



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

**ELOIZA GUIMARÃES**

**CONTROLE DE QUALIDADE DE BIODIESEIS DE MACAÚBA E  
ALGODÃO E SUAS MISTURAS COM DIESEL USANDO  
ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO E CARTAS DE  
CONTROLE MULTIVARIADAS**

**UBERLÂNDIA  
2018**

ELOIZA GUIMARÃES

**CONTROLE DE QUALIDADE DE BIODIESEIS DE MACAÚBA E  
ALGODÃO E SUAS MISTURAS COM DIESEL USANDO  
ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO E CARTAS DE  
CONTROLE MULTIVARIADAS**

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

Área de concentração: Química Analítica  
Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

UBERLÂNDIA  
2018

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

---

G963c  
2018

Guimarães, Eloiza, 1973-

Controle de qualidade de biodiesel de macaúba e algodão e suas misturas com diesel usando espectrometria no infravermelho médio e cartas de controle multivariadas / Eloiza Guimarães. - 2018.

95 f. : il.

Orientador: Waldomiro Borges Neto.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.258>

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Biodiesel - Controle de qualidade - Teses. I. Borges Neto, Waldomiro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

---

CDU: 54

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262



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



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,  
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 77/PPQUI.

DATA: 23/02/2018

DISCENTE: Eloiza Guimarães

MATRÍCULA: 11413QMI004

TÍTULO DO TRABALHO: Controle de qualidade de biodiesel de macaúba e algodão e suas misturas com diesel usando espectrometria no infravermelho médio e cartas de controle multivariadas.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Espectroanalítica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Controle de qualidade de óleos vegetais

Às quatorze horas do dia vinte e três de fevereiro do ano dois mil e dezessete, no(a) Auditório B do Bloco 50 no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sebastião de Paula Eiras, da(o) do Instituto de Química da UFU, Alam Gustavo Trovó, do Instituto de Química da UFU, Frederico Garcia Pinto, da Universidade Federal de Viçosa, Luciano de Almeida Pereira, da Universidade Federal de Minas Gerais e Waldomiro Borges Neto, 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 no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) 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 Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. 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 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Prof. Dr. Luciano de Almeida Pereira

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

Dedico esta Tese à minha mãe (*in memorian*), aos meus amados filhos Lara, Leonardo e Luís Gustavo, motivos pelos quais, encontrei forças para prosseguir minha caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Criador pela minha existência.

Ao meu mestre, Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto pelo apoio, carinho, dedicação, paciência, pelos ensinamentos, preciosos conselhos e inestimável confiança. É uma honratê-lo como meu orientador.

Ao Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos pelo apoio, conselhos, companhia nos eventos e pela amizade.

Aos colegas do Laboratório, Hery Mitsutake, Felipe Bachion de Santana, Lucas Caixeta Gontijo, Letícia Maria Souza, Carlos Tadeu Zanetti, Sarmento Júnior Mazivila, Baltazar Vasco Sitoé, Ademar Viagem Máquina, José Eduardo Buiatte e Edvando Souza Teles, que foram fundamentais na realização dos experimentos dando-me forças e encorajando-me e pelos momentos de lazer em família pelo qual passamos.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química pelo apoio e por fornecerem toda a estrutura física e tecnológica para a realização deste trabalho.

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

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química.

À secretaria da pós-graduação, Mayta Mamede Negreto Peixoto por sua prontidão no atendimento e amizade.

A todos os professores que um dia fizeram parte da minha formação profissional.

Enfim, à minha família pelo apoio nos momentos mais difíceis e por acreditar no meu trabalho.

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o címbalo que retine. E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria” (1 Coríntios 13,1-2).

## RESUMO

A Lei nº 13.033/2014 estabelece a adição de  $7 \pm 0,5\%$  (v/v) de biodiesel ao óleo diesel utilizado no sistema viário e proíbe a adição de óleos vegetais ou quaisquer solventes nesta mistura. No entanto, há casos de adição irregular de óleos vegetais e/ou residuais no diesel devido, principalmente, ao baixo custo destas matérias-primas em comparação com o produto final ou contaminado durante seu transporte e armazenamento. Assim, são necessárias análises que forneçam respostas imediatas e eficientes para garantir a qualidade dos combustíveis comercializados. Nesse sentido, o presente trabalho propõe o monitoramento da qualidade das misturas biodiesel/diesel (7% de biodiesel e 93% de diesel) usando a Espectrometria no Infravermelho Médio associada a Cartas de Controle Multivariadas baseadas no sinal analítico líquido (NAS). Os biodieselis foram produzidos a partir de óleos de macaúba e algodão usando metanol e etanol. Para cada modelo, foram desenvolvidas três cartas (gráficos): a Carta NAS, que corresponde ao analito de interesse (nesse caso o biodiesel), a carta interferente, relacionadas às contribuições de outros componentes na amostra (diesel), e a carta resíduo correspondendo à variação não sistemática nos espectros (ruído instrumental). Foram analisadas 1508 amostras utilizadas na calibração e validação de seis modelos (biodieselis etílicos e metílicos de algodão, biodieselis metílicos da amêndoia da macaúba, biodieselis metílicos e etílicos do mesocarpo da macaúba, e também de B7 comercial). Na etapa de calibração foram usadas 103 amostras dentro das especificações de qualidade, amostras estas usadas para estabelecerem os limites estatísticos para cada carta. A etapa de validação se deu com amostras dentro e fora das especificações de qualidade (1405 amostras). A validação com amostras fora dos padrões de qualidade foi feita de duas maneiras: em relação ao teor de biodiesel no diesel e à presença de adulterantes no biodiesel, no diesel e na mistura. A presença de adulterantes se deu por substituição parcial do biodiesel por óleos de soja, milho e residual, substituição parcial do diesel por óleo lubrificante, querosene e gasolina e por adição direta dos adulterantes citados na mistura biodiesel/diesel (B7) na faixa de 3,5 a 43,5% (v/v) correspondendo a uma faixa de adulteração de 0,2 a 30% (v/v) na mistura. Assim, foi possível separar as amostras conformes e não conformes tanto em relação ao teor de biodiesel no diesel quanto à presença de adulterantes, uma vez que as amostras dentro das especificações ficaram dentro dos limites estabelecidos e as amostras fora das especificações saíram do limite em pelo menos uma das cartas. Desta maneira, os resultados mostraram que o método descrito neste trabalho é uma alternativa viável, eficiente e rápida no controle de qualidade de biocombustível.

**Palavras-chave:** B7. Diesel. Espectrometria MIR. Cartas de Controle Multivariadas. Quimiometria.

## ABSTRACT

The Law No. 13.033/2014 establishes the addition of  $7 \pm 0.5\%$  (v/v) of biodiesel to the diesel used in the road system and prohibits the addition of vegetable oils or any solvents to this mixture. However, there are cases of irregular addition of vegetable and/or waste oils in diesel, mainly due to the low cost of these raw materials when compared to the final or contaminated product during transportation and storage. Thus, analyzes are necessary to provide immediate and efficient responses in order to ensure the quality of the marketed fuels. In this sense, the present study proposed the quality monitoring of biodiesel/diesel blends (7% biodiesel and 93% diesel) through the use of the Medium Infrared Spectrometry associated with Multivariate Control Charts based on the liquid analytical signal (NAS). Biodiesel was produced from macaúba (*acrocomia aculeata*) and cotton oils using methanol and ethanol. For each model, three charts were developed: the NAS Chart, which corresponds to the analyte of interest (in this case biodiesel); the interfering chart, related to the contributions of other components in the sample (diesel); and the waste chart, corresponding to non-systematic variation in spectra (instrumental noise). A total of 1508 samples were used for the calibration and validation of the six models (ethyl and cotton biodiesel, macaúba almond (*acrocomia aculeata*) methyl biodiesel, macaúba mesocarp (*acrocomia aculeata*) methyl and biodiesel, and also commercial B7 biodiesel). At the calibration stage, 103 samples were used within the quality specifications, these samples were used to establish the statistical limits for each chart. The validation step was carried out with samples within and out of the quality specifications (1405 samples). The validation with non-standard quality samples was carried out in two ways: in relation to the biodiesel content in diesel and the presence of adulterants in biodiesel, diesel and blend. The presence of adulterants was due to the partial replacement of biodiesel by soybean, corn and residual oils; the partial replacement of diesel by lubricating oil, kerosene and gasoline; and by direct addition of the adulterants mentioned in the biodiesel/diesel blend (B7) in the range of 3.5 to 43.5% (v/v) corresponding to an adulteration range of 0.2 to 30% (v/v) in the blend. Thus, it was possible to separate the conforming and non-conforming samples, both regarding the biodiesel content in diesel and the presence of adulterants, since the samples within the specifications were within the established limits, and the samples out of the specifications have exceeded the limit in least one of the charts. Thus, the results have showed that the method described in this study is a viable, efficient and fast alternative to the biofuel quality control.

**Keywords:** B7. Diesel. MIR Spectrometry. Multivariate Control Charts. Chemometrics.

## LISTA DE SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANN	Rede Neural Artificial (do inglês, <i>Artificial Neural Network</i> )
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflectance</i> )
CCM	Cartas de Controle Multivariadas
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FIR	Infravermelho Distante (do inglês, <i>Far Infrared</i> )
FT-MIR	Infravermelho Médio com a Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Mid Infrared</i> )
GC	Cromatografia Gasosa (do inglês, <i>Gas Chromatography</i> )
KNN	K-vizinho mais próximo (do inglês, <i>k-nearest neighbor</i> )
LC-MS	Cromatografia Líquida acoplada com Espectrometria de Massas (do inglês, <i>Liquid Chromatography–Mass Spectrometry</i> )
MCR-ALS	Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados, (do inglês, <i>Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares</i> )
MME	Ministério de Minas e Energia
NAS	Sinal Analítico Líquido, (do inglês <i>Net Analyte Signal</i> )
NIR	Infravermelho Próximo (do inglês, <i>Near Infrared</i> )
NMR	Ressonância Magnética Nuclear (do inglês, <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component Analysis</i> )
PC	Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component</i> ).
PCR	Regressão por Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component Regression</i> ).
PLS	Quadrados Mínimos Parciais (do inglês <i>Partial Least Squares</i> )
iPLS	Quadrados Mínimos Parciais por intervalos (do inglês <i>Interval Partial Least Squares</i> )
siPLS	Quadrados Mínimos Parciais (do inglês <i>Sinergy Partial Least Squares</i> )
REN	Relatório da Rede de Políticas de Energias Renováveis

RMSEC	Erro Quadrático Médio da Calibração (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Calibration</i> )
RMSECV	Erro Quadrático Médio da Validação Cruzada (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i> )
RMSEP	Erro Quadrático Médio da Previsão (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Prediction</i> )
SPC	Controle de Processo Estatístico (do inglês, <i>Statistical Process Control</i> )
SDV	Desvio Padrão da Validação (do inglês, <i>Standard Deviation of Validation</i> )
SVM	Máquinas de Vetores de Suporte (do inglês, <i>Support Vector Machines</i> )

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.....	19
<b>Figura 2.</b>	Esquema da reação de transesterificação de óleo vegetais.....	20
<b>Figura 3.</b>	Índice de não conformidade do diesel comercializado.....	23
<b>Figura 4.</b>	Representação simplificada da análise de ATR.....	25
<b>Figura 5.</b>	Espectros das amostras utilizadas na construção de um modelo (a, b e c)....	26
<b>Figura 6.</b>	Organização dos dados para a construção da matriz <b>X</b> .....	27
<b>Figura 7.</b>	Espectros antes (a) e após(b) pré-processamento e corte.....	27
<b>Figura 8.</b>	Representação da decomposição da matriz <b>X</b> nas matrizes de escores ( <b>T</b> ), pesos ( <b>P</b> ) e resíduos ( <b>E</b> ) .....	28
<b>Figura 9.</b>	Representação de duas Componentes Principais.....	29
<b>Figura 10.</b>	Carta de Controle.....	30
<b>Figura 11.</b>	Decomposição do sinal instrumental em vetores: NAS. Interferente e Resíduo.....	32
<b>Figura 12.</b>	Vetores $b_k$ ortogonais ao espaço interferente.....	34
<b>Figura 13.</b>	Carta NAS para cada amostra e os limites de atenção superiores e inferiores.....	36
<b>Figura 14.</b>	Carta interferente com os valores de D (limite) para cada amostra.....	37
<b>Figura 15.</b>	Carta resíduo com os valores de Q (limite) para cada amostra.....	39
<b>Figura 16.</b>	Fluxograma da produção de biodiesel.....	46
<b>Figura 17.</b>	Espectrofotômetro FT-MIR.....	54
<b>Figura 18.</b>	Espectros das amostras de: diesel puro, BEA7, BMA7, BEMM7, BMMM7, BMMA7 e B7 Comercial.....	56
<b>Figura 19.</b>	Espectros originais (a) e após (b) pré-processamento do modelo de BEA7.	57
<b>Figura 20.</b>	Divisões espectrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduo (d) do BEA7.....	59
<b>Figura 21.</b>	Divisões espectrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduo (d) do BMA7.....	59
<b>Figura 22.</b>	Divisões espectrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduo (d) do BEMM7.....	60
<b>Figura 23.</b>	Divisões espectrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduo (d) do BMMM7.....	60
<b>Figura 24.</b>	Divisões espectrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduo (d) do BMMA7.....	61
<b>Figura 25.</b>	Divisões espectrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduo (d) do B7 comercial.....	61
<b>Figura 26.</b>	Cartas de Controle das amostras de calibração do modelo de BEA7.....	62

<b>Figura 27.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BEA7.....	64
<b>Figura 28.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BMA7.....	65
<b>Figura 29.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BEMM7.....	65
<b>Figura 30.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BMMM7.....	66
<b>Figura 31.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BMMA7.....	66
<b>Figura 32.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro de controle, do modelo de B7 Comercial.....	67
<b>Figura 33.</b>	Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle, validação fora de controle com menor teor de biodiesel, validação fora de controle com maior teor de biodiesel do modelo de BEA7.....	68
<b>Figura 34.</b>	Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle , validação fora de controle com menor teor de biodiesel, validação fora de controle com maior teor de biodiesel ♦ do modelo de BMA7.....	68
<b>Figura 35.</b>	Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle, validação fora de controle com menor teor de biodiesel, validação fora de controle com maior teor de biodiesel ♦ do modelo de BEMM7.....	69
<b>Figura 36.</b>	Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle, validação fora de controle com menor teor de biodiesel, validação fora de controle com maior teor de biodiesel ♦ do modelo de BMMM7.....	69
<b>Figura 37.</b>	Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle, validação fora de controle com menor teor de biodiesel, validação fora de controle com maior teor de biodiesel ♦ do modelo de BMMA7.....	70
<b>Figura 38.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BEA7.....	71
<b>Figura 39.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMA7.....	72

<b>Figura 40.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo BEMM7.....	73
<b>Figura 41.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMMM7.....	74
<b>Figura 42.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMMA7.....	74
<b>Figura 43.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BEA7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.....	76
<b>Figura 44.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BMA7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.....	76
<b>Figura 45.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BEMM7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.....	77
<b>Figura 46.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BMMM7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.....	78
<b>Figura 47.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BMMA7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.....	79
<b>Figura 48.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de soja, milho e residual do modelo de BEA7.....	79
<b>Figura 49.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de soja, milho e residual do modelo de BMA7.....	80
<b>Figura 50.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterado por óleos de soja, milho e residual do modelo de BEMM7.....	80
<b>Figura 51.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMMM7.....	81
<b>Figura 52.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMMA7.....	81
<b>Figura 53.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de: soja, milho e residual do modelo de B7 comercial.....	82

<b>Figura 54.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BEA7.....	83
<b>Figura 55.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BMA7.....	84
<b>Figura 56.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BEMM7.....	84
<b>Figura 57.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BMMM7.....	85
<b>Figura 58.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BMMA7.....	85
<b>Figura 59.</b>	Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de B7 comercial.....	86

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Composição percentual das amostras dos conjuntos de calibração ( <b>B</b> ) e validação ( <b>C</b> ).....	48
<b>Tabela 2.</b>	Composição percentual das amostras dos conjuntos com teor de biodiesel abaixo ( <b>D</b> ) e teor de biodiesel acima ( <b>E</b> ).....	49
<b>Tabela 3.</b>	Composição percentual das amostras de biodiesel/diesel com biodiesel adulterado por óleos de soja ( <b>F</b> ), milho ( <b>G</b> ) e residual ( <b>H</b> ). .....	50
<b>Tabela 4.</b>	Composição percentual das amostras de biodiesel/diesel com diesel adulterado por óleo lubrificante ( <b>I</b> ) querosene ( <b>J</b> ) e gasolina ( <b>K</b> ).....	51
<b>Tabela 5.</b>	Composição percentual das amostras da mistura de biodiesel/diesel adulterada por óleos de soja ( <b>L</b> ), milho ( <b>M</b> ) e residual ( <b>N</b> ) .....	52
<b>Tabela 6.</b>	Composição percentual das amostras da mistura de biodiesel/diesel adulterada por óleos lubrificante ( <b>O</b> ), querosene ( <b>P</b> ) e gasolina ( <b>Q</b> ).....	53
<b>Tabela 7.</b>	Regiões espectrais das amostras usadas na construção dos modelos e os pré-processamentos aplicados.....	57
<b>Tabela 8.</b>	Valores dos limites estatísticos das Cartas NAS, Interferente e Resíduo para todos os modelos construídos.....	62

## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Diesel e biodiesel.....</b>	<b>17</b>
2.1.1	Processo de produção do biodiesel.....	20
2.1.2	Teor, adulteração e não conformidades do biodiesel.....	22
<b>2.2</b>	<b>Espectrometria no Infravermelho médio.....</b>	<b>24</b>
2.2.1	Reflectância Total Atenuada.....	24
<b>2.3</b>	<b>Quimiometria.....</b>	<b>26</b>
2.3.1	Análise de Componentes Principais (PCA).....	28
2.3.2	Cartas de Controle. ....	30
2.3.2.1	<i>Cartas de Controle Multivariadas baseadas no Sinal Analítico Líquido NAS.....</i>	31
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1</b>	<b>Amostras de diesel e biodiesel.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2</b>	<b>Preparo de amostras biodiesel/diesel.....</b>	<b>47</b>
<b>4.3</b>	<b>Obtenção dos espectros MIR.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4</b>	<b>Construção das Cartas de Controle Multivariadas.....</b>	<b>54</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>Espectros MIR de diesel e biodiesel.....</b>	<b>56</b>
<b>5.2</b>	<b>Construção de modelos das Cartas de Controle Multivariadas.....</b>	<b>58</b>
<b>5.3</b>	<b>Validação dos modelos das Cartas de Controle Multivariadas.....</b>	<b>63</b>
5.3.1	Validação dos modelos em relação ao teor .....	63
5.3.2	Validação dos modelos em relação à presença de adulterantes .....	70
5.3.2.1	<i>Adulteração por substituição parcial do biodiesel na mistura.....</i>	70
5.3.2.2	<i>Adulteração por substituição parcial do diesel na mistura.....</i>	75
5.3.2.3	<i>Adulteração por adição direta de óleos de soja, milho e residual no B7.....</i>	78
5.3.2.4	<i>Adulteração por adição direta de óleo lubrificante, querosene e gasolina no B7.....</i>	82
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Este trabalho destacará o uso de Cartas de Controle Multivariadas e Espectrometria no Infravermelho médio no monitoramento do controle de qualidade de misturas de biodiesel/diesel em que o biodiesel é produzido a partir do óleo do caroço de algodão e de macaúba e B7 comercial.

A busca por fontes alternativas de energia levou o Brasil a inserir o biodiesel na matriz energética brasileira. Este pode ser proveniente de várias oleaginosas, no entanto, o biodiesel produzido a partir do óleo do caroço de algodão e de macaúba possuem suas vantagens, uma vez que o caroço de algodão é considerado um resíduo de processo de produção, o de macaúba possui alto teor de óleo e ambos não são competitivos com a indústria de alimentos adaptando-se às condições agroclimáticas do Brasil.

O diesel comercializado neste país, é uma mistura de biodiesel e diesel que, ao longo do tempo, foi alterando a proporção de acordo com a legislação. A Lei 13.033/2014 obriga a adição de 7% de biodiesel e 93% de diesel. No entanto, há casos de adição irregular de óleos vegetais e/ou residuais no diesel devido ao baixo custo destas matérias-primas ou contaminação durante seu transporte e armazenamento. A indústria de combustíveis passa por uma série de análises de controle de qualidade que demandam tempo devido às muitas especificações técnicas. Portanto é importante a busca de métodos de análises alternativos eficientes que permitam uma redução do tempo da análise e possui uma maior praticidade na obtenção dos dados no controle de qualidade de combustíveis.

Na literatura são encontrados vários trabalhos utilizando Espectrometria no Infravermelho Médio aliada a ferramentas quimiométricas no controle de qualidade de combustíveis que serão citadas ao longo dessa tese. Esse método requer pouco ou nenhum preparo de amostras em que a obtenção de um espectro demanda poucos minutos, utilizando pequena quantidade de amostras, os resultados são eficientes, além de que, o equipamento possui quite de portabilidade permitindo análise *in situ*.

Cartas de Controle é uma ferramenta muito utilizada no Controle Estatístico de Processos (SPC) que permite o monitoramento do controle de qualidade de um determinado produto. De forma geral, Cartas de Controle são gráficos estatísticos que possuem uma faixa de tolerância limitada pelo limite inferior e superior calculado com base no desvio padrão das amostras analisadas. Na Química Analítica, as cartas de controle podem ser classificadas em Univariadas ou Multivariadas. As cartas de controle univariadas monitoram apenas uma

variável, por exemplo, a absorção em um determinado número de onda, enquanto que as Cartas de Controle Multivariadas monitoram muitas variáveis como, por exemplo, um espectro de infravermelho de uma matriz como o combustível.

Entretanto, apesar da utilização de Cartas de Controle Multivariadas e Espectrometria no Infravermelho Médio utilizando biodiesel, misturas e matrizes diferentes no monitoramento do controle de qualidade de combustíveis, até o presente momento não foram encontrados trabalhos utilizando misturas B7 (7% de biodiesel e 93% de diesel) de biodiesel proveniente do óleo do caroço de algodão e da macaúba e também do B7 comercial usando Espectrometria no Infravermelho Médio e Cartas de Controle Multivariadas.

Portanto, essa tese propõe o desenvolvimento de Cartas de Controle Multivariadas baseadas no Sinal Analítico Líquido (NAS) e Espectrometria no Infravermelho Médio no controle de qualidade de misturas biodiesel/diesel (B7), com biodiesel, tanto metílico como etílico, produzidos a partir dos óleos de algodão, amêndoas da macaúba, mesocarpo da macaúba e do B7 comercial permitindo identificar o teor de biodiesel na mistura e a presença de adulterantes tanto no biodiesel, como no diesel e no B7.

O presente trabalho foi dividido em cinco partes. A primeira, apresentará uma **Revisão Bibliográfica** sobre o diesel e o biodiesel enfatizando o processo de produção do biodiesel, as matérias-primas utilizadas bem como os casos de adulteração e não conformidades do diesel comercializado. Além disso, será descrita a aplicação da Espectrometria no Infravermelho e o uso de Cartas de Controle multivariadas no monitoramento da qualidade de combustíveis. Na segunda parte serão enfatizados os **Objetivos** do trabalho seguidos do **Procedimento Experimental** (terceira parte) com a descrição sobre a produção de biodiesel, preparo de amostras, aquisição dos espectros e a construção das Cartas de Controle Multivariadas. Finalmente, nos **Resultados e Discussão** serão analisados os dados obtidos em cada um dos modelos de controle de qualidade de misturas de biodiesel/diesel em que o biodiesel foi produzido a partir do caroço de algodão e macaúba e B7 comercial. Serão detalhadas também as potencialidades da Espectrometria MIR aliada a Cartas de Controle Multivariadas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Diesel e biodiesel

O óleo diesel “é um combustível líquido derivado do petróleo, composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos, e, em menor proporção: nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) encontrado em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica” (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, 2014). Esses motores têm sido utilizados na indústria automobilística, devido à sua alta eficiência, flexibilidade e durabilidade, refletindo num aumento da demanda por diesel em relação aos demais derivados do petróleo (FERREIRA, *et al.*, 2008).

De acordo com a ANP, o diesel pode ser classificado conforme o teor máximo de enxofre e conforme o uso. Quanto ao teor máximo de enxofre pode ser classificado como: S10 (10 mg de enxofre/Kg de diesel) usados principalmente em frotas de ônibus urbanos e S500 (500 mg de enxofre/Kg de diesel), utilizado nos setores: rodoviário, agrícola, construção e indústria. O teor de enxofre é um dos grandes responsáveis pela emissão de poluentes (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2003) associados à corrosão do motor sendo necessário o monitoramento deste nos combustíveis (SOBOLEV, *et al.*, 1996). Atualmente o diesel mais comercializado é o S10 visando atender os requisitos exigidos pelas Leis vigentes. Quanto ao uso, o diesel pode ser classificado como: marítimo, usado em embarcações e rodoviário usados em veículos de passeio, frotas de ônibus, caminhões, dentre outros. O diesel de uso rodoviário ainda é classificado como tipo A (isento de biodiesel) e tipo B (com adição de biodiesel). No Brasil, o diesel tipo A somente pode ser comercializado com autorização da ANP. A maioria dos países, utiliza o diesel tipo B como proposta de diminuição do uso de fontes energéticas provenientes de combustíveis fósseis (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009) incluindo o Brasil que é o segundo maior produtor de biodiesel do mundo ficando atrás somente dos EUA (Ministério de Minas e Energia- MME).

O Biodiesel é um “combustível composto por alquiléster de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação de ácidos graxos, de gorduras de origem vegetal ou animal” (RES. Nº 45/2014-ANP). A mistura biodiesel/diesel

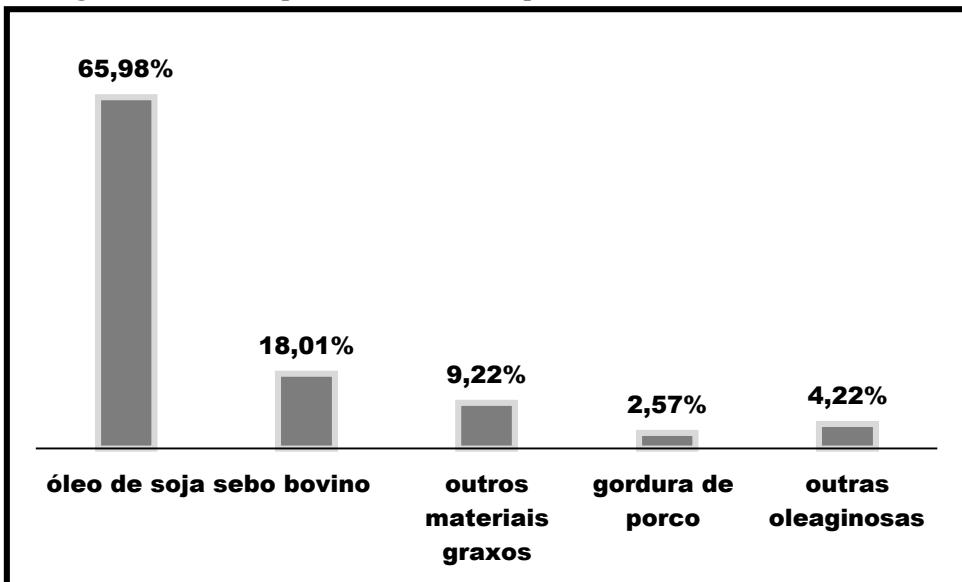
pode ser utilizada em até 20% (v/v) de biodiesel sem qualquer modificação nos motores atuais, uma vez que esse biocombustível é miscível ao óleo diesel em qualquer proporção (MOFIJUR, *et al.*, 2013). No Brasil, a Lei nº 13.033 de 2014 estabelecia a adição de 7% de biodiesel ao diesel comercializado. Porém, de acordo com a Lei 13.263/2016 é exigida a adição de 9% de biodiesel até março de 2018 (Lei 13.263/2016-ANP).

Na venda de biodiesel são realizados leilões monitorados pela ANP em que as empresas produtoras do combustível devem adquirir matéria-prima proveniente da agricultura familiar incentivando uma melhoria da infraestrutura social através da geração de empregos no campo (PADULA, *et al.*, 2012). Ademais, esses Leilões têm por objetivo controlar a comercialização do produto garantindo a realização da mistura pelas distribuidoras e, com isso, proporcionando um equilíbrio entre a demanda e a oferta (RAMOS, *et al.*, 2017). De acordo com a ANP, em 2016 o Brasil atingiu a produção de 3,8 bilhões de m<sup>3</sup>/ano (ANP, 2016) sendo superado apenas pelos Estados Unidos (Relatório da Rede de Políticas de Energias Renováveis, REN 21, 2016). As principais fontes de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são óleos de: soja, milho, canola, girassol, macaúba, algodão, gorduras de origem animal e óleos residuais (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE, 2016). A escolha da matéria-prima depende da disponibilidade local, viabilidade econômica, além de decisões governamentais relacionadas a subsídios estabelecidos em programas nacionais (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; DABDOUD; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Atualmente a maior parte do biodiesel produzido no mundo é proveniente do óleo de soja, usando na reação o metanol e um catalisador básico (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

No cenário nacional, a soja também se destaca devido a sua alta produtividade, teor de óleo, adaptabilidade em relação a clima e solo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). No Brasil, a soja é responsável por 65,98% de todo o processo de produção de biodiesel seguida do sebo bovino com 18,01%, em terceiro lugar outros materiais graxos 9,22%, gorduras de porco com 2,57% e outras oleaginosas 4,22% incluindo óleo de algodão e macaúba (Boletim Mensal de Biodiesel-ANP, 2017), conforme Figura 1.

**Figura 1.** Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil



Fonte: ANP, 2018

Como o Brasil é um país com características de solo e clima favoráveis para a maioria das oleaginosas, possibilita a plantação de diversas culturas com a escolha daquela que mais se adapte às características de cada região (QUINTELLA, *et al.*, 2009). Nesse sentido, estudos estão sendo intensificados na busca por matérias-primas provenientes de resíduo de processo de produção, como o algodão, e que não sejam competitivos com a indústria de alimentos, como a macaúba.

