

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Aplicação de Cartas de Controle Multivariadas no Controle
e Garantia da Qualidade do Biodiesel e suas Blendas (B100)**

CAMILA CORREA

Porto Alegre, agosto de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CAMILA CORREA

**Aplicação de Cartas de Controle Multivariadas no Controle
e Garantia da Qualidade do Biodiesel e suas Blendas (B100)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão
Orientador

Porto Alegre, agosto de 2014.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2012 e agosto de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Marco Flôres Ferrão. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Valeriano Antonio Corbellini

Prof. Dr. Michel José Anzanello

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão
Orientador

Camila Correa

DEDICATÓRIA

À memória de minha mãe, pelo amor, dedicação e
valorizar a importância da educação na vida dos seus filhos – Catarina Josel Correa

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Marco Flores Ferrão pela orientação, ensinamentos, amizade, confiança e paciência durante a realização deste trabalho.

Ao meu pai.

Aos meus irmãos Mateus e Lucas.

Aos meus tios Joessane e Ernani.

A minha tia Carolina.

As amigas de sempre Gisele e Monique.

As minhas colegas e amigas: Juci, Márcia, Vanessa, Débora, Camila e Camila.

Aos meus colegas de laboratório e amigos: Marcelo, Bernardo, Mateus, Eduardo e Carla.

Aos técnicos do departamento de orgânica: Nara, Jorge e Régis.

Aos técnicos do departamento de inorgânica: Alex, Mauro e Lucas.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a CAPES pelos recursos estruturais e financeiros para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 GERAL.....	3
2.1.1 Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 BIODIESEL.....	4
3.2 PERFIL E PROPRIEDADES DO BIODIESEL	5
3.3 CONTROLE DE QUALIDADE	6
3.3.1 Estabilidade Oxidativa.....	8
3.3.2 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF).....	8
3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	10
3.4.1 Espectroscopia por Reflexão Total Atenuada (ATR).....	12
3.4.2 Espectroscopia por Reflexão Especular e Difusa	13
3.5 QUIMIOMETRIA	14
3.5.1 Análise Por Componentes Principais (PCA)	15
3.5.2 Carta de Controle Multivariadas (CCM)	15
3.5.3 Cartas de Controle baseadas no Sinal Analítico Líquido	18
3.5.3.1 Construção das Cartas de Controle.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 REAGENTES	25
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	25
4.2.1 Extração do Óleo de Soja	25

4.2.2	Síntese do biodiesel	26
4.2.3	Caracterização do biodiesel	27
4.3	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CONSTRUÇÃO DAS CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS	28
4.3.1	Blendas de biodiesel de soja e sebo bovino (80:20)	29
4.3.2	Blendas Biodiesel de Soja e Sebo (70:30)	31
4.3.3	Amostras para Análise no Infravermelho Próximo (NIR)	33
4.4	ANÁLISE MULTIVARIADA	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO, ÍNDICE DE IODO E METANOL RESIDUAL	34
5.2	AVALIAÇÃO DO BIODIESEL POR FTIR	36
5.3	CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS	37
5.3.1	Blendas de biodiesel de soja e sebo (80:20)	38
5.3.1.1	Avaliação do biodiesel de soja adulterado com óleo de soja <i>in natura</i> 44	
5.3.1.2	Avaliação da presença de biodiesel de soja com baixo rendimento ..	48
5.3.1.3	Avaliação do biodiesel de soja contaminado com metanol	52
5.3.2	Blendas de biodiesel de soja e sebo (70:30)	56
5.3.2.1	Avaliação do biodiesel de soja adulterado com óleo de soja <i>in natura</i> 58	
5.3.3	Avaliação do Biodiesel no NIR	63
6	CONCLUSÕES	68
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	69
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
9	ANEXOS	75
9.1	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO BIODIESEL DE SOJA	75
9.2	CARTA NAS <i>VESUS</i> NÚMERO DE COMPONENTES PRINCIPAIS	77
9.3	DENDROGRAMAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da reação de Transesterificação de um Triglicerídeo.....	4
Figura 2: Representação das (a) vibrações de estiramento e (b) deformações angulares ⁴⁷	11
Figura 3: Representação simplificada da análise por ATR.....	13
Figura 4: Representação simplificada da análise por transflectância.....	14
Figura 5: Representação gráfica de uma carta de controle univariada.....	16
Figura 6: Representação da divisão do espectro \mathbf{r} nos vetores: \mathbf{r}^{\perp} (NAS+resíduo), \mathbf{r}_K^* (vetor NAS), \mathbf{r}_{INT} (vetor interferente) e \mathbf{r}_{RES} (vetor resíduo).....	18
Figura 7: Espectro de RMN ¹ H do biodiesel metílico de óleo de soja obtido via extração.....	34
Figura 8: Espectros de HATR-FTIR das amostras: Biodiesel de soja (vermelho) e Biodiesel de sebo (azul).....	36
Figura 9: Faixa espectral 1.111 a 906 cm ⁻¹ dos espectros por HATR-FTIR das amostras de biodieseis de soja (vermelho) e sebo (azul), a) sem tratamento e b) com aplicação da primeira derivada.....	38
Figura 10: Vetor NAS (verde), Vetor interferente (azul) e vetor resíduo (vermelho). 39	
Figura 11: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o).....	40
Figura 12: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto B (*)......	42
Figura 13: Vetores NAS: a) amostras dentro do controle (conjunto A) e b) amostras de validação (conjunto B).....	43
Figura 14: Vetores dos Interferentes: a) amostras dentro do controle (conjunto A) e b) amostras de validação (conjunto B).....	44
Figura 15: Vetores dos resíduos: amostras dentro do controle (conjunto A - azul) e amostras de validação (conjunto B - vermelho).....	44
Figura 16: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras contaminadas com óleo de soja - conjunto C (*)......	45

Figura 17: Vetores interferente das amostras dentro do controle (conjunto A) e das amostras com óleo vegetal <i>in natura</i> em vermelho.....	46
Figura 18: Vetores dos resíduos: amostras dentro do controle (conjunto A - azul), e amostras fora de controle (conjunto C – vermelho e amostra 1– preto).	47
Figura 19: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras do conjunto D (*).....	49
Figura 20: Vetores dos Interferentes: a) amostras dentro do controle (conjunto A) e b) amostras fora de controle (conjunto D).....	51
Figura 21: Vetores dos resíduos: amostras dentro do controle (conjunto A - azul), amostras fora de controle (1 e 2 em verde, 3-9 em vermelho - conjunto D).....	51
Figura 22: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto E (*).	53
Figura 23: Vetores dos Interferentes das amostras dentro do controle (conjunto A - azul) e amostras fora de controle (conjunto E - vermelho).	54
Figura 24: Vetores dos resíduos das amostras dentro do controle (conjunto A - azul) e amostras fora de controle (conjunto E - vermelho).	55
Figura 25: Cartas de Controle (70:30): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto F (o) e Amostras conjunto G (*).	57
Figura 26: Cartas de Controle (70:30): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto F (o) e Amostras conjunto H (*).	58
Figura 27: Vetores dos Interferentes das amostras dentro do controle (conjunto F - azul) e amostras fora de controle (conjunto H - vermelho).....	59
Figura 28: Vetores dos resíduos das amostras dentro do controle (conjunto F - azul) e amostras fora de controle (conjunto H – vermelho e amostras 1 e 2 – verde).	60
Figura 29: Espectros obtidos no NIR das amostras de biodieseis de soja (vermelho) e sebo (azul).	63
Figura 30: Faixa espectral 4.374 a 4.000 cm^{-1} dos espectros NIR das amostras de biodiesel de soja (vermelho) e sebo (azul) a) sem tratamento e b) após normalização e aplicação da primeira derivada.....	64
Figura 31: Cartas de Controle - NIR: a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto I (o) e Amostras conjunto J (*).	65
Figura 32: Vetores dos resíduos das amostras dentro do controle (conjunto I - verde) e amostras fora de controle (amostras 1, 4, 6 e 8 do conjunto J – em preto).	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos ácidos graxos presentes em diferentes tipos de biodiesel... 5	5
Tabela 2: Especificações de qualidade do biodiesel no Brasil..... 7	7
Tabela 3: Valores de ponto de entupimento de filtro a frio 9	9
Tabela 4: Regiões Espectrais do Infravermelho..... 10	10
Tabela 5: Composição das amostras de biodieseis dentro do controle para calibração (80:20)..... 29	29
Tabela 6: Composição das amostras de biodieseis para validação dos limites das cartas de controle (80:20)..... 29	29
Tabela 7: Composição das amostras de biodieseis adulteradas com óleo de soja (80:20)..... 30	30
Tabela 8: Amostras de biodiesel de soja com rendimento entre 72,9 e 99% utilizado na blenda (80:20)..... 30	30
Tabela 9: Teor de metanol presente nas amostras de biodiesel de soja utilizado na blenda (80:20)..... 31	31
Tabela 10: Composição das amostras de biodieseis dentro do controle para calibração (70:30)..... 31	31
Tabela 11: Composição das amostras de biodieseis para validação dos limites das cartas de controle (70:30)..... 32	32
Tabela 12: Composição das amostras de biodieseis adulteradas com óleo de soja (70:30)..... 32	32
Tabela 13: Composição das amostras de biodieseis para calibração – NIR - (80:20). 33	33
Tabela 14: Composição das amostras de biodieseis para validação dos limites das cartas de controle – NIR - (80:20)..... 33	33
Tabela 15: Identificação das amostras de validação que foram classificadas corretamente na carta NAS 60	60
Tabela 16: Identificação das amostras de validação que foram classificadas corretamente na Carta dos interferentes. 61	61
Tabela 17: Identificação das amostras de validação que foram classificadas corretamente na Carta dos resíduos..... 62	62

ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ATR - Reflexão Total Atenuada

ASTM - American Society of Testing and Materials

CCM - Carta de Controle Multivariada

CEN - Comité Européen de Normalisation

CEP - Controle Estatístico de Processo

HCA – Análise Hierárquica por Agrupamento (do inglês, *hierarchical cluster analysis*)

IR - Infravermelho (do inglês “*Infrared*”)

FIR - Infravermelho distante (do inglês “*Far Infrared*”)

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (do inglês “*Fourier Transform Infrared*”)

HATR - Reflexão Total Atenuada Horizontal

i-PCA - Análise por Componentes Principais por Intervalo

MIR – Infravermelho médio (do inglês “*Medium Infrared*”)

NAS - Sinal Analítico Líquido (do inglês “*Net Analyte Signal*”)

NC - Não Conformidade

NIR - Infravermelho próximo (do inglês “*Near Infrared*”)

PCA - Análise por Componentes Principais (do inglês “*Principal Component Analysis*”)

PC - Componente Principal

PEFF - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia analítica baseada em cartas de controle multivariada associada ao infravermelho médio, para o controle e garantia da qualidade de blendas de biodiesel de sebo (20% e 30%) com biodiesel de soja. Foram construídas três cartas de controle utilizando o Sinal Analítico Líquido (NAS), uma correspondente ao analito (NAS) na amostra (neste caso o biodiesel de sebo), uma dos interferentes que corresponde ao outro constituinte na amostra (neste caso o biodiesel de soja) e uma dos resíduos corresponde que às variações não sistemáticas. Assim foi possível identificar a presença e os teores de biodiesel de sebo acima e abaixo dos pré-estabelecidos na blenda, através da carta NAS que indicou na maioria dos casos avaliados se o teor de biodiesel de sebo na blenda estava de acordo com as amostras consideradas dentro do controle, em que o teor de biodiesel de sebo foi estipulado em 19-21% e 29,5-31% na blenda. De forma análoga a carta dos interferentes e a carta dos resíduos indicaram adulterações com óleo vegetal *in natura* e problemas remanescentes do processo de produção como: contaminação com metanol e baixo grau de conversão dos ésteres metílicos. Com base nos resultados alcançados esta metodologia analítica é promissora, pois em uma única análise verifica-se a qualidade do biodiesel de soja e suas blendas com biodiesel de sebo. Desta forma a metodologia proposta pode ser aplicada em análises rotineiras, somando-se as vantagens da espectroscopia no infravermelho, tais como rapidez na análise, utilização de baixa quantidade de amostra e por ser não destrutiva.

ABSTRACT

In this work was developed analytical methodology based on multivariate control charts associated with the mid-infrared for control and quality assurance of blends of biodiesel from beef tallow (20% and 30%) with soybean biodiesel. The charts have been built using Net Analyte Signal (NAS) generating three control charts: the NAS chart that corresponds to the analyte in the sample (in this case biodiesel tallow), the interference chart corresponds to the other constituent in the sample (in this case only soybean biodiesel) and the chart residues corresponds to nonsystematic variation. Thus it was possible to identify the presence and levels of biodiesel from tallow above and below the pre-established in the blend. Through the NAS chart indicated that in most cases evaluated if the biodiesel content of the blend of tallow was in agreement with the samples considered within the control, wherein the content of biodiesel tallow was set at 19-21% and 29,5-31% in blend. Similarly the chart of interfering and the chart of residues indicated adulteration with vegetable oil *in natura* and problems remaining the production process as contamination with methanol and low degree of conversion of the methyl esters. Based on the results achieved this analytical methodology is promising, because in a single analysis it is possible check the quality of soybean biodiesel and its blends with biodiesel from tallow. Thus the proposed methodology can be applied in routine analysis, in adding to the advantages of infrared spectroscopy, such as speed of analysis, low amount of sample utilization and nondestructive.

1 INTRODUÇÃO

A crescente e contínua preocupação mundial com a disponibilidade de petróleo e as alterações ambientais provocaram a busca por fontes de energias sustentáveis. Os combustíveis líquidos obtidos a partir de fontes biológicas (biomassa) ganharam destaque mundial, aumentando a matriz energética dos países produtores¹. Nesse cenário, o biodiesel é uma das principais alternativas ao diesel petroquímico, uma vez que possui propriedades físico-químicas semelhantes, podendo ser misturado ao diesel praticamente em qualquer proporção e ser utilizado sem mudanças na infraestrutura de distribuição existente². O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores, com uma produção anual em 2013 de 2,91 bilhões de litros³.

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, como óleo de soja, girassol, canola e gordura animal (sebo bovino)⁴. A partir de 2008, com base na lei nº 11.097 de 2005, o biodiesel passou a fazer parte da matriz energética do Brasil, sendo misturado ao diesel em um percentual mínimo de 2%, essa mistura foi denominada B2. Em 2010, esse percentual passou para 5% (B5), passando para 6% em julho de 2014 e está previsto que em novembro de 2014 seja comercializado o B7^{5,6}.

A comercialização e a aceitação do biodiesel no mercado exigem grandes esforços para assegurar e garantir a qualidade desse combustível. Nesse sentido, seu controle de qualidade é um desafio, pois suas características físico-químicas variam de acordo com a origem da matéria-prima^{7,8}. Dois grandes problemas estão associados à origem do biodiesel: a estabilidade à oxidação e o seu desempenho sob condições a frio. Por exemplo, o biodiesel de gordura animal tem uma boa estabilidade oxidativa devido ao alto teor de ácidos graxos saturados, porém, um baixo desempenho de fluxo a frio⁹⁻¹¹. Outros problemas que ainda podem ocorrer, por ser um combustível de uso recente, é o baixo rendimento devido à conversão incompleta na reação de transesterificação durante a produção. E adição de alguma substância ilegal, como o óleo vegetal *in natura*, além do teor efetivo de biodiesel contido nas misturas com o diesel¹².

Em virtude de tais problemas, diferentes metodologias analíticas como RMN ^1H e cromatografia vem sendo publicadas, para monitorar a qualidade durante a produção e as suas misturas com o diesel¹³⁻¹⁹. Porém, o uso de técnicas que permitam análise mais rápida, direta e sem pré-tratamento da amostra, como a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e médio (FTIR) em conjunto com a análise multivariada, vem sendo proposta como a alternativa mais promissora para o monitoramento da reação de transesterificação²⁰⁻²³, do teor de álcool residual e de água^{24,25}, da estabilidade oxidativa do biodiesel²⁶, adulterações com óleos vegetais²⁷⁻³⁰, assim como a quantidade de biodiesel de sebo bovino misturado ao biodiesel de soja³¹ e do teor de biodiesel na mistura com o diesel petroquímico³²⁻³⁴.

2 OBJETIVO

2.1 GERAL

Desenvolver uma metodologia analítica com base na espectroscopia de absorção no infravermelho (NIR ou FTIR) associada a cartas de controle multivariadas, para determinar não conformidades no processo de produção do biodiesel e/ou da adulteração com óleo vegetal, por meio da avaliação de misturas desse combustível proveniente de sebo bovino e óleo de soja.

