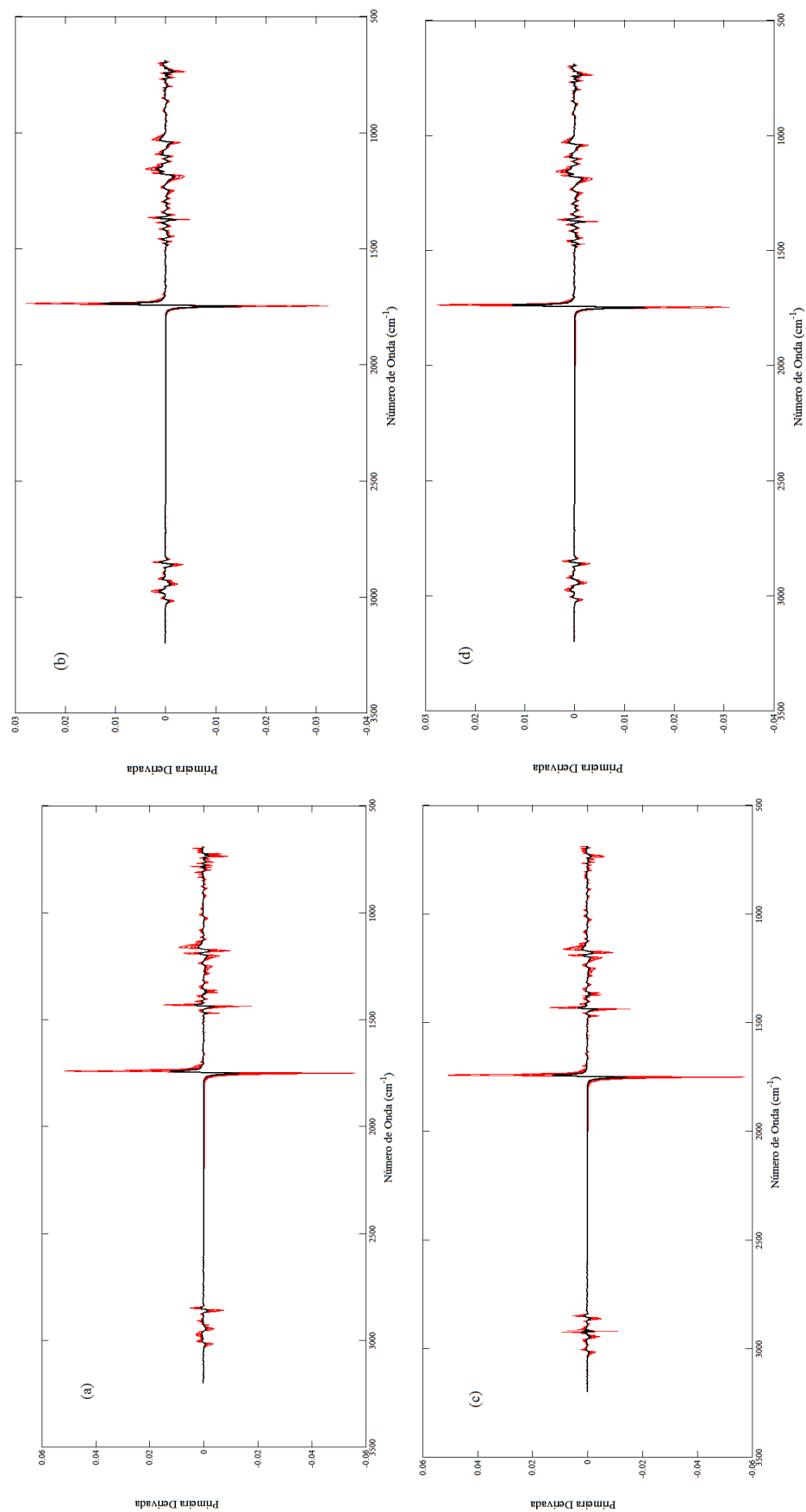


**Figura 52** – Cartas de controle multivariadas para as amostras de calibração, conjunto **B**, (●) e amostras dos conjuntos **N** a **R**, misturas B5 adulteradas com soja (◆), milho (\*), girassol (▲), canola(o) e fritura residual (◄) para o biodiesel etílico de fritura residual.



Ao contrário do que ocorreu nas Figuras 37 a 40, com a adição de óleo direto na mistura, todos os valores NAS mostraram-se acima do limite superior, devido a maior absorção nas regiões de C=O, C-H e C=H<sub>2</sub> por causa dos óleos vegetais, as quais foram modeladas pelo vetor NAS (Figura 53), os quais mostraram um grande aumento de sinal nessas regiões.

**Figura 53** – Vetores NAS para as amostras de B5 autênticas (preto) e misturas adulteradas com óleos de soja, milho, girassol, canola e fritura residual (vermelho) para B5 de biodiesel (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.



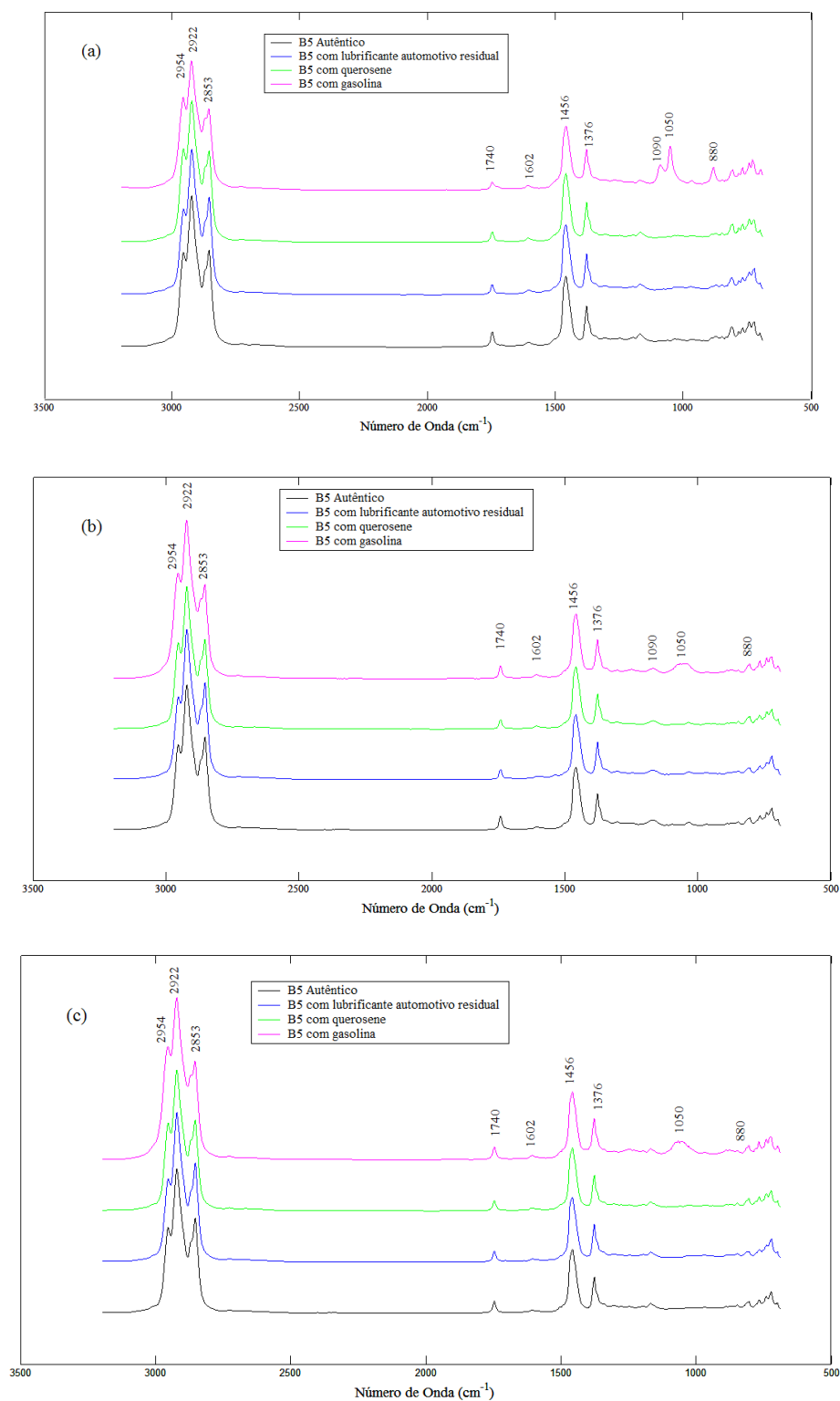
Portanto, as cartas de controle multivariadas construídas a partir dos espectros MIR foram capazes de detectar todas as 400 amostras que estavam fora das especificações de qualidade devido a adição de óleos vegetais e de fritura residual nas misturas B5 (grupos N e R).

