



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

BALTAZAR VASCO SITO E

CONTROLE DE QUALIDADE DE BIODIESEIS DE PINHÃO MANSO E CRAMBE
USANDO ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO E CARTAS DE
CONTROLE MULTIVARIADAS

UBERLÂNDIA

2016

BALTAZAR VASCO SITO E

**CONTROLE DE QUALIDADE DE BIODIESEIS DE PINHÃO MANSO E CRAMBE
USANDO ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO E CARTAS DE
CONTROLE MULTIVARIADAS**

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

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

UBERLÂNDIA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S623c Siteo, Baltazar Vasco, 1981-
2016 Controle de qualidade de biodieseis de pinhão manso e crambe
 usando espectrometria no infravermelho médio e cartas de controle
 multivariadas / Baltazar Vasco Siteo. - 2016.
 109 f. : il.

 Orientador: Waldomiro Borges Neto.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Química.
 Inclui bibliografia.

 1. Química - Teses. 2. Espectroscopia de infravermelho - Teses.
 3. Biodiesel - Teses. 4. Química analítica - Teses. I. Borges Neto,
 Waldomiro. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-
 Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



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 228/PPQUI.

DATA: 22/01/2016

DISCENTE: Baltazar Vasco Siteo

MATRÍCULA: 11412QMI006

TÍTULO DO TRABALHO: Controle de qualidade de biodiesel de pinhão manso e crambe usando espectrometria no infravermelho médio e cartas de controle multivariadas.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Espectroanalítica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Monitoramento da qualidade de biodiesel.

Às quatorze horas do dia vinte e dois de janeiro do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Júlio César José da Silva, Universidade Federal de Juiz de Fora, Sebastião de Paula Eiras 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(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, 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 17 horas e 50 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Júlio César José da Silva
UFJF

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras
IQUFU

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

Aos meus queridos pais Vasco Julião Sitor e Celeste Zava Chongo (Que Deus a tenha).

Aos meus irmãos Cristina, Pelágio, Alegria, Geraldo e Reginaldo (Que Deus o tenha).

Aos meus filhos Cristóvão, Arginina, Tânia e Julito.

À minha esposa Crimilda José Ussivane.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus Misericordioso, que está no meio de nós, dono de tudo, que me fez chegar a este mundo.

À minha família, que soube entender a minha saída para longe da terra em busca de conhecimentos e para o bem do nosso futuro.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto, que pela simples comunicação me aceitou no seu grupo de pesquisa, pelos conhecimentos transmitidos, paciência que teve comigo em todos os momentos acadêmicos, que passo a passo estive na orientação de todos os trabalhos até a produção desta Dissertação.

Aos colegas do Laboratório de Quimiometria do Triângulo: Sarmiento Junior Mazivila, Lucas Caixeta Gontijo, Letícia Maria de Souza, Eloíza Guimarães, Felipe Bachion de Santana, José Eduardo Buiatte, Edvando Souza Teles, Hery Mitsutake, Flaysner Magayver Portela e Ademar Domingos Viagem Máquina que, de qualquer forma possível, tanto me ajudaram durante os trabalhos acadêmicos.

Aos Governos da República de Moçambique e da República Federativa do Brasil através do Programa do Convênio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil/Ministério da Ciência e Tecnologia de Moçambique (Convênio CNPq/MCT-Mz), processo número 190821/2013-2, pelo suporte financeiro da bolsa.

À Universidade Federal de Uberlândia e aos seus funcionários que forneceram toda a estrutura física e tecnológica para a realização deste trabalho e pelo acompanhamento em todos os processos técnico-administrativos, principalmente ao Coordenador da Divisão de Apoio à Pós-Graduação: João Martins Neto e à Secretária do Programa de Pós-Graduação em Química: Mayta Mamede Negreto Peixoto.

À TRANSPETRO S.A. (Uberlândia, Estado de Minas Gerais, Brasil) e à empresa Caramuru S.A. (São Simão, GO, Brasil) pelo fornecimento de amostras de diesel e do óleo de Pinhão Manso, respectivamente, para a preparação das amostras.

À Universidade Pedagógica – Moçambique - dirigida pelo Reitor Prof. Dr. Rogério José Uthui, pelo afastamento para a realização do meu mestrado.

Ao meu então diretor da Delegação da UP – Manica, MSc. António Cristos Pinto Madeira pela motivação e apoio que sempre me transmitia para o aprimoramento da minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Evaristo Domingos Uaila, Prof. Dr. André Eduardo Gulube e MSc. José Arão, docentes e colegas da Universidade Pedagógica – Moçambique pelos incentivos

demonstrados nas cartas de recomendação que tanto serviram para a minha admissão durante o concurso de bolsa.

A todos os meus colegas de serviço e alunos que sempre trabalharam comigo desde 1999 até hoje em Moçambique, onde fui professor nas Escolas Primárias de Matsilele (Chicualacuala) e de Tomanine (Guijá), nas Escolas Secundárias do Guijá (Guijá) e 7 de Abril (Chimoio), no Instituto Agrário de Lichinga (Lichinga) e na Universidade Pedagógica – Delegação de Manica pela convivência profissional e apoio moral durante os meus estudos.

Finalmente, agradeço aos demais que não os mencionei aqui, mas que direta ou indiretamente contribuíram e os que continuam contribuindo para o sucesso da minha vida em todos os âmbitos.

“A Ciência é um conjunto de conhecimentos racionais, certos ou prováveis, obtidos
metodicamente sistematizados e verificáveis, que fazem referência
a objetos de uma mesma natureza.”

Ander-Egg

RESUMO

O biodiesel trata-se de um combustível de fonte renovável que pode ser usado na sua forma pura ou em misturas com o diesel. No Brasil, a partir de novembro de 2014, o percentual do biodiesel em misturas com diesel foi fixado em 7% (v/v), através da Lei nº. 13.033, sendo a mistura denominada B7. Porém, durante os processos de transporte, armazenamento, distribuição e comercialização, essas misturas podem ser adulteradas por óleos vegetais ou minerais e outros produtos, com o intuito de fraudar ou contaminar indesejadamente o produto, tornando o produto fora da especificação de qualidade. Assim, para garantir a qualidade das misturas biodiesel/diesel é necessário desenvolver metodologias que forneçam respostas rápidas, de baixo custo e eficientes para o controle da qualidade deste combustível. Neste trabalho foi aplicada a Espectrometria no Infravermelho Médio (MIR) aliada a Cartas de Controle Multivariadas baseadas no Sinal Analítico Líquido (NAS) para desenvolver metodologias capazes de monitorar amostras conformes e não conformes dos biodieseis de Pinhão Manso e Crambe em misturas com diesel. Os biodieseis estudados foram produzidos a partir de seus óleos vegetais usando as rotas etílica e metílica. Em cada modelo foram construídas três cartas: (i) Carta NAS referente ao analito de interesse (biodiesel); (ii) Carta Interferente referente à contribuição de todos os outros componentes na amostra (diesel) e (iii) Carta Resíduo referente a quaisquer variações não sistemáticas nos espectros (ruído instrumental). Na etapa de calibração foram utilizadas 61 amostras dentro das especificações de qualidade, enquanto que na validação 665 amostras dentro e fora das especificações não usadas na calibração. Essa validação foi feita em relação ao teor do biodiesel nas misturas B7, e em relação à presença de adulterantes por: (i) substituição parcial do biodiesel por óleos de soja e de fritura residual; (ii) substituição parcial do diesel por óleo lubrificante automotivo residual e por gasolina e (iii) adição direta de cada um dos adulterantes às misturas B7. Todas as amostras preparadas dentro das especificações de qualidade foram corretamente classificadas como amostras dentro de controle, porque ficaram dentro dos limites estatísticos de todas as cartas; e as preparadas fora das especificações de qualidade foram classificadas como amostras fora de controle, porque saíram dos limites de pelo menos uma das cartas. Por isso, as metodologias desenvolvidas foram eficientes para o controle de qualidade desses tipos de biodieseis.

Palavras-Chave: Espectrometria MIR. Cartas de Controle Multivariadas. NAS. Biodiesel. Quimiometria.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable source of fuel that can be used in pure form or in blends with diesel. In Brazil, from November 2014, the percentage of biodiesel in blends with diesel was set at 7% (v/v), through Law N°. 13.033, the mixture being called B7. However, during the transport process, storage, distribution and marketing these mixtures may be adulterated by vegetable or mineral oils and other products, in order to forge or undesirably contaminate the product, making the product quality out of specification. Thus, to ensure the quality of biodiesel/diesel blends is necessary to develop methodologies that provide rapid and efficient responses to control the quality of this fuel. In this work was applied Mid Infrared Spectrometry (MIR) associated with Multivariate Control Charts based on Net Analyte Signal (NAS) to develop methodologies able to monitor compliant and non-compliant samples of *Jatropha* and *Crambe* biodiesels in mixtures with diesel. The biodiesels studied were produced from their vegetable oils using methyl and ethyl routes. In each model three charts were constructed: (i) NAS chart referring to the analyte of interest (biodiesel); (ii) Interference chart referring to the contribution of all other components in the sample (diesel) and (iii) Residual chart referring to any non-systematic variations in the spectra (instrumental noise). In calibration step 61 samples were used within the quality specifications, while the validation were used 665 samples “in” and “out” of specifications not used in the calibration step. This validation was done in relation to biodiesel content B7 blends and in relation to the presence of adulterants by: (i) partial substitution of biodiesel by soybean and waste frying oils; (ii) partial substitution of diesel by residual automotive lubricant oil and gasoline, and (iii) direct addition of each adulterant to B7 blends. All samples prepared within quality specifications were correctly classified as in control samples, because they were within the statistical limits of all the charts; and the samples prepared outside the quality specifications were classified as out of control samples, because they flag out of at least one of the charts limits. Therefore, the developed methodologies were efficient for the quality control of these types of biodiesels.

Keywords: MIR Spectrometry. Multivariate Control Charts. NAS. Biodiesel. Chemometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Plantas, frutos, sementes e biodiesel de Pinhão Manso.	26
Figura 2 – Plantas, frutos, sementes e biodiesel de Crambe.....	27
Figura 3 – Mecanismo de reação de esterificação via catálise ácida.....	29
Figura 4 – Mecanismo da formação de alcóxido.....	30
Figura 5 – Mecanismo de reação de transesterificação via catálise alcalina.....	30
Figura 6 – Mecanismos de saponificação de triglicerídeos.....	31
Figura 7– Mecanismos de neutralização de ácidos graxos livres.....	31
Figura 8 – Equação geral da reação da formação do biodiesel.	32
Figura 9 – Representação da ATR.....	40
Figura 10 – Representação da construção de uma matriz de dados X	43
Figura 11 – Decomposição da matriz X nas matrizes score (T), pesos (P) e resíduos (E)	44
Figura 12 – Formação das componentes principais.....	45
Figura 13 – Representação da Carta de Controle Univariada.	47
Figura 14 – Decomposição do sinal instrumental (r) em vetor NAS (r_k[*]), vetor interferente (r_{int}) e vetor residual (r_{res}).....	48
Figura 15 – Ilustração do desenvolvimento do espaço interferente, utilizando duas PCs.	50
Figura 16 – Projeção do vetor instrumental, r , no espaço interferente PP⁺ para a obtenção do vetor interferente, r_{int}	51
Figura 17 – Vetores B_k ortogonais ao espaço interferente.....	52
Figura 18– Representação da Carta de Controle NAS e os limites de confiança (---).	53
Figura 19 – Representação da carta de controle interferente e o limite de confiança (---).	55
Figura 20 – Representação da carta de controle do resíduo e o seu limite de confiança (---). ..	57
Figura 21 – Representação da Carta de Controle NAS com (---) limites de confiança; amostras de calibração (♦); e amostras de validação dentro de controle (*).	58
Figura 22 – Representação da carta de controle interferente com limite de confiança (---); amostras de calibração (♦) e; amostras de validação dentro de controle (*).	58
Figura 23 – Representação da Carta de Controle resíduo com limite de confiança (---); amostras de calibração (♦); e amostras de validação dentro de controle (*).	59
Figura 24 – Etapas da produção do biodiesel.	61
Figura 25 – Espectros das amostras do: (a) diesel puro e de misturas B7 autênticas do: (b) BMPM, (c) BEPM e (d) BMC.	67

Figura 26 – Espectros MIR das amostras de calibração corrigidas pela primeira derivada e as regiões selecionadas para a construção das Cartas de Controle Multivariadas.	68
Figura 27 – Decomposição do sinal espectral das amostras de calibração em vetores NAS, interferente e residual do: (a) BMPM, (b) BEPM e (c) BMC.	69
Figura 28 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de calibração (♦) do modelo do BMPM.	71
Figura 29 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de calibração (♦) do modelo do BEPM.	71
Figura 30 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de calibração (♦) do modelo do BMC.	71
Figura 31 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação dentro de controle (*); validação fora de controle com menor teor de biodiesel (x); e validação fora de controle com maior teor de biodiesel (♦) para o modelo do BMPM.	73
Figura 32 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação dentro de controle (*); validação fora de controle com menor teor de biodiesel (x); e validação fora de controle com maior teor de biodiesel (♦) para o modelo do BEPM.	74
Figura 33 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação dentro de controle (*); validação fora de controle com menor teor de biodiesel (x); e validação fora de controle com maior teor de biodiesel (♦) para o modelo do BMC.	74
Figura 34 – Gráfico de valores NAS contra a concentração real do biodiesel. Valores NAS de amostras do: conjunto D (*); conjunto B (♦); conjunto C (*); conjunto E (♦) dos modelos do: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.	76
Figura 35 – Vetores NAS dos espectros MIR com variação de bandas de absorção, quando se varia o teor do biodiesel para as amostras de calibração e de validação dos modelos do: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.	78
Figura 36 – Espectros MIR de amostras de misturas B7 autênticas (—) e de misturas com biodiesel adulterado por 30,0% (v/v): de óleos de soja (—) e de fritura residual (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.	80
Figura 37 – Cartas de controle multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação com biodiesel adulterado por óleo de soja (*); e validação com biodiesel adulterado por óleo de fritura residual (♦) para o modelo do BMPM.	81
Figura 38 – Cartas de controle multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação com biodiesel adulterado por óleo de soja (*); e validação com biodiesel adulterado por óleo de fritura residual (♦) para o modelo do BEPM.	82

Figura 39 – Cartas de controle multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com biodiesel adulterado por óleo de soja (*); e validação com biodiesel adulterado por óleo de fritura residual (◆) para o modelo do BMC.	83
Figura 40 – Diagnóstico dos vetores residuais das amostras de: calibração (—); validação com biodiesel adulterado por óleo de soja (—); e validação com biodiesel adulterado por óleo de fritura residual (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.....	84
Figura 41 – Espectros MIR de amostras de misturas B7 autênticas (—) e de misturas com diesel adulterado por 30,0% (v/v): de óleo lubrificante automotivo residual (—) e gasolina (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.	86
Figura 42 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com diesel adulterado por óleo automotivo residual (■); e validação com diesel adulterado por gasolina (◀) para o modelo do BMPM.	87
Figura 43 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com diesel adulterado por óleo automotivo residual (■); e validação com diesel adulterado por gasolina (◀) para o modelo do BEPM.	88
Figura 44 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com diesel adulterado por óleo automotivo residual (■); e validação com diesel adulterado por gasolina (◀) para o modelo do BMC.	88
Figura 45 – Diagnóstico dos vetores residuais das amostras de: calibração (—); validação com diesel adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (—); e validação com diesel adulterado por gasolina (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.....	89
Figura 46 – Espectros MIR de amostras de B7 autênticas (—) e de B7 adulteradas por 30,0% (v/v): óleos de soja (—) e de fritura residual (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.	91
Figura 47 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo de soja (★); e validação com B7 adulterado por óleo de fritura residual (◀) para o modelo do BMPM.	92
Figura 48 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo de soja (★); e validação com B7 adulterado por óleo de fritura residual (◀) para o modelo do BEPM.	93
Figura 49 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo de soja (★); e validação com B7 adulterado por óleo de fritura residual (◀) para o modelo do BMC.	93

Figura 50 – Diagnóstico dos vetores NAS das amostras de: calibração (—); validação com B7 adulterado por óleo de soja (—); e validação com B7 adulterado por óleo de fritura residual (—), para os modelos de: (a) BMPM, (b) BEPM e (c) BMC.	94
Figura 51 – Espectros MIR de amostras de B7 autênticas (—) e de B7 adulteradas por 30,0% (v/v): de óleo lubrificante automotivo residual (—) e de gasolina (—), para os modelos de: (a)BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.	96
Figura 52 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (★); e validação com B7 adulterado por gasolina (▼) para o modelo do BMPM.	97
Figura 53 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (★); e validação com B7 adulterado por gasolina (▼) para o modelo do BEPM.	98
Figura 54 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (★); e validação com B7 adulterado por gasolina (▼) para o modelo do BMC.	98
Figura 55 – Diagnóstico dos vetores residuais das amostras de: calibração (—); validação com B7 adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (—); e validação com B7 adulterado por gasolina (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de qualidade do biodiesel com base nas normas ANP, ASTM D6751 e EN ...	35
Tabela 2 – Composição percentual de amostras dos conjuntos calibração e validação dos modelos em relação ao teor.	62
Tabela 3 – Composição percentual de amostras de validação adulteradas por substituição parcial do biodiesel por óleos de soja e de fritura residual.....	63
Tabela 5 – Composição percentual de amostras de validação adulteradas por adição direta às misturas B7 de óleos de soja, de fritura residual, lubrificante automotivo residual e gasolina...	64
Tabela 6 – Valores dos limites estatísticos das cartas NAS, interferente e residual.	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT NBR	Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society of Testing and Materials</i>)
ATR	Refletância Total Atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
B0	Diesel Puro
B100	Biodiesel Puro
BX	Mistura Biodiesel/Diesel com X% de Biodiesel
BEPM	Biodiesel Etílico de Pinhão Manso
BMC	Biodiesel Metílico de Crambe
BMPM	Biodiesel Metílico de Pinhão Manso
CEN	Comitê Europeu de Normalização (do francês, <i>Comité Européen de Normalisation</i>)
CNPE	Conselho Nacional da Política Energética
EN	Norma Europeia (do inglês, <i>European Norm</i>)
ESI-MS	Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (do inglês, <i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i>)
FT-MIR	Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Mid Infrared</i>)
FT-NIR	Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Near Infrared</i>)
GC-MS	Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massas (do inglês, <i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>)
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos (do inglês, <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>)
iPLS	Quadrados Mínimos Parciais por Intervalos (do inglês, <i>Interval Partial Least Squares</i>)
KNN	K Vizinho mais Próximo (do inglês, <i>K-Nearest Neighbors</i>)
LC-MS	Cromatografia Líquida – Espectrometria de Massa (do inglês, <i>Liquid Chromatography – Mass Spectrometry</i>)
LDA	Análise Discriminante Linear (do inglês, <i>Linear Discriminant Analysis</i>)

MIR	Infravermelho Médio (do inglês, <i>Mid Infrared</i>)
NAS	Sinal Analítico Líquido (do inglês, <i>Net Analyte Signal</i>)
NIR	Infravermelho Próximo (do inglês, <i>Near Infrared</i>)
NOC	Condições Normais de Operação (do inglês, <i>Normal Operation Condition</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear (do inglês, <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
PC	Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Components</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Components Analysis</i>)
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro
PETROMOC	Petróleos de Moçambique
PLS	Quadrados Mínimos Parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares</i>)
PLS-DA	Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares – Discriminant Analysis</i>)
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RANP	Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
RMSEC	Erro Quadrático Médio de Calibração (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)
RMSECV	Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Cross-Validation</i>)
RMSEP	Erro Quadrático Médio de Previsão (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>)
SIMCA	Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe (do inglês, <i>Soft Independent Modelling of Class Analogy</i>)
SVM	Máquinas de Vetores de Suporte (do inglês, <i>Support Vector Machines</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivos.....	22
1.1.1 Objetivo Geral	22
1.1.2 Objetivos Específicos	22
2 BIODIESEL	23
2.1 Matérias-primas Utilizadas na Produção de Biodiesel no Brasil.....	23
2.2 Mecanismos de Produção do Biodiesel	27
2.3 Distinção dos Tipos de Biodieseis	32
2.4 Parâmetros de Qualidade do Biodiesel.....	34
2.5 Adulteração do Biodiesel	36
3 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO.....	39
3.1 Refletância Total Atenuada	40
4 MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS.....	42
4.1 Organização de Dados.....	42
4.2 Classificação dos Métodos Quimiométricos	43
4.2.1 Análise de Componentes Principais	44
4.2.2 Cartas de Controle	45
4.2.2.1 <i>Cartas de Controle Multivariadas.....</i>	<i>47</i>
4.2.2.2 <i>Sinal Analítico Líquido</i>	<i>48</i>
4.2.2.3 <i>Construção do Espaço Interferente</i>	<i>49</i>
4.2.2.4 <i>Vetor Interferente</i>	<i>50</i>
4.2.2.5 <i>Vetor de Regressão NAS.....</i>	<i>51</i>
4.2.2.6 <i>Cálculo dos Limites Estatísticos para as Cartas NAS, Interferentes e Resíduos</i>	<i>52</i>
4.2.2.6.1 <i>Carta de Controle NAS.....</i>	<i>53</i>
4.2.2.6.2 <i>Carta de Controle Interferente</i>	<i>54</i>
4.2.2.6.3 <i>Carta de controle Resíduo</i>	<i>55</i>

4.2.2.7 Validação das Cartas de Controle	57
4.2.2.7.1 Carta de controle NAS para Novas Amostras	57
4.2.2.7.2 Carta de Controle Interferente para Novas Amostras	58
4.2.2.7.3 Carta de Controle Resíduo para Novas Amostras	58
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	60
5.1 Produção do Biodiesel	60
5.2 Preparação de Amostra	61
5.3 Obtenção dos Dados Espectrais de Infravermelho Médio	65
5.4 Construção das Cartas de Controle Multivariadas	65
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
6.1. Caracterização dos Espectros MIR do Diesel Puro e de Misturas B7 Autênticas	66
6.2 Cartas de Controle Multivariadas para Misturas Biodiesel/diesel	67
6.3 Validação das Cartas de Controle Multivariadas	72
6.3.1 Validação das Cartas de Controle em Relação ao Teor do Biodiesel	72
6.3.2 Validação das Cartas de Controle em Relação à Presença de Adulterantes	78
6.3.2.1 Adulteração do Biodiesel nas Misturas Biodiesel/diesel	79
6.3.2.2 Adulteração do Diesel nas Misturas Biodiesel/diesel	84
6.3.2.3 Adulteração das Misturas B7 por Adição Direta de Óleos de Soja e de Fritura Residual	89
6.3.2.4 Adulteração das Misturas B7 por Adição Direta do Óleo Lubrificante Automotivo Residual e de Gasolina	94
7 CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)¹ define o biodiesel como combustível de mono-alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtido a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação de óleos vegetais ou gorduras de origem animal com álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, em meio ácido ou básico.

Devido ao rápido desenvolvimento mundial, aumento da população, expansão da urbanização e ao crescimento econômico, a procura de energia está cada vez mais elevada.² Para atender a essa procura, utilizam-se diferentes combustíveis fósseis, geralmente de fontes não renováveis e derivados do petróleo cujas reservas são limitadas. Outro fato importante é que durante a sua combustão são emitidos gases poluentes que causam danos ao meio ambiente.³⁻⁵ Estudos relatam que o uso de combustíveis alternativos, principalmente os derivados de fontes renováveis como o biodiesel, pode reduzir significativamente os danos ambientais causados, pois minimiza as emissões de gases de efeito estufa dependendo da matéria-prima utilizada. Os combustíveis renováveis são menos tóxicos pela ausência de compostos sulfurados e aromáticos voláteis, por emitirem menos materiais particulados e, em alguns casos, por serem biodegradáveis no meio ambiente. Além disso, as características físicas e químicas (como viscosidade cinemática, ponto de fulgor, cinzas sulfatadas) do biodiesel são similares ao diesel derivado do combustível fóssil.³

O uso do biodiesel apresenta entre outras as seguintes vantagens:

- Diminuição de CO₂ na atmosfera, porque na produção agrícola das matérias-primas ocorre a captação de CO₂ da atmosfera durante o período de crescimento através do fenômeno da fotossíntese.
- Pouca quantidade de CO₂ é liberada durante a combustão nos motores, o que auxilia no controle do efeito estufa.
- Possui elevado número de cetano e ponto de fulgor, pois o biodiesel é constituído por longas cadeias lineares que são facilmente craqueadas sob pressão e aquecimento, apresentando, deste modo, melhor característica de ignição que o diesel.
- O aumento na demanda por produtos agrícolas gera oportunidades de emprego e renda para a população rural na Agricultura familiar.
- Diminui o déficit na balança comercial deste produto através da diminuição da importação de diesel.

- Diversificação da matriz energética através da introdução de novas tecnologias para a produção, distribuição e logística dos biocombustíveis.
- Facilidade da reação de transesterificação que reduz a viscosidade do óleo, gerando propriedades que se aproximam as do diesel convencional.

O número de cetano de um combustível para máquinas que operam segundo o ciclo diesel é a qualidade de combustão medida entre a injeção de combustível e o início da combustão. A adição de biodiesel em diesel aumenta o número de cetano, pois frequentemente o número de cetano do biodiesel é de 47 ou valores superiores. No entanto, comparativamente ao diesel, o biodiesel apresenta algumas desvantagens das quais se podem citar: a maior produção do glicerol como subproduto pode incrementar negativamente o seu preço no mercado e diminuir consequentemente o lucro da produção do biodiesel;⁴ rápida deterioração comparada ao óleo diesel;⁵ a baixa energia de combustão; ser higroscópico;⁶ problemas na atomização na câmara de combustão devido à sua maior viscosidade e propriedades defluxo com baixa temperatura, ou formar pequenos cristais que podem comprometer o bom funcionamento do motor.⁷⁻¹⁰

Como as propriedades físico-químicas do biodiesel são semelhantes às do óleo diesel, em quaisquer proporções, o biodiesel pode ser utilizado na sua forma pura ou em mistura com diesel em motores de ciclo diesel.^{11, 12} O biodiesel usado na sua forma pura é denominado B100 e em misturas com o diesel BX, onde X corresponde à proporção percentual volumétrica do biodiesel na mistura.

A maior parte da venda de biodiesel no Brasil é feita em leilões da ANP, o que possibilita que empresas adquirentes escolham as usinas de acordo com as suas necessidades e mediante consultas às distribuidoras, que também participam ativamente no processo. Até julho de 2015 (43º leilão), nessa modalidade de venda, além do preço e de fatores logísticos considerados nos leilões anteriores, foram incorporados outros fatores, como regularidade do suprimento, qualidade e confiabilidade do fornecedor. Outro fator a considerar é que os valores adicionais de revenda do biodiesel são repassados às usinas, descartada a margem de intermediação do produtor. O Brasil produziu até maio de 2015 1.609 mil m³, representando um aumento de 28,4% em relação ao mesmo período de 2014. Isso significa que a tendência da produção está aumentando conforme as necessidades de mercado. Tal fato demonstra a viabilidade na substituição ainda que parcial do óleo diesel pelo biodiesel, fortalecendo o agronegócio de matérias-primas usadas na produção do biodiesel.¹³

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira foi criada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, introduzindo um percentual mínimo de adição ao óleo diesel de 2%

(v/v), denominado B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel).¹⁴ A Resolução nº 2, de 13 de março de 2008, do Conselho Nacional da Política Energética (CNPE), aumentou a mistura obrigatória de biodiesel no diesel de 2% (v/v) para 3% (v/v).¹⁵ A resolução nº 2, de 27 de abril de 2009, do CNPE, determinou que o percentual de biodiesel fosse de 4% (v/v) a partir de julho de 2009, permitindo percentuais entre 4% e 5% (v/v), dependendo da viabilidade econômica. A partir de 1º de janeiro de 2010, através da resolução nº 6/2009 da CNPE, foi estabelecida a adição de 5% de biodiesel ao diesel, publicado no Diário Oficial da União em 26 de outubro de 2009.¹⁶ Recentemente, através da Lei Nº 13.033, o percentual do biodiesel foi alterado de 5% (v/v) para 6% (v/v) a partir de julho de 2014 e para 7% (v/v) a partir de novembro de 2014.¹⁷ A mistura B7 (7% de biodiesel e 93% de diesel) atualmente usada no Brasil está em conformidade com as praticadas em outros países do mundo, que variam entre 2,0-35,0%, como por exemplo, Estados Unidos da América, Alemanha e Canadá (20%), República Checa (30%) e França (35%).¹⁸

A cooperação Brasil-Moçambique na área dos biocombustíveis é recente. Por isso, este fato motivou a elaboração do projeto de pesquisa deste trabalho. Essa cooperação emergiu no cenário internacional da política externa dos dois países em 2007, com a assinatura do memorando de entendimento na área dos biocombustíveis. As motivações são, tanto de natureza conjuntural, quanto de semelhança geopolítica e geoestratégica, onde as potencialidades bioenergéticas de Moçambique, em conjunto com as tecnologias brasileiras na área, vão agregar além de lucros, uma maior representatividade de ambos no cenário energético internacional.¹⁹

A presente dissertação está dividida em sete capítulos, nomeadamente, a Introdução, como primeiro capítulo, apresenta uma breve descrição da demanda energética e a necessidade do uso do biodiesel como fonte alternativa para a substituição do óleo diesel; a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; a cooperação bilateral Moçambique-Brasil na área de biocombustíveis que motivou o surgimento do projeto de pesquisa deste trabalho; e os objetivos deste trabalho.

O segundo capítulo, Biodiesel, apresenta de forma geral as matérias-primas que se utilizam na produção de biodiesel no Brasil; os mecanismos de produção do biodiesel; distinção dos tipos de biodieseis; parâmetros de qualidade do biodiesel; e os casos de adulteração do biodiesel. Ainda neste capítulo são apresentadas as revisões bibliográficas dos trabalhos desenvolvidos para distinguir os tipos de biodieseis provenientes de diferentes matérias-primas, e as metodologias analíticas usadas para o controle de qualidade de misturas biodiesel/diesel em relação ao teor e em relação à presença de adulterantes.

O terceiro capítulo, Espectrometria no Infravermelho Médio, descreve as aplicações mais frequentes na região do espectro e as vantagens do uso do espectrômetro com Transformada de Fourier e da Refletância Total Atenuada para o controle de qualidade de biocombustíveis.

O quarto capítulo, Métodos Quimiométricos, apresenta o princípio geral de análise multivariada, a organização e pré-tratamento dos dados, a análise dos componentes principais durante a calibração multivariada. Dentre os métodos quimiométricos, neste capítulo é descrito apenas o das Cartas de Controle Multivariadas, com a devida descrição teórica do seu princípio do monitoramento de qualidade baseado no Sinal Analítico Líquido (NAS).

O quinto capítulo, Procedimento Experimental, apresenta descrições de: produção do biodiesel, preparação de amostras dos conjuntos de calibração e validação com as respectivas concentrações, aquisição de dados espectrais na Espectrometria no Infravermelho Médio (MIR) e uma breve descrição da construção dos modelos de Cartas de Controle Multivariadas.

O sexto capítulo, Resultados e Discussão, apresenta os resultados obtidos em cada um dos modelos de controle de qualidade dos biodieseis de Pinhão Manso e Crambe. É aqui onde se fez a análise e discussão detalhadas dos resultados e das potencialidades do uso da técnica de Espectrometria MIR aliada ao método de Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS para o controle de qualidade dos biodieseis estudados. São apresentados e caracterizados os espectros das amostras usadas em cada modelo e o diagnóstico de vetores.

O sétimo capítulo, Conclusões, apresenta a síntese das principais conclusões em relação às metodologias aplicadas conforme os objetivos do projeto de pesquisa.

Finalmente, as Referências Bibliográficas que serviram de suporte para a produção deste trabalho são apresentadas no final da dissertação.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

- Desenvolver metodologias analíticas capazes de classificar e monitorar amostras conformes e não conformes de biodieseis de Pinhão Manso e Crambe em misturas com diesel usando a técnica de Espectrometria no Infravermelho Médio aliada ao método de Cartas de Controle Multivariadas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Empregar a técnica de Espectrometria no Infravermelho Médio para obter espectros de amostras de diesel, biodieseis e suas misturas conformes ou não conformes;
- Construir modelos de Cartas de Controle Multivariadas para monitorar a qualidade de biodieseis em conformes e não conformes, através das três cartas: (i) Carta NAS para monitorar o analito de interesse (biodiesel); (ii) Carta interferente para monitorar o sinal da matriz (diesel) e (iii) Carta resíduo para monitorar qualquer variação não sistemática (ruído instrumental);
- Monitorar as misturas B7 diesel/biodiesel em relação ao teor, adulteração do biodiesel, adulterações/contaminações no diesel e adição direta de adulterantes nas misturas B7.

2 BIODIESEL

2.1 Matérias-primas Utilizadas na Produção de Biodiesel no Brasil

Como a produção de biodiesel não possui restrições técnicas quanto aos diferentes tipos de óleos vegetais e gorduras animais, frequentemente são investigadas oleaginosas mais abundantes e adaptáveis às condições climáticas e do solo de uma região.²⁰ Assim, a inserção do biodiesel na matriz energética representa uma possibilidade ao fortalecimento da agroindústria regional e à geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar e possibilitando o consórcio de culturas.²¹

A escolha da matéria-prima para a produção do biodiesel é uma decisão estratégica agrícola e depende essencialmente da quantidade energética existente na matéria-prima por cada unidade de volume ou de massa produzida, da quantidade de energia gerada por unidade de energia gasta e do custo da unidade de energia produzida. Fora isso, a escolha das matérias-primas deve seguir os critérios específicos de qualidade estabelecidos para cada tipo de biodiesel, e que correspondem aos motores ou máquinas de combustíveis movidos por eles.^{1, 22} Outro fator a considerar na escolha da matéria-prima é o tipo de óleo, porque se apresentar um elevado teor de cadeias carbônicas saturadas será menos suscetível à oxidação, mas, por outro lado, solidifica-se a temperaturas mais altas. Já os óleos ricos em insaturados e poli-insaturados solidificam-se somente a temperaturas mais baixas, mas, em contrapartida, sofrem oxidação mais facilmente.⁷

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) definiu que a cadeia produtiva do biodiesel seja direcionada para atender à produção agrícola com origem na agricultura familiar, ou seja, a introdução desse biocombustível na matriz energética brasileira é realizada por uma política energética com forte aspecto social, cujo êxito depende da escolha da matéria-prima de maior viabilidade da região. Por isso, várias pesquisas têm sido desenvolvidas sobre a produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas²³⁻²⁶ e o seu desempenho em motores e as emissões de gases de escape.²

Dentre as matérias-primas usadas na produção do biodiesel no Brasil, a soja é a mais utilizada em cerca de 80% do biodiesel produzido,^{7, 27, 28} porque possui uma cadeia produtiva bem estabelecida, grande disponibilidade, com técnicas de cultivo e comercialização consagradas, embora com baixos índices de densidade energética, balanço energético e geração de emprego. Das outras matérias-primas usadas para a produção do biodiesel, fazem

parte a gordura animal, os óleos de algodão, de fritura residual, de dendê, palma, Pinhão Manso e Crambe.^{27, 29}

O elevado custo de produção do óleo e a opção de exportar o grão, o farelo ou o próprio óleo para o mercado internacional constituem uma restrição ao óleo de soja para destinar a produção de biodiesel. A utilização de óleos comestíveis para fins de produção de biodiesel pode levar à sua escassez ou ao aumento dos preços, porque a sua produção é subsidiada pelo Governo sem pagamento de incentivos fiscais e impostos, fato que pode inviabilizar economicamente o processo.³⁰⁻³³ Futuramente, os óleos comestíveis não serão subsidiados para a produção do biodiesel, de modo a incentivar o uso de matérias-primas que não entram na cadeia alimentar humana.³⁴ Portanto, é necessário encontrar novas matérias-primas adequadas para a produção de biodiesel, que não sejam óleos vegetais comestíveis e que se desenvolvam em terra agrícolas com o uso do mínimo de insumos agrícolas²⁷ e de acordo com as condições climáticas e do tipo do solo,²⁰ como Pinhão Manso e Crambe.