2.1.1 Específicos

(I) investigar as regiões do espectro no infravermelho (NIR ou FTIR) onde ocorre a maior discriminação entre os biodieseis de diferentes matérias-primas.

(II) Desenvolver uma metodologia analítica utilizando sinais de ATR-FTIR para construção de cartas de controle multivariadas com base no Sinal Analítico Líquido para monitorar a qualidade do biodiesel.

(III) Aplicar a metodologia proposta no monitoramento de não conformidades no processo de produção do biodiesel e/ou oriundas de atividades de adulteração com óleo de soja.

(IV) Aplicar a metodologia proposta para identificar a presença de contaminantes, como metanol, no biodiesel.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

Os principais componentes do biodiesel são os ésteres de ácidos graxos, normalmente ésteres metílicos. As principais matérias-primas são óleos vegetais (soja, algodão, canola) e sebo bovino (gorduras animais). No Brasil, o óleo de soja e o sebo bovino são os mais empregados, com uma participação de 95,6% na produção do biodiesel, sendo que o biodiesel de sebo bovino vem aumentando sua participação significativamente, passando de 16,6% em 2008 para 21,5% em 2014³⁵.

O biodiesel é tecnicamente competitivo com o diesel convencional (petroquímico), tendo algumas vantagens sobre este, como: origem nacional favorecendo a indústria agrícola local, biodegradabilidade, redução de emissões de escape, baixas ou nenhuma quantidade de enxofre e aromáticos³⁶.

É produzido em escala industrial através da reação de transesterificação, onde um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, como ilustrado na Figura 1. Embora o etanol seja produzido em larga escala no Brasil, o metanol é o mais utilizado em função da sua maior reatividade e as menores dificuldades tecnológicas. Pode-se utilizar um catalisador alcalino ou ácido, porém a catálise alcalina homogênea com hidróxido de potássio ou sódio é a mais empregada, obtendo assim uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel, e o subproduto glicerol⁴.

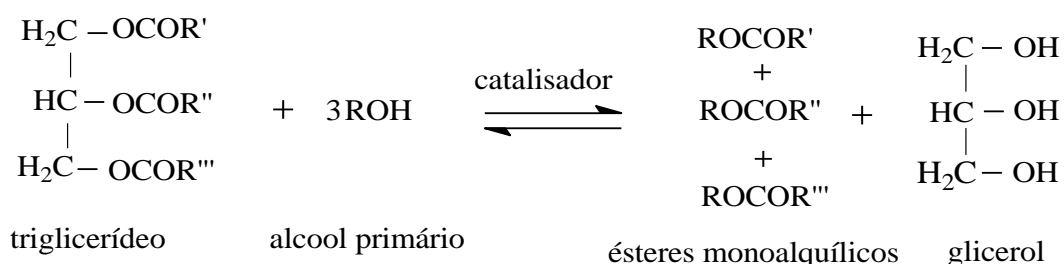


Figura 1: Representação da reação de Transesterificação de um Triglicerídeo⁴.

A reação global é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diglicerídeos são formados como intermediários. Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado⁴.

Outra metodologia que vem sendo recentemente utilizada é a *Transesterification Double Step Process* (TDSP), em que a reação de transesterificação consiste de duas etapas, na primeira é utilizado um catalisador básico (catálise básica), e uma segunda utilizando um catalisador ácido (catálise ácida), sendo que os catalisadores mais empregados são o hidróxido de potássio e o ácido sulfúrico. É um procedimento que vem alcançando altas taxas de conversão e elevados rendimentos em ésteres metílicos³⁷.

3.2 PERFIL E PROPRIEDADES DO BIODIESEL

Uma das maiores vantagens do biodiesel frente a outros combustíveis é a variedade de matéria-prima disponível para sua produção. Porém cada óleo vegetal ou gordura animal tem uma composição química (ácidos graxos) diferentes, conseqüentemente as propriedades físico-químicas do biodiesel vão depender da origem³⁸.

Na Tabela 1 estão a composição dos principais ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel de acordo com a origem.

Tabela 1: Composição dos ácidos graxos presentes em diferentes tipos de biodiesel

Biodiesel	C16:0 ^a (%)	C18:0 ^b (%)	C18:1 ^c (%)	C18:2 ^d (%)	C18:3 ^e (%)
Soja	11,44	4,14	23,47	53,46	6,63
Sebo	24,39	19,08	41,65	5,91	0,72
Algodão	25,93	2,00	15,98	55,12	0,63
Canola	4,51	2,00	60,33	21,24	9,49
Girassol	6,26	3,93	20,77	67,75	0,15

^a metil palmítico, ^b metil esteárico, ^c metil oleico, ^d metil linoleico e ^e metil linolênico

As duas características que mais influenciam as propriedades do biodiesel são o grau de insaturação, que é medido pela presença de duplas ligações, e o comprimento da cadeia carbônica⁸.

O grau de insaturação do biodiesel tem relação direta com o ponto de fusão. Por exemplo, o biodiesel de sebo é majoritariamente composto por ácidos graxos saturados (C16:0) e monoinsaturados (C18:1) seu ponto de fusão é maior que o biodiesel produzido a partir de óleo de soja ou girassol, os quais são composto principalmente por ácidos graxos mono e poli-insaturados (C18:2). À baixa temperatura o biodiesel de sebo tende a solidificar-se⁸.

Biodieseis compostos majoritariamente por ácidos graxos saturados apresentam alto número de cetano, alto ponto de névoa. Já os biodieseis que são compostos principalmente por poli-insaturados apresentam baixo número de cetano e são mais susceptíveis à oxidação, devido à presença das duplas ligações. Geralmente, o número de cetano, ponto de fusão e viscosidade aumentam com o aumento do comprimento da cadeia e diminuem com o aumento das insaturações⁸.

3.3 CONTROLE DE QUALIDADE

Segundo a legislação atual, é obrigatória a adição de 6% de biodiesel ao diesel, com variação máxima de $\pm 0,5\%$ em volume. A mistura de diesel/biodiesel comercializadas no Brasil, bem como os parâmetros de qualidade do biodiesel devem atender às especificações estabelecidas nas Resoluções ANP N° 50/2013 e ANP N° 47/2012, que tem como base os padrões de qualidade elaborados pela American Society of Testing and Materials (ASTM) através da norma ASTM D6751 e pelo Comitê Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation – CEN) através da norma EN14214^{39,40}. Na Tabela 2 são apresentadas algumas dessas especificações.

Independente da matéria-prima utilizada na sua produção, o biodiesel deve atender às especificações de qualidade. Qualquer desvio em relação a um dos itens especificados é considerado como uma não conformidade (NC).

Tabela 2: Especificações de qualidade do biodiesel no Brasil.

	Unidade	Limite	Método		
			ABNTNBR	ASTMD	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /S	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EM ISO12937
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN14103
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890(6)	EN ISO5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mgKOH/g	0,50	14448	664	EN14104(8)
Glicerol livre, máx	% massa	0,02	15341 (8) 15771	6584 (8)	EN14105(8) EN14106(8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN14110(8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN14111(8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, min.	h	6	-	-	EN14112 EN15751(8)

Alguns parâmetros, como estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio, são de suma importância para avaliar aplicabilidade do biodiesel em regiões que têm grandes variações de temperatura, como o caso da região sul do Brasil.

3.3.1 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade em relação à oxidação afeta a qualidade do biodiesel, especialmente em longos períodos de armazenamento, em decorrência da presença de ar, calor, traços de metais, e peróxidos, bem como a composição do tanque de armazenamento. Estes fatores podem acelerar os processos oxidativos e, conseqüentemente, a degradação do biocombustível. Além disso, a oxidação do biodiesel ocasiona a formação de hidroperóxidos, os quais podem formar gomas insolúveis por meio de polimerização⁴¹.

Estudos de G. Knothe mostraram que a estrutura dos ésteres tem uma grande influência no processo de oxidação do biodiesel, os ésteres de ácidos graxos saturados são estáveis, mas o aumento do grau de insaturação leva a uma diminuição da estabilidade oxidativa, sendo que os ésteres metil linoleico e metil linolênico, os principais presentes no biodiesel de soja, têm baixa estabilidade oxidativa⁴².

3.3.2 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)

As propriedades a baixas temperaturas do biodiesel são afetadas pela sua estrutura de forma semelhante à estabilidade oxidativa. Os pontos de fusão elevados dos ésteres saturados afetam o ponto de fluidez, a temperatura na qual o combustível perde a fluidez. À baixa temperatura, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor⁴³.

O parâmetro para avaliar as propriedades do biodiesel a baixas temperaturas é o ponto de entupimento de filtro a frio, na Tabela 3, estão os valores de alguns combustíveis.

Tabela 3: Valores de ponto de entupimento de filtro a frio

Combustível	PEFF (°C)
Diesel	-2,7
Biodiesel de Soja	-3,6
Biodiesel de Sebo Bovino	12,2
Biodiesel de Canola	- 8,8
Biodiesel de Algodão	4,8
Biodiesel de Girassol	- 3,5

Devido ao alto PEFF do biodiesel de sebo, uma alternativa que vem sendo aplicada é a mistura com outros tipos de biodieseis, principalmente o biodiesel de soja, como é caso do Brasil.

Canoira e colaboradores avaliaram o PEFF de diferentes proporções, 100, 80, 60, 50 e 40% (v/v) de blendas de biodiesel de sebo bovino com biodiesel de soja e verificaram que com a redução da fração de biodiesel de sebo bovino na blenda, havia uma diminuição do PEFF, passando de 10°C para 4°C, melhorando assim as propriedades do combustível a baixas temperaturas⁴⁴.

Em outro estudo, Teixeira e colaboradores avaliaram o PEFF de diferentes proporções, 5, 10, 20, 30, 50, 70 e 90% (v/v) de blendas de biodiesel de sebo com biodiesel de soja e constataram que o aumento da fração do biodiesel de sebo na mistura aumentava o PEFF de 5,9°C para 15,7°C⁴⁵.

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma ferramenta versátil aplicada às determinações quantitativas e qualitativas de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das micro-ondas⁴⁶.

O espectro na região do infravermelho é usualmente dividido em infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR). A Tabela 4 apresenta os intervalos correspondentes a cada uma destas regiões⁴⁷.

Tabela 4: Regiões Espectrais do Infravermelho.

Região	Número de onda (cm ⁻¹)	Comprimento de onda (nm)
NIR	12.800 – 4.000	780 – 2.500
MIR	4.000 - 400	2.500 – 5.000
FIR	200 - 10	5.000 – 100.000

Para que as moléculas absorvam a radiação eletromagnética variando a amplitude de um seus modos vibracionais ou rotacionais, é necessário que ocorram variações no momento de dipolo, que pode ser ocasionado pelo movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas situações a radiação eletromagnética é capaz de interagir com a molécula, sendo que a energia absorvida esta associada aos modos vibracionais e rotacionais de grupos funcionais⁴⁷.

Em uma molécula, as posições relativas dos átomos não estão fixadas exatamente, estas variam continuamente em função de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento e deformação. Um modo de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Já os modos de deformação são caracterizados por variações no ângulo entre duas ligações e podem ser de quatro tipos: balanço no plano, tesoura no plano, sacudida fora do plano e torção fora do plano⁴⁷, como ilustrados na Figura 2.

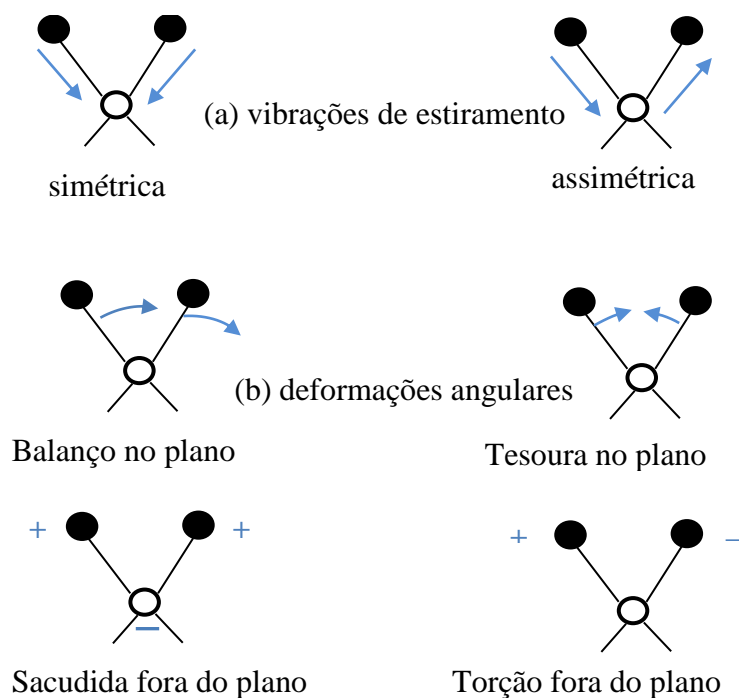


Figura 2: Representação das (a) vibrações de estiramento e (b) deformações angulares^{a47}.

Os espectros na região do infravermelho próximo são caracterizados pelas bandas de absorção associadas a interações de sobretons e combinações de vibrações fundamentais de diversos grupos funcionais, tais como alifáticos (CH), aromáticos (CH), aminas (NH), amidas (NO), hidroxil (OH), carboxil (CO). As bandas de absorção na região do NIR são bem menos intensas e mais sobrepostas que no MIR⁴⁸.

Os espectros obtidos na região do MIR apresentam picos bem definidos, as bandas são intensas e os picos possuem altas absorbâncias facilitando a interpretação dos espectros. A faixa espectral do MIR conhecida como região de impressão digital, compreendida entre $1.200-600\text{ cm}^{-1}$, é bastante útil para identificação de compostos, visto que pequenas diferenças na estrutura e na constituição das moléculas resultam em mudanças significativas no perfil e na distribuição dos picos de absorção. Deste modo é possível identificar, por exemplo, um composto orgânico comparando-se seu espectro com banco de dados pré-existent⁴⁷.

^a Nota: (+) indica um movimento saindo do plano da página em direção ao leitor; (-) indica um movimento entrando no plano da página se afastando do leitor.

As principais técnicas de reflexão no infravermelho são: reflexão total atenuada (ATR), reflexão difusa e reflexão especular (ou externa).

3.4.1 Espectroscopia por Reflexão Total Atenuada (ATR)

A espectroscopia por reflexão total atenuada é uma técnica extremamente robusta e segura para estudos quantitativos e qualitativos envolvendo líquidos. Destaca-se por não envolver processos laboriosos de preparo das amostras⁴⁶.

O princípio da espectroscopia por ATR está nas múltiplas reflexões da radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais, de materiais com alto índice de refração como, por exemplo, o seleneto de zinco (ZnSe), interagindo apenas com a amostra que estiver superficialmente no cristal⁴⁹.

Um acessório de reflexão total atenuada opera medindo as mudanças que ocorrem em um feixe de infravermelho que sofre reflexão interna total, ao entrar em contato com a amostra. Pois embora ocorra a reflexão, parte da radiação penetra além da superfície do cristal de ATR, interagindo com o material absorvente (amostra)⁴⁹.

A profundidade de penetração (dp) é dada pela Equação 1:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[\text{sen}^2 \theta_1 - \left(\frac{n_3}{n_2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

onde Θ_i é o ângulo de incidência, n_2 é o índice de refração do elemento de ATR e n_3 índice de refração da amostra.

Esta radiação penetrante é chamada de onda evanescente. Se a amostra absorve determinado comprimento de onda evanescente, ocorre uma atenuação do feixe cujo comprimento de onda corresponde às bandas de absorção no infravermelho. É em função deste mecanismo que surge o espectro⁴⁹. Na Figura 3 está a representação simplificada da análise por ATR.

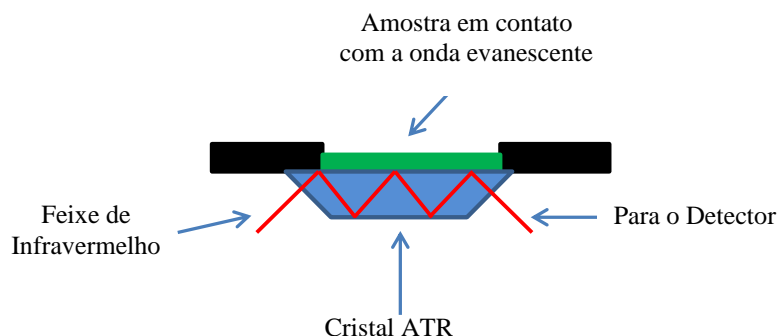


Figura 3: Representação simplificada da análise por ATR⁵⁰.