O algodão produzido no Brasil pertence a duas variedades: arbóreo e herbáceo, sendo este responsável por 90% da produção nacional. Esta variedade é considerada a matéria-prima mais importante na indústria têxtil (MONTEIRO, 2007). Além da fibra, o algodão possui o caroço, que foi considerado, por longo tempo, um resíduo de produção. O óleo encontrado no caroço de algodão, apesar do baixo teor de 14 a 25%, atualmente é utilizado na produção do biodiesel. A casca é útil na produção de torta para a ração animal (CHIAVEGATO, *et al.*, 2015).

A macaúba é uma palmeira nativa de florestas tropicais que produz cachos com quase um metro de comprimento contendo frutos em forma de coco e seu ciclo de produção é de após quatro anos de crescimento produzindo até durante 100 anos, possuindo uma boa produtividade por hectare (NAVARRO-DÍAZ, *et al.*, 2014). A região do Alto Paranaíba é a maior produtora dessa oleaginosa em Minas Gerais, que por sinal é o maior produtor do Brasil. Nesse fruto, encontra-se a polpa (mesocarpo) e a amêndoia, com alto valor nutricional. O óleo do mesocarpo, com um teor em torno de 60%, é amarelado, sendo aproveitado na produção de biodiesel ou na indústria de cosméticos. Já o da amêndoia, com teor em torno de 56%, é transparente, mais

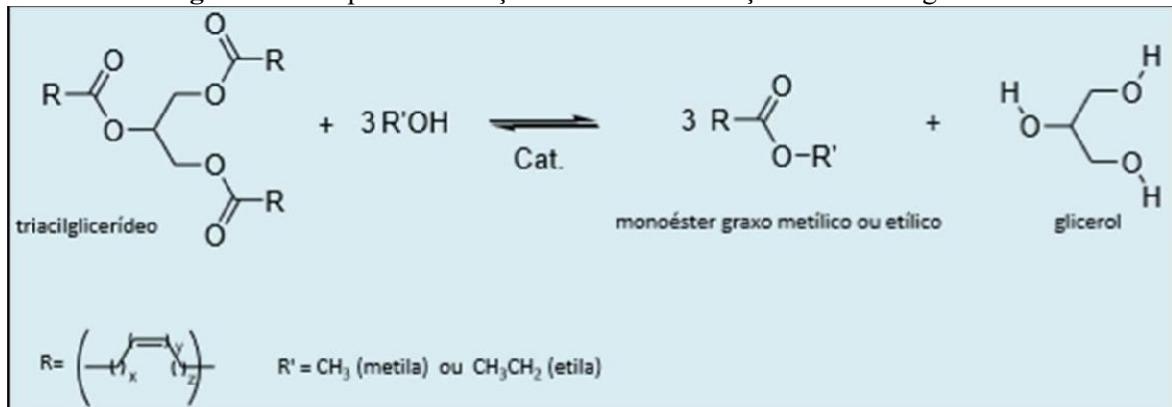
nobre, podendo ser consumido e também utilizado na indústria de cosméticos (EMBRAPA, 2008). Porém a macaúba apresenta algumas desvantagens, como a sazonalidade da produção e a imprevisibilidade da maturação dos frutos, ocasionando assim a instabilidade da colheita. Pesquisas indicam que, com o melhoramento genético, haverá uma maior uniformidade e maturação dos frutos. A adubação e irrigação apropriadas podem aumentar significativamente a produção de macaúba (Centro de Produções Técnicas, CPT - 2009).

Com isso, a produção do biodiesel utilizando oleaginosas como: caroço de algodão e macaúba torna-se viável pelo fato de o óleo de algodão ser proveniente do resíduo de produção e o caroço da macaúba por apresentar um alto teor de óleo e não ser comestível.

### 2.1.1 Processo de produção do biodiesel

O biodiesel é produzido principalmente pela reação de transesterificação de um triacilglicerol (óleos vegetais e/ou gorduras animais) com um álcool de cadeia curta usualmente o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador básico produzindo o biodiesel e glicerol (Figura 2) (BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009). Geralmente essa reação ocorre quando o óleo utilizado na produção de biodiesel é refinado contendo baixo teor de ácidos graxos.

**Figura 2.** Esquema da reação de transesterificação de óleos vegetais.



Fonte: MENEGHETTI, *et al*, 2013

Quando as matérias-primas apresentam alto teor de ácidos graxos livres (óleos brutos) é utilizada a esterificação, também conhecida como catálise ácida. Inicialmente, faz-se uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo em presença de catalisadores ácidos,

seguida da transesterificação (catálise básica) dos triglicerídeos em presença de catalisadores básicos (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

O processo de transesterificação utilizando o metanol é o mais comum em todo o Brasil e no mundo, uma vez que o custo do metanol no mercado internacional é menor em relação ao etanol. Por outro lado, o Brasil possui tecnologia consolidada de produção do etanol, podendo optar pela produção de biodiesel através da rota etílica (RAMOS, 2017).

Devido às condições agroclimáticas e a extensão territorial do Brasil, a produção de diferentes espécies oleaginosas torna uma realidade a produção de biodiesel a partir de fontes alternativas, produzindo biodiesel com diferentes teores de ácidos graxos e características físico-químicas, mas que atendam às especificações de qualidade estabelecidas pela ANP (DABDOUD; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

César *et al.*, (2015) estudaram vários aspectos como extração, economia, propriedades físico-químicas do óleo de macaúba para a produção de biodiesel. As perspectivas são boas não somente devido ao alto teor de óleo, mas pela baixa viscosidade dando maior poder lubrificante. O óleo do mesocarpo possui uma grande quantidade de ácido láurico facilitando a reação de esterificação resultando num biodiesel de alta qualidade.

Souza *et al.*, (2016) avaliaram a viabilidade do óleo bruto de macaúba para a produção de biodiesel através da esterificação, analisando a eficiência do etanol e avaliando alguns catalisadores usando a Cromatografia Gasosa (GC). Todos os parâmetros analisados estavam de acordo com as especificações de qualidade estabelecidas pela ANP, com exceção do índice de acidez do óleo após a esterificação. Desse estudo constataram a necessidade de realizar a transesterificação para aumentar a conversão dos triglicerídeos que não reagiram durante a esterificação. Eles concluíram que é viável a produção de biodiesel utilizando o óleo bruto da polpa de macaúba principalmente pelo baixo custo.

Nabi, Rahman, Akther, (2009) avaliaram o desempenho do motor e as emissões dos gases de escape selecionando o óleo de semente de algodão para a produção de biodiesel. Foram otimizados alguns parâmetros como: tempo e temperatura de reação além da porcentagem do catalisador. Os melhores resultados obtidos foram de 77% de rendimento durante a produção de biodiesel usando o metanol a 20% e 0,5% de NaOH a 55 °C. Além disso, em qualquer proporção de biodiesel no diesel foram detectadas diminuição de monóxido de carbono e material particulado. No entanto, houve um ligeiro aumento nos óxidos de nitrogênio.

Onukwuli *et al.*, (2017) estudaram as propriedades físico-químicas do biodiesel de caroço de algodão produzido pela reação de transesterificação usando metanol e KOH, como

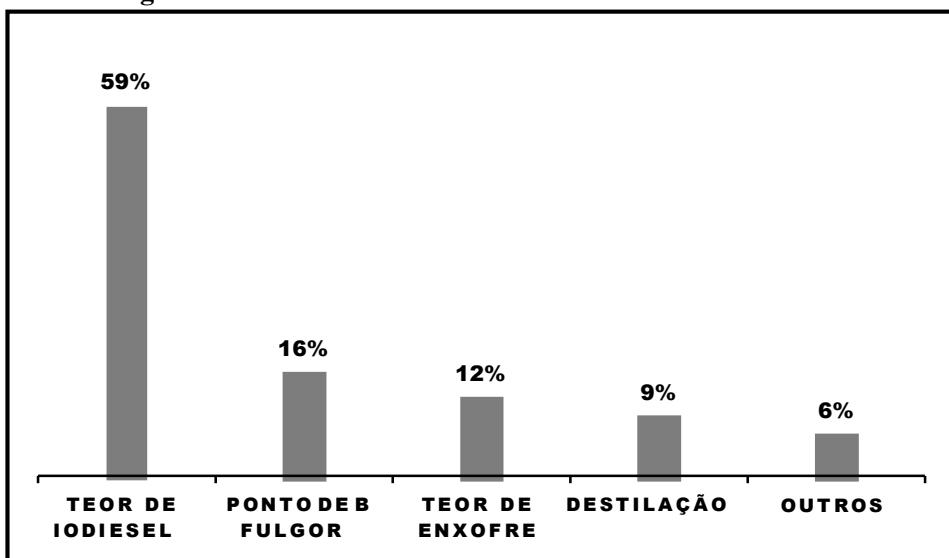
catalisador, por Espectrometria no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier. Parâmetros como temperatura e tempo de reação, concentração do catalisador, razão molar álcool/óleo foram otimizados utilizando superfície de resposta e ANOVA (Análise de Variância). Os resultados obtidos para o melhor rendimento da reação foi de: razão molar entre o óleo e o metanol, 6:1, temperatura, 55 °C, tempo, 60 minutos, concentração do catalisador, 0,6% (v/v). Esses resultados foram validados obtendo rendimento da reação de 96% (v/v).

### 2.1.2 Teor, adulteração e não conformidades do biodiesel

O óleo diesel, para ser comercializado, deve atender a uma série de requisitos específicos de qualidade determinados pela ANP. Além da obrigatoriedade de adição de 7% (v/v) de biodiesel no diesel (Lei 13033/2014), a ANP estabelece as especificações do biodiesel (B100) que irá, posteriormente, ser misturado ao diesel. Os padrões de qualidade estão relacionados ao processo de produção do biodiesel e a escolha da matéria-prima (RES. Nº 45/2014-ANP).

Mesmo com todos esses esforços para tornar o biodiesel uma fonte de combustível consolidada e para que o consumidor tenha um combustível de qualidade, desafios são enfrentados todos os dias por produtores, distribuidoras e revendedores para atender às exigências do mercado brasileiro. Diante de análises feitas pela ANP, identificou-se uma série de não conformidades do diesel comercializado. Dentre as mais encontradas estão as não conformidades com relação ao: teor de biodiesel na mistura, aspecto, destilação, ponto de fulgor, teor de enxofre, dentre outros, como mostra a Figura 3.

**Figura 3.** Índice de Não Conformidade do Diesel Comercializado



Fonte: Boletim de Monitoramento da Qualidade de Biocombustíveis, 2018- ANP.

No mês de janeiro de 2018 foram analisadas 2718 amostras da mistura B7 comercializada em todas as regiões do Brasil, obtendo 118 amostras não conformes. Desses amostras não conformes, 69 amostras eram com relação ao teor de biodiesel correspondendo a 59% (Boletim de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis ANP, 2018).

O B7 pode sofrer variações em suas propriedades físico-químicas durante o seu transporte por meio de gasodutos e armazenamento ou durante o processo de distribuição por caminhão-tanque (ALVES; HENRIQUES; POPPI, 2014). Além disso, este combustível pode ser contaminado por glicerol, glicerídeos, álcool e catalisador como resíduos da produção de biodiesel provenientes de uma reação e/ou separação incompletas (KNOTHE, 2006). O biodiesel ainda pode ser adulterado pela adição de óleos vegetais ou até mesmo residuais, que são mais baratos, sendo difícil a identificação devido à semelhança nas propriedades físico-químicas dos óleos em relação ao biodiesel (SOARES, *et al.*, 2008).

O uso do combustível adulterado ou contaminado traz prejuízos financeiros e ambientais, uma vez que causa danos aos motores, aumento no consumo de combustível e emissão de uma maior quantidade de poluentes durante a combustão (CORGZINHO; PASA; BARBEIRA, 2008). Assim, é necessário o desenvolvimento de métodos capazes de identificar as não conformidades no B7 que auxiliem as agências fiscalizadoras e de controle de qualidade dos combustíveis. O método analítico ideal é aquele que possui alta confiabilidade, baixo custo, com resultados rápidos e se possível análise *in situ*.

Diante disso, a Espectrometria no Infravermelho Médio é uma técnica que pode utilizar diferentes tipos de amostras como, por exemplo: sólidas, líquidas, gasosas, materiais

biológicos, substâncias orgânicas e inorgânicas substâncias puras, misturas, dentre outras. Outra vantagem é o uso do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) em que a amostra é colocada sobre o cristal podendo ser preservada e os espectros são obtidos com rapidez e facilidade dentro de cinco minutos ou menos. Além disso, o equipamento possui portabilidade, permitindo análises qualitativas e quantitativas *in situ* (BARBOSA, 2007).

## 2.2 Espectrometria no Infravermelho Médio

A espectrometria estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria tendo como principal objetivo o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. A região de Infravermelho Médio é muito utilizada e se estende de cerca de 4000 a 200 cm<sup>-1</sup> sendo considerada a mais importante para a caracterização de compostos orgânicos (BARBOSA, 2007).

Uma das vantagens da Espectrometria no Infravermelho Médio é a precisão e eficiência na obtenção de um espectro de maneira fácil, rápida. Além disso, tem um custo relativamente pequeno considerando outras técnicas instrumentais, tais como: Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS) e Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS) (SMITH, 2011).

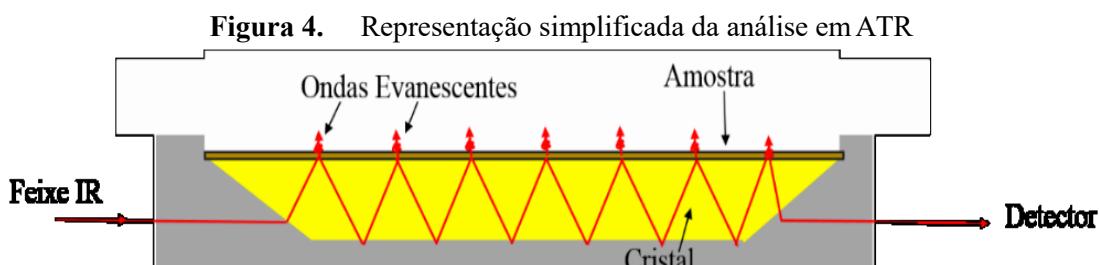
Dentre as várias técnicas de amostragem para Espectrometria no Infravermelho Médio existentes a Reflectância Total Atenuada (ATR) se destaca.

### 2.2.1 Reflectância Total Atenuada

A técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR) permite realizar análise direta, principalmente de amostras líquidas, mas com aplicabilidade em amostras sólidas, géis, pomadas, filmes, dentre outras. Existem vários tipos de cristais de ATR e sua escolha depende da faixa e da amostra a ser analisada. O cristal mais utilizado é o de seleneto de zinco (ZnSe), pois é insolúvel em água, tem alto índice de refração, resistente a choque térmicos e pode ser

aplicado em soluções ácidas e básicas e solventes orgânicos na faixa de pH entre 5 e 9 sem danificar o cristal (COATES, J., 2006, BARBOSA, 2007).

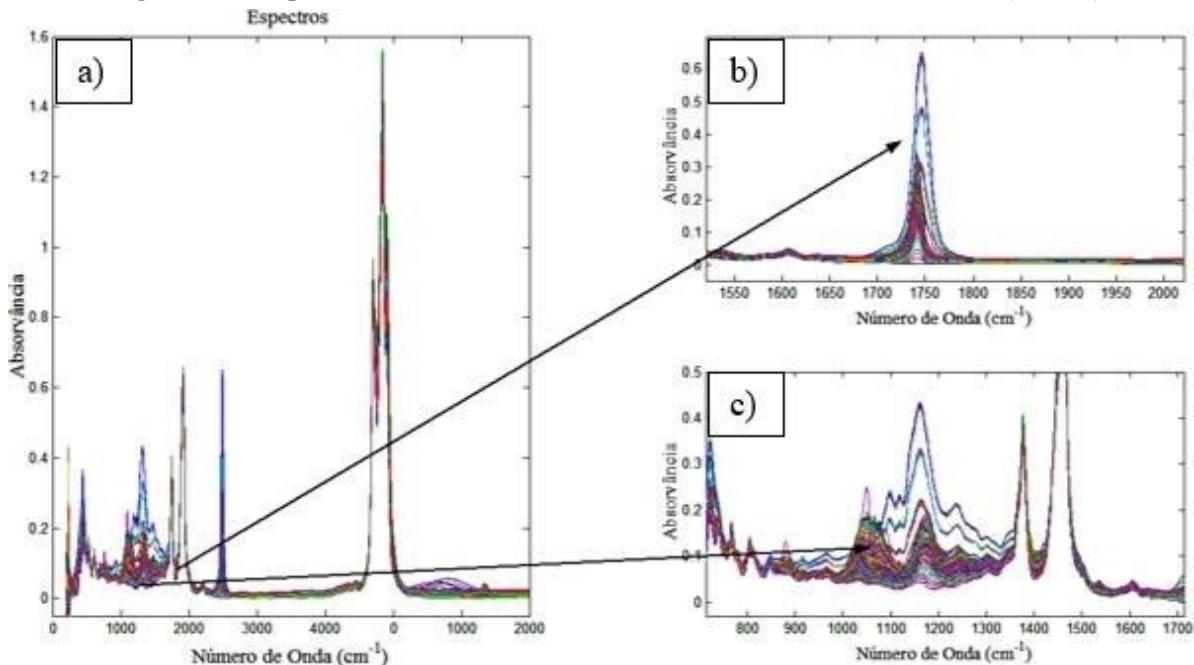
A técnica de ATR caracteriza-se basicamente de uma espectrometria de reflexão interna em que a radiação infravermelha penetra no interior de cristal e interage com a amostra que tiver na superfície do cristal, ocorrendo a reflexão. Essa radiação penetrante é denominada onda evanescente, como mostra a Figura 4. Com isso, há uma atenuação do feixe cujo comprimento de onda corresponde às bandas de absorção no infravermelho, surgindo então o espectro (SMITH, 2011).



Fonte: Santana, 2015

Em termos multivariados, os espectros MIR são complexos dificultando a sua interpretação e a extração de informações contidas nos mesmos. A Figura 5a apresenta espectros de: diesel; de conjunto de amostras de B7; conjunto de amostras de biodiesel/diesel com teor de biodiesel abaixo de 6,5%; conjunto de amostras de biodiesel/diesel com teor de biodiesel acima de 7,5%; conjunto de amostras de biodiesel/diesel com biodiesel adulterado por óleos de soja, milho e residual; conjunto de amostras de biodiesel/diesel com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina; e conjunto de amostras de biodiesel/diesel adulteradas por adição direta de adulterantes na mistura. Pela análise visual, não é possível identificar cada tipo de espectro. Com a ampliação, percebem-se diferenças na absorvância em algumas bandas, como, por exemplo, nas regiões  $1700-1750\text{ cm}^{-1}$  referente à banda de carbonila mostrada na Figura 5b e a região conhecida como impressão digital correspondendo à faixa de  $1.200-600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5c). Mas, isso não é suficiente para se afirmar com certeza quais os tipos de amostras e em que concentrações elas se encontram em um determinado espectro (SMITH, 2011).

**Figura 5.** Espectros das amostras utilizadas na construção de um modelo (a, b e c).



Fonte: A autora

Por isso, é necessário que a Espectrometria no Infravermelho seja auxiliada por ferramentas matemáticas, estatísticas que interpretem uma grande quantidade de informações, tornando-se imprescindível a associação da análise multivariada, a Quimiometria (FERRÃO, *et al.*, 2011).

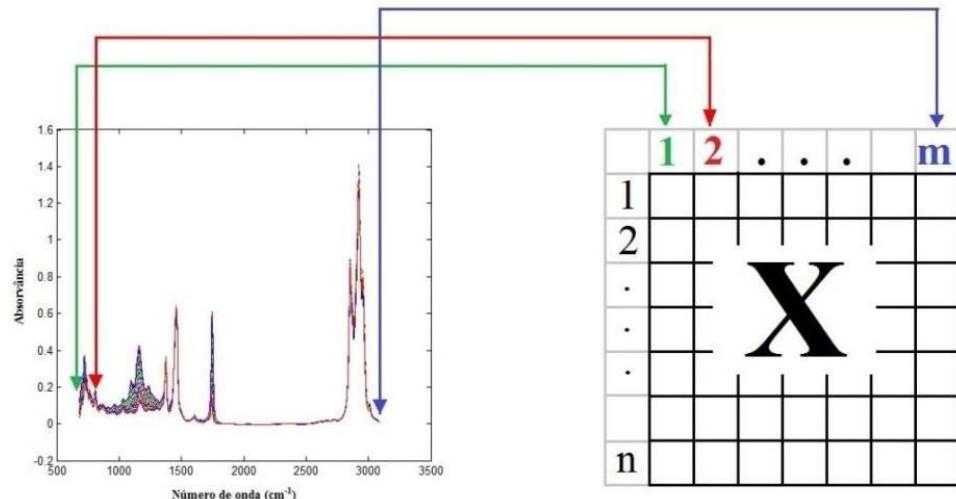
### 2.3 Quimiometria

A Quimiometria é a área da química que utiliza de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para tratamento de dados (MASSART, *et al.*, 1998). As ferramentas quimiométricas podem ser aplicadas em: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, monitoramento e modelagem de processos multivariados, métodos de inteligência artificial, entre outros (VANDEGINSTE, *et al.*, 1998).

A análise multivariada requer organização dos dados em questão numa matriz  $\mathbf{X}$  ( $n \times m$ ) a partir dos vetores das medidas instrumentais conforme mostra a Figura 6. As linhas da matriz

referem-se aos espectros das amostras e as colunas representam as variáveis, ou seja, valores de absorvância em muitos números de onda.

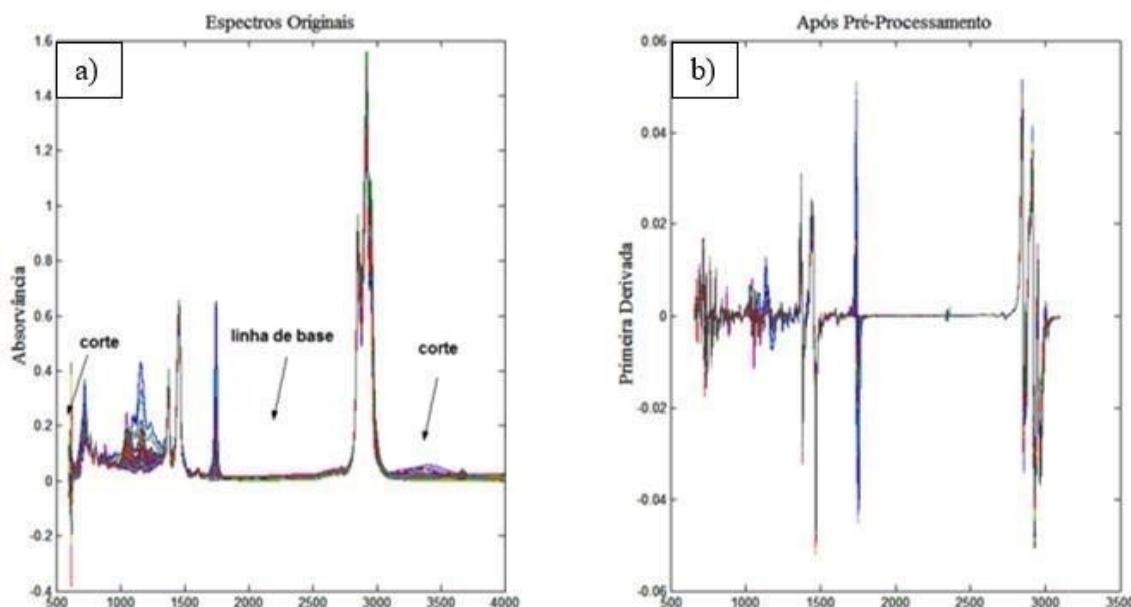
**Figura 6.** Organização dos dados para a construção da matriz  $\mathbf{X}$ .



Fonte: A autora

Os espectros podem apresentar ruído devido a vários fatores como: instabilidade do instrumento, espalhamento de luz durante a realização da medida, variabilidade das propriedades físicas das amostras apresentadas na Figura 7a (SIMÕES, 2008).

**Figura 7.** Espectros antes (a) e após (b) pré-processamento e corte.



Fonte: A autora

Para reduzir ou eliminar esse ruído, são aplicados pré-processamentos matemáticos antes da construção dos modelos quimiométricos (BEEBE, *et al.*, 1998). A aplicação de pré-processamentos facilita também a interpretação dos espectros, pois ajudam na obtenção de dados importantes e na exclusão de dados desnecessários (ZENI, 2005). Alguns pré-processamentos bem comuns na melhoria da qualidade do sinal analítico são: primeira derivada e suavização. A primeira derivada, como mostra Figura 7b, serve para corrigir flutuações na linha de base sem perda de informação e ainda permite uma melhor visualização das bandas existentes dos espectros originais. Já a suavização, *Savitzky-Golay*, serve para diminuir a amplificação de ruído (SAVITZKY; GOLAY, 1964).

Após a aplicação de pré-processamento, podem ser removidas algumas regiões que, na maioria das vezes, contém dados desnecessários para a construção do modelo (ruído instrumental), melhorando a qualidade dos espectros.

### 2.3.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise por Componente Principal (PCA) é um método de análise exploratória que permite a redução da dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Elas são sempre ortogonais umas às outras descrevendo quantidades decrescentes de variância explicada (CORREIA; FERREIRA, 2007). Assim, 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 foi modelada, como representado na Figura 8.

**Figura 8.** Representação da decomposição da matriz **X** nas matrizes de escores (**T**), pesos (**P**) e resíduos (**E**)

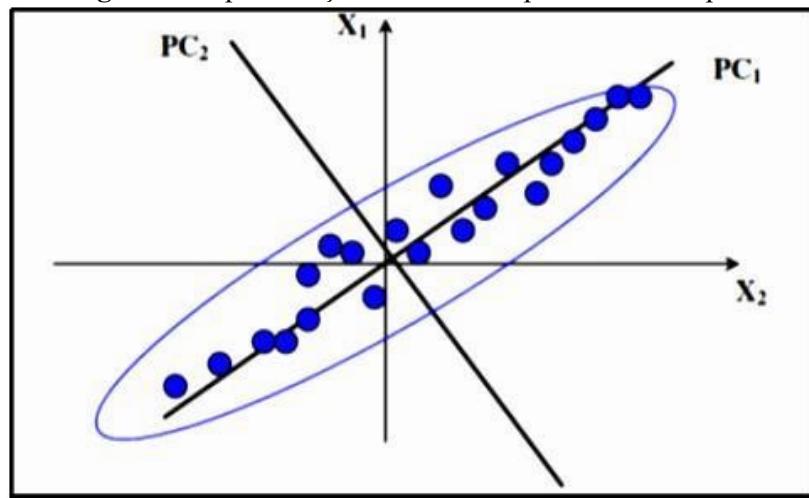
$$\begin{matrix} & n \\ & | \\ \boxed{\begin{matrix} X \\ m \end{matrix}} & = & \begin{matrix} d \\ | \\ T \\ m \end{matrix} & \begin{matrix} n \\ | \\ P^T \\ d \end{matrix} & + & \begin{matrix} n \\ | \\ E \\ m \end{matrix} \end{matrix}$$

Fonte: Otto (1999).

Neste caso,  $\mathbf{X}$  é a matriz original constituída de “m” linhas (amostras) e “n” colunas (variáveis);  $\mathbf{T}$  é a matriz de escores com “m” linhas e “d” colunas (número de componentes principais);  $\mathbf{P}$  é a matriz de pesos com dimensões “d” e “n” e  $\mathbf{E}$  é a matriz de resíduos com “m” linhas e “n” colunas.

A PCA tem como objetivo transformar dados complexos de maneira que as informações mais importantes sejam mais fáceis de serem visualizadas (MASSART, *et al*, 1998). As Componentes Principais são determinadas baseadas no critério de variância máxima. Cada Componente Principal subsequente descreve um máximo de variância contida nos dados, sendo que a Primeira Componente Principal determina a maior variância dos dados. Na Segunda Componente Principal, há menos informação do que na primeira e, assim, sucessivamente (WOLD, ESBENSEN, GELADI, 1987). A Figura 9 representa graficamente duas Componentes Principais no caso de 2 variáveis ( $x_1$  e  $x_2$ ) em que a maior variância dos dados está sendo explicada pela Primeira Componente Principal ( $PC_1$ ).

**Figura 9.** Representação de duas Componentes Principais



Fonte: A autora

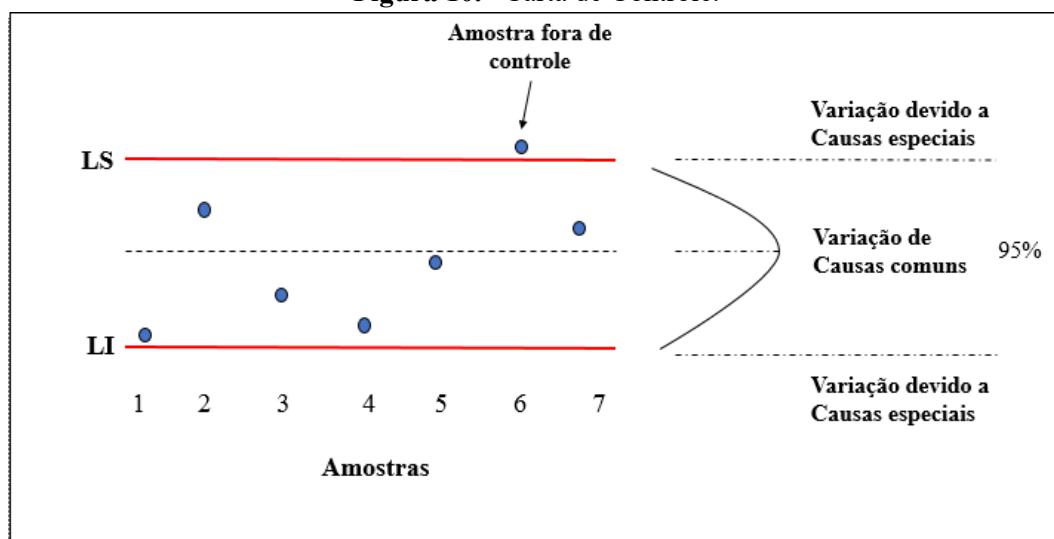
### 2.3.2 Cartas de controle

O Controle de Processo Estatístico (SPC, do inglês, *Statistical Process Control*) é um ramo da estatística que permite o monitoramento do controle de qualidade de um determinado produto visando à identificação de não conformidades e reduzindo a quantidade de produtos

fora das especificações e os custos de produção (LIMA, 2006). Dentre as ferramentas mais utilizadas do SPC têm-se as Cartas de Controle. A primeira utilização dessas cartas foi em 1920 por Walter Shewhart, para distinguir a variação controlada e não controlada, que corresponde às causas comuns (pequenas variações) e causas especiais (grandes variações) provenientes de defeitos nos materiais, erro de operador dentre outras. Desde essa época as Cartas de Controle têm sido muito utilizadas com sucesso numa grande variedade de situações de controle de processos (SKIBSTED *et al.*, 2005).