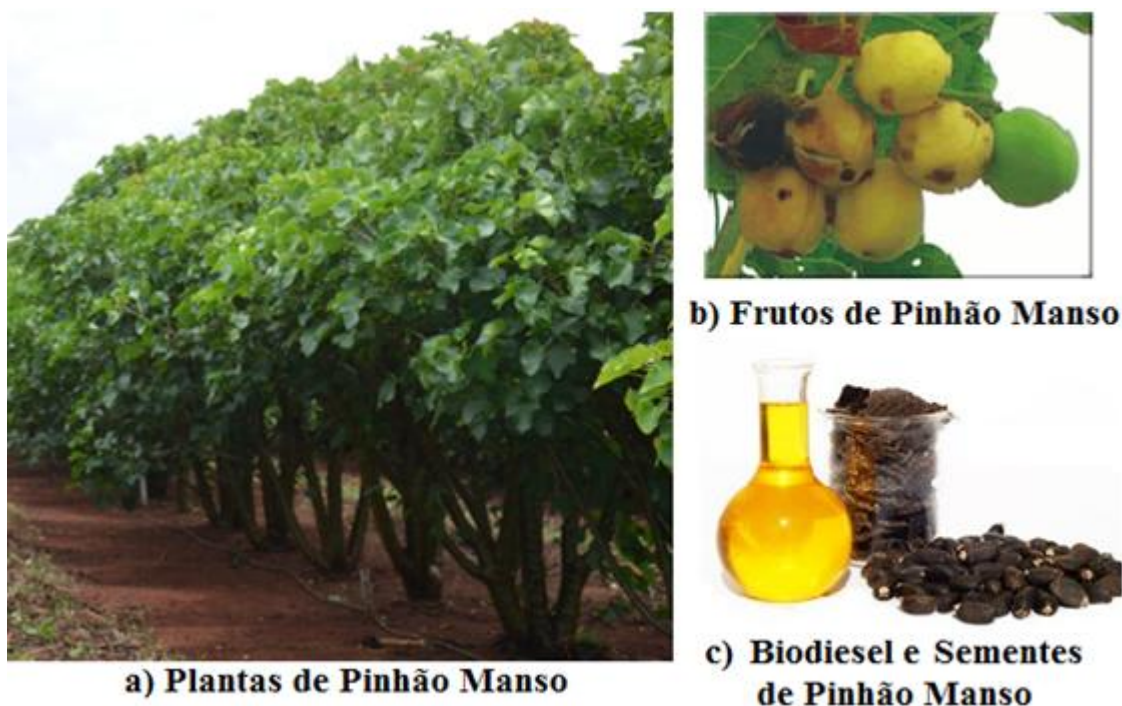
O Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.) apresenta vantagens sobre a soja, pois a produção comercial do seu óleo tem como principal finalidade a produção de biodiesel, não sendo empregado na alimentação humana,³⁵ muito menos na animal devido à presença de substâncias tóxicas e cancerígenas em suas sementes, tais como os ésteres do forbol,³⁶ curcinas³⁷ e flavonóides.³⁸

A planta do Pinhão Manso (Figura 1) é um arbusto cuja altura normal é de dois a três metros, resistente às terras secas, tem crescimento rápido, com tronco de cerca de vinte centímetros de diâmetro dividido desde a base em compridos ramos com numerosas cicatrizes produzidas pela queda das folhas. As suas folhas são verdes brilhantes, largas e alternas, com nervuras esbranquiçadas e salientes na face inferior. O fruto é capsular avóide achatado nas extremidades, inicialmente verde, passando a amarelo, castanho e por fim preto, quando atinge o estágio de maturação. A semente é relativamente grande, de cor cinza com uma película branca que envolve os embriões donde se extrai o óleo que produz o biodiesel. O seu óleo apresenta baixa acidez, boa estabilidade à oxidação comparativamente ao óleo de soja, baixa viscosidade em relação ao óleo de rícino e melhores propriedades de refrigeração em relação ao óleo de palma.³² Além disso, a viscosidade, teor de ácidos graxos livres e a densidade do óleo e do seu biodiesel são estáveis durante o período de armazenamento,³⁹ fazendo com que o biodiesel produzido satisfaça os padrões exigidos pela ANP.⁴⁰ Um outro aspecto não menos importante é o fato de a sua semente, ao ser prensada para se obter o óleo, produz uma farinha como produto secundário, que pode ser reaproveitada para alimentar digestores e gaseificadores na produção de biogás de cozinha ou para motores ou, ainda, ser

usado como adubo.³² Além disso, o teor de óleo encontrado nas sementes do Pinhão Manso é maior do que na maioria das oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel.⁴⁰⁻⁴³ Esta oleaginosa consiste numa alternativa muito promissora para a produção de biodiesel, segundo estudos realizados em diferentes países, como Reino Unido, Indonésia, Índia, China, Malásia e Tailândia, onde destacam a vantagem em apresentar baixo custo de produção em terras secas e marginais e sua sustentabilidade na produção de biodiesel.³²

O Governo de Moçambique identificou matérias-primas para produção de biodiesel, onde a *Jatropha curcas L.* é tida como fonte promissora, apesar das tecnologias de produção desta oleaginosa se encontrar na fase inicial.⁴⁴ Moçambique tem firmado projetos com o Brasil visando a parcerias tecnológicas e comerciais para a produção de biocombustíveis, produção já consolidada no Brasil e com grande interesse ao Governo moçambicano. O Governo de Moçambique disponibilizou, em 2007, 60.000 hectares de terras para o cultivo de Pinhão Manso em um projeto de produção de biodiesel na Província de Gaza, sul do país. Já foram plantados os primeiros 1.000 hectares de Pinhão Manso, além de preparados os solos para uma segunda plantação comercial de 5.000 hectares nas Províncias de Gaza, Sofala e Manica, no centro do país. Nessa parceria, destaca-se ainda o início do funcionamento da usina de etanol em Moçambique da Empresa Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS) em parceria com a Empresa Petróleos de Moçambique (PETROMOC), S.A.R.L. Portanto, na temática de biocombustíveis, Moçambique é o primeiro país africano a desenvolver um Plano Nacional para Biocombustíveis a partir de dezembro de 2007.^{44, 45} Nesse contexto, com o aumento da procura da matéria-prima para a produção de bioenergia líquida de óleos vegetais, essa oleaginosa mostra-se como uma das principais opções, embora seja necessário vencer alguns desafios técnico-científicos relacionados ao sistema de produção e aproveitamento da torta.³²

Figura 1 – Plantas, frutos, sementes e biodiesel de Pinhão Manso.



Fonte: O autor

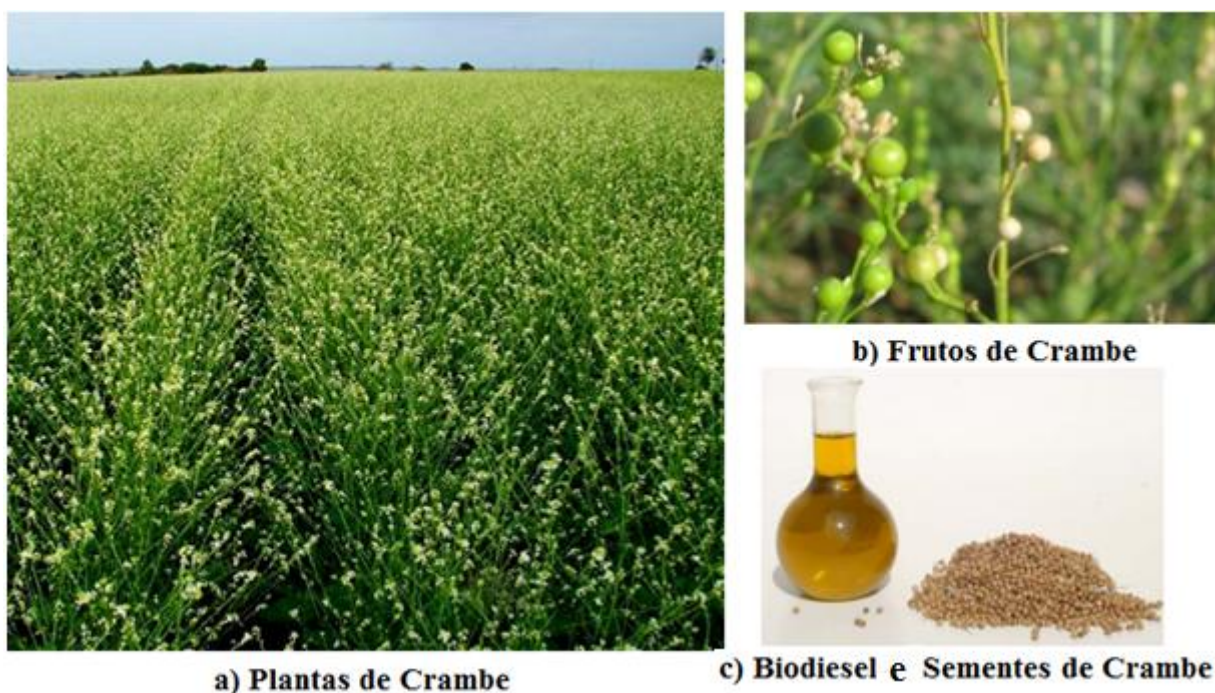
Outra matéria-prima promissora para a produção do biodiesel é o Crambe (*Crambe abyssinica*), uma cultura de inverno pouco conhecida, cujo óleo pode ser utilizado na produção de biodiesel. É uma planta herbácea perene com altura entre trinta a oitenta centímetros (Figura 2) e tem origem na região mediterrânea. No Brasil, o cultivo do Crambe foi iniciado na década de 1990 no Estado do Mato Grosso do Sul, mas também é cultivada nas regiões sul e sudeste do país.⁴⁶ Ela apresenta vantagens por ser muito resistente à seca e geadas, possui um ciclo de cultivo muito reduzido, rusticidade, bom potencial produtivo e com baixos custos referentes à produção e ao cultivo mecanizado.³³ A semente de Crambe tem óleo com alta concentração de ácido erúico (ácido graxo monoinsaturado),⁴⁷ não sendo, por isso, adequado para a alimentação humana e animal.³³ As suas sementes e frutos são ricos (até 25,0 – 35,0%) em óleo com predominância dos ácidos graxos erúico, linoléico e palmitoleico.^{6, 47, 48}

O óleo de Crambe apresenta um teor de 60% de ácidos graxos monoinsaturados e 10,0% de poli-insaturados, contra mais de 50% de poli-insaturados encontrados no óleo de soja; apresenta melhor estabilidade oxidativa quando comparado ao óleo de soja. Esses ácidos graxos poli-insaturados presentes no óleo de soja são mais suscetíveis à oxidação, e, por consequência, o biodiesel gerado também será menos estável. A transesterificação de misturas contendo óleos de soja e Crambe pode melhorar a qualidade do biodiesel aumentando a sua

estabilidade oxidativa.^{49, 50} O óleo de Crambe ainda pode ser usado como lubrificante industrial, inibidor de corrosão, ingrediente para a fabricação da borracha sintética, na produção de filmes plásticos, nylon, adesivos e para isolamento elétrico. Também pode ser utilizado nas indústrias químicas e farmacêuticas.⁵¹

O biodiesel de Crambe tem o mesmo consumo e eficiência na conversão energética específica aos motores de óleo diesel e com uma redução significativa de emissão de gases como o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx) e dióxido de enxofre (SO₂).⁵²

Figura 2 – Plantas, frutos, sementes e biodiesel de Crambe.



Fonte: O autor

2.2 Mecanismos de Produção do Biodiesel

O biodiesel pode ser produzido por diferentes rotas,⁵³⁻⁵⁶ através de diferentes matérias-primas de origem animal ou vegetal, que são fontes de ácidos graxos, com alcoóis de cadeia curta, sendo o metanol ou etanol os mais usados. O etanol tem origem renovável e uma produção mais consolidada no Brasil, é mais seguro por ser consideravelmente menos tóxico que o metanol, o seu biodiesel tem maior número de cetano e poder lubrificante comparativamente com o biodiesel produzido a partir da rota metílica. Porém, o etanol apresenta desvantagem em relação ao metanol pelo fato de ele promover maior dispersão do glicerol, um subproduto na produção do biodiesel, tornando-se mais difícil a separação das fases. Deste modo, aumenta o custo da produção e reduz o rendimento da mesma.^{57, 58} Assim,

para aumentar o rendimento da reação de transesterificação utiliza-se o excesso do álcool e remoção do glicerol. Já o metanol apresenta como vantagens maior rendimento de ésteres, menor consumo do álcool e maior eficiência energética.^{57, 59}

Para a produção de biodiesel, a transesterificação de gorduras animais ou óleos vegetais é realizada na presença de catalisadores ácidos, alcalinos ou enzimáticos. Os homogêneos alcalinos são os mais usados, pois são eficientes e promovem altos rendimentos, embora sejam mais sensíveis à água. Apesar de serem menos ativos, o NaOH e o KOH são de baixo custo, apresentam rendimentos satisfatórios durante a reação e têm sido amplamente empregados. Mas, como NaOH é uma base forte que o KOH, diminui o rendimento e pode causar a reação de saponificação em vez da reação de transesterificação.^{58, 60} A catálise ácida geralmente usa o H_2SO_4 como catalisador, tem uma reação mais lenta, exige temperaturas altas, maiores pressões e quantidades de alcoóis em relação à catalise alcalina. Todavia, a catálise ácida apresenta a vantagem de não sofrer interferência com a presença de água na reação. Na reação de transesterificação com catálise alcalina é formado um alcóxido que reage com o triglicerídeo, enquanto na catálise ácida o triglicerídeo ataca o hidrogênio do ácido e depois forma um composto intermediário tetraédrico pela reação com o álcool.^{58, 61}

Há outros fatores encontrados nos óleos vegetais brutos e refinados, que podem causar dificuldades nos processos de produção do biodiesel bem como diferenças em relação à qualidade dos produtos formados. No entanto, devido à versatilidade e à facilidade do uso da catálise alcalina, esta vem sendo utilizada desde o início do PNPB.⁶² Contudo, esta rota de produção é mais empregada em óleos vegetais refinados ou degomados, e não em óleos com elevado teor de água ou ácidos graxos livres.^{9, 53, 63, 64}

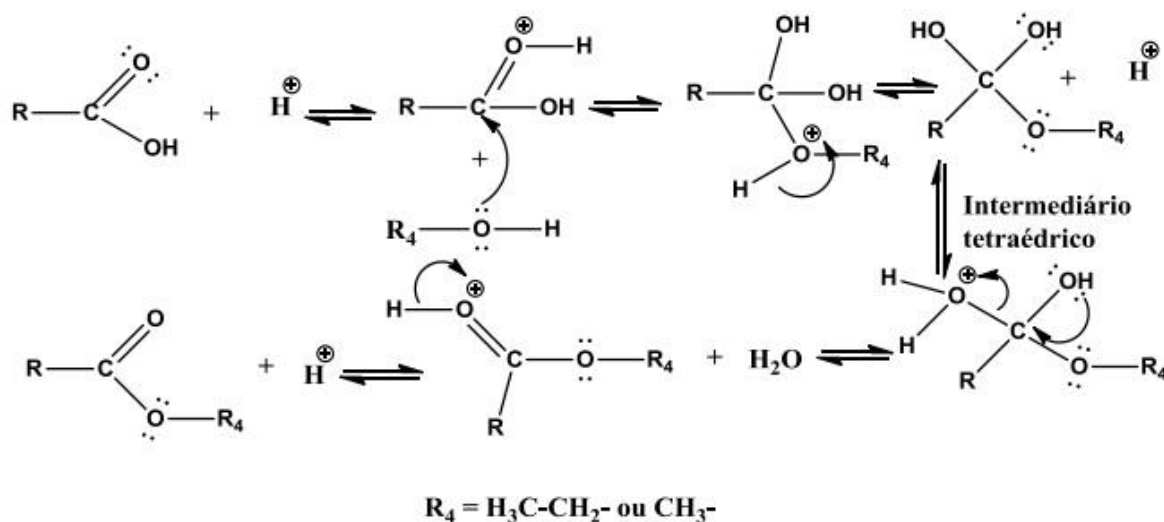
Os óleos vegetais brutos apresentam diversas impurezas, principalmente os ácidos graxos livres que são removidos no processo de refino através de etapas de degomagem e neutralização. Esses ácidos graxos livres podem desfavorecer a catálise do biodiesel, pois consomem maior quantidade de reagentes e catalisadores através de reações paralelas, e na execução dessas etapas de refino eleva muito o custo da produção.^{65, 66} Os óleos vegetais não são utilizados diretamente como combustíveis por apresentarem maior viscosidade, o que pode provocar danos aos motores automotivos, sendo necessária uma reação de transesterificação para reduzir tal viscosidade.

Devido ao alto teor de ácidos graxos livres presentes nos óleos de Pinhão Manso^{55, 62, 67} e de Crambe,^{33, 48, 68} para a produção dos biodieseis (ésteres metílicos e etílicos), foi usada a catálise dupla, isto é, catálises ácida e alcalina. Tendo em conta os aspectos e influências que cada tipo de catálise sofre nas diferentes condições, a catálise dupla mostrou-se como uma

metodologia intermediária aos dois processos, de modo a utilizar as vantagens de ambos os processos com o elevado rendimento em massa e a pouca interferência da catálise ácida frente a impurezas do óleo vegetal, e a elevada velocidade de conversão de ésteres na catálise alcalina.^{55, 67} A catálise ácida foi utilizada como forma de tratamento dos óleos vegetais para obter uma mistura com baixo teor de ácidos graxos livres, convertendo-os em ésteres metílicos ou etílicos como mostra a Figura 3. A alternativa da esterificação mostrou-se viável pelo fato de que, no refino do óleo, os ácidos graxos livres são convertidos em sabões de ácidos graxos, enquanto que com a catálise ácida eles são convertidos em ésteres alquílicos derivados de ácidos graxos.⁶⁹

A conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos ou etílicos reduz a acidez do óleo vegetal e facilita a transesterificação a partir da catálise alcalina, que transforma os triglicerídeos em ésteres alquílicos, obtendo um biodiesel a partir dessas matérias-primas. A seguir são mostrados os mecanismos de reações de obtenção do biodiesel pela catálise dupla.

Figura 3 – Mecanismo de reação de esterificação via catálise ácida.



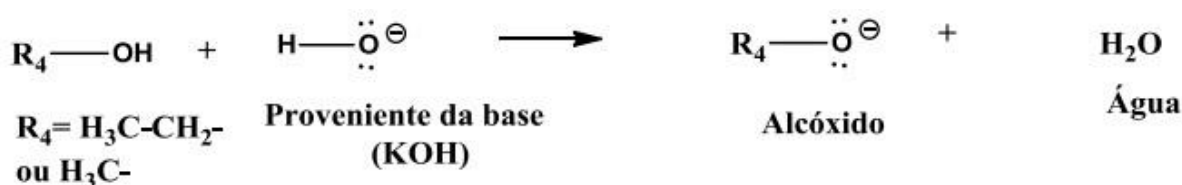
Fonte: CLAYDEN, 2011

A catálise ácida é muito usada devido à ausência de interferências de água ou impurezas, pois a presença do ácido favorece o ataque do álcool, fazendo com que a reação de transesterificação ocorra lentamente, se acompanhada pela catálise alcalina. Todavia, a reação de esterificação ácida é mais rápida que a de transesterificação, sendo muito aconselhada para óleos com alto teor de ácidos graxos livres.^{54,69} O emprego de óleos vegetais brutos é possível através dessa metodologia, sendo o tratamento de óleos realizado pela catálise ácida. Assim,

usa-se a matéria-prima mais barata e o processo mais flexível, podendo-se empregar diferentes oleaginosas e viabilizar economicamente a produção do biodiesel.⁶²

Como a produção do biodiesel por catálise alcalina é afetada pela presença de ácidos graxos livres e água, é necessário duas etapas de tratamento do óleo vegetal: a primeira, uma neutralização e outra a secagem precedendo a produção de ésteres metílicos ou etílicos para minimizar a acidez e umidade do óleo. A transesterificação ocorre devido à formação de alcóxido (metóxido ou etóxido, dependendo do álcool), conforme a Figura 4:

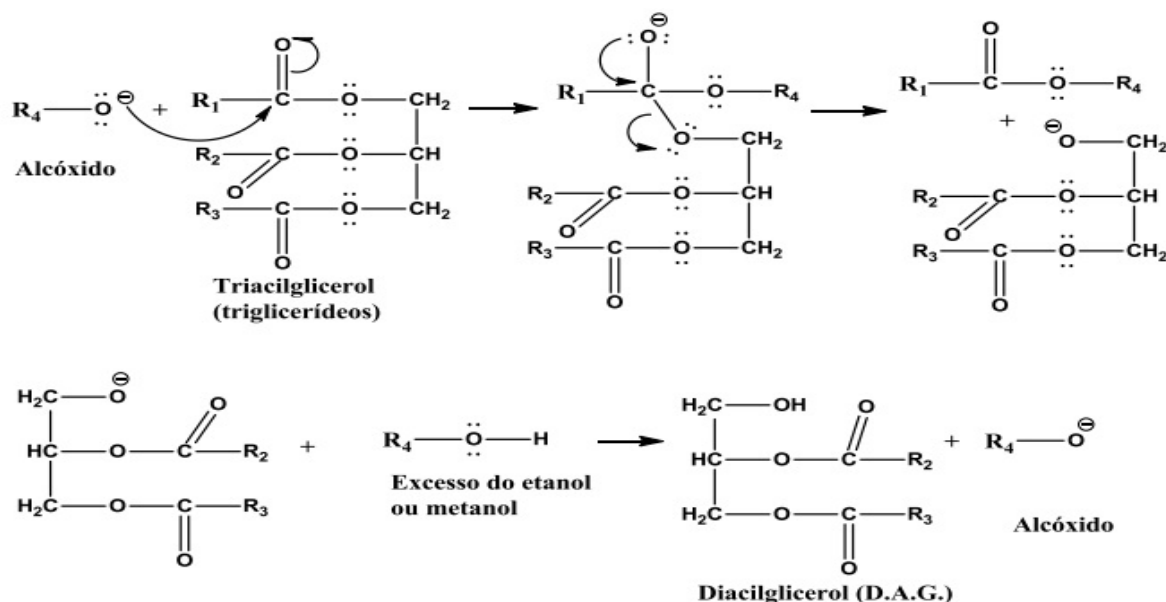
Figura 4 – Mecanismo da formação de alcóxido.



Fonte: CLAYDEN, 2011

Após a formação do alcóxido, a densidade da carga negativa presente no oxigênio inicia o ataque nucleofílico no átomo de carbono da molécula do triglicerídeo (Figura 5):

Figura 5 – Mecanismo de reação de transesterificação via catálise alcalina.

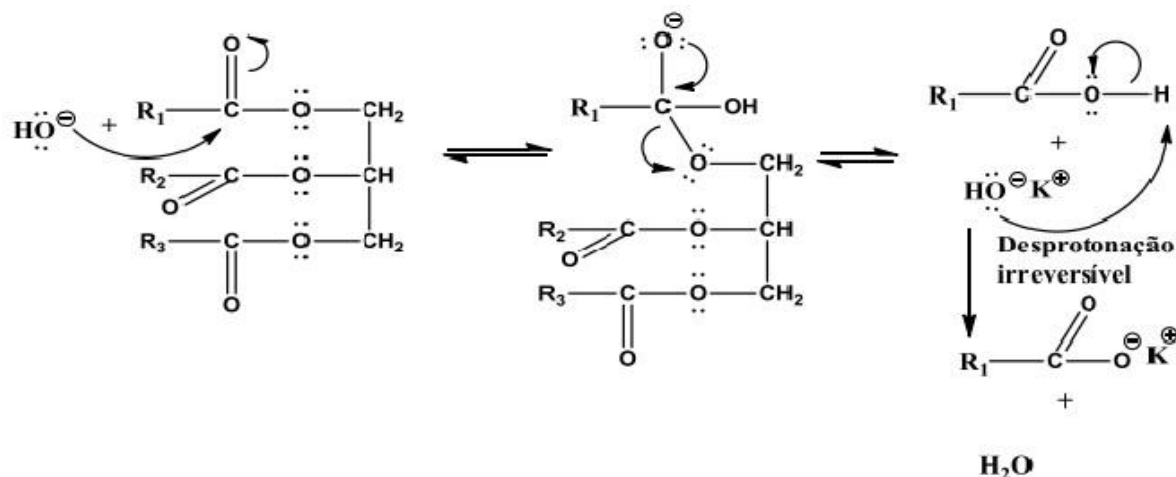


Fonte: CLAYDEN, 2011

Utilizando esse tipo de catálise alcalina, a presença de ácidos graxos livres no óleo vegetal ocasiona a formação de sabões de ácidos graxos, desfavorecendo a reação de

transesterificação devido ao consumo do catalisador na reação de saponificação,^{9, 53, 54} cujo mecanismo está descrito na Figura 6.

Figura 6 – Mecanismos de saponificação de triglicerídeos.



Fonte: CLAYDEN, 2011

A presença dos ácidos graxos livres e de outras impurezas no óleo vegetal bruto afeta negativamente o rendimento da reação e o tempo da decantação da amostra, permanecendo um período maior para ocorrer a separação satisfatória das fases durante a lavagem dos ésteres devido à maior formação de sabões, conforme a Figura 7:

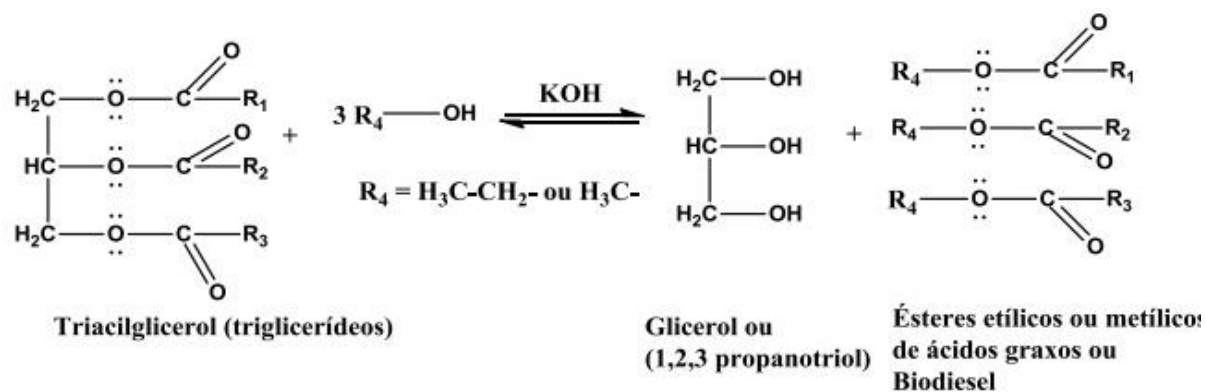
Figura 7– Mecanismos de neutralização de ácidos graxos livres.



Fonte: PORTELA, 2007

Como os óleos brutos de Pinhão Manso e Crambe possuem maior índice de acidez, é muito aconselhado o uso da catálise ácida para converter os ácidos graxos livres em ésteres metílicos ou etílicos e depois fazer a transesterificação da catálise básica.^{47, 61} A reação global de transesterificação para a formação do biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos) é apresentada na Figura 8:

Figura 8 – Equação geral da reação da formação do biodiesel.



Fonte: PORTELA, 2007

As matérias-primas para a produção do biodiesel são diferentes, ou seja, as fontes de ácidos graxos e de alcoóis usados são diferentes. Por isso, os biodieseis produzidos apresentam diferentes características, como o número de cetano, teor de enxofre total, ponto de fulgor, viscosidade cinemática, entre outros.⁶¹

A maior parte das características físicas e químicas do diesel e do biodiesel é similar, embora as suas estruturas químicas sejam diferentes. O diesel é composto de hidrocarbonetos aromáticos e/ou parafínicos com 10 a 16 átomos de carbono e o biodiesel é composto de ésteres de 12 a 22 carbonos na sua cadeia.⁶ Porém, a estabilidade oxidativa definida como a resistência que o combustível tem de sofrer alteração física ou química, quando se interage como meio ambiente por ação microbiana, da água, da oxidação do ar, etc., é a propriedade mais importante na diferenciação entre o diesel e o biodiesel.^{5, 70, 71}

2.3 Distinção dos Tipos de Biodieseis

A distinção dos biodieseis em relação às oleaginosas utilizadas também é importante devido à composição química dos ácidos graxos de cada tipo de óleo⁷¹ e devido às 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.³⁴ Os biodieseis produzidos de oleaginosas diferentes podem afetar o desempenho da análise do teor de biodiesel. Por isso, é importante fazer a distinção do biodiesel em relação à sua matéria-prima e da rota usada durante a produção.²²

Portanto, já existem algumas metodologias desenvolvidas para a distinção dos biodieseis de acordo com as fontes das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel B100, bem como o tipo de biodiesel adicionado à mistura biodiesel/diesel. Por exemplo,

Balabine Safieva⁷² fizeram um estudo comparativo de diferentes métodos quimiométricos: Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA), Análise Discriminante Regularizada (RDA), 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 de dados obtidos por Espectrometria no Infravermelho Próximo (NIR). Os métodos que mostraram mais eficiência foram PLS-DA e KNN, com 4,5% e 6,2% de erro de classificação, respectivamente, devido à 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.

Mazivila *et al.*⁷³ usaram Espectrometria MIR aliada ao método quimiométrico dos Quadrados Mínimos Parciais por Análise Discriminante (PLS-DA) para diferenciar seis tipos de biodieseis em misturas com diesel na proporção de 5% (v/v) em relação ao tipo de óleo utilizado na produção dos respectivos biodieseis. Os seus modelos mostraram uma excelente eficiência na classificação para cada tipo de biodiesel, tanto em relação ao tipo de óleo quanto ao álcool utilizado em sua produção, com altos níveis de sensibilidade e especificidade para todas as classes, remetendo para 100% de classificação correta.

Rocha *et al.*⁷⁴ utilizaram a Espectrometria NIR aliada à 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. 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.

Catharino *et al.*⁷⁵ 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 espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS). 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.

Silva *et al.*⁷⁶ classificaram misturas biodiesel/diesel B50 (50% (v/v) de biodiesel) em relação ao óleo usado na produção (algodão, soja e girassol) empregando Espectrometria NIR e os métodos de Modelagem Independente Flexível por Analogia de Classe (SIMCA) e a Análise Discriminante Linear (LDA). Neste último método, apenas uma amostra de biodiesel de soja foi classificada erroneamente como biodiesel de girassol, fornecendo um erro de classificação de 1,67%.

Silva *et al.*⁷⁷ produziram biodieseis metílico e etílico de pequi, aplicando o processo de reação de transesterificação via catálise alcalina. Depois, fizeram estudos termogravimétricos para avaliar a estabilidade térmica dos mesmos biodieseis. Os estudos cinéticos distinguiram os biodieseis e concluíram ainda que podem substituir o combustível diesel por serem termicamente mais estáveis.

2.4 Parâmetros de Qualidade do Biodiesel

Para assegurar a aceitação dos consumidores, a padronização e a garantia de qualidade são fatores indispensáveis para manter este biocombustível no mercado. Assim é necessário estabelecer padrões de qualidade, com vista a fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. As possíveis degradações do biodiesel durante o processo de estocagem também devem ser monitoradas.⁵⁷

O primeiro país a definir e a aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza foi a Áustria.⁷⁸ Seguidamente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países.⁵⁹ Atualmente, o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751; e o estabelecido na União Europeia, através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation* - CEN) são os mais conhecidos e são, geralmente, usados como referência ou base para outros padrões.⁷⁹

No Brasil, as especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela ANP, através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidades presentes nesta Resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214, conforme apresentado na Tabela 1. A mistura óleo biodiesel/diesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006.⁵⁷

Entre os parâmetros instituídos nas normas, encontram-se os que são provenientes da normatização do diesel mineral e os que foram originados de análises dos óleos vegetais, comumente utilizados na indústria oleoquímica. Parâmetros como viscosidade cinemática, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas, embora tenham origem na normatização do diesel mineral, fornecem resultados bastante esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel.