A técnica de ATR tem recentemente revolucionado as análises de amostras líquidas e sólidas porque combate os aspectos mais desafiadores da análise no infravermelho, como a preparação das amostras e a reprodutibilidade espectral. Destaca-se por empregar pequena quantidade de amostra e por não envolver processos laboriosos no preparo destas, e em função dessas características vem sendo empregada na análise do biodiesel em conjunto com técnicas de análise multivariada^{33,51}.

3.4.2 Espectroscopia por Reflexão Especular e Difusa

A reflexão especular e a reflexão difusa baseiam-se na reflexão total externa, ou seja, a amostra precisa ser reflexiva ou ser misturada com um material reflexivo. A reflexão especular ocorre quando o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência, enquanto que a reflexão difusa ocorre quando estes ângulos não são iguais. Tanto o ângulo de incidência quanto o de reflexão sobre a superfície são importantes, uma vez que eles impactam a intensidade do espectro final obtido, quanto maior o ângulo de incidência, maior a intensidade da radiação refletida^{46,52}.

No caso de amostras líquidas ou semilíquidas a reflexão especular é chamada de transfectância, onde a radiação passa pela amostra duas vezes (ela passa uma vez ao penetrar na amostra e outra ao ser refletida), o que resulta em um espectro duas vezes mais intenso que o obtido pelo método de transmitância normal, através de um filme.

Na Figura 4, está à representação simplificada da análise, a amostras é colocada num recipiente de vidro juntamente com uma superfície refletora. O feixe de radiação incidente entra no recipiente, passa através da amostra e é refletida no refletor. Assim, voltando novamente através da amostra, a radiação é detectada pelo detector⁴⁶.

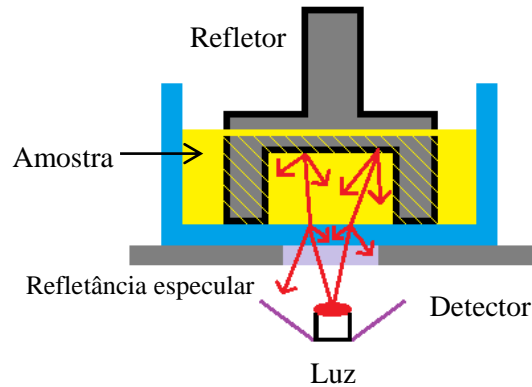


Figura 4: Representação simplificada da análise por transflectância⁵³.

3.5 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é uma disciplina que combina matemática e estatística para maximizar as informações que podem ser extraídas de um conjunto dados químicos. Os métodos quimiométricos podem ser aplicados em dados multivariados com os propósitos qualitativos (análise exploratória e reconhecimento de padrões) e quantitativos (calibração multivariada)^{54,55}.

Um dos métodos que é amplamente empregado para análise multivariada para fins exploratório é análise por componentes principais (PCA), que combinada com cartas de controle vem sendo amplamente empregada para monitorar processos industriais^{56,57}.

3.5.1 Análise Por Componentes Principais (PCA)

A Análise por Componentes Principais (PCA, do inglês “Principal Component Analysis”) é uma ferramenta quimiométrica de análise exploratória classificada como não supervisionada, visto que nenhuma informação com relação à identidade das amostras é levada em consideração^{58,59}.

A PCA consiste basicamente na transformação de coordenadas da matriz de dados originais com o objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de variáveis, ou seja, é um método que permite a redução da dimensionalidade através da representação do conjunto de dados em novo sistema de eixos. Estes eixos, denominados de componentes principais (PC’s), são ortogonais entre si, e permitem a visualização da informação contida nos dados em gráficos bi- ou tridimensionais^{58,59}.

Na PCA, a matriz **X** de dados originais é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas escores **T** e pesos **P**, mais uma matriz de erros **E**, conforme a Equação 2:

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

Assim os dados originais são agrupados em função das correlações existentes entre as variáveis através de combinações lineares, gerando um novo conjunto de eixos (componentes principais), onde a primeira componente principal (PC1) apresenta a maior variância do conjunto de dados e a segunda (PC2) que é ortogonal a primeira, descreve a percentagem da variação não explicada pela PC1 e assim por diante^{58,59}.

3.5.2 Carta de Controle Multivariadas (CCM)

Processos muitas vezes operam estáveis (dentro do controle) por períodos relativamente longos de tempo. No entanto, nenhum processo é verdadeiramente estável para sempre, e, eventualmente, causas atribuíveis irão ocorrer, aparentemente de forma aleatória, resultando em uma mudança para um estado instável (fora de controle). Uma das principais ferramentas utilizadas para determinar anormalidades em processos de produção são as cartas de controle, sendo uma das técnicas primárias no controle estatístico de processo (CEP)⁶⁰.

As cartas de controle podem ser univariadas ou multivariadas, na univariada o objetivo é monitorar somente uma variável no processo. Na Figura 5 é apresentada simplificada uma carta de controle univariada, na qual o eixo da abscissa corresponde as amostras ou o tempo, e no eixo das coordenadas o parâmetro de qualidade que está sendo monitorado, ela é delimitado por uma linha superior, que é definido como limite superior (faixa de tolerância máxima) e uma linha inferior, que é o limite inferior (faixa de tolerância mínima), ou seja, se uma amostra ficar fora destes limites, o processo é dito “fora do controle”, caso contrario, é tido como “dentro do controle”⁶⁰.

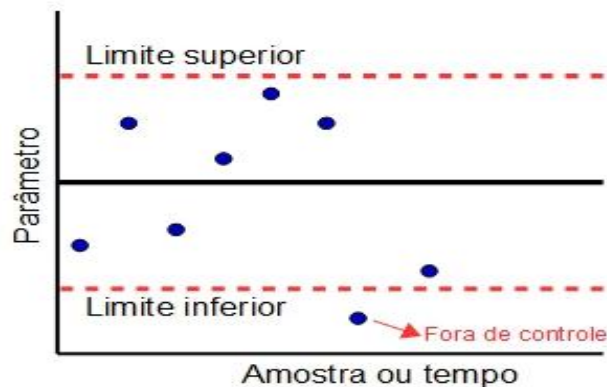


Figura 5: Representação gráfica de uma carta de controle univariada⁶⁰.

Com o advento de novas tecnologias, muitos processos industriais são caracterizados por numerosas variáveis de qualidade, levando ao surgimento das cartas de controle multivariadas, que possibilitam o monitoramento de mais de uma variável do processo⁶⁰. Neste contexto, as cartas de controle baseadas no NAS (NAS do inglês “Net Analyte Signal”) surgem como uma alternativa para o monitoramento da qualidade de processos industriais⁶¹.

As cartas baseada no NAS levam em conta a divisão do sinal instrumental em três constituintes: NAS (analito), interferente e resíduo e para cada constituinte é construído uma carta de controle. Com o uso dessa metodologia, é possível separar a variação sistemática da propriedade de interesse presente nas amostras (analito) da variação sistemática devido ao restante dos componentes (matriz). Foram desenvolvidas por Skibsted e colaboradores para monitorar a concentração do princípio ativo em formulações farmacêuticas em 2005⁶¹.

Desde então foram proposta para os seguintes casos:

Rocha e colaboradores utilizaram as cartas de controle multivariadas baseadas na divisão do espectro de infravermelho próximo em analito (NAS), interferente e resíduo para monitorar a concentração de nimesulida e identificação de adulteração da composição do excipiente em formulações farmacêuticas. Onde a concentração de nimesulida foi monitorada através da carta NAS, que indicou corretamente as amostras de acordo com a concentração do princípio ativo no fármaco, a composição do excipiente foi monitorada pela carta dos interferentes, indicando corretamente quando houve variação da composição⁶².

Em outro trabalho, Rocha e Poppi utilizaram as cartas de controle multivariadas para avaliar a transformação de formas polimórficas por umidade e detecção de diferentes formas polimórficas no fármaco piroxicam. Através da cartas NAS foi possível verificar a presença das diferentes formas polimórficas do piroxicam presente em formulações farmacêuticas⁶³.

Também, Rocha e Poppi utilizaram as cartas de controle multivariadas para avaliar composição polimórfica do fármaco carbamazepina. Através da utilização das cartas de controle multivariadas foi possível uma rápida avaliação da pureza e a composição polimórfica de formulações farmacêuticas estudadas⁶⁴.

Já em 2009, Oliveira e colaboradores utilizaram as cartas de controle multivariadas para monitorar o teor de biodiesel na blenda biodiesel/diesel (B2), adulteração com óleo de soja e contaminação com gasolina. Através da carta NAS foi possível avaliar o teor de biodiesel na blenda e avaliar a composição do diesel através da carta dos interferentes⁶⁵.

Recentemente, Araci utilizou as cartas de controle multivariadas para monitorar os principais parâmetros de qualidade de óleos lubrificantes de motor: viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática a 40 °C e a 100 °C, índice de viscosidade e a concentração dos elementos cálcio, fósforo, magnésio e zinco. Através das cartas de controle foi possível determinar as amostras que estavam fora dos parâmetros de qualidade⁶⁶.

3.5.3 Cartas de Controle baseadas no Sinal Analítico Líquido

O NAS foi definido como sendo a parte do sinal analítico ortogonal às contribuições de outros possíveis constituintes presentes na amostra. O vetor NAS é diretamente proporcional à concentração do analito de interesse^{67,68}.

Com base nesta metodologia, o sinal analítico é dividido em três contribuições independentes. Na Figura 6 está a representação da divisão do sinal instrumental \mathbf{r} em três contribuições, vetor NAS (\mathbf{r}_k^*) que representa o analito, o vetor interferente (\mathbf{r}_{INT}) que representa o outro constituinte da amostra (geralmente a matriz) e um vetor de resíduo (\mathbf{r}_{RES}), que representa as variações espectrais não explicadas pelo vetor NAS e o vetor interferente, que em condições normais de operação contém somente o ruído instrumental. O vetor de regressão NAS (\mathbf{b}_k) representa a direção na qual foi projetado o vetor NAS (\mathbf{r}_k^*)⁶¹.

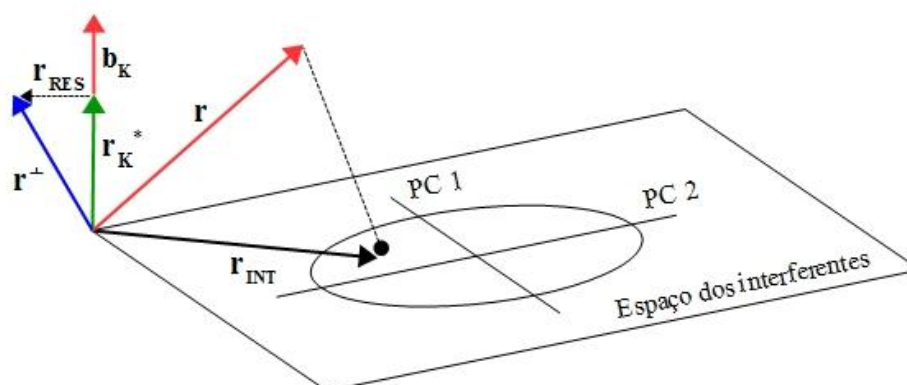


Figura 6: Representação da divisão do espectro \mathbf{r} nos vetores: \mathbf{r}^\perp (NAS+resíduo), \mathbf{r}_k^* (vetor NAS), \mathbf{r}_{INT} (vetor interferente) e \mathbf{r}_{RES} (vetor resíduo)⁶¹.

De acordo com a equação 3, qualquer espectro \mathbf{r} ($J \times 1$) pode ser dividido em três partes independentes como mostrado na Figura 6: o vetor NAS (\mathbf{r}_k^*); um vetor de interferência (\mathbf{r}_{INT}); e um vetor residual (\mathbf{r}_{RES}). Após essa divisão três cartas de controle podem ser construídas: carta NAS, carta dos interferentes e carta dos resíduos⁶¹.

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_k^* + \mathbf{r}_{INT} + \mathbf{r}_{RES} \quad (3)$$

3.5.3.1 Construção das Cartas de Controle

A construção das cartas de controle consiste em duas etapas: a primeira é a definição do espaço dos interferentes (\mathbf{PP}^+), descrevendo todas as variações devido a outros componentes da amostra. É definido através de uma análise por componentes principais (PCA) e a segunda é o cálculo do vetor de regressão NAS (\mathbf{b}_k) (exclusivo para o analito), do vetor interferente e do vetor resíduo. Para isso, dois conjuntos de amostras são necessários, um com todos os constituintes, exceto o analito, para construção do espaço dos interferentes e outro conjunto incluindo o analito⁶¹.

Com isso, a primeira etapa na construção das cartas de controle envolve os seguintes procedimentos⁶¹:

Definição do Espaço do Interferente

Com as amostras sem a presença do analito, no caso deste trabalho o biodiesel de soja puro, o espaço dos interferentes é definido através de uma PCA, equação 4:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (4)$$

onde \mathbf{X} é uma matriz de dimensões $I_b \times J$, sendo J o número de variáveis e I_b o número de amostras utilizadas para definir o espaço do interferente; \mathbf{T} é a matriz de escores de dimensão $I_b \times A$, onde A é o número de componentes principais utilizadas pelo PCA; \mathbf{P} é a matriz de pesos de dimensões $J \times A$; \mathbf{E} é a matriz resíduo de dimensão $I_b \times J$.

Os pesos definem um modelo para o espaço dos interferentes e o número de componentes principais, ilustra o número de fenômenos independentes nos espectros das amostras da matriz \mathbf{X} , por exemplo, variação na composição dos componentes majoritários.

O número de componentes principais selecionadas deve representar uma quantidade suficiente de informação descritiva do conjunto de amostra. Deve notar-se que não é possível realizar uma separação completa de uma variação sistemática e de uma não sistemática, fazendo uma PCA; ou seja, algum ruído espectral será incorporado no espaço das PC's.

A partir da definição do espaço do interferente, são calculados o vetor interferente, o vetor NAS e o vetor resíduo com amostras consideradas dentro do controle e com todos os constituintes, incluindo o analito. No caso deste trabalho, amostras de blendas de biodiesel de soja e sebo.

Vetor Interferente

O vetor interferente (\mathbf{r}_{INT}) é determinado pela projeção de qualquer espectro \mathbf{r} no espaço dos interferentes, equação 5:

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

onde \mathbf{r} é o vetor de dimensão $J \times 1$ com todas as informações espectrais, incluindo o analito e \mathbf{P}^+ é a pseudoinversa da matriz \mathbf{P} .

Vetor de regressão NAS

O vetor de regressão NAS que é definido como sendo a parte ortogonal ao espaço dos interferentes, é determinado pela equação 6:

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

onde \mathbf{B}_k é a matriz que contém os vetores, os quais são todos ortogonais ao espaço dos interferentes de dimensão $I \times J$, em que I é o número de amostras dentro do controle utilizadas para calcular o vetor de regressão NAS, \mathbf{I}_J é a matriz identidade de dimensão $J \times J$, \mathbf{R} é a matriz de dimensão $I \times J$ com somente amostras dentro do controle.

No entanto, \mathbf{B}_k contém várias direções ortogonais ao espaço do interferente, assim a média para todos os vetores ortogonais é calculada de acordo com a equação 7, obtendo-se assim uma única direção:

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

onde \mathbf{b}_k é chamado o vetor de regressão NAS e I é número de amostras dentro do controle usadas para construir o modelo.

Agora segundo a equação 8, o vetor NAS de qualquer espectro \mathbf{r} pode ser calculado por uma projeção do espectro para o vetor de regressão NAS (\mathbf{b}_k).

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

É importante notar na Figura 6, que existe uma pequena diferença entre o \mathbf{r}^\perp e \mathbf{r}_k^* , este é o vetor residual (\mathbf{r}_{RES}), calculado como a parte do espectro que não foi descrito pelo vetor NAS ou pelo vetor do interferente, sendo uma simples subtração vetorial, equação 9:

$$\mathbf{r}_{\text{RES}} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{INT}} - \mathbf{r}_k^* \quad (9)$$

Após definidos os três vetores, as cartas de controle podem ser construídas com amostras consideradas dentro do controle (\mathbf{R}_{NOC}); o subscrito NOC indica amostras dentro do controle⁶¹.

Carta NAS

Para construir a carta NAS, os espectros das amostras dentro do controle (\mathbf{R}_{NOC}) são projetados no vetor de regressão NAS, sendo que são proporcionais à concentração do analito na amostra. O valor da projeção é um escalar chamado de valor de NAS. Para determinar os limites estatísticos para a carta NAS, o valor de NAS para cada um dos sinais instrumentais das amostras dentro do controle é calculado de acordo com a equação 10:

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

onde $\mathbf{nas}_{\text{NOC}}$ é um vetor com o valor de NAS para cada espectro das amostras dentro do controle.