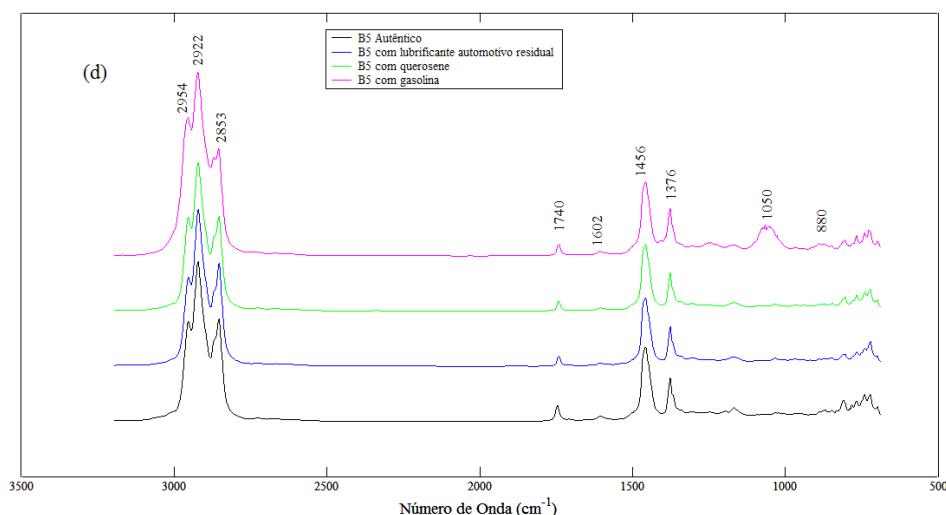
### ***3.3.6 Adulteração da Mistura B5 com Óleo Lubrificante Automotivo Residual, Querosene e Gasolina***

O último caso de adulteração estudado é a adição de derivados de petróleo a mistura B5, alterando a concentração tanto de biodiesel quanto de diesel, diferente do que ocorreu na Seção 3.3.4.

Os espectros das misturas B5 adulteradas com 30,00% (v/v) de frações petroquímicas pela adição direta nas misturas (Figura 54) mostrou o mesmo comportamento observado para o diesel adulterado (Figura 42). Esta diferença no comportamento da adulteração das misturas está relacionada a composição e espectros das amostras. Nestes casos da adulteração direta das misturas B5, a porcentagem de diesel fica abaixo do especificado mesmo nas menores concentrações de adulterantes, enquanto que a quantidade de biodiesel fica abaixo das especificações apenas nos maiores níveis de adulteração (Tabela 5). Além disso, enquanto querosene e óleo lubrificante automotivo residual têm bandas de absorção similares ao do diesel, e portanto pouco alteram os espectros das misturas (Figura 54), a adição de óleos vegetais e de fritura residual substituindo parte do diesel apresentam bandas largas de absorção conforme descrito na Seção 3.3.5, alterando significativamente os espectros MIR das misturas adulteradas (Figura 48). Dos espectros das misturas adulteradas com derivados de petróleo, mostrados na Figura 58, apenas a adulteração com gasolina mostrou grandes diferenças quando comparado com a mistura B5 autêntica. Isso ocorreu devido a presença de álcool misturado à gasolina, o qual apresenta vibrações relacionadas a ligações carbono-oxigênio, alterando significativamente os espectros das amostras, ao contrário de lubrificante automotivo usado e querosene, que apresentam apenas típicas bandas de absorção de alcanos.

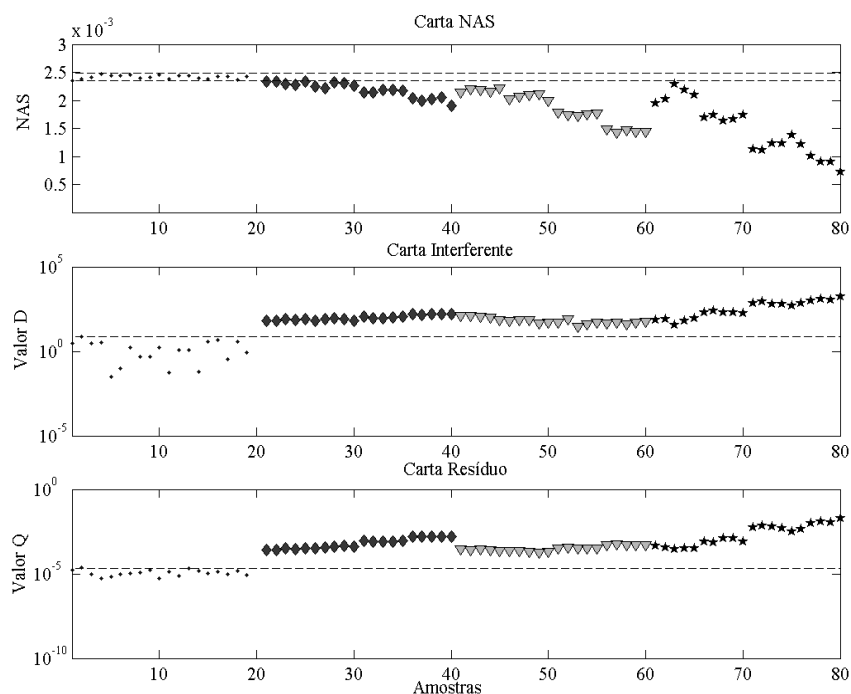
**Figura 54** – Espectros MIR de misturas autênticas e adulteradas com 30,00% (v/v) de lubrificante automotivo residual, querosene e gasolina para misturas com o biodiesel (a) metílico de soja, (b) etílico de soja, (c) metílico de fritura residual e (d) etílico de fritura residual.



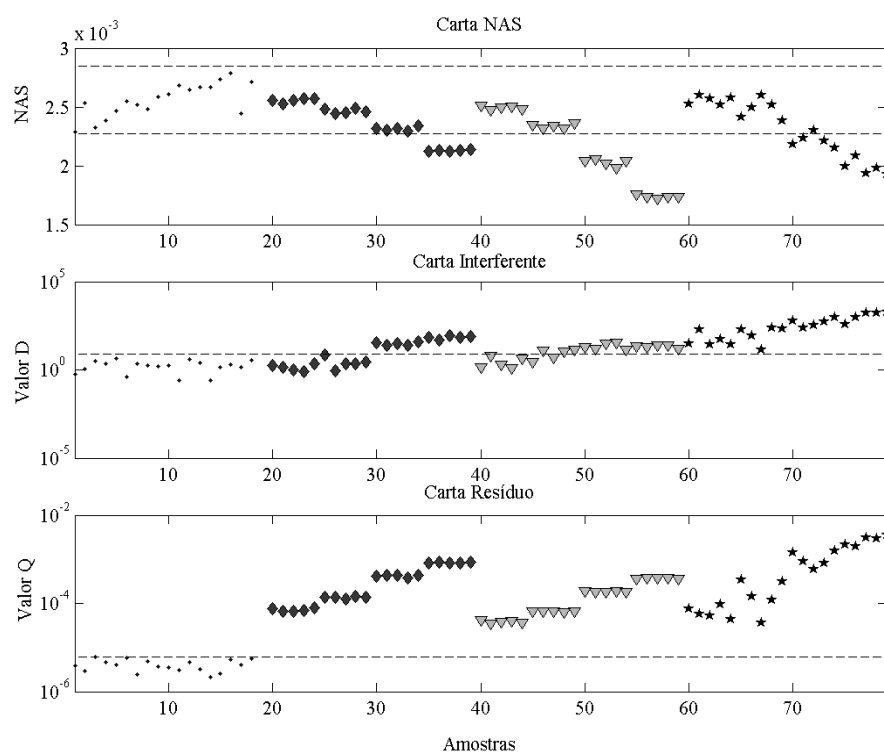


As Figuras 55 a 58 mostram as cartas de controle multivariadas construídas para os grupos **S** e **U** para cada modelo. No geral, verifica-se que os valores NAS tendem a diminuir quando aumenta-se o teor de adulteração, devido a menor quantidade de biodiesel nestas misturas, o que está de acordo com o esperado; em alguns casos, as amostras apresentaram-se dentro dos limites das cartas NAS (Figura 57), mas em outros, todas as amostras ficaram abaixo do limite inferior (Figura 55). Como esperado, o aumento do teor dos adulterantes é refletido principalmente nas cartas dos interferentes e dos resíduos, uma vez que, quanto maior a quantidade de adulteração, mais distante do limite ficam os valores D e de resíduo. Observa-se também que, as amostras adulteradas com gasolina (★) apresentam valores de resíduos superiores ao dos outros adulterantes derivados de petróleo, o que corrobora com os espectros MIR apresentados na Figura 54. Como todas as amostras ficaram fora dos limites em pelo menos uma das cartas, todas foram monitoradas corretamente como amostras fora de controle. Verifica-se que para todas as amostras que estavam adulteradas, independente da adulteração ocorrer no biodiesel, no diesel ou nas misturas, os valores de resíduos foram acima dos limites estatísticos. Isso ocorre devido a presença de variação sistemática nos vetores residuais, isto é, o que não foi modelado pelos vetores NAS e interferentes não é apenas o ruído instrumental, e sim a presença de uma nova substância a qual não estava presente no processo de calibração (ou seja, o adulterante).