Carta de Controle consiste em um gráfico cartesiano, representando no eixo x as amostras e no eixo y o parâmetro de qualidade que está sendo monitorado, como por exemplo, intensidade de absorção em um determinado número de onda, concentração do analito. Possuem uma faixa de tolerância limitada pelo limite inferior e superior, calculadas com base no desvio padrão das amostras em condições de controle, que representam uma faixa aceitável de variação sem perda da qualidade do produto conforme Figura 10. Amostras que estejam fora desses limites são consideradas fora de controle, pois a variação, nesse caso, se deve a uma mudança não aleatória devendo ser eliminada (SANTOS-FERNÁNDEZ, 2012).

**Figura 10.** Carta de Controle.



Fonte: Costa, 2014

De acordo com o número de características de qualidade que estão sendo monitoradas as Cartas de Controle podem ser divididas em: univariadas e multivariadas.

As Cartas de Controle Univariadas fazem o monitoramento de variáveis individuais e independentes umas das outras levando-se em conta apenas informações presentes no processo.

São indicadas quando é necessário apenas manter cada variável no seu ponto de operação, mas, não está em conformidade com processo contínuo multivariado com colinearidade, o que normalmente ocorre na maioria dos processos (CHEN e LIU, 2001).

As Cartas de Controle Multivariadas são utilizadas quando ocorre o monitoramento simultâneo de variáveis correlacionadas de um determinado processo. Este tipo de carta identifica qualitativamente as amostras que estão dentro ou fora de controle (LORBER; FARBER; KOWALSKI, 1997). No caso, de misturas de biodiesel/diesel, elas são as mais indicadas podendo monitorar a qualidade do biodiesel e do diesel na mistura. Mais especificamente, as Cartas de Controle Multivariadas baseadas no Sinal Analítico Líquido (NAS, do inglês, Net Analyte Signal) vêm sendo muito utilizadas no monitoramento de controle de qualidade de processos devido ao crescimento do número de variáveis que podem ser medidas (SKIBSTED *et al.*, 2005).

### *2.3.2.1 Cartas de Controle Multivariadas baseadas no Sinal Analítico Líquido (NAS)*

O Sinal Analítico Líquido (NAS) é a parte do sinal analítico que é ortogonal às contribuições de outros possíveis constituintes presentes na amostra (LORBER; FABER; KOWALSKI, 1997). O vetor NAS é diretamente proporcional à concentração do analito de interesse, neste caso, o biodiesel. As Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS têm por metodologia dividir o espectro em três perfis: NAS, interferente e resíduo. A primeira contribuição é referente à variação do analito de interesse na amostra, biodiesel (vetor NAS), a segunda, representa os outros componentes da amostra, o diesel, óleos, gasolina, querosene e outros contaminantes (vetor interferente) e, por último, os resíduos contendo as variações não sistemáticas que correspondem a qualquer dado diferente do sinal instrumental dos interferentes e do analito (vetor resíduo) (OLIVEIRA, 2008). Tais cartas apresentam a vantagem de que a variação sistemática na amostra devido ao analito de interesse é separada da variação sistemática devido a todos os outros compostos, facilitando a marcação de produtos fora de controle, ou seja, dividindo-se os espectros em diferentes partes, a interpretabilidade é melhorada. Assim, no caso deste trabalho, é possível realizar o monitoramento separado, mas simultâneo, do biodiesel, diesel e do ruído instrumental (SKIBSTED *et al.*, 2005).

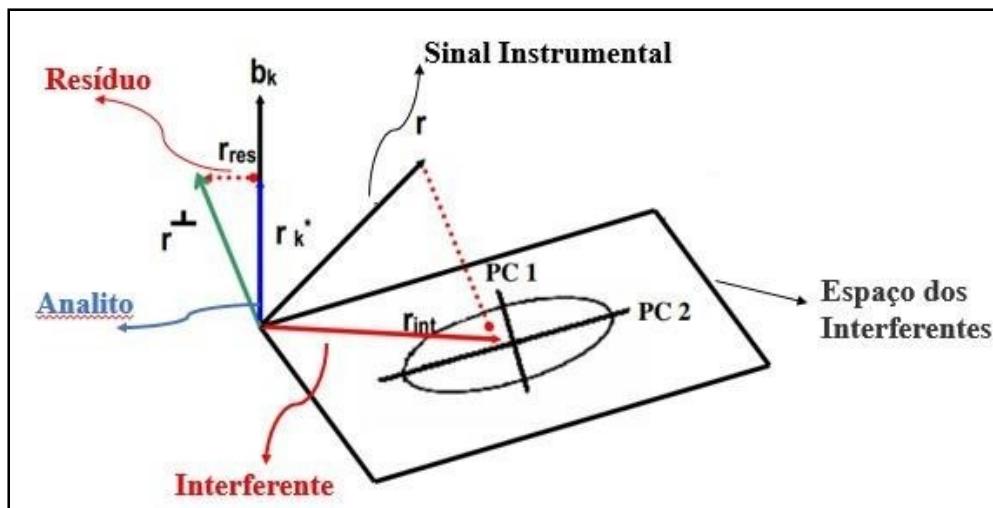
Durante o processo de construção do modelo são utilizados dois conjuntos: amostras do branco que se refere a todos os constituintes, exceto o analito, e, amostras incluindo o analito.

Para a construção e validação do modelo seguem-se os seguintes passos:

- Decomposição do sinal instrumental (spectros);
- Criação do espaço interferente;
- Definição dos vetores interferentes, NAS e resíduos;
- Cálculo dos limites estatísticos;
- Construção das cartas com novas amostras para a validação do modelo.

A Figura 11, representa a divisão espectral de acordo com o NAS e a criação do espaço interferente. O vetor  $r$  representa o vetor de dados, ou seja, o sinal instrumental. Pela sua decomposição é obtido o vetor  $r^\perp$  e o vetor  $r_{int}$  perpendiculares entre si. O vetor NAS, representado por  $r_k^*$  e o vetor resíduo  $r_{res}$  são obtidos da decomposição do vetor  $r^\perp$ . As linhas pontilhadas em vermelho representam o vetor  $r_{res}$  e também a projeção do vetor  $r$  no espaço dos interferentes.

**Figura 11.** Decomposição do sinal instrumental em vetores: NAS, Interferente e Resíduo.



Fonte: Skibsted, 2005

Os vetores espectrais são projetados no espaço dos interferentes onde é calculado o vetor NAS relacionado à concentração do analito. A decomposição do vetor de dados  $r_{(JxI)}$  pode ser expressa de acordo com a Equação 1:

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

Em que  $J$  refere-se ao ano número de variáveis,  $\mathbf{r}_{\text{int}}$  é o vetor interferente,  $\mathbf{r}_k^*$  é o vetor NAS e  $\mathbf{r}_{\text{res}}$  o vetor resíduo.

O espaço do interferente é construído através da análise de Componentes Principais (PCA), a Equação 2, realizada nas amostras do branco. A partir desta análise, será fornecido o peso ( $\mathbf{P}$ ), que define um modelo para o espaço do interferente.

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

em que  $-k$  representa os interferentes. Os espectros  $\mathbf{X}_{-k}$  são utilizados para a construção do espaço interferente onde está contida toda a informação espectral exceto o analito de interesse, ou seja, refere-se às amostras de diesel puro, sem adição de biodiesel e, ou contaminantes. Esses espectros são decompostos pelos pesos ( $\mathbf{P}^T$ ) que representam as contribuições de cada variável e os escores ( $\mathbf{T}$ ) que representam as contribuições de cada amostra para o modelo. Como a PCA fornece várias PCs, é necessário selecionar um determinado número de PCs que representem uma quantidade suficiente de informação sobre o fenômeno em estudo. As PCs selecionadas representam a variação sistemática do interferente, enquanto que as demais representam as variações não sistemáticas. Utilizando-se dois Componentes Principais, obtém-se um plano, Figura 12. A elipse representada no espaço interferente indica o limite tolerável de uma amostra classificando-a como dentro ou fora de controle e os eixos representados dentro da Figura estão relacionados às duas Primeiras Componentes Principais obtidas pelo PCA.

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

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

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

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

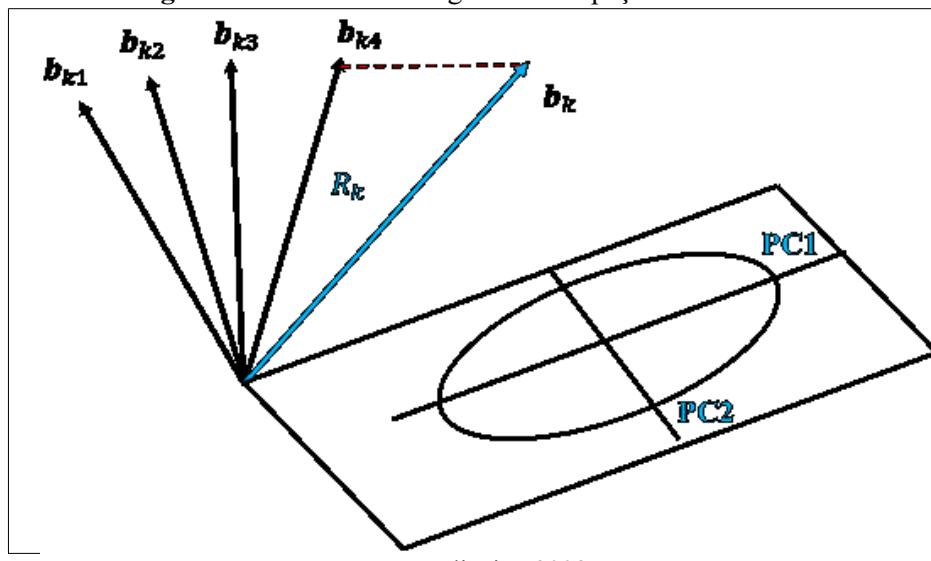
$$\mathbf{r}_{int} = \mathbf{P}\mathbf{P}^+ \mathbf{r} \quad (5)$$

O vetor NAS, definido como ortogonal ao espaço interferente, é determinado pela Equação 6:

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

Em que  $\mathbf{I}_j$  uma matriz identidade de dimensão ( $j \times j$ ) com  $j$  sendo o número de variáveis do vetor instrumental,  $\mathbf{R}_{NOC}$  são as informações espetrais de todos os constituintes das amostras, isto é, os espectros das amostras de calibração. O subscrito *NOC* (condições normais de operação) indica que a matriz contém apenas amostras dentro de controle.  $(\mathbf{I}_j - \mathbf{P}\mathbf{P}^+)$  é a projeção ortogonal ao espaço dos interferentes.  $\mathbf{b}_k$  consiste em uma matriz contendo  $I_{noc}$  vetores ortogonais ao espaço interferente, com diversas direções, Figura 12, em que  $I_{noc}$  é igual ao número de amostras de calibração.

**Figura 12.** Vetores  $\mathbf{b}_k$  ortogonais ao espaço interferente.



Fonte: Oliveira, 2008

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

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

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

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

$\mathbf{r}_k^*$  é o vetor NAS da amostra  $i$ . Da Figura 12, verifica-se uma pequena diferença entre  $\mathbf{r}^\perp$  e  $\mathbf{r}_k^*$ , isto é, a informação que não foi definida pelos vetores NAS e interferente, que consiste no vetor resíduo,  $\mathbf{r}_{res}$ .

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

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

No cálculo dos limites estatísticos das Cartas de controle multivariadas são utilizadas apenas amostras dentro das especificações de qualidade, ou seja, dentro de controle. Elas são organizadas em uma matriz denominada de  $\mathbf{R}_{NOC}$ , de dimensão  $(j \times I_{NOC})$ , em que  $j$  é o número de variáveis de cada espectro, e  $I_{NOC}$  é a quantidade de amostras de calibração dentro de controle.

A projeção do espectro da amostra no vetor de regressão NAS ( $\mathbf{b}_k$ ) é proporcional a concentração do analito na amostra ( $nas_{NOC}$ ) em que o cálculo é feito pela Equação 10:

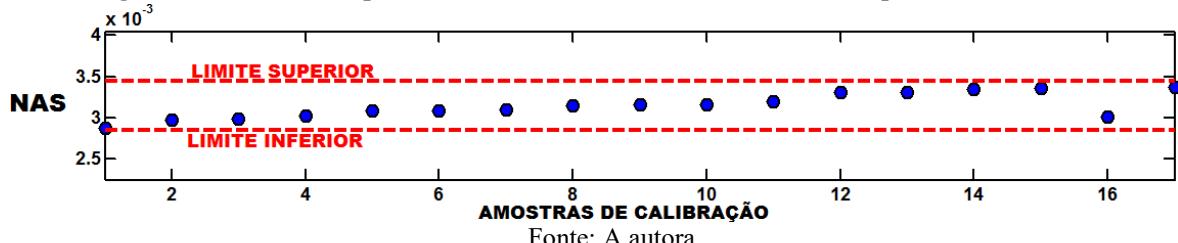
$$nas_{NOC} = \mathbf{R}_{NOC}^T \mathbf{b}_k \quad (10)$$

Os valores NAS seguem uma distribuição normal e, para o cálculo dos limites da carta NAS, deve-se calcular a média e o desvio padrão do vetor  $nas_{NOC}$ . Isso é mostrado na Equação 11 para um limite de 95% de confiança:

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

Em que  $\bar{\text{nas}}_{NOC}$  e  $s_{NOC}$  é a média e o desvio padrão do vetor  $\text{nas}_{NOC}$ , respectivamente, com dimensão ( $I \times 1$ ). A Figura 13 ilustra a carta de controle NAS. O eixo y apresenta os valores de NAS, enquanto que o eixo x representa as amostras. Para a amostra ser considerada dentro de controle é necessário que ela permaneça entre os dois limites: inferior e superior (SKIBSTED *et al.*, 2005).

**Figura 13.** Carta NAS para cada amostra e os limites de atenção superiores e inferiores



Fonte: A autora

A carta interferente é baseada na distância da projeção das amostras ao centro dos eixos formados pelas duas primeiras PCs. Assim, para a construção da carta interferente, devem-se projetar os vetores espectrais das amostras de calibração no espaço interferente (Equação 12):

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

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

Em seguida, calculam-se novas coordenadas para esses vetores interferentes, em um novo sistema de eixos (matriz escores),  $\mathbf{T}_{NOC}$ , a partir da Equação 13:

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

Assim, a distância das amostras em relação ao centro do eixo das duas PCs,  $\mathbf{d}_{NOC,i}$  é calculada pela Equação 14:

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

Em que:

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

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

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

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

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

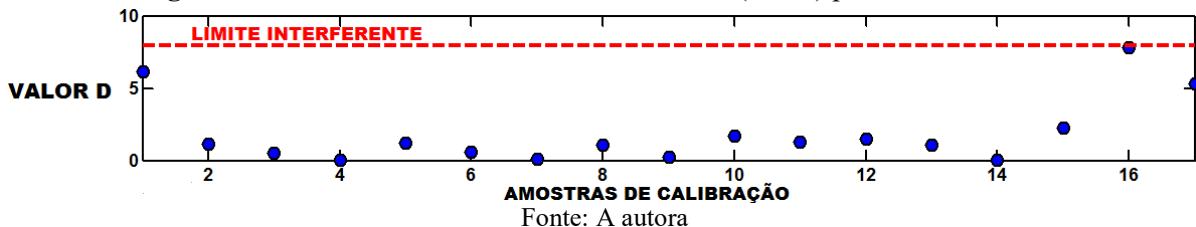
Desta maneira, o limite com 95% de confiança para a carta dos interferentes é calculado de acordo com a Equação 16:

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

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

A Figura 14 ilustra a carta interferente em que o eixo da ordenada representa os valores da distância da projeção das amostras em relação ao centro da elipse, e o eixo da abscissa representa as amostras (SKIBSTED *et al.*, 2005).

**Figura 14.** Carta interferente com os valores de D (limite) para cada amostra.



A carta resíduo é baseada na parte do vetor espectral que não é modelada no modelo e no limite Q estatístico. A decomposição do vetor ( $\mathbf{r}$ ), ortogonal ao espaço interferente (Figura

11), fornece dois vetores: NAS ( $\mathbf{r}_k^*$ ) e resíduo ( $\mathbf{r}_{res}$ ). Os vetores resíduos são calculados a partir da matriz contendo os vetores interferentes,  $\mathbf{R}_{INT}$ , fornecido pela Equação 12, e a matriz contendo os vetores NAS,  $\mathbf{R}_{NOC}^*$ , a qual é calculada pela Equação 17:

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

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

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

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

O resíduo,  $\mathbf{Q}_{NOC}$  é calculado pela Equação 19:

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

$\mathbf{Q}_{NOC}$  é uma matriz quadrada de dimensão ( $I_{NOC} \times I_{NOC}$ ) em que os valores estatísticos Q das amostras NOC estão na diagonal da matriz, aos quais são plotados na carta dos resíduos. O limite de confiança para esta carta é calculado conforme as Equações 20, 21 e 22 e plotado na carta resíduo. Caso a variação presente no vetor resíduo não seja proveniente apenas de ruído aleatório, o valor de Q estatístico estará acima do limite calculado, e a amostra será considerada como amostra fora de controle (Figura 15).

$$Q_\alpha = \left[ \frac{c_\alpha \sqrt{z \theta_2 \square_0^2}}{\theta_1} + 1 + \frac{\theta_2 \square_0 (\square_0 - 1)}{\theta_1^2} \right]^{\frac{1}{\square_0}} \quad (20)$$

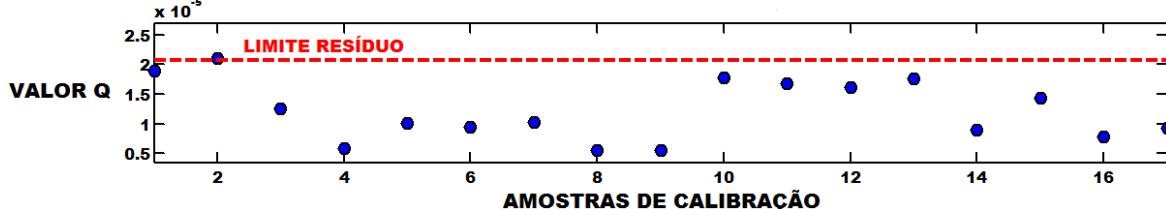
Onde  $c_\alpha$  é o desvio padrão normal,  $\theta_i$  são as raízes características e  $h_0$  definido pela equação 22.

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

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

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

**Figura 15.** Carta resíduo com os valores de Q (limite) para cada amostra.



Fonte: A autora

O eixo da ordenada representa os valores estatísticos de  $Q$ , e o eixo da abscissa representa as amostras. Como estes valores de resíduos são dados pela diagonal da matriz  $\mathbf{Q}_{NOC}$ , isto é, a soma dos quadrados do vetor resíduo, ela obedece à distribuição de qui-quadrado, o qual foi usado para estimar o limite desta carta (SKIBSTED *et al.*, 2005).

Para a validação do modelo é utilizado um novo conjunto de amostras e o valor do NAS das amostras são calculadas de forma semelhante ao das amostras de calibração (Equação 23).

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

Em que:

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

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

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

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

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

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

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

Em que:

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

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

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

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

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

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

Os resíduos para as amostras de validação são calculados pelas Equações 27, 28 e 29.

Estes valores são plotados na carta de controle resíduo (SKIBSTED *et al.*, 2005).

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

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

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

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

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

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

Várias publicações em análises de amostras de biodiesel/diesel utilizaram ferramentas quimiométricas diferentes e Espectrometria nas diferentes regiões do Infravermelho.

Knothe (2001) empregou Espectrometria no Infravermelho Próximo (NIR) na quantificação de biodiesel metílico de soja em suas misturas com o diesel na faixa de concentração de 1 a 95% (v/v) aliado a Quadrados Mínimos Parciais (PLS) e a relação entre os valores estimados e valores medidos foram próximo de 1,5%. O modelo foi validado usando um outro conjunto de amostras. Esse foi o primeiro trabalho usando Espectrometria em análises de misturas de biodiesel/diesel.

Oliveira *et al.*, (2007) usaram Espectrometrias MIR e Raman com transformada de Fourier aliadas ao (PLS), Regressão por Componentes Principais (PCR) e rede neural artificial (ANN) para quantificar óleos vegetais adulterantes na faixa de concentração de 0-5,0% em misturas B2 e B5 de biodiesel de soja e de castor. Para tal, usaram validação externa para avaliar o desempenho aplicando o teste F. Os resultados mostraram que ANN e Raman apresentaram maior precisão, 0,028% (m/m), para as amostras usadas na validação externa.

Soares *et al.*, (2008) quantificaram a presença de óleo de soja adulterante em amostras de diferentes tipos de biodiesel (algodão, mamona e palma) usando calibração multivariada PLS e Espectrometria no Infravermelho Médio com transformada de Fourier. Esse método foi aplicado também com seleção de variáveis servindo não só para melhorar a colinearidade do modelo, ou seja, a existência de correlação entre duas ou mais variáveis independentes, como a interpretabilidade da relação entre o modelo e a composição amostra.

Ferrão *et al.*, (2011) avaliaram os parâmetros de qualidade como: gravidade específica, teor de enxofre, teor de biodiesel e ponto de fulgor das misturas biodiesel/diesel usando MIR aliada a PLS, Quadrados Mínimos Parciais por intervalos (*i*PLS) e Quadrados Mínimos Parciais por intervalos sinérgicos (*si*PLS) na faixa de concentração de 1 a 30% (v/v). Tanto os algoritmos *i*PLS como *si*PLS selecionaram a região mais adequada para o estudo de cada propriedade produzindo melhores modelos que o PLS usando toda a região espectral.

Gontijo *et al.*, (2014) utilizaram Espectrometria MIR e PLS para determinar o teor de biodiesel em misturas de biodiesel/diesel produzidos através das rotas etílica e metílica. Os modelos PLS obtiveram valores de Erro Quadrático Médio de Previsão (RSEMP) abaixo de 0,0792% (v/v) e 0,1050% (v/v) para os modelos de biodiesel metílico e etílico, respectivamente. Os resultados foram validados, tendo uma excelente correlação ( $R= 0,9999$ ) e ausência de erro sistemático de acordo com a norma ASTM E1655-05.

Souza *et al.*, (2014) também estudaram a adulteração do diesel S10 (diesel com teor máximo de enxofre de 10 ppm) por óleo lubrificante automotivo residual utilizando FT-MIR e ATR aliado ao PLS. Foi possível detectar adulterações na faixa de concentração de 1,75% a 30,0% (v/v). A validação foi efetuada utilizando Figuras de mérito multivariadas e também a norma ASTM E-1655.

Guimarães *et al.*, (2015) utilizaram Espectrometria no Infravermelho Médio e PLS para quantificar álcool na mistura de biodiesel/diesel (B5) residual na faixa de 0,1 a 1,00% (v/v) e para quantificar óleo de fritura usado na mesma mistura biodiesel/diesel na faixa de concentração de 5,0 a 30,0% (v/v). Os resultados obtidos foram satisfatórios com valores de

RMSEP abaixo de 0,17% (m/m) e erro relativo abaixo de 2,8% (m/m). Essa metodologia foi validada utilizando Figuras de Mérito e um coeficiente de correlação acima de 0,99.

Os trabalhos citados utilizaram ferramentas quimiométricas na quantificação de biodiesel ou de óleo adulterante nas misturas biodiesel/diesel. Outros trabalhos foram também publicados, usando Espectrometria MIR e Cartas de Controle Multivariadas no monitoramento de combustíveis.

Oliveira *et al.*, (2009) utilizaram a Espectrometria no Infravermelho Próximo e Cartas de Controle Multivariadas para identificar as amostras de blendas de biodiesel/diesel dentro das especificações com um pequeno grupo de amostras em que o biodiesel foi adulterado com óleo e o diesel adulterado com nafta, sendo que o biodiesel e o diesel foram monitorados simultaneamente. De acordo com os resultados o modelo desenvolvido foi eficiente na identificação das amostras adulteradas no analito (biodiesel) e das amostras adulteradas no interferente (diesel).

Correa *et al.*, (2015) utilizaram Espectrometria no Infravermelho Médio e Cartas de Controle Multivariadas no monitoramento de blendas de biodiesel metílico de sebo com biodiesel metílico de soja na proporção de 20% do biodiesel de sebo e 80% do biodiesel de soja. E também foi avaliado o grau de conversão de todos os ésteres metílicos por RMN 1H. Os resultados foram eficientes demonstrando que todas as amostras submetidas à transesterificação apresentaram adequada conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos. Também possível determinar teor de biodiesel de sebo no biodiesel de soja, problemas remanescentes do processo de produção assim como o baixo grau de conversão do éster metílico.

Buiatte *et al.*, (2016) utilizaram a FT-MIR associada a métodos quimiométricos na determinação e quantificação do teor de biodiesel metílico de algodão. Para avaliar o teor usou Cartas de Controle Multivariadas em que todas as amostras consideradas fora de controle de qualidade B7 ( $\pm 0,5$  v/v de biodiesel) saíram dos limites definidos pelas cartas. E para quantificar o teor de biodiesel utilizou PLS com baixos valores de RMSEP (0,05% v/v), ausência de erro sistemático, boa correlação e com número de amostras concordantes à norma ASTM E1655.

Em seus estudos, Mitsutake *et al.*, (2015) analisaram a presença de adulterantes na mistura biodiesel /diesel (B5) metílico de soja em que a adulteração no biodiesel foi feita com óleos vegetais e residuais e no diesel com óleo lubrificante e solventes usando Espectrometria no Infravermelho Médio e Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS. Os resultados

foram eficientes e em que as amostras dentro das especificações foram separadas das amostras fora das especificações com 91% de eficiência para a adulteração no biodiesel e 100% de eficiência na adulteração no diesel.

Sitoe *et al.*, (2016) utilizando a Espectrometria no Infravermelho Médio e Cartas de Controle Multivariadas analisaram o teor de biodiesel nas misturas de biodiesel/diesel (B7) metílicos de Pinhão Manso e Crambe em que todas as amostras não conformes com relação ao teor de biodiesel ficaram fora dos limites estabelecidos, confirmando que essas amostras estão fora dos parâmetros de qualidade.

Apesar desses trabalhos utilizarem Espectrometria no Infravermelho Médio aliada a Cartas de Controle Multivariadas não avaliaram o teor de biodiesel, adulterações no biodiesel e no diesel, provenientes do biodiesel de caroço de algodão e macaúba e nem a presença de adulterantes em diesel comercial S-500. A produção de biodiesel proveniente do caroço de algodão e da macaúba é vantajosa, uma vez que o caroço de algodão é um resíduo de produção e a macaúba possui um alto teor de óleo sem competição com a indústria de alimentos. Estudos estão sendo intensificados a respeito da potencialidade dessas oleaginosas (EVARISTO, *et al.*; CAVALCANTI-OLIVEIRA, *et al.*, NAVARRO-DIAZ, *et al.*; CÉSAR *et al.*, SILVA *et al.*, PAPADOPoulos *et al.*; KAISAN *et al.*; SINHA, MURUGAVELH). Além disso, nos trabalhos publicados foram utilizados biodieseis provenientes de outros tipos de oleaginosas e/ou diferentes tipos de matrizes com relação ao teor de biodiesel (CORREA *et al.*, 2015; MITSUTAKE *et al.*, 2015; SITOE, 2016; BUIATTE *et al.*, 2016).

Nesse contexto, o presente trabalho visa identificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel/diesel tanto etílico como metílico de algodão e macaúba e também de diesel comercial bem como a presença de óleos vegetais de soja e milho, óleo de fritura residual, lubrificante usado, gasolina e querosene como adulterantes na faixa de concentração de 5-30% (m/m) usando Espectrometria no Infravermelho Médio e Cartas de Controle Multivariadas.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Desenvolver Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS usando a Espectrometria no Infravermelho Médio para o controle de qualidade de misturas biodiesel/diesel (B7), com biodieseis, tanto metílico como etílico, produzidos a partir dos óleos de algodão, amêndoas da macaúba, mesocarpo da macaúba e B7 comercial.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Empregar Espectrometria no Infravermelho Médio associada à Reflectância Total Atenuada para melhorar a qualidade da mistura biodiesel/diesel.

Aplicar Cartas de Controle Multivariadas na qualidade de misturas biodiesel/diesel (B7) com biodieseis provenientes de algodão e macaúba e também B7 comercial para monitorar o biodiesel, o diesel e variações não-sistemáticas utilizando as cartas NAS, interferente e resíduo, respectivamente.

Monitorar as misturas B7 em relação ao teor de biodiesel no diesel, adulteração no biodiesel, adulteração no diesel e adulteração pela adição direta do adulterante nas misturas B7 de biodiesel tanto etílico como metílico de algodão e mesocarpo da macaúba, metílico da amêndoas da macaúba e B7 comercial.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram utilizados os seguintes tipos de biodieseis: Biodiesel Etílico de Algodão (BEA), Biodiesel Metílico de Algodão (BMA), Biodiesel Etílico do Mesocarpo da Macaúba (BEMM), Biodiesel Metílico do Mesocarpo da Macaúba (BMMM), Biodiesel Metílico da Amêndoа da Macaúba (BMMA) e o B7 comercial. O procedimento experimental consistiu nas seguintes etapas: síntese de biodiesel, preparo de amostras das misturas biodiesel/diesel (B7) dentro das especificações de qualidade e com adição de contaminantes, obtenção dos espectros e a construção das Cartas de Controle Multivariadas.

### 4.1 Amostras de diesel e biodieseis

O diesel puro utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi cedido pela TRANSPETRO S/A (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil).