Os limites são calculados pela média dos valores de NAS ($\overline{\mathbf{nas}}_{\text{NOC}}$) e o desvio padrão (S_{NOC}) das amostras dentro do controle, de acordo com a equação 11 para um limite de 95% de confiança no caso deste trabalho. Com estes valores, os limites estatísticos são plotados na carta NAS.

$$\overline{\mathbf{nas}}_{\text{NOC}} \pm 2 \times S_{\text{NOC}} \text{ para um limite de 95\% de confiança} \quad (11)$$

O mesmo procedimento é realizado para novas amostras, ou conjuntos de amostras utilizadas para validar os limites da carta NAS, equação 12:

$$\mathbf{nas}_{\text{novas}} = \mathbf{R}_{\text{novas}}^T \mathbf{b}_k \quad (12)$$

Carta de Controle do Interferente

A carta de controle do interferente é baseada na distância da projeção dos espectros das amostras dentro do controle no espaço do interferente (\mathbf{PP}^+), que foi determinado através de uma PCA. Assim, as amostras projetadas na área delimitada pela elipse formada pelas duas componentes principais, simbolizadas na Figura 6, são consideradas dentro do controle; e amostras projetadas além desses limites, são consideradas fora de controle.

Em primeiro lugar, os espectros das amostras dentro do controle são projetados sobre o espaço dos interferentes, de acordo com a equação 14:

$$\mathbf{R}_{INT} = \mathbf{PP}^+ \mathbf{R}_{NOC} \quad (14)$$

onde \mathbf{R}_{INT} é a matriz dos interferentes composta pelas amostras dentro do controle de dimensão $I \times J$, onde I é o número de amostras.

Após \mathbf{R}_{INT} é projetado no modelo PCA para obterem-se os valores de escores, equação 15:

$$\mathbf{T}_{NOC} = \mathbf{R}_{INT}^T \mathbf{P} (\mathbf{P}^T \mathbf{P})^{-1} \quad (15)$$

onde \mathbf{T}_{NOC} é a matriz de escores com dimensão $I \times A$, em que A é o número de componentes principais retidos no modelo PCA.

Assim a distância das amostras ao centro da elipse pode ser calculada através da equação 16:

$$\mathbf{d}_{NOC,i} = (\mathbf{t}_{NOC,i} - \bar{\mathbf{t}}_{NOC})^T \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{t}_{NOC,i} - \bar{\mathbf{t}}_{NOC}) \quad (16)$$

onde $\mathbf{d}_{NOC,i}$ é a distância dos interferentes ao centro da elipse formados pelas duas primeiras componentes principais, no caso do exemplo da Figura 6, $\mathbf{t}_{NOC,i}$ é o vetor escore com dimensão $1 \times A$, $\bar{\mathbf{t}}_{NOC}$ é o valor médio dos escores contidos na matriz \mathbf{T}_{NOC} , \mathbf{S} denota a matriz de covariância centrada na média dos escores com dimensão $A \times A$.

Já o limite para carta do interferente é determinado através da equação 17:

$$\mathbf{D}_{\text{lim},0,95} = \mathbf{F}_{0,95(A, I_{\text{NOC}}-A)} \left(\frac{A(I_{\text{NOC}}^2 - I_{\text{NOC}})}{I_{\text{NOC}}(I_{\text{NOC}}-A)} \right) \quad (17)$$

onde $\mathbf{F}_{0,95}$ é valor da distribuição F com 95% de confiança em que o índice $(I_{\text{NOC}}-A)$ refere-se ao número de graus de liberdade, I_{NOC} é o número de amostras dentro do controle e A é número de componentes principais.

Mesmo procedimento é realizado para novas amostras, de acordo com as equações 18, 19 e 20.

$$\mathbf{R}_{\text{INT},\text{novas}} = \mathbf{P}\mathbf{P}^T \mathbf{R}_{\text{novas}} \quad (18)$$

$$\mathbf{T}_{\text{novas}} = \mathbf{R}_{\text{INT}}^T \mathbf{P}(\mathbf{P}^T \mathbf{P})^{-1} \quad (19)$$

$$\mathbf{d}_{\text{novas},i} = (\mathbf{t}_{\text{NOC},1} - \bar{\mathbf{t}}_{\text{NOC}})^T \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{t}_{\text{NOC},i} - \bar{\mathbf{t}}_{\text{NOC}}) \quad (20)$$

Carta de Controle do Resíduo

Os espectros das amostras dentro do controle também são usados para calcular o limite da carta do resíduo, que se baseia no Q-statistic⁶⁹. Para determinar os vetores residuais dos sinais instrumentais das amostras dentro do controle, primeiro é necessário o cálculo da matriz NAS ($\mathbf{R}_{\text{NOC}}^*$), pois a carta dos resíduos representa a parte do sinal que não foi modelada pela carta NAS e dos interferentes, equação 21:

$$\mathbf{R}_{\text{NOC}}^* = \mathbf{b}_k (\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{R}_{\text{NOC}} \quad (21)$$

Em seguida a matriz resíduo (\mathbf{R}_{RES}), equação 22:

$$\mathbf{R}_{\text{RES}} = \mathbf{R}_{\text{NOC}} - \mathbf{R}_{\text{INT}} - \mathbf{R}_{\text{NOC}}^* \quad (22)$$

Assim de acordo com Jackson e Mudholkar⁶⁹, o limite é calculado da seguinte forma:

$$\mathbf{Q}_{\text{NOC}} = \mathbf{R}_{\text{RES}}^T \mathbf{R}_{\text{RES}} \quad (23)$$

onde \mathbf{Q}_{NOC} é a matriz com dimensão $I \times I$.

A diagonal da matriz \mathbf{Q}_{NOC} contém os valores Q-statistic que serão plotados na carta dos resíduos. O limite de confiança Q é calculado conforme as equações 24, 25 e 26:

$$Q_\alpha = \theta_1 \left[c_\alpha \frac{\sqrt{2\theta_2 h_0^2}}{\theta_1} + 1 + \frac{\theta_2 h_0 (h_0 - 1)}{\theta_1^2} \right]^{\frac{1}{h_0}} \quad (24)$$

onde C_α é o desvio padrão normal.

$$\theta_i = \sum_{j=A+1}^n \lambda_j^i \quad i = 1, 2, 3 \quad (25)$$

onde A corresponde ao número de PC's retidos no modelo, e "n" ao numero total de componentes principais (ou número total de amostras).

$$h_0 = 1 - \left(\frac{2\theta_1 \theta_3}{3\theta_2^2} \right) \quad (26)$$

Mesmo procedimento é realizado para novas amostras, de acordo com as equações 27, 28 e 29.

$$\mathbf{R}_{\text{NOC}}^* = \mathbf{b}_k (\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{R}_{\text{NOC}} \quad (27)$$

$$\mathbf{R}_{\text{RES}} = \mathbf{R}_{\text{NOC}} - \mathbf{R}_{\text{INT}} - \mathbf{R}_{\text{NOC}}^* \quad (28)$$

$$\mathbf{Q}_{\text{NOC}} = \mathbf{R}_{\text{RES}}^T \mathbf{R}_{\text{RES}} \quad (29)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras de biodiesel sintetizadas a partir de óleo vegetal de soja comercial e óleo de soja proveniente de extração do grão de soja em laboratório e amostras de biodiesel de soja cedidas pela empresa Bianchini S.A., Município de Canoas, Rio Grande do Sul. O biodiesel de sebo bovino foi produzido pela empresa Biocapital, Município de Charqueada, São Paulo. Para a síntese dos demais biodieseis, a reação de transesterificação foi baseada na metodologia *Transesterification Double Step Process* (TDPS)³⁷.

4.1 REAGENTES

Para a síntese do biodiesel, foram utilizados metanol (CH₃OH- Neon) 99% (m/m) P.A como agente transesterificante, hidróxido de potássio (KOH - Synth) 85% (m/m) e ácido sulfúrico (H₂SO₄ - ROQuimios) como catalisadores e sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄- Dinâmica) para remoção de água. Clorofórmio-D 99,8% (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) como solvente para análise de RMN ¹H. Para determinar o Índice de Iodo, foram utilizados solução de Wijs 0,1 Mol/L (ICl – Neon), solução de tiosulfato de sódio 0,1N (Neon), solução de iodeto de potássio 15%(m/V) (Synth) e solução de amido 1% (m/m) preparados previamente e Cicloexano (Synth), e hexano grau industrial para o processo de extração do óleo. Para cromatografia foram utilizados terc-butanol (C₄H₁₀O - Vetec) 99% (m/m) P.A, n-butanol (C₄H₁₀O - Merck) 99% (m/m) P.A.

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Extração do Óleo de Soja

Foram adquiridos grãos de soja de produtores da região central do Rio Grande do Sul, com o objetivo de garantir que o processo de extração do óleo de soja seja controlado e, logo, invariável na síntese do biodiesel. O sistema Soxhlet foi utilizado como método de extração, e hexano como solvente extrator.

Cerca de 300 gramas dos grãos moídos num liquidificador industrial foram utilizados para a extração do óleo. O tempo de extração foi de 2 horas, totalizando 6 ciclos de extração e o volume de hexano utilizado foi de 750 mL. Após, o óleo passou por duas etapas de purificação:

Na primeira etapa o óleo de soja passou por um processo de degomagem, que consistiu na retirada de fosfatídeos, proteínas e outras substâncias coloidais. Neste processo, foram adicionados 2 mL de água destilada a 100 mL do óleo bruto sob agitação e aquecimento (70°C) por 20 minutos, assim ocorre a hidratação do material coloidal, levando a formação de emulsões, que foram removidas por centrifugação⁷⁰ a 2800 rpm por 25 minutos.

A próxima etapa é chamada de neutralização, pois foram adicionados 4 mL hidróxido de sódio 5% sob agitação em 100 mL do óleo de soja que foi degomado, que reage com os ácidos graxos livres para formar sabões. Em seguida, a mistura passou novamente por um processo de centrifugação a 2800 rpm por 25 minutos, que separou os sabões formados (borra) do óleo⁷⁰.

4.2.2 Síntese do biodiesel

O biodiesel foi preparado a partir da reação de transesterificação com metanol e os óleos vegetais utilizando-se hidróxido de potássio e ácido sulfúrico como catalisadores. Na primeira etapa da síntese, denominada de catálise básica, uma solução de hidróxido de potássio (1,07g) em metanol (83 mL) foi preparada sob aquecimento (40°C). Essa solução foi adicionada a um reator que continha 200 mL de óleo vegetal previamente aquecido a 65°C. A reação permaneceu em refluxo e sob agitação por 30 minutos. Na segunda etapa, denominada de catálise ácida, foram adicionados 0,5 mL de ácido sulfúrico e 41 mL de metanol, permanecendo a reação sob refluxo e agitação por mais 90 minutos.

Ao final da reação o sistema foi resfriado até temperatura ambiente (25°C), formando duas fases distintas. A fase superior era formada pelo biodiesel, parte do óleo que possivelmente não reagiu e metanol. A fase inferior era composta de glicerol e de grande parte do metanol, que foi adicionado em excesso para garantir o deslocamento do equilíbrio da reação para os produtos. Após separação das fases em um funil de separação, o metanol foi removido de ambas as fases por evaporação sob vácuo e por aquecimento num rotaevaporador. Por fim, o biodiesel foi lavado com água destilada para ajustar o pH, que deve ficar entorno de 7, e seco com sulfato de sódio anidro.

4.2.3 Caracterização do biodiesel

Todas as amostras sintetizadas foram analisadas pelas seguintes técnicas:

Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H)

Aliquota de aproximadamente 15 mg da amostra de biodiesel foi solubilizada em 550 μL de Clorofórmio-D 99,8% e os espectros foram adquiridos em um equipamento da Varian-INOVA 300, 300 MHz. As condições de análise foram: pulso 90° e tempo de relaxação de 10s.

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros ATR-FTIR foram obtidos mediante espectrofotômetro (FTIR Spectrum 400, Perkin Elmer - acoplado num acessório de reflectância total atenuada horizontal (HATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe)) empregando um laser gás hélio/neon. Todas as amostras foram medidas em duplicatas e na faixa de 4.000 a 700 cm^{-1} , a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

Os espectros no NIR foram obtidos mediante espectrofotômetro (FTIR Spectrum 400, Perkin Elmer) com esfera de integração, com detector Índio-Gálio-Arsênio (InGaAs). Todas as amostras foram medidas em duplicatas e na faixa de 10.000 a 4.000 cm^{-1} , a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

Análise de Metanol

Para análise de metanol foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector de ionização na chama (GC-FID) da Shimatzu com injetor automático, com as seguintes condições analíticas: Coluna DB5 com 30 metros de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária; Nitrogênio como gás de arraste com pressão de 77KPa, volume de injeção de amostra foi de 0,5 μL e injeção em modo Split (1:50). O aquecimento do forno ocorreu na seguinte sequência: temperatura inicial de 50°C , mantida por 2 minutos aumentando 5°C min^{-1} até 100°C e $30^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura final de 300°C mantida por 10 minutos. Estas condições foram adaptadas da norma ABNT 15343⁷¹.

Índice de Iodo

O índice de iodo foi determinado via titulação de acordo com o método AOAC Cd1b-87⁷². Aproximadamente 0,264g de amostra de biodiesel foi solubilizada em cicloexano, após foram adicionados 25 mL de reagente de Wijs (cloreto de iodo em ácido acético) e deixado em repouso por 1h no escuro. Ao final deste tempo, foram adicionados 20 mL de solução aquosa de iodeto de potássio 15% (m/V) e 100 mL de água destilada. Titulou-se com uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até que a cor amarela, devido ao composto iodado desaparecesse. Adicionaram-se algumas gotas de solução de amido 1% e prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento total da cor azul depois de forte agitação. Um teste em branco foi realizado com a solução sem a amostra.

O cálculo do índice de iodo foi realizado conforme a equação 30:

$$\text{índice de iodo} = \frac{(B - S) \times C \times 12,69}{\text{massa, g de amostras}} \quad (30)$$

onde B é o volume gasto, em mL, na titulação do branco, S é o volume gasto, em mL, na titulação da amostras, C é a concentração, em mol L⁻¹, da solução padrão de tiosulfato de sódio. O resultado é expresso em g de iodo/100g de ésteres metílicos de ácido graxo.

4.3 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CONSTRUÇÃO DAS CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS

Foram avaliadas blendas de biodiesel de soja e biodiesel de sebo em duas diferentes proporções. Blenda composta por 80% de biodiesel de soja e 20% de biodiesel de sebo (80:20) e blenda composta por 70% de biodiesel de soja e 30% de biodiesel de sebo (70:30). Estas proporções foram escolhidas em função de que no Rio Grande do Sul os teores de sebo geralmente não ultrapassam os 30% e considerando que estas proporções atendem às especificações do PEFF na região sul que é 14°C de novembro a março, 5°C de maio a setembro e 10°C em abril e outubro^{40,45}. Assim, foi definido que o biodiesel de sebo é o analito e sua variação será representada na carta NAS e o biodiesel de soja o constituinte majoritário, sendo representado na carta do interferente. Foram preparadas 89 amostras utilizando balança analítica 0,0001g, para produzir um volume final de amostra de 1,5 mL, que foram homogeneizadas através de vórtex por 1 minuto.

4.3.1 Blendas de biodiesel de soja e sebo bovino (80:20)

Para definir o espaço dos interferentes foram utilizadas 4 amostras de biodiesel de soja puro. As demais amostras foram divididas em conjuntos como descrito a seguir:

a) Conjunto A: Foram preparadas 11 amostras com mistura de biodiesel produzido a partir de soja e sebo (80% de biodiesel de soja e 20% biodiesel de sebo com uma variação de 5% acima ou abaixo dos 20%) consideradas dentro do controle para calibração das cartas de controle (Tabela 5).

Tabela 5: Composição das amostras de biodieseis dentro do controle para calibração (80:20).

Amostras											
B100	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(%) Sebo	19	19,4	19,5	19,7	20	20	20,1	20,1	20,3	20,8	21
(%) Soja	81	80,6	80,5	80,3	80	80	79,9	79,9	79,7	79,2	79

b) Conjunto B: Foram preparadas 17 amostras com teor de biodiesel de sebo na faixa de 15 a 29% na blenda, para validação dos limites das cartas, (Tabela 6).

Tabela 6: Composição das amostras de biodieseis para validação dos limites das cartas de controle (80:20).