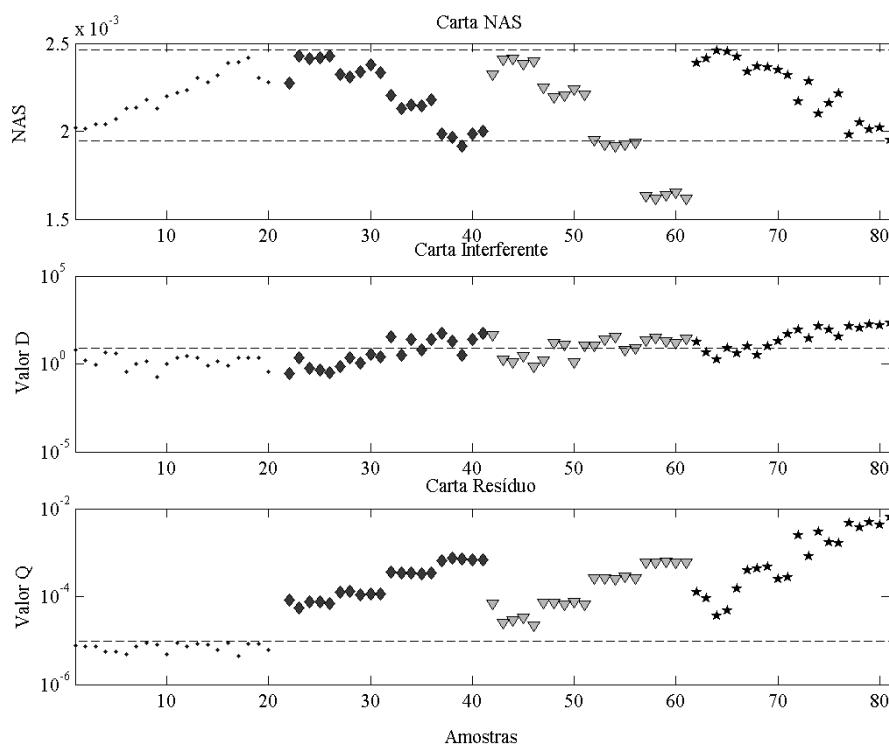
**Figura 55** – Cartas de controle para as 19 amostras de calibração, conjunto B (●), e as 60 misturas adulteradas com óleo lubrificante automotivo usado (◆), querosene (▼) e gasolina (★) para misturas de biodiesel metílico de soja.



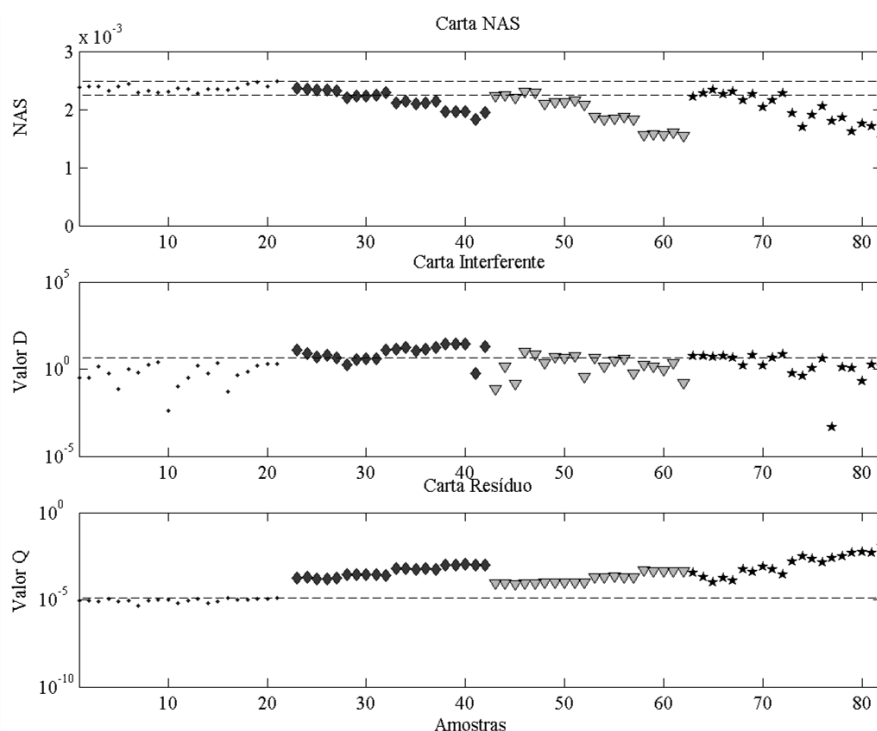
**Figura 56** – Cartas de controle para as 18 amostras de calibração, conjunto B (●), e as 60 misturas adulteradas com óleo lubrificante automotivo usado (◆), querosene (▼) e gasolina (★) para misturas de biodiesel etílico de soja.



**Figura 57** – Cartas de controle para as 20 amostras de calibração, conjunto B (●), e as 60 misturas adulteradas com óleo lubrificante automotivo usado (◆), querosene (▼) e gasolina (★) para misturas de biodiesel metílico de fritura residual.



**Figura 58** – Cartas de controle para as 21 amostras de calibração, conjunto B (●), e as 60 misturas adulteradas com óleo lubrificante automotivo usado (◆), querosene (▼) e gasolina (★) para misturas de biodiesel etílico de fritura residual.





Portanto, a metodologia desenvolvida foi capaz de identificar as amostras que estavam fora das especificações de qualidade devido a presença de derivados de petróleo nas misturas B5 (grupos **S** a **U**), uma vez que todas as amostras ficaram além dos limites estatísticos calculados em pelo menos uma das cartas. Um resumo detalhando o desenvolvimento das cartas de controle multivariadas baseadas no NAS a partir dos dados de espectroscopia MIR para o biodiesel etílico de soja é apresentado no Apêndice A.

## **4 CONCLUSÕES**

## 4 CONCLUSÕES

As metodologias desenvolvidas neste trabalho baseadas em FT-MIR-ATR e cartas de controle multivariadas baseadas no NAS mostraram-se eficientes no controle de qualidade de misturas diesel/biodiesel B5, com biodieseis feitos a partir de óleo de soja e fritura residual via rotas metílica e etílica. Os erros referentes às amostras monitoradas incorretamente foram abaixo de 5%.

As cartas de controle multivariadas conseguiram identificar corretamente todas as amostras de validação dentro das especificações de qualidade, uma vez que as mesmas ficaram dentro dos limites estatísticos estabelecidos a partir das amostras do conjunto de calibração (conjunto **B**).

As cartas de controle multivariadas possibilitaram a identificação de amostras que estavam fora das especificações de qualidade devido a quantidade de biodiesel abaixo de 4,5% e acima de 5,5% (v/v), porém sem a presença de adulterantes nas misturas.

As cartas de controle foram capazes de monitorar corretamente as amostras com biodiesel adulterado na faixa de concentração de 5,00 a 30,00% (v/v) com óleos de soja, milho, girassol, canola e de fritura residual. Nessas situações, a concentração de diesel foi mantida em  $95,00 \pm 0,50$  % (v/v)

Foi possível identificar as amostras cujo diesel foi adulterado com lubrificante automotivo usado, querosene e gasolina na faixa de concentração de 5,00 a 30,00% (v/v). Nesses casos, a concentração de biodiesel foi mantida em  $5,00 \pm 0,50$  % (v/v)

Todas as misturas B5 adulteradas com todos os adulterantes usados no biodiesel e no diesel (óleos vegetais, residual e derivados de petróleo), na faixa de concentração de 5,00 a 30,00% (v/v) foram corretamente consideradas como amostras fora de controle a partir das cartas construídas.