Tabela 1 – Padrões de qualidade do biodiesel com base nas normas ANP, ASTM D6751 e EN

Característica	Unidade	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	----
Massa específica	kg/m ³	850– 900 a 20 °C	860– 900 a 15 °C	---
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0– 6,0	3,5– 5,0	1,9– 6,0
Água e sedimentos, máx.	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, Max.	°C	----	----	360
Resíduo de carbono, Max.	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Densidade a 15 °C	kg/m ³	----	860 – 900	-----
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	---	1	1	3
Número de cetanos	---	Anotar	51 (mín)	47 (mín)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> – PP)	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> –CP)	°C	---	----	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mgKOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,02	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8	----
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	-----
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	-----
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,2 (máx.)	---
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (máx.)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	6	---
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 máx.	----
Metil ésteres com mais de 4 instaurações	% massa	---	1 máx.	----

Fonte: LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D., 2009; ZHANG, 2011

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica quanto na quantidade e posição de insaturações; ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster derivado do ácido ricinoléico proveniente da mamona. O fósforo, o enxofre, o cálcio e o magnésio também podem ser encontrados no biodiesel e são contaminantes procedentes da matéria-prima da produção do biodiesel. Eles podem estar presentes em maior ou menor quantidade, de acordo com a eficiência do processo de produção do biodiesel: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molar podem provir da absorção de umidade e dos processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel.⁸⁰

2.5 Adulteração do Biodiesel

O monitoramento da qualidade dos combustíveis foi instituído, pela ANP, visando a atender ao disposto no artigo 8º. da Lei nº. 9.478/1997, em particular os incisos que tratam da garantia de qualidade e do suprimento de combustíveis ao mercado nacional.⁸¹ As misturas biodiesel/diesel podem ser adulteradas por óleos vegetais ou minerais, tais como óleos de soja, de milho, de fritura residual, óleo lubrificante automotivo residual, gasolina, querosene entre outros. Essa irregularidade de adição de adulterantes nas misturas biodiesel/diesel, geralmente, é motivada pelo custo elevado do biodiesel quando comparado ao dos adulterantes,⁸² o que pode aumentar o lucro do adulterador e pelas semelhanças entre as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e dos biodieseis.^{12, 82, 83} Por outro lado, também pode ocorrer a contaminação da mistura por gasolina durante o transporte através do gasoduto à longa distância, bem como a contaminação indesejada por outros produtos petroquímicos nos postos de distribuição.⁸⁴

As presenças de adulterantes ou contaminantes nas misturas modificam as propriedades físico-químicas deste combustível e danificam os motores automóveis.^{85, 86} Mesmo baixos teores de adulterantes criam um efeito cumulativo, e os danos nos motores podem ser graves, uma vez que se formam depósitos que provocam travamento de motores, e dificilmente podem ser identificados, se forem usados métodos físico-químicos de análise de qualidade.⁸⁷

Sendo a garantia de qualidade das misturas biodiesel/diesel um desafio para todos os órgãos de fiscalização e controle de qualidade, há necessidade do desenvolvimento de metodologias que forneçam respostas rápidas para o controle da qualidade deste combustível.^{83, 88} Para tal, alguns trabalhos de desenvolvimento de métodos de controle de qualidade já foram realizados, como os seguintes: utilizando Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR) aliada à ferramenta quimiométrica PLS, Soares *et al.*⁸⁹ determinaram a adulteração de biodieseis provenientes de oleaginosas diferentes com óleo de soja na faixa de concentração de 1,0 - 40,0% (v/v). Nesse estudo, eles conseguiram prever 95% de significância de todas as amostras analisadas. Adicionalmente, em outro trabalho posterior, determinaram adulterações em misturas comerciais de biodiesel/diesel, B2 (mistura de 2,0% de diesel e 98,0% de diesel), por óleo de fritura residual, utilizando Espectrometria MIR e calibração multivariada por PLS. Os resultados mostram que até 10% de adulteração o combustível ainda se apresentava dentro das especificações estabelecidas pela legislação brasileira, isto é, não foi possível detectar esses teores de adulteração através dos ensaios físico-químicos realizados.⁹⁰

Oliveira *et al.*¹² desenvolveram uma metodologia para a quantificação de óleos vegetais adulterantes na faixa de concentração de 0-5,0% em misturas B2 e B5 (mistura de 5% de biodiesel e 95% de diesel) usando biodieseis de soja e de Castor, usando Espectrometrias NIR e Raman com transformada de Fourier. Para tal, eles usaram calibração por PLS, regressão por componentes principais (PCR) e rede neural artificial e fizeram a validação externa do seu desempenho usando o teste *F*, enquanto que Gaydou, Kister e Dupuy⁸³ usaram um procedimento multibloco combinando NIR/MIR aliado à regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) também para quantificar os óleos vegetais adulterantes (óleo de soja refinado, óleo de girassol, óleo de amendoim, óleo de milho e óleo de fritura residual) nas misturas biodiesel/diesel comerciais. Nesta metodologia, eles construíram os modelos PLS Serial (S-PLS) e PLS Hierárquico (H-PLS) e obtiveram os erros de previsão de 2,7% e 14,6% para NIR e para MIR, respectivamente.

Souza *et al.*⁹¹ desenvolveram um modelo de calibração multivariada baseado na Espectrometria MIR para quantificar o óleo automotivo lubrificante no diesel S-10 em misturas biodiesel/diesel, onde o valor do erro médio quadrático de previsão (RMSEP) obtido foi de 0,40% (v/v). Pereira *et al.*⁹², usando a análise multivariada aplicada aos dados da ATR-FTIR, determinaram o teor da gasolina adulterado ao diesel em misturas biodiesel/diesel.

Corgozinho *et al.*⁹³ desenvolveram uma metodologia analítica simples e rápida para a identificação e quantificação de óleo residual em amostras de B2, usando Espectrofluorimetria

síncrona aliada aos métodos quimiométricos PLS, PCA e LDA. O modelo foi validado por amostras adulteradas por óleo residual na faixa de 0-25,0% (m/m). Os valores do RMSEC e RMSEP obtidos variaram de 0,26-0,48% (m/m) e de 1,6-2,6% (m/m), respectivamente.

A maioria dos trabalhos realizados relata a determinação quantitativa do teor do biodiesel em misturas com o diesel. As normas brasileira (ABNT NBR 15568) e americana (ASTM D7371) recomendam o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada usando quadrados mínimos parciais (PLS) e ATR, enquanto que a norma européia trata do destaque da altura do pico de carbonila a partir de medidas de transmitância. Mas as técnicas qualitativas também são implementadas para monitorar parâmetro da qualidade, mostrando uma vantagem em relação às quantitativas pelo fato de necessitarem de menos dados e são mais adequadas para o monitoramento automatizado in-line.⁹⁴⁻⁹⁶ As cartas de controle multivariadas baseadas no Sinal Analítico Líquido (NAS) são um método analítico estatístico para o monitoramento in-line de qualidade. Assim sendo, usando esta metodologia, foram desenvolvidos métodos para o monitoramento da qualidade de princípio ativo de medicamentos farmacêuticos⁹⁷⁻¹⁰⁰ e de misturas de biodiesel/diesel.^{101, 102} Oliveira et al. desenvolveram modelos de cartas de controle multivariadas aliadas à espectroscopia NIR para o monitoramento de blendas B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel), usando o biodiesel etílico de soja e como adulterantes o óleo de soja e o nafta,¹⁰¹ enquanto que Mitsutake et al.,¹⁰² recentemente, construíram e validaram os modelos de cartas de controle multivariadas baseadas no NAS aliadas a espectroscopia MIR para o monitoramento das misturas B5 do biodiesel metílico de soja em relação às adulterações por substituições parciais do biodiesel e do diesel por óleos vegetais e solventes, respectivamente.

As Cartas de Controle Multivariadas têm vantagens em relação aos outros métodos quimiométricos, além de necessitarem de poucas amostras e adequadas para monitoramento in-line, porque detectam a existência de menores teores de adulterantes nas misturas. Os menores teores de adulterantes podem ser detectadas pela carta resíduo como variações não sistemáticas.

Em junho de 2015, de acordo com o boletim mensal de monitoramento da qualidade dos combustíveis do Ministério de Minas e Energia, o teor do biodiesel é a 2ª maior não conformidade do diesel em misturas com biodiesel. A percentagem total de amostras não conformes foi de 33,3% em relação ao teor do biodiesel e 36,1% em relação ao ponto fulgor, do total das amostras analisadas.⁸¹

3 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

A maioria das pesquisas desenvolvidas e o maior número de aplicações, usando as técnicas espectroscópicas referem-se às transições vibracionais e rotacionais nas ligações das moléculas que ocorrem na região de 4.000 a 200 cm^{-1} , denominada região do infravermelho médio (MIR). Nessa região, os espectros apresentam bandas intensas e com absorvâncias bastante altas facilitando a interpretação dos espectros, destacando a identificação de compostos orgânicos. Ainda na região do MIR do espectro, ocorrem, essencialmente, transições fundamentais e existe uma faixa chamada região de “impressão digital” (1.200 a 700 cm^{-1}), onde pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas no perfil e na distribuição das bandas de absorção. Por isso, uma simples semelhança entre dois espectros nessa região, bem como nas outras, constitui fortes evidências da identidade dos compostos que produzem os espectros.^{103, 104} Atualmente, as indústrias fabricantes de espectrômetros produzem adaptadores para os compartimentos de amostras que tornam possível e rápida a obtenção de espectros de reflexão.^{104, 105} Essa técnica apresenta entre outras vantagens as seguintes:^{105, 106}

- Análise de amostras em estados sólido, gasoso, líquido, amostras semissólidas, géis, pós, compostos orgânicos e inorgânicos, polímeros, entre outras substâncias que absorvem nesta região do infravermelho;
- Rapidez e facilidade de obtenção dos espectros;
- Facilidade de extração de informação espectral, pois as intensidades fornecem as concentrações do analito de interesse, enquanto que as posições das bandas no espectro fornecem as estruturas das moléculas em uma amostra, e as larguras das bandas de absorção são sensíveis à matriz química da amostra, incluindo pH e ligações hidrogênio.

Essa técnica, além de ser não destrutiva, não gera subproduto indesejado durante a análise, com mínimo ou sem tratamento da amostra, não usa reagentes para tratamento da amostra. Nesse sentido, ela oferece muitas oportunidades analíticas para diversas áreas de análise de produção e controle de qualidade.

Usando espectrometria no infravermelho, trabalhos têm sido desenvolvidos, como a identificação de adulterantes em misturas biodiesel/diesel,¹⁰⁷ determinação com FTIR do teor de ácidos graxos livres em gorduras animais destinados à produção de biodiesel,¹⁰⁸ determinação do teor de ácido oléico em sementes de girassol por Espectrometria no

infravermelho e calibração multivariada,¹⁰⁹ aplicação do MIR e iPLS para a quantificação de contaminantes em óleos lubrificantes.⁹⁴

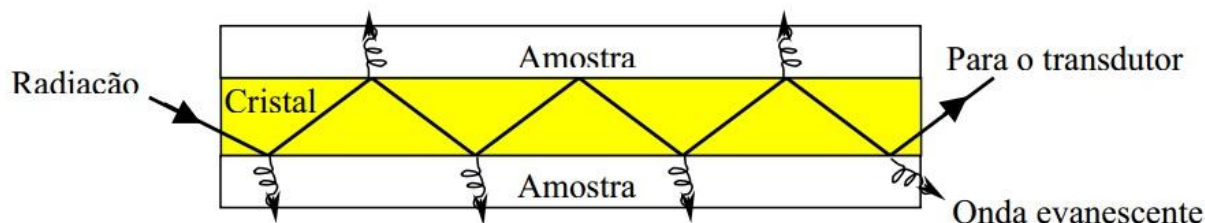
Os principais métodos de reflexão no infravermelho são: o de reflexão difusa, reflexão especular (ou externa), reflexão interna e o método de reflexão total atenuada (ATR),¹⁰⁵ sendo este último que daremos destaque, porque foi utilizado na obtenção dos espectros neste trabalho.

3.1 Refletância Total Atenuada

A técnica de Refletância Total Atenuada (ATR, do inglês, *Attenuated Total Reflectance*) baseia-se no fato de que, embora ocorra reflexão interna total na interface de dois meios (mais e menos denso), a radiação na verdade penetra determinada distância do meio mais denso (cristal de ATR) para o meio menos denso (amostra), ocorrendo uma reflexão. A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência, e quando excede o ângulo crítico (45°), a reflexão é total. No processo de reflexão, o feixe radiante comporta-se como se penetrasse um pouco no meio menos denso antes que a reflexão ocorra. A profundidade de penetração, que varia de uma fração de vários comprimentos de onda, depende do comprimento de onda do raio incidente, dos índices de refração dos meios materiais e do ângulo do feixe incidente em relação à interface.¹¹⁰

Essa radiação penetrante é denominada onda evanescente e pode ser parcialmente absorvida, colocando-se a amostra no meio mais denso denominado prisma ou elemento de reflexão interna. Se o meio menos denso absorve essa radiação, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção. Esse fenômeno é conhecido como Refletância Total Atenuada.^{103, 110} A Figura 9 apresenta o esquema do funcionamento da ATR.

Figura 9 – Representação da ATR.



Fonte: O autor

Os múltiplos pontos de ondas evanescentes ocorrem em cristais de ATR longos e finos, o que aumenta a sensibilidade do experimento. O cristal é produzido de diversos

materiais, sendo a escolha do material dependente da faixa de número de onda a ser trabalhada, bem como o tipo de amostra a ser analisada. Neste trabalho, o cristal usado foi o de seleneto de zinco (ZnSe) e é também o material mais popular e, atualmente, mais usado entre os cristais de ATR disponíveis comercialmente. Ele é insolúvel em água, resistente a choques térmicos e pode ser aplicado a soluções ácidas, básicas e a solventes orgânicos com poucas restrições de pH que podem danificar o cristal. Este material suporta bem materiais líquidos, pastas, géis, filmes, polímeros, pós e sólidos macios.^{104, 105, 110}

Apesar das técnicas instrumentais cromatográficas e a RMN serem bastante estabelecidas, capazes de fornecer resultados de análise de biodiesel com precisão e exatidão satisfatórias, não podem ser facilmente aplicadas em determinações *in situ* para monitoramento da reação de transesterificação.¹¹¹ Técnicas espectrométricas vibracionais, aliadas à análise multivariada, têm sido estudadas com o objetivo de atender a tal necessidade. Eles apresentam vantagens de não serem métodos destrutivos, não necessitarem de reagentes e tratamento da amostra, de possuírem aceitável precisão e exatidão, serem rápidos e pouco laboriosos,¹² além de poderem ser aplicados ao monitoramento *in situ* da reação de transesterificação.¹¹² Como os espectros MIR podem apresentar algumas semelhanças e complexidades, usando métodos quimiométricos é possível extrair informações muito importantes, não perceptíveis numa análise visual de registros espectrais da propriedade de interesse. Outra grande vantagem consiste na aplicação em análises de matrizes complexas, mesmo na presença de interferentes, o que seria impraticável para a análise univariada sem tratamento prévio da amostra.⁵⁷

4 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 maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos.¹¹³

A princípio, os métodos quimiométricos foram desenvolvidos e empregados em outras áreas do conhecimento, como economia e psicologia, enquanto que as soluções dos problemas em química eram obtidas através de métodos clássicos de análises por via úmida ou instrumental.^{114, 115} Devido aos avanços tecnológicos, instrumentais e computacionais, a quimiometria tem sido usada para desenvolver metodologias de análises multivariadas que atendam à demanda nas áreas de química, alimentos, saúde, medicamentos, combustíveis, meio ambiente, dentre outras, atuando na cadeia produtiva, controle de qualidade, estudos de adulterações, quantificações, classificação de amostras, monitoramento de controle, etc.¹¹⁶⁻¹¹⁸

A evolução dos métodos analíticos instrumentais permite hoje a obtenção de um número muito grande de informações acerca da amostra analisada. Não por acaso, o desenvolvimento de técnicas estatísticas e matemáticas, aliado ao desenvolvimento indispensável de sistemas computacionais, tem acompanhado essa evolução possibilitando o tratamento de grande quantidade de dados.⁵⁷ Geralmente, durante a obtenção de informações quantitativas e qualitativas a partir de espectros complexos, e sendo dados multivariados, é indispensável a utilização de métodos quimiométricos, desenvolvidos e disponibilizados em programas computacionais. Esses métodos, aliados aos avanços tecnológicos instrumentais, são os maiores responsáveis pela popularização e do uso da espectrometria vibracional.¹¹⁴

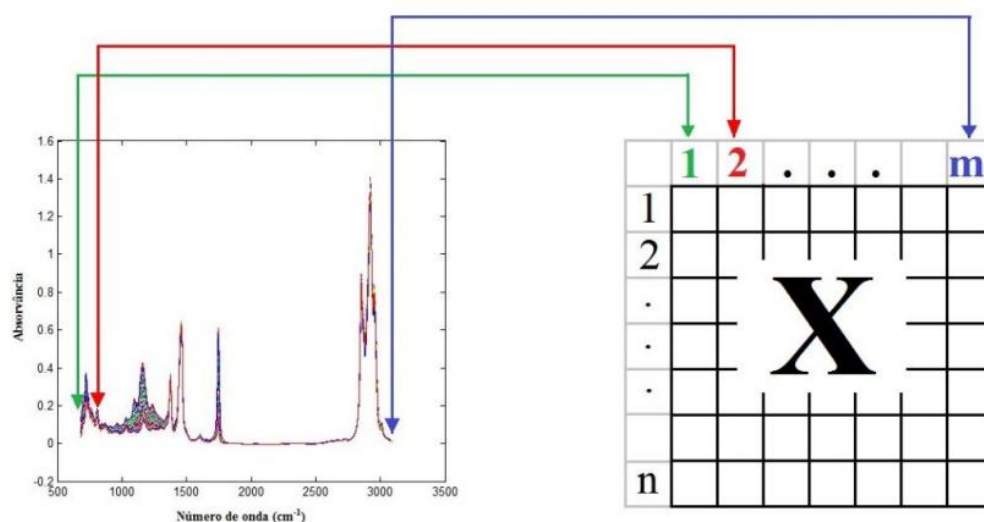
De acordo com o objetivo do estudo, a quimiometria pode ser dividida em algumas áreas muito aplicadas atualmente como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, monitoramento e modelagem de processos multivariados, métodos de inteligência artificial, dentre outras.

4.1 Organização de Dados

A primeira etapa de uma análise multivariada requer a organização dos dados a serem tratados na forma de uma matriz de dados, enquanto que a propriedade de interesse é representada por um vetor ou outra matriz. A Figura 10 mostra como uma matriz de dados \mathbf{X} de dimensão $n \times m$ pode ser construída a partir de um vetor de resposta instrumental, onde n

(linhas) se refere, por exemplo, ao conjunto de espectros das amostras e m (colunas) representam as variáveis, que são valores das absorvâncias em determinados números de ondas.

Figura 10 – Representação da construção de uma matriz de dados X .



Fonte: O autor

É importante salientar que, para a montagem da matriz X , o programa não lê o espectro, mas sim um arquivo com números que formam o espectro, isto é, ao serem obtidos os espectros, estes devem ser exportados num formato numérico que possa ser lido por um programa específico.

4.2 Classificação dos Métodos Quimiométricos

Os métodos quimiométricos de classificação dividem-se em dois grupos,¹¹⁹ a saber: métodos de classificação não supervisionada ou conhecimento de padrões e métodos de classificação supervisionada ou reconhecimento de padrões. A Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) são métodos de classificação não supervisionada. Eles são usados para análise exploratória de dados. A Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA), K-Vizinhos mais Próximos (KNN), Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA), Cartas de Controle Multivariadas, entre outros, são métodos supervisionados, pois supervisionam o desenvolvimento dos critérios de discriminação das amostras. Devem-se saber *a priori* quais amostras são semelhantes e quais são diferentes para encontrar os critérios de classificação.

Os métodos são usados para identificar as semelhanças e diferenças em diferentes tipos de amostras, comparando-as entre si. Eles fundamentam-se nas seguintes suposições:

- Amostras do mesmo tipo são semelhantes.
- Existem diferenças entre diferentes tipos de amostras.
- As semelhanças e diferenças são refletidas nas medidas utilizadas para caracterizar as amostras.

Antes da descrição do método das Cartas de Controle Multivariadas, usado neste trabalho, far-se-á a introdução do conceito da Análise de Componentes Principais (PCA – do inglês, *Principal Component Analysis*) uma vez que, nas Cartas de Controle Multivariadas, se utiliza a PCA para a construção do espaço interferente, usando os espectros das amostras do branco. Nesse espaço é onde são projetados os espectros das amostras de calibração e de validação contendo o analito de interesse.¹¹³

4.2.1 Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais foi introduzida na química por Malinowski no final dos anos 1960, com o objetivo de identificar tendências dos padrões, em formar agrupamentos de acordo com as semelhanças e diferenças entre amostras, partindo do conjunto de medidas realizadas. PCA é um dos métodos bastante usados na análise exploratória, e pode ser considerado como método de projeção, uma vez que os dados são projetados em um espaço de dimensão menor. Agrupa as variáveis altamente correlacionadas numa nova variável. Permite a redução da dimensionalidade através da representação do conjunto de dados em um novo sistema de eixos, denominadas componentes principais (PCs), permitindo a visualização da natureza multivariada dos dados em gráficos de bi- ou tridimensões.¹¹³

Para realizar PCA, a matriz **X** é decomposta em duas matrizes menores de escores (**T**) e de pesos (**P**) e mais uma matriz de resíduos (**E**) que indica a parte que não é modelada, como mostra a Figura 11.

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

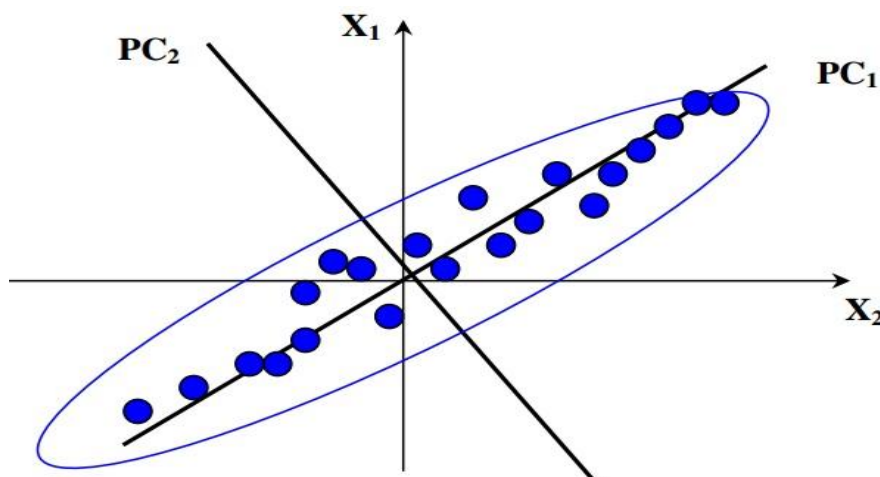
Figura 11 – Decomposição da matriz **X** nas matrizes escore (**T**), pesos (**P**) e resíduos (**E**)

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

As PCs são determinadas a partir de critérios de variância máxima. Cada componente principal subsequente descreve um máximo de variância contido nos dados. A primeira componente principal (PC1) é traçada no sentido da maior variância no conjunto de dados, a PC2 é traçada ortogonalmente à PC1, com intuito de descrever a maior percentagem da variância não explicada pela PC1 e assim por diante, de acordo com a Figura 12. 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.¹²⁰

A PCA é muito aplicada para obter informações espectrais utilizadas no controle de qualidade de matérias-primas, produtos acabados bem como no monitoramento do produto durante a produção. Engenheiros de controle de processos industriais têm aplicado a PCA, por exemplo, na detecção de falhas durante a operação de processos industriais.¹²¹

Figura 12 – Formação das componentes principais



Fonte: ROCHA, 2010

4.2.2 Cartas de Controle

As Cartas de Controle foram desenvolvidas por Walter Andrew Shewhart em 1931 para o controle de qualidade da produção industrial que tanto se desenvolvia a partir da década de 20. Durante os seus trabalhos de controle de qualidade, ele fez a distinção entre variações controladas e não controladas, correspondentes às causas comuns e causas especiais, respectivamente. As ferramentas simples de controle de qualidade que ele desenvolveu foram denominadas Cartas de Controle.¹²² A partir dessa altura, elas são

empregadas com muito sucesso para o monitoramento de qualidade de uma grande variedade de processos de produção.

As Cartas de Controle são as principais ferramentas utilizadas no controle estatístico de processos e têm como objetivo detectar desvios de parâmetros representativos do processo, reduzindo a quantidade de produtos fora das especificações e os custos de produção.¹²³ A utilização de cartas de controle pressupõe que o processo seja estatisticamente estável, ou seja, não haja presença de causas especiais sistemáticas de variação, ou que as sucessivas amostragens representem um conjunto de valores independentes ou não correlacionados.¹²⁴

As Cartas de Controle podem ser univariadas ou Multivariadas. São univariadas quando se faz a mensuração sistemática de apenas uma variável na produção por várias amostras, como por exemplo, a medição de pH em várias amostras, tendo em conta os fatores que o afetam, determinação da turbidez, cor, identificação de íons em soluções, etc. São Multivariadas quando se monitora mais de uma variável de um determinado processo ou produto, simultaneamente. Quando diversas 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 dessas variáveis não são independentes uma da outra, e nenhuma delas define adequadamente a qualidade do produto em si. Assim, as Cartas de Controle Multivariadas ganham vantagem em relação às univariadas, porque a qualidade de um produto em análise é definida pela conformidade de todos os seus constituintes.¹⁰⁰

Os gráficos das Cartas de Controle permitem que se possa atuar no processo de forma preventiva, corrigindo possíveis desvios de qualidade, em tempo real, no momento em que eles estão ocorrendo, não deixando que a situação de possibilidade de ocorrência de não conformidade perdure e acabe com uma possível reprovação do lote final.¹²⁵ Salienta-se que um gráfico de controle não permite a identificação de quais são as causas especiais de variação que estão atuando em um processo fora de controle estatístico, mas ele processa e dispõe informações que podem ser utilizadas na identificação dessas causas.¹²⁶

A Figura 13 apresenta um exemplo do gráfico da Carta de Controle univariada. Ela constitui um sistema cartesiano composto por:

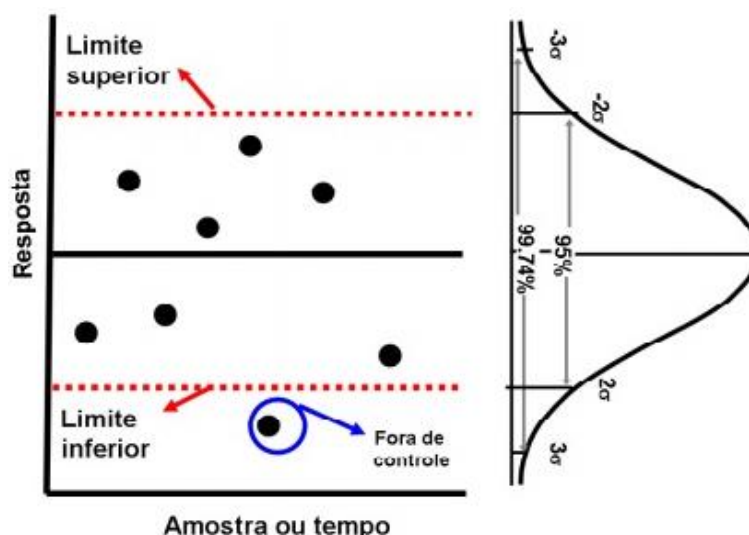
- Eixo x que representa as amostras ou tempo/observações, e o eixo y que representa o valor/resposta da variável a ser mensurada. Essa variável pode ser, por exemplo, pH, temperatura, NAS, cor, turbidez, entre outros.
- O conjunto de valores característicos (pontos) isolados, mas que podem ser unidos por uma reta, representando o estado do processo.

- Três linhas horizontais, das quais duas representam os limites superior e inferior, e a outra central representa o valor médio da variável.

Se os valores das amostras marcados estiverem dentro dos limites de controle, sem qualquer tendência particular e a disposição dos pontos dentro dos limites for aleatório, o processo é considerado sob controle e diz-se que as amostras estão dentro de controle. Entretanto, se um ponto (amostra) incidir fora dos limites de controle ou apresentar uma disposição anormal ou atípica, diz-se que a amostra está fora de controle.¹²⁷

Os limites estatísticos da Carta de Controle dependem do limite de confiança, ou seja, em um mesmo processo pode-se ter limites distintos, por exemplo 95% ou mais.

Figura 13 – Representação da Carta de Controle Univariada.



Fonte: ROCHA, 2010

4.2.2.1 Cartas de Controle Multivariadas

As Cartas de Controle Multivariadas são utilizadas no monitoramento simultâneo de qualidade de mais de uma variável de um determinado produto ou processo de produção. Os resultados das Cartas de Controle Univariadas e Multivariadas são particularmente diferentes quando se realiza o monitoramento simultâneo das variáveis correlacionadas. Neste caso, recomenda-se o uso das Cartas de Controle multivariadas, pois elas monitoram mais de uma variável simultaneamente. Nesta dissertação é proposto o uso das Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS para o controle de qualidade tanto do biodiesel como do diesel em misturas biodiesel/diesel. Usando as Cartas de Controle Multivariadas para o controle da qualidade das misturas biodiesel/diesel, monitoram-se simultaneamente todos os

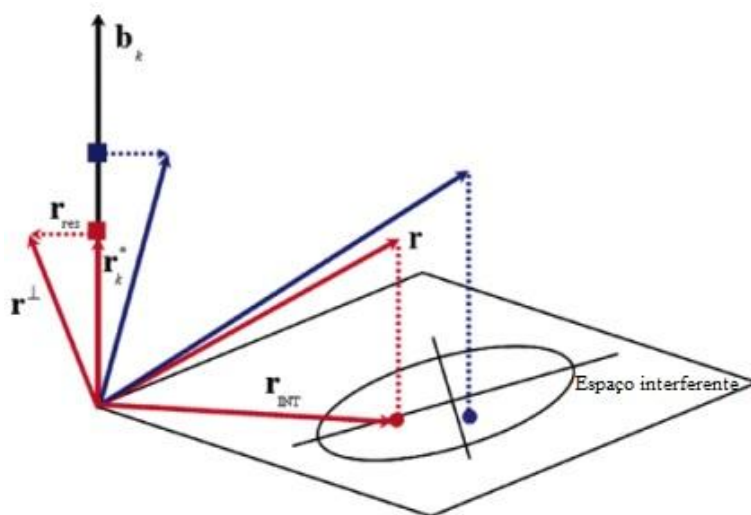
componentes da amostra, de forma que seja possível saber se ambos estão dentro das especificações de qualidade em uma mesma análise.

4.2.2.2 Sinal Analítico Líquido

O Sinal Analítico Líquido (NAS, do inglês, *Net Analyte Signal*) é definido como a parte do vetor do espectro da amostra que é ortogonal a um subespaço chamado espaço interferente.¹²⁵ A construção do modelo quimiométrico de Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS consiste na decomposição do sinal instrumental em três vetores das contribuições dos constituintes da amostra: vetor NAS (contribuição do analito de interesse), vetor interferente (contribuições da matriz da amostra) e vetor residual (para variações não modeladas). Para cada uma dessas contribuições é construída, de forma independente, a respectiva Carta de Controle, mas fazendo o monitoramento simultâneo dos constituintes da amostra.¹⁰⁰ A Figura 14 mostra a visão esquemática da divisão do sinal instrumental (\mathbf{r}) em três vetores: vetor NAS (\mathbf{r}_k^*), vetor interferente (\mathbf{r}_{int}) e vetor residual (\mathbf{r}_{res}). O vetor \mathbf{r}^\perp representa o vetor NAS e vetor resíduo.

O vetor NAS é diretamente proporcional à concentração do analito de interesse. O analito de interesse neste trabalho é o biodiesel puro, os interferentes são todos os outros componentes da mistura biodiesel/diesel menos o analito de interesse, isto é, o diesel e os adulterantes (caso existam) e o resíduo é qualquer dado ou informação diferente do sinal instrumental dos interferentes e do analito de interesse que, idealmente, deve conter somente variâncias aleatórias ou ruído instrumental.

Figura 14 – Decomposição do sinal instrumental (\mathbf{r}) em vetor NAS (\mathbf{r}_k^*), vetor interferente (\mathbf{r}_{int}) e vetor residual (\mathbf{r}_{res}).



Para a construção das cartas de controle multivariadas, usam-se dois conjuntos de amostras:

- Amostras do branco que correspondem a todos os constituintes com a exceção do analito de interesse, \mathbf{R}_{-k} , neste caso o diesel puro.
- Amostras contendo o analito de interesse, preparadas dentro das especificações de qualidade, denominadas de amostras dentro de controle. Neste trabalho, essas amostras são misturas B7, biodiesel/diesel.

Assim, os três vetores são monitorados simultaneamente, fazendo com que as informações do biodiesel e do diesel sejam monitoradas ao mesmo tempo, mas separadamente.

A primeira etapa para o desenvolvimento do modelo quimiométrico 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 à concentração do analito. O espectro \mathbf{r} de dimensão $(j \times I)$ é dividido em três vetores, conforme a Equação 1:¹⁰⁰

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

Onde o vetor \mathbf{r}_k^* fornece a informação do analito de interesse: para cada analito k existe um vetor NAS; \mathbf{r}_{int} é um vetor único para os constituintes dos interferentes (diesel puro, B0); o vetor residual, \mathbf{r}_{res} , explica todas as informações não contidas tanto no \mathbf{r}_k^* como no \mathbf{r}_{int} ; j é o número de variáveis do espectro (por exemplo, o número de onda de um espectro).

A próxima etapa do desenvolvimento ou calibração das cartas é determinar os limites estatísticos de controle para cada vetor a partir das amostras preparadas dentro das especificações de qualidade, também chamadas amostras dentro de controle. A validação das cartas é realizada com novas amostras que não foram usadas no desenvolvimento ou calibração das cartas, as quais podem estar dentro de controle ou fora das especificações de qualidade, denominadas amostras fora de controle.

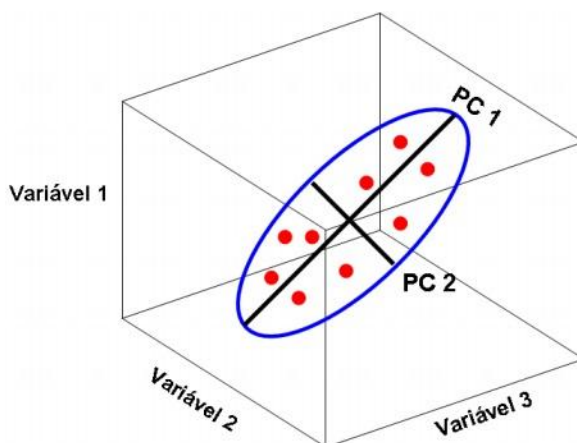
4.2.2.3 Construção do Espaço Interferente

O espaço interferente é construído aplicando a PCA (Equação 2) dos espectros das amostras do branco. A partir do PCA é fornecido o peso (\mathbf{P}), que representa as contribuições de cada variável para o espaço interferente.

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

Em que \mathbf{R}_{-k} são espectros do branco (B0) que fornecem todas as informações relacionadas com o interferente dentro das especificações de qualidade, organizados numa matriz de dimensão $j \times I_b$ com I_b espectros e j variáveis. \mathbf{P} são os pesos ($j \times A$) com A componentes principais, \mathbf{T} são os escores ($I_b \times A$) que representam as variações sistemáticas de cada amostra no modelo PCA e \mathbf{E} ($j \times I_b$) é a matriz de resíduos que representa variações não sistemáticas. Como a PCA fornece várias PCs, é necessário selecionar um determinado número de PCs que possam representar uma quantidade suficiente de informações descritivas do fenômeno em estudo. As PCs selecionadas representam as variações sistemáticas e as outras PCs restantes são denominadas de variações não sistemáticas. A Figura 15 representa um plano construído com duas componentes principais.

Figura 15 – Ilustração do desenvolvimento do espaço interferente, utilizando duas PCs.