Amostras																	
B100	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
(%)Sebo	15	16	16	17	19	20	21	21	21,5	21,5	22	22	23	25	26	28	29
(%)Soja	85	84	84	83	81	80	79	79	78,5	78,5	78	77	77	75	74	72	71

c) Conjunto C: Foram preparadas 10 amostras contaminadas com óleo de soja *in natura*, simulando possíveis adulterações (Tabela 7), consideradas fora de controle. Foi alterada a concentração de biodiesel de soja na mistura permanecendo constante a quantidade de biodiesel de sebo (20%).

Tabela 7: Composição das amostras de biodieseis adulteradas com óleo de soja (80:20).

Amostras										
B100	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(%) Biodiesel de Sebo	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(%) Biodiesel de Soja	79	78,7	78,2	78	76,8	75,6	75	73,7	72,7	71
(%) Óleo de Soja	1	1,3	1,8	2	3,2	4,4	5	6,3	7,3	9

e) Conjunto D: Foram preparadas 9 amostras, duas em que o biodiesel de soja utilizado para preparar a blenda tinha rendimento acima de 96,5% e sete amostras com baixo rendimento abaixo de 96,5%, simulando problemas no processo de produção do biodiesel (Tabela 8), consideradas fora de controle. Não foi alterada a proporção de biodiesel de soja ou de sebo na blenda permanecendo (80:20).

Tabela 8: Amostras de biodiesel de soja com rendimento entre 72,9 e 99% utilizado na blenda (80:20).

Amostras									
Biodiesel de Soja	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(%) Rendimento	99,0	99,0	72,9	74,5	81,4	87,1	88,2	91,1	94,7

d) Conjunto E: Foram preparadas 10 amostras em que o biodiesel de soja utilizado na blenda estava contaminado com metanol, simulando possíveis falhas no processo de purificação. O metanol é responsável pela corrosão de metais, particularmente de alumínio, assim como para a diminuição do ponto de ignição do combustível. Como tal, o teor máximo de metanol em biodiesel especificado é 0,2% (m/m). Todas as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa para confirmar a presença de metanol. Não foi alterada a proporção de biodiesel de soja ou de sebo na blenda permanecendo (80:20), (Tabela 9), consideradas fora de controle.

Tabela 9: Teor de metanol presente nas amostras de biodiesel de soja utilizado na blenda (80:20).

Amostras										
Biodiesel de Soja	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(%) Metanol	0,13	0,12	0,20	0,22	0,25	0,24	0,33	0,36	0,44	0,44

4.3.2 Blendas Biodiesel de Soja e Sebo (70:30)

a) Conjunto F: Foram preparadas 11 amostras com mistura de biodiesel produzido a partir de soja e sebo (70% de biodiesel de soja e 30% biodiesel de sebo com uma variação de 3,3% acima ou abaixo dos 30%) consideradas dentro do controle para calibração das cartas de controle (Tabela 10).

Tabela 10: Composição das amostras de biodieseis dentro do controle para calibração (70:30).

Amostras											
B100	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(%) Sebo	30	29,8	30,3	30	29,7	29,3	30	29,2	30,8	31	29,5
(%) Soja	70	70,2	69,7	70	70,3	70,7	70	70,8	69,2	69	70,5

b) Conjunto G: Foram preparadas 12 amostras com teor de biodiesel de sebo na faixa de 23 a 37% na blenda, para validação dos limites da carta NAS, consideradas fora de controle, (Tabela 11).

Tabela 11: Composição das amostras de biodieseis para validação dos limites das cartas de controle (70:30).

Amostras												
B100	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(%) Sebo	23	23	25	25	26	28	34	35	36	36	37	37
(%) Soja	77	77	75	75	74	72	66	65	64	64	63	63

c) Conjunto H: Foram preparadas 9 amostras contaminadas com óleo de soja *in natura*. Foi alterada a concentração de biodiesel de soja na mistura permanecendo constante a quantidade de biodiesel de sebo (30%), simulando possíveis adições de adulterantes (Tabela 12), consideradas fora de controle.

Tabela 12: Composição das amostras de biodieseis adulteradas com óleo de soja (70:30).

Amostras										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
(%) Biodiesel de Sebo	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
(%) Biodiesel de Soja	69	68,7	68,2	68	66,8	65	64,7	63,3	61	
(%) Óleo de Soja	1	1,3	1,8	2	3,2	5	6,3	7,3	9	

4.3.3 Amostras para Análise no Infravermelho Próximo (NIR)

Para realizar um estudo preliminar no infravermelho próximo foram escolhidas 16 amostras das blendas de 80:20, 8 amostras do conjunto A de calibração e 8 amostras do conjunto B de validação.

a) Conjunto I: Amostras do conjunto A selecionadas para calibração das cartas de controle:

Tabela 13: Composição das amostras de biodieseis para calibração – NIR - (80:20).

Amostras								
B100	1	2	3	4	5	6	7	8
(%) Sebo	19	19,4	19,5	19,7	20	20	20,1	20,1
(%) Soja	81	80,6	80,5	80,3	80	80	79,9	79,9

b) Conjunto J: Amostras do conjunto B selecionadas validação das cartas de controle:

Tabela 14: Composição das amostras de biodieseis para validação dos limites das cartas de controle – NIR - (80:20).

Amostras								
B100	1	2	3	4	5	6	7	8
(%) Sebo	15	19	20	21	25	26	28	29
(%) Soja	85	81	80	79	75	74	72	71

4.4 ANÁLISE MULTIVARIADA

O software utilizado para estes estudos foi o Matlab 7.11 (MathWorks Inc., Natick, MA), rotinas do PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.) e o pacote iToolbox e a construção das cartas de controle foi feita em uma rotina pré-estabelecida em ambiente Matlab. (<http://www.models.kvl.dk>, Copenhagen, Denmark). Computador utilizado: Intel Centrino Duo, 1.67 GHz.

A todos os espectros de ATR-FTIR foi aplicada a primeira derivada (algoritmo Savistky-Golay, 15 pontos, polinômio de segunda ordem).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO, ÍNDICE DE IODO E METANOL RESIDUAL

Para avaliar o grau de conversão total dos ésteres metílicos, bem como verificar a presença de impureza no biodiesel produzido a partir do óleo de soja extraído em laboratório, todas as amostras de biodieseis produzidas foram analisadas por RMN ^1H . Na Figura 6 é apresentado o espectro de RMN ^1H do biodiesel, obtido a partir do óleo de soja extraído; os demais espectros encontram-se em anexo (item 9.1).

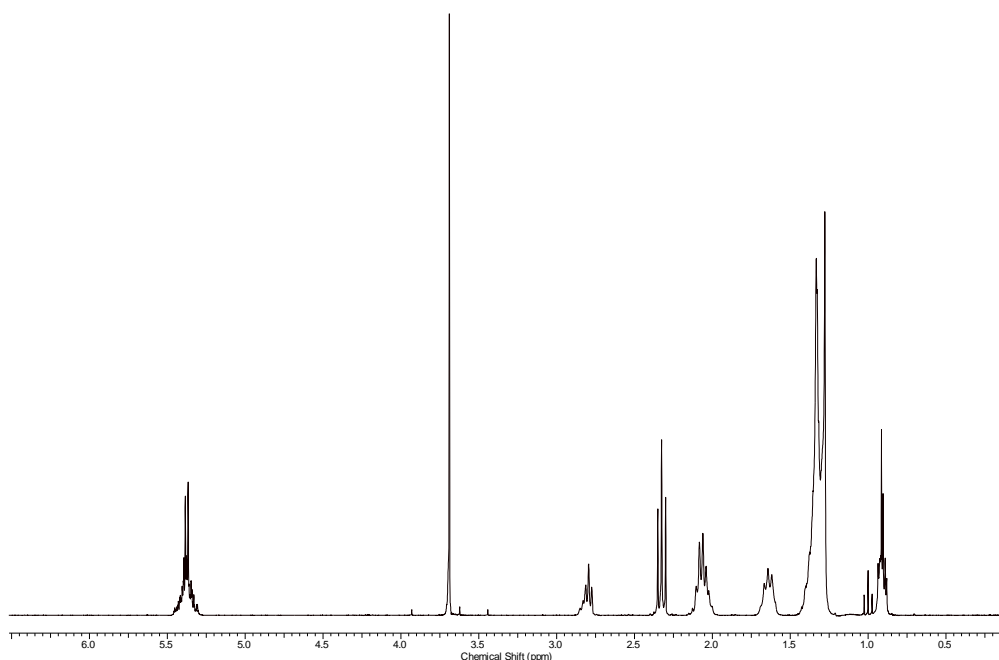


Figura 7: Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico de óleo de soja obtido via extração.

Pela análise qualitativa do espectro já é possível constatar que não há resíduos representativos de tri-, di- e monoglicerídeos, pois não há presença de sinais de hidrogênio na faixa de 4,1 a 4,3 ppm, que corresponde aos quatro hidrogênios da sequência glicéridica ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$). Já o hidrogênio do grupo metino ($-\text{CH}-$) está localizado em 5,2 ppm, sobrepondo-se aos sinais dos hidrogênios das insaturações.

A formação dos ésteres metílicos é indicada pelo aparecimento do sinal intenso em 3,6 ppm, uma vez que este pico está na região dos hidrogênios do grupo éster metílico (-COOCH₃), assim o grau de conversão (C_{ME}) dos ésteres metílicos é obtido pelo valor da integral do sinal correspondente aos hidrogênios do grupo éster metílicos (I_{ME}) conforme equação 31:

$$C_{ME} = 100 \left(\frac{\frac{I_{ME}}{3}}{\frac{I_{\alpha-CH_2}}{2}} \right) \quad (31)$$

A base do cálculo é o sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno adjacente a carbonila do éster (α -CH₂), o qual corresponde a dois hidrogênios e surge isoladamente em 2,3 ppm, sem somar-se a sinais de outros hidrogênios do biodiesel produzido e de outros produtos intermediários da reação, com isso $I_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integral do sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno. A escolha deste sinal deve-se também ao fato deste grupo estar presente em todas as moléculas derivadas de triglicerídeos, as quais incluem o óleo não reagido, di e monoglicerídeos, sabões e quaisquer outras espécies de longa cadeia carbônica que possam ser formadas durante o processo. Os fatores 3 e 2 são adicionados para correção das integrais conforme o número de hidrogênio correspondentes a cada sinal, sendo que o grupo éster metílico apresenta três hidrogênios (-COOCH₃ – 3,6 ppm) e o grupo metileno adjacente à carbonila apresenta dois hidrogênios (α -CH₂ – 2,3 ppm)^{37,73}.

O grau de conversão para as sínteses realizadas ficou na faixa de 98 a 99% para todas os biodieseis empregados na calibração das cartas de controle, demonstrando que todas as amostras submetidas à transesterificação apresentaram adequada conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos e pela inspeção dos espectro verificou-se a ausência de impurezas remanescentes do processo. Um conjunto especial de biodieseis de soja não conforme segunda a ANP, foi utilizado tendo os valores de conversão compreendidos entre 72,9 e 94,7, calculados da mesma forma descrita.

O índice de iodo é relativo ao número de duplas ligações dos ácidos graxos, sendo somente dependente da origem do biodiesel e ficou na faixa de 120 a 130 gI₂/100g, para os biodieseis de soja produzidos e 60 gI₂/100g para o biodiesel de sebo, estando de acordo com as características de cada matéria-prima, pois o biodiesel de sebo tem menor número de insaturações, por apresentar maior teor de ácidos graxos saturados.

As análises por cromatografia a gás para avaliar a presença de metanol residual no biodiesel demonstraram que o processo de purificação para remoção de álcool foi eficiente, visto que o teor de metanol ficou abaixo do limite de detecção da curva de calibração (0,05% (m/m)).

5.2 AVALIAÇÃO DO BIODIESEL POR FTIR

Os espectros de infravermelho médio na região de 3.050 a 750 cm^{-1} das amostras de biodieseis de soja e sebo estão apresentados na Figura 8. Mesmo havendo uma diferença significativa na composição de ácidos graxos presentes no biodiesel de sebo e no biodiesel de soja, pela análise dos espectros essa diferença é pequena, devido à similaridade nas bandas de absorção dos modos vibracionais associados aos grupos funcionais presentes em ambos os biodieseis.

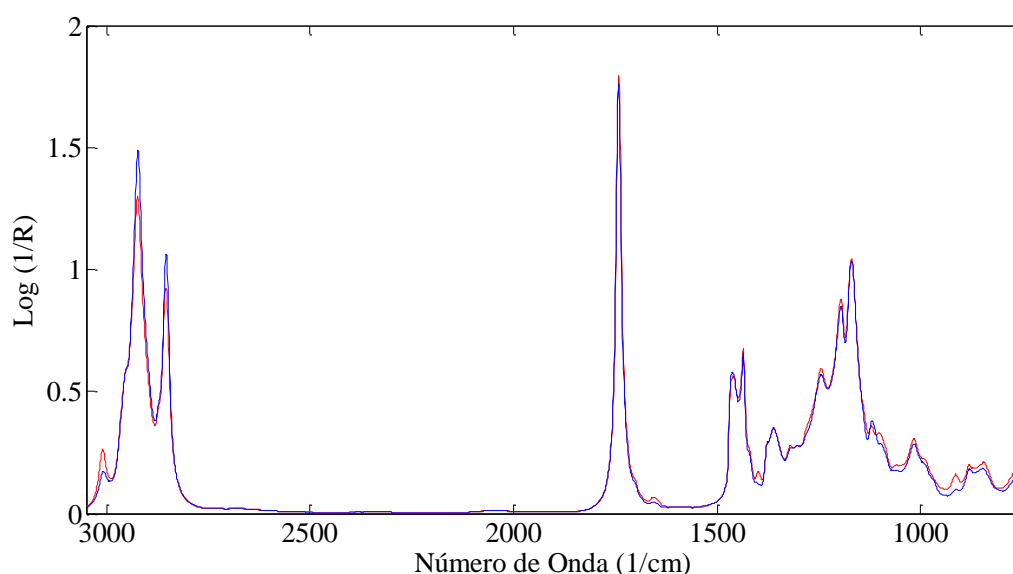


Figura 8: Espectros de HATR-FTIR das amostras: Biodiesel de soja (vermelho) e Biodiesel de sebo (azul).

Os espectros obtidos por FTIR apresentam modos e combinações vibracionais de grupos funcionais dos ácidos graxos presentes na composição química do biodiesel, com bandas de absorção de maior intensidade na região de 3.050 a 2.800 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações de deformação axial das ligações C-H dos grupamentos metila (CH_3), metileno (CH_2) e das ligações duplas ($\text{CH}=\text{CH}$)⁷⁴.

As bandas com intensidade intermediária, que aparecem na região de 1.500 a 1.300 cm^{-1} , são originárias das vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno. A banda que aparece aproximadamente na região de 1.750 cm^{-1} é referente às vibrações de deformação axial do grupo carbonila (C=O) presente nos ésteres alifáticos constituintes do biodiesel. Na região de 1.300 a 900 cm^{-1} , que contém parte da região de “impressão digital” dos compostos, encontram-se as bandas de absorção referentes às vibrações de deformação axial da ligação C-O dos ésteres constituintes do biodiesel⁷⁴.

5.3 CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS

Devido à similaridade dos espectros dos biodieseis discutida anteriormente, foi necessário avaliar as regiões espectrais que apresentavam a maior discriminação entre os biodieseis de soja e sebo, para tanto foi empregado a análise por componentes principais por intervalo (*i*PCA). Foi utilizado o espectro médio das amostras e a todos os dados espectrais foi aplicada a primeira derivada.

A *i*PCA é similar à PCA, porém antes de realizar as operações matriciais, a *i*PCA divide o espectro em *i* intervalos equidistantes. Ou seja, para $i = 16$, o espectro é dividido em dezesseis intervalos, e a PCA é então conduzida para cada intervalo separadamente. No presente trabalho, os valores de *i* foram 8 e 16 e cada PCA foi avaliada separadamente, sendo o critério de escolha do intervalo uma pré-avaliação do comportamento das cartas de controle com as amostras de calibração, assim o intervalo 15 (variância acumulada nas duas primeiras componentes de 99,42%) foi escolhido, pois foi o intervalo que gerou a melhor classificação das amostras nas cartas de controle.

Nas Figuras 9a e 9b é apresentada a faixa espectral definida para construção das cartas de controle, antes e após aplicação da primeira derivada, que corresponde à região de 1.111 a 906 cm^{-1} (intervalo 15).