A partir da análise dos vetores espectrais, foi possível identificar as regiões espectrais que mais variaram em cada caso, e associá-las a composição das misturas. No caso dos teores de biodiesel, bem como as adulterações com óleos vegetais e de fritura residual, as regiões envolvidas nas variações dos vetores foram principalmente as relacionadas com ligações C-O, que estão ausentes no branco das amostras, isto é, o diesel. No caso de adulterações com derivados de petróleo, elas refletiram principalmente em regiões de ligação C-C, e C-H. Embora a gasolina seja um derivado de petróleo, a presença de álcool em sua mistura fez com que os espectros das amostras adulteradas/contaminadas com gasolina fossem bem diferentes dos

espectros de amostras B5 autênticas ou mesmo as adulteradas com os outros derivados (óleo lubrificante automotivo residual e querosene), e consequentemente, seus valores nas cartas de controle multivariadas interferentes e de resíduos foram bem acima dos limites estatísticos em relação aos outros derivados de petróleo.

Portanto, a partir dos resultados obtidos para cada modelo, foi possível identificar de forma qualitativa se as amostras estavam dentro e fora das especificações de qualidade, seja pelo teor de biodiesel nas misturas, quanto por adulterações no biodiesel, no diesel ou em ambos. Estas metodologias permitiram o monitoramento da qualidade do biodiesel e do diesel separadamente, mas simultaneamente, uma grande vantagem das cartas de controle.

Assim, as metodologias desenvolvidas tornam-se uma alternativa viável para o controle de qualidade das misturas biodiesel/diesel B5 de biodiesel metílico e etílico de soja e de fritura residual no que se refere a quantidade de biodiesel e presença de adulterantes nas misturas.

## **REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Resolução ANP no. 14, de 11 maio 2012**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em: 24 out. 2014.
- <sup>2</sup> MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME (Brasil). **Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo**, [S.l.], 2014. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732807/Relat%C3%B3rio+do+Mercado+de+Derivados+de+Petr%C3%B3leo+n%C2%BA+107+-+Novembro+2014/61cf3129-d3ed-4326-a4f0-48002f2bc321?version=1.1>>. Acesso em: 07 jan. 2015.
- <sup>3</sup> SORRELL, S.; SPEIRS, J.; BENTLEY, R.; MILLER, R.; THOMPSON, E. Shaping the global oil peak: A review of the evidence on field sizes, reserve growth, decline rates and depletion rates. **Energy**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 709-724, jan. 2012.
- <sup>4</sup> POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, Surrey, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, nov. 2007.
- <sup>5</sup> PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, Surrey, v. 35, p. 395-405, maio 2012.
- <sup>6</sup> MOFIJUR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E.; SHAHABUDDIN, M.; PALASH, S. M.; HAZRAT, M. A. Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 28, p. 441-455, dez. 2013.
- <sup>7</sup> SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, Londres, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, set. 2008.
- <sup>8</sup> BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied Energy**, Londres, v. 86, n. 11, p. 2273-2282, nov. 2009.
- <sup>9</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Evolução do mercado de combustíveis e derivados: 2000-2012**. Brasil, 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=64307>>. Acesso em: 24 out. 2014.
- <sup>10</sup> BRASIL. Lei no. 13.033, de 24 set. 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 25 set. 2014. Seção 1, p. 3.
- <sup>11</sup> UNITED STATES. Department of Agriculture. **GAIN Reports, Global Agricultural Information Network Online**. 2012. Disponível em: <<http://gain.fas.usda.gov/Lists/Advanced%20Search/AllItems.aspx>>. Acesso em: 24 out. 2014.
- <sup>12</sup> AUSTRALIAN. Department of the Environment. **Biodiesel fuel quality standard**. 2003. Disponível em: <<http://www.environment.gov.au/topics/environment-protection/fuel-quality/standards/biodiesel>>. Acesso em: 24 out. 2014.

- <sup>13</sup> PINHO, D. M. M.; SANTOS, V. O.; SANTOS, V. M. L.; OLIVEIRA, M. C. S.; SILVA, M. T.; PIZA, P. G. T.; PINTO, A. C.; REZENDE, M. J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Evaluating the use of EN 14078 for determination of biodiesel in diesel blends sold in the Brazilian market. **Fuel**, Londres, v. 136, p. 136-142, nov. 2014.
- <sup>14</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Boletim Mensal do Biodiesel**, set. 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=72589>>. Acesso em: 24 out. 2014.
- <sup>15</sup> CASTANHEIRA, E. G.; GRISOLI, R.; FREIRE, F.; PECORA, V.; COELHO, S. T. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, Surrey, v. 65, p. 680-691, fev. 2014.
- <sup>16</sup> LAMAS, W. Q.; GIACAGLIA, G. E. O. The Brazilian energy matrix: Evolution analysis and its impact on farming. **Energy Policy**, Surrey, v. 63, p. 321-327, dez. 2013.
- <sup>17</sup> ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2014**, [S.l.], 2014. Disponível em: <http://www.oecd.org/site/oecd-faoagriculturaloutlook/publication.htm>>. Acesso em: 24 out. 2014.
- <sup>18</sup> HUANG, Y. P.; CHANG, J. I. Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 269-274, jan. 2010.
- <sup>19</sup> FAROOQ, M.; RAMLI, A.; SUBBARAO, D. Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 59, p. 131-140, nov. 2013.
- <sup>20</sup> DIYA'UDDEEN, B. H.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W.; CHAKRABARTI, M. H. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 90, n. 3, p. 164-179, maio 2012.
- <sup>21</sup> 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**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, jul. 2000.
- <sup>22</sup> Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – Sabesp. **Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da Sabesp**, São Paulo, 2010. Disponível em: <[http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp\\_doctos/programa\\_reciclagem\\_oleo\\_completo.pdf](http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/programa_reciclagem_oleo_completo.pdf)>. Acesso em: 24 out. 2014.
- <sup>23</sup> FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 353-358, jun. 2013.
- <sup>24</sup> LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- <sup>25</sup> ATABANI, A. E.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; YUSSOF, H. W.; CHONG, W. T.; LEE, K. T. A comparative evaluation of physical and chemical properties of biodiesel synthesized from edible and non-edible oils and study on the effect of biodiesel blending. **Energy**, Oxford, v. 58, p. 296-304, nov. 2013.
- <sup>26</sup> GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. 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, maio 2007.

- <sup>27</sup> SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanolise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 152 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.
- <sup>28</sup> CATHARINO, R. R.; MILAGRE, H. M. S.; SARAIVA, S. A.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDDT, U.; EBERLIN, M. N.; AUGUSTI, R.; PEREIRA, R. C. L.; GUIMARÃES, M. J. R.; SÁ, G. F.; CAIXEIRO, J. M. R.; SOUZA, V. Biodiesel typification and quality control by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3698-3701, nov. 2007.
- <sup>29</sup> ROCHA, W. F. C.; VAZ, B. G.; SARMANHO, G. F.; LEAL, L. H. C.; NOGUEIRA, R.; SILVA, V. F.; BORGES, C. N. Chemometric Techniques Applied for Classification and Quantification of Binary Biodiesel/Diesel Blends. **Analytical Letters**, Nova York, v. 45, n. 16, p. 2398-2411, 2012.
- <sup>30</sup> SILVA, G. W. B.; GOMES, A. A.; SILVA, P.; COSTA, G. B.; FERNANDES, D. D. S.; FONTES, M. M.; VERAS, G. Biodiesel/Diesel Blends Classification with Respect to Base Oil Using NIR Spectrometry and Chemometrics Tools. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 89, n. 7, p. 1165-1171, 2012.
- <sup>31</sup> BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 689, n. 2, p. 190-197, mar. 2011.
- <sup>32</sup> ALVES, J. C.; HENRIQUES, C. B.; POPPI, R. J. Classification of diesel pool refinery streams through near infrared spectroscopy and support vector machines using C-SVC and nu-SVC. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdã, v. 117, p. 389-396, jan. 2014.
- <sup>33</sup> SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. P. Study of the behavior changes in physical-chemistry properties of diesel/biodiesel (B2) mixtures with residual oil and its quantification by Partial Least-Squares Attenuated Total Reflection-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (PLS/ATR-FTIR). **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, n. 8, p. 4143-4148, dez. 2009.
- <sup>34</sup> DIAS, J. A.; MACHADO, P. A. O.; MACHADO, E. H.; DIANA, R. A. D. **Entendendo a adulteração de combustíveis**. 3 ed. Marília, jul. 2007. Disponível em: <[http://www.prsp.mpf.mp.br/prmmarilia/sala-de-imprensa/adulteracao\\_combustiveis.pdf](http://www.prsp.mpf.mp.br/prmmarilia/sala-de-imprensa/adulteracao_combustiveis.pdf)>. Acesso em: 27 out. 2014.
- <sup>35</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis**. 5 ed., Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<http://www.sincombustiveis.com.br/cartilha.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2014.
- <sup>36</sup> VASCONCELOS, F. V.; SOUZA JÚNIOR, P. F. B.; PIMENTEL, M. F.; PONTES, M. J. C.; PEREIRA, C. F. Using near-infrared overtone regions to determine biodiesel content and adulteration of diesel/biodiesel blends with vegetable oils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 716, p. 101-107, fev. 2012.
- <sup>37</sup> MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (Brasil). **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**. set. 2014. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim\\_mensal\\_combustiveis\\_renovaveis/Boletim\\_DCR\\_nx\\_80-\\_setembro\\_de\\_2014.pdf](http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_80-_setembro_de_2014.pdf)>. Acesso em: 27 out. 2014.