Fonte: ROCHA, 2010

4.2.2.4 Vetor Interferente

Depois da construção do espaço interferente, calcula-se \mathbf{r}_{int} através da projeção do vetor \mathbf{r} no espaço interferente. O vetor interferente contém toda a informação referente ao interferente (diesel) dentro das especificações de qualidade. Essa determinação é realizada através de uma projeção ortogonal baseada na operação matricial que estabelece que para uma matriz \mathbf{P} qualquer, a matriz \mathbf{PP}^+ (em que “+” indica a matriz pseudo inversa de Moore-Penrose) é uma matriz de projeção que possui as seguintes propriedades:

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

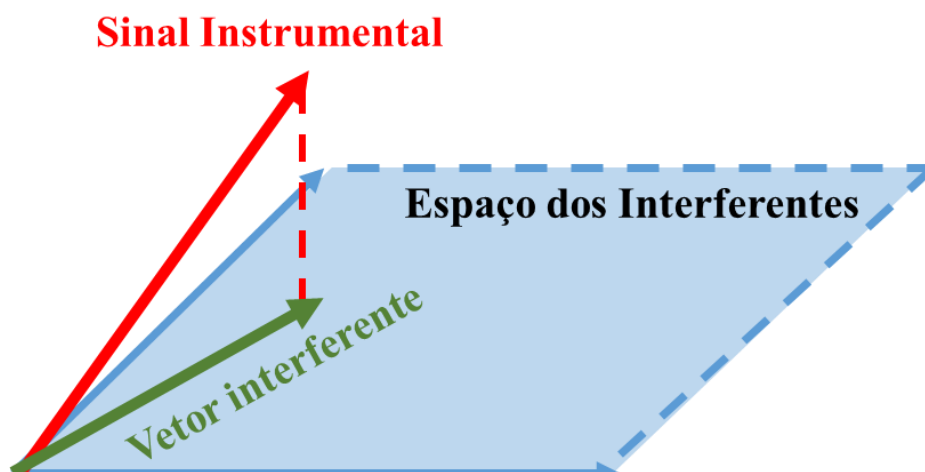
$$\mathbf{P}^+ = \mathbf{P}^+(\mathbf{PP}^+) \quad (4)$$

A Equação 5 fornece o vetor interferente, isto é, a projeção do vetor espectral \mathbf{r} no espaço interferente:

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

Esse processo de projeção do vetor \mathbf{r} é mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Projeção do vetor instrumental, \mathbf{r} , no espaço interferente $\mathbf{P}\mathbf{P}^+$ para a obtenção do vetor interferente, \mathbf{r}_{int} .



Fonte: ROCHA, 2010

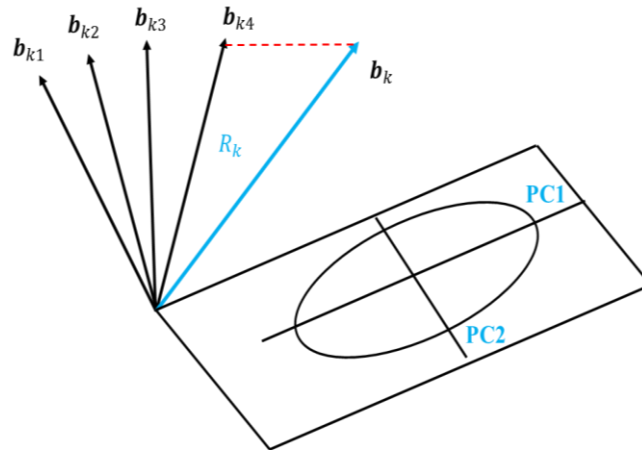
4.2.2.5 Vetor de Regressão NAS

Inicialmente, o sinal analítico líquido foi definido como parte do vetor espectral ortogonal ao espaço interferente. No entanto, de acordo com o número de amostras, existem muitas direções ortogonais a este espaço que o vetor de regressão NAS pode assumir. Assim, é necessário definir uma direção específica do NAS para o analito de interesse. Assim, a direção pode ser definida por I_{NOC} , ou seja, número de amostras que contêm o analito de interesse e outros componentes da amostra dentro das especificações de qualidade, em uma matriz de espectros \mathbf{R}_{NOC} ($j \times I_{\text{NOC}}$) ortogonais ao espaço interferente ($\mathbf{P}\mathbf{P}^+$). O subscrito *NOC* indica que a matriz contém apenas amostras dentro de controle. O NAS é determinado pela Equação:

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

Sendo \mathbf{I}_j uma matriz de identidade de dimensão ($j \times j$) com j variáveis do vetor instrumental; $(\mathbf{I}_j - \mathbf{P}\mathbf{P}^+)$ é a projeção ao espaço do interferente; e \mathbf{B}_k contém um conjunto de I_{NOC} vetores ortogonais ao espaço interferente mais ou menos na direção do NAS.¹²⁸

Figura 17 – Vetores \mathbf{b}_k ortogonais ao espaço interferente.



Fonte: OLIVEIRA, 2008

Para determinar a direção única desses vetores, define-se uma única direção no espaço multivariado, calculando-se o seu vetor médio, \mathbf{b}_k , através da Equação 7:

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

Onde \mathbf{b}_k é chamado vetor de regressão NAS. Como o uso do vetor de regressão NAS pretende encontrar uma direção única no espaço multivariado – a direção NAS, o vetor NAS do espectro pode ser calculado pela projeção do espectro \mathbf{r} no vetor \mathbf{b}_k (Equação 8):

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

\mathbf{r}_k^* é o vetor NAS da amostra i . Observando a Figura 14, nota-se que existe 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} . Finalmente, o vetor residual pode ser calculado como a parte do espectro não descrito pelos vetores NAS e interferente. Este cálculo é feito por uma simples subtração vetorial (Equação 9):

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

4.2.2.6 Cálculo dos Limites Estatísticos para as Cartas NAS, Interferentes e Resíduos

O cálculo dos limites estatísticos das cartas NAS, interferente e resíduo, é feito utilizando-se apenas as amostras que estão dentro de controle. Essas amostras são organizadas em uma matriz \mathbf{R}_{NOC} de dimensão $(j \times I_{NOC})$ em que I_{NOC} é o número de amostras dentro de controle e j o número de variáveis espectrais.¹²⁹

4.2.2.6.1 Carta de Controle NAS

A projeção do espectro da amostra sobre o vetor de regressão NAS, \mathbf{b}_k , é proporcional à concentração do analito de interesse na amostra.¹²⁵ Essa projeção fornece um valor escalar também proporcional à concentração do analito de interesse, chamado valor NAS, calculado pela Equação 10:

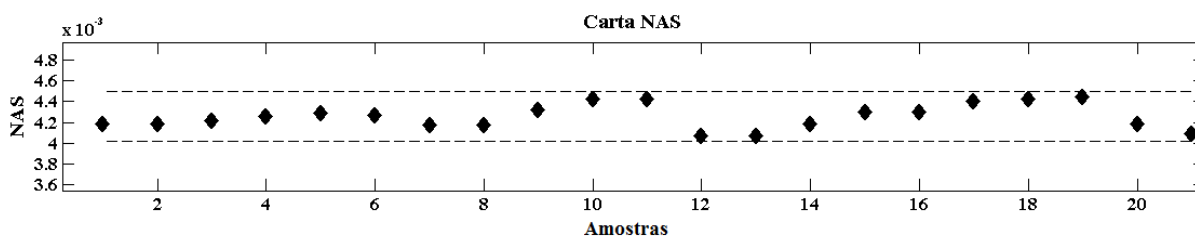
$$\mathbf{nas}_{\text{NOC}} = \mathbf{R}_{\text{NOC}}^T \mathbf{b}_k \quad (10)$$

Onde $\mathbf{nas}_{\text{NOC}}$ é o vetor com valores NAS do conjunto das amostras dentro de controle. Assumindo que os valores NAS seguem uma distribuição normal, considerando 95% do nível de confiança, calculando a média dos $\mathbf{nas}_{\text{NOC}}$ ($\overline{\mathbf{nas}}_{\text{NOC}}$) de dimensão (1×1) e o desvio padrão dos $\mathbf{nas}_{\text{NOC}}$ (\mathbf{S}_{NOC}) também de dimensão (1×1), os limites estatísticos da Carta de Controle NAS são calculados, usando a Equação 11:

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

A Figura 18 representa a Carta de Controle NAS, onde as linhas (- - -) representam os limites inferior e superior; e os pontos (♦) representam os valores escalares NAS para cada uma das amostras de calibração. O eixo das ordenadas apresenta os valores NAS, enquanto que o eixo das abscissas representa as amostras. Considera-se que uma amostra está dentro de controle pela Carta NAS se ela estiver dentro dos dois limites inferior e superior. Caso contrário, isto é, se o ponto (♦) ficar acima do limite superior, ou abaixo do limite inferior, é um indicativo que essa amostra não contém o analito de interesse na quantidade especificada pelo controle de qualidade, e, portanto, deve ser retirada do processo porque ela está fora de controle.

Figura 18– Representação da Carta de Controle NAS e os limites de confiança (---).



Fonte: O autor

4.2.2.6.2 Carta de Controle Interferente

Todos os vetores espectrais que fazem parte da matriz \mathbf{R}_{NOC} têm uma fração projetada no espaço dos interferentes, onde serão projetadas as amostras futuras, como mostrado na Figura 14. Dessa forma, amostras projetadas dentro do limite representado pela Figura geométrica, que se aproxima de uma elipse, e que está graficada no espaço interferente, são denominadas amostras dentro de controle, enquanto as amostras projetadas além desses limites são denominadas amostras fora de controle. Vale lembrar que o espaço dos interferentes foi construído através do modelo PCA, no qual se usou a matriz de pesos, conforme mostrado na Equação 2.

Ainda na Figura 14, nota-se que as duas retas que se encontram dentro deste limite referem-se às duas primeiras PCs da PCA. Assim, pode-se dizer que a carta interferente é baseada na distância da projeção das amostras ao centro dos eixos formados pelas duas primeiras PCs. Por isso, para a construção da Carta de Controle interferente deve-se projetar os vetores espectrais das amostras de calibração no espaço interferente, conforme a Equação 12:

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

Onde \mathbf{R}_{int} é a matriz dos vetores interferentes com a dimensão $(j \times I_{\text{NOC}})$. Então, é necessário calcular novas coordenadas para esses vetores interferentes, e um sistema de eixos, denominada matriz escores, \mathbf{T}_{NOC} , de dimensão $(I_{\text{NOC}} \times A)$, usando a Equação 13:

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

Em seguida, calcula-se o d -estatístico definido para cada espectro de amostras NOC, ou seja, a distância das amostras ao centro do modelo PCA formado pelas duas PCs, $\mathbf{d}_{\text{NOC},i}$ (Equação 14):

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

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

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

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

definida pela Equação 15:

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

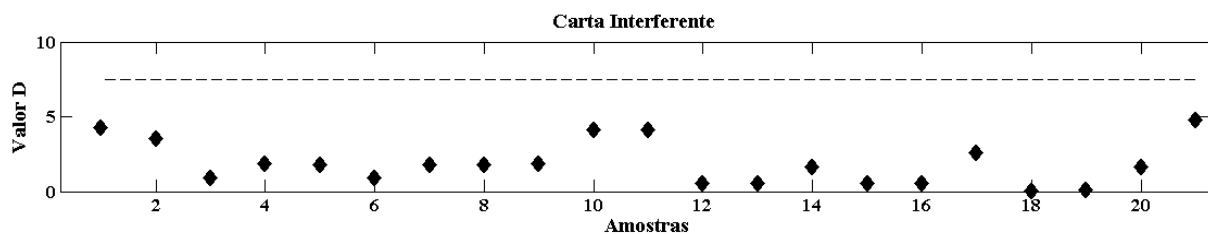
Dessa forma, o limite de 95% de confiança para a carta interferente pode ser calculado e plotado na Figura, seguindo a Equação 16:

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

Em que F é o valor tabelado para a distribuição F com um nível de confiança de 95%, e $[(A, I_{\text{NOC}} - A)]$ refere-se ao número de graus de liberdade.

A Figura 19 representa a Carta de Controle interferente, em que a linha pontilhada (---) representa o limite interferente de confiança para esta carta; e os pontos (♦) representam as amostras de calibração. O eixo das abscissas representa as amostras, e o eixo das ordenadas representa os valores de distância da projeção das amostras em relação ao centro da elipse, isto é, das PCs. Nesta carta, a matriz de uma amostra é considerada como dentro de controle se o valor de sua projeção estiver abaixo do limite interferente.

Figura 19 – Representação da carta de controle interferente e o limite de confiança (---).



Fonte: O autor

4.2.2.6.3 Carta de controle Resíduo

A carta de controle do resíduo baseia-se na parte do sinal instrumental que não é modelada no modelo e no limite Q-estatístico. O resíduo provém da decomposição do vetor que é ortogonal ao vetor interferente representado por \mathbf{r}^\perp na Figura 14, em vetores \mathbf{r}_k^* e $\mathbf{r}_{\text{res}}^{100, 124}$. Os vetores residuais são calculados a partir da matriz contendo os vetores interferentes, \mathbf{R}_{INT} , dada pela Equação 12 e a matriz contendo os vetores NAS, $\mathbf{R}_{\text{NOC}}^*$, de acordo com a Equação 17:

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

Onde $\mathbf{R}_{\text{NOC}}^*$ corresponde a matriz contendo os vetores NAS de dimensão $(j \times I_{\text{NOC}})$;

Depois o vetor residual, \mathbf{R}_{res} , calcula-se pela Equação 18:

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

Os Q-estatísticos (os resíduos \mathbf{Q}_{NOC} das amostras de calibração) são assim calculados:

$$\mathbf{Q}_{\text{NOC}} = \mathbf{R}_{\text{RES}}^T \mathbf{R}_{\text{RES}} \approx gX_h^2 \quad (19)$$

Onde \mathbf{Q}_{NOC} contém uma matriz quadrada de dimensão $(I_{\text{NOC}} \times I_{\text{NOC}})$ com os valores de Q-estatística dos espectros das amostras dentro de controle em sua diagonal. O Q-estatístico para novas amostras segue uma distribuição de qui-quadrado, onde o fator de escalamento “g” e os graus de liberdade “h” são chamados de encontros da distribuição.¹³⁰ O limite de confiança para a carta resíduo é calculado e plotado na carta (Figura 20), conforme as equações 20, 21 e 22. Para as amostras consideradas dentro de controle, os vetores residuais representam variações apenas provenientes do ruído instrumental do equipamento. Se o vetor residual de uma nova amostra não for apenas o ruído instrumental (aleatório), o valor de Q-estatístico será maior e irá localizar-se fora (acima) do limite da Carta 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_α é o desvio padrão normal; θ_i são as raízes características e h_0 definido pela Equação 22.

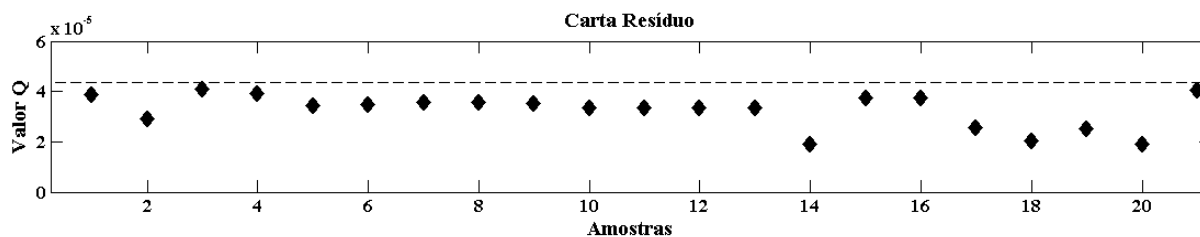
$$\theta_i = \sum_{j=k+1}^n \lambda_j^i \quad \mathbf{i}: 1, 2 \text{ e } 3 \quad (21)$$

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

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

A Figura 20 representa a Carta de Controle do resíduo, com os valores de Q-estatística para as amostras de calibração representadas como pontos (\blacklozenge), e o respectivo limite representado como uma linha pontilhada (- - -). O eixo da ordenada representa os valores estatísticos de Q, e o eixo da abscissa representa as amostras. Esta carta representa a parte não modelada pelos vetores NAS e interferente. Como todos os valores de resíduos ficaram abaixo do limite do resíduo, todas as amostras foram consideradas como amostras dentro de controle em relação ao resíduo espectral, isto é, o que não foi modelado tanto pelos vetores NAS quanto pelos interferentes. Os valores de resíduos são dados pela diagonal da matriz \mathbf{Q}_{NOC} , isto é, a soma dos quadrados do vetor resíduo, por isso esta carta obedece à distribuição de qui-quadrado, o qual foi usado para estimar o limite desta carta.

Figura 20 – Representação da carta de controle do resíduo e o seu limite de confiança (---).



Fonte: O autor

4.2.2.7 Validação das Cartas de Controle

A validação das cartas de controle é feita por conjuntos de novas amostras, dos quais se conhecem as concentrações do analito de interesse. Calculam-se novos valores NAS, do d -estatístico e do Q-estatístico para cada amostra e, em seguida, esses valores são então plotados nas mesmas cartas com os limites do NAS, do interferente e do resíduo calculados a partir dos espectros das amostras NOC.

4.2.2.7.1 Carta de controle NAS para Novas Amostras

Para prever novas amostras nas cartas NAS, através da Equação 23 calcula-se de forma semelhante o valor do NAS de cada amostra de validação, \mathbf{nas}_{val} , usando o seu espectro, \mathbf{r}_{val} , e plota-se na carta NAS.

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

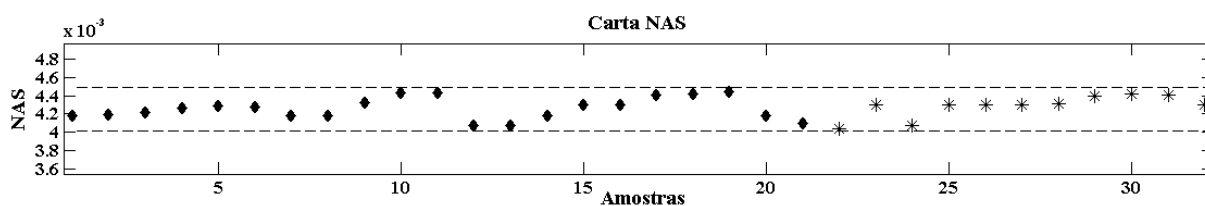
Onde: \mathbf{nas}_{val} é o valor NAS para as amostras de validação;

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

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

Na Figura 21, os pontos (♦) representam o conjunto de amostras de calibração e os asteriscos (*) representam as amostras de validação. Como este conjunto de amostras de validação foi preparado com a mesma faixa de concentração das amostras de calibração, todas elas apresentam os valores NAS dentro dos limites superior e inferior.

Figura 21 – Representação da Carta de Controle NAS com (---) limites de confiança; amostras de calibração (♦); e amostras de validação dentro de controle (*).



Fonte: O autor

4.2.2.7.2 Carta de Controle Interferente para Novas Amostras

Os valores dos interferentes para as amostras de validação, $\mathbf{d}_{val,i}$, são calculados e plotados na carta interferente através das equações 24, 25 e 26:

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

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

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

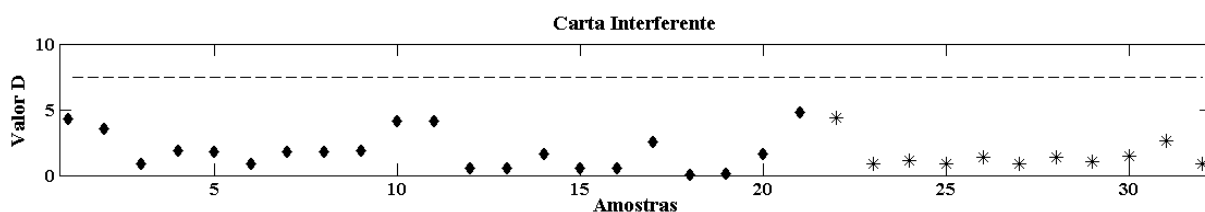
Sendo: $\mathbf{r}_{int,val}$ vetores interferentes para as amostras de validação;

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

$\mathbf{t}_{val,i}$ 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 $(A \times A)$.

Figura 22 – Representação da carta de controle interferente com limite de confiança (---); amostras de calibração (♦) e; amostras de validação dentro de controle (*).



Fonte: O autor

4.2.2.7.3 Carta de Controle Resíduo para Novas Amostras

Os valores dos resíduos para as amostras de validação são calculados pelas equações 27, 28 e 29 e são plotados na carta resíduo.

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

$$\mathbf{r}_{\text{res},\text{val}} = \mathbf{r}_{\text{val}} - \mathbf{r}_{\text{int},\text{val}} - \mathbf{r}_{\text{val},k}^* \quad (28)$$

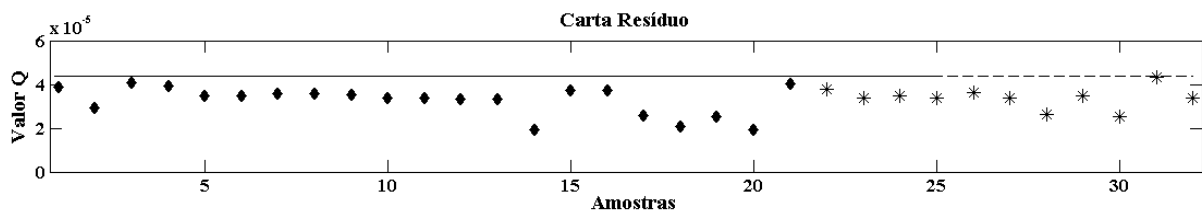
$$\mathbf{q}_{\text{val}} = \mathbf{r}_{\text{res},\text{val}}^T \mathbf{r}_{\text{res},\text{val}} \quad (29)$$

Onde: $\mathbf{r}_{\text{val},k}^*$ é o vetor NAS das amostras de validação;

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

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

Figura 23 – Representação da Carta de Controle resíduo com limite de confiança (---); amostras de calibração (♦); e amostras de validação dentro de controle (*).



Fonte: O autor

Cada amostra de validação é considerada como amostra dentro de controle se ela estiver dentro dos limites estatísticos das três cartas. Caso contrário, isto é, se ela estiver fora em pelo menos uma das cartas, ela é considerada fora de controle.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram utilizados os seguintes tipos de biodieseis: Biodiesel Metílico de Pinhão Manso (BMPM), Biodiesel Etílico de Pinhão Manso (BEPM) e Biodiesel Metílico de Crambe (BMC). Portanto, para cada caso de monitoramento foram desenvolvidos três modelos: BMPM, BEPM e BMC.

5.1 Produção do Biodiesel

Os óleos de Pinhão Manso e de Crambe, usados para a produção dos biodieseis puros, (B100) foram adquiridos na indústria Bioauto MT Agroindustrial (Nova Mutum, Mato Grosso, Brasil) e na empresa Caramuru S.A. (São Simão, GO, Brasil), respectivamente. Os B100 usados para a preparação das amostras foram produzidos vias metílica e etílica no Laboratório de Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil).

A primeira etapa da produção dos B100 foi a catálise ácida (esterificação), com o objetivo de converter os ácidos graxos livres presentes nos óleos brutos e parte dos triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílico. Essa etapa consistiu no uso da proporção de 1:1 (m/m) do óleo em relação ao álcool e 3% (m/m) do ácido sulfúrico concentrado (usado como catalisador) em relação à massa do óleo. O ácido sulfúrico foi primeiramente adicionado ao álcool e, posteriormente, a mistura resultante foi adicionada ao óleo num balão de vidro de fundo redondo. A mistura permaneceu sob refluxo em ebulição durante 3 hora a 60 °C numa agitação magnética a 400 rpm (Figura 24 (a)).⁶¹ Após a reação de esterificação, a mistura heterogênea resultante foi transferida para um funil de decantação e permaneceu em repouso durante 1 hora para posterior separação das fases: inferior (mistura de ésteres) e superior (álcool) (Figura 24(b)). Nos casos dos biodieseis metílicos, a fase inferior foi submetida à catálise básica, enquanto que para biodiesel etílico a fase inferior foi transferida para um balão de fundo redondo para a destilação a vácuo usando o evaporador rotatório a 100 mmHg, 90 rpm e 80 °C durante 1 hora, com o objetivo de remover o álcool etílico em excesso (Figura 24 (c)).

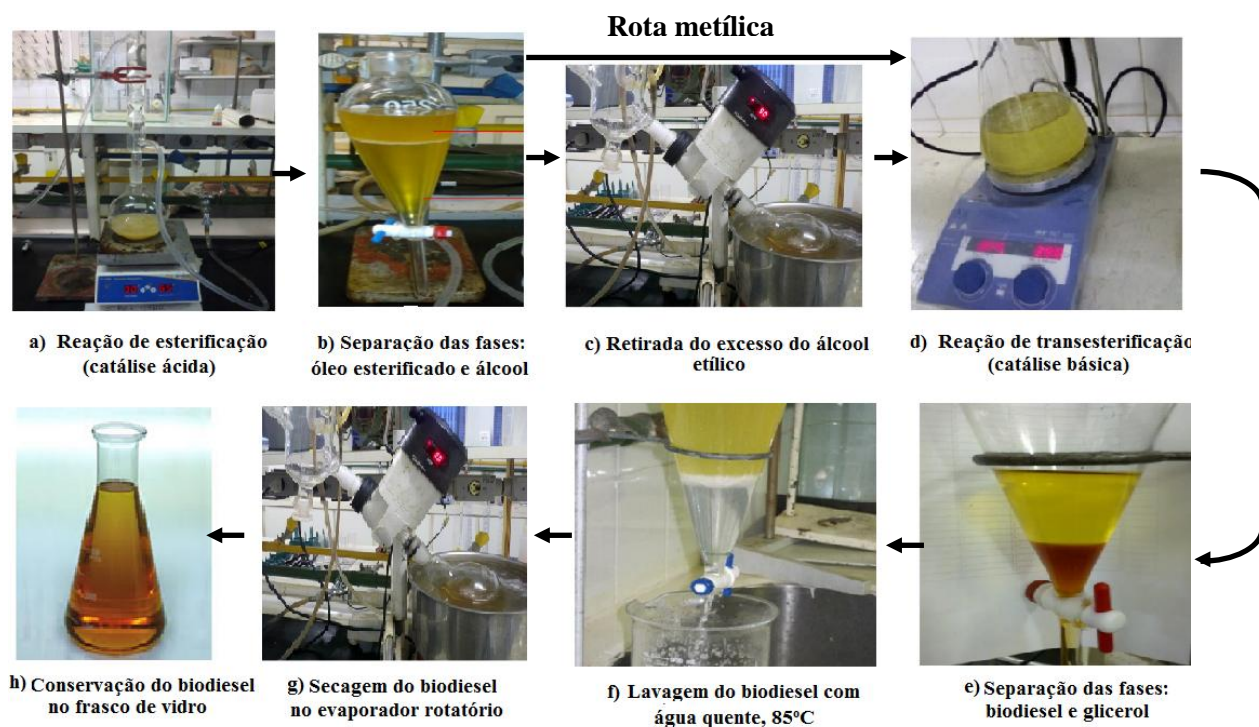
A segunda etapa foi a catálise básica (transesterificação). Nessa etapa, pesou-se a massa de ésteres resultante depois da catálise ácida e usou-se a proporção de 100,0g do óleo e 30,0g de álcool na presença de 1,0g de KOH como catalisador. A reação de transesterificação foi mantida sob agitação magnética a 400 rpm e à temperatura ambiente durante 80 minutos

(Figura 24 (d)). A solução resultante foi mantida em repouso durante 24 horas para separação de fases biodiesel (superior) e glicerol (inferior) (Figura 24 (e)).

O biodiesel obtido foi purificado por lavagens sucessivas com água destilada quente de aproximadamente 85°C para remover os resíduos, subprodutos e excedentes do álcool ou catalisador (Figura 24 (f)). A água utilizada na lavagem do biodiesel foi drenada junto com outros resíduos e colocados em frascos para posterior tratamento.

Depois da purificação do biodiesel, ele foi transferido do funil de decantação para um balão de fundo redondo. Aí, o biodiesel é secado, usando um evaporador rotatório durante 1 hora a 88 rpm e 80°C, aproximadamente (Figura 24 (g)). O biodiesel puro obtido foi transferido para um frasco de vidro (Figura 24(h)) envolvido em papel de alumínio e mantido ao abrigo da luz à temperatura ambiente, para posterior análise e preparação de amostras usadas no desenvolvimento dos modelos. A Figura 24 apresenta o fluxograma geral das etapas da produção do biodiesel.

Figura 24 – Etapas da produção do biodiesel.



Fonte: O autor

5.2 Preparação de Amostra

A TRANSPETRO S.A. (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil) forneceu 10 lotes do óleo diesel puro para a preparação das amostras. Para cada tipo de biodiesel (BMPM, BEPM e

BMC) foram preparados 13 conjuntos de amostras (**A** até **M**) usados para construção do espaço interferente, calibração e validação das Cartas de Controle.

A Tabela 2 apresenta as quantidades de amostras dos primeiros conjuntos (de **B** até **E**) de cada modelo, as suas composições percentuais do teor de biodiesel em diesel para cada tipo de biodiesel. Essas amostras são de calibração e de validação dos modelos em relação ao teor do biodiesel nas misturas com o diesel. O conjunto **A** foi constituído por 10 mostras do branco (diesel puro) usadas para a construção do espaço interferente, enquanto que as amostras do conjunto **B** (amostras de calibração) referem-se às amostras dentro de controle, preparadas em Condições Normais de Operação (NOC), usadas para a construção e determinação dos limites estatísticos das Cartas de Controle; o conjunto **C** foi constituído por amostras dentro de controle usadas para a validação; o conjunto **D** consistiu de amostras de validação fora de controle com teor de 3,84% a 6,49% (v/v) de biodiesel nas misturas B7; e o conjunto **E** também consistiu de amostras de validação fora de controle, mas com teor de 7,51% a 9,30% (v/v) de biodiesel na mistura B7. As amostras dentro de controle (conjuntos **B** e **C**) foram preparadas com o teor do biodiesel em diesel de 6,50% a 7,50% (v/v), considerando a variação percentual de $\pm 0,5\%$, permitida pela ANP.

Todas as amostras preparadas foram pesadas em uma balança analítica (sartorius, modelo BP211D) e homogeneizadas em agitador Vortex durante um minuto. As frações mássicas (% m/m) dos componentes de amostras foram convertidas em frações volumétricas (% v/v) através da densidade, com objetivo de expressar os resultados para teor de biodiesel na mesma unidade de medida referenciada nas normas EN 14078 e ABNT NBR 15568.⁵⁷

Tabela 2 – Composição percentual de amostras dos conjuntos calibração e validação dos modelos em relação ao teor.

Conjunto	Modelo	Quantidade de Amostras	Biodiesel (% v/v)	Diesel (% v/v)
B	BMPM	21	6,50–7,49	92,51–93,50
	BEPM	21	6,50–7,47	92,53–93,50
	BMC	19	6,51–7,50	92,49–93,49
C	BMPM	11	6,63–7,49	92,51–93,37
	BEPM	11	6,56–7,47	92,53–93,44
	BMC	11	6,55–7,50	92,50–93,45
D	BMPM	10	3,87–6,49	93,51–96,13
	BEPM	10	3,89–6,30	93,70–96,11
	BMC	10	3,84–6,36	93,64–96,16
E	BMPM	10	7,51–9,30	90,70–92,49
	BEPM	10	7,63–9,30	90,70–92,37
	BMC	10	7,60–9,30	92,40–90,70

BMPM=biodiesel metílico de Pinhão Manso; BEPM=biodiesel etílico de Pinhão Manso;
BMC=biodiesel metílico de Crambe.

A Tabela 3 apresenta os conjuntos **F** e **G** de amostras de validação na presença de adulterantes (óleos de soja e de fritura residual). A adulteração foi feita por substituição parcial do biodiesel por óleos de soja e de fritura residual, na faixa de 4,72% a 30,66% (v/v) do teor do biodiesel. Todavia, essa percentagem de adulterantes é muito pequena em relação ao volume total da mistura, sendo a mínima 0,33% (v/v) e a máxima 2,17% (v/v). A percentagem do diesel foi mantida constante a $93\% \pm 0,5\%$ (v/v). Cada conjunto foi constituído por 30 amostras, totalizando 180 amostras.

Tabela 3 – Composição percentual de amostras de validação adulteradas por substituição parcial do biodiesel por óleos de soja e de fritura residual.

Conjunto	Óleo adulterante	Modelo	Biodiesel (%v/v)	Diesel (%v/v)	Adulterante no Biodiesel (% v/v)	Adulterante na mistura (% v/v)
F	Soja	BMPM	5,08–6,66	92,91–93,91	4,99–28,24	0,35–2,17
		BEPM	4,87–6,67	92,94–93,05	4,72–30,03	0,33–2,11
		BMC	4,87–6,66	92,99–93,10	4,87–30,51	0,34–2,13
G	Fritura residual	BMPM	4,94–6,70	92,96–93,00	4,76–29,39	0,33–2,06
		BEPM	4,84–6,68	92,92–93,09	4,82–30,66	0,34–2,14
		BMC	4,89–6,65	92,99–93,35	4,99–30,14	0,35–2,11

BMPM=biodiesel metílico de Pinhão Manso; BEPM=biodiesel etílico de Pinhão Manso; BMC=biodiesel metílico de Crambe.

A Tabela 4 apresenta a composição percentual de amostras de validação, dos conjuntos **H** e **I**, nas quais o teor do biodiesel nas misturas foi mantido constante em $7,0\% \pm 0,5\%$ (v/v). A adulteração foi feita por substituição parcial do diesel por óleo lubrificante automotivo residual e por gasolina. A percentagem de adulterantes no diesel variou entre 2,18% a 31,65%, enquanto que nas misturas variou entre 2,03% a 28,05% (v/v). Cada conjunto foi constituído por 20 amostras, totalizando 120 amostras.

Tabela 4 – Composição percentual de amostras de validação adulteradas por substituição parcial do diesel por óleo lubrificante automotivo residual e por gasolina.

Conjunto	Adulterante	Modelo	Biodiesel (% v/v)	Diesel (% v/v)	Adulterante no Diesel (% v/v)	Adulterante na mistura (% v/v)
H	Óleo lubrificante automotivo residual	BMPM	6,84–7,02	62,75–88,44	4,72–32,54	4,39–30,26
		BEPM	6,52–7,04	74,79–88,45	4,95–30,57	4,61–28,05
		BMC	6,62–7,01	64,93–88,93	4,57–30,18	4,26–28,06
I	Gasolina	BMPM	7,00	65,30–88,08	4,27–30,56	3,97–28,42
		BEPM	7,00	64,89–90,96	2,18–30,22	2,03–28,30
		BMC	7,00	63,53–90,01	3,22–31,69	2,99–29,47

BMPM=biodiesel metílico de Pinhão Manso; BEPM=biodiesel etílico de Pinhão Manso; BMC=biodiesel metílico de Crambe.

As amostras apresentadas na Tabela 5 também são de validação. Elas foram preparadas por adulteração direta nas misturas B7. Ou seja, primeiro foram preparadas as amostras B7 e depois adulteradas por adição direta de óleos de soja, de fritura residual, lubrificante automotivo residual e gasolina. Após a adição de adulterante na mistura, alterou tanto o teor do biodiesel como do diesel. Todavia, em menores teores de adulterantes, até 5,0% (v/v), os teores do biodiesel ficaram dentro das especificações de qualidade, enquanto que os do diesel estiveram fora em todas as faixas de concentração. Cada conjunto foi constituído por 20 amostras, totalizando 240 amostras.