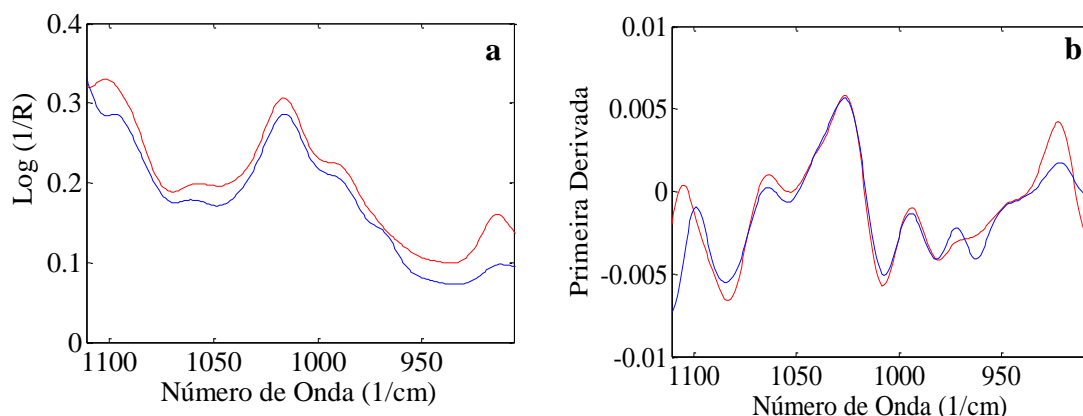


Figura 9: Faixa espectral 1.111 a 906 cm^{-1} dos espectros por HATR-FTIR das amostras de biodieseis de soja (vermelho) e sebo (azul), **a**) sem tratamento e **b**) com aplicação da primeira derivada.

A região de 1.111 a 906 cm^{-1} corresponde às bandas de absorção dos modos de deformações de ligações duplas (*trans* -CH = CH-) e ligações entre carbono e oxigênio dos ésteres (-CO- O-)⁷⁴, a diferença na intensidade do sinal pode ser associada ao baixo grau de insaturação do biodiesel de sebo.

5.3.1 Blendas de biodiesel de soja e sebo (80:20)

Com a utilização das cartas de controle multivariadas baseadas no NAS, duas situações podem ocorrer: amostras dentro dos limites calculados para as três cartas de controle, carta NAS, carta dos interferentes e carta dos resíduos consideradas dentro do controle ou amostras que estejam fora dos limites em qualquer umas das três cartas consideradas fora de controle.

As amostras que estão dentro do controle (conjunto A), foram utilizadas para calcular o vetor de regressão NAS, vetor interferente e vetor resíduo e determinar os limites de cada carta: NAS, interferentes e resíduos, com um nível de confiança de 95%. As amostras de biodiesel de soja puro foram utilizadas para determinar o espaço dos interferentes e as amostras que estão fora de controle (conjunto B, C, D e E) foram utilizadas para validar o conjunto de cartas.

A primeira etapa para construção das cartas de controle é a definição do espaço dos interferentes, que foi determinado através da aplicação da análise por componentes principais (PCA) com os espectros das amostras de biodiesel de soja puro. O número de componentes principais foi determinado através do maior número de amostras classificadas corretamente na carta NAS, conforme anexo (item 9.2), sendo definidas 3 componentes principais para construção dos conjuntos de cartas, através das quais, foi possível explicar 99,99% da variância total dos dados.

Determinado o espaço dos interferentes, os espectros das amostras dentro do controle (conjunto A) foram decompostos em três vetores: vetor NAS, que representa o analito (biodiesel de sebo), vetor interferente (biodiesel de soja) e um vetor resíduo. Na Figura 10 é apresentado resultado da divisão do espectro nos respectivos vetores.

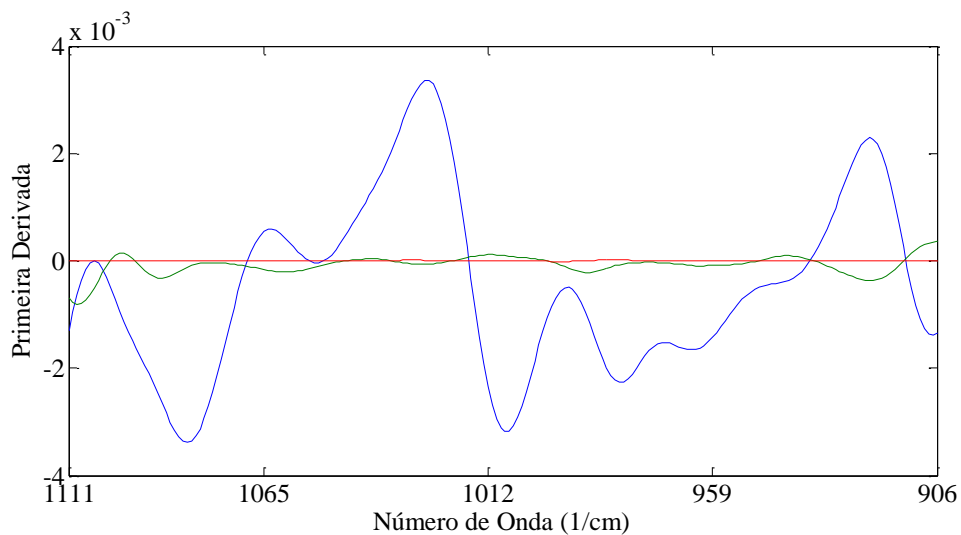


Figura 10: Vetor NAS (verde), Vetor interferente (azul) e vetor resíduo (vermelho).

Após a divisão dos espectros são determinados os limites de cada carta, a Figura 11 apresenta as três cartas de controle desenvolvidas com os sinais das 11 amostras do conjunto A, utilizadas para determinar os limites de cada carta de controle. Os limites inferior e superior em valores de NAS foram de $9,995 \times 10^{-6}$ e $1,167 \times 10^{-5}$, o limite para a carta interferente foi de 15,26 ($F_{0,95}$: 4,07) e para a carta resíduo foi de $3,383 \times 10^{-7}$.

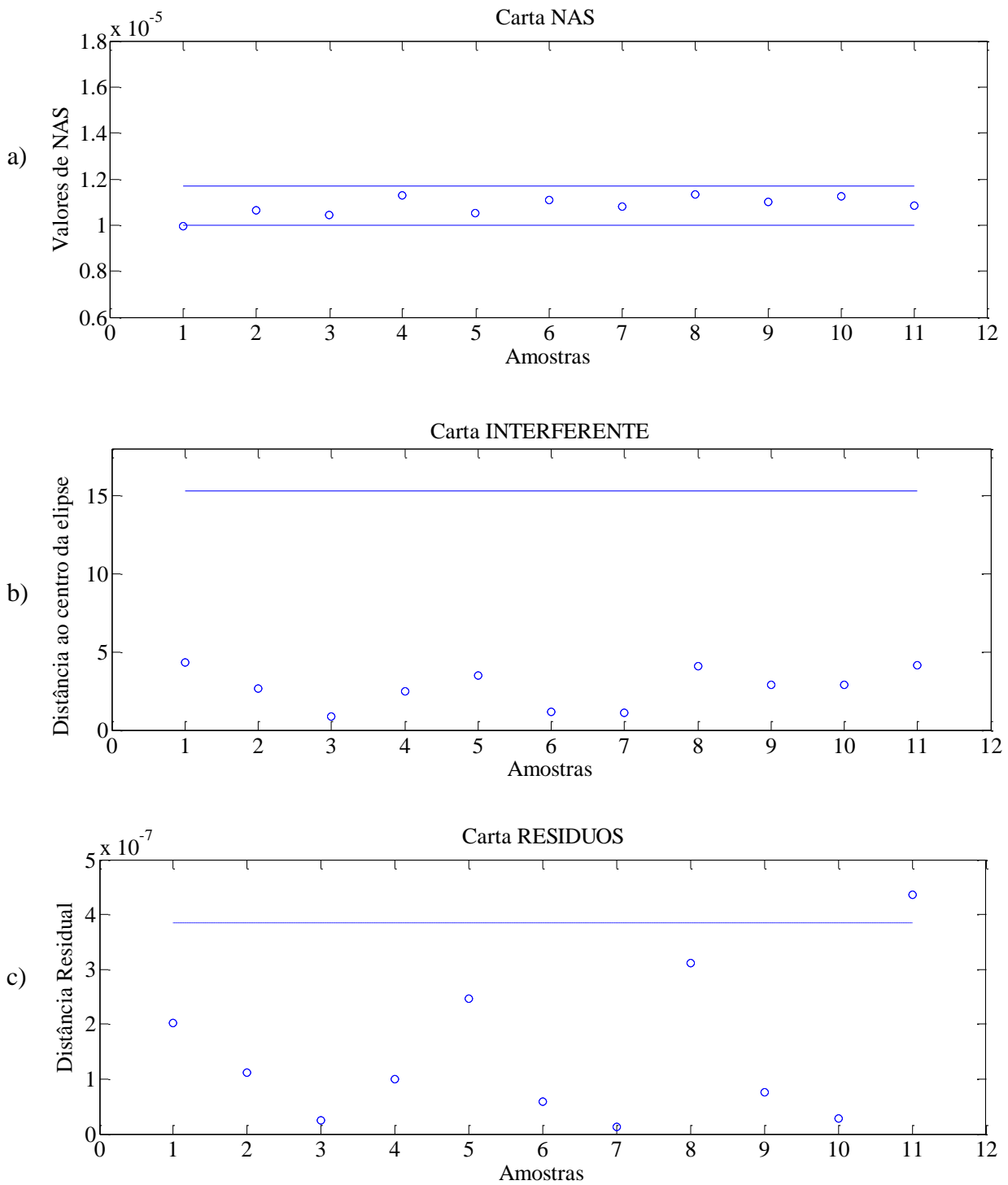


Figura 11: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o).

Na carta da Figura 11a o eixo da abcissa corresponde ao número de amostras e o eixo da ordenada representa os valores escalares de NAS para cada amostra. Em sua composição estas amostras contêm um percentual biodiesel de sebo de $20\pm 5\%$, sendo assim os valores de NAS, interferente e resíduo apresentam-se dentro dos limites de controle nas três cartas conforme pode ser observado, ou seja, dentro das condições pré-determinadas experimentalmente. Com exceção da amostra 11 que ficou acima do limite estipulado pela carta dos resíduos, porém essa mesma amostra está dentro dos limites na carta NAS e dos interferentes, possivelmente foi uma análise de infravermelho inadequada que causou um nível de ruído maior do que o valor de referência da carta.

Na Figura 12 são apresentadas as cartas de controle com as amostras do conjunto B preparadas para validar os limites das cartas de controle utilizando misturas com teores de biodiesel de sebo de 15-29%.

As amostras de 1 a 4 ficaram abaixo do limite inferior, estando de acordo com o esperado, pois o teor de biodiesel de sebo na blenda era inferior ao das amostras dentro do controle (conjunto A - $20\pm 5\%$), o inverso ocorre com as amostras de 13 a 17, pois estão acima do limite superior da carta NAS. As amostras de 6 a 10 estão dentro dos limites estipulados, o que também está de acordo com o teor de biodiesel de sebo presente na blenda.

A amostra 5 do conjunto B contém um teor de biodiesel de sebo de 19% na blenda sendo esperado que estivesse dentro do desvio calculado na carta NAS, porém ficou abaixo do limite inferior. E o mesmo ocorre para as amostras 11 e 12, porém deveriam estar acima do limite superior, visto que tem um teor de biodiesel de sebo de 22% na blenda. Considerando que essas amostras têm um teor de biodiesel de sebo muito próximo aos das amostras de calibração (conjunto A), provavelmente não houve uma diferença evidente nos espectros de infravermelho resultando em valores de NAS dentro dos limites desta carta.

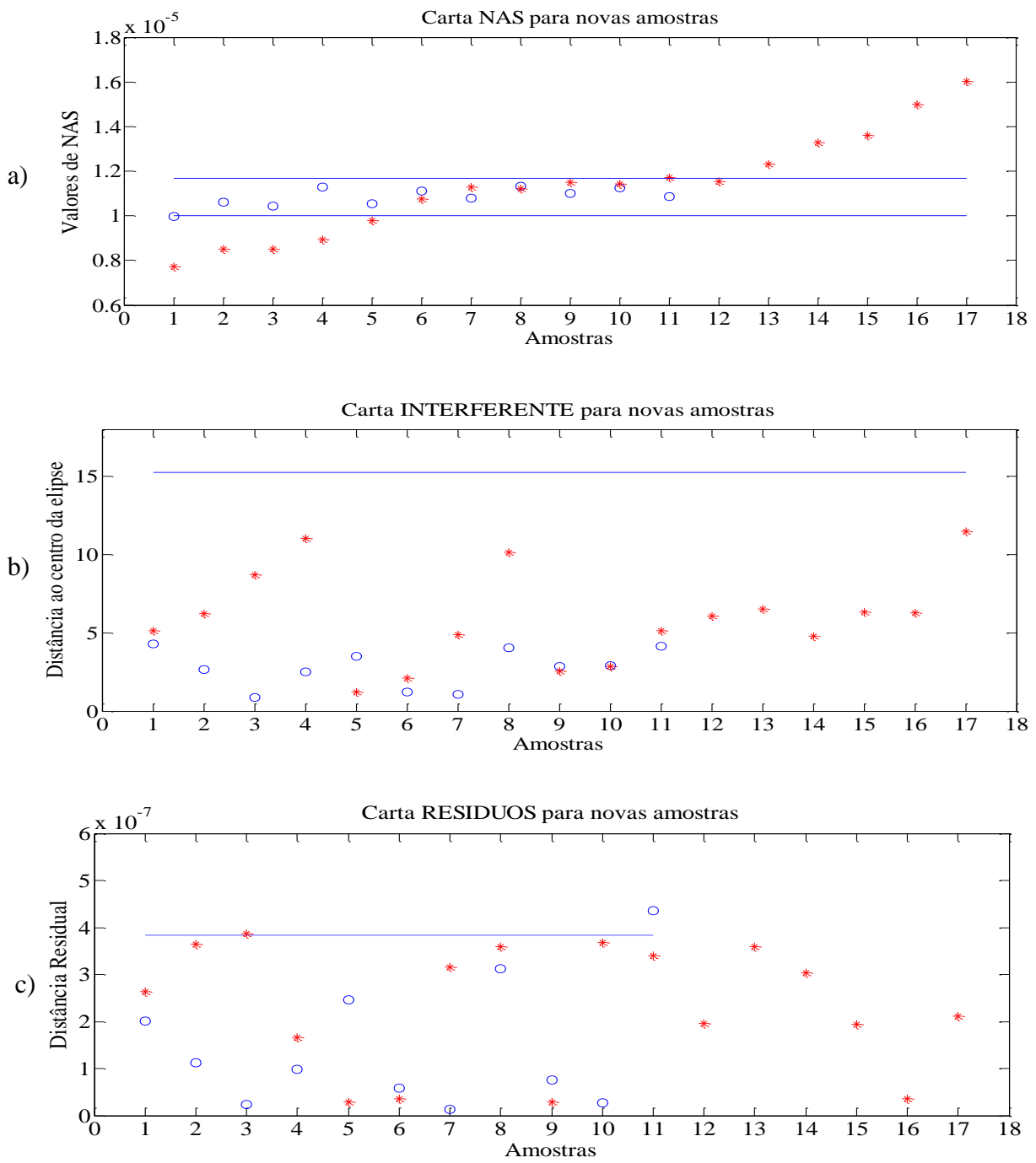


Figura 12: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto B (*).

Pode-se observar nas Figuras 13a e 13b as diferenças na amplitude do sinal dos vetores NAS das amostras que estão dentro do controle do conjunto A e das amostras de validação do conjunto B.

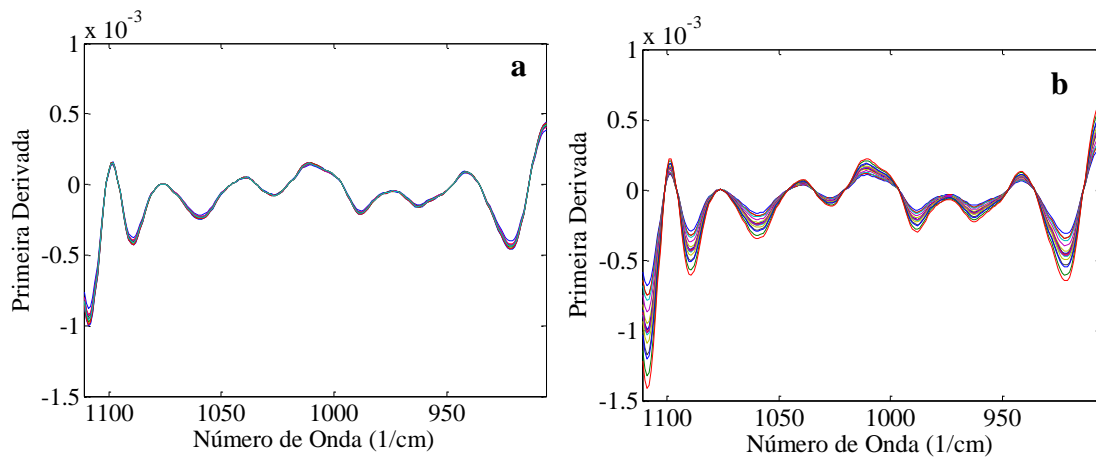


Figura 13: Vetores NAS: **a)** amostras dentro do controle (conjunto A) e **b)** amostras de validação (conjunto B).