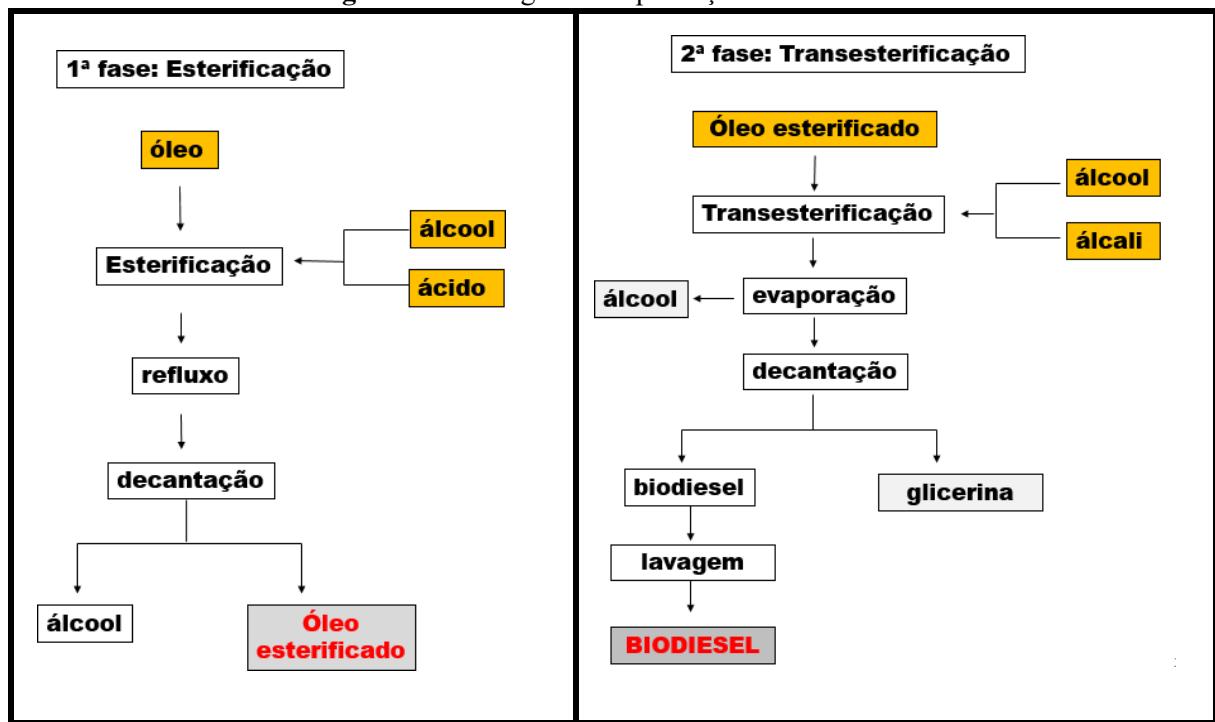
O óleo de algodão foi cedido por uma indústria local. Os óleos de macaúba provenientes da amêndoа e do mesocarpo foram adquiridos na Empresa Paradigma, situada no município de Carmo do Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. Os B7 comerciais foram adquiridos em postos de combustíveis, de lotes diferentes, das cidades de Uberlândia, Araguari, Patos de Minas, Patrocínio e Guimarânia de estado de Minas Gerais, Brasil.

Os biodieseis, tanto metílico como etílico, de algodão, do mesocarpo e da amêndoа da macaúba foram sintetizados no Laboratório de Quimiometria do Triângulo (LQT) da Universidade Federal de Uberlândia, (Minas Gerais, Brasil).

Para a produção do biodiesel de algodão foi utilizada apenas a catálise básica (transesterificação), pois o óleo é refinado estando na acidez adequada. Para a produção do biodiesel de macaúba tanto do mesocarpo como da amêndoа foi necessária a catálise dupla uma vez que o óleo bruto possuía um índice de acidez acima do máximo permitido (0,5 mg KOH/g). Durante a catálise ácida (esterificação), foi utilizado o óleo e o álcool na proporção 1:1 (m/m) e 3% do ácido sulfúrico concentrado em relação à massa do óleo. Em um balão de fundo redondo adicionou-se o ácido ao álcool (metílico e etílico) e, em seguida, o óleo, permanecendo sob refluxo em ebulição durante 3 horas a 60 ° C, com agitação de 400 rpm. Após a esterificação,

a mistura heterogênea resultante foi transferida para um funil de decantação permanecendo em repouso até a separação das fases em que na parte inferior encontrava-se a mistura de ésteres e na fase superior o álcool. Para os biodieselos metílicos, a fase inferior foi submetida a uma catálise básica, e para os biodieselos etílicos, antes da catálise básica foi feita a remoção do excesso de álcool através da destilação a vácuo usando o rotaevaporador a 100 mmHg, 90 rpm e 80 °C. Na catálise básica (transesterificação), utilizou-se a proporção de 100,0 g do óleo para 30,0 g do álcool e 1,0 g de KOH. Misturou-se o álcool com o catalisador formando o alcóxido. Em seguida, adicionou-se o óleo à mistura, permanecendo sob agitação a 400 rpm, temperatura ambiente e durante 80 min. Para o biodiesel etílico foi necessário levar a mistura para o rotaevaporador no intuito de eliminar o excesso de álcool que estava dificultando a separação do biodiesel e do glicerol. Na etapa de purificação, a mistura permaneceu em decantação em um funil de separação contendo biodiesel e glicerol. Este foi removido da mistura, e o biodiesel lavado com água destilada a 85 °C para retirada de impurezas. A secagem do biodiesel foi realizada utilizando o rotaevaporador por 1 hora a 80 rpm e 80 °C. O fluxograma com as etapas de processo é mostrado na Figura 16.

**Figura 16.** Fluxograma da produção de biodiesel.



Fonte: A autora

A etapa de amostragem consistiu em preparar as misturas de biodiesel/diesel em diferentes proporções (ver Tabelas das páginas 48 a 53) com: biodiesel etílico de algodão (BEA), biodiesel metílico de algodão (BMA), biodiesel etílico do mesocarpo da macaúba (BEMM), biodiesel metílico do mesocarpo da macaúba (BMMM), biodiesel metílico da amêndoia da macaúba (BMMA) e com adição de adulterantes (óleos de soja, milho, residual, lubrificante automotivo usado, querosene e gasolina) e separar os diferentes lotes de diesel comercial.

#### **4.2 Preparo de amostras biodiesel/diesel**

As amostras foram preparadas à temperatura ambiente utilizando-se uma balança analítica (Sartorius, modelo BP211D) e a homogeneização foi feita em um agitador Vortex (Phoenix, modelo AP56) por 30 segundos. A obtenção dos espectros MIR das amostras foi realizada após 48 horas de repouso. As frações mássicas (% m/m) dos componentes das misturas foram convertidas em frações volumétricas (% v/v) através da densidade, com a finalidade de expressar os resultados para teor de biodiesel na mesma unidade de medida referenciada nas normas EN14078 e ABNT NBR 15568.

Foram preparados vários conjuntos de amostras incluindo calibração, com amostras dentro das especificações de qualidade, validação, também com amostras em conformidade. Também foram preparados conjuntos com o teor de biodiesel abaixo e acima do estabelecido pela legislação. Quanto à adulteração foram feitos três conjuntos diferentes: no primeiro conjunto a adulteração foi feita no biodiesel por óleos ficando o diesel dentro das especificações de qualidade, no segundo a adulteração foi no diesel permanecendo o biodiesel dentro das especificações e, por último, a adulteração na mistura biodiesel/diesel estando tanto o biodiesel quanto o diesel fora das especificações. Foram preparados todos os conjuntos de amostras citados para cada tipo de biodiesel totalizando seis modelos. A adulteração foi feita na faixa de concentração de 3,5% a 43,0% (v/v) de adulterantes com intervalos de 0,5 a 5% dependendo do tipo de adulteração

Os conjuntos utilizados para a construção dos modelos serão nomeados de A até Q.

O primeiro conjunto de amostras, A, consistiu em 10 amostras de diesel puro, de todos os modelos, usado na construção do espaço interferente. O segundo conjunto, B, são amostras dentro de controle que foram utilizadas para a calibração dos modelos. Suas concentrações variaram de 6,5 a 7,5% (v/v) de biodiesel na mistura. A Resolução Nº 50 da ANP, permite a variação de concentração no volume de  $\pm 0,5\%$  (v/v) na porcentagem de biodiesel na mistura. Por isso a escolha da variação da concentração entre 6,5 a 7,5 % (v/v). Essas amostras foram utilizadas para estabelecer os limites estatísticos das Cartas. O terceiro conjunto, C, são amostras dentro de controle utilizadas para a validação dos modelos. O número de amostras utilizado em cada conjunto foi baseado na literatura por não existir uma norma. A quantidade de amostras utilizadas em cada conjunto, a porcentagem de biodiesel e diesel estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição percentual das amostras dos conjuntos de calibração (B) e validação (C).

Conjunto	Biodiesel	Quantidade de	Biodiesel	Diesel
		Amostras	% (v/v)	% (v/v)
<b>B</b>	BEA	18	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	BMA	18	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	BEMM	17	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	BMMM	17	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	BMMA	15	6,6 – 7,5	93,4 – 92,5
	B7 Comercial	17	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
<b>Total</b>		<b>102</b>		
<b>C</b>	BEA	10	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	BMA	8	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	BEMM	10	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	BMMM	10	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	BMMA	8	6,5 – 7,5	93,5 – 92,5
	B7 Comercial	11	6,6 – 7,5	93,4 – 92,5
<b>Total</b>		<b>57</b>		

O quarto conjunto, **D**, são amostras cujos teores de biodiesel variaram de 0,5 a 6,0% (v/v), ou seja, são amostras cujo teor de biodiesel está abaixo de 6,5%. O quinto conjunto, **E**, são amostras cujo teor de biodiesel variou de 8,0 a 14,1% (v/v), ou seja, amostras com teor de biodiesel acima do valor especificado. Com relação à não conformidade devido ao teor escolheu-se a faixa entre 0,5 e 14% (v/v) uma vez que o adulterador não irá substituir todo o biodiesel por óleo adulterantes e muito menos alterar a quantidade de biodiesel acima do permitido pela legislação pois o biodiesel possui um valor econômico maior que o diesel.

Na Tabela 2 estão descritas a quantidade de amostras utilizadas para a construção dos modelos, a porcentagem de biodiesel e a porcentagem de diesel em cada modelo dos conjuntos **D** e **E**.

**Tabela 2.** Composição percentual das amostras dos conjuntos com teor de biodiesel abaixo (**D**) e teor de biodiesel acima (**E**).

<b>Conjunto</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Diesel</b>
		<b>de Amostras</b>	<b>% (v/v)</b>	<b>% (v/v)</b>
<b>D</b>	BEA	14	0,5 – 6,0	99,5 – 93,9
	BMA	18	0,5 – 6,0	99,5 – 94,0
	BEMM	11	1,0 – 5,9	99,0 – 94,1
	BMMM	11	1,0 – 5,7	99,0 – 94,3
	BMMA	11	1,0 – 5,9	99,01 – 94,0
<b>Total</b>		<b>65</b>		
<b>E</b>	BEA	18	8,0 – 13,8	91,9 – 86,1
	BMA	18	8,0 – 13,8	91,9 – 86,1
	BEMM	17	8,0 – 13,7	92,0 – 86,3
	BMMM	17	7,9 – 13,9	92,0 – 86,1
	BMMA	16	8,0 – 14,1	91,9 – 85,9
<b>Total</b>		<b>86</b>		

A Tabela 3 mostra os conjuntos de amostras **F** a **H**. Nestes conjuntos, as amostras são consideradas fora de controle devido à substituição parcial de biodiesel por óleo de soja (**F**), milho (**G**) e residual (**H**), na faixa de 4,2 a 33,8% (v/v), mantendo a porcentagem de diesel da mistura dentro das especificações, isto é,  $93,0 \pm 0,5\%$ . Essa substituição parcial representa porcentagens de concentração bem pequenas de adulterantes na mistura, chegando ao máximo

a 2,3% (v/v) conforme Tabela 3. Por exemplo, para o BEA a amostra com 30,2% de óleo de soja possui uma composição em massa de 93% de diesel, 4,8% de biodiesel e 2,1% de óleo de soja. Os 30,2% de óleo de soja adicionado ao biodiesel juntamente com o biodiesel correspondem aos 7% (biodiesel + adulterante). A porcentagem de diesel na amostra permanece constante (93%), a variação ocorre na porcentagem de biodiesel e óleo de soja, porque o contaminante é proveniente da produção de biodiesel com resíduo em que a purificação pode ter sido realizada de forma incorreta.

**Tabela 3.** Composição percentual das amostras de biodiesel/diesel com biodiesel adulterado por óleos de soja (F), milho (G) e residual (H)

Conjunto	Óleo	Biodiesel	Nº	Biodiesel	Diesel	Adulterante	Adulterante
		Adul-	Amostras	% (v/v)	% (v/v)	no	na Mistura
	terante					Biodiesel	% (v/v)
						% (v/v)	
F	Soja	BEA	19	4,8 – 6,6	93,1 – 93,1	4,8 – 30,2	0,3 – 2,1
		BMA	30	4,6 – 6,7	92,9 – 93,1	4,4 – 32,6	0,3 – 2,4
		BEMM	30	4,7 – 6,7	92,9 – 93,1	4,4 – 32,6	0,3 – 2,4
		BMMM	20	4,6 – 6,7	92,9 – 93,1	4,4 – 33,8	0,3 – 2,4
		BMMA	23	4,9 – 6,7	92,9 – 93,1	4,2 – 29,6	0,3 – 2,0
		<b>Total</b>	<b>122</b>				
G	Milho	BEA	19	5,0 – 6,6	93,0 – 93,2	4,6 – 28,7	0,3 – 2,0
		BMA	20	4,7 – 6,7	92,9 – 93,0	4,5 – 32,4	0,3 – 2,3
		BEMM	30	4,7 – 6,7	92,9 – 93,0	4,7 – 32,4	0,3 – 2,3
		BMMM	22	4,9 – 6,7	92,9 – 93,2	4,5 – 32,4	0,3 – 2,3
		BMMA	20	5,0 – 6,7	92,9 – 93,1	4,4 – 28,2	0,3 – 2,0
		<b>Total</b>	<b>111</b>				
H	Residual	BEA	19	4,8 – 6,6	93,0 – 93,3	4,9 – 30,4	0,3 – 2,1
		BMA	30	5,3 – 6,7	92,9 – 93,2	4,6 – 31,2	0,3 – 1,7
		BEMM	27	5,3 – 6,7	92,9 – 93,2	4,6 – 31,2	0,3 – 1,5
		BMMM	19	5,3 – 6,7	92,9 – 93,2	4,6 – 31,2	0,3 – 1,7
		BMMA	15	4,9 – 6,8	92,9 – 93,0	4,1 – 28,9	0,2 – 2,0
		<b>Total</b>	<b>110</b>				

A Tabela 4 indica a quantidade amostras, bem como a composição percentual das amostras dos conjuntos I a K, cujo diesel das misturas foi adulterado com óleo lubrificante automotivo residual (I), querosene (J) e gasolina (K) na porcentagem de 3,6 a 43,1% (v/v),

enquanto que a porcentagem de biodiesel foi mantida em  $7,0 \pm 0,5\%$  (v/v). Neste caso, o diesel variou de forma que a adição de adulterante ocorreu na faixa de 3,9% a 43,1%, correspondendo a, no máximo, 29,9% de adulterante na mistura devido à maior contribuição de diesel na mistura.

Esse tipo de adulteração pode ocorrer durante o transporte e armazenamento desse combustível por contaminação em que são usados os mesmos meios de transporte para os vários tipos de combustível. Nota-se que a adulteração com óleos no biodiesel é bem pequena, por volta de 2%, em relação à adulteração de solventes no diesel, por volta de 30%. Isso se deve ao fato de que na mistura a quantidade de diesel (93%) é muito maior que a quantidade de biodiesel (7%).

**Tabela 4.** Composição percentual das amostras de biodiesel/diesel com diesel adulterado por óleo lubrificante (I), querosene (J) e gasolina (K)

Conju nto	Óleo Adulterante	Biodiesel	Nº Amostra	Biodiesel % (v/v)	Diesel % (v/v)	Adulterante no Diesel % (v/v)	Adulterante na Mistura % (v/v)
			s				
I	Lubrificante	BEA	19	6,8 – 7,0	65,2 – 88,9	3,9 – 29,9	3,6 – 27,8
		BMA	30	6,9 – 7,0	65,4 – 89,0	4,2 – 29,5	3,9 – 27,4
		BEMM	30	6,9 – 7,0	65,4 – 89,0	4,2 – 29,5	3,9 – 27,4
		BMMM	20	6,9 – 7,0	65,4 – 89,1	4,2 – 29,5	3,9 – 27,4
		BMMA	23	6,6 – 7,0	65,6 – 88,3	5,0 – 29,4	4,6 – 27,3
		<b>Total</b>	<b>122</b>				
J	Querosene	BEA	19	6,9 – 7,0	65,5 – 88,6	4,9 – 42,0	4,4 – 27,8
		BMA	20	6,9 – 7,0	65,5 – 88,6	4,9 – 42,0	4,3 – 27,5
		BEMM	30	6,9 – 7,0	65,5 – 88,6	4,9 – 42,0	4,3 – 27,5
		BMMM	22	6,9 – 7,0	65,5 – 88,6	4,9 – 42,0	4,3 – 27,5
		BMMA	20	6,6 – 7,0	65,0 – 87,7	6,0 – 43,1	5,2 – 28,0
		<b>Total</b>	<b>111</b>				
K	Gasolina	BEA	19	6,9 – 7,5	64,9 – 88,7	4,2 – 43,0	3,8 – 28,0
		BMA	30	6,9 – 7,5	65,0 – 95,7	3,6 – 42,7	3,5 – 29,9
		BEMM	27	6,9 – 7,5	64,9 – 95,7	3,6 – 42,7	3,5 – 29,9
		BMMM	19	6,9 – 7,5	65,0 – 95,7	3,6 – 42,7	3,5 – 29,9
		BMMA	15	6,9 – 7,5	66,0 – 95,8	4,1 – 42,6	4,1 – 29,5
		<b>Total</b>	<b>110</b>				

A Tabela 5 apresenta a quantidade de amostras e a composição percentual das amostras dos conjuntos de L a N; nestes conjuntos, a adulteração da mistura com óleos de soja, milho e residual foi realizada depois de se fazer a mistura biodiesel/diesel (B7).

A faixa de concentração de adulterante na mistura utilizada é aproximadamente entre 5 e 30% (v/v), tipo de adulteração mais passível de ocorrer na prática. Este tipo de adulteração normalmente ocorre no transporte do combustível até as distribuidoras e no próprio posto pela adição de óleos residuais.

**Tabela 5-** Composição percentual das amostras da mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de soja (L), milho (M) e residual (N)

<b>Conjunto</b>	<b>Adulterante</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Nº</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Diesel</b>	<b>Adulterante</b>
			<b>Amostras</b>	<b>% (v/v)</b>	<b>% (v/v)</b>	<b>na Mistura</b>
						<b>% (v/v)</b>
<b>L</b>	Óleo de Soja	BEA	15	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	4,9 – 30,2
		BMA	20	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		BEMM	20	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		BMMM	20	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		BMMA	15	4,8 – 6,6	64,9 – 88,3	4,9 – 30,1
		B7	21	4,9 – 6,6	65,2 – 88,3	4,9 – 29,8
		<b>Total</b>	<b>111</b>			
<b>M</b>	Óleo de Milho	BEA	15	4,8 – 6,6	65,0 – 88,3	4,9 – 30,0
		BMA	20	4,9 – 6,6	65,4 – 88,4	4,9 – 29,6
		BEMM	20	4,9 – 6,6	65,4 – 88,4	4,9 – 29,6
		BMMM	20	4,9 – 6,6	65,4 – 88,4	4,9 – 29,6
		BMMA	20	4,8 – 6,6	65,0 – 88,7	4,5 – 30,0
		B7	21	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		<b>Total</b>	<b>116</b>			
<b>N</b>	Óleo residual	BEA	15	4,8 – 6,6	65,0 – 88,3	4,9 – 30,0
		BMA	20	4,8 – 6,6	64,9 – 88,3	4,9 – 30,1
		BEMM	20	4,8 – 6,6	64,9 – 88,4	4,9 – 30,1
		BMMM	20	4,9 – 6,6	64,9 – 88,3	4,9 – 30,1
		BMMA	15	4,8 – 6,6	64,9 – 88,3	4,9 – 30,1
		B7	21	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	4,9 – 30,0
		<b>Total</b>	<b>111</b>			

Na Tabela 6, são apresentados os conjuntos **O** a **Q** com a quantidade de amostras, a porcentagem de biodiesel, a porcentagem de diesel em que ambas foram alteradas para cada modelo. A adulteração foi feita com óleo lubrificante, querosene e gasolina na mistura biodiesel/diesel (B7).

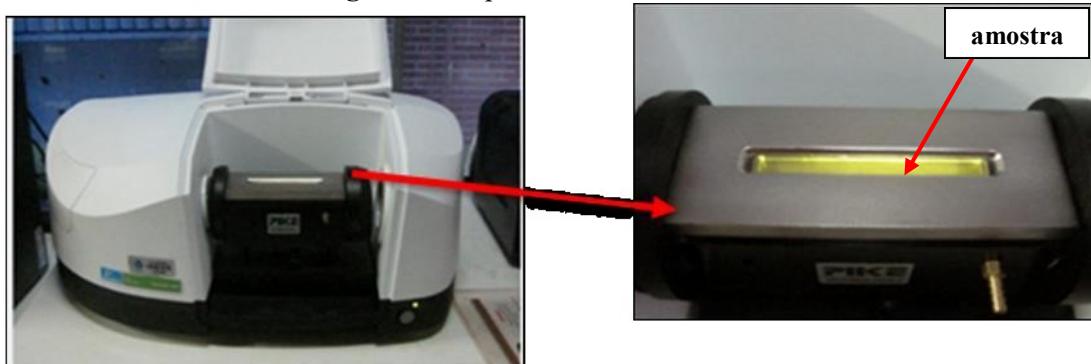
**Tabela 6-** Composição percentual das amostras da mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante (**O**), querosene (**P**) e gasolina (**Q**)

Conjunto	Adulterante	Biodiesel	Nº Amostras	Biodiesel % (v/v)	Diesel % (v/v)	Adulterante na Mistura % (v/v)
<b>O</b>	Lubrificante	BEA	15	4,8 – 6,6	65,0 – 88,7	4,8 – 30,0
		BMA	20	4,8 – 6,6	65,0 – 88,3	4,9 – 30,0
		BEMM	20	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	4,9 – 30,0
		BMMM	20	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	4,9 – 30,0
		BMMA	15	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		B7	21	4,8 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 30,0
		<b>Total</b>	<b>111</b>			
<b>P</b>	Querosene	BEA	15	4,8 – 6,6	65,0 – 88,3	4,9 – 30,0
		BMA	20	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		BEMM	20	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		BMMM	20	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		BMMA	15	4,8 – 6,6	65,8 – 88,3	4,9 – 30,2
		B7	21	4,9 – 6,6	65,1 – 88,3	4,9 – 29,9
		<b>Total</b>	<b>111</b>			
<b>Q</b>	Gasolina	BEA	15	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	5,0 – 30,0
		BMA	20	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	5,0 – 30,0
		BEMM	20	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	5,0 – 30,0
		BMMM	20	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	5,0 – 30,0
		BMMA	15	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	5,0 – 30,0
		B7	21	4,9 – 6,6	65,0 – 88,3	5,0 – 25,0
		<b>Total</b>	<b>111</b>			

### 4.3 Obtenção dos espectros MIR

Os espectros MIR foram obtidos em triplicata, na região de 4.000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras, utilizando um Espectrômetro FT-MIR, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two em que as amostras preparadas foram inseridas diretamente em um acessório ATR horizontal de ZnSe (Pike Technologies), (Figura 17).

**Figura 17.** Espectrofotômetro FT-MIR



Fonte: A autora

### 4.4 Construção das Cartas de Controle Multivariadas

As Cartas de Controle Multivariadas foram construídas utilizando o programa MATLAB versão 6.1 e PLS Toolbox 3.5. As amostras do Conjunto A (diesel puro) foram utilizadas para a construção do espaço interferente pela PCA. Os espectros das amostras do Conjunto B foram decompostos em três vetores (NAS, interferente e resíduo, referentes ao biodiesel, diesel e parte espectral não modelada, respectivamente), os quais foram usados para estabelecer os limites estatísticos das cartas de controle a 95% de confiança, conforme as Equações 11, 16, 20, 21 e 22.

Para avaliar o desempenho das Cartas de Controle foi feita a validação utilizando outro conjunto de amostras dentro das especificações e vários conjuntos de amostras fora dos padrões de qualidade em relação ao teor de biodiesel na mistura biodiesel/diesel, pela substituição parcial do biodiesel por óleos, pela substituição parcial do diesel por solventes e pela adição direta de adulterantes na mistura B7. As cartas de controle foram validadas uma vez que as amostras do conjunto de validação dentro das especificações de qualidade permaneceram todas

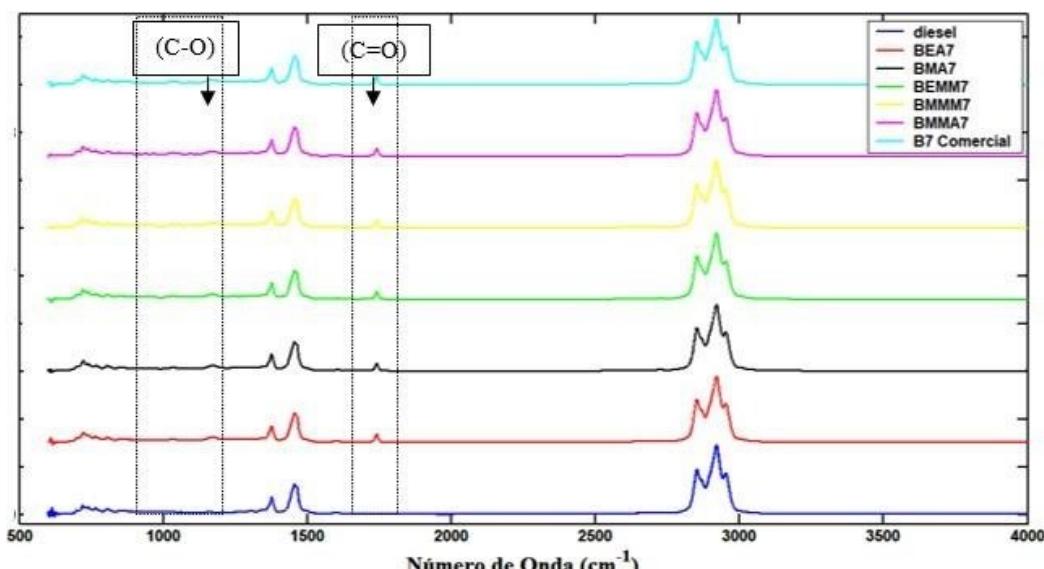
dentro dos limites estabelecidos para cada carta e os outros conjuntos com amostras de validação fora das especificações de qualidade extrapolaram os limites estabelecidos em pelo menos uma das cartas sendo consideradas amostras não-conformes.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Espectros MIR de diesel e biodiesels

Os espectros no infravermelho dos biodiesels etílico e metílico de algodão, biodiesel etílico e metílico do mesocarpo da macaúba, biodiesel metílico da amêndoia da macaúba e de diesel são exibidos na Figura 18. Tanto os espectros de B7 como do diesel apresentam bandas de absorção de maior intensidade na região de 2.800 a 3.000 cm<sup>-1</sup>, provenientes das vibrações de deformação axial das ligações C-H da ligação dupla e de 1.300 a 1.500 cm<sup>-1</sup>, das vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno. Estas ligações existem tanto nos espectros B7 como nos do diesel. Na região de 1.750 cm<sup>-1</sup> encontra-se a banda referente às vibrações de deformação axial da ligação carbonila (C=O), presentes nos ésteres, aparecendo, então apenas nos espectros de B7, devido à presença do biodiesel nas amostras. Na região de 900 a 1.300 cm<sup>-1</sup>, estão as bandas referentes às vibrações de deformação axial da ligação C-O dos ésteres constituintes do biodiesel. As pequenas bandas existentes na região compreendida entre 845 e 600 cm<sup>-1</sup>, nos espectros do B7 e do diesel, representam os grupos metilénicos ligados-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, sendo a banda mais intensa em 721 cm<sup>-1</sup>. Pode ser observado que os espectros do diesel apresentam diferenças visuais em relação aos demais espectros, pois não possuem bandas de carbonila e de ligação C-O.

**Figura 18.** Espectros das amostras de: diesel puro, BEA7, BMA7, BEMM7, BMMM7, BMMA7 e B7 comercial.



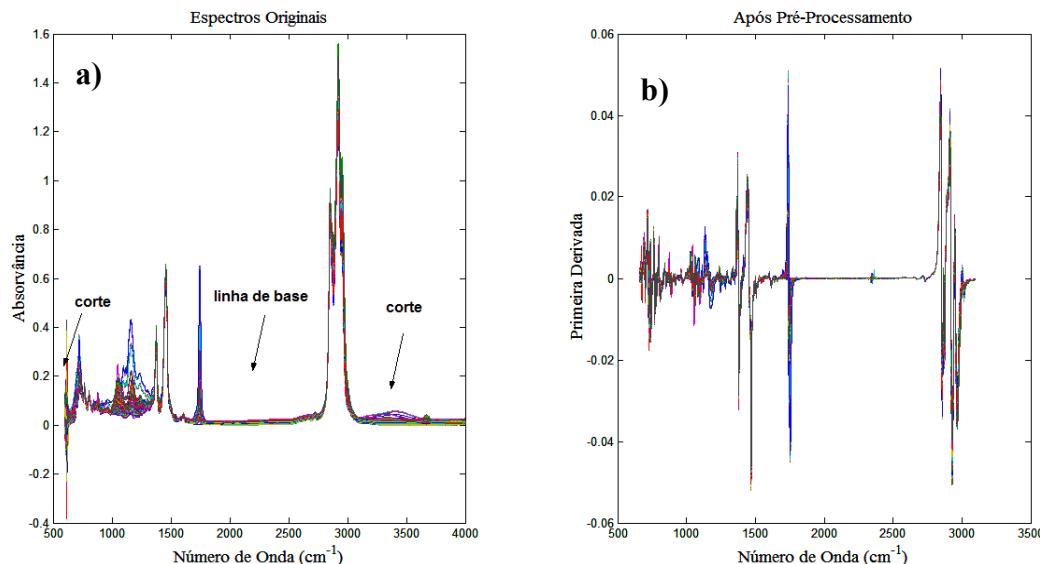
Os espectros de todos os conjuntos foram pré-processados com o intuito de melhorar a qualidade do sinal analítico. Na Tabela 7 estão as regiões espetrais das amostras usadas na construção dos modelos e os respectivos pré-processamentos aplicados.