- <sup>38</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Boletim Mensal do Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos**. Brasil, 2014. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?dw=73085>>. Acesso em: 7 jan. 2015.
- <sup>39</sup> LEUNG, D. Y.; KOO, B. C.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Tecnology**, Essex, v. 97, n. 2, p. 250-256, jan. 2006.
- <sup>40</sup> SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; SILVA, R. C.; CASTRO, E. V. R.; FORTES, I. C. P. Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectral data. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, n. 3, p. 1405-2130, maio 2008.
- <sup>41</sup> BRANDÃO, L. F. P.; BRAGA, J. W. B.; SUAREZ, P. A. Z. Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods. **Journal of Chromatography A**, Amsterdã, v. 1225, p.150-157, fev. 2012.
- <sup>42</sup> GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdã, v. 106, n. 2, p. 190-197, abr. 2011.
- <sup>43</sup> PONTES, M. J.; PEREIRA, C. F.; PIMENTEL, M. F.; VASCONCELOS, F. V.; SILVA, A. G. Screening analysis to detect adulteration in diesel/biodiesel blends using near infrared spectrometry and multivariate classification. **Talanta**, Londres, v. 85, n. 4, p. 2159-2165, set. 2011.
- <sup>44</sup> PEREIRA, R. C. C.; SKROBOT, V. L.; CASTRO, E. V. R.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, n. 3, p. 1097-1102, maio 2006.
- <sup>45</sup> GALTIER, O.; ABBAS, O.; DRÉAU, Y. L.; REBUFA, C.; KISTER, J.; AUTAUD, J.; DUPUY, N. Comparison of PLS1-DA, PLS2-DA and SIMCA for classification by origin of crude petroleum oils by MIR and virgin olive oils by NIR for different spectral regions. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdã, v. 55, n. 1, p. 132-140, jan. 2011.
- <sup>46</sup> HATANAKA, R. R.; SEQUINEL, R.; GUALTIERI, C. E.; TERCINI, A. C.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. Development and validation of an environmentally friendly attenuated total reflectance in the mid-infrared region method for the determination of ethanol content in used engine lubrication oil. **Talanta**, Londres, v. 109, p. 191-196, maio 2013.
- <sup>47</sup> SOUZA, L. M.; MITSUTAKE, H.; GONTIJO, L. C.; BORGES NETO, W. Quantification of residual automotive lubricant oil as an adulterant in Brazilian S-10 diesel using MIR spectroscopy and PLS. **Fuel**, Londres, v. 130, p. 257-262, ago. 2014.
- <sup>48</sup> MIRGHANI, M. E. S.; KABBASHI, N. A.; ALAM, M. Z.; QUDSIEH, I. Y.; ALKATIB, M. F. R. Rapid Method for the Determination of Moisture Content in Biodiesel Using FTIR Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 12, p. 1897-1904, dez. 2011.
- <sup>49</sup> ROHMAN, A.; CHE MAN, Y. B. The use of Fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy for detection and quantification of adulteration in virgin coconut oil. **Food Chemistry**, Londres, v. 129, n. 2, p. 583-588, nov. 2011.
- <sup>50</sup> SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; STANLEY, R. C. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8 ed. norte-americana. São Paulo, Ed. Cengage Learning, 2007.

- <sup>51</sup> HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução da 6 ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2009.
- <sup>52</sup> PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a espectroscopia**. Tradução da 4 ed. São Paulo: Ed. Cengage Learning, 2010.
- <sup>53</sup> BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007.
- <sup>54</sup> SMITH, B.C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- <sup>55</sup> PIKE TECHNOLOGIES. **Installation and User Guide, HATR Horizontal ATR Accessory**, 2013. Disponível em: <<http://www.piketech.com/>>. Acesso em: 27 out. 2014.
- <sup>56</sup> GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. (Ed.). **Handbook of spectroscopy**. Weinheim, Ed. Wiley-VCH, v.1, 2003.
- <sup>57</sup> CRAIG, A. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Evaluation of the potential of FTIR and chemometrics for separation between defective and non-defective coffees. **Food Chemistry**, Londres, v. 132, n. 3, p. 1368-1374, jun. 2012.
- <sup>58</sup> MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 6 ed. Essex, Ed. Pearson, 2010.
- <sup>59</sup> MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S. D.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. **Data Handling in Science and Technology: Part A**, v. 20. Amsterdã: Ed. Elsevier, 1998.
- <sup>60</sup> HÉRBEGGER, K. Chemoinformatics—multivariate mathematical—statistical methods for data evaluation. In: VÉKEY, K.; TELEKES, A.; VERTES, A. (Ed.). **Medical Applications of Mass Spectrometry**, 1 ed. Amsterdã, cap. 7, Ed. Elsevier, nov. 2007.
- <sup>61</sup> BORGES NETO, W. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis**. 2005. 130 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.
- <sup>62</sup> INÁCIO, M. R.; LIMA, K. M.; LOPES, V. G.; PESSOA, J. D.; TEIXEIRA, G. H. A. Total anthocyanin content in intact açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and palmitero-jucara (*Euterpe edulis* Mart.) fruti using near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration. **Food Chemistry**, Londres, v. 136, n. 3-4, p. 1160-1164, fev. 2013.
- <sup>63</sup> SOUZA, P. P.; SIEBALD, H. G. L.; AUGUSTI, D. V.; BORGES NETO, W. AMORIM, V. M.; CATHARINO, R. R.; EBERLIN, M. N.; AUGUSTI, R. Electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting of Brazilian artisan cachaça aged in different wood casks. **Journal of agricultural and food chemistry**, Easton, v. 55, n. 6, p. 2094-2102, mar. 2007.
- <sup>64</sup> MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using <sup>1</sup>H NMR and chemometrics. **Talanta**, Londres, v. 78, n. 2, p. 660-664, abr. 2009.
- <sup>65</sup> PIANTAVINI, M. S.; PONTES, F. L.; UBER, C. P.; STREMEL, D. P.; SENA, M. M.; PONTAROLO, R. Chemometris quality inspection control of pyranate pamoate, febantel and

praziquantel in veterinary tablets by mid infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy**, Amsterdã, v. 125, p. 396-403, maio 2014.

<sup>66</sup> DECONINCK, E.; BOTHY, J. L.; DESMEDT, B.; COURSELLE, P.; DE BEER, J. O. Detection of whitening agents in illegal cosmetics using attenuated total reflectance-infrared spectroscopy. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, Amsterdã, v. 98, p. 178-185, set. 2014.

<sup>67</sup> ROCHA, W. F. C. **Utilização do sinal analítico líquido para validação de modelos de calibração multivariada através do cálculo de figuras de mérito e de cartas de controle**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

<sup>68</sup> WESTERN ELETRIC. **Statistical Quality Control Handbook**, 2 ed. Carolina do Norte, [s.n], 1982.