A carta dos interferentes indica se o outro constituinte da mistura, neste caso o biodiesel de soja, está com composição semelhante às amostras de biodiesel de soja puro utilizadas na blenda do conjunto de calibração (conjunto A). Na Figura 12b pode-se observar que todas as amostras estão abaixo do limite estabelecido na carta, evidenciando que não houve uma mudança na composição do biodiesel de soja.

Analisando as Figuras 14a e 14b não houve nenhuma mudança evidente nos vetores interferentes das amostras dentro do controle (conjunto A) e nas amostras de validação (conjunto B).

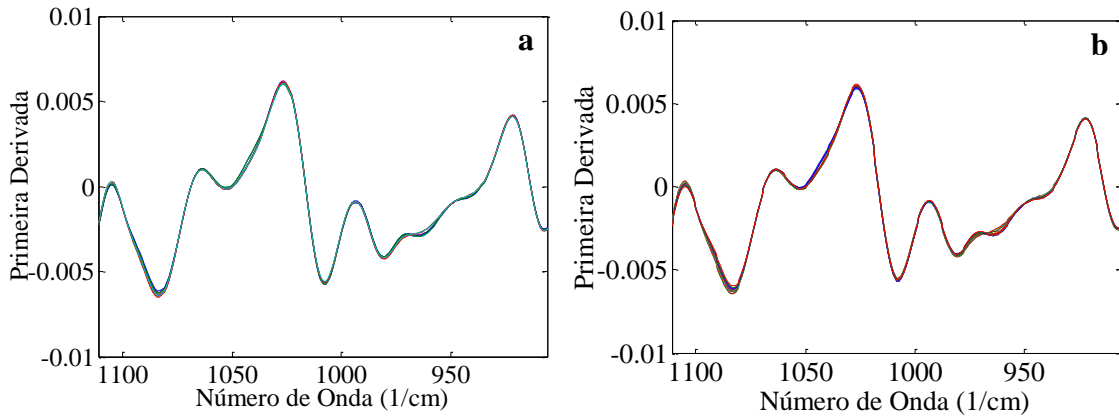


Figura 14: Vetores dos Interferentes: **a)** amostras dentro do controle (conjunto A) e **b)** amostras de validação (conjunto B).

Na carta dos resíduos, Figura 12c, as amostras aparecem dentro do limite estabelecido, ou seja, indicando que nenhum outro composto distinto daqueles das amostras do conjunto A e B encontra-se nas amostras analisadas. Na Figura 15 estão os vetores sobrepostos dos resíduos das amostras dentro do controle (conjunto A) e de validação (conjunto B) mostrando um comportamento semelhante.

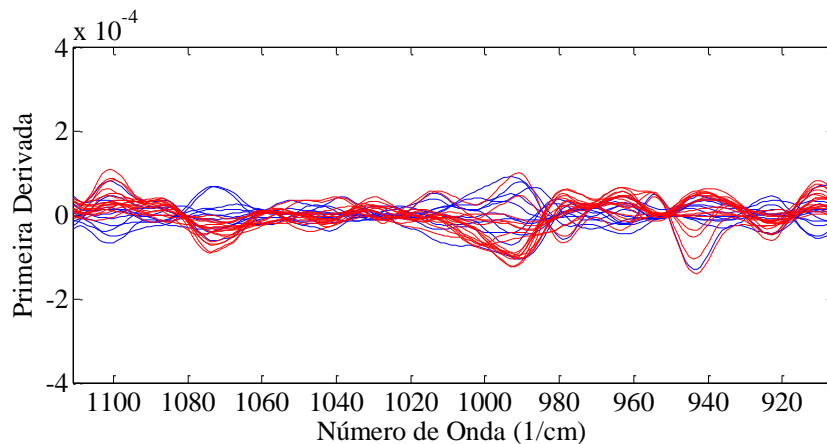


Figura 15: Vetores dos resíduos: amostras dentro do controle (conjunto A - azul) e amostras de validação (conjunto B - vermelho).

5.3.1.1 Avaliação do biodiesel de soja adulterado com óleo de soja *in natura*

Com base nos espectros obtidos para as amostras do conjunto C, foi construída a carta de controle mostrada na Figura 16, a fim de identificar possíveis adulterações com óleo de soja *in natura*. Este é amplamente usado como matéria-prima para produção de biodiesel.

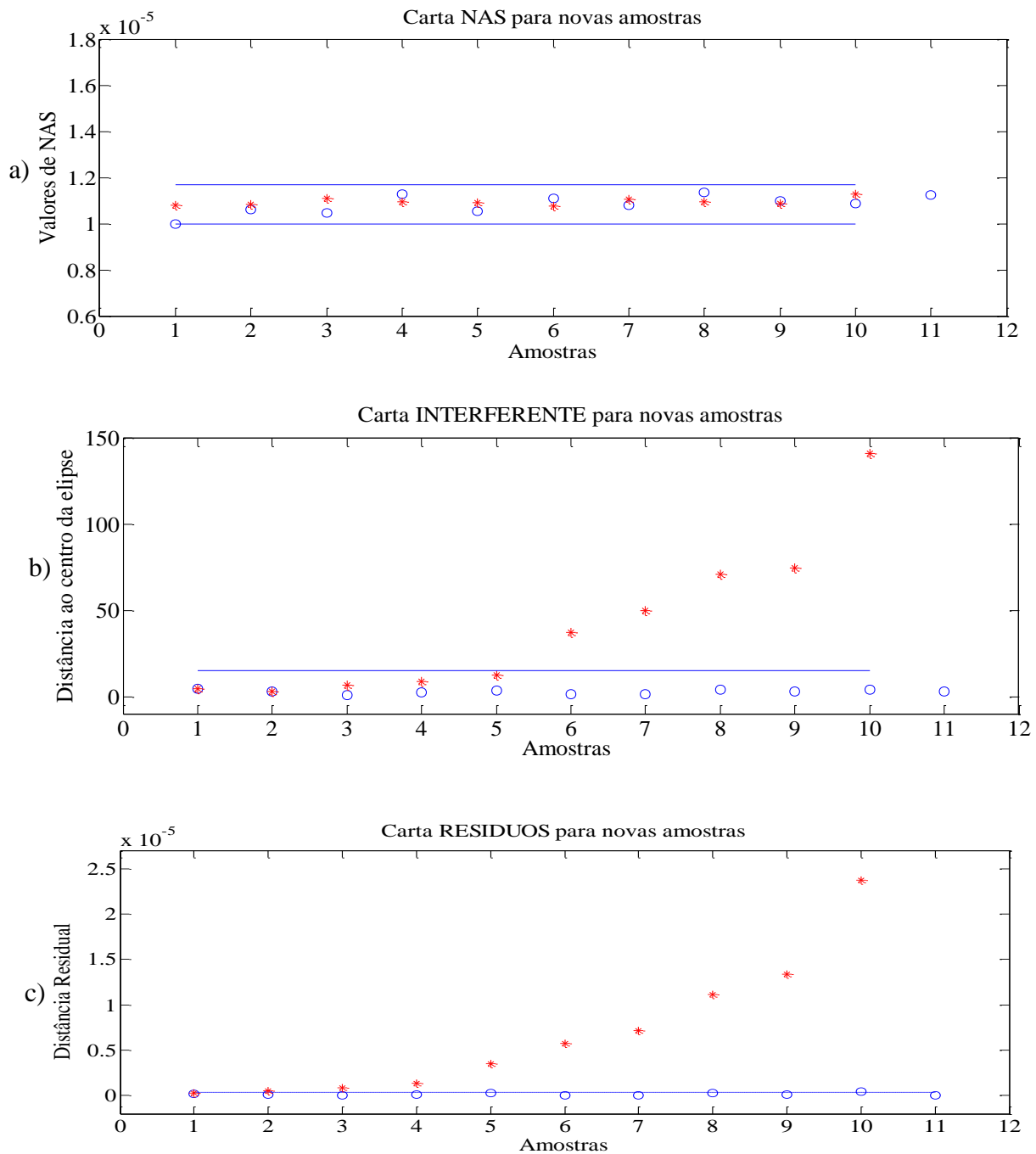


Figura 16: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras contaminadas com óleo de soja - conjunto C (*).

Através da análise das três cartas na Figura 16 é possível identificar as amostras adulteradas com óleo de soja *in natura*. Na Figura 16a todas as amostras estão dentro do controle, o que está de acordo com o esperado, visto que contém em sua composição o mesmo teor de biodiesel de sebo das amostras dentro do controle (conjunto A). Na carta dos interferentes, na Figura 16b, as amostras em que o nível de adulteração foi superior a 3,2% ficaram acima do limite para esta carta, sugerindo que houve uma mudança na composição do biodiesel de soja, possível adulteração com o óleo de soja, que é completamente miscível com o biodiesel.

Analisando as regiões indicadas no gráfico dos vetores de interferentes na Figura 17 há uma mudança na amplitude do sinal das amostras com um nível de adulteração acima de 3,2%.

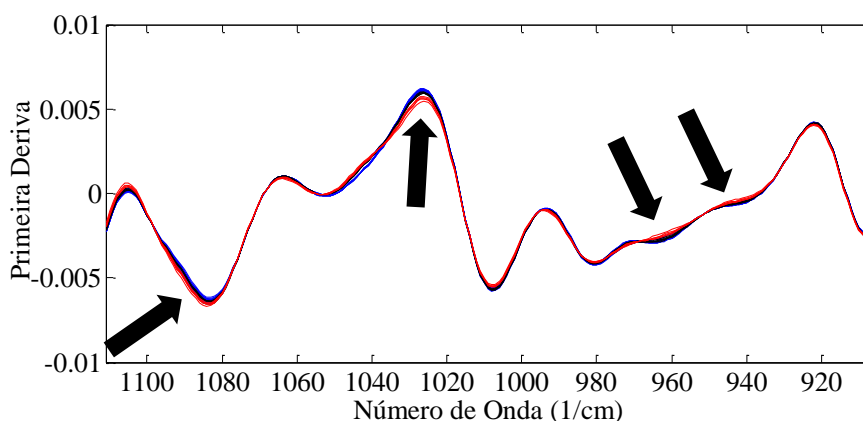


Figura 17: Vetores interferente das amostras dentro do controle (conjunto A) e das amostras com óleo vegetal *in natura* em vermelho.

Mahamuni e Adewuyi avaliaram a adulteração da blenda de biodiesel/diesel com óleo de soja por ATR-FITR, e constataram que havia um acréscimo da banda de absorção na região de 1.100 a 1.075 cm^{-1} com o aumento do nível de adulteração, que variou de 1 a 30%. Sendo que o modo de absorção nessa região foi atribuído ao estiramento de ligações O – C de O – CH₂ presente nos óleos vegetais e ausentes no biodiesel e diesel petroquímico¹².

Analisando a carta de controle dos resíduos, na Figura 16c, percebe-se que as amostras com concentrações >1% de óleo vegetal *in natura* estão acima do limite, evidenciando que outros componentes estão presentes na mistura, estando de acordo com o esperado. Uma vez que essas amostras encontram-se adulteradas, as mesmas devem apresentar informação contida no sinal espectral que não estava presente nas amostras de calibração do conjunto A.

Isto pode ser constatado ao comparar o gráfico dos vetores resíduos das amostras de calibração consideradas dentro do controle e das amostras fora de controle (conjunto C) na Figura 18. As amostras com nível de adulteração acima de 1% apresentaram um aumento gradual na amplitude do sinal a partir da amostra 1 (vetor de resíduo em preto).

A fim de avaliar a diferença entre os vetores resíduos das amostras de calibração e dos vetores das amostras adulteradas com óleo foi feita uma análise por agrupamento hierárquico (HCA), em anexo (item 9.3 – Figura 9.3.1) o dendrograma dos vetores resíduos, confirmando as diferenças observadas no gráfico da Figura 18.

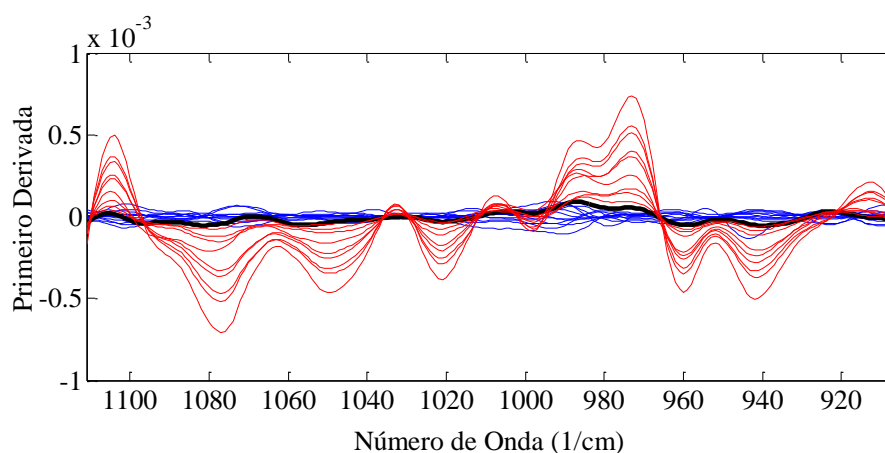


Figura 18: Vetores dos resíduos: amostras dentro do controle (conjunto A - azul), e amostras fora de controle (conjunto C – vermelho e amostra 1– preto).

Na carta dos resíduos foi possível detectar amostras em que o nível de adulteração era inferior a 3,2%, não observada na carta dos interferentes, aumentando a detecção de amostras adulteradas com óleo vegetal *in natura*. Assim com a utilização das três cartas de controle foi possível avaliar o teor de biodiesel de sebo na blenda e a presença de adulterante em concentrações acima de 1%.

Oliveira e colaboradores utilizaram as cartas de controle em conjunto com a espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar a adulteração com óleo soja *in natura* na blenda biodiesel/diesel (B2), onde a fração de biodiesel na blenda foi alterada com óleo de soja, na carta NAS que representou o teor de biodiesel na blenda, todas as amostras adulteradas foram indicadas na carta, na carta dos interferentes que representou o diesel, todas as amostras ficaram abaixo do limite, pois a composição do diesel não foi alterada, e na carta dos resíduos todas as amostras adulteradas ficaram acima do limite da carta. Assim como os resultados apresentados nesta dissertação, Oliveira e colaboradores comprovaram a eficiência das cartas de controle baseadas no NAS para monitorar adulteração com óleo de soja⁶⁵.

5.3.1.2 Avaliação da presença de biodiesel de soja com baixo rendimento

Com o intuito avaliar a potencialidade das cartas de controle para determinar a presença de um biodiesel de soja com baixo rendimento na blenda, foram construídas as cartas de controle conforme apresentado na Figura 19 com as amostras do conjunto D. O biodiesel com baixo rendimento é composto por mono, di, e triacilgliceróis devido a uma reação de transesterificação incompleta do óleo vegetal no processo de produção, ou seja obtendo-se um biodiesel de menor rendimento. A presença destes acarreta em problemas de depósitos e entupimentos em partes do motor, afetando a eficiência da combustão.

Através da análise das três cartas na Figura 19 é possível identificar as amostras em que o biodiesel de soja tem baixo rendimento. Na Figura 19a todas as amostras estão dentro do controle, o que está de acordo com o esperado, visto que contém em sua composição o mesmo teor de biodiesel de sebo das amostras de calibração.