Tabela 5 – Composição percentual de amostras de validação adulteradas por adição direta às misturas B7 de óleos de soja, de fritura residual, lubrificante automotivo residual e gasolina.

Conjunto	Adulterante	Modelo	Biodiesel (% v/v)	Diesel (% v/v)	Adulterante na Mistura (% v/v)
J	Óleo de soja	BMPM	4,90 – 6,66	65,10 – 88,43	4,92 – 30,14
		BEPM	4,89 – 6,65	64,92 – 88,35	4,96 – 30,19
		BMC	4,90 – 6,65	65,08 – 88,36	4,99 – 30,03
K	Óleo de Fritura residual	BMPM	4,89 – 6,65	65,01 – 88,37	4,97 – 30,10
		BEPM	4,90 – 6,65	65,04 – 88,37	4,98 – 30,07
		BMC	4,90 – 6,65	65,10 – 88,36	5,00 – 30,00
L	Óleo lubrificante automotivo	BMPM	4,89 – 6,66	65,04 – 88,48	4,86 – 30,17
		BEPM	4,88 – 6,66	64,88 – 88,52	4,81 – 30,23
		BMC	4,90 – 6,65	65,08 – 88,36	4,98 – 30,03
M	Gasolina	BMPM	4,90 – 6,65	66,10 – 88,35	5,00 – 30,00
		BEPM	4,90 – 6,65	66,10 – 88,35	5,00 – 30,00
		BMC	4,90 – 6,65	66,10 – 88,35	5,00 – 30,00

BMPM=biodiesel metílico de Pinhão Manso; BEPM=biodiesel etílico de Pinhão Manso; BMC=biodiesel metílico de Crambe.

5.3 Obtenção dos Dados Espectrais de Infravermelho Médio

Os dados espectrais MIR das amostras de todos os modelos foram adquiridos em quintuplicata, usando espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum Two (Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA) com Transformada de Fourier, equipado com um acessório amostrador (Pike Technologies, Fitchburg, WI, EUA) de refletância total atenuada horizontal (HATR). Nesse acessório, o cristal de ZnSe tem uma espessura de 4 mm e 80 mm de comprimento; o ângulo de incidência é de 45° e um valor de 10 reflexões.

A faixa do registro espectral foi de 4.000 – 600 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Os espectros de todos os modelos foram corrigidos por primeira derivada.

5.4 Construção das Cartas de Controle Multivariadas

Os modelos de Cartas de Controle Multivariadas foram construídos utilizando MATLAB versão 7.5 (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA) e PLS_Toolbox 8.0 (Eigen vector Inc.). As amostras do conjunto **A**, diesel puro, de cada modelo foram usadas para a construção do espaço interferente através da PCA. A calibração das cartas de controle e cálculos dos limites estatísticos foi feita pelas amostras do conjunto **B**. Para o monitoramento dos componentes das amostras, os espectros das amostras de calibração foram decompostos em três vetores: NAS (para biodiesel), interferente (para o diesel e outros componentes) e resíduo (ruído instrumental não modelado). Os limites estatísticos com 95% de confiança foram calculados de acordo com as equações 11, 16, 20, 21 e 22.

A validação do desempenho das Cartas de Controle foi feita por outras amostras em relação ao teor do biodiesel em misturas com diesel e em relação à presença de adulterantes por: (i) substituição parcial do biodiesel por óleos de soja e de fritura residual; (ii) substituição parcial do diesel por óleo lubrificante automotivo residual e por gasolina; e (iii) adição direta de cada um dos adulterantes às misturas B7.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização dos Espectros MIR do Diesel Puro e de Misturas B7 Autênticas

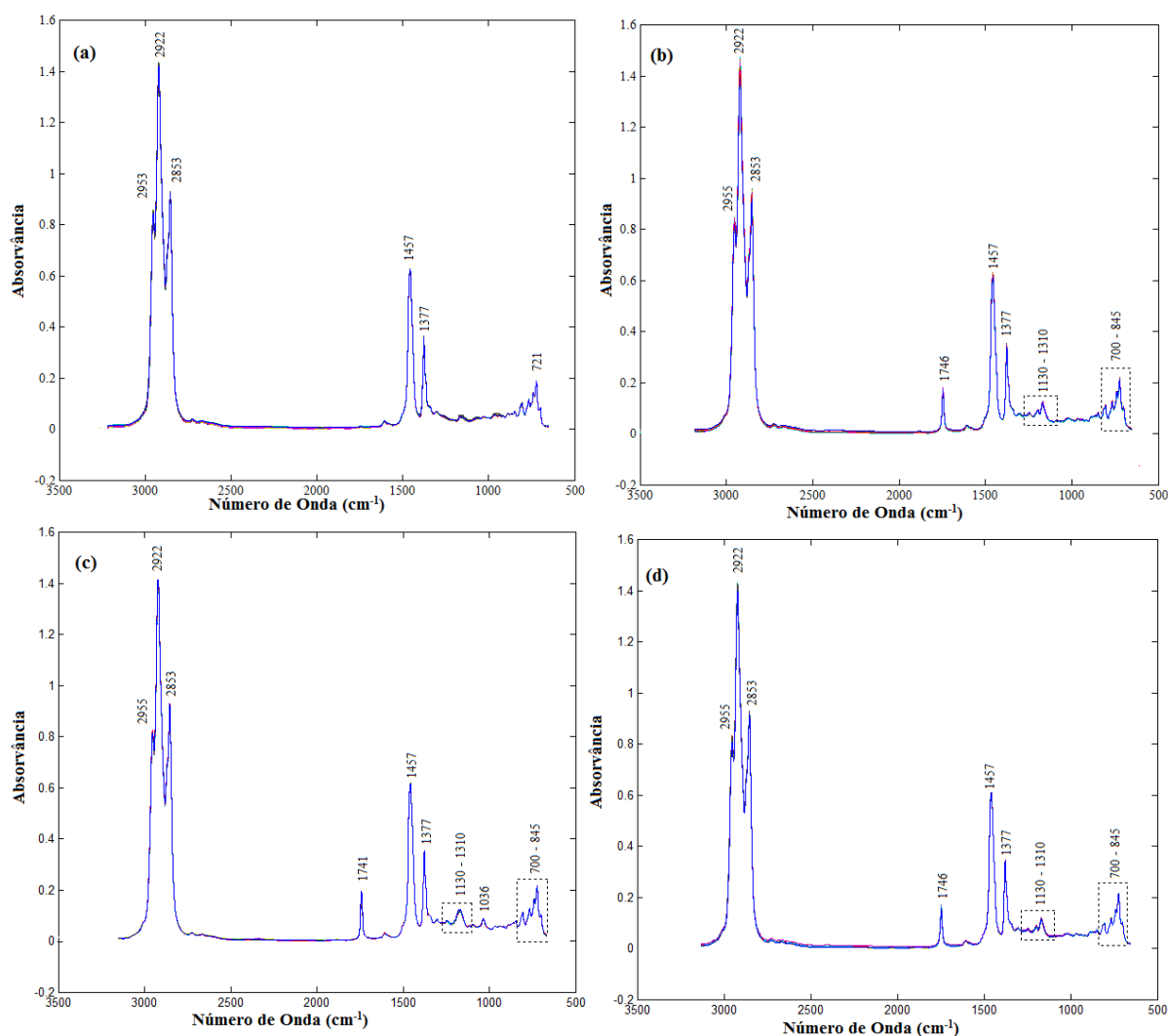
A Figura 25 apresenta os espectros do diesel puro usado na preparação de amostras e na construção do espaço interferente, e das misturas B7 com a variação de $\pm 0,5\%$ usadas para a calibração e desenvolvimento dos modelos. Nesses espectros são notórias as bandas de absorção de maiores intensidades nas regiões entre 3.000 a 2.850 cm^{-1} e entre 1.370 a 1.460 cm^{-1} características das vibrações de estiramento das ligações C–H simétricas e assimétricas do metileno ($-\text{CH}_2$) e grupos metila ($-\text{CH}_3$) terminais e de carbono saturado. As bandas existentes em torno de 2.955 cm^{-1} e 2.853 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico de $-\text{CH}_3$; próximo de 2.922 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico de $-\text{CH}_2$; as bandas intermediárias com baixas intensidades, na região de 1.457 cm^{-1} referem-se à deformação angular assimétrica tipo tesoura de $-\text{CH}_3$; em 1.377 cm^{-1} têm bandas referentes à deformação também angular, mas simétrica tipo tesoura de $-\text{CH}_2$.¹³¹

O diesel puro é tipicamente composto por hidrocarbonetos, principalmente alcanos. Os quatro picos entre 845 a 700 cm^{-1} , porém mais intensas em 721 cm^{-1} , correspondem à deformação angular do tipo balanço referente aos grupos metilênicos ligados, $-(\text{CH}_2)_n-$, e são característica típica da presença do diesel na amostra.⁸³ A região complexa de 1.200 a 700 cm^{-1} é conhecida como região de impressão digital do espectro. Ela inclui muitas bandas vibracionais acopladas, que não são facilmente atribuídas a uma única ligação química ou grupo específico.¹⁰⁵

Na região de 1.746 cm^{-1} absorve o estiramento da ligação carbonila, $\text{C}=\text{O}$, dos ésteres alifáticos originários dos biodieseis puros, enquanto que as bandas próximas de 1.130 a 1.310 cm^{-1} referem-se à deformação axial assimétrica da ligação C–O do grupo $\text{O}=\text{C}-(\text{OR})$ também proveniente dos ésteres alifáticos.^{83, 132} Essas bandas existem apenas nos espectros das misturas B7 e não nos espectro do diesel.

Os espectros do BEPM (Figura 25 (c)) apresentam a banda de ligação carbonila, $\text{C}=\text{O}$, deslocada para 1.741 cm^{-1} comparativamente com os biodieseis metílicos, provavelmente devido ao aumento da densidade eletrônica do substituinte etil. Ainda nos espectros do BEPM, a banda de ligação C–O do grupo $\text{O}=\text{C}-(\text{OR})$ apresenta-se mais larga que nos biodieseis metílicos; e próxima de 1.036 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ de ésteres de alcoóis etílicos primários.²²

Figura 25 – Espectros das amostras do: (a) diesel puro e de misturas B7 autênticas do: (b) BMPM, (c) BEPM e (d) BMC.

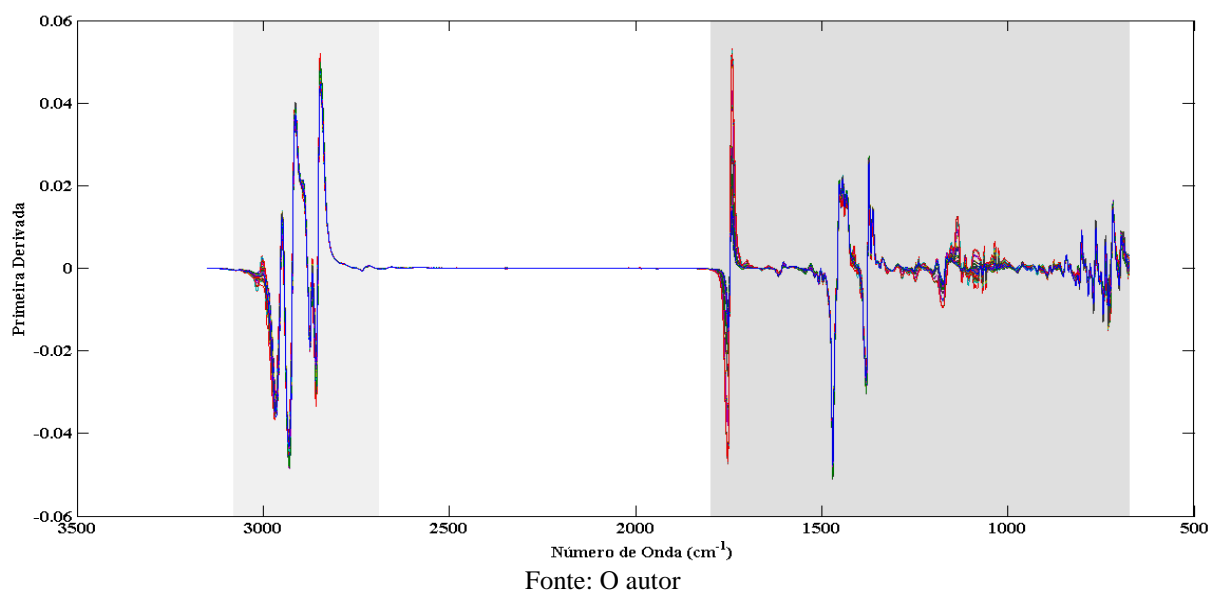


Fonte: O autor

6.2 Cartas de Controle Multivariadas para Misturas Biodiesel/diesel

A partir dos espectros MIR foram construídos os modelos de cartas de controle Multivariadas baseadas no sinal analítico líquido. Os espectros de amostras de todos os tipos de biodieseis foram corrigidos pela primeira derivada, conforme mostra a Figura 26. Em seguida, foram selecionadas regiões dos espectros MIR que apresentaram bandas de absorção (Figura 26). Essas regiões foram de 674 a 1.831 cm⁻¹, e de 2.590 a 3.147 cm⁻¹, gerando uma matriz final com 242×2.476 para cada modelo.

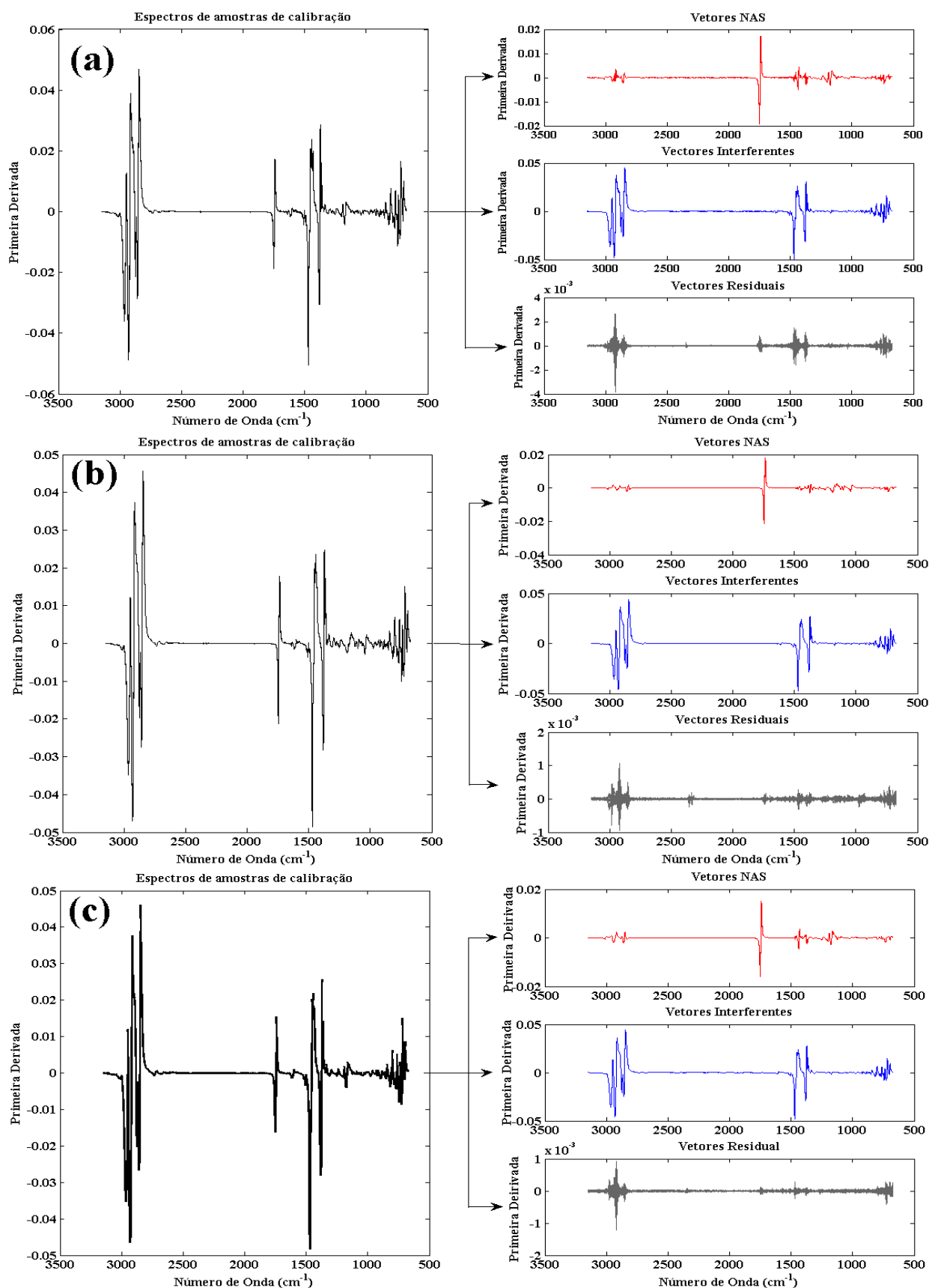
Figura 26 – Espectros MIR das amostras de calibração corrigidas pela primeira derivada e as regiões selecionadas para a construção das Cartas de Controle Multivariadas.



Após a correção dos espectros, construiu-se o espaço interferente a partir dos espectros das amostras do conjunto A. Os modelos de BMPM, BEPM e BMC foram construídos com duas PCs cada, as quais explicaram 99,99% e 99,98% e 100% da variância total dos dados do diesel puro, respectivamente.

Os conjuntos das amostras de calibração (ou amostras NOC) foram decompostos em vetores NAS, interferente e resíduo, apresentados na Figura 27. Desta decomposição, verificou-se que os vetores NAS (cor vermelha na Figura 27) têm maiores intensidades nas regiões de 1.761 a 1.729 cm^{-1} e em 1.300 cm^{-1} a 1.090 cm^{-1} , referente às absorções de C=O e C-O, respectivamente. As absorções das ligações carbono-oxigênio são provenientes do biodiesel das misturas, pois o diesel apresenta apenas bandas de absorção dos alcanos. Os vetores interferentes (cor azul na Figura 27) correspondem às contribuições dos espectros do diesel, apresentam bandas de absorção dos alcanos, apresentando maiores intensidades de 3.000 a 2.850 cm^{-1} , em 1.470 a 1.300 cm^{-1} e na região da impressão digital. Essas maiores intensidades de bandas de absorção devem-se à maior concentração do diesel existente nas amostras de calibração. No entanto, os vetores residuais (cor de cinza na Figura 27), que aparecem como linha reta, mas com pequenas variações não sistemática, apresentaram-se com valores de intensidade muito menores aos apresentados pelos vetores NAS e interferente, porque, nas amostras de calibração, a parte não modelada pelos outros dois vetores refere-se apenas ao ruído instrumental, cujas principais características são a sua baixa intensidade e a variação aleatória.¹⁰⁰

Figura 27 – Decomposição do sinal espectral das amostras de calibração em vetores NAS, interferente e residual do: (a) BMPM, (b) BEPM e (c) BMC.



Fonte: O autor

Os limites de cada Carta de Controle foram calculados após a divisão do sinal espectral das amostras de calibração. Para as cartas NAS foram calculados os valores NAS e os limites inferior e superior usando as equações 10 e 11, respectivamente. Os limites das cartas interferente e residual foram calculados usando as equações 16 e 19, respectivamente. Todos os limites estão apresentados na Tabela 6. Os valores dos limites estatísticos de cada Carta de Controle são proporcionais às intensidades dos seus vetores apresentados na Figura 27, ou seja, os limites das cartas interferentes são maiores que os das cartas NAS e estes aos das cartas resíduos.

Assim, uma amostra é considerada dentro das especificações de qualidade ou dentro de controle apenas quando ela estiver dentro dos limites das três cartas. Caso contrário, isto é, se estiver fora do limite de pelo menos uma das cartas, ela é considerada fora de controle.

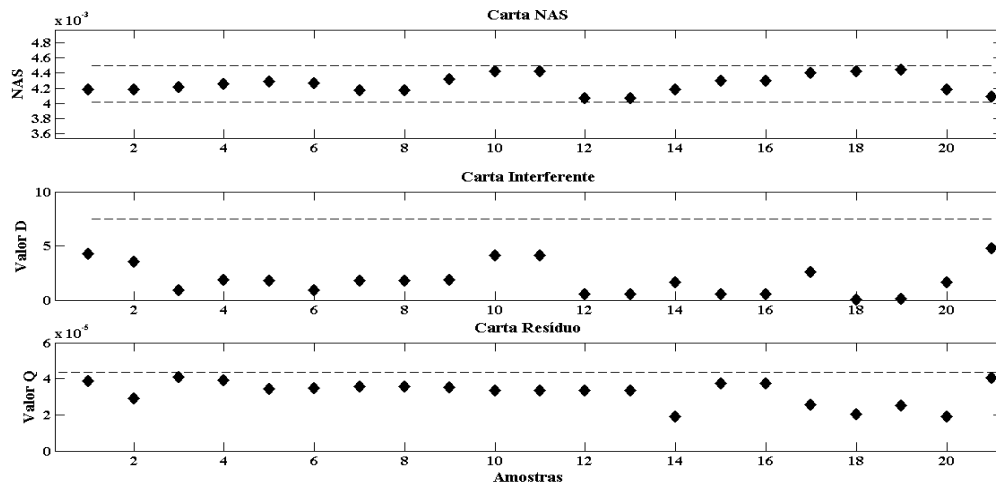
Tabela 6 – Valores dos limites estatísticos das cartas NAS, interferente e residual.

Modelo	Carta NAS		Carta interferente Valor D	Carta Resíduo Valor Q
	Limite Inferior	Limite Superior		
BMPM	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	7,48	$4,23 \times 10^{-5}$
BEPM	$4,4 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	7,48	$1,19 \times 10^{-5}$
BMC	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	7,69	$7,57 \times 10^{-6}$

BMPM=biodiesel metílico de Pinhão Manso; BEPM=biodiesel etílico de Pinhão Manso; BMC=biodiesel metílico de Crambe.

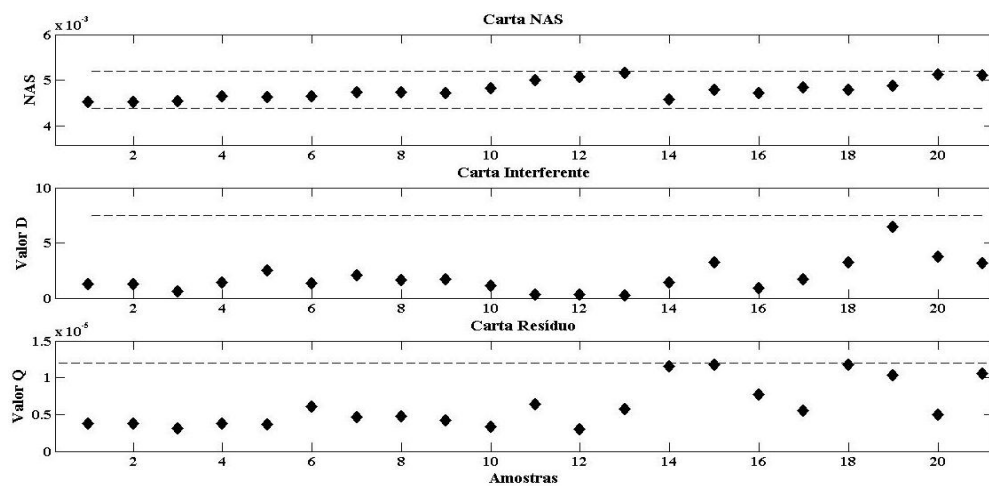
As Figuras 28 a 30 apresentam as Cartas de Controle Multivariadas, com os limites estatísticos, construídas a partir de 30 amostras do branco e 61 de calibração para todos os modelos. Os valores NAS, *d*-estatístico e Q-estatístico calculados com 95% de confiança foram plotados nas mesmas cartas. Como todas as amostras de calibração encontram-se dentro dos limites estatísticos, eles foram, portanto, classificadas como amostras dentro de controle.

Figura 28 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de calibração (♦) do modelo do BMPM.



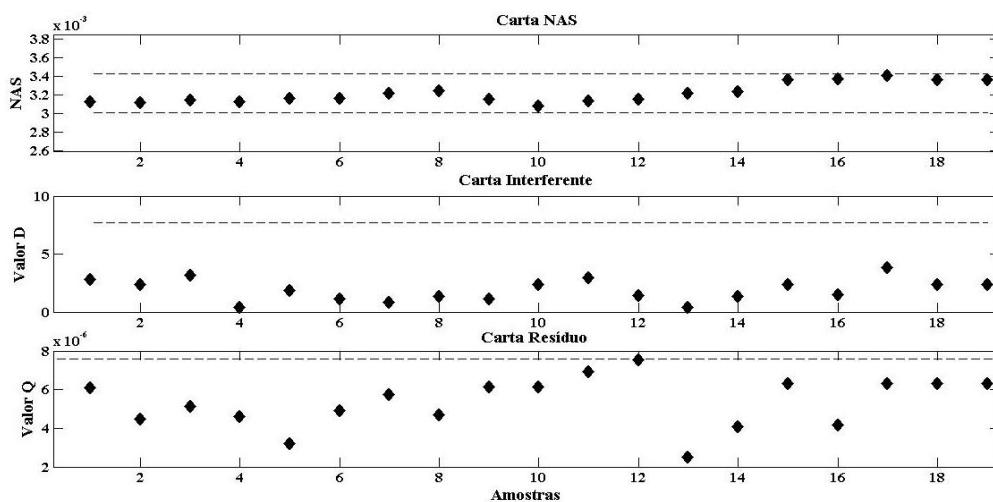
Fonte: O autor

Figura 29 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de calibração (♦) do modelo do BEPM.



Fonte: O autor

Figura 30 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de calibração (♦) do modelo do BMC.



Fonte: O autor

6.3 Validação das Cartas de Controle Multivariadas

Conforme apresentado na seção 4.2.2.6.1, as cartas NAS monitoram a qualidade do analito de interesse. Ela apresenta dois limites, superior e inferior. Se o teor do biodiesel na mistura estiver acima do especificado na qualidade, o valor NAS da amostra extrapola o limite superior. Porém, com baixos teores extrapola o limite inferior. As cartas interferentes indicam a qualidade do interferente, ou seja, indica se a qualidade do diesel está dentro da especificidade da qualidade. Além disso, como as cartas interferentes modelam todos os componentes da amostra menos o analito de interesse, a presença de adulterantes ou contaminantes na mistura também pode ser detectada nessas cartas. O seu valor de d -estatístico indica a distância da projeção da amostra no espaço interferente ao centro da elipse ou das PCs. A carta resíduo representam as informações não modeladas pelos vetores NAS e interferente. Isso significa que, em Cartas de Controle Multivariadas, as informações ou adulterantes não modeladas pelas cartas NAS e interferente são modeladas por esta carta.

6.3.1 Validação das Cartas de Controle em Relação ao Teor do Biodiesel

A validação das Cartas de Controle em relação ao teor foi feita por novos conjuntos de amostras preparadas com o teor do biodiesel dentro de controle e fora de controle, conforme os dados da Tabela 2 (Conjuntos **C**, **D** e **E**). As amostras do conjunto **C** foram preparadas com o teor do biodiesel dentro de controle; as amostras do conjunto **D**, de validação fora de controle, tinham o teor de 3,84% a 6,49% (v/v) de biodiesel na mistura com o diesel; e o conjunto **E**, de validação fora de controle com teor do biodiesel de 7,51% a 9,30% (v/v) nas misturas com o diesel. Quando se variava o teor do biodiesel nas misturas, o de diesel também ficava fora das especificações de qualidade, pois os componentes das amostras eram apenas o biodiesel e o diesel, isto é, sem adulterantes.

Observando as cartas (Figuras 31 a 33), verificou-se que, em todos os modelos, as amostras de calibração e de validação dentro de controle, conjuntos **B** e **C**, respectivamente, têm os seus valores dentro dos limites estatísticos das cartas NAS, interferente e resíduo. Portanto, foram corretamente classificadas como amostras dentro de controle, conforme esperado.

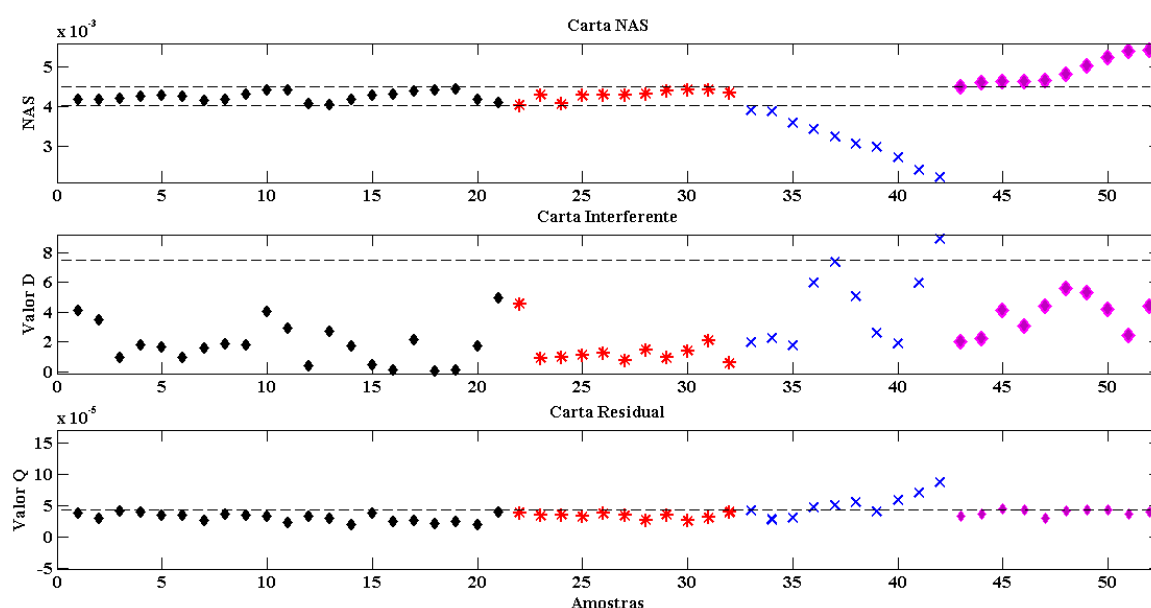
Como o teor do biodiesel das amostras do conjunto **D** é menor que 6,5%, verificando as cartas NAS, notou-se que as amostras apresentaram os valores NAS abaixo dos limites inferiores e de forma decrescente de acordo com os valores de concentração apresentados na

Tabela 2. Já nas amostras do conjunto **E** apresentaram os valores NAS de forma crescente acima do limite superior da carta NAS, porque têm teor do biodiesel maior que 7,5% (v/v).

As cartas interferentes dos modelos do BPM e do BEPM, Figuras 31 e 32, respectivamente, apresentaram as amostras do conjunto **D** dentro dos limites interferentes, com a exceção de uma amostra (42) do BPM com maior teor do biodiesel e, por conseguinte, maior valor D. Nesse conjunto era esperado que nestas cartas as amostras estivessem fora de controle, porque a variação do teor do biodiesel influenciou no de diesel. Já a carta interferente do BMC (Figura 33) apresentou a maioria das amostras acima do limite da carta interferente. No conjunto **E** a maioria das amostras do BEPM e do BMC estão acima dos limites das cartas interferentes e resíduos, enquanto que no modelo do BPM todas as amostras ficaram dentro dos limites destas cartas.

Assim, todas as amostras dos conjuntos **D** e **E** foram corretamente classificadas como amostras fora de controle, pois todas elas saíram dos limites estatísticos de menos uma das cartas. Portanto, ao monitorar a qualidade das amostras, é necessário observar todas as cartas, pois basta a amostra sair em pelo menos uma delas para ser considerada como amostra fora de controle.

Figura 31 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação dentro de controle (*); validação fora de controle com menor teor de biodiesel (×); e validação fora de controle com maior teor de biodiesel (◆) para o modelo do BPM.



Fonte: O autor

Figura 32 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação dentro de controle (*); validação fora de controle com menor teor de biodiesel (×); e validação fora de controle com maior teor de biodiesel (◆) para o modelo do BEPM.