**Tabela 7.** Regiões espetrais das amostras usadas na construção dos modelos e os pré-processamentos aplicados

Biodiesel	Região	Pré-processamento
BEA	660-3160 cm <sup>-1</sup>	1 <sup>a</sup> Derivada
BMA	660-3160 cm <sup>-1</sup>	1 <sup>a</sup> Derivada
BEMM	690-3190 cm <sup>-1</sup>	1 <sup>a</sup> Derivada
BMMM	690-3190 cm <sup>-1</sup>	Savitzky-Golay (9,3,1)
BMMA	690-3190 cm <sup>-1</sup>	Savitzky-Golay (9,3,1)
B7	690-3190 cm <sup>-1</sup>	1 <sup>a</sup> Derivada

Os pré-processamentos têm como função remover deslocamentos de linhas de base e espalhamentos, melhorando a resolução espectral. A primeira derivada, mais especificamente, tem como função melhorar a separação de sinais não totalmente sobrepostos. Savitzky-Golay serve para calcular um polinômio de tamanho e grau determinado que melhor ajuste ao conjunto de dados que foram utilizados. Neste trabalho, os dados foram alisados com 9 pontos, utilizando um grau de terceira ordem e primeira derivada (9, 3,1). A Figura 19 mostra todos os espectros antes e após o pré-processamento do modelo de BEA7.

**Figura 19.** Espectros originais (a) e após (b) pré-processamento do modelo de BEA



Para cada modelo existem espectros de amostras do diesel (ver pág.56), do B7, de misturas com teor abaixo de 6,5% de biodiesel, com teor acima de 7,5%, biodiesel adulterado com óleos de soja, milho e residual, diesel adulterado com lubrificante, querosene e gasolina, e todas as adulterações na mistura B7 por adição direta de cada adulterante. São espectros sobrepostos de muitas amostras o que dificulta ou torna impossível diferenciá-los. Para isso, foi necessária a aplicação da Quimiometria, mais especificamente de Cartas de Controle Multivariadas, para distinguir cada conjunto de amostras.

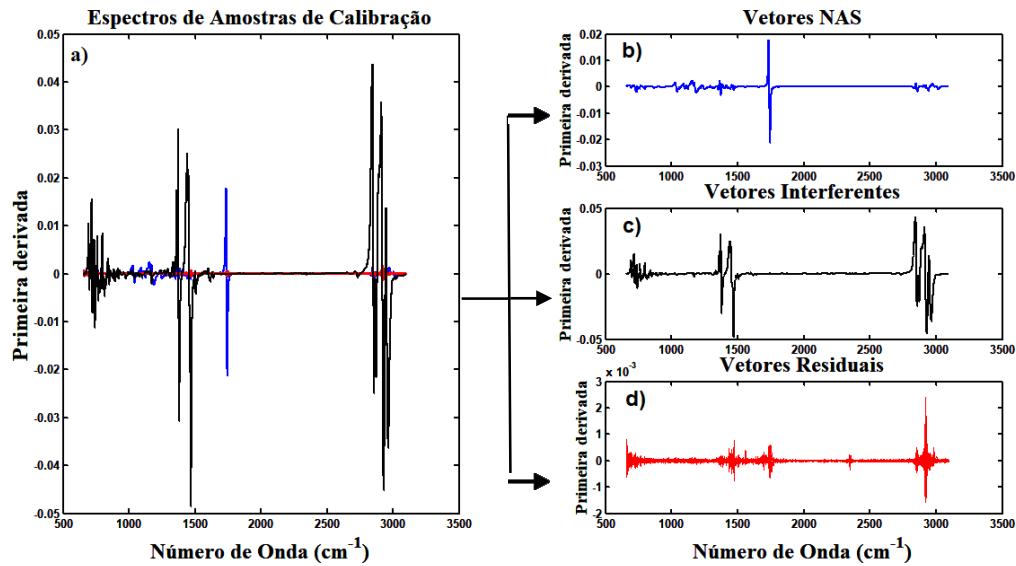
## **5.2 Construção de modelos das Cartas de Controle Multivariadas**

A partir das medidas de infravermelho foram construídas as cartas de controle multivariadas baseadas no sinal analítico líquido. As amostras do conjunto A (diesel puro) foram utilizadas para a construção do espaço interferente através de uma decomposição dos espectros por PCA. Os modelos de BEA, BMMA e B7 foram construídos com 2 PC'S explicando 100%, 99,9% e 100% da variância total dos dados, respectivamente. Já os modelos de BMA, BEMM, BMMM foram construídos com 3 PC'S explicando 100%, 100% e 99,9% da variância dos dados, respectivamente.

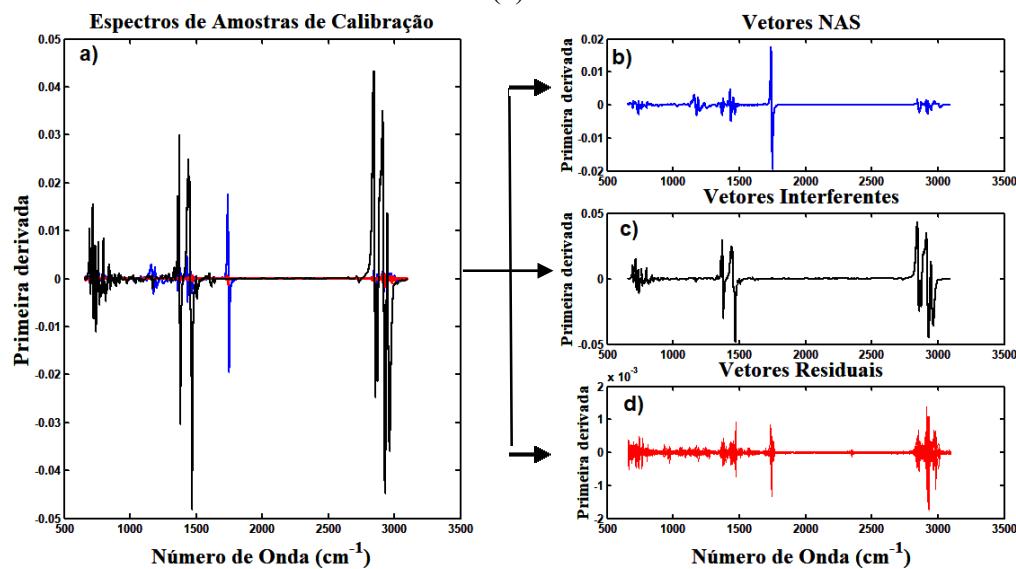
Os vetores NAS, na cor azul (Figura 20-b), são as contribuições provenientes do biodiesel, por isso, há uma maior variação na região de  $1750\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ). Já os vetores interferentes, na cor preta (Figura 20-c), estão relacionados às contribuições advindas do diesel, o que explica a maior intensidade devido à quantidade deste na mistura (93%), sendo as maiores variações nas regiões mencionadas anteriormente. E, finalmente, os vetores resíduos, na cor vermelha (Figura 20-d), são as contribuições referentes ao ruído instrumental ou qualquer outra informação que não foi explicada pelos dois vetores anteriores, como por exemplo, contaminação ou adulteração. Estes vetores apresentam baixa intensidade e a variação aleatória.

Os conjuntos das amostras de calibração, de cada tipo de biodiesel, foram decompostos em vetores NAS, interferente e resíduo, conforme Figuras 20 a 25 dos BEA7, BMA7, BEMM7, BMMM7, BMMA7 e B7 comercial, respectivamente.

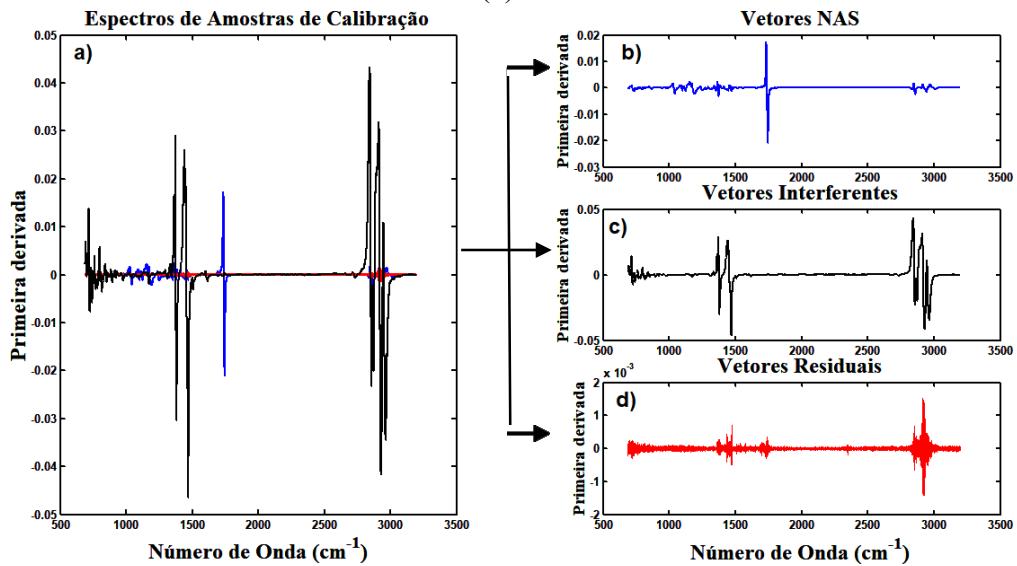
**Figura 20.** Divisões espetrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduo (d) do BEA7



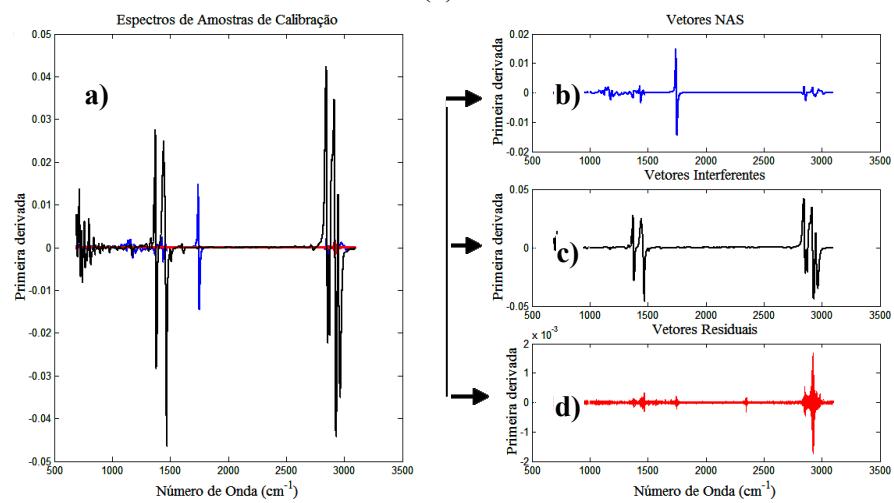
**Figura 21.** Divisões espetrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduo (d) do BMA7



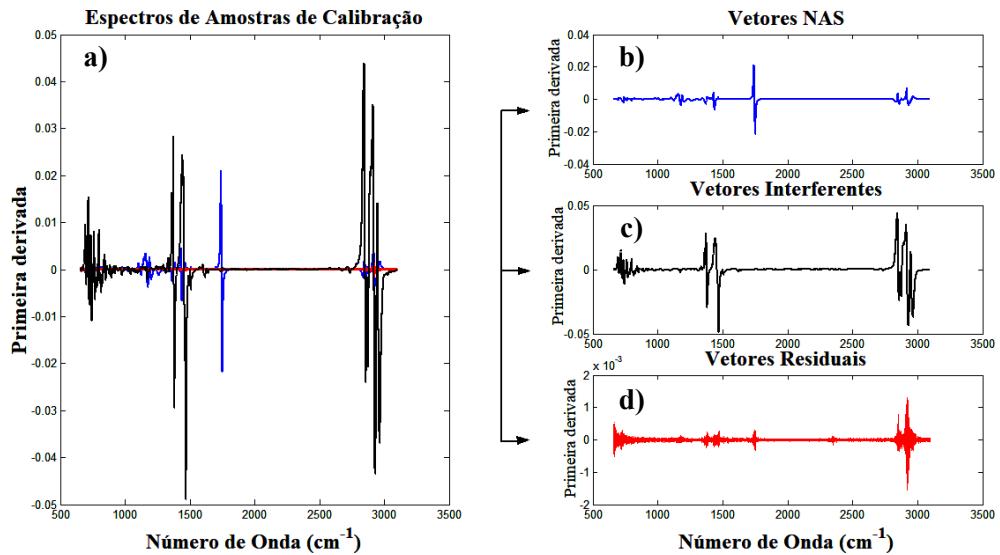
**Figura 22.** Divisões espetrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduos (d) do BEMM7



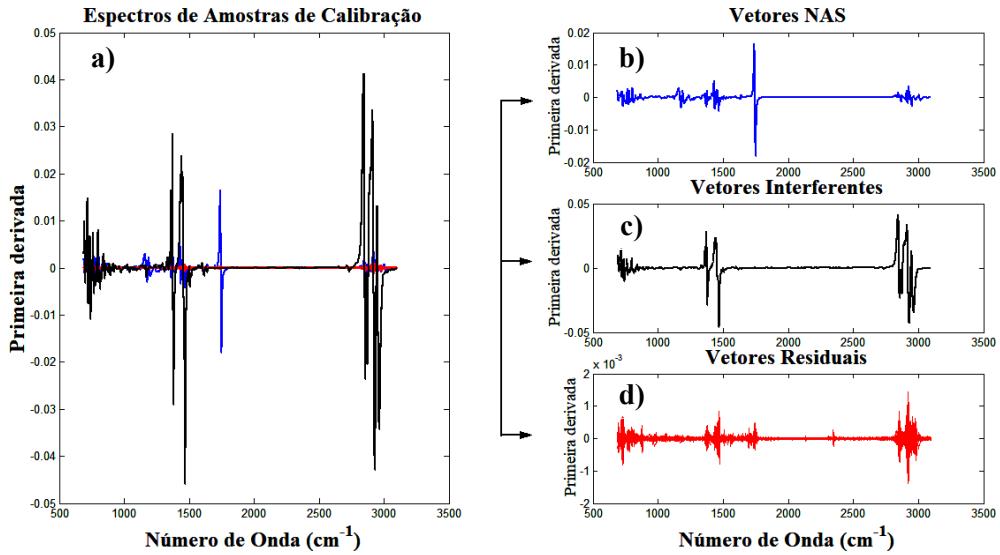
**Figura 23.** Divisões espetrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduos (d) do BMMM7



**Figura 24.** Divisões espetrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduos (d) do BMMA7



**Figura 25.** Divisões espetrais das amostras de calibração (a) em vetores NAS (b), Interferente (c) e Resíduos (d) do B7 comercial



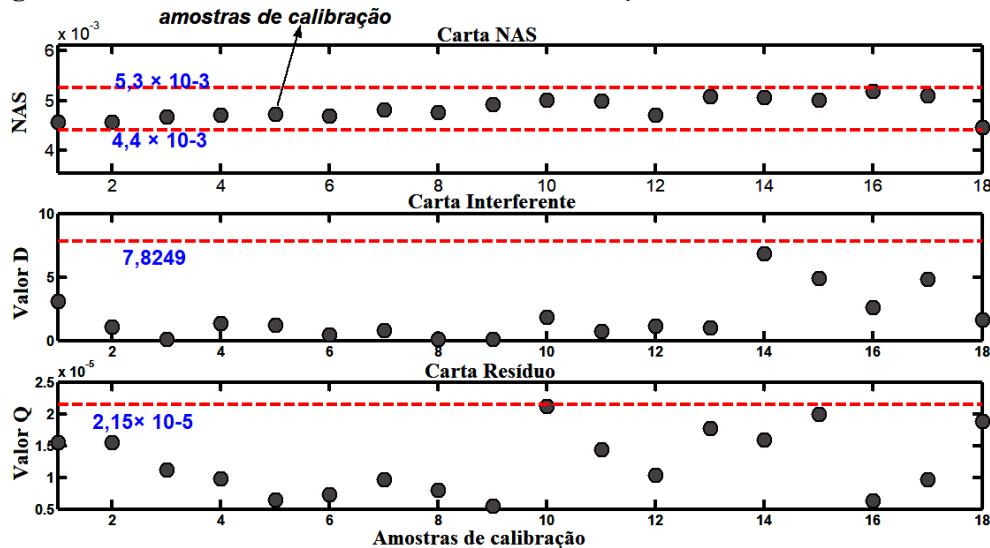
Após a divisão espectral de cada conjunto de amostras de calibração, os limites estatísticos foram calculados. Para as cartas NAS foram estabelecidos os limites inferiores e superiores para cada conjunto de acordo com a equação 11. Já os limites das cartas interferentes e resíduos foram calculados usando as equações 16 e 19, respectivamente. Os valores dos limites para todos os conjuntos estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Valores dos limites estatísticos das Cartas NAS, Interferente e Resíduos para todos os modelos construídos.

Tipo de Biodiesel	BEA	BMA	BEMM	BMMM	BMMA	B7 Comercial
NAS <sub>inferior</sub>	$4,4 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-3}$
NAS <sub>superior</sub>	$5,3 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$
D <sub>limite,95%</sub>	7,8249	11,3692	11,6933	7,9763	12,0818	7,9763
Q <sub>a</sub>	$2,15 \times 10^{-5}$	$3,75 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-5}$	$1,88 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-5}$

Em seguida, as Cartas de Controle Multivariadas foram construídas a partir das amostras de calibração de todos os tipos de biodiesel. A Figura 26 apresenta as três cartas de controle construídas a partir dos espectros de 18 amostras do conjunto de BEA7. Nestas cartas, estão os valores dos limites estatísticos calculados com 95% de confiança (na cor azul), conforme Tabela 8.

**Figura 26.** Cartas de Controle das amostras de calibração do modelo de BEA7



Para os demais modelos construídos, o número de amostras utilizados no conjunto de calibração (**B**) está citado na Tabela 1 (ver pág. 48) e os limites estabelecidos, Tabela 8 (pág.62). Desta maneira, de acordo com os limites calculados, uma amostra é dita dentro das especificações de qualidade, ou seja, dentro de controle se ela estiver dentro dos limites estatísticos de todas as três cartas. Caso contrário, ou seja, se uma amostra estiver fora do limite de pelo menos uma das três cartas, é considerada amostra fora de controle dos padrões de qualidade.

A carta NAS, apresenta dois limites (inferior e superior) e monitora a qualidade do analito de interesse. Já a carta interferente com apenas um limite indica se o diesel das amostras está dentro do controle de qualidade modelando qualquer substância exceto o analito de interesse. Isso significa que a presença de adulterantes pode ser detectada nessas cartas. E as informações que não são modeladas por nenhum desses vetores estão representadas na carta resíduo. Em todos os modelos as amostras do conjunto de calibração permaneceram dentro dos limites estabelecidos como poderá ser visto na validação dos modelos abaixo.

### **5.3 Validação dos Modelos das Cartas de Controle Multivariadas**

Para avaliar o desempenho dos modelos construídos através dos conjuntos de calibração utilizou-se outro conjunto de amostras dentro das especificações de qualidade (Conjunto **C** para todos os modelos) sendo considerada validação dentro de controle. Para amostras fora das especificações de qualidade foram feitas dois tipos de validação. A primeira validação está relacionada ao teor de biodiesel no diesel e a segunda validação está relacionada à presença de adulterantes no biodiesel, diesel e na mistura.

#### **5.3.1 Validação dos modelos em relação ao teor**

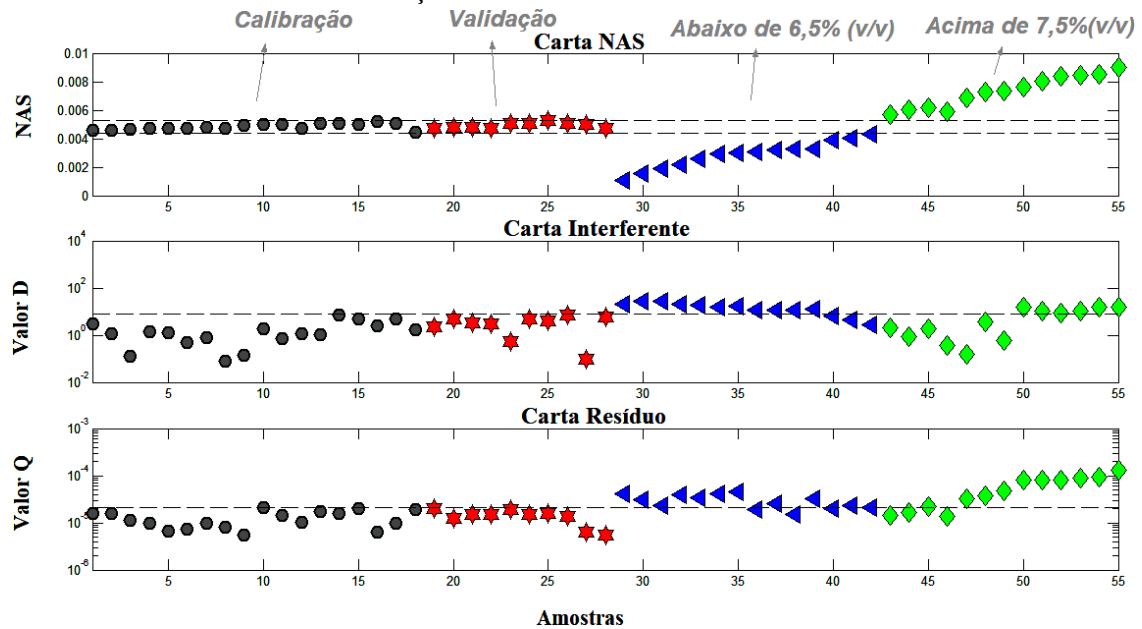
As Figuras 27 a 31 apresentam as cartas de controle com amostras de calibração dos conjuntos **B** (107 amostras), representados por (●), conjunto **C** (57 amostras) apresentado pelas (★), são amostras de validação com teores de biodiesel dentro do permitido. Já os conjuntos **D** (65 amostras), (◀) são amostras de validação com teores de biodiesel abaixo do permitido e **E** (86 amostras), (◆) são amostras de validação com teores de biodiesel acima do permitido.

Neste caso, o monitoramento ocorre no biodiesel. Todas as amostras do conjunto **C** para cada modelo foram corretamente classificadas como amostras dentro de controle, pois estão dentro dos limites estatísticos de todas as cartas, ou seja, porque possuem 7% ( $\pm 0,5$ ) de biodiesel estabelecido pela legislação. As amostras do conjunto **D** construído com amostras entre 0,5 e 6,0% de biodiesel no diesel estão abaixo do limite inferior da carta NAS, porque

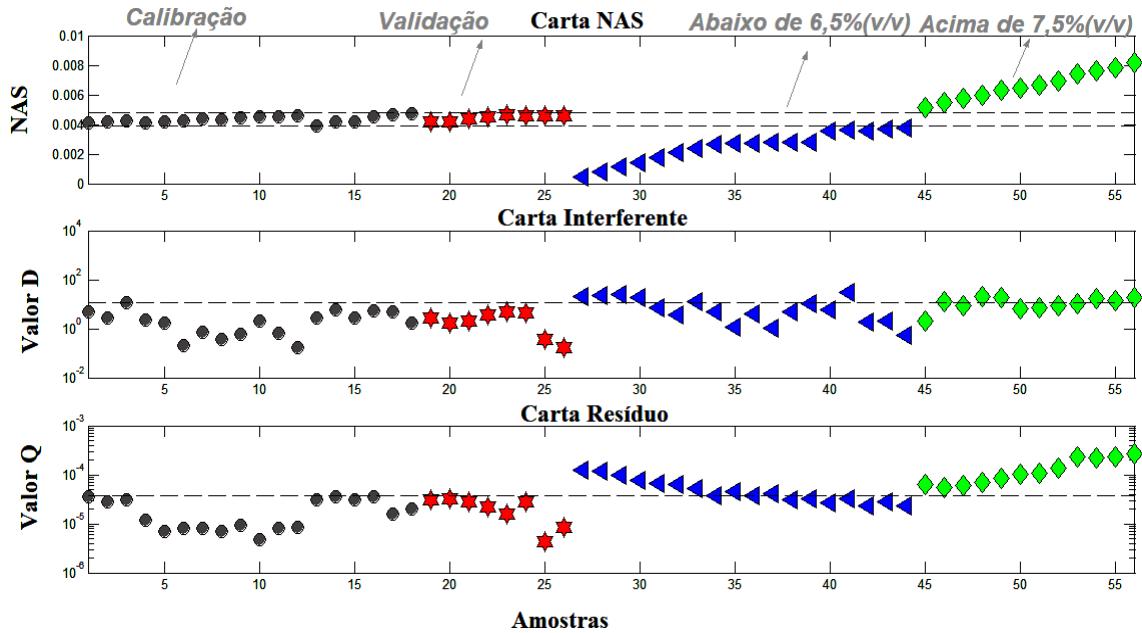
elas apresentam o teor de biodiesel abaixo de 7% ( $\pm 0,5$ ). O fato dessas amostras extrapolarem o limite inferior da carta NAS pode ser explicado pelo fato de a concentração de biodiesel ser diretamente proporcional ao vetor NAS. As amostras do conjunto E são amostras com teor de biodiesel entre 8,0 e 14,1% de biodiesel no diesel e estão acima do limite superior da carta NAS, porque elas apresentam o teor de biodiesel acima de 7% ( $\pm 0,5$ ). Observa-se também que algumas amostras saíram do controle na carta interferente. Apesar desta carta não ter habilidade para determinar amostras relativas ao teor de biodiesel, isso pode ser justificado pela alteração também do teor de diesel comparado ao das amostras de calibração.

Assim, todas as amostras dos conjuntos C e D de todos os modelos mencionados, saíram dos limites em pelo menos uma das cartas sendo classificadas corretamente como amostras fora de controle. Cabe salientar que, basta que as amostras saiam em apenas uma carta para ser considerada não conforme.

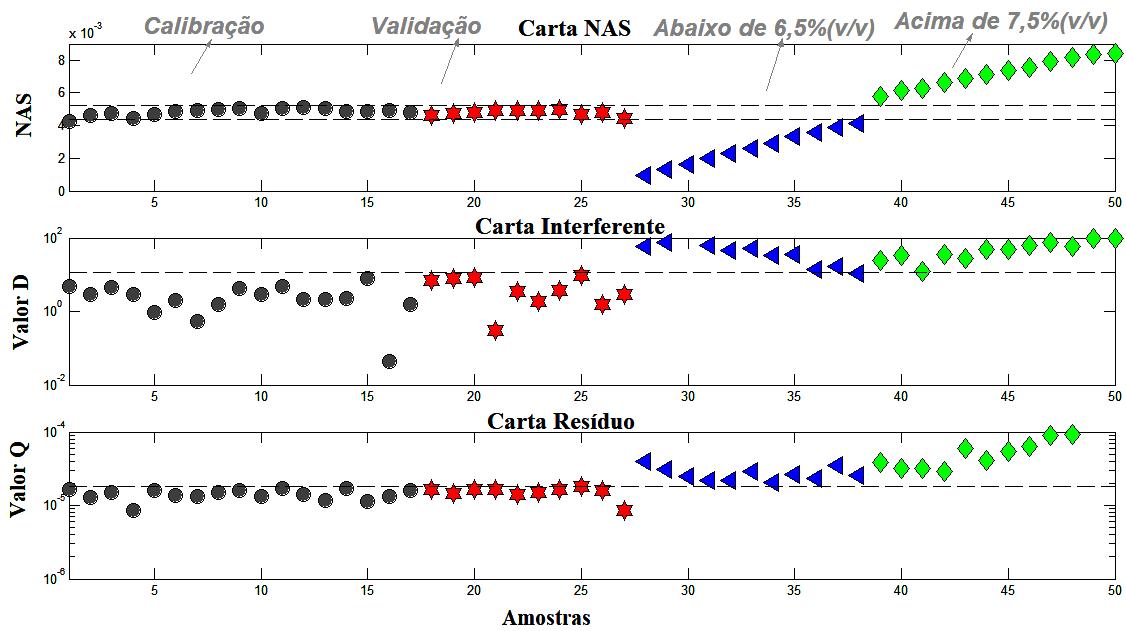
**Figura 27.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BEA7.



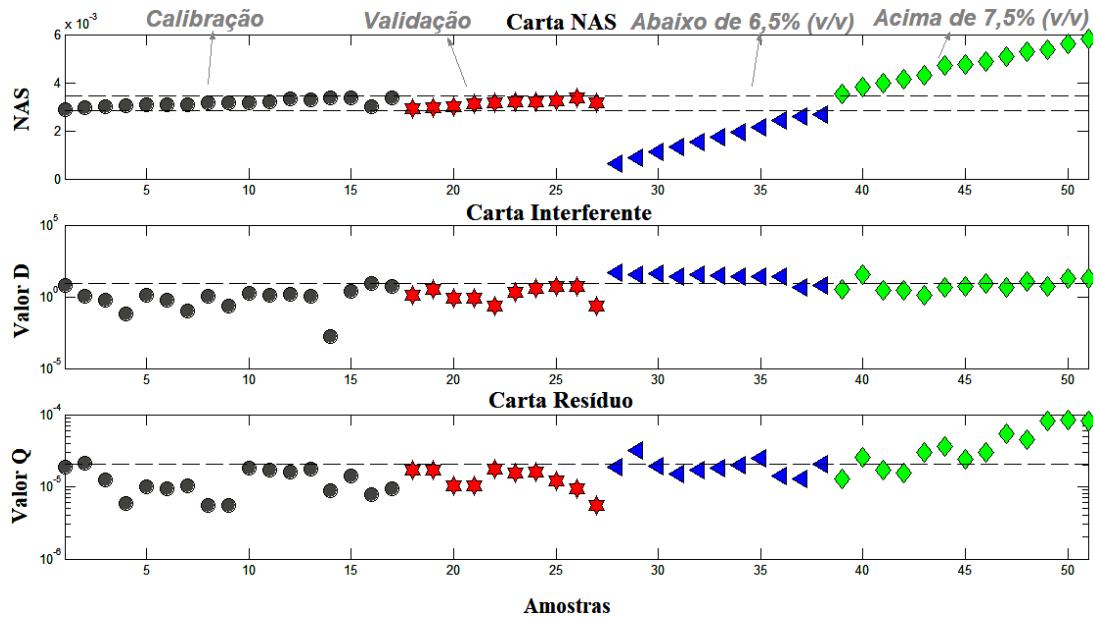
**Figura 28.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BMA7.