<sup>69</sup> OLIVEIRA, I. K. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de biodiesel e mistura biodiesel/diesel**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

<sup>70</sup> WILCOX, M. Shewhart, Walter. K. Kempf-Leonard (Ed.). **Encyclopedia of Social Measurement**, [S.l.], Ed. Elsevier, nov. 2004.

<sup>71</sup> KOURTI, T. Multivariate Statistical Process Control and Process Control, Using Latent Variables. In: BROWN, S. D.; TAULER, R.; WALCZAK, B. (Ed.). **Comprehensive Chemometrics**, v. 4, cap. 2, Ed. Elsevier, 2009.

<sup>72</sup> SKIBSTED, E. T. S.; BOELEN, H. F. M.; WESTERHUIS, J. A.; SMILDE, A. K.; BROAD, N. W.; REES, D. R.; WITTE, D. T. Net analyte signal based statistical quality control. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 77, n. 22, p. 7103-7114, nov. 2005.

<sup>73</sup> LORBER, A.; FABER, N. M.; KOWALSKI, B. R. Net analyte signal calculation in multivariate calibration. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 69, n. 8, p. 1620-1626, abr. 1997.

<sup>74</sup> ROCHA, W. F. C. **Estudo de polimorfismo em medicamentos utilizando técnicas espectroscópicas aliadas a métodos quimiométricos**. 2010. 104 f. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

<sup>75</sup> OLIVEIRA, I. K.; ROCHA, W. F. C.; POPPI, R. J. Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 642, n. 1-2, p. 217-221, maio 2009.

<sup>76</sup> JACKSON, J. E.; MUDHOLKAR, G. S. Control Procedures for Residuals Associated With Principal Component Analysis. **Technometrics**, Washington, v. 21, n. 3, p. 341-349, ago. 1979.

<sup>77</sup> ROCHA, W. F. C.; POPPI, R. J. Multivariate control charts based on net analyte signal (NAS) for characterization of the polymorphic composition of Piroxicam using near infrared spectroscopy. **Microchemical Journal**, Nova York, v. 96, n. 1, p. 21-26, set. 2010.

<sup>78</sup> ROCHA, W. F.; POPPI, R. J. Multivariate control charts based on net analyte signal (NAS) and Raman spectroscopy for quality control of carbamazepine. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 705, n. 1-2, p. 35-40, out. 2011.

<sup>79</sup> ROCHA, W. F. C.; ROSA, A. L.; MARTINS, J. A.; POPPI, R. J. Multivariate control charts based on net analyte signal and near infrared spectroscopy for quality monitoring of Nimesulide in

pharmaceutical formulations. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdã, v. 982, n. 1-3, p. 73-78, out. 2010.

<sup>80</sup> AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). **Resolução ANP no. 50, de 24 dez. 2013**. Brasil, 2013. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 24 out. 2014.

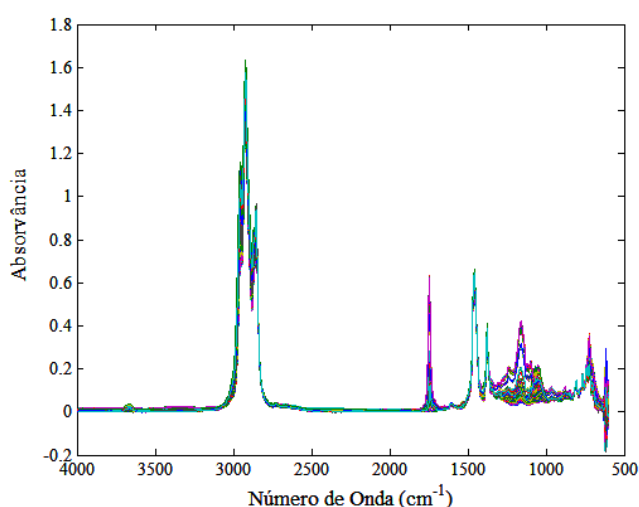
<sup>81</sup> SHAH, M.; ALI, S.; TARIQ, M.; KHALID, N.; AHMAD, F.; KHAN, M. A. Catalytic conversion of jojoba oil into biodiesel by organotin catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization. **Fuel**, Londres, v. 118, p. 392-397, fev. 2014.

<sup>82</sup> SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7 ed. Hoboken: Ed. John Wiley & Sons, 2005.

**APÊNDICE A – DESENVOLVIMENTO DAS CARTAS DE CONTROLE  
MULTIVARIADAS BASEADAS NO NAS A PARTIR DE DADOS DE  
ESPECTROSCOPIA MIR PARA BIODIESEL ETÍLICO DE SOJA**

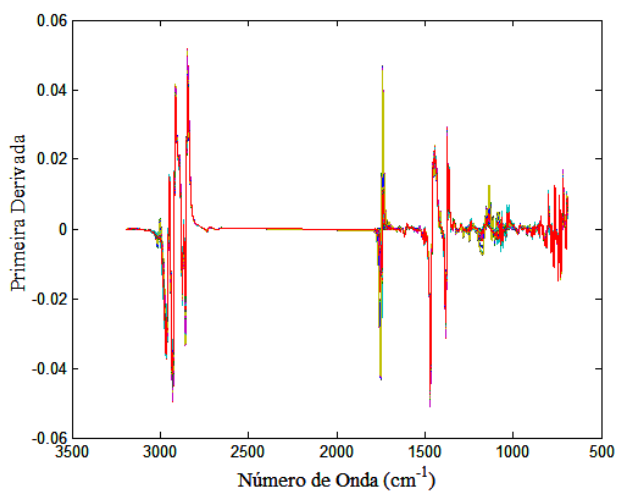
Os espectros de infravermelho médio (MIR) foram obtidos, utilizando um espectrômetro no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTMIR) com acessório de amostragem de Reflectância Total Atenuada Horizontal (HATR) de ZnSe da PIKE Technologies. Foram feitas 16 varreduras, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em quintuplicata e na faixa de número de onda de  $4.000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . O espectro médio das quintuplicatas foram utilizadas para o desenvolvimento dos modelos. A matriz de espectros para as misturas de biodiesel etílico de soja tinha dimensão de  $430 \times 3401$  (linhas x colunas), onde 430 é o número total de amostras e 3401 o número total de variáveis para este modelo. Os espectros originais são mostrados na Figura A1.

**Figura A1** – Espectros MIR originais para o biodiesel etílico de soja.



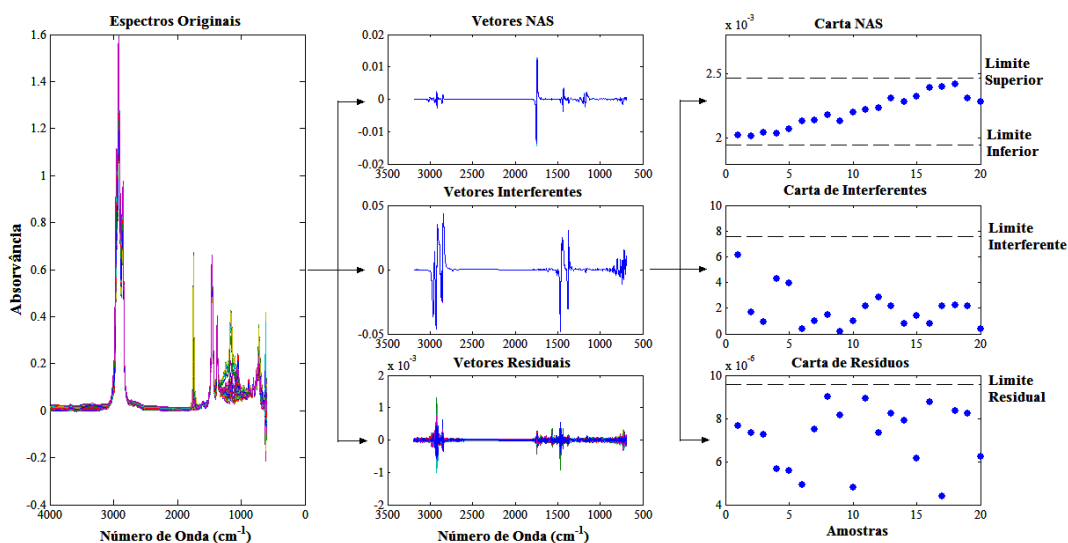
Fonte: A autora.