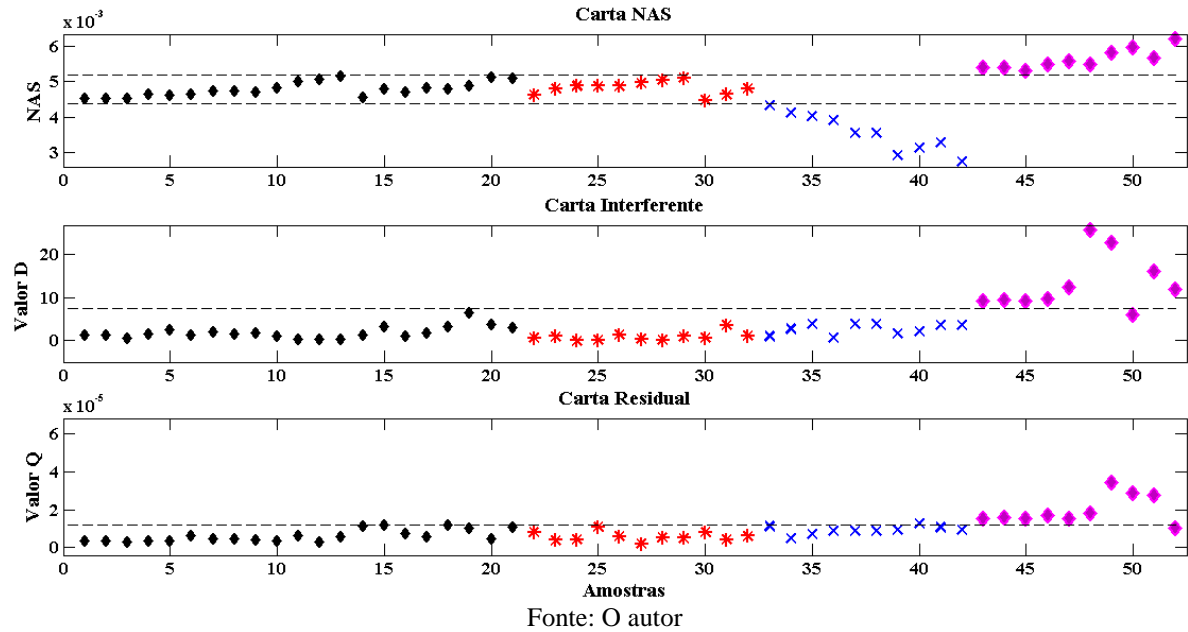
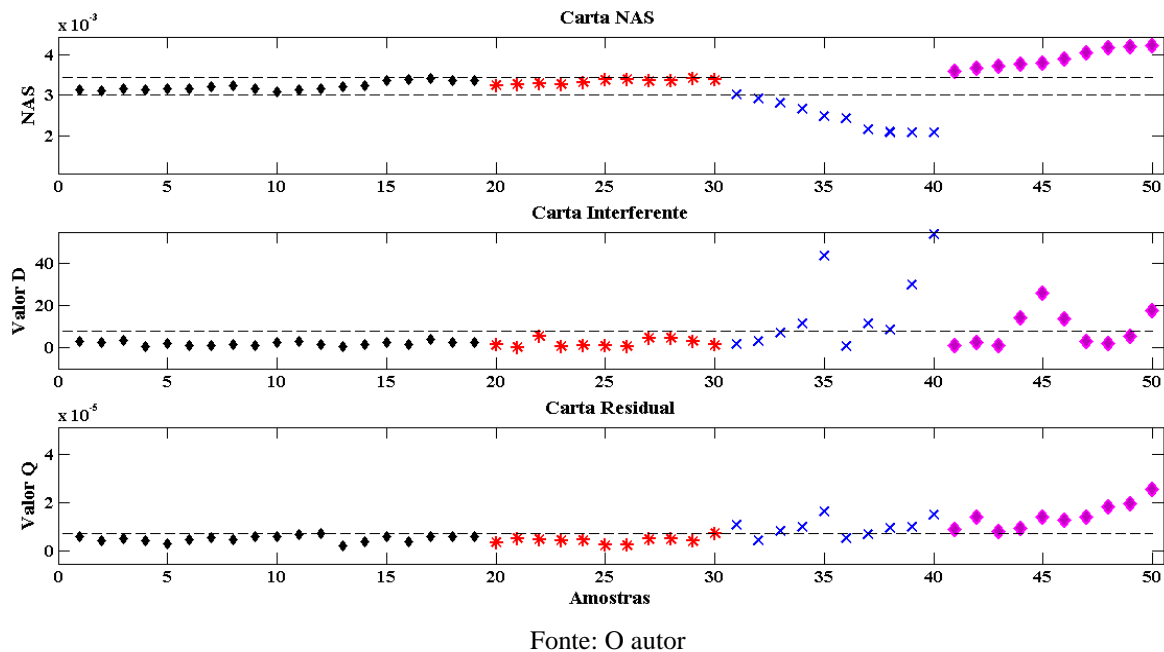


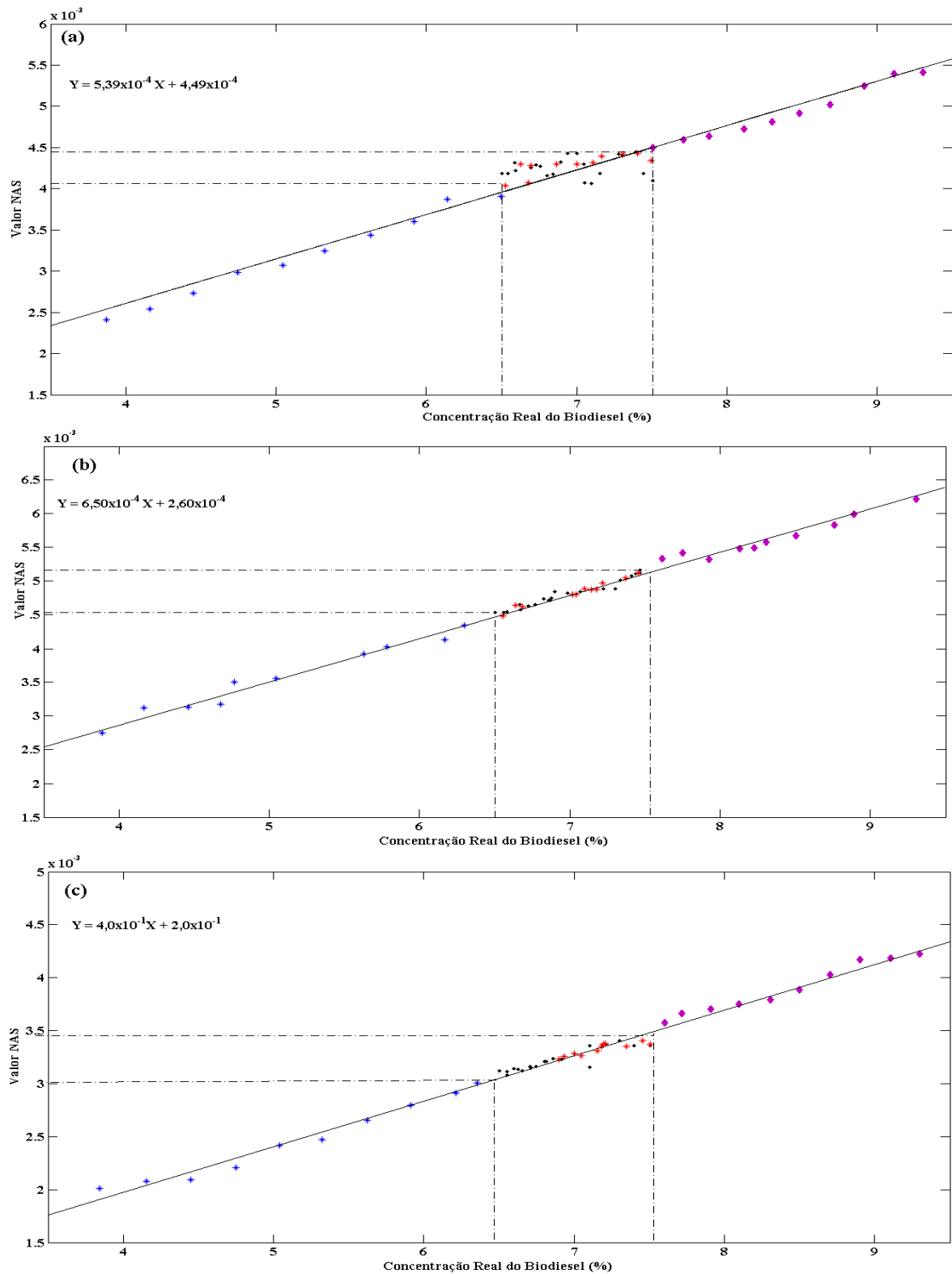
Figura 33 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação dentro de controle (*); validação fora de controle com menor teor de biodiesel (×); e validação fora de controle com maior teor de biodiesel (◆) para o modelo do BMC.



Como o valor do NAS é diretamente proporcional à concentração do analito na amostra,¹²⁵ o uso desta propriedade possibilitou o monitoramento do analito. Por isso, analisando os valores NAS contra a concentração real do biodiesel apresentados na Figura 34, verificou-se que as amostras de calibração e de validação dentro de controle, preparadas com o teor de entre 6,5% e 7,5% (v/v) estavam dentro dos limites inferior e superior das cartas NAS. As amostras com menos de 6,5% (v/v) de biodiesel (conjunto **D**) estavam abaixo do limite inferior, e os com mais de 7,5% (v/v) de biodiesel (conjunto **E**) estavam acima do limite superior.

As Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS são considerados um método semi quantitativo, pois são semelhantes aos métodos qualitativos uma vez que detectam a presença ou ausência do analito ou a propriedade do interesse, mas fornecem a representação numérica relacionada ao limite quantitativo do analito.¹⁰² Além disso, os valores NAS obtidos para o monitoramento do biodiesel também podem ser utilizados para a determinação do teor do biodiesel por meio de equações de regressão apresentadas na Figura 34. Assim, a partir dessas equações, os valores do NAS para os biodieseis puros ($X=100$) foram $5,44 \times 10^{-2}$, $6,53 \times 10^{-2}$ e $4,02 \times 10^{-2}$ para os modelos do BMPM, BEPM e BMC, respectivamente. Estes valores estão muito acima dos limites superiores das cartas NAS apresentados na Tabela 6.

Figura 34 – Gráfico de valores NAS contra a concentração real do biodiesel. Valores NAS de amostras do: conjunto **D** (*); conjunto **B** (♦); conjunto **C** (*); conjunto **E** (♦) dos modelos do: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.

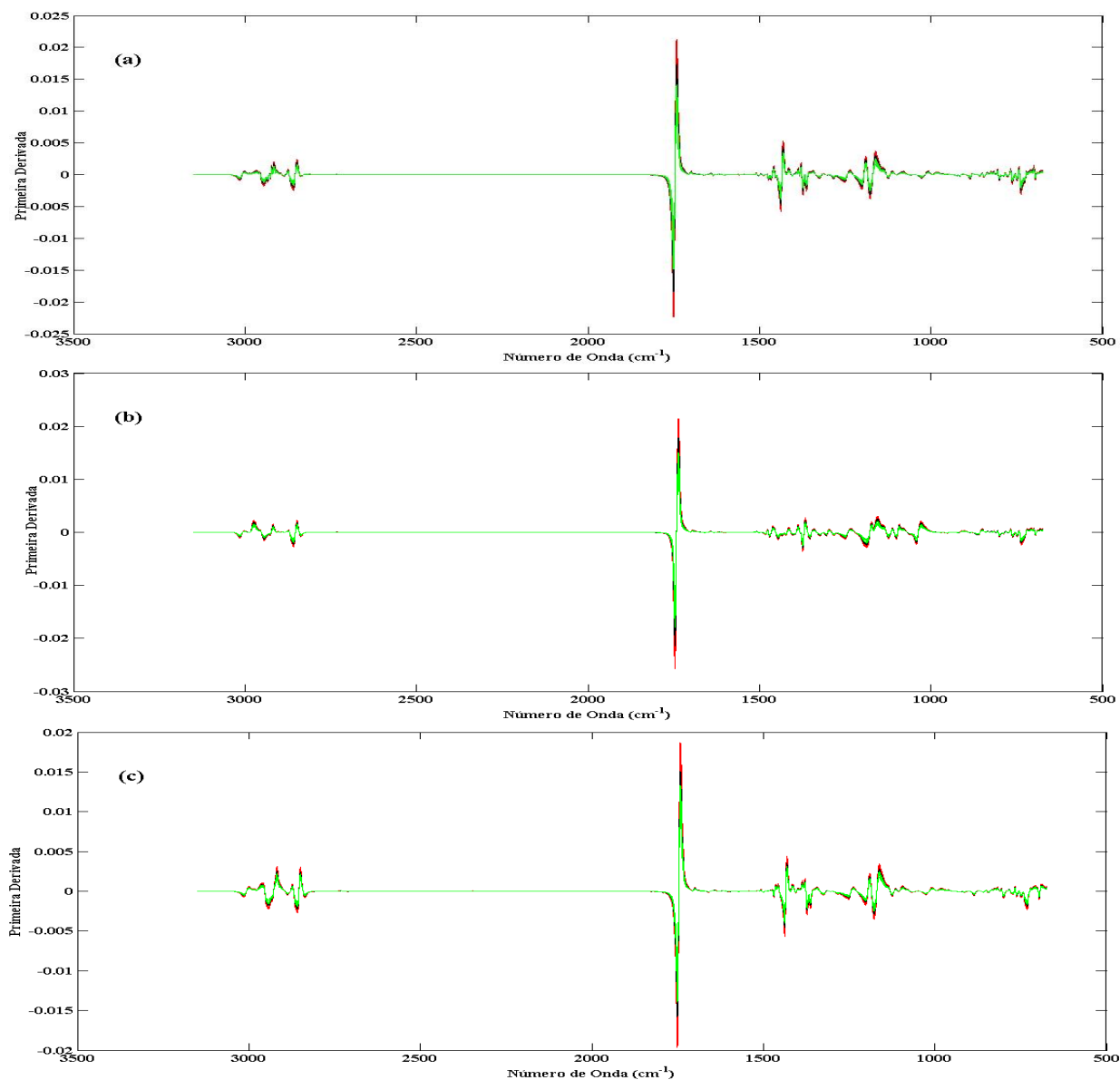


Fonte: O autor

Os vetores NAS também mostraram variação de intensidades conforme a variação do teor do biodiesel na mistura biodiesel/diesel nas mesmas regiões modeladas e descritas na Figura 26, de acordo com o teor do biodiesel na mistura com o diesel.

Os vetores NAS das amostras dos conjuntos **B** e **C** (cor preta) na Figura 35, aparecem praticamente sobrepostos uns dos outros com as mesmas intensidades em todas as regiões de absorção, porque as suas amostras apresentam o mesmo teor de biodiesel. As suas amostras nas Cartas de Controle também aparecem dentro dos limites estatísticos nas três cartas. Nas mesmas regiões de absorção, observou-se que as intensidades dos vetores NAS das amostras dos conjuntos **D** (cor verde) são menores. Porém, à medida que o teor do biodiesel aumenta na mistura, as intensidades dos vetores NAS também aumentam, como se pôde verificar nos vetores NAS das amostras dos conjuntos **E** (cor vermelha). Esta variação de intensidades dos vetores NAS é proporcional aos teores do biodiesel nas misturas e é devida à proporcionalidade da concentração do biodiesel e do valor NAS apresentado na Figura 34.

Figura 35 – Vetores NAS dos espectros MIR com variação de bandas de absorção, quando se varia o teor do biodiesel para as amostras de calibração e de validação dos modelos do: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.



Fonte: O autor

6.3.2 Validação das Cartas de Controle em Relação à Presença de Adulterantes

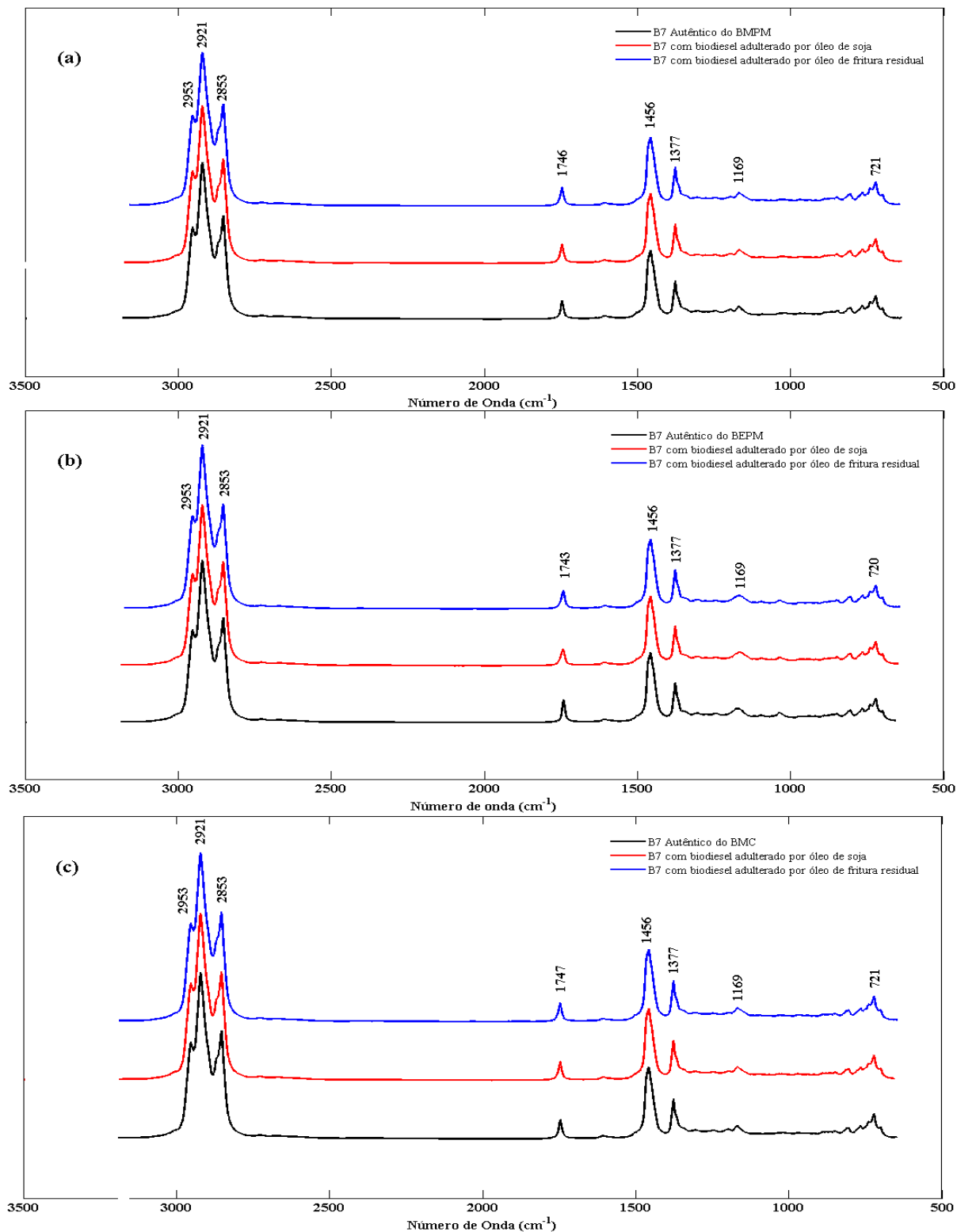
Conforme discutido anteriormente, a validação das Cartas de Controle em relação à presença de adulterantes nas misturas B7 foi feita de três formas diferentes, nominalmente: (i) substituição parcial do biodiesel por óleos de soja e de fritura residual (adulteração do biodiesel), (ii) substituição parcial do diesel por óleo lubrificante automotivo residual e por gasolina (adulteração do diesel), e (iii) adição direta de cada um dos adulterantes às misturas B7 (adulteração simultânea do biodiesel e diesel).

6.3.2.1 Adulteração do Biodiesel nas Misturas Biodiesel/diesel

As misturas podem ser adulteradas por óleos vegetais ou minerais, tais como óleo de soja, óleo de fritura residual, óleo lubrificante residual, entre outros. Essa irregularidade de adição de adulterantes nas misturas biodiesel/diesel, geralmente, é motivada pelo custo elevado do biodiesel quando comparado aos adulterantes,⁸² pela geração de lucros elevados ao adulterador e pela semelhanças das propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e dos biodieseis. Além disso, os espectros MIR das misturas adulteradas com óleos de soja e fritura residual e das misturas B7 autênticas do biodiesel/diesel apresentam muitas semelhanças em muitas regiões de absorção, embora com pequenas diferenças na região da ligação carbonila, na ligação C—O do grupo $\text{O}=\text{C}-(\text{OR})$ e da impressão digital, conforme apresentado na Figura 36.⁸³

Os espectros MIR das amostras B7 autênticas e de BMPM, BEPM e BMC adulteradas por óleos de soja e de fritura residual são muito semelhantes, de tal forma que não é possível notar as suas diferenças através de uma simples inspeção pela visão humana.

Figura 36 – Espectros MIR de amostras de misturas B7 autênticas (—) e de misturas com biodiesel adulterado por 30,0% (v/v): de óleos de soja (—) e de fritura residual (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.



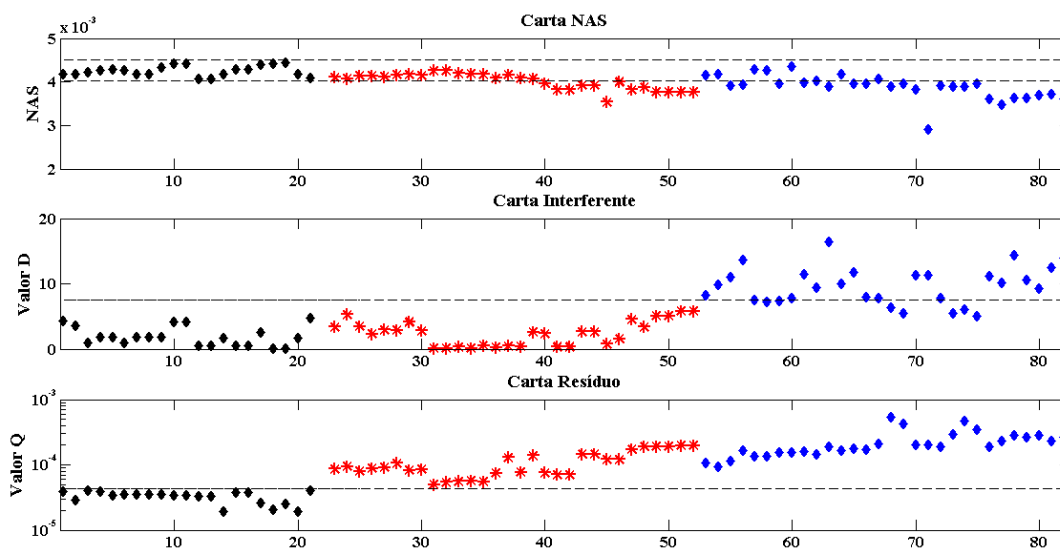
Fonte: O autor

Os modelos das Cartas de Controle Multivariadas para as amostras, conjuntos **F** e **G**, são apresentadas nas Figuras 37 a 39. Os resultados obtidos para cada modelo mostram que as Cartas de Controle foram capazes de distinguir as amostras adulteradas.

Nas amostras de validação por substituição parcial do biodiesel nas misturas B7, manteve-se constante 93% do teor do diesel com a variação de $\pm 0,5\%$ permitida pela Lei. Embora se esperasse que a adulteração por óleos de soja e de fritura residual se refletisse mais nas cartas NAS, algumas amostras apresentaram valores NAS dentro dos limites estatísticos, devido às semelhanças das propriedades físico-químicas destes adulterantes com o biodiesel. Porém, todas as amostras adulteradas tanto por óleo de soja como por óleo de fritura residual, para todos os modelos (BMPM, BEPM e BMC), saíram dos limites das cartas resíduos. Isso significa que as variações sistemáticas não modeladas pelos vetores NAS e interferentes foram modeladas pelas cartas resíduos indicando, deste modo, a presença de adulterantes que não estavam presentes nas composições das amostras de calibração.

Como se manteve o teor do diesel dentro das especificações de qualidade, no modelo de Cartas de Controle Multivariadas para o BMPM apresentado na Figura 37 todas as amostras da validação adulteradas por óleos de soja estão dentro do limite da carta interferente e apresentam diminuição progressiva dos valores NAS, o que era esperado. A maioria das amostras adulteradas por 5,0% (v/v) do óleo de soja apresentaram valores NAS dentro dos limites estatísticos. Já a maioria das amostras adulteradas por óleo de fritura residual ficaram fora de controle tanto na carta NAS como na interferente.

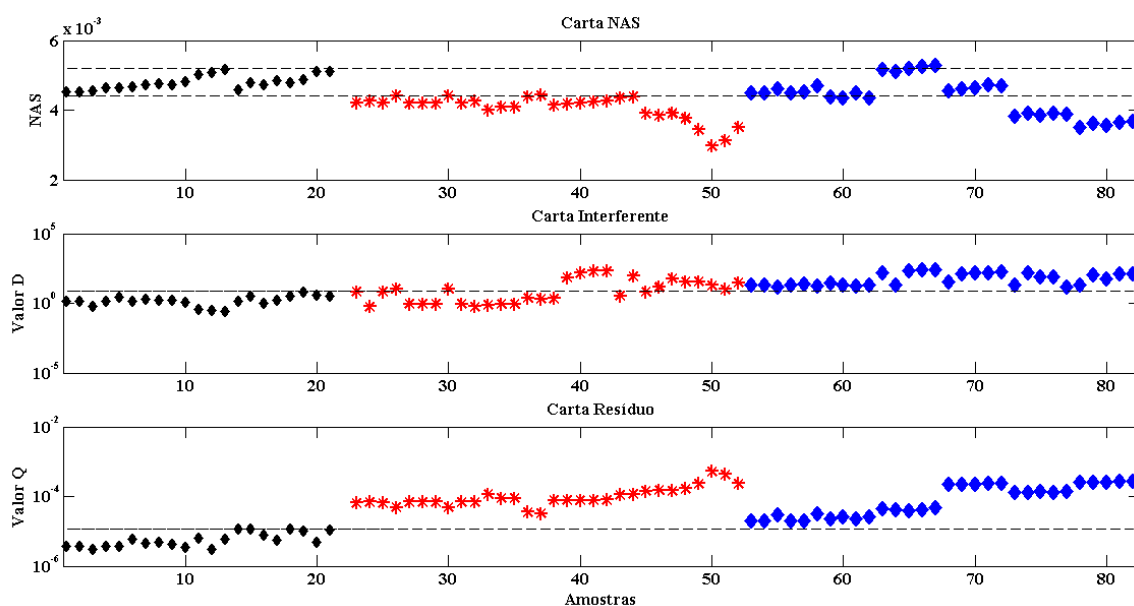
Figura 37 – Cartas de controle multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação com biodiesel adulterado por óleo de soja (*); e validação com biodiesel adulterado por óleo de fritura residual (◆) para o modelo do BMPM.



Fonte: O autor

A Figura 38 apresenta as Cartas de Controle Multivariadas para o modelo do BEPM. Neste modelo, verificou-se que todas as amostras adulteradas pelo óleo de soja apresentaram os valores NAS abaixo do limite inferior, o que era esperado. As amostras adulteradas por maiores teores do óleo de fritura residual é que apresentaram valores NAS abaixo do limite inferior. Todas as amostras adulteradas por 5,0% do óleo de fritura residual estão dentro dos limites da carta NAS, pois o menor teor de adulterante manteve o biodiesel dentro das especificações de qualidade (Tabela 3). A carta resíduo identificou todas as amostras adulteradas.

Figura 38 – Cartas de controle multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com biodiesel adulterado por óleo de soja (*); e validação com biodiesel adulterado por óleo de fritura residual (◆) para o modelo do BEPM.

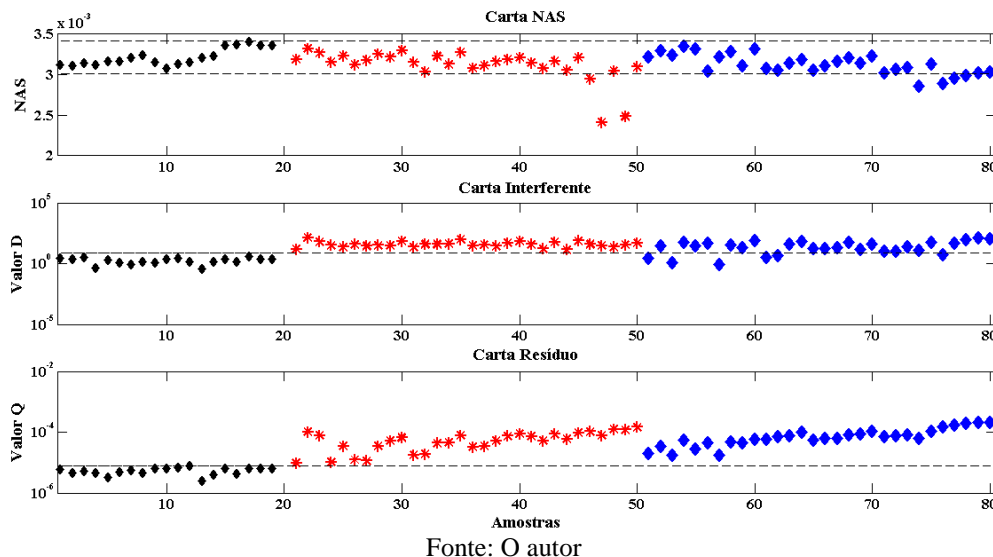


Fonte: O autor

O comportamento de adulterantes no BPM foi diferente no BEPM devido à composição química dos biodieseis. Os seus espectros (Figura 36) também apresentaram diferenças na região da impressão digital na ligação C—O do grupo O=C—(OR).

No modelo do BMC, a maioria das amostras adulteradas por óleo de soja e por óleo de fritura residual estão dentro dos limites da carta NAS. Todavia, a presença de adulterantes foi refletida nas cartas interferente e resíduo.

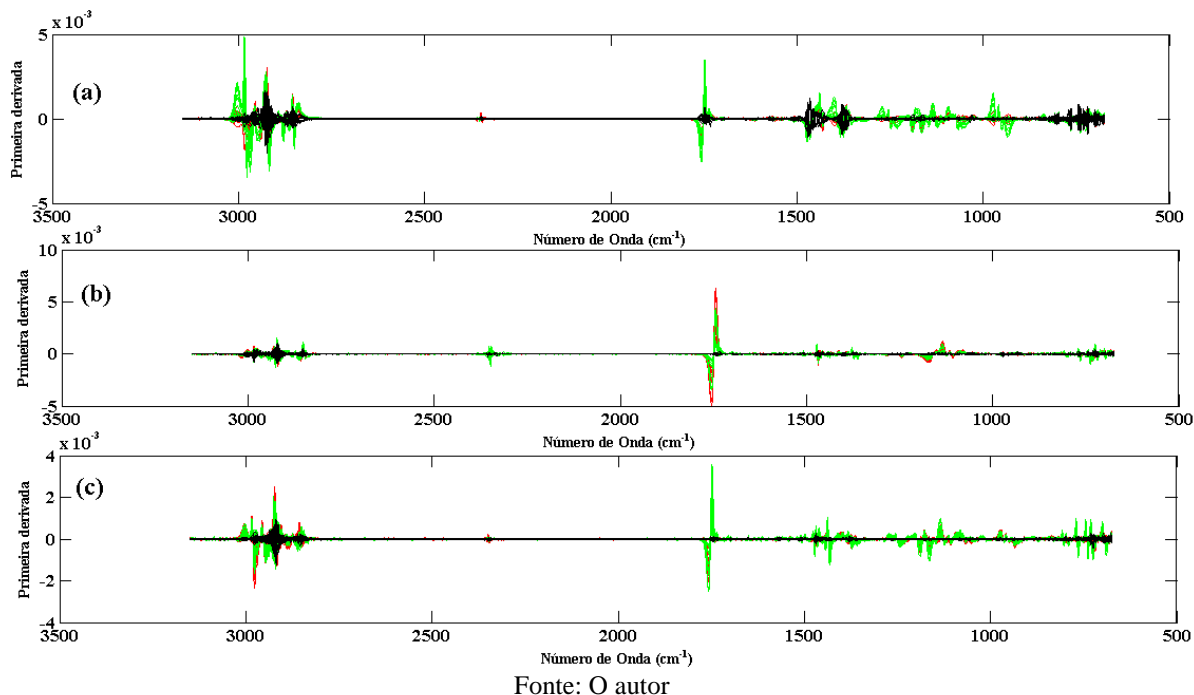
Figura 39 – Cartas de controle multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação com biodiesel adulterado por óleo de soja (*); e validação com biodiesel adulterado por óleo de fritura residual (◆) para o modelo do BMC.



De forma geral, em todos os modelos os menores teores de adulterações no biodiesel (5,0% (v/v)) correspondem a, aproximadamente, 0,35% (v/v) nas misturas, conforme os dados apresentados na Tabela 3, fazendo com que o biodiesel permaneça dentro da faixa de concentração permitida pela ANP ($7,0 \pm 0,5\%$ (v/v)). Por isso, o fato de a maioria dessas amostras com menores teores de adulterações permanecerem dentro dos limites da carta NAS não é considerado como um erro do modelo.

Uma vez que os vetores interferentes modelam todos os componentes presentes na amostra menos o analito, e uma parte dos vetores espectrais não foi modelada pelos vetores NAS e interferente, fez-se o diagnóstico comparativo dos vetores residuais das amostras de calibração e de validação (Figura 40). Nesses vetores nota-se a presença de muitas variações sistemáticas não modeladas nas regiões de absorção da ligação C—H, do estiramento C—O do grupo O=C—(OR) e da região de carbonila, C=O.

Figura 40 – Diagnóstico dos vetores residuais das amostras de: calibração (—); validação com biodiesel adulterado por óleo de soja (—); e validação com biodiesel adulterado por óleo de fritura residual (—), para os modelos de: (a) BPM; (b) BEPM e (c) BMC.



Portanto, como todas as amostras de validação adulteradas extrapolaram os limites de pelo menos uma das cartas, elas foram corretamente classificadas como amostras fora de controle. Essa é uma das vantagens do uso das Cartas de Controle Multivariadas, pois o monitoramento da qualidade é feito simultaneamente por todas as cartas.

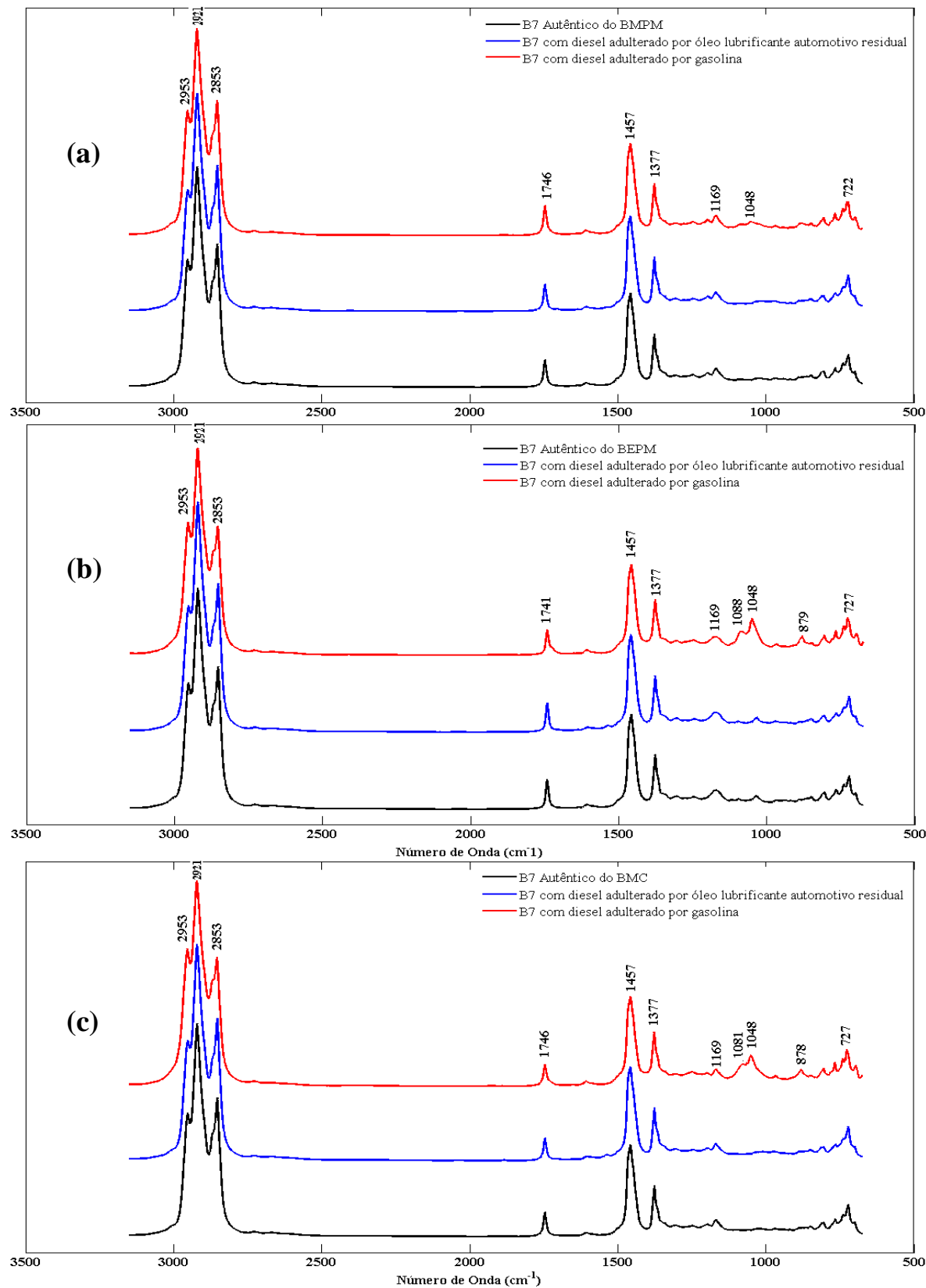
6.3.2.2 Adulteração do Diesel nas Misturas Biodiesel/diesel

O óleo lubrificante automotivo residual e a gasolina são derivados do petróleo que foram usados como adulterante através da substituição parcial do diesel nas misturas biodiesel/diesel. Durante a preparação de amostras, o diesel foi adulterado antes da mistura com biodiesel. A faixa de concentração do adulterante foi de 5,0 – 30,0% (v/v). A percentagem do biodiesel foi mantida constante a $7,0 \pm 0,5\%$ (v/v), conforme mostra a Tabela 4 (conjunto **H** e **I**). Como os adulterantes e o diesel são derivados do petróleo, os seus espectros apresentam algumas semelhanças em algumas regiões de absorção.⁹²

A Figura 41 mostra a comparação dos espectros de amostras de calibração e de validação adulteradas por 30,0% (v/v) do óleo lubrificante automotivo residual e gasolina. Os espectros do BEPM e do BMC adulterados com gasolina são os que apresentam maior

diferença de absorção com duas bandas centradas nas regiões de 1.048 e 1.088 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações C—O e C—C—O, ocasionadas pela presença do álcool na gasolina. Como a gasolina é composta por alcanos, a sua presença no diesel como adulterante aumentou as intensidades das bandas de absorção das ligações de C—H entre 2.960 a 2.850cm^{-1} , dos quatro picos característicos do espectro do diesel, deslocados e centrados em 727 cm^{-1} e na região da impressão digital. Os espectros de amostras adulteradas por óleo lubrificante automotivo residual não apresentam diferenças significativas capazes de ser identificadas, comparativamente com os das amostras de calibração.