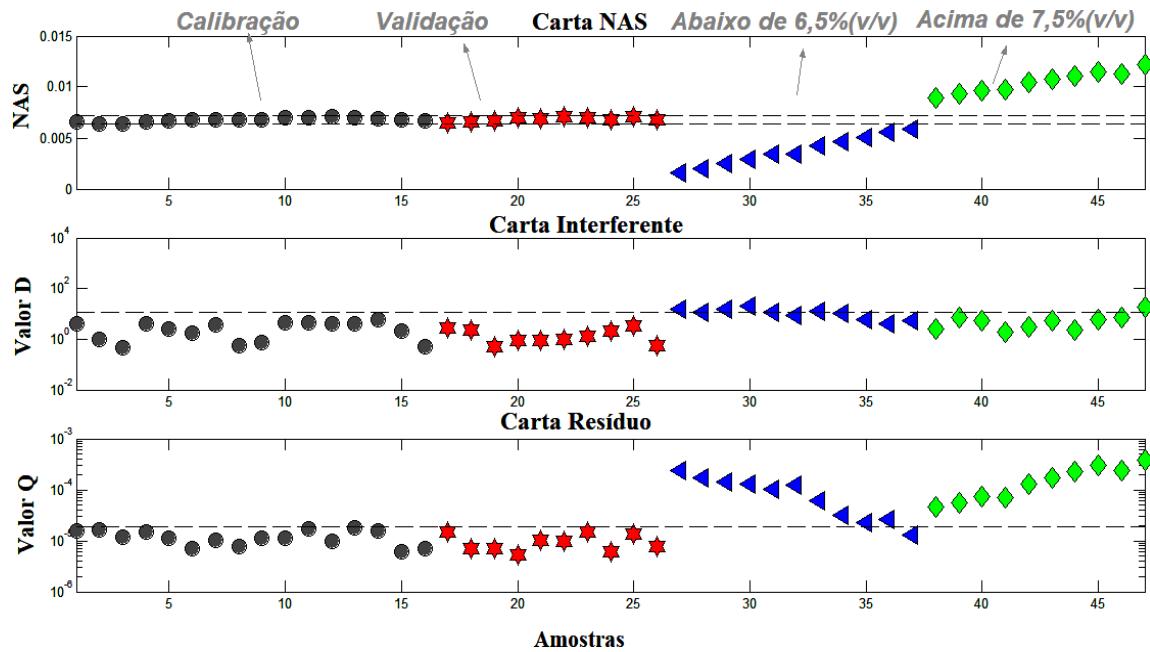
**Figura 29.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BEMM7



**Figura 30.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BMMM7.

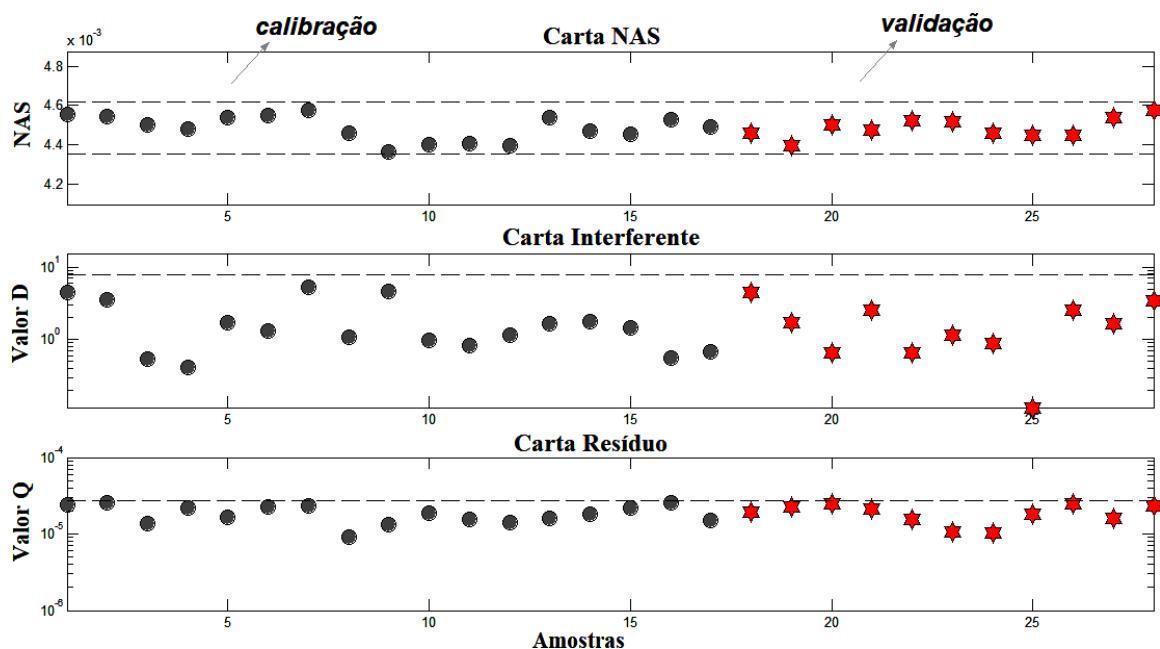


**Figura 31.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro e fora de controle com relação ao teor de biodiesel do modelo de BMMA7.



Para o modelo de B7 comercial, as amostras do conjunto de calibração (**B**), 17 amostras, foram coletadas dos postos de abastecimento, previamente preparadas, não sendo possível a simulação do teor do biodiesel por amostras com teor fora das especificações de qualidade, ou seja, amostras com teor de biodiesel abaixo ou acima do permitido conforme modelos anteriores. O conjunto de amostras de validação (**C**) deste modelo, 11 amostras, também foram coletadas de outros postos de abastecimento, em tempos e dias diferentes. Analisando a Figura 32, nota-se que os postos de abastecimento em que as amostras foram coletadas estão com o teor do biodiesel dentro das especificações de qualidade, uma vez que as amostras estão dentro dos limites estatísticos das três cartas.

**Figura 32.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação dentro de controle, do modelo de B7 Comercial.

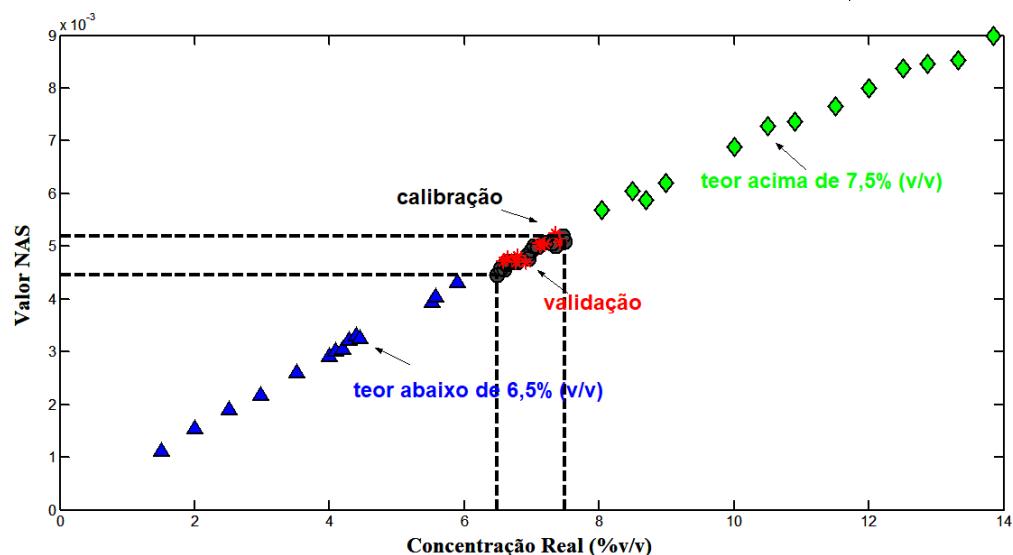


Outra maneira de avaliar o teor de biodiesel na mistura é através do gráfico NAS x concentração. O vetor NAS consiste na parte do sinal espectral que é ortogonal ao espaço interferente, sendo diretamente proporcional à concentração do analito na amostra, no caso, o biodiesel, podendo destacado nas Figuras 33 a 37.

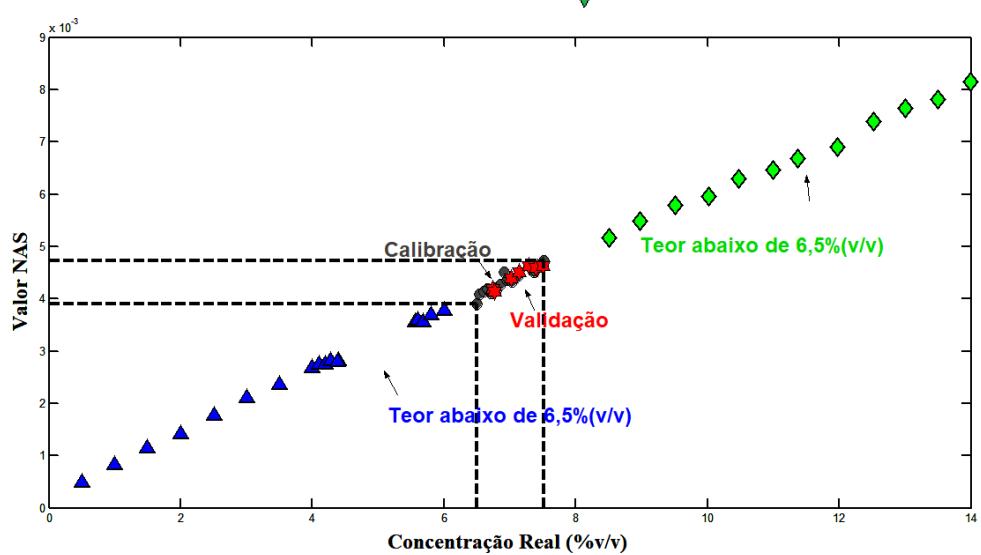
As amostras em preto referem-se ao conjunto de calibração (**B**), as amostras em vermelho referem-se ao conjunto de validação dentro de controle (**C**), as amostras em azul, ao conjunto de validação com teor de biodiesel abaixo da especificação (**D**) e em verde as amostras com teor de biodiesel acima da especificação (**E**). As linhas horizontais que passam pelos

pontos do gráfico referem-se aos limites: inferior e superior e as linhas verticais referem-se às concentrações de biodiesel para cada modelo. A partir dessa relação entre o NAS e concentração de biodiesel, é possível obter regressões lineares que podem ser usadas no monitoramento de biodiesel nas misturas.

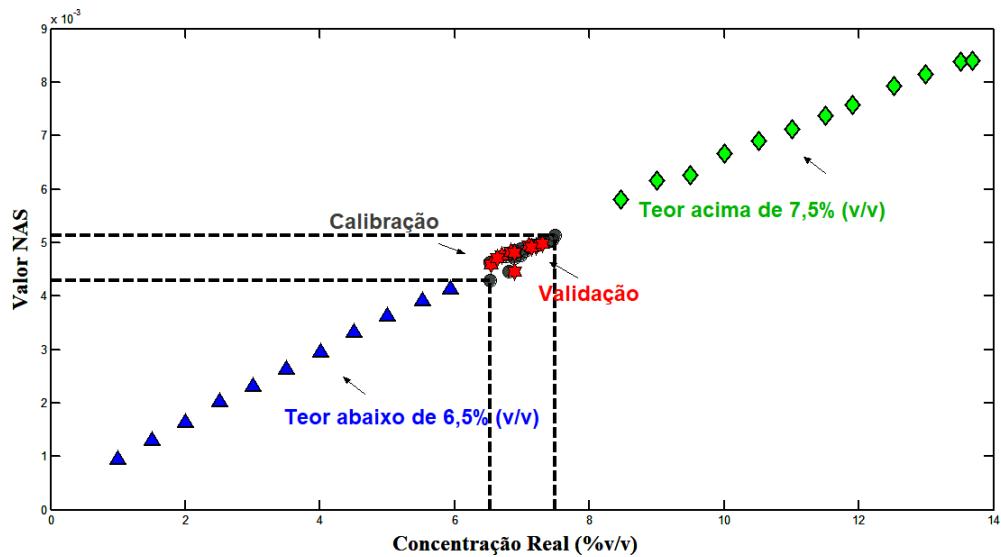
**Figura 33.** Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle ★, validação fora de controle com menor teor de biodiesel ▲, validação fora de controle com maior teor de biodiesel do modelo de BEA7◆



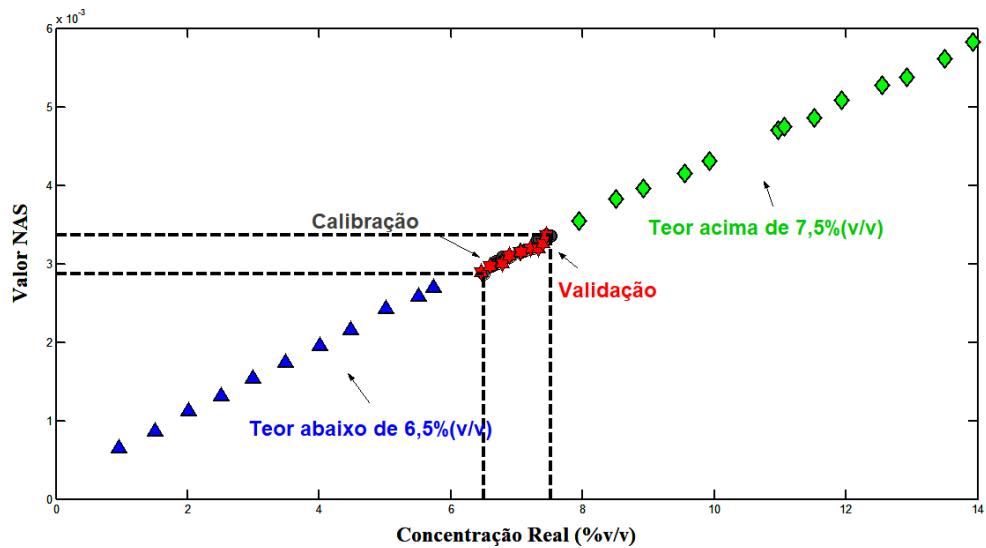
**Figura 34.** Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle ★, validação fora de controle com menor teor de biodiesel ▲, validação fora de controle com maior teor de biodiesel do modelo de BMA7



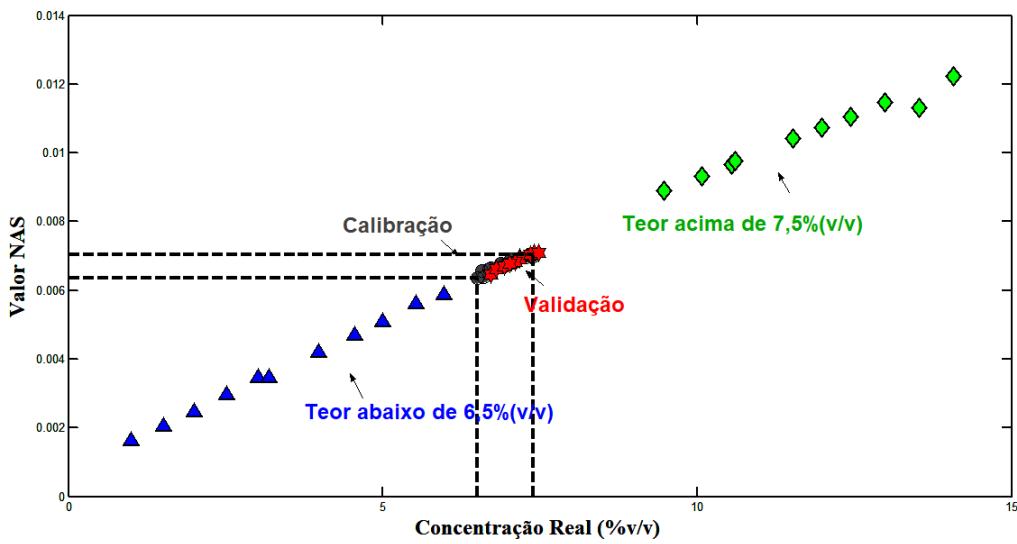
**Figura 35.** Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle ★, validação fora de controle com menor teor de biodiesel ▲, validação fora de controle com maior teor de biodiesel ♦ do modelo de BEMM7



**Figura 36.** Gráfico do NAS x concentração das amostras de calibração ●, validação dentro de controle ★, validação fora de controle com menor teor de biodiesel, validação fora de controle com maior teor de biodiesel ♦ do modelo de BMMM7



**Figura 37.** Gráfico do NAS x concentração das 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 ♦ do modelo de BMMA7



### 5.3.2 Validação dos modelos em relação à presença de adulterantes

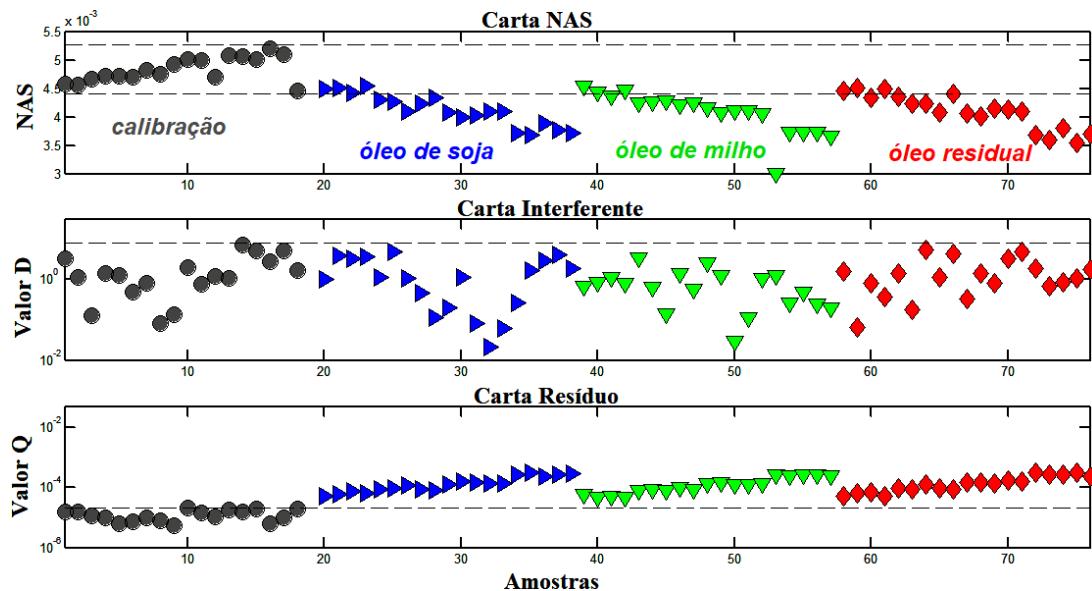
#### 5.3.2.1 Adulteração por substituição parcial do Biodiesel na mistura

A adulteração de combustíveis é uma prática ilegal e pode ser feita através da adição proposital de óleos ou do processo de produção, alterando o percentual de biodiesel na mistura. Essa prática, muitas vezes ocorre devido ao alto custo do biodiesel comparado aos adulterantes, visando um aumento nos lucros por parte do adulterador. Além disso, a semelhança das propriedades físico-químicas e a miscibilidade motivam esse processo de adulteração, dificultando a identificação dos adulterantes.

As Figuras 38 a 42 mostram as Cartas de Controle Multivariadas para amostras de todos os modelos de B7 em que o biodiesel foi adulterado por óleos de soja, milho e residual. Para todos os modelos, as adulterações no biodiesel foram feitas na faixa de concentração de 4,0 a 34,0% indicando uma adulteração na mistura de 0,2 a 2,4% (Tabela 3, página 50).

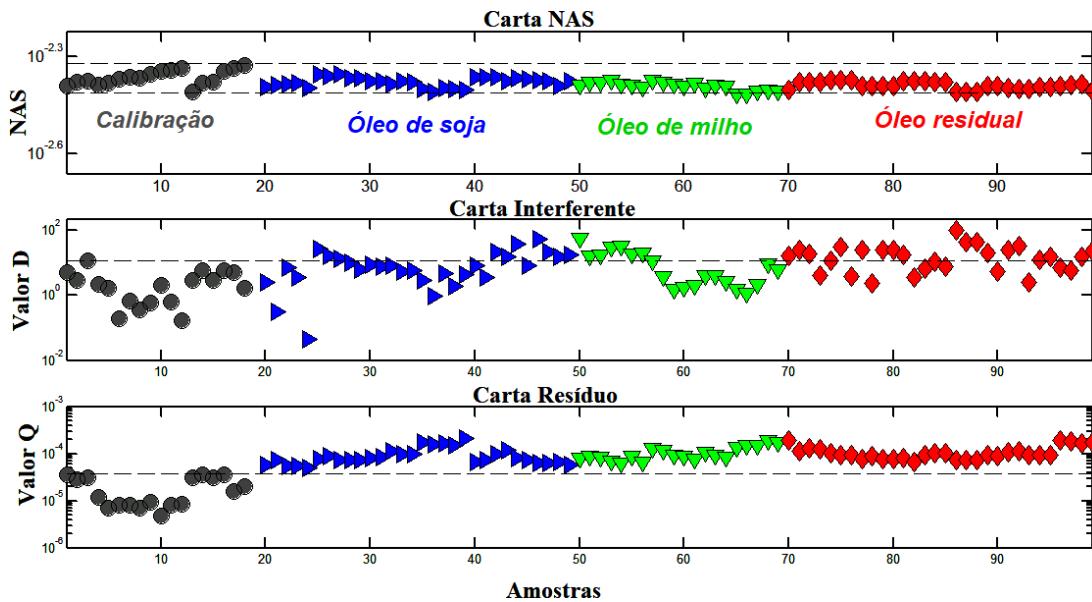
Na Figura 38, referente ao modelo de BEA7, algumas amostras adulteradas permaneceram dentro do controle na carta NAS, porque possuem baixas concentrações de adulterantes e, devido à similaridade dos espectros, o vetor NAS não modelou esses adulterantes. Todavia, todas as amostras adulteradas por óleo de soja, óleo de milho e óleo residual saíram do limite na Carta Resíduo identificando a presença desses adulterantes. Já na carta interferente, todas as amostras permaneceram dentro do controle porque o teor do diesel não foi alterado, o que era esperado.

**Figura 38.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BEA7



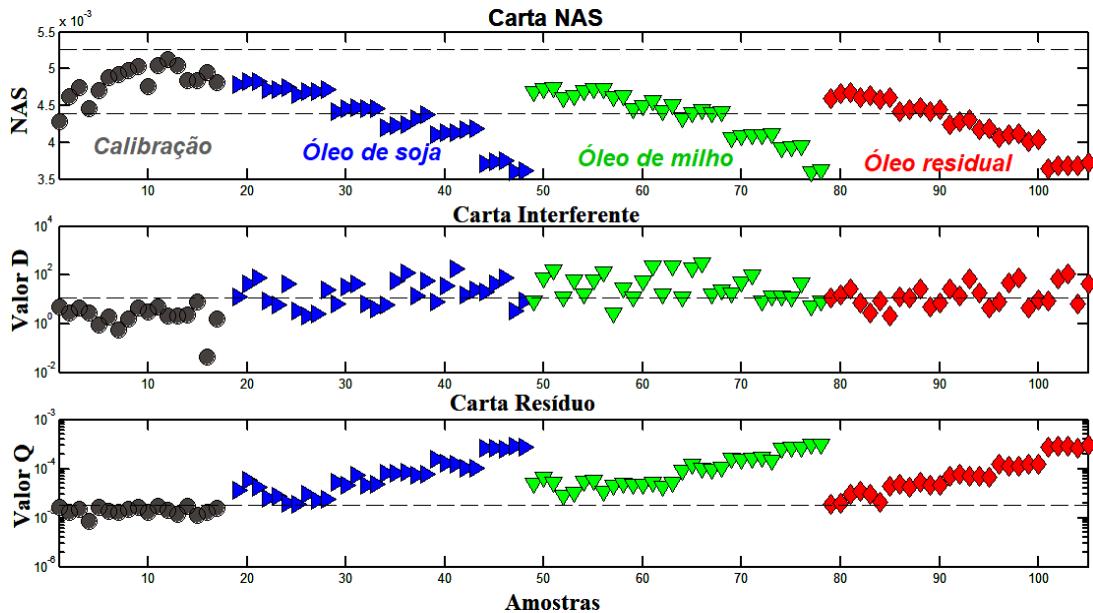
Para o modelo de BMA7 (Figura 39), os menores teores de adulterações no biodiesel em torno de 5,0% (v/v), correspondem a, aproximadamente, 0,3% (v/v) conforme dados da Tabela 3 (pág. 50). Isso faz com que essas amostras, embora adulteradas permaneçam dentro das especificações de acordo com a ANP ( $7,0\% \pm 0,5$  (v/v)) com relação ao teor de biodiesel na mistura. Neste caso, os vetores interferentes modelaram os adulterantes com maiores teores. No entanto, todas as amostras saíram dos limites nas cartas resíduos, indicando que as informações dos adulterantes que não foram modeladas pelas Cartas NAS e Interferente foram identificadas pela Carta Resíduo. Isso explica que nenhuma informação dos adulterantes estava presente nas amostras de calibração.

**Figura 39.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMA7.



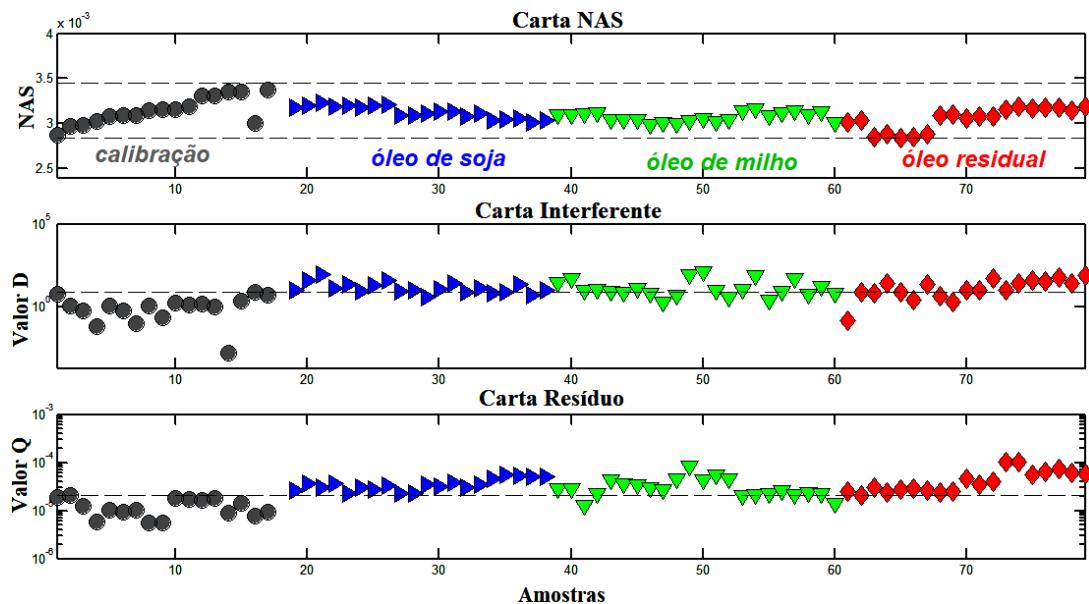
Para o modelo de BEMM7 (Figura 40), a maioria das amostras saiu dos limites estabelecidos em todas as cartas, embora as de menores concentrações tenham ficado dentro de controle nas cartas NAS. Nas Cartas Interferentes, as amostras deveriam ficar dentro de controle uma vez que o teor de diesel não foi alterado. Porém, os vetores Interferentes modelaram a presença dos adulterantes, por isso ficaram fora de controle. A Carta Resíduo identificou a presença de todos os adulterantes que não estavam na composição das amostras de calibração. Todas as amostras desse modelo foram corretamente classificadas como amostras fora de controle.

**Figura 40.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BEMM7.



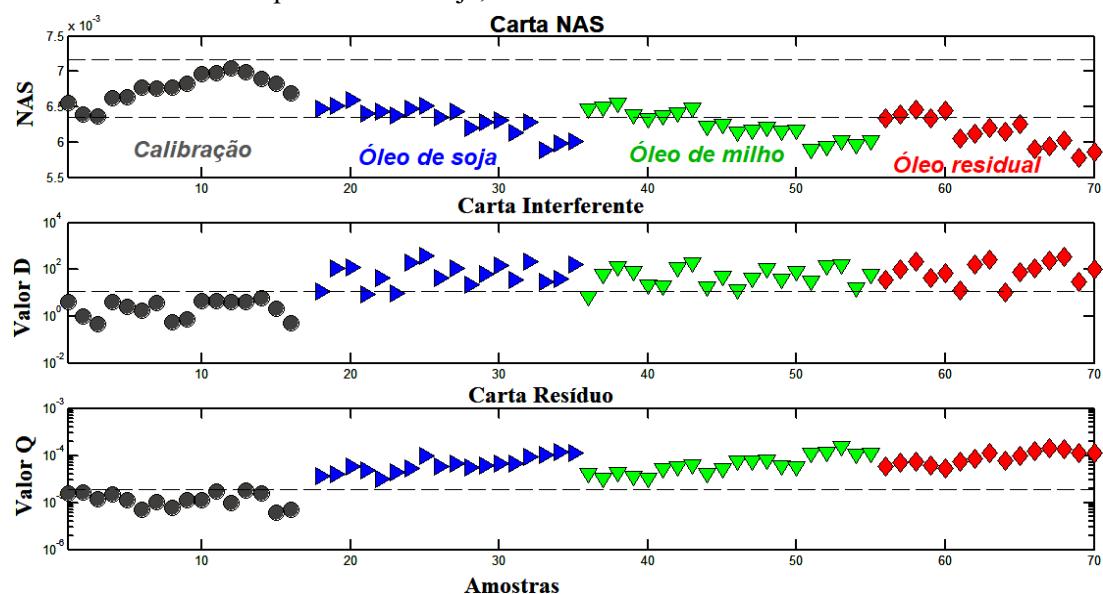
Na Figura 41, representada pelo modelo de BEMM7, na carta NAS as amostras tiveram comportamentos semelhante ao modelo de BMA em que as amostras permaneceram dentro dos limites estabelecidos, embora fosse esperado que elas ficassem fora de controle uma vez que se trata de amostras adulteradas. No entanto, a Carta Resíduo identificou a presença de substâncias que não fazem parte do conjunto de calibração e, por isso, saíram do limite nesta carta. A Carta Interferente também considerou algumas informações que não estavam presentes nas amostras de calibração uma vez que muitas amostras estão fora dos limites estabelecidos mesmo o teor de diesel não sendo alterado.