Após a obtenção dos espectros, visando retirar regiões ruidosas e sem informação, o modelo construído usando apenas as regiões de  $690$  a  $1.800\text{ cm}^{-1}$ , e de  $2.600$  a  $3.200\text{ cm}^{-1}$ , gerando matrizes de dimensões  $430 \times 1712$ . Além disso, visando melhorar o desempenho do modelo, os espectros foram corrigidos usando o método de primeira derivada. A matriz de espectros resultante desse pré-tratamento foi utilizada para o desenvolvimento das cartas de controle multivariadas (Figura A2). Todo o pré-tratamento dos dados foi realizado utilizando o programa MATLAB versão 6.1 (MathWorks).

**Figura A2** – Espectros MIR finais para o biodiesel etílico de soja.

Fonte: A autora.

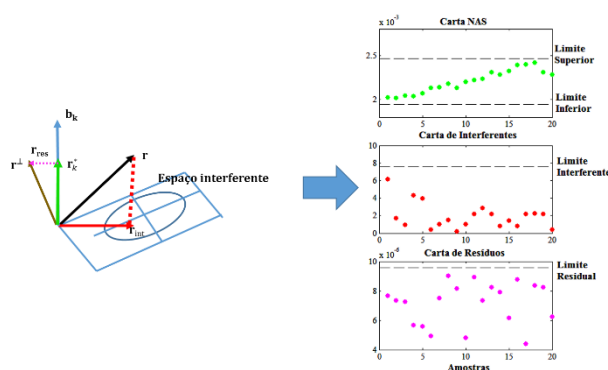
A metodologia de cartas de controle multivariadas baseadas no Sinal Analítico Líquido (NAS) é resumida pela Figura A3. Os espectros originais são divididos em três diferentes contribuições: a contribuição que vem do analito de interesse (biodiesel) gerando os vetores NAS; a contribuição oriunda da matriz da amostra (diesel), denominada de vetores interferentes; e por último, a parte espectral que não foi modelada nem pelos vetores NAS nem pelos vetores interferentes, isto é, os vetores residuais. Após a divisão dos espectros nestas três diferentes contribuições, é possível monitorar separadamente, mas simultaneamente, a contribuição de cada componente da mistura biodiesel/diesel.

**Figura A3** – Metodologia das cartas de controle multivariadas baseadas no NAS.

Fonte: A autora.

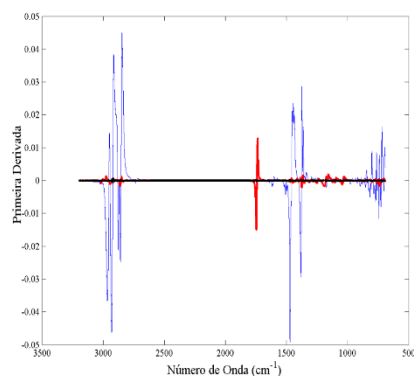
Utilizando os programas MATLAB versão 6.1 (MathWorks) e PLS\_toolbox 3.5 (Eigenvector), os espectros das 10 amostras de diesel puro (isto é, informações da matriz da amostra) foram decompostos utilizando a Análise de Componentes Principais (PCA). A partir desta decomposição, as primeiras componentes principais (PCs) representam a variação sistemática devido à matriz da amostra, enquanto que as últimas PCs referem a variação não-sistemática das amostras, isto é, o parte do resíduo instrumental. Nesse modelo, foram utilizadas duas PCs, que explicaram 99,9% da variância dos espectros de diesel puro. Os pesos destas duas PCs, denominado de  $\mathbf{P}$ , são usadas para determinar o espaço interferente, o qual é definido por  $\mathbf{PP}^+$ , onde “ $^+$ ” representa a pseudo-inversa de Moore. Nesse caso, como  $\mathbf{P}$  tem dimensão  $1712 \times 2$  (número de variáveis x quantidade de PCs do modelo PCA), então o espaço interferente,  $\mathbf{PP}^+$  tem dimensão de  $1712 \times 1712$ . É interessante notar que, quando utiliza-se o PCA para criar o espaço interferente, os pesos já são ortogonais entre si e, portanto,  $\mathbf{P}^T = \mathbf{P}^+$ , em que  $^T$  representa a transposta dos pesos; assim, é possível utilizar tanto a pseudo-inversa quanto a transposta.

Após a determinação do espaço interferente, a partir das 18 amostras de calibração, é definida a direção do o vetor NAS do sistema,  $\mathbf{b}_k$ , conforme descrito na Seção 1.3.2.4. As amostras de calibração são amostras onde o analito de interesse está dentro das especificações de qualidade, isto é, misturas com 5% (v/v) de biodiesel e sem nenhum adulterante na mistura. O vetor NAS é definido com a parte do espectro que é ortogonal ao espaço interferente, e que refere-se ao analito de interesse (biodiesel). Após a criação deste sistema, espaço interferente e  $\mathbf{b}_k$ , qualquer vetor  $\mathbf{r}$ , neste caso os espectros MIR, pode ser decompostos nos três vetores NAS, interferente e de resíduo (Figura A4). O vetor de resposta instrumental,  $\mathbf{r}$ , é projetado no espaço interferente, dando origem a dois vetores: o vetor interferente ( $\mathbf{r}_{\text{int}}$ ) e o vetor  $\mathbf{r}^\perp$ . O vetor  $\mathbf{r}^\perp$  é então projetado em  $\mathbf{b}_k$ , criando-se então o vetor NAS da amostra,  $\mathbf{r}_k^*$ , e o vetor residual,  $\mathbf{r}_{\text{res}}$ . Fazendo esta decomposição para as 19 amostras de calibração, estima-se o valores das cartas NAS, interferentes e residuais.

**Figura A4** – Decomposição do sinal instrumental.

Fonte: A autora

Neste caso, os limites inferior e superior do NAS apresentaram valor de 0,0023 e 0,0028, respectivamente; o limite interferente foi de 7,8249, e o limite do resíduo foi de  $6,1678 \times 10^{-6}$ . O limite da carta interferente é bem superior aos demais, uma vez que o diesel está presente na mistura em uma concentração muito acima, 95% (v/v), da concentração de biodiesel, 5% (v/v). As únicas regiões onde os vetores NAS apresentam intensidades superiores aos vetores interferentes são regiões de ligações carbono-oxigênio, onde pode-se destacar a carbonila. Isso ocorre porque o diesel apresenta apenas bandas de absorção de alcanos; assim, as substâncias que absorvem radiação MIR devido a ligações C-O são oriundas apenas do biodiesel. Por sua vez, o limite da carta de resíduo foi muito inferior aos demais. Isso ocorre porque o resíduo é determinado a partir de amostras consideradas dentro de controle; nesses casos, o resíduo, isto é, a variação que não vem do biodiesel nem do diesel (NAS e interferente, respectivamente), é oriundo apenas do ruído instrumental, o qual apresenta baixa intensidade. Os vetores para as 18 amostras de calibração são mostrados na Figura A5.

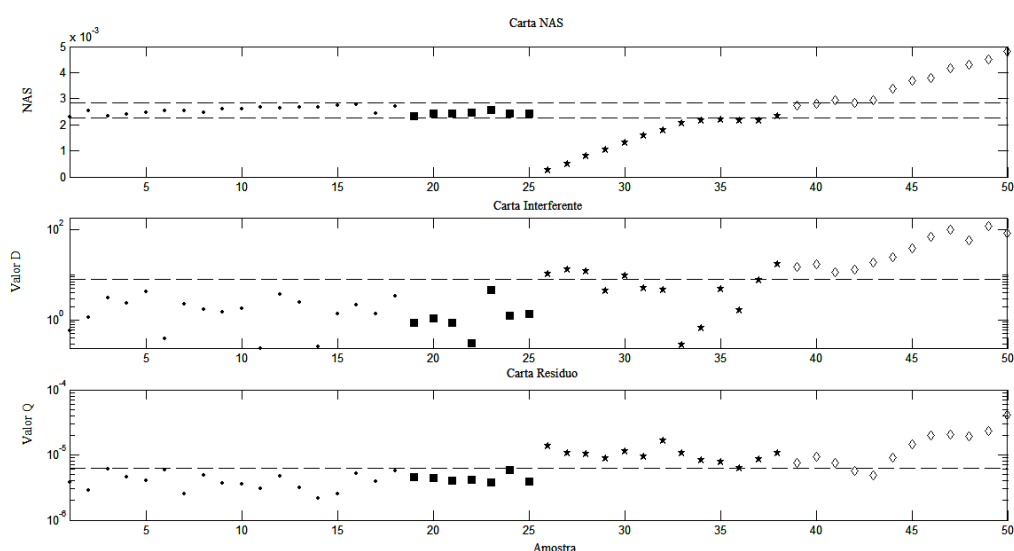
**Figura A5** – Vetores decompostos para as 18 amostra de calibração.