Figura 41 – Espectros MIR de amostras de misturas B7 autênticas (—) e de misturas com diesel adulterado por 30,0% (v/v): de óleo lubrificante automotivo residual (—) e gasolina (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.



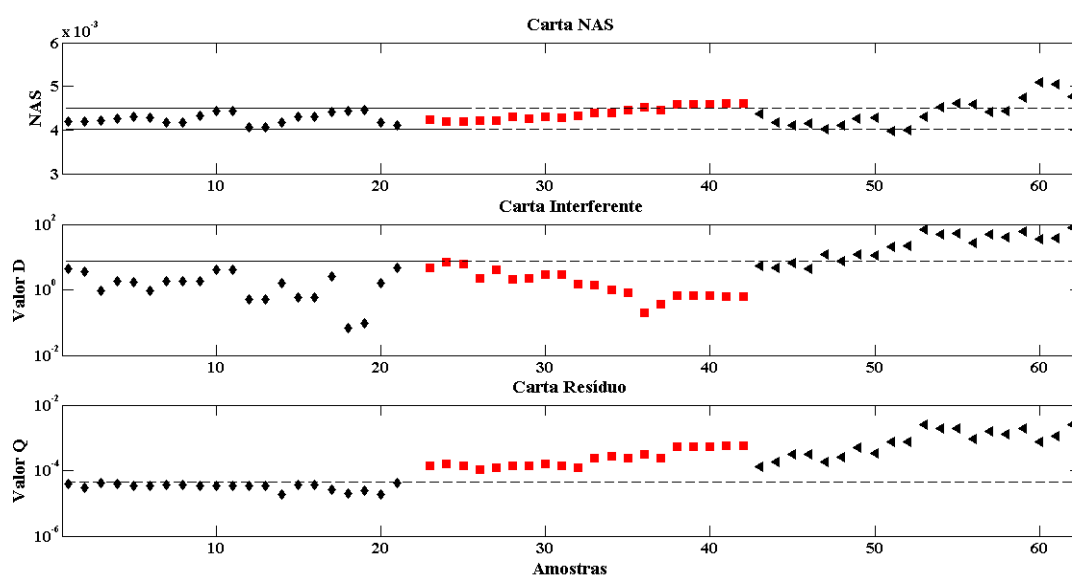
Fonte: O autor

Como se manteve o teor do biodiesel dentro das especificações de qualidade, a maioria das amostras do BPM (Figura 42) e do BMC (Figura 44) está dentro dos limites das cartas NAS, com a exceção de amostras com maiores teores adulterantes (30%) que extrapolaram ligeiramente os limites superiores, enquanto que para as amostras do BEPM (Figura 43) todas as amostras adulteradas, tanto por óleo lubrificante automotivo residual, como por gasolina apresentaram os valores NAS dentro dos limites desta carta. Isso significa que o vetor NAS do BEPM não sofreu nenhuma modificação pela presença de adulterantes, o que era esperado.

Os valores residuais de amostras de todos os modelos estavam acima dos limites destas cartas, o que significa a presença da modificação do branco das amostras de calibração e de variações não modeladas pelos vetores NAS. A carta interferente do Modelo do BPM não foi capaz de identificar as amostras adulteradas por óleo lubrificante automotivo residual, porém a carta resíduo compensou esta limitação para todas as amostras.

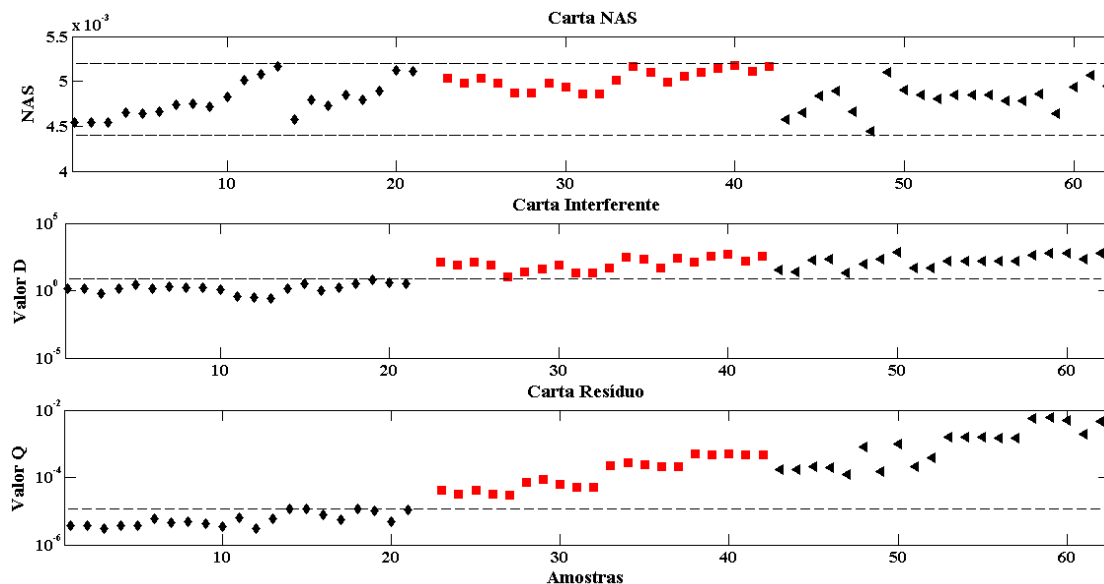
Na adulteração do diesel por gasolina das misturas do BPM (Figura 42) os valores NAS de algumas amostras extrapolaram tanto o limite superior, como o inferior, enquanto que para o BMC apenas as amostras adulteradas por teores elevados de gasolina (20,0 a 30,0% (v/v)) é que extrapolaram o limite superior. Este caso pode ter ocorrido, porque, provavelmente, o aumento das bandas das ligações C—O e C—C—O (Figura 41 (a) e (c)), devido à presença do álcool na gasolina, tenha sido parcialmente modelado pelo vetor NAS.

Figura 42– Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com diesel adulterado por óleo automotivo residual (■); e validação com diesel adulterado por gasolina (◄) para o modelo do BPM.



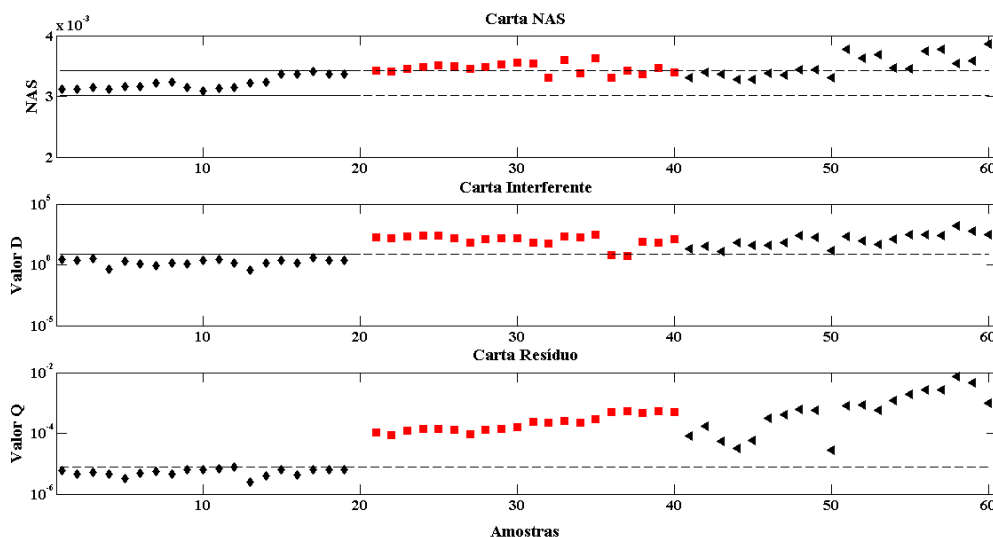
Fonte: O autor

Figura 43 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com diesel adulterado por óleo automotivo residual (■); e validação com diesel adulterado por gasolina (◄) para o modelo do BEPM.



Fonte: O autor

Figura 44 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com diesel adulterado por óleo automotivo residual (■); e validação com diesel adulterado por gasolina (◄) para o modelo do BMC.

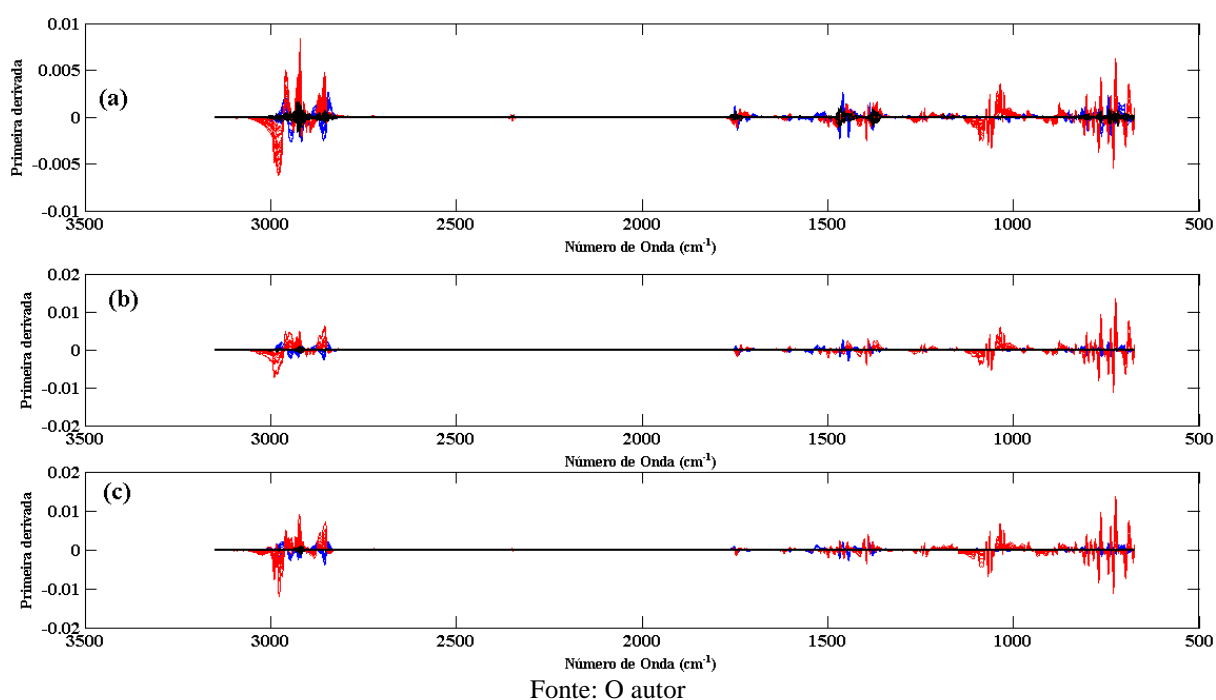


Fonte: O autor

Os vetores residuais apresentados na Figura 45 são de amostras de calibração e de validação. Os vetores de amostras de validação apresentam maiores intensidades nas regiões

de absorção dos alcanos, pois eles são derivados do petróleo semelhantes ao diesel. Não apresentam bandas de absorção nas regiões de carbonila, C=O, e do estiramento da ligação C—O do grupo O=C—(OR).

Figura 45 – Diagnóstico dos vetores residuais das amostras de: calibração (—); validação com diesel adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (—); e validação com diesel adulterado por gasolina (—), para os modelos de: (a) BPM; (b) BEPM e (c) BMC.



Como todas as amostras destes conjuntos de validação extrapolaram os limites de pelo menos uma das cartas, elas foram corretamente classificadas como amostras fora de controle.

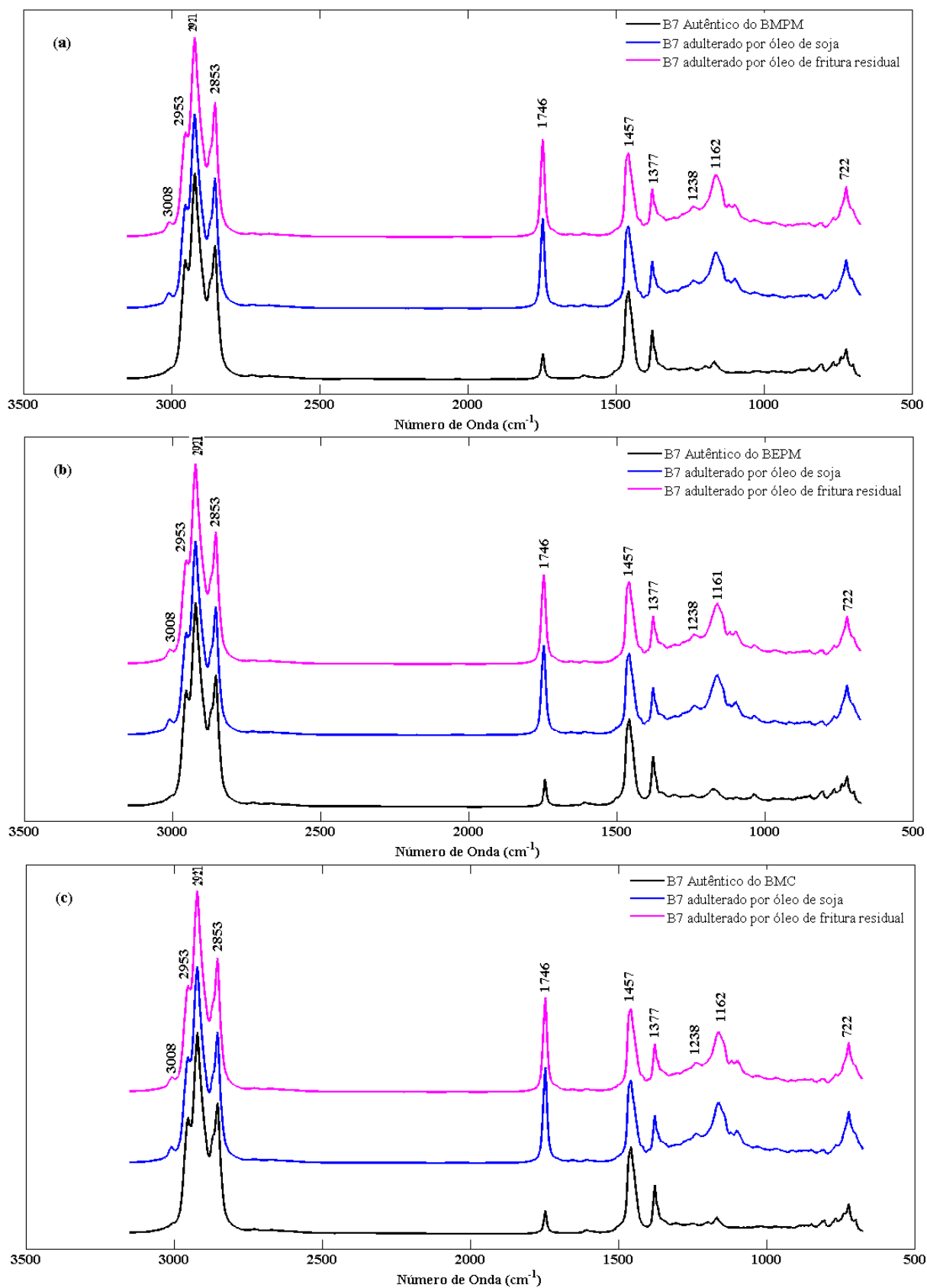
6.3.2.3 Adulteração das Misturas B7 por Adição Direta de Óleos de Soja e de Fritura Residual

As amostras desses conjuntos de validação (**J** e **K**) foram preparadas através da adição direta dos óleos de soja e de fritura residual às misturas B7, previamente preparadas, alterando desse modo tanto o teor do biodiesel como o do diesel na mistura (Tabela 5). Porém, o teor do biodiesel permanecia dentro das especificações de qualidade em percentagens menores de adulterações, enquanto que o do diesel alterava em todas as faixas de concentração.

Os espectros MIR das misturas B7 autênticas e de B7 adulteradas pela adição direta de óleos de soja e de fritura residual são apresentadas na Figura 46. Estes espectros apresentam variações significativas de aumento de bandas nas regiões de 1.130 a 1.310 cm^{-1} (estiramento

C—O); de 1.750 a 1.735 cm^{-1} (vibração de C=O) e na região da impressão digital. Essas variações surgiram devido à substituição do diesel das amostras de calibração por óleos adulterantes, pois o diesel não apresenta bandas de absorção de carbono-oxigênio. As bandas centradas em 1.238 e 1.162 cm^{-1} são referentes ao estiramento —C—O e flexão —CH₂, presentes na estrutura química dos ésteres;^{83, 133} a banda de pequena intensidade que surgiu nos espectros em 3.008 cm^{-1} dos espectros adulterados corresponde aos alongamentos simétrico e assimétrico das insaturações (=C—H) presentes nas moléculas dos ésteres. Os quatro picos característicos do diesel, geralmente existentes entre 845 a 700 cm^{-1} (Figura 25), também sofreram alterações depois das adulterações, resultando em um pico centrado em 722 cm^{-1} , semelhante aos picos apresentados por óleos vegetais, referente ao modo de deformação angular assimétrica no plano ($\rho(\text{CH}_2)$) dos derivados insaturados.¹³¹

Figura 46 – Espectros MIR de amostras de B7 autênticas (—) e de B7 adulteradas por 30,0% (v/v): óleos de soja (—) e de fritura residual (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.

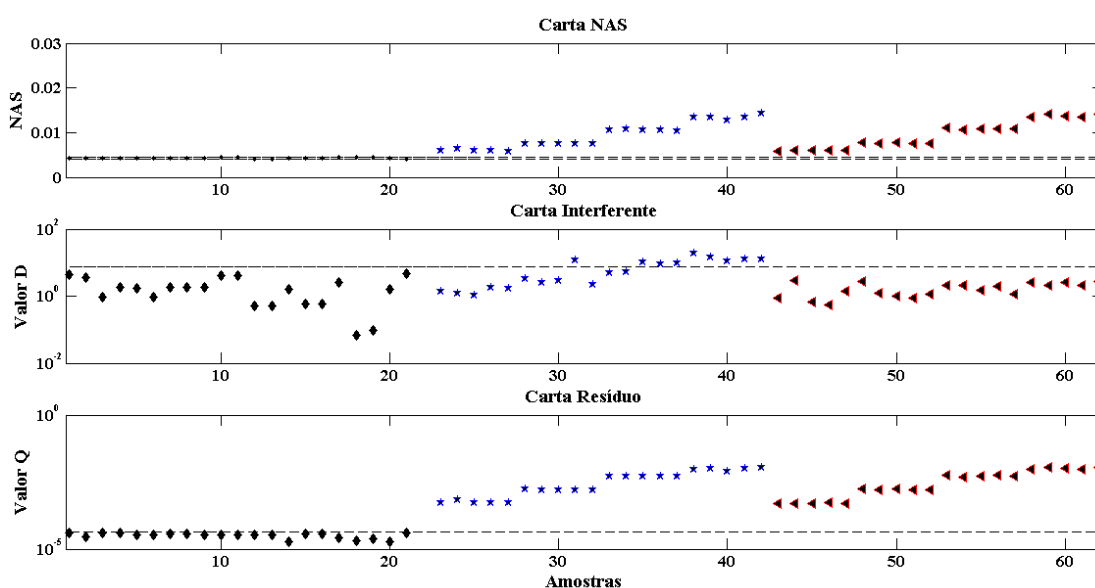


Fonte: O autor

As Cartas de Controle referentes a esses conjuntos de amostras (**J** e **K**) são apresentadas nas Figuras 47 a 49. Todas as cartas resíduos de todos os modelos foram capazes de distinguir a presença de adulterantes, porque todas as amostras saíram dos seus limites.

Embora 30,0% do diesel usado na calibração tenha sido substituído pelos adulterantes, o vetor interferente do BPM não apresentou alterações significativas das adulterações por óleo de soja, e nenhuma nas adulterações por óleo de fritura residual. Por isso, a carta interferente do modelo do BPM apresentou todas as amostras adulteradas por óleo de fritura residual dentro do seu limite estatístico, e somente as amostras adulteradas por maiores percentagens do óleo de soja saíram de controle. Todavia, como todas as adulterações foram distinguidas pelas cartas NAS e resíduo, todas as amostras deste modelo também foram corretamente consideradas amostras fora de controle, conforme era esperado.

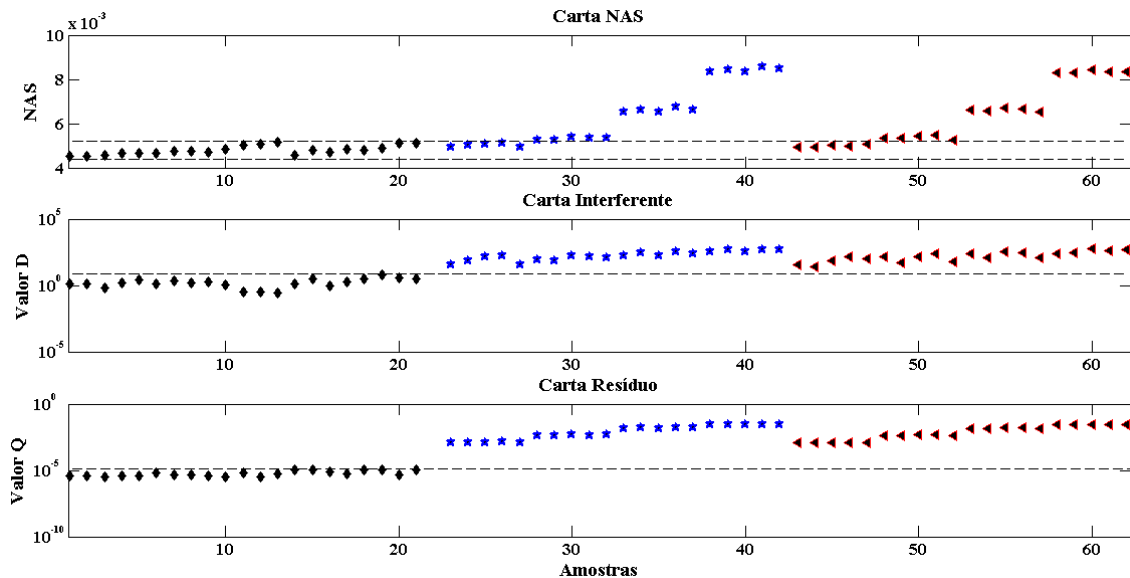
Figura 47 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (♦); validação com B7 adulterado por óleo de soja (★); e validação com B7 adulterado por óleo de fritura residual (◄) para o modelo do BPM.



Fonte: O autor

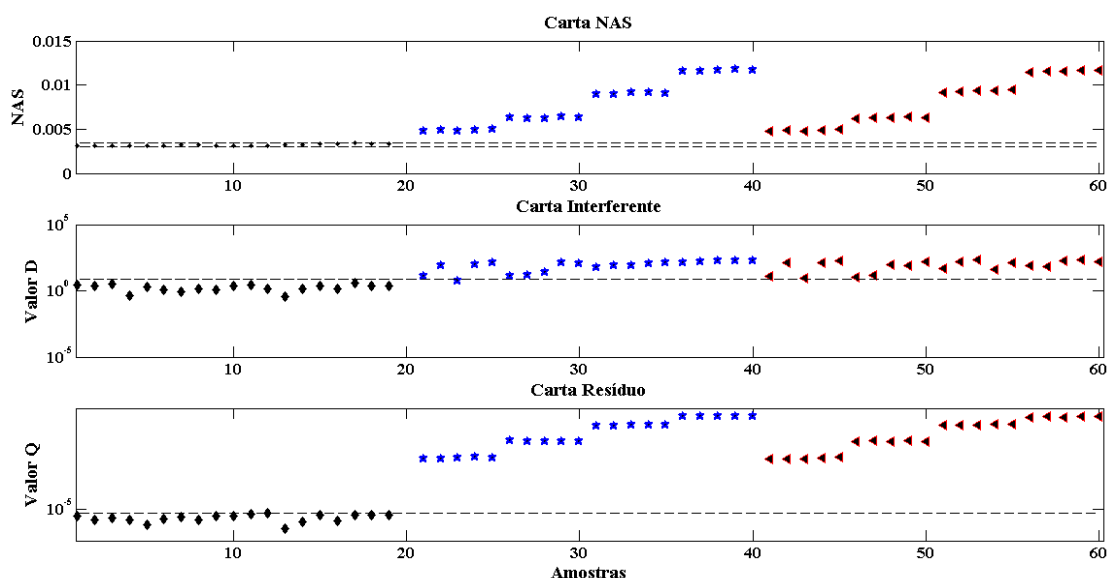
As cartas interferentes dos modelos do BEPM e do BMC foram capazes de distinguir a presença de adulterantes, porque todas as amostras saíram dos limites estatísticos dessas cartas. No modelo do BEPM (Figura 48), todas as amostras adulteradas por 5,0% de óleos de soja e de fritura residual apresentaram valores NAS dentro dos limites estatísticos desta carta, o que era esperado, pois a adição direta de 5,0% do adulterante na mistura B7 não altera o teor do biodiesel para fora das especificações de qualidade (Tabela 5).

Figura 48 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo de soja (★); e validação com B7 adulterado por óleo de fritura residual (◄) para o modelo do BEPM.



Fonte: O autor

Figura 49 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo de soja (★); e validação com B7 adulterado por óleo de fritura residual (◄) para o modelo do BMC.



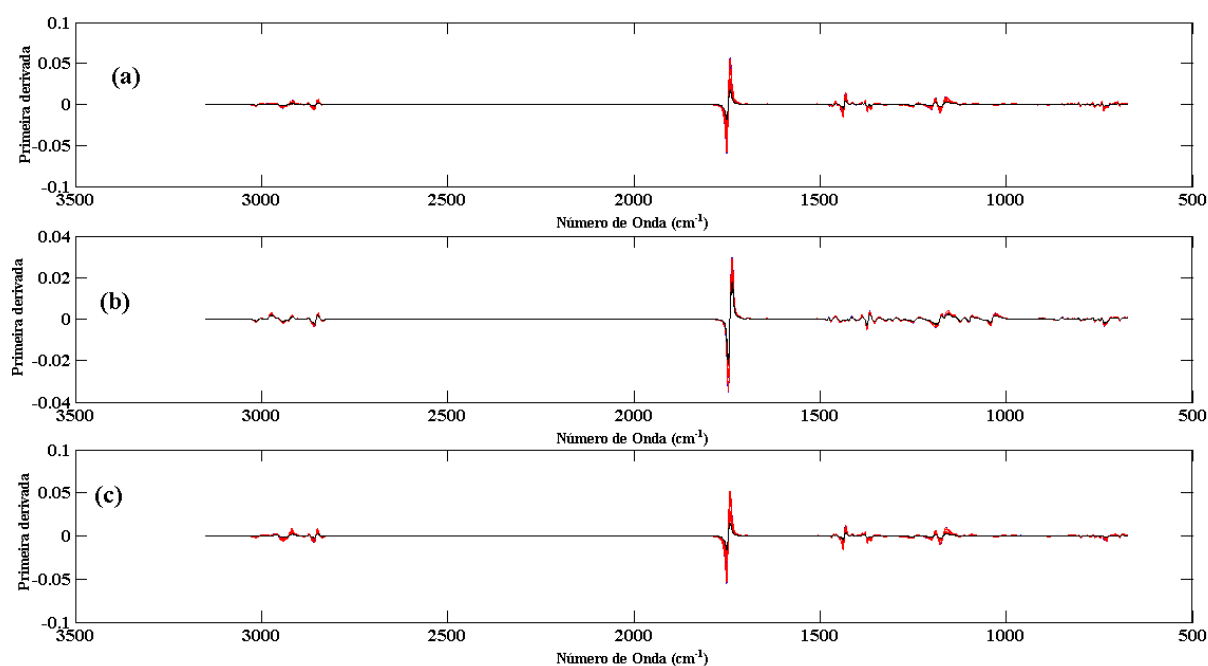
Fonte: O autor

As amostras dos modelos de adulteração por adição direta de óleos de soja e de fritura residual apresentaram valores NAS mais elevados do que os apresentados pelas amostras dos

modelos anteriores de adulterações por substituição parcial do biodiesel (Figuras 37 a 39) e do diesel (Figuras 42 a 44). Os perfis espectrais e os comportamentos das amostras com as adulterações nas Cartas de Controle são muito semelhantes, porque os adulterantes (óleos e gorduras) têm a mesma composição química e são gliceróis de ácidos graxos esterificados.^{133, 134}

Assim, como as amostras adulteradas apresentaram valores NAS muito elevados, fez-se o diagnóstico comparativo dos seus vetores NAS com os de amostras de calibração. Nesse diagnóstico, verificou-se que os vetores NAS de amostras adulteradas apresentaram maiores absorções nas regiões das ligações do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), de carbonos insaturados ($=\text{CH}_2$) e de $\text{C}-\text{H}$ de olefinas cis-di-substituídos e na região da impressão digital (Figura 50).

Figura 50 – Diagnóstico dos vetores NAS das amostras de: calibração (—); validação com B7 adulterado por óleo de soja (—); e validação com B7 adulterado por óleo de fritura residual (—), para os modelos de: (a) BMPM, (b) BEPM e (c) BMC.



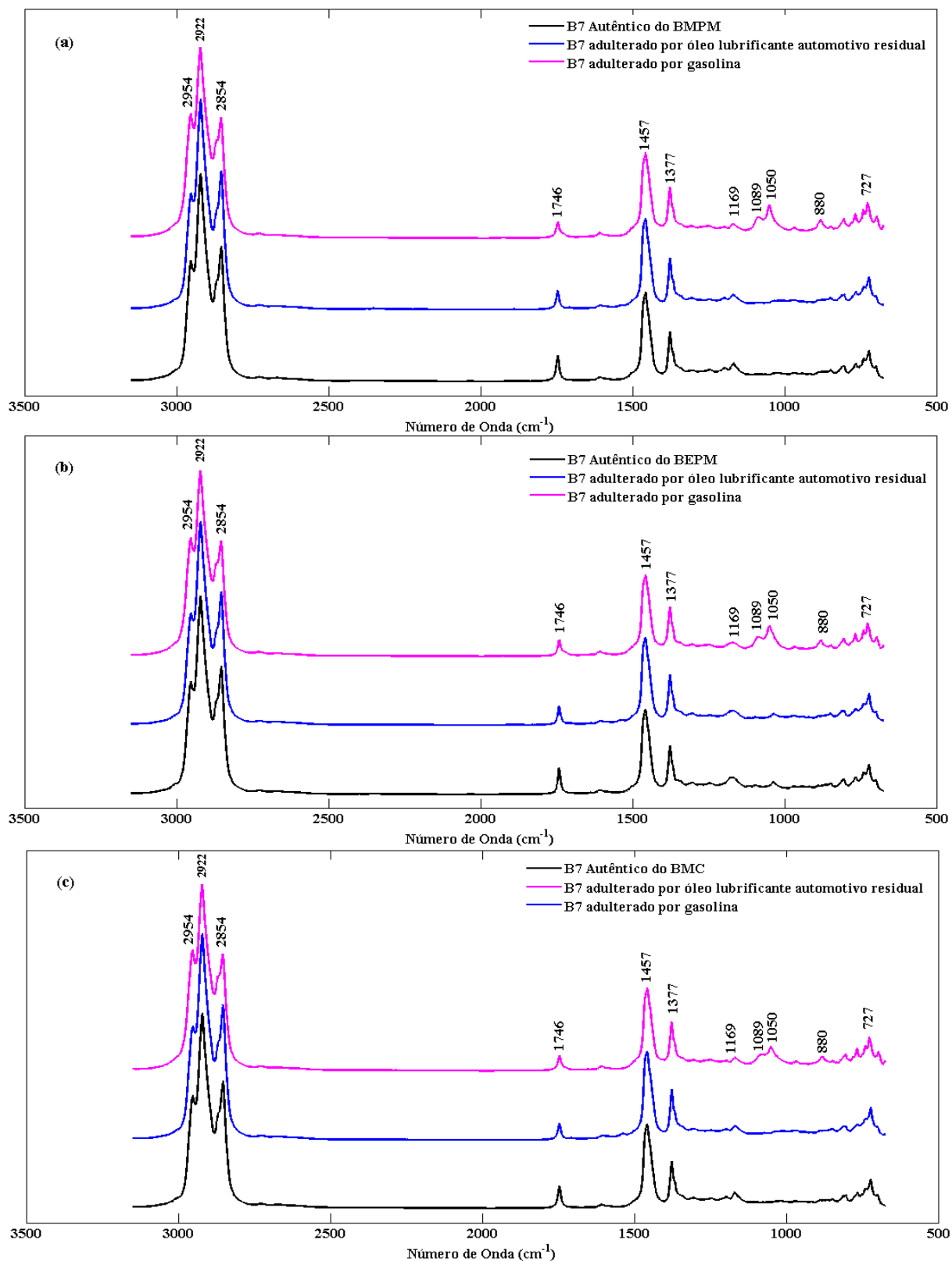
Fonte: O autor

6.3.2.4 Adulteração das Misturas B7 por Adição Direta do Óleo Lubrificante Automotivo Residual e de Gasolina

A Figura 51 apresenta os espectros das amostras B7 autênticas e de B7 adulteradas por adição direta do óleo lubrificante automotivo residual e por gasolina. Como se disse anteriormente, a adição direta dos adulterantes nas misturas altera o teor do diesel em todas as faixas de percentagem de adulterações, enquanto que o teor do biodiesel altera apenas em

percentagens elevadas (Tabela 5). Nestes espectros, verificou-se que há aumento e deslocamento de intensidades das bandas em 2.922 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento simétrico de $-\text{CH}_2$; em 2.854 e 2.954 cm^{-1} associadas aos estiramentos simétrico e assimétrico de $-\text{CH}_3$, respectivamente; próximo de 1.357 e 1.457 cm^{-1} corresponde ao aumento da deformação simétrica e assimétrica de $-\text{CH}_3$, respectivamente.¹³³ Devido ao aumento de componentes derivados do petróleo, houve uma diminuição de intensidade das ligações $\text{C}=\text{O}$ do grupo carbonila presente em 1.746 cm^{-1} e da ligação $\text{C}-\text{O}$ do grupo $\text{C}=\text{O}(\text{OR})$ centrada em 1.169 cm^{-1} . Os espectros MIR de amostras adulterados por gasolina apresentam uma banda sobreposta e centrada em 880 cm^{-1} atribuída à vibração do estiramento $\text{C}-\text{H}$ dos alcanos. As duas bandas centradas nas regiões de 1.048 e 1.088 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ ocasionadas pela presença do álcool na gasolina. Quatro picos correspondentes aos grupos metilenos ligados estão deslocados e centrados em 727 cm^{-1} .⁸³ Como os espectros MIR do óleo lubrificante automotivo residual tem as mesmas bandas de absorção semelhantes ao do diesel, a adição deste adulterante às misturas B7 não alterou significativamente os espectros das misturas, conforme a Figura 51.