**Figura 41.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMMM7



Para o modelo de BMMA7, na Figura 42, abaixo relacionada, embora as amostras com baixa concentração de adulterante ficaram dentro do limite na carta NAS, a maioria das amostras saíram do limite na Carta Interferente e todas as amostras saíram do limite na Carta Resíduo indicando a presença de adulterante.

**Figura 42.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com biodiesel adulterado por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMMA7



Em todos os modelos citados, as amostras saíram dos limites estabelecidos em pelo menos uma das três cartas, significando que foram identificados os adulterantes e essas amostras foram classificadas corretamente como amostras não conformes, ou seja, amostras fora das especificações de qualidade.

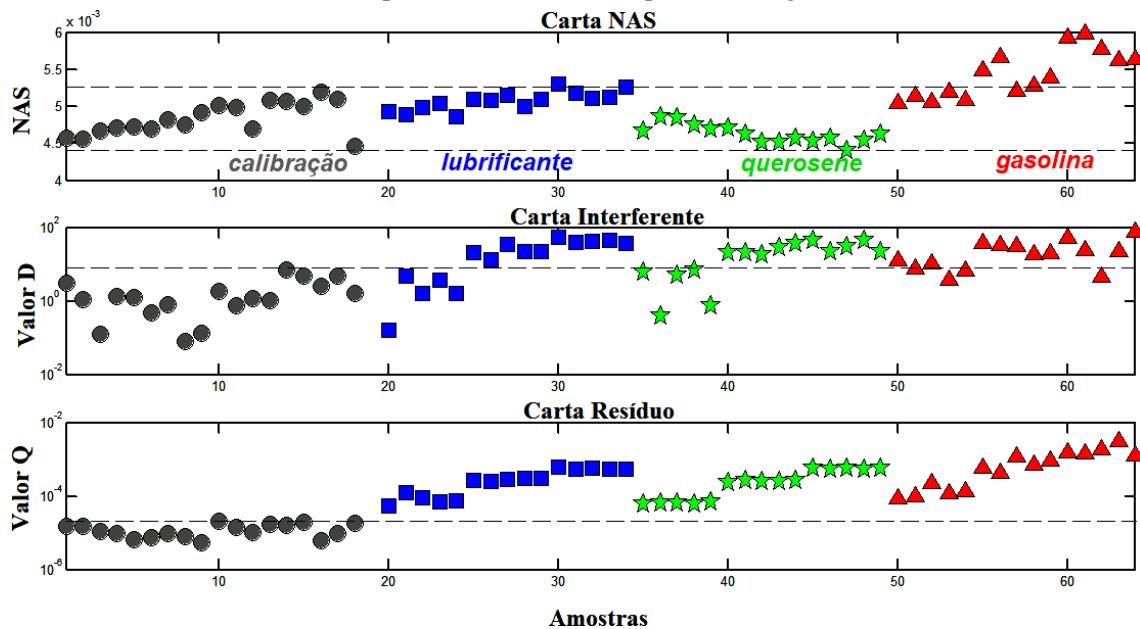
### *5.3.2.2 Adulteração por substituição parcial do Diesel na mistura*

O diesel e outros combustíveis podem ser contaminados, ou até mesmo adulterados, durante o transporte e armazenamento por meio de gasodutos ou caminhão-tanque. Combustíveis como: óleo lubrificante, querosene e gasolina são derivados do petróleo e possuem as propriedades semelhantes às do diesel facilitando a prática de adulteração. Assim, os modelos de adulteração do diesel foram simulados por substituição parcial na faixa de concentração de 3,5 a 43,5% de adulterante no diesel antes da adição do biodiesel. Isso implica uma adulteração na mistura de 3,5 a 30,0%. A concentração do biodiesel foi mantida constante e dentro das especificações de qualidade. Nos conjuntos **I**, **J** e **K** (Tabela 4, pág. 51), são mostradas as quantidades de amostras, a adulteração do diesel, bem como as concentrações do diesel, do biodiesel e dos adulterantes para cada modelo.

As Figuras 43 a 47 representam as cartas de controle multivariadas dos modelos de BEA7, BMA7, BEMM7, BMMM7 e BMMA7, respectivamente em que a adulteração foi efetuada no diesel (Tabela 6, pág. 53).

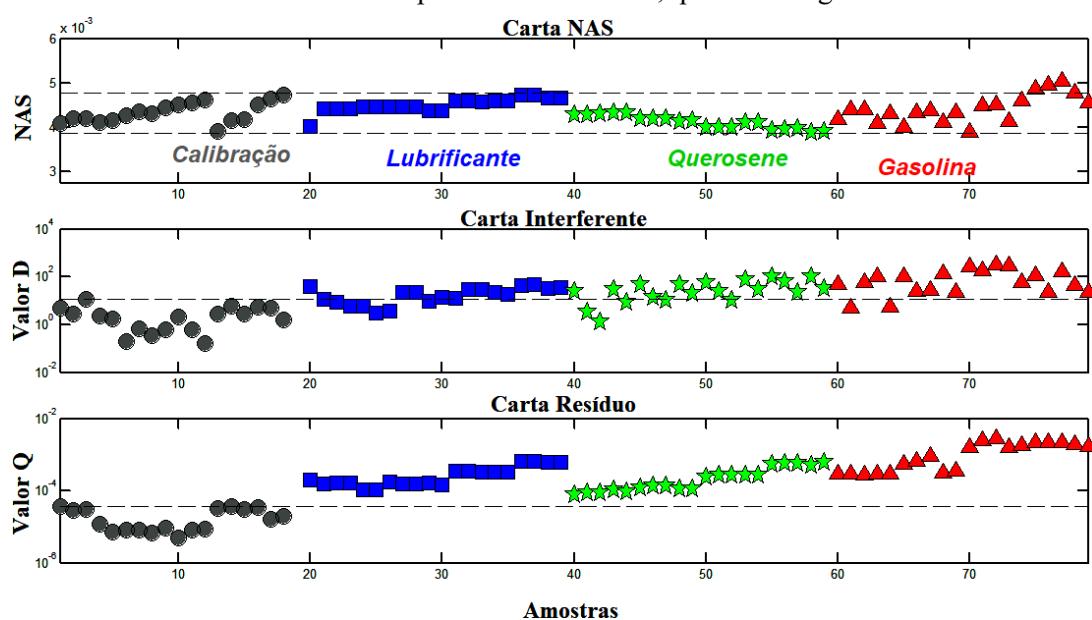
Nota-se na Figura 43, do modelo de BEA7 que a maioria das amostras permaneceu dentro de controle na carta NAS, pois o biodiesel não sofreu alterações na sua concentração. Apenas algumas amostras com maiores concentrações de adulterante (gasolina) ficaram fora dos limites estabelecidos. A alteração no comportamento das amostras em que o adulterante é a gasolina se deve à presença de álcool aumentando as bandas referentes às ligações C-O que foram parcialmente modeladas pela carta NAS. Já na carta dos interferentes, a maioria das amostras saiu de controle indicando diferenças nas amostras de diesel. Apenas em amostras com menores concentrações de óleo lubrificante residual e querosene como adulterantes permaneceram dentro de controle. No entanto, essas amostras extrapolaram o limite estabelecido na carta resíduo, o que significa a presença de contribuições que não estavam nas amostras de calibração e de variações não modeladas pelos vetores NAS.

**Figura 43.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BEA7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.



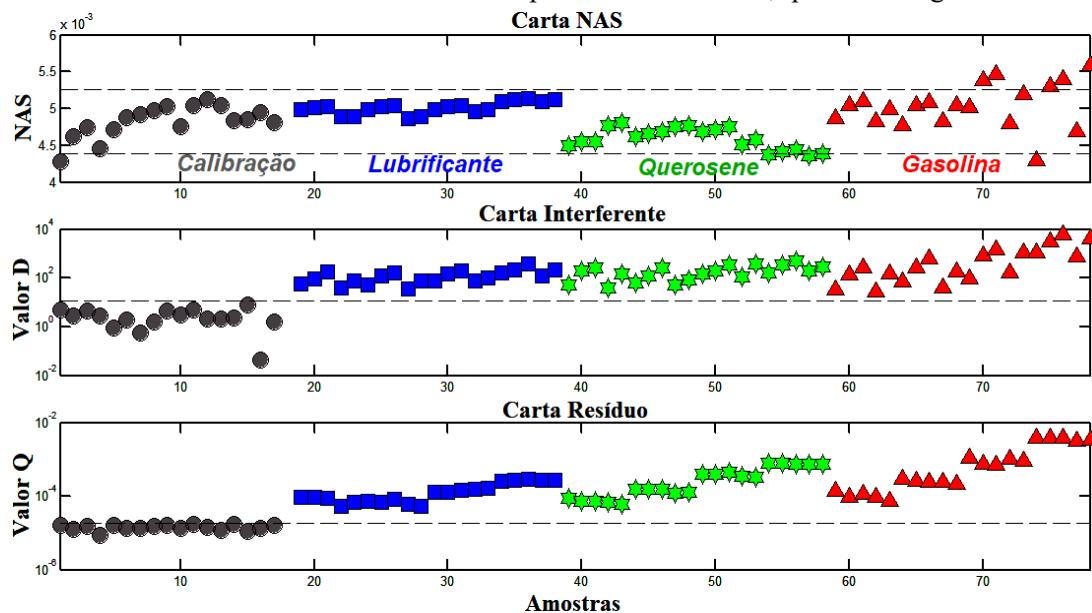
Na Figura 44, referente ao modelo BMA7 as amostras tiveram um comportamento semelhante às amostras do modelo BEA7 na carta NAS, permanecendo dentro de controle. E, a maioria das amostras, saiu do controle nas cartas interferente e resíduo, por ter sido alterada a concentração de diesel na mistura.

**Figura 44.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BMA7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.



Na Figura 45, o modelo de BEMM7 também apresentou comportamento semelhante na carta NAS em que as amostras adulteradas com lubrificante e querosene permaneceram dentro de controle. Porém na adulteração com gasolina apenas as amostras de menores concentrações de adulterantes permaneceram dentro de controle. Já nas cartas interferente e resíduo todas as amostras ficaram fora dos limites estabelecidos uma vez que a concentração de diesel foi alterada por adulterantes.

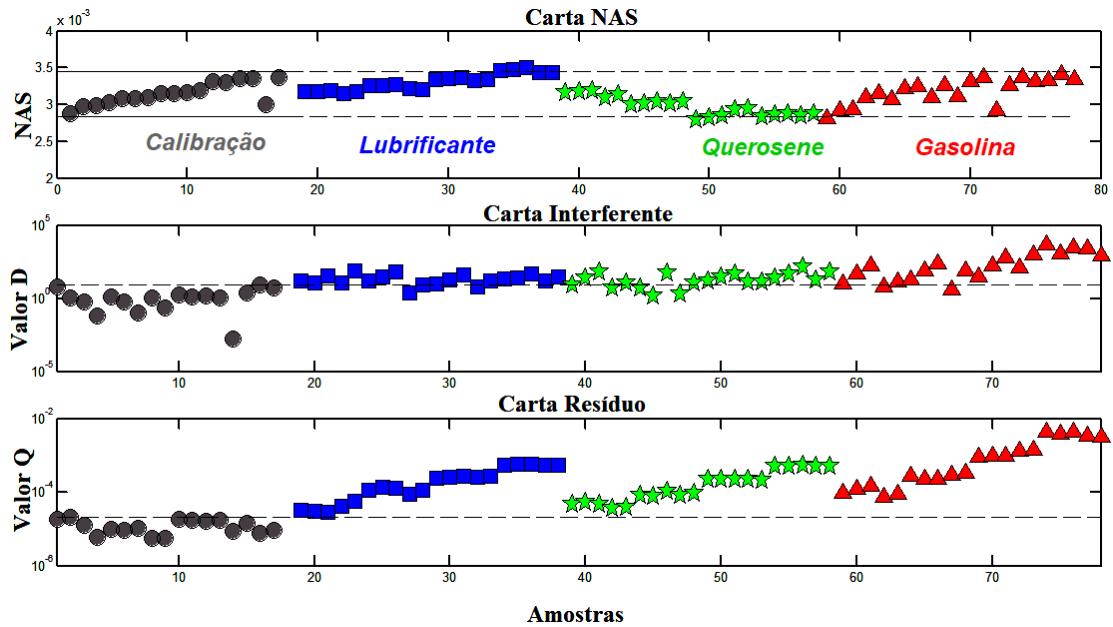
**Figura 45.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BEMM7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.



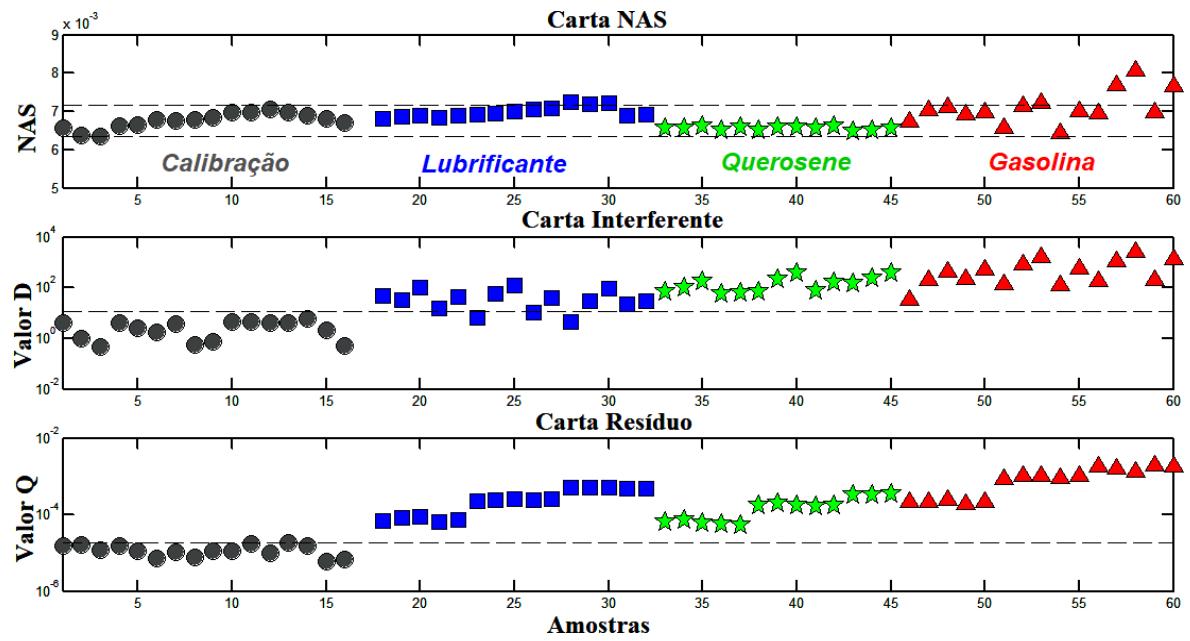
Já a Figura 46, referente ao modelo de BMMM7 todas as amostras saíram de controle nas cartas interferente e resíduo. Porém, todas as amostras permaneceram dentro de controle na carta NAS, comportamento justificado pela manutenção do teor de biodiesel nesta carta.

O modelo de BMMA7, representado na Figura 47, mostra as amostras adulteradas com lubrificante e querosene permanecendo dentro de controle enquanto que as amostras de maiores concentrações de adulterante (gasolina) ficaram fora de controle. No entanto, na carta interferente algumas amostras permaneceram dentro do limite na adulteração com lubrificante. Porém, todas as amostras saíram do limite na carta resíduo em que os adulterantes que não foram modelados nas cartas anteriores foram identificados na carta resíduo.

**Figura 46.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BMM7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.



**Figura 47.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação de BMMA7 com diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina.



### 5.3.2.3. Adulteração por adição direta de óleo de soja, milho e residual no B7

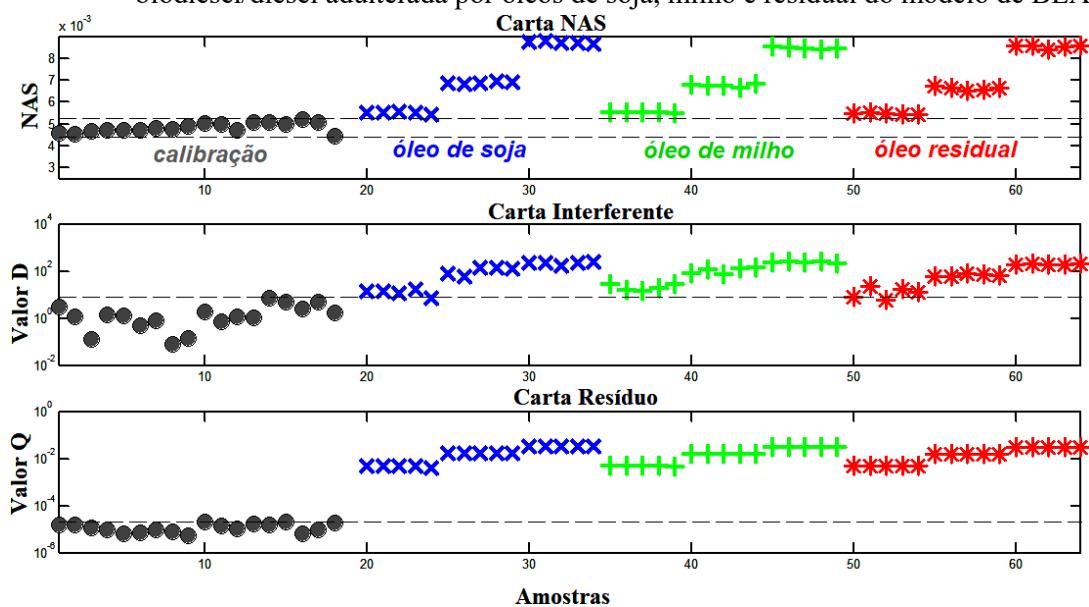
Neste caso, preparou-se a mistura B7 e, em seguida, foram adicionados os adulterantes (óleos de: soja, milho e residual) de modo que, tanto o biodiesel como o diesel, alteraram a concentração (de 4,5 a 30,5% de adulterante) conforme Tabela 5 (pág. 52), indicando que ambos

ficaram fora dos parâmetros de qualidade. Analisando os adulterantes presentes nestas cartas de controle, verifica-se que com adição de óleos a tendência é que as adulterações saiam acima dos limites superiores estabelecidos na carta NAS. Essa tendência pode ser explicada pelo aumento de absorção nas regiões de C=O, C-H e  $-(CH_2)_n-$  por causa da presença dos óleos mostrando um aumento significativo de sinal nessas regiões sendo refletidas nas cartas.

Os conjuntos **L**, **M** e **N**, Tabela 5, foram utilizados para construir as cartas de controle multivariadas referentes aos modelos de B7 de todos os tipos de biodiesel adulterados com óleos na faixa de concentração de 4,5 a 31,0% de adulterante conforme Figuras 48 a 53. Neste tipo de adulteração, como é direta, tanto o diesel quanto o biodiesel têm sua concentração alterada.

Nas cartas NAS e interferente do modelo de BEA7, figura 48, tanto o biodiesel como o diesel ficaram fora das especificações de qualidade. Isso implica que a maioria das amostras está fora dos limites estabelecidos uma vez que as porcentagens de biodiesel e diesel não correspondem às porcentagens das amostras do conjunto de calibração. E, além disso, todas amostras estão também fora do limite na carta resíduo.

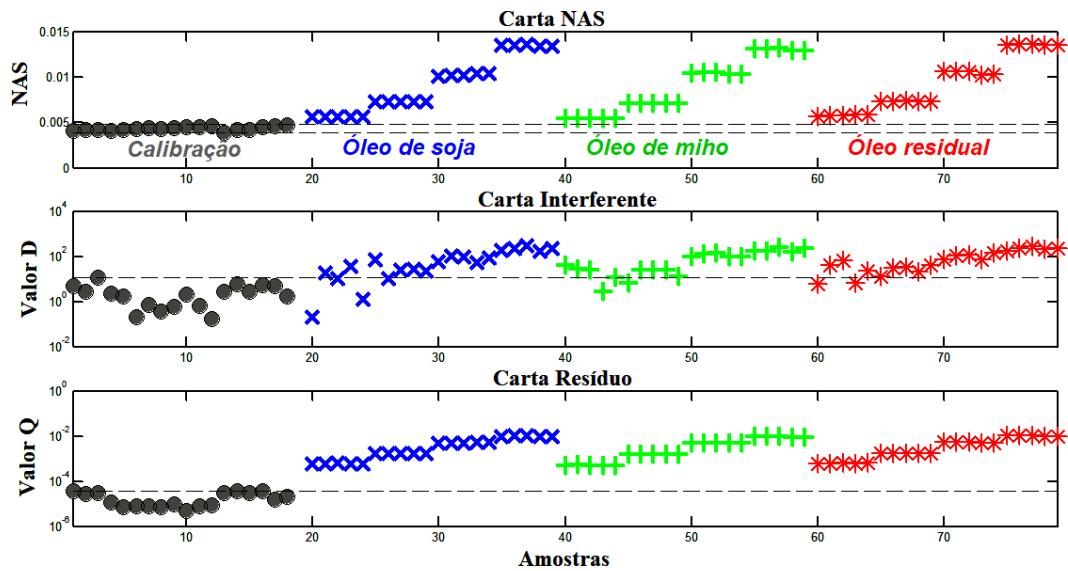
**Figura 48.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de soja, milho e residual do modelo de BEA7



Algumas amostras, adulteradas com lubrificante, ficaram dentro do limite na carta interferente do modelo de BMA7 (Figura 49). Isso significa que o vetor interferente para essas amostras não apresentou alterações significativas em relação às amostras dentro de controle

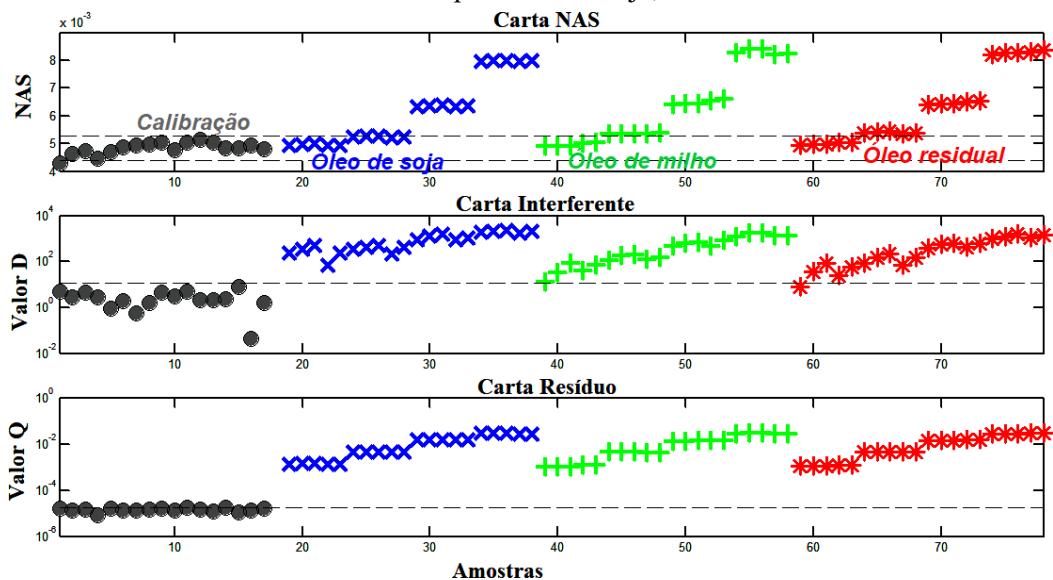
mesmo porque são amostras com baixa concentração de adulterantes. Neste caso, as adulterações refletiram principalmente nas cartas NAS e resíduo.

**Figura 49.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de soja, milho e residual do modelo de BMA7



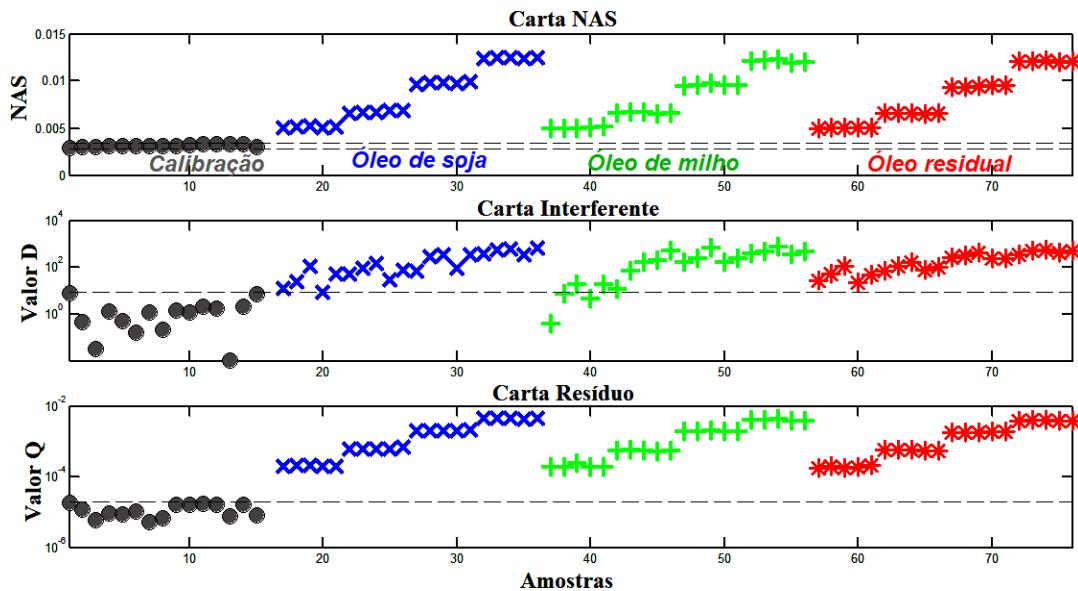
O modelo de BEMM7 (Figura 50) algumas amostras também permaneceram dentro de controle na carta NAS. Essas amostras possuem menores concentrações de adulterantes e possuem similaridade com os óleos adicionados. Portanto, a carta NAS não refletiu as adulterações. Mas, essas adulterações foram refletidas nas cartas: interferente e resíduo.

**Figura 50.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterados por óleos de soja, milho e residual do modelo de BEMM7



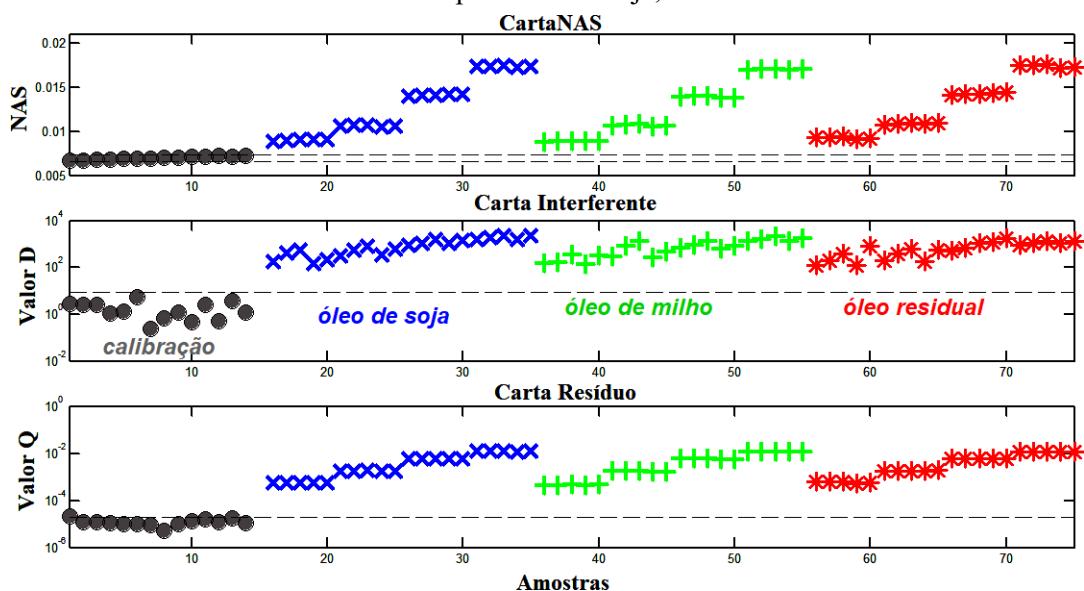
A Figura 51, representada pelo modelo de BMMM7, apenas as amostras de menores concentrações de adulterante de óleo de milho ficaram fora do limite na carta interferente. Mas são consideradas fora das especificações, pois foram modeladas pelas cartas NAS e resíduo.

**Figura 51.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de: soja, milho e residual do modelo de BMMM7



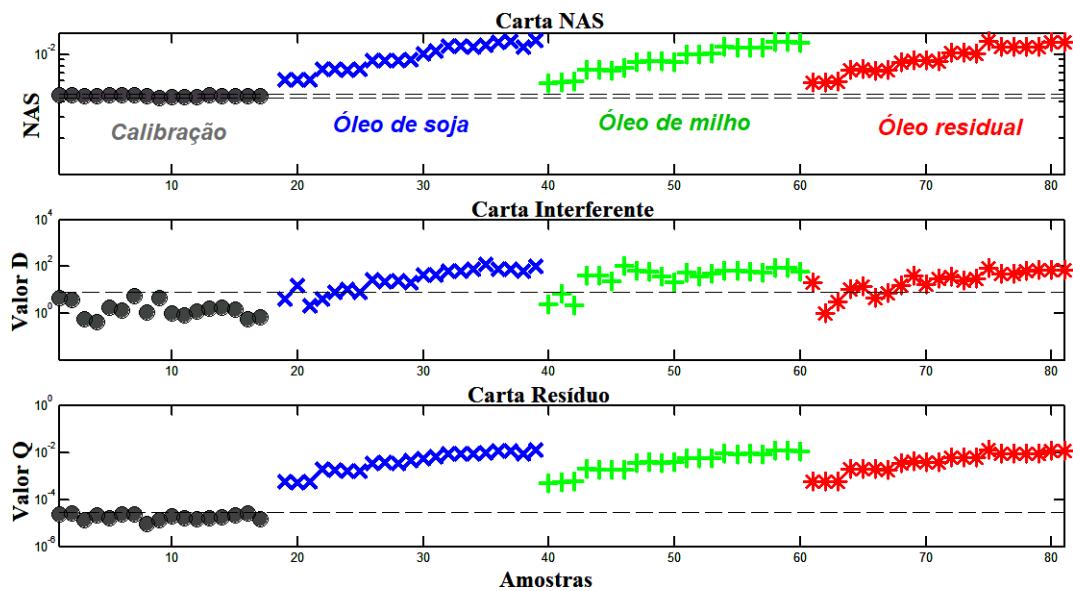
O modelo de BMMA7 todas as amostras adulteradas nas três cartas saíram dos limites estabelecidos sendo consideradas amostras fora dos padrões de qualidade, ou não conforme (Figura 52).