Fonte: A autora.



Após a determinação dos limites estatísticos das cartas, é feita a decomposição dos espectros MIR para as amostras de validação, as quais são plotadas nos gráficos e os valores obtidos são comparados com estes limites. A Figura A6 mostra as cartas de controle obtidas para as 18 amostras de calibração, 7 amostras dentro de controle para validação, 13 amostras com menos de 4,5% (v/v) de biodiesel na mistura e 12 amostras com mais de 5,5% (v/v) de biodiesel na mistura. Nesse caso, as 25 amostras dentro das especificações de qualidade (as 25 primeiras amostras da Figura A5), foram consideradas corretamente como amostras dentro de controle, uma vez que estavam dentro de todos os limites estabelecidos. No caso das amostras com menos do que 4,5% (v/v) de biodiesel (amostras 26 a 38), o vetor NAS apresenta valores abaixo do limite inferior, enquanto que as misturas com mais de 5,5% (v/v) de biodiesel apresentam valores NAS acima do limite superior. Como estas amostras estão além dos limites estabelecidos em pelo menos um das três cartas de controle, as misturas com teores de biodieseis fora das especificações de qualidade foram consideradas corretamente como misturas fora de controle.

**Figura A5** – Cartas de controle para as 18 amostras de calibração (●), 7 amostras dentro de controle para validação (■), 13 amostras com menos de 4,5% (v/v) de biodiesel na mistura (★) e 12 amostras com mais de 5,5% (v/v) de biodiesel na mistura (◇).

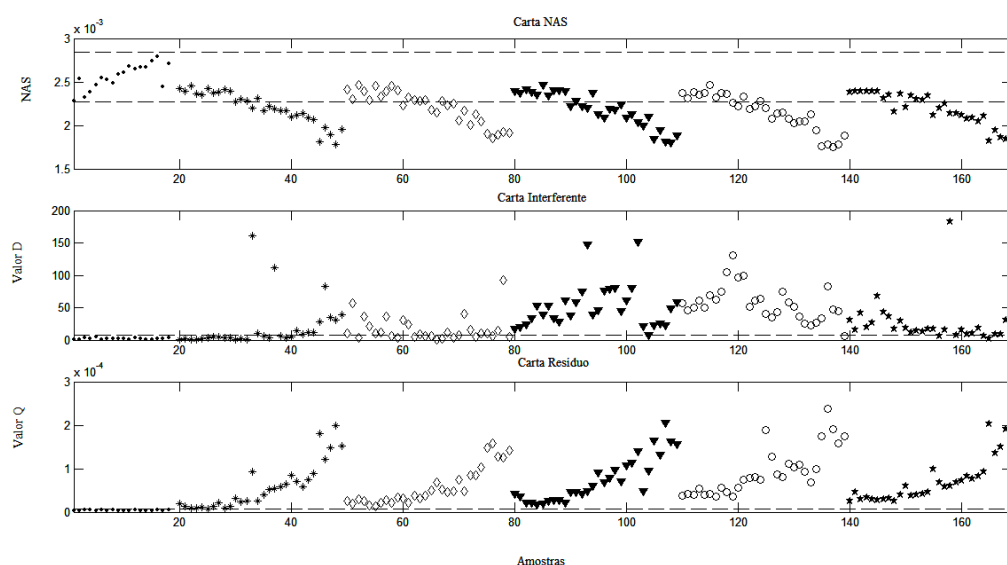


Fonte: A autora.

No caso das 150 amostras com o biodiesel adulterado, este foi parcialmente substituído por óleos vegetais (soja, milho, girassol, canola) e de fritura residual. Estes adulterantes foram escolhidos considerando o fato que os principais adulterantes encontrados a partir do

levantamento do Ministério de Minas e Energia são óleos vegetais e residuais. Os óleos vegetais apresentam bandas de absorção muito semelhantes aos do biodiesel, além de serem completamente miscíveis na mistura biodiesel/diesel. Além dos processos de adulterações, um processo de produção mal-executado pode gerar biodieseis com óleos vegetais nas misturas. As cartas de controle obtidas para as 18 amostras de calibração, e as 150 amostras adulteradas com óleos vegetais (30 para cada tipo de óleo, na faixa de concentração de 5,00% a 30,00% em relação ao volume de biodiesel) são mostradas na Figura A6. As menores concentrações de adulteração representam apenas cerca de 0,20% (v/v) das misturas, de forma que o biodiesel ainda está dentro da faixa de concentração da ANP ( $5,0 \pm 0,5\%$  (v/v)). Assim, o fato destas amostras com menores teores de adulteração permanecem dentro dos limites na carta NAS não é considerado como um erro. No entanto, apesar desta baixa concentração de adulterante, estas misturas foram consideradas como fora dos padrões de qualidade porque saíram dos limites estatísticos nas outras cartas. No caso da carta interferente, o fato das amostras saírem de controle é porque, considerando que esta modela tudo menos o analito de interesse (biodiesel), a presença de adulterantes também será modelada nesta carta.

**Figura A6** – Cartas de controle para as 18 amostras de calibração (●), e 150 amostras fora de controle devido a biodiesel adulterado com óleos de: (\*) soja, (◇) milho, (▼) girassol, (o) canola e (★) fritura residual.

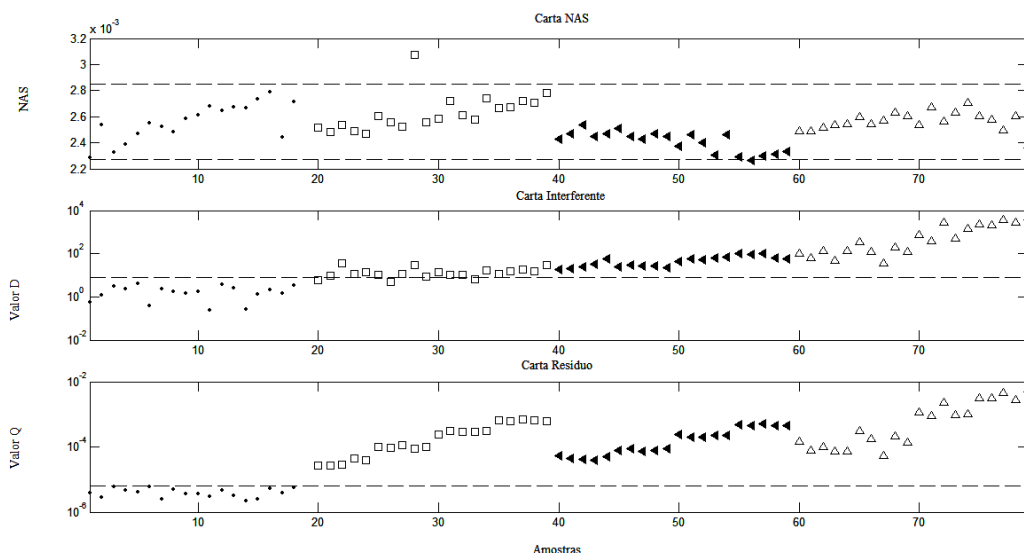


Fonte: A autora.

O caso das adulterações/contaminações do diesel das misturas é mostrado na Figura A7. Nesse caso, como as adulterações foram realizadas no diesel, a tendência é dos valores NAS, referentes ao biodiesel, ficarem dentro dos limites nessa carta, uma vez que o teor de biodiesel

foi mantido nas especificações de qualidade. No entanto, como era esperado, a presença dos adulterantes foi refletida nas cartas interferentes e resíduos.

**Figura A6** – Cartas de controle para as 18 amostras de calibração (●), e 60 amostras fora de controle devido ao diesel adulterado com: (□) lubrificante automotivo usado, (◄) querosene e (▲) gasolina.



Fonte: A autora.

Em todos os casos de adulterações, a carta de resíduos se mostrou sensível a presença de adulterantes. Isso ocorre porque há uma variação sistemática nestes vetores, isto é, o ruído deixa de ser aleatório/vir apenas do ruído instrumental. Essa variação sistemática é devido a presença de substâncias que estavam ausentes das misturas no processo de calibração, o qual é feito apenas com amostras dentro das especificações de qualidade. Também, a partir da análise dos vetores obtidos para cada conjunto de amostra, é possível encontrar as principais variações em cada contribuição, e associá-las as mudanças químicas de cada mistura.