Figura 51 – Espectros MIR de amostras de B7 autênticas (—) e de B7 adulteradas por 30,0% (v/v): de óleo lubrificante automotivo residual (—) e de gasolina (—), para os modelos de: (a)BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.

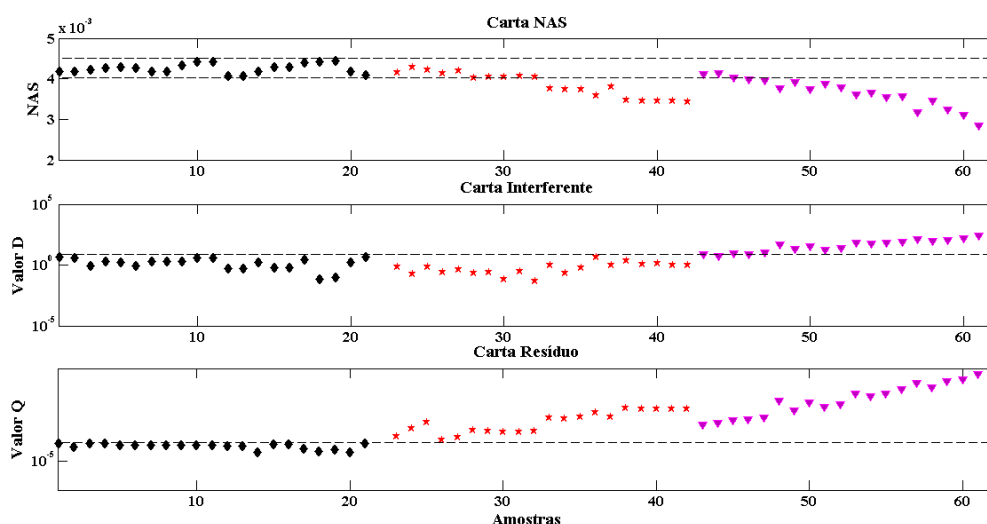


Fonte: O autor

Os modelos das Cartas de Controle Multivariadas para os conjuntos **L** e **M** são apresentados nas Figuras 52 a 54. As amostras apresentaram perfis semelhantes em todos os modelos. Os valores NAS diminuem progressivamente com o aumento das percentagens de adulterantes. As amostras com menores percentagens de adulteradas permaneceram dentro dos limites estatísticos das cartas NAS, o que era esperado de acordo com os dados da Tabela 5. Como a carta interferente modela tudo menos o biodiesel, todas as amostras adulteradas pela gasolina em todos os modelos estão fora dos limites destas cartas e das cartas resíduos. As cartas interferentes dos modelos do BEPM e do BMC foram sensíveis à presença do óleo lubrificante automotivo residual como adulterante, porque todas as amostras saíram dos limites estabelecidos. Já a carta interferente do modelo do BMPM não foi capaz de distinguir essa presença, porém a sua carta resíduo compensou essa limitação.

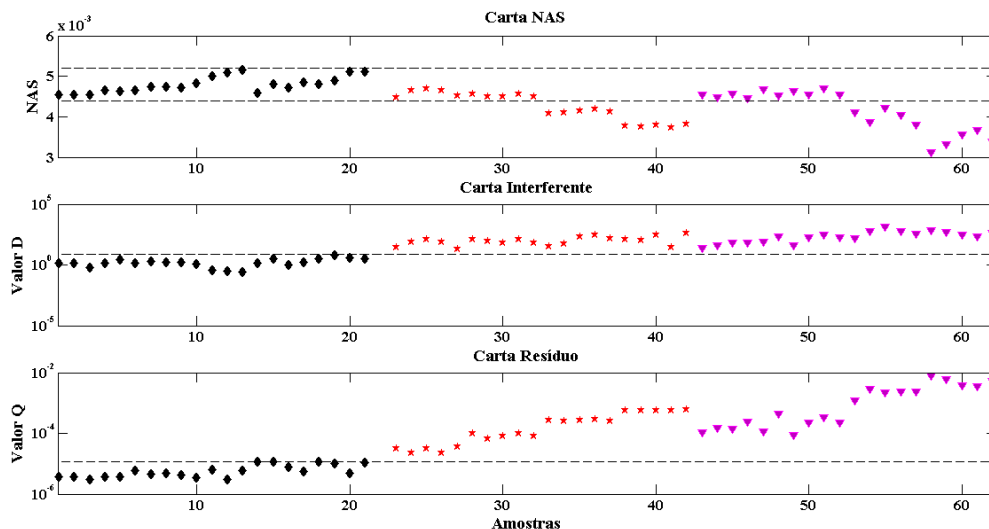
Como todas as amostras destes conjuntos estão fora em pelo menos um dos limites estatísticos das cartas, elas foram corretamente classificadas como amostras fora de controle. Todas as metodologias desenvolvidas para classificação das amostras em relação à presença de adulterantes identificaram corretamente todas as amostras.

Figura 52 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (★); e validação com B7 adulterado por gasolina (▼) para o modelo do BMPM.



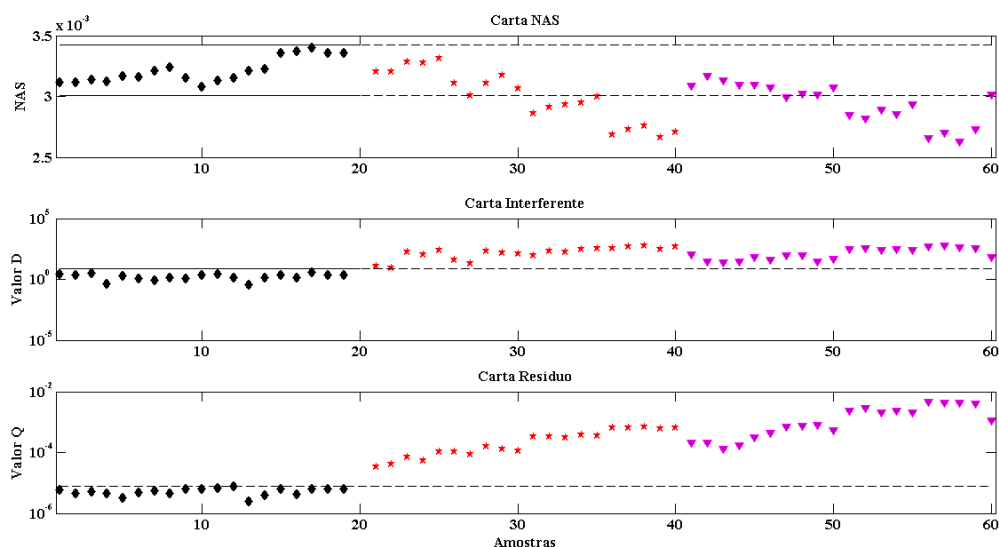
Fonte: O autor

Figura 53 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (★); e validação com B7 adulterado por gasolina (▼) para o modelo do BEPM.



Fonte: O autor

Figura 54 – Cartas de Controle Multivariadas para amostras de: calibração (◆); validação com B7 adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (★); e validação com B7 adulterado por gasolina (▼) para o modelo do BMC.

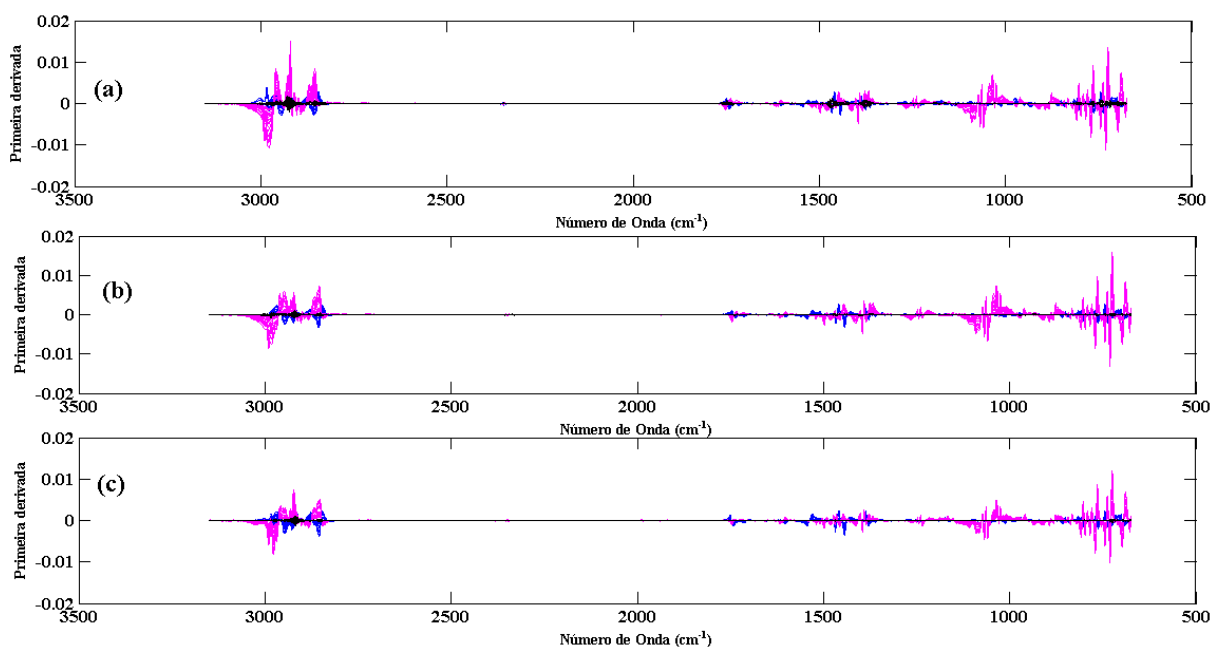


Fonte: O autor

O diagnóstico dos vetores residuais mostrou que os vetores residuais das amostras adulteradas por gasolina têm maiores absorções comparativamente como os das amostras adulteradas por óleo lubrificante automotivo residual (Figura 55). Isso que coincide com os

maiores valores Q apresentados pelas amostras nas cartas resíduos (Figuras 52 a 54). Essas diferenças de vetores residuais ocorreram porque as variações sistemáticas não foram apenas o ruído instrumental, mas também a presença do adulterante que não foi modelado pelos vetores NAS e Interferente. Os vetores residuais, tanto das amostras adulteradas por óleo lubrificante automotivo residual como por gasolina apresentaram intensidades de absorção características do alcanos.

Figura 55 – Diagnóstico dos vetores residuais das amostras de: calibração (—); validação com B7 adulterado por óleo lubrificante automotivo residual (—); e validação com B7 adulterado por gasolina (—), para os modelos de: (a) BMPM; (b) BEPM e (c) BMC.



Fonte: O autor

As cartas de Controle univariadas fazem a mensuração sistemática de apenas uma variável no processo da produção por várias amostras, enquanto que as Multivariadas monitoram mais de uma variável de um determinado processo ou produto, simultaneamente. Quando diversas 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 dessas variáveis não são independentes uma da outra, e nenhuma delas define adequadamente a qualidade do produto em si. Assim, as Cartas de Controle Multivariadas ganham vantagem em relação às univariadas, porque a qualidade de um produto em análise é definida pela conformidade de todos os seus constituintes.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, usando as Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS aliadas à técnica FT-MIR—ATR, foi possível classificar e monitorar corretamente as amostras conformes e não conformes das misturas biodiesel/diesel, B7, de biodieseis de Pinhão Manso e Crambe. O uso do NAS em cartas de controle multivariadas permitiu identificar amostras dentro e fora de controle em relação ao analito (biodiesel), ao interferente (diesel) e em relação à presença de adulterantes.

Todos os modelos de Cartas de Controle Multivariadas monitoraram corretamente a qualidade de amostras em relação ao teor do biodiesel, isto é, as amostras preparadas com o teor do biodiesel dentro das especificações de qualidade ($7,0 \pm 0,5\%$ (v/v)) foram corretamente classificadas como amostras dentro de controle, porque apresentaram os seus valores NAS, *d*-estatístico e Q-estatístico dentro dos limites das cartas NAS, interferente e resíduo, respectivamente; e as amostras preparadas com os teores do biodiesel abaixo de $6,5\%$ (v/v) e acima de $7,5\%$ (v/v) como amostras fora de controle, pois os seus valores NAS, *d*-estatístico e Q-estatístico ficaram fora dos os limites de pelo menos uma das cartas.

Quando se fez a adulteração das misturas B7 por substituição parcial do biodiesel por óleos de soja e de fritura residual na faixa de concentração de $5,0$ a $30,0\%$ (v/v), mantendo constante $93,0 \pm 0,5\%$ (v/v) do diesel, a metodologia identificou corretamente todas as amostras de validação adulteradas como amostras fora de controle, pois saíram dos limites estatísticos de pelo menos uma das cartas.

A metodologia também foi capaz de identificar corretamente as amostras de validação adulteradas por substituição parcial do diesel por óleo lubrificante automotivo residual e gasolina na faixa de concentração de $5,0$ a $30,0\%$ (v/v), quando se manteve o teor do biodiesel na faixa de $7,0 \pm 0,5\%$ (v/v) como amostras fora de controle.

As Cartas de Controle Multivariadas classificaram todas as misturas B7 adulteradas por adição direta de cada um dos adulterantes (óleos de soja, de fritura residual, lubrificante automotivo residual e gasolina) na faixa de concentração de $5,0$ a $30,0\%$ (v/v) como amostras fora de controle.

Assim, as metodologias desenvolvidas tornam-se uma alternativa viável para o controle de qualidade de misturas biodiesel/diesel, B7, de biodieseis de Pinhão Manso e Crambe no que se refere ao teor de biodiesel e à presença de adulterantes na mistura.

REFERÊNCIAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP (Brasil). **Resolução ANP Nº. 14 de 11 de Maio de 2012**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 13 abril. 2015.
2. ASHRAFUL, A. M. et al. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energ Convers Manage**, v. 80, p. 202-228, 2014..
3. BÜCKER, F. et al. Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 1, p. 172-178, 2011.
4. MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
5. BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2596-2602, 2007.
6. SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200-216, 2010.
7. BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.
8. RYU, K. The characteristics of performance and exhaust emissions of a diesel engine using a biodiesel with antioxidants. **Bioresour Technol**, v. 101 Suppl 1, p. S78-82, Jan 2010.
9. KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Process Technol**, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007.
10. AVILA OROZCO, F. D. et al. Analysis of metals and phosphorus in biodiesel B100 from different feedstock using a Flow Blurring(R) multinebulizer in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Anal Chim Acta**, v. 827, p. 15-21, May 27 2014.
11. MOSER, B. R. Efficacy of specific gravity as a tool for prediction of biodiesel–petroleum diesel blend ratio. **Fuel**, v. 99, p. 254-261, 2012.
12. OLIVEIRA, F. C. et al. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Anal Chim Acta**, v. 587, n. 2, p. 194-9, Mar 28 2007.
13. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME (Brasil). **Boletim mensal dos biocombustíveis renováveis**. 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gasnatural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes>>. Acesso em: 24 de Agosto de 2015.
14. CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA – CNPE (Brasil). **RESOLUÇÃO Nº 2, DE 27 DE ABRIL DE 2009. Estabelece em quatro por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no Art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Brasil 2009.
15. CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA – CNPE (Brasil). **RESOLUÇÃO Nº 2, DE 13 DE MARÇO DE 2008. Estabelece em três por cento, em**

volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, nos termos do art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Brasil 2008.

16. 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: 12 jul. 2015.
17. 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
18. ZHANG, W.-B. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6048-6058, 2012.
19. BAMBO, T. F. **Cooperação sul-sul: O acordo Brasil-Moçambique na área de biocombustíveis.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Relações Internacionais, Universidade de São Paulo, São Paulo. p.81. 2014.
20. MUELLER, D. et al. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and multivariate analysis for identification of different vegetable oils used in biodiesel production. **Sensors (Basel)**, v. 13, n. 4, p. 4258-71, 2013.
21. RAMOS, M. J. et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresour Technol**, v. 100, n. 1, p. 261-8, Jan 2009.
22. PINHO, D. M. M. et al. Evaluating the use of EN 14078 for determination of biodiesel in diesel blends sold in the Brazilian market. **Fuel**, v. 136, p. 136-142, 2014.
23. WASSELL, C. S.; DITTMER, T. P. Are subsidies for biodiesel economically efficient? **ENERG POLICY**, v. 34, n. 18, p. 3993-4001, 2006.
24. BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4763-4784, 2012.
25. KOH, M. Y.; MOHD. GHAZI, T. I. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2240-2251, 2011.
26. PAWELEC, B. et al. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. **Catal. Sci. Technol.**, v. 1, p. 23-42, 2011.
27. SUDHAKAR JOHNSON, T.; ESWARAN, N.; SUJATHA, M. Molecular approaches to improvement of *Jatropha curcas* Linn. as a sustainable energy crop. **Plant Cell Rep**, v. 30, n. 9, p. 1573-91, Sep 2011.
28. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP (Brasil). **Boletim Mensal de Biocombustível**, Brasília, DF, 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=71842>>. Acesso em: 02 July 2015.
29. BASSO, R. C. et al. Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling, at T/K=298.2, in the washing step of ethyl biodiesel production from crambe, fodder radish and macauba pulp oils. **Fuel**, v. 117, p. 590-597, 2014.
30. PADULA, A. D. et al. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energ Policy**, v. 44, p. 395-405, 2012.

31. Huang, Y.-P.; Chang, J. I., Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth. **Renew Energ**, v.35, n. 1p. 269-274, 2010.
32. PANDEY, V. C. et al. Jatropha curcas: A potential biofuel plant for sustainable environmental development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2870-2883, 2012.
33. ONOREVOLI, B. et al. A one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography study of the oil and the bio-oil of the residual cakes from the seeds of *Crambe abyssinica*. **Ind Crop Prod**, v. 52, p. 8-16, 2014.
34. COMMISSION-EC, E. **Directive of the European Parliament and of the Council**: Brussels. EN 0288/2012: 23 p. 2012.
35. GOFFERJÉ, G. et al. Screening of impact factors on the enzymatic neutralization of Jatropha crude oil. **Eur J Lipid Sci Tech**, v. 116, n. 2, p. 185-192, 2014.
36. RAKSHIT, K. D. et al. Toxicity studies of detoxified Jatropha meal (*Jatropha curcas*) in rats. **Food Chem Toxicol**, v. 46, n. 12, p. 3621-5, Dec 2008.
37. STIRPE, F. et al. Studies on the Proteins from the Seeds of *Croton tiglium* and of *Jatropha curcas*. **Biochem J**, v. 156, p. 1-6, 1976.
38. SUBRAMANIAN, S. S.; NAGATWAN, S.; N., S. Flavonoids of some Euphorbiaceous plants. **Phytochemistry**, v. 10, p. 2548-2549, 1971.
39. OM TAPANES, N. C. et al. Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 2286-2295, 2008.
40. DIANA DA SILVA ARAÚJO, F. et al. Study of degumming process and evaluation of oxidative stability of methyl and ethyl biodiesel of Jatropha curcas L. oil from three different Brazilian states. **Renew Energ**, v. 71, p. 495-501, 2014. ISSN 09601481.
41. VAKNIN, Y. et al. Predicting Jatropha curcas seed-oil content, oil composition and protein content using near-infrared spectroscopy - A quick and non-destructive method. **Ind Crop Prod**, v. 34, n. 1, p. 1029-1034, 2011.
42. DE OLIVEIRA, J. S. et al. Characteristics and composition of Jatropha gossypifolia and Jatropha curcas L. oils and application for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 449-453, 2009.
43. WEI, W.-H. et al. Identification of differentially expressed genes in soybean seeds differing in oil content. **Plant Sci**, v. 175, n. 5, p. 663-673, 2008.
44. SLINGERLAND, M.; SCHUT, M. Jatropha Developments in Mozambique: Analysis of Structural Conditions Influencing Niche-Regime Interactions. **Sustainability**, v. 6, n. 11, p. 7541-7563, 2014.
45. SCHUT, M. et al. Multi-actor governance of sustainable biofuels in developing countries: The case of Mozambique. **Energ Policy**, v. 65, p. 631-643, 2014. ISSN 03014215.
46. ATABANI, A. E. et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211-245, 2013.
47. LAZZERI, L. et al. Some technological characteristics and potential uses of *Crambe abyssinica* products. **Ind Crop Prod** v. 3, p. 103-112, 1994.

48. BONDIOLI, P. et al. Native Crambe abyssinica oil and its derivatives as renewable lubricants: an approach to improve its quality by chemical and biotechnological processes. **Ind Crop Prod** v. 7, p. 231–238, 1998.
49. WAZILEWSKI, W. T. et al. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. **Ind Crop Prod**, v. 43, p. 207-212, 2013.
50. SOARES, I. P. et al. **Biodiesel: desafios e oportunidades**. Embrapa. Brasília, DF. 8: 9 p. 2014.
51. LAZZERI, L. et al. Crambe oil – a potential new hydraulic oil and quenchant. **Ind Lubr Tribol**, v. 49, n. 2, p. 71 - 77, 1997.
52. ROSA, H. A. et al. Biodiesel produced from crambe oil in Brazil - A study of performance and emissions in a diesel cycle engine generator. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 651-655, 2014.
53. LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.
54. LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnol Adv**, v. 28, n. 4, p. 500-18, Jul-Aug 2010.
55. KUMAR TIWARI, A.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 8, p. 569-575, 2007.
56. RODRIGUES, H. D. S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata***. Tese do Doutorado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP. p. 236. 2007.
57. LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: Parâmetros de qualidade do biodiesel e métodos analíticos de análise. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
58. LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.
59. SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.
60. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, 1998.
61. ATABANI, A. E. et al. 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**, v. 58, p. 296-304, 2013.
62. PORTELA, F. M. **Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedade físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-mansão**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG. p. 76. 2011.
63. KAPILAKARN, K.; PEUGTONG, A. A Comparison of Costs of Biodiesel Production from Transesterification. **International Energy Journal** v. 8, p. 1-6, 2007.
64. PEREZ, A. et al. Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. **Bioresour Technol**, v. 101, n. 19, p. 7375-81, 2010.

65. MAZIVILA, S. J. **Controle de qualidade de biodieseis de soja e pinhão manso usando espectroscopia no infravermelho médio e análise discriminante por quadrados mínimos parciais**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG. p. 118. 2015.
66. JIN, B. et al. Comprehensive utilization of the mixture of oil sediments and soapstocks for producing FAME and phosphatides. **Fuel Process Technol**, v. 89, n. 1, p. 77-82, 2008.
67. BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 6, p. 1716-21, 2008.
68. SILVEIRA, E. V. et al. **Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de crambe (Crambe abyssinica Hochst)**. I Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Câmpus Rio Verde do IF Goiano. GOIANO, I. F. Universidade Federal de Goiás - GO. 2012.
69. CLAYDEN, J. et al. **Organic Chemistry**. Oxford University Press: New York, 2011.
70. WIERZBICKI, V. Determining the Oxidation Stability of Biodiesel and Blends Using a New Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT) —The PetroOXY. **Journal of ASTM International**, v. 7, n. 4, 2010.
71. BAPTISTA, P. et al. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40 degrees C and density at 15 degrees C of biodiesel. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 144-51, 2008.
72. BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data. **Anal Chim Acta**, v. 689, n. 2, p. 190-7, 2011.
73. MAZIVILA, S. J. et al. Discrimination of the type of biodiesel/diesel blend (B5) using mid-infrared spectroscopy and PLS-DA. **Fuel**, v. 142, p. 222-226, 2015.
74. ROCHA, W. F. C. et al. Chemometric Techniques Applied for Classification and Quantification of Binary Biodiesel/Diesel Blends. v. 4, n. 16, p. 2398-2411, 2012.
75. CATHARINO, R. R. et al. Biodiesel Typification and Quality Control by Direct Infusion Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting. **Energ Fuel**, v. 21, n. 6, p. 3698-3701, 2007.
76. SILVA, G. W. B. et al. Biodiesel/Diesel Blends Classification with Respect to Base Oil Using NIR Spectrometry and Chemometrics Tools. **J Am Oil Chem Soc**, v. 89, n. 7, p. 1165-1171, 2012.
77. SILVA, T. A. et al. Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (Caryocar brasiliense Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, v. 136, p. 10-18, 2014.
78. BONDIOLI, P.; DELLA BELLA, L. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **Eur J Lipid Sci Tech**, v. 107, n. 3, p. 153-157, 2005.
79. KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Process Technol**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.
80. KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059-1065, 2005.
81. ENERGIA, M. D. M. E. **Boletim mensal do monitoramento da qualidade dos combustíveis líquidos automotivos**. Brasil: ANP. Lei 9.478/1997: 21 p. 2015.

82. BRANDAO, L. F.; BRAGA, J. W.; SUAREZ, P. A. Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods. **J Chromatogr A**, v. 1225, p. 150-7, Feb 17 2012.
83. GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometr Intell Lab**, v. 106, n. 2, p. 190-197, 2011.
84. 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. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 117, p. 389-96, Jan 3 2014.
85. KNOTHE, G., "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energ Fuel**, v. 22, p. 1358–1364, 2008.
86. LEUNG, D. Y.; KOO, B. C.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresour Technol**, v. 97, n. 2, p. 250-6, Jan 2006.
87. SOARES, I. P. et al. Avaliação da eficiência das técnicas ESI-MS e ATR/FTIR na determinação de adulteração de BX com querosene e óleo residual. **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1439-1442, 2011.
88. DE VASCONCELOS, F. V. et al. Using near-infrared overtone regions to determine biodiesel content and adulteration of diesel/biodiesel blends with vegetable oils. **Anal Chim Acta**, v. 716, p. 101-7, Feb 24 2012.
89. SOARES, I. P. et al. Multivariate Calibration by Variable Selection for Blends of Raw Soybean Oil/Biodiesel from Different Sources Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Spectra Data. **Energ Fuel**, v. 22, p. 2079–2083, 2008.
90. 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). **Energ Fuel**, v. 23, p. 4143–4148, 2009.
91. DE SOUZA, L. M. et al. Quantification of residual automotive lubricant oil as an adulterant in Brazilian S-10 diesel using MIR spectroscopy and PLS. **Fuel**, v. 130, p. 257-262, 2014.
92. PEREIRA, R. C. C. et al. Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra. **Energ Fuel**, v. 20, n. 3, p. 1097-1102, 2006.
93. CORGOZINHO, C. N.; PASA, V. M.; BARBEIRA, P. J. Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis. **Talanta**, v. 76, n. 2, p. 479-84, 2008.
94. BORIN, A.; POPPI, R. J. Multivariate Quality Control of Lubricating Oils Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, n. 4, p. 570-576, 2004.
95. BODECCHI, L. M. et al. Application of infrared spectroscopy and multivariate quality-control methods in PVC manufacturing. **Anal. Chim. Acta**, v. 554, n. 1-2, p. 207-217, 2005.
96. ROBOTTI, E. et al. Monitoring of the surface of paper samples exposed to UV light by ATR-FT-IR spectroscopy and use of multivariate control charts. **Anal Bioanal Chem**, v. 388, n. 5-6, p. 1249-63, Jul 2007.

97. ROCHA, W. F. D. 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. **Microchem. J.**, v. 96, n. 1, p. 21-26, 2010.
98. ROCHA, W. F.; POPPI, R. J. Multivariate control charts based on net analyte signal (NAS) and Raman spectroscopy for quality control of carbamazepine. **Anal Chim Acta**, v. 705, n. 1-2, p. 35-40, Oct 31 2011.
99. COSTA, F. S. L. et al. Multivariate Control Charts for Simultaneous Quality Monitoring of Isoniazid and Rifampicin in a Pharmaceutical Formulation Using a Portable Near Infrared Spectrometer. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 1, p. 65-73, 2014.
100. SKIBSTED, E. T. S. et al. Net Analyte Signal Based Statistical Quality Control. **Anal Chem**, v. 77, n. 22, p. 7103-7114, 2005.
101. DE OLIVEIRA, I. K.; ROCHA, W. F.; POPPI, R. J. Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends. **Anal Chim Acta**, v. 642, n. 1-2, p. 217-21, 2009.
102. MITSUTAKE, H. et al. Multivariate control charts based on NAS and mid-infrared spectroscopy for quality control of B5 blends of methyl soybean biodiesel in diesel. **J Chemometr**, v. 29, n. 7, p. 411-419, 2015.
103. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental** 6^a. Brasil: Porto Alegre, 2009. 1056
104. COATES, J. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**. Coates Consulting, Newtown, USA. 2006.
105. BARBOSA, L. C. D. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1^a. Ed. p. 189. Brasil: Viçosa, 2007.
106. PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia. Tradução da 4^a. edição norte-americana**. 4^a. Brasil: São Paulo, 2010.
107. FERNANDA PIMENTEL, M. et al. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchem J**, v. 82, n. 2, p. 201-206, 2006.
108. ARYEE, A. N. A.; VAN DE VOORT, F. R.; SIMPSON, B. K. FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 4, p. 401-405, 2009.
109. CANTARELLI, M. A. et al. Determination of oleic acid in sunflower seeds by infrared spectroscopy and multivariate calibration method. **Talanta**, v. 80, n. 2, p. 489-92, Dec 15 2009.
110. HARRICK, N. J. Multiple Reflection Cells for internal Reflection Spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 36, p. 188-191, 1964.
111. ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1021-5, Jul 8 2004.
112. BLANCO, M. et al. Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy. **Anal. Chim. Acta**, v. 521, n. 2, p. 143-148, 2004.
113. MASSART, D. L. et al. Data Handling in Science and Technology: Part A, Process Modelling and Sampling. **Elsevier**, v. 20, 1998.

114. BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Quim. Nova**, v. 8, p. 84-99, 1995.
115. OTTO, M. **Chemometrics – Statistics and Computer application in ANAL CHEM**. Weinheim: Wiley, 1999.
116. DECONINCK, E. et al. Detection of whitening agents in illegal cosmetics using attenuated total reflectance-infrared spectroscopy. **J Pharm Biomed Anal**, v. 98, p. 178-85, Sep 2014.
117. PIANTAVINI, M. S. et al. Chemometric quality inspection control of pyrantel pamoate, febantel and praziquantel in veterinary tablets by mid infrared spectroscopy. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 125, p. 396-403, May 5 2014.
118. MONTEIRO, M. R. et al. Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 660-4, May 15 2009.
119. FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Quím. Nova**, v. 22, n. 5, set./out. 1999
120. INACIO, M. R. et al. Total anthocyanin content determination in intact acai (*Euterpe oleracea* Mart.) and palmitero-jucara (*Euterpe edulis* Mart.) fruit using near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration. **Food Chem**, v. 136, n. 3-4, p. 1160-4, Feb 15 2013.
121. ANDERSSON, M. et al. Quantitative Analysis of Film Coating in a Fluidized Bed Process by In-Line NIR Spectrometry and Multivariate Batch Calibration. **Anal. Chem.**, v. 72, p. 2099-2108, 2000.
122. WILCOX, M. **Encyclopedia of Social Measurement**, In: KEMPF-LEONARD, K. (Ed.). 2005.
123. MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics and chemometrics for ANAL CHEM**. 4th. Harlow, England; New York: Prentice Hall, 2000.
124. MONTGOMERY, D. C. **Introduction to Statistical Quality Control**. New York, 1996.
125. LORBER, A.; FABER, K.; KOWALSKI, B. R. Net Analyte Signal Calculation in Multivariate Calibration. **Anal Chem**, v. 69, n. 8, p. 1620-1626, 1997.
126. KOURTI, T.; MACGREGOR, J. F. Multivariate Statistical Process Control with Industrial Applications Methods for Process and Product Monitoring. **J. Quality Technology**, v. 28, p. 409-428, 1996.
127. ROCHA, W. F. D. C. **Estudo de polimorfismo em medicamentos utilizando técnicas espectroscópicas aliadas a métodos quimiométricos**. 2010. p. 150. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
128. OLIVEIRA, I. K. D. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de biodiesel e mistura biodiesel/diesel**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP. p.110. 2008.
129. SPRANG, E. N. M. V. et al. Batch process monitoring using on-line MIR spectroscopy. **Analyst**, v. 128, p. 98-102, February 2003.
130. JACKSON, J. E.; MUDHOLKAR, G. S. Control Procedures for Residuals Associated With Principal Component Analysis. **Technometrics**, v. 21, n. 3, p. 341-349, 1979.
131. CASTILHO-ALMEIDA, E. W. et al. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácidos graxos presentes na composição do biodiesel de soja. **Quim. Nova**, v. 35, n. 9, p. 1752-1757, 2012.

132. GONTIJO, L. C. et al. Quantification of soybean biodiesels in diesel blends according to ASTM E1655 using mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, v. 117, p. 1111-1114, 2014.
133. MIRANDA, A. M. et al. Line shape analysis of the Raman spectra from pure and mixed biofuels esters compounds. **Fuel**, v. 115, p. 118-125, 2014.
134. 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 Chem**, v. 129, n. 2, p. 583-588, 2011.