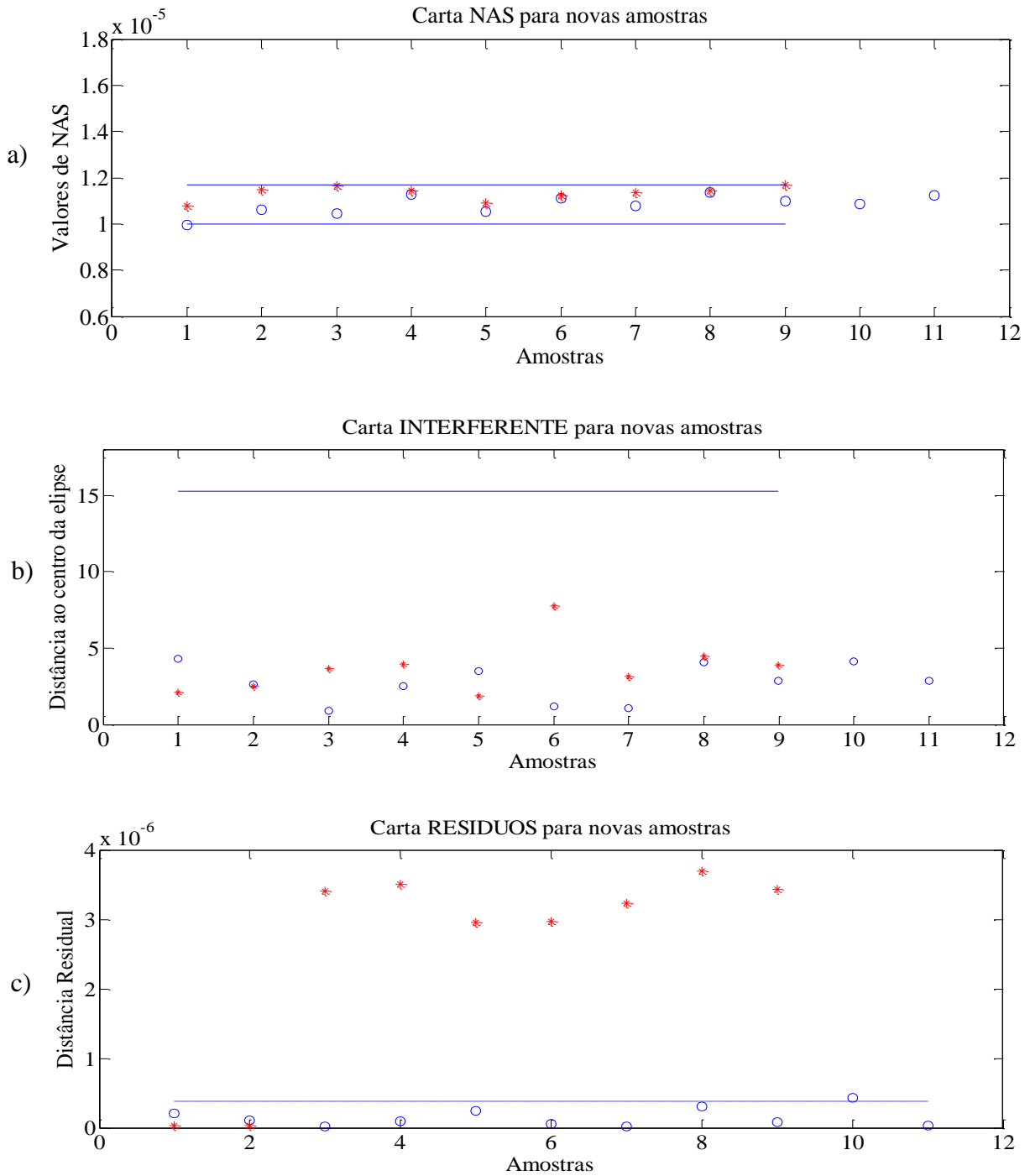


Figura 19: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras do conjunto D (*)

Na carta dos interferentes, na Figura 19b, era esperado que as amostras com rendimento inferior a 96,5% ficassem fora do limite estipulado, pois devem conter maior presença de mono, di, e triacilgliceróis no biodiesel de soja remanescente do processo de produção. Porém, avaliando-se os vetores interferentes das amostras de calibração (conjunto A) na Figura 20a e dos vetores interferentes das amostras fora do controle (conjunto D) na Figura 20b não houve mudança evidente no sinal instrumental para esse conjunto de amostra.

Neste contexto, Siatis e colaboradores monitoraram a reação de transesterificação de óleos vegetais por FTIR e observaram que as regiões 1.100, 1.200 e 1.445 cm^{-1} são as principais bandas de absorção que diferenciam os triglicerídeos do biodiesel⁷⁵. E recentemente, Reyman e colaboradores avaliaram a reação de transesterificação de óleo de girassol na faixa de 1.500 a 900 cm^{-1} e observaram que o pico em 1.437 cm^{-1} é o mais sensível para determinar a conversão de triglicerídeos em biodiesel⁷⁶.

Com o intuito de avaliar a similaridade dos vetores interferentes das amostras com biodiesel de soja com rendimento variando de 72,9 a 99% (conjunto D) e dos vetores das amostras de calibração (conjunto A) foi feito uma análise por agrupamento hierárquico (HCA) comparando com os vetores das amostras adulteradas com óleo vegetal que ficaram acima do limite na carta dos interferentes (Figura 16b), assim pela análise do dendrograma, em anexo (item 9.3- Figura 9.3.2), houve a formação de dois grupos distintos, um grupo formado pelos vetores das amostras do conjunto D e os vetores das amostras de calibração e um outro grupo formado pelos vetores das amostras adulteradas com óleo de soja, ratificando as observações feitas nas cartas dos interferentes.

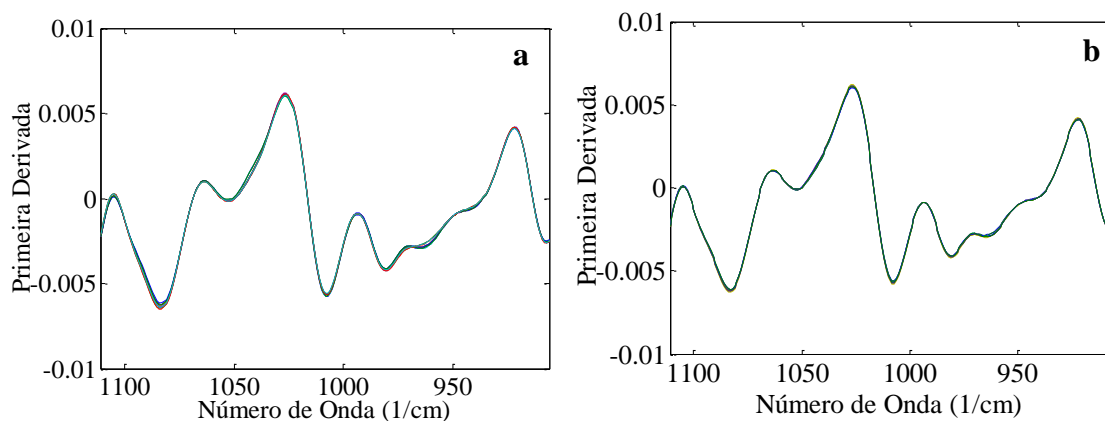


Figura 20: Vetores dos Interferentes: **a)** amostras dentro do controle (conjunto A) e **b)** amostras fora de controle (conjunto D).

Por outro lado, ao se analisar a carta de controle dos resíduos, na Figura 19c, as amostras com rendimento de 72,9 - 94,7% ficaram fora, evidenciando a possível presença de impurezas (mono, di, e triacilgliceróis) oriundas do processo de produção do biodiesel, ficando de acordo com as análises de RMN ^1H que indicaram o baixo rendimento do biodiesel de soja destas amostras. Já as amostras 1 e 2 com rendimento $\geq 96,5\%$ não apresentaram desvio. Isto pode ser constatado ao observar a diferença na amplitude do sinal das amostras com baixo rendimento fora de controle (vermelho), das amostras 1 e 2 (verde) e as amostras dentro do controle (azul) no o gráfico dos vetores resíduos na Figura 21. O mesmo foi observado através do dendrograma dos vetores resíduos em anexo (item 9.3– Figura 9.3.3).

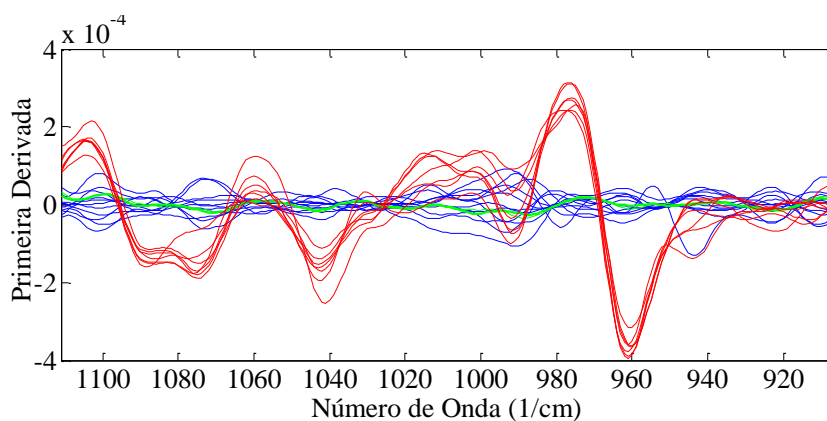


Figura 21: Vetores dos resíduos: amostras dentro do controle (conjunto A - azul), amostras fora de controle (1 e 2 em verde, 3-9 em vermelho - conjunto D).

5.3.1.3 Avaliação do biodiesel de soja contaminado com metanol

A fim de identificar possíveis falhas no processo de purificação do biodiesel, o biodiesel de soja utilizado na blenda apresentava contaminação com metanol. Assim na Figura 22 são apresentadas as cartas de controle construídas com as amostras do conjunto E. O metanol é adicionado em excesso em relação ao óleo ou gordura para deslocar o equilíbrio na formação dos ésteres metílicos. Após a reação, o excesso de metanol deve ser removido do biodiesel, uma vez que a presença pode reduzir o ponto de fulgor, número de cetano e lubricidade, além de poder causar problemas de corrosão em partes do motor^{77,78}.

Através da análise das três cartas na Figura 22 é possível identificar as amostras em que o biodiesel de soja contém contaminação de metanol. Na Figura 22a todas as amostras estão dentro do controle, o que está de acordo com o esperado, visto que contém em sua composição o mesmo teor de biodiesel de sebo das amostras de calibração.

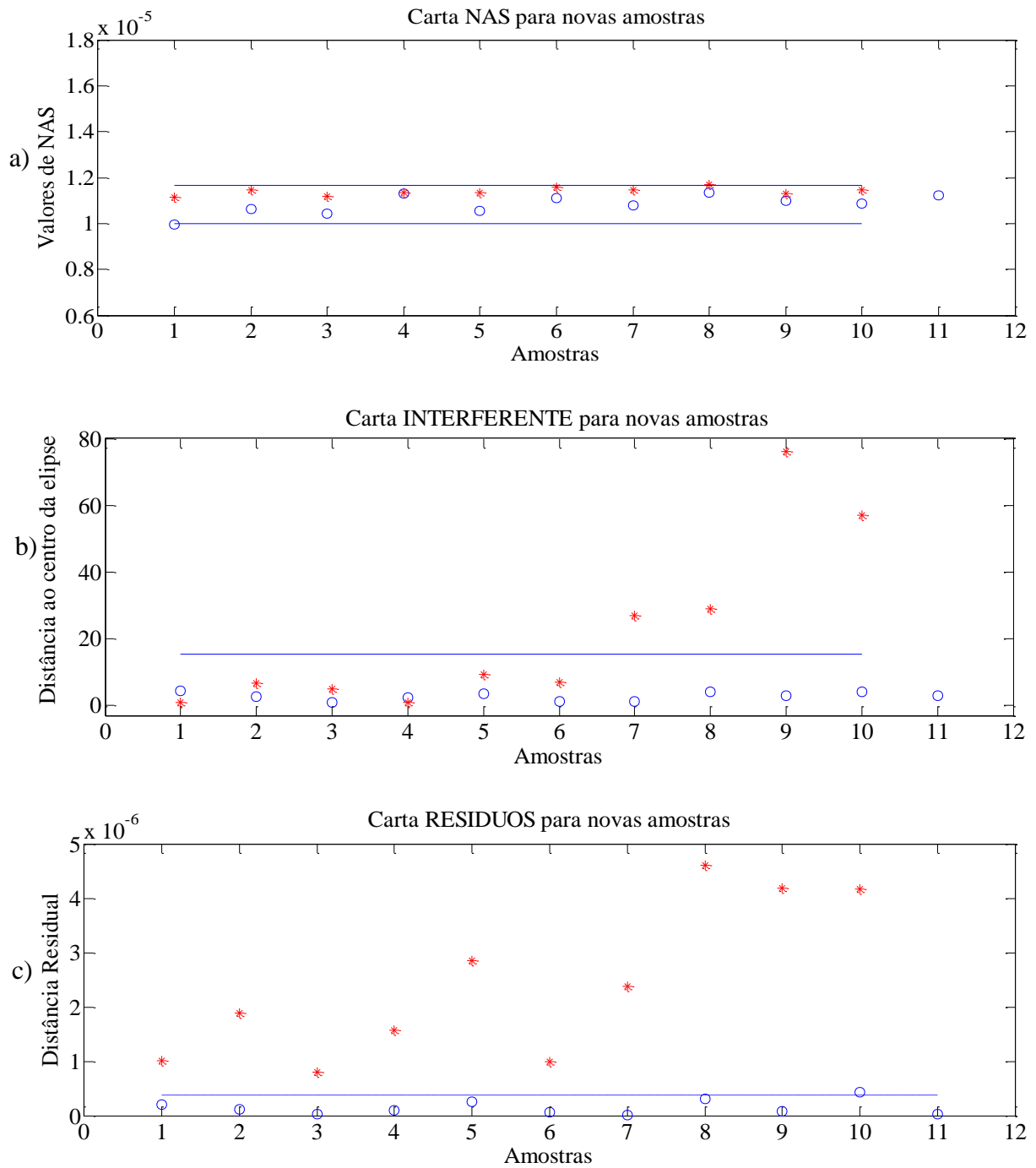


Figura 22: Cartas de Controle (80:20): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto E (*).

Já na carta dos interferentes, Figura 22b, somente as amostras em que o nível de contaminação foi $\geq 0.33\%$ (m/m) foram consideradas fora de controle pela carta.

Analisando os vetores dos interferentes na Figura 23 para as amostras dentro do controle (conjunto A) e das amostras que ficaram fora do limite na carta interferente há uma diferença evidente na região de 1.060 a 1.020 cm^{-1} . Esta diferença pode ser devido ao metanol, pois álcoois primários apresentam picos de absorção característico de alongamento da ligação C-O nessa região⁴⁶.

Em trabalho recente, Souza e Silva avaliaram a presença de metanol por ATR-FTIR durante o processo de transesterificação e constataram também um aumento na banda de absorção na região de 1.060 a 990 cm^{-1} quando o metanol foi adicionado ao meio reacional, sendo que a banda de absorção foi diminuindo a medida que o metanol foi sendo consumido durante na reação²¹.

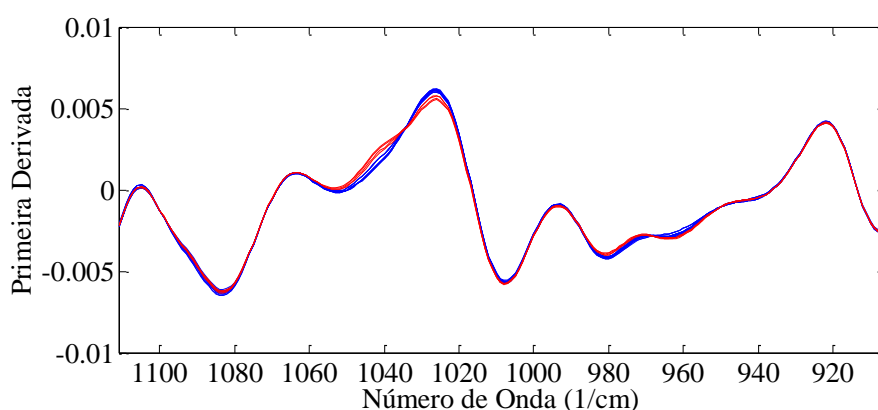


Figura 23: Vetores dos Interferentes das amostras dentro do controle (conjunto A - azul) e amostras fora de controle (conjunto E - vermelho).

Analisando a carta de controle dos resíduos, na Figura 22c, percebe-se que todas as amostras estão fora do limite, evidenciando a contaminação do biodiesel de soja, estando de acordo com o esperado, visto que essas amostras estavam contaminadas com metanol, que não estava presente nas amostras de calibração do conjunto A.

Isto pode ser constatado ao observar a diferença na amplitude do sinal no gráfico dos vetores de resíduos na Figura 24, em anexo (item 9.3 – Figura 9.3.4) o dendrograma dos vetores resíduos indicando a diferença observada.