**Figura 52.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de soja, milho e residual do modelo de BMMA7



Para o modelo de B7 comercial (Figura 53), as amostras com menores concentrações de adulterantes permaneceram dentro do limite da carta interferente podendo ser explicada pela semelhança das propriedades físico-químicas dos adulterantes com o diesel.

**Figura 53.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleos de: soja, milho e residual do modelo de B7 comercial



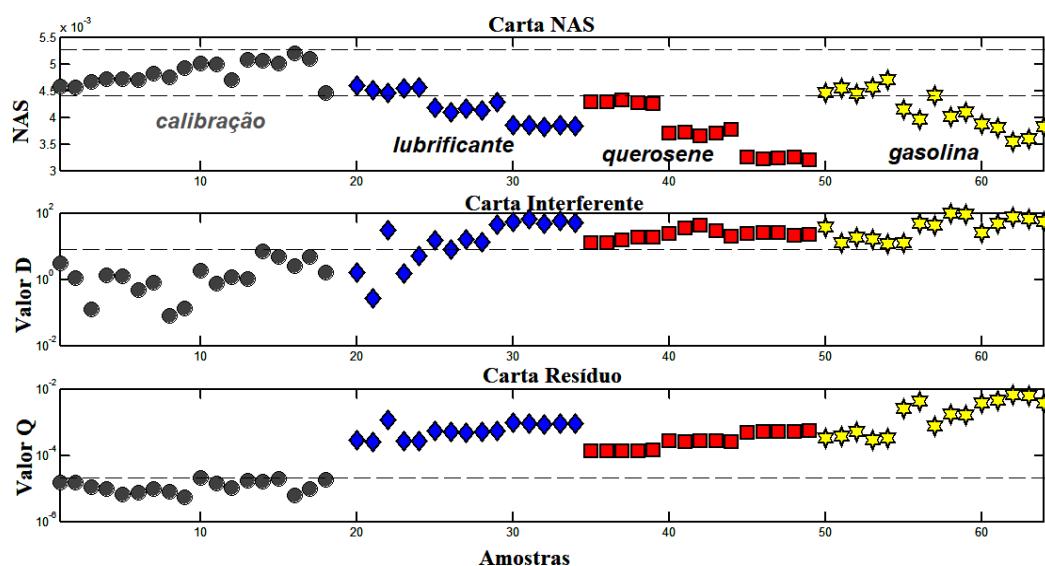
#### 5.3.2.4 Adulteração por adição direta de óleo lubrificante, querosene e gasolina no B7

Na adulteração utilizando lubrificante usado, querosene e gasolina na faixa de concentração de 4,5 a 31,0%, houve também alteração da concentração tanto de biodiesel quanto de diesel estando ambos fora das especificações de qualidade. No caso da adição direta de adulterantes, a concentração de diesel fica abaixo das especificações de qualidade mesmo na adulteração em baixas concentrações o que não ocorre com o biodiesel ficando fora das especificações apenas em maiores níveis de adulteração (Tabela 6, pág. 53). No caso da adição de derivados do petróleo, os espectros adulterados não têm mudanças significativas como ocorreu com adulteração de óleos, pois as propriedades desses derivados do petróleo são similares.

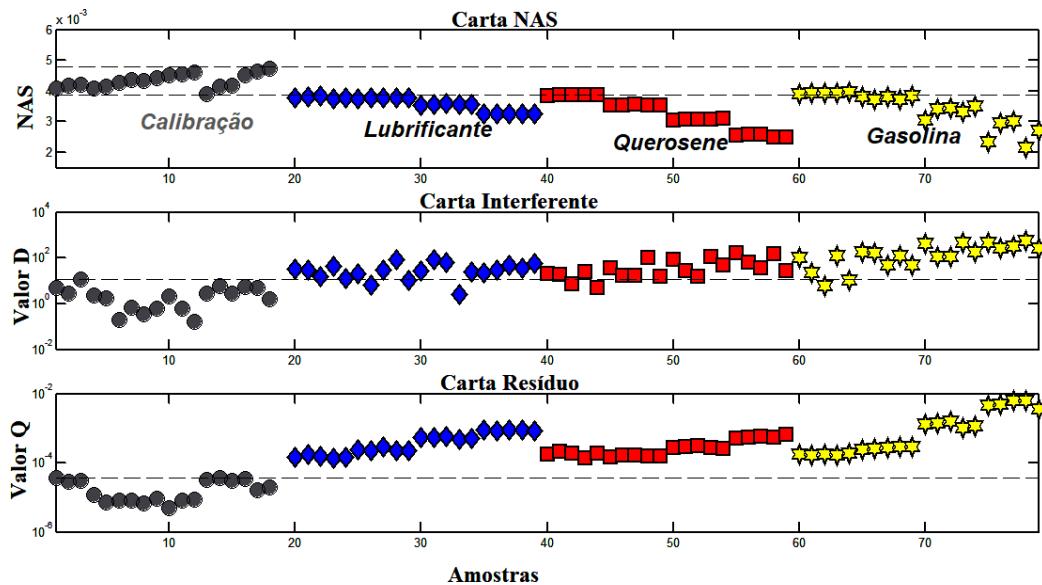
As Figuras 54 a 59 mostram as cartas de controle multivariadas construídas para os conjuntos **O**, **P** e **Q** para cada modelo. Nota-se que à medida que aumenta a concentração de

adulterante, os valores de NAS tendem a diminuir, obviamente devido à menor quantidade de biodiesel presente na mistura. Em alguns casos, as amostras permaneceram dentro do limite estabelecido na carta NAS. Observando a Tabela 6 (pag.53), percebe-se que muitas amostras estão com aproximadamente 6,5% de biodiesel, ou seja, dentro do permitido pela legislação. No entanto, a maioria das amostras saiu do limite inferior nesta carta. Já na carta interferente e resíduo era de se esperar que a maioria das amostras saísse do limite, pois, quanto maior à quantidade de adulterante, mais distante do limite ficam os valores D e de resíduo. Para os modelos representados nas Figuras 54 a 58, pode-se observar que todas as amostras saíram do limite estabelecido em pelo menos uma das cartas, ou seja, que todas as amostras adulteradas foram consideradas fora dos padrões de qualidade estabelecidos.

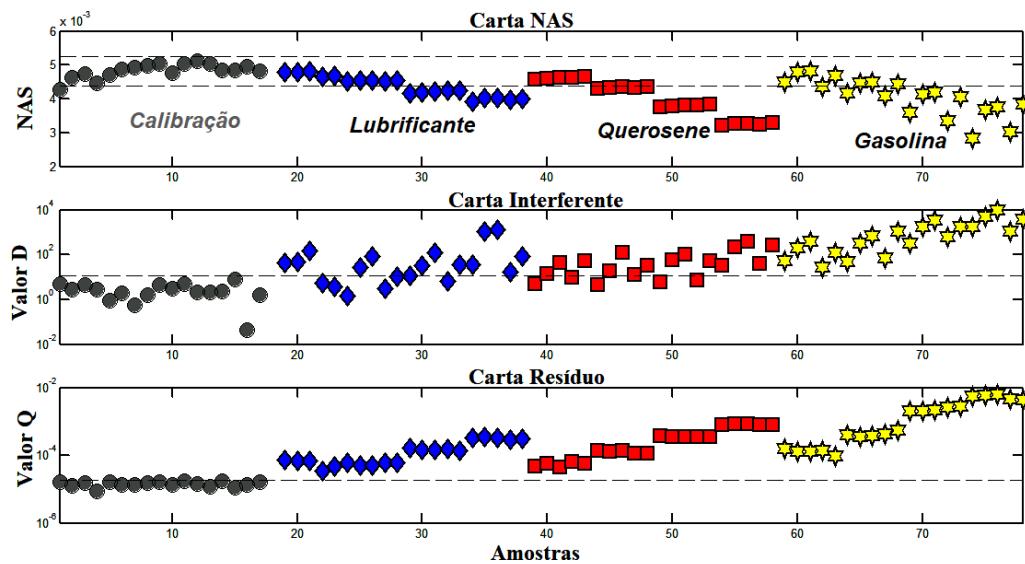
**Figura 54.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterado por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BEA7



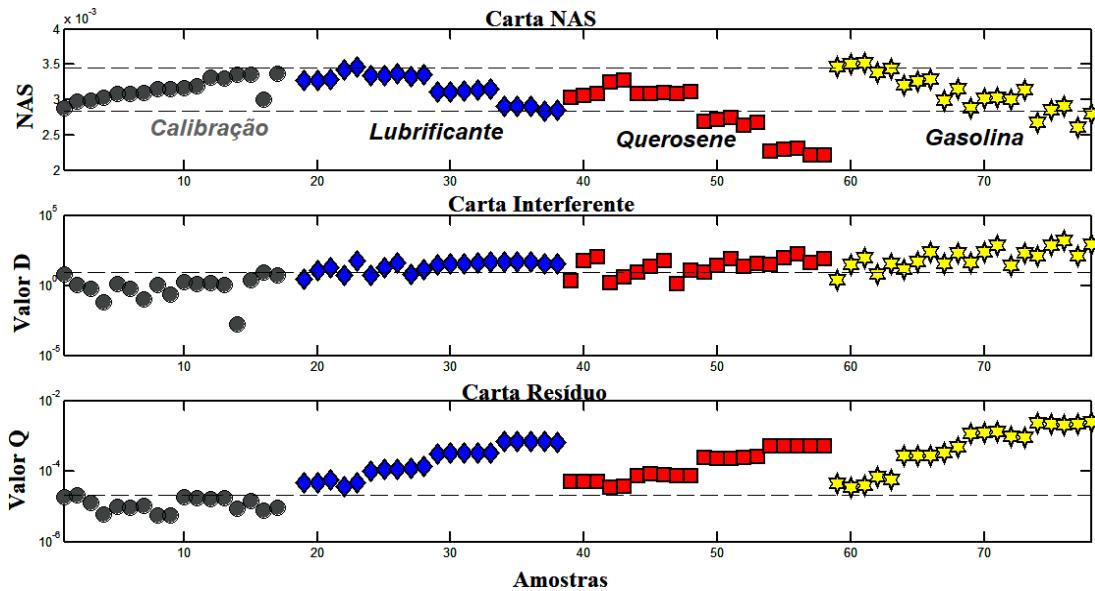
**Figura 55.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BMA7



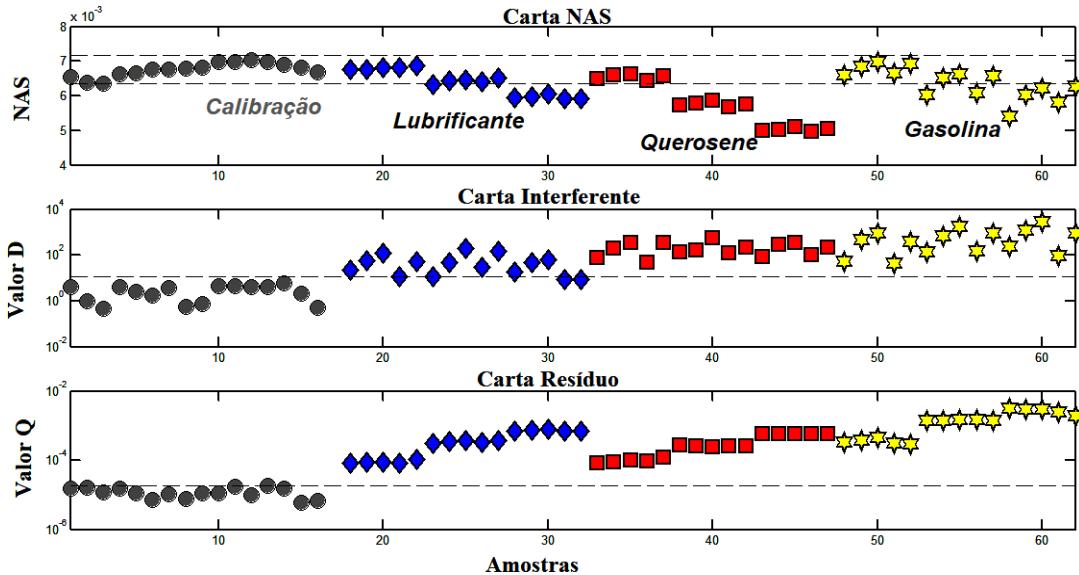
**Figura 56.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BEMM7



**Figura 57.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BMM7



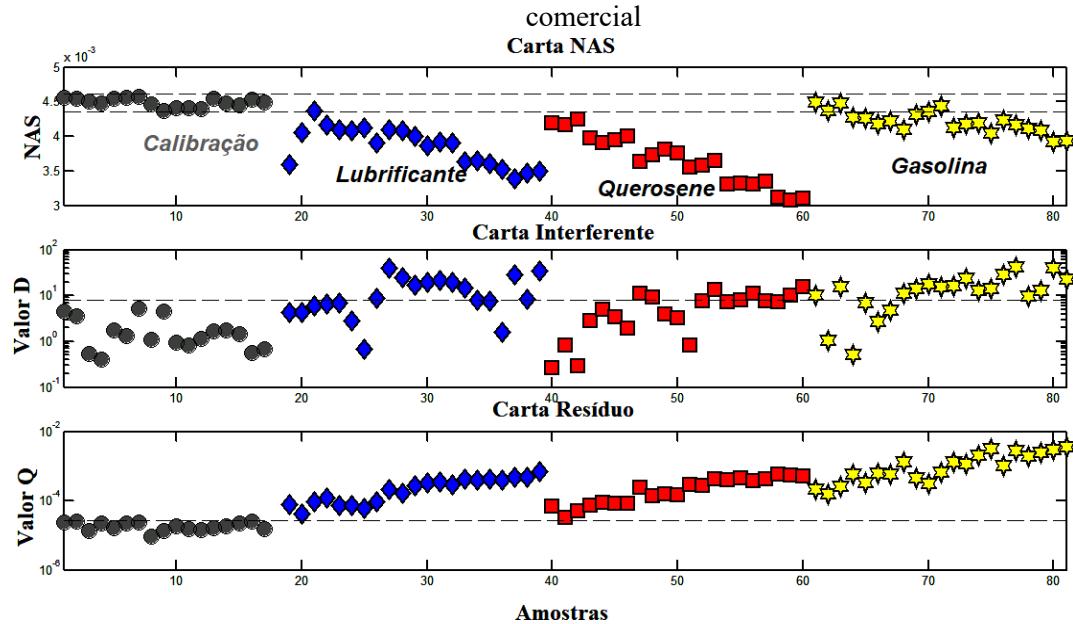
**Figura 58.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de BMMA7



No modelo de B7 comercial, Figura 59, as amostras saíram de controle também na carta NAS, comportamento diferente dos demais modelos. Muitas amostras desse modelo possuem, mesmo com a adulteração, porcentagem de biodiesel por volta de 6,6% (Tabela 6, pag. 53). Como as amostras são provenientes de postos de combustíveis (7% de biodiesel), então no conjunto de calibração não possui amostras com 6,6%. Isto leva a entender que essas amostras estão fora dos padrões das amostras de calibração. Por outro lado, grande quantidade de

amostras de diesel permanece dentro do controle. Isso pode ser explicado pela similaridade das propriedades desses adulterantes com o diesel por serem derivados do petróleo. No entanto, na carta resíduo, todas as amostras estão fora de controle comprovando a existência de alguma contribuição que não está presente nas amostras de calibração, no caso, presença de adulterante.

**Figura 59.** Cartas de Controle Multivariadas das amostras de calibração, validação com a mistura biodiesel/diesel adulterada por óleo lubrificante, querosene e gasolina do modelo de B7 comercial



Como as amostras adulteradas de todos os modelos ficaram fora dos limites estabelecidos em pelo menos uma das cartas, todas foram monitoradas corretamente como fora de controle, independentemente do tipo de adulteração: no biodiesel, no diesel ou nas misturas. Os valores de resíduos ficaram bem acima dos limites estatísticos, devido à presença de variações sistemáticas nos vetores residuais, ou seja, aquilo que não foi modelado pelas outras cartas não significa ser apenas ruído instrumental e sim, a presença de um adulterante (substância que não estava nas amostras de calibração).

## 6 CONCLUSÕES

O método proposto neste trabalho de doutorado, Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS combinadas com a técnica FT-MIR mostraram-se eficientes no monitoramento da qualidade de B7 de algodão, macaúba e comercial, permitindo identificar amostras dentro e fora das especificações de qualidade devido às vantagens oferecidas pela Espectrometria no Infravermelho Médio.

As Cartas de Controle Multivariadas desenvolvidas identificaram corretamente amostras de calibração e validação dentro das especificações de qualidade como amostras dentro de controle. Também foram classificadas corretamente amostras como fora de controle que possuíam quantidade de biodiesel superior a 7,5% ou inferior a 6,5%.

O método também foi capaz de identificar corretamente amostras de validação em que o biodiesel estava adulterado e/ou contaminado com óleos e o diesel adulterado e/ou contaminado com solventes.

Quanto à adulteração do B7 por adição direta de óleos e solventes como amostras fora das especificações, pois extrapolaram os limites estabelecidos em pelo menos uma das Cartas. A construção das cartas de controle baseadas no NAS permitiu em uma única análise determinar a qualidade do biodiesel, a qualidade do diesel e a presença de ruído instrumental.

Finalmente, as Cartas de Controle Multivariadas baseadas no NAS aliadas à Espectrometria no Infravermelho Médio podem ser implementadas em análises de rotina nas empresas com um monitoramento constante do controle de qualidade de combustíveis, devido às vantagens da Espectrometria no Infravermelho Médio como rapidez de análise usando pequena quantidade de amostra, eficiência do método na identificação de amostras não - conforme, e, em caso de necessidade, podendo ser realizada uma análise *in situ*.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, J. C. L.; HENRIQUES, C. B.; POPPI, R. J. Classification of diesel pool refinery streams through near infrared spectroscopy and support vector machines using C-SVC and v-SVC. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v. 117, p. 389-396, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.018>
- BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: UFV, 2007.
- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEVARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 13, p.1628, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.031>
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. *Chemometrics: a practical guide*. New York: A Wiley - Interscience Publication, 1998.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Lei 13263/2016 <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso: 06 mar. 2017.
- . Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Boletim mensal do biodiesel. 2016. Disponível em: <[www.anp.gov.br/?dw=73583](http://www.anp.gov.br/?dw=73583)>. Acesso em: 03 de mar. 2017.
- . Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP no. 50, de 23 de dezembro 2013. Disponível em:  
<<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>>. Acesso em: 29 mar. 2017.
- . Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP no. 45, de 26 de agosto 2014. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/rodada-legislacao/qualidade>. Acesso em: 06 mar. 2017.
- . Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Lei 13033/2014 Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso: 06 mar. 2017.

- . Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Monitoramento da qualidade dos combustíveis líquidos automotivos. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/Boletins\\_ANP/BQ\\_COMBUSTIVEIS\\_012017.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/Boletins_ANP/BQ_COMBUSTIVEIS_012017.pdf)>. Acesso em: 06 mar. 2017.
- . Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Lei 13.263/2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em 20 jun. 2017.
- . Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais- ABIOVE, 2016.
- . Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Oleaginosas e seus Óleos: vantagens e desvantagens para a produção de biodiesel. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Documentos 201. ISSN. 0103-0205. Campina Grande-PB. Dezembro, 2008.
- . Ministério de Minas E Energia-MME. Biodiesel Disponível em: <[www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/bio diesel/perguntas/html](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/bio diesel/perguntas/html)>. Acesso em: 28 de mar. de 2017.
- BRAUN, S.; APPEL. L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. Química Nova, vol. 27, p. 472, 2003.
- BUIATTE, J. E.; GUIMARÃES, E.; MITSUTAKE, H.; GONTIJO, L. C.; SANTOS, D.Q.; BORGES NETO, W. Qualitative and Quantitative Monitoring of Methyl Cotton Biodiesel Content in Biodiesel/Diesel Blends Using MIR Spectroscopy and Chemometrics Tools, Journal of Brazilian Chemical Society, v. 27, n. 1, p. 84-90, 2016.
- CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; SILVA, P. R.; ROSA, T. S.; MOURA. N. M. L.; SANTOS, B. C. P.; CARVALHO, D. B.; SOUZA, J. S.; CARVALHINHO, M. T. J. E.C.; CASTRO, A. M.; FREIRE. D. M.G. Methods to prevent acidification of Macaúba (*Acrocomia aculeata*) fruit pulp oil: A promising oil for producing biodiesel. Industrial Crops and Products, v. 77, p. 703–707, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.022>
- CÉSAR, A. S.; ALMEIDA, F. A.; SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 49, p. 1213-1220, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.125>

CHEN, J., LIU, J. Derivation of function space analysis based PCA control charts for batch process monitoring. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 3289–3304, 2001.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00004-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00004-5)

CHIAVEGATO, E. J. et al. Guia do Algodão - Tecnologia no campo para uma indústria de qualidade. Agosto 2015. Disponível em:<[www.cib.org.br/pdf/guia\\_algodoao\\_ag09.pdf](http://www.cib.org.br/pdf/guia_algodoao_ag09.pdf)>. Acesso em: 19 ago. 2015.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Coates Consulting, Newtown, USA, 2006.

COSTA, F. S. L. Cartas de controle multivariadas para o monitoramento simultâneo do teor de isoniazida e rifampicina em uma formulação farmacêutica empregando a espectroscopia no infravermelho próximo. Dissertação de Mestrado Natal/RN, 2014. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

CORGOZINHO, C. N. C.; PASA, V. M. D.; BARBEIRA, P. J. S. Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis. *Talanta*, v.76, p. 479-484, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.03.003>

CORREA, C.; RUSCHEL, C. F. C.; BENTO, F. M.; FERRÃO, M. F. Aplicação de cartas de controle multivariadas no controle e garantia da qualidade do biodiesel (B100). *Revista Virtual de Química*, V.7, p. 2273-2289, 2015.

DABDOUD, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, p. 776-792, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300021>

EVARISTO, A. B.; GROSSI, J. A. S.; CARNEIRO, A. C. O.; PIMENTEL, L. D.; MOTOIKE, S. Y.; KUKI, K. N. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass and Bioenergy*, v. 85, p. 18 – 24, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.024>

FERRÃO, M. F.; VIERA, M. S.; PAZOS, R. E. P.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; MARDER, L. Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions. *Fuel*, London, v. 90, p.701–706, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.016>

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100004>

GONTIJO, L. C.; GUIMARÃES, E.; MITSUTAKE, H.; SANTANA, F. B.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Quantification of soybean biodiesels in diesel blends according to ASTME1655 using mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration, *Fuel*, v. 117, p. 1111-1114, 2014a.<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.043>

GUIMARÃES, E.; SANTANA, F. B.; GONTIJO, L. C.; MITSUTAKE, H.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Aplicação das Figuras de Mérito Multivariadas na Validação de Metodologias em Análises de Biocombustíveis empregando Espectroscopia no Infravermelho Médio e PLS. *Revista Virtual de Química*, v.7, p. 2242-2254, 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150133>

KAISAN, M. U.; ANAFI, F. O.; NUSZKOWSKI, J.; KULLA, D. M.; UMARU, S. Exhaust emissions of biodiesel binary and multi-blends from Cotton, Jatropha and Neem oil from stationary multi cylinder CI engine. Journal homepage: www.elsevier.com/ locate/ trd. 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

KNOTHE, G. Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 78, n. 10, p. 1025- 1028, 2001. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0382-0>

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, p. 823-833, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-5033-y>

LIMA, A. A. N.; LIMA, J. R.; SILVA, J. L.; ALENCAR, J. R. B.; SOARES- SOBRINHO. J. L.; LIMA, L. G.; ROLIM-NETO, P. J. Aplicação do controle estatístico de processo na indústria farmacêutica. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica Aplicada*, v. 27, n.3, p.177-187, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, p.1596-606, 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>

LORBER, A.; FARBER, N. M.; KOWALSKI, B. R.; Analytical Chemistry. v. 69, p. 1620-1626, 1997.<https://doi.org/10.1021/ac960862b>

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S. D.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. Data Handling in Science and Technology: Part A, v. 20. Amsterdã: Ed. Elsevier, 1998.

MENEGRHETTI, S. M. P.; MENEGRHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. Revista Virtual de Química, v. 5, p. 63-73, 2013.

MITSUTAKE, H.; GUIMARÃES, E.; FREITAS, H. C.; GONTIJO, L. C.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Multivariate control charts based on NAS and mid-infrared spectroscopy for quality control of B5 blends of methyl soybean biodiesel in diesel. Journal of Chemometrics, v. 29, p. 411-419, 2015. <https://doi.org/10.1002/cem.2720>

MOFIJUR, M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E.; SHAHABUDDIN, M.; PALASH, S. M.; HAZRAT, M. A. Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 28, p. 441-455, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.051>

MONTEIRO, J. M. G. Plantio de Oleaginosas por Agricultores Familiares do Semi-Árido Nordestino para Produção de Biodiesel como uma Estratégia de Mitigação e Adaptação às Mudanças Climáticas [Rio de Janeiro] 2007 XIII, 302 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc, Planejamento Energético, 2007) Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

NABI, N; RAHMAN, M; AKHTER, S. Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. Applied Thermal Engineering, v. 29, p. 2265-2270, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.11.009>

NAVARRO-DÍAZ, H. J.; GONZALEZ, S. L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. The Journal of Supercritical Fluids, v. 93, p. 130-137, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.008>

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. Analytica Chimica Acta, v. 587, n.2, p. 194-199, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.045>

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

OLIVEIRA, I. K.; DE CARVALHO ROCHA, W. F.; POPPI, R. J. Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends. *Analytica Chimica Acta*, v. 642, p. 217-221, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.11.003>

ONUKWULI, D.O.; EMEMBOLU, L. N.; UDE, C. N.; ALIOZO, S. O.; MENKITI, M.C. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 23, p. 103-110, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.001>

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy*, v. 35, p. 395-405, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.02.003>

PAPADOPOULOS, C. E.; LAZARIDOU, A.; KOUTSOUMBA, A.; KOKKINOS, N.; CHRISTOFORIDIS, A.; NIKOLAOU, N. Optimization of cotton seed biodiesel quality (critical properties) through modification of its FAME composition by highly selective homogeneous hydrogenation. *Bioresource Technology*, v. 101, p.1812–1819, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.016>

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRI, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do Biodiesel da Bancada à Indústria: Uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova*, v. 32, p. 793-808, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300022>

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química*, v. 9, p.317-369, 2017.

Renewable Energy Policy Agency 21. Disponível em:<[http://www.ren21.net/wpcontent/uploads/2015/07/REN21GSR2015\\_Onlinebook\\_low1.pdf](http://www.ren21.net/wpcontent/uploads/2015/07/REN21GSR2015_Onlinebook_low1.pdf)>. Acesso em: 21 jan. 2018.

SANTOS-FERNANDÉZ, E.; Multivariate Statistical Quality Control using R. New York: Springer, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5453-3>

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 1627.  
<https://doi.org/10.1021/ac60214a047>

SIMÕES, S. S. Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIR e calibração multivariada. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de doutorado, 98p.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C.C, PASA, V. M. D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macaúba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel, *Fuel*, v. 166, p. 453-460, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.070>

SINHA, DUPLE.; MURUGAVELH, S. Biodiesel production from waste cottonseed oil using low cost catalyst: Engineperformance and emission characteristics. Research and Green Technologies Centre, VIT University, Vellore 632014, Tamil Nadu, India. *Perspectives in Science*, v. 8, p. 237-240, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pisc.2016.04.038>

SITOÉ, B.V.; MITSUTAKE, H.; GUIMARÃES, E.; GONTIJO, L. C.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Quality control of biodiesel content of B7 blends of methyl jatropha and methyl crambe biodiesels using mid- infrared spectroscopu and multivariate control charts based on net analyte signal. *Energy&fuels*, v.30, p. 1062-1070, 2016.

SKIBSTED, E. T. S.; BOELENS, H. F. M.; WESTERHUIS, J. A.; SMILDE A. K.; BROAD, N. W.; REES, D. R., WITTE; D. T.; Net Analyte Signal Based Statistical Quality Control. *Analytical Chemistry*, v. 77, p. 7103-7114, 2005.  
<https://doi.org/10.1021/ac048138d>

SMITH, B. C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. <https://doi.org/10.1201/b10777>

SOARES, I.P.; REZENDE, T. F.; SILVA, R. C.; CASTRO, E. V. R.; FORTES, I.C.P. Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra data. *Energy Fuels*, v. 22, p. 2079-2083, 2008. <https://doi.org/10.1021/ef700531n>

SOBOLEV, E.P.; CHURSHUKOV, E. S.; ROZHKOV, I. V.; RUBINSHTEIN, I. A. Corrosivity of sulfur-bearing diesel fuels. Chemistry and Technology of Fuels Oils, v. 2, p. 648-650, 1996. <https://doi.org/10.1007/BF00719156>

SANTANA, Felipe Bachion de. Uso da espectroscopia do infravermelho médio e análise discriminante por quadrados mínimos parciais na determinação de adulterações em óleos de andiroba, prímula e rosa mosqueta. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. 2015.

SOUZA, G. K.; SCHEUFELE, F. B.; PASA, T. L. B.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Synthesis of ethyl esters from crude macaúba oil (*Acronomia aculeata*) for biodiesel production. Fuel, v. 165, p. 360-266, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.068>

SOUZA, L. M.; MITSUTAKE, H; GONTIJO, L. C.; BORGES NETO, W. Quantification of residual automotive lubricant oil as an adulterant in Brazilian S-10 diesel using MIR spectroscopy and PLS. Fuel, Londres, v. 130, p. 257-262, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.051>

VANDEGINSTE, B. G. M.; MASSART, D. L.; BUYDENS, L. M. C.; JING, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B, Amsterdã: Ed. Elsevier, 1998.

WOLD, S.; ESBENSEN, K. GELADI, P. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Amsterdã, v. 2, p. 37-52, 1987.

ZENI, D. Determinação de cloridrato de propranolol em medicamentos por espectroscopia no infravermelho com calibração multivariada (PLS). 2005. 64 f. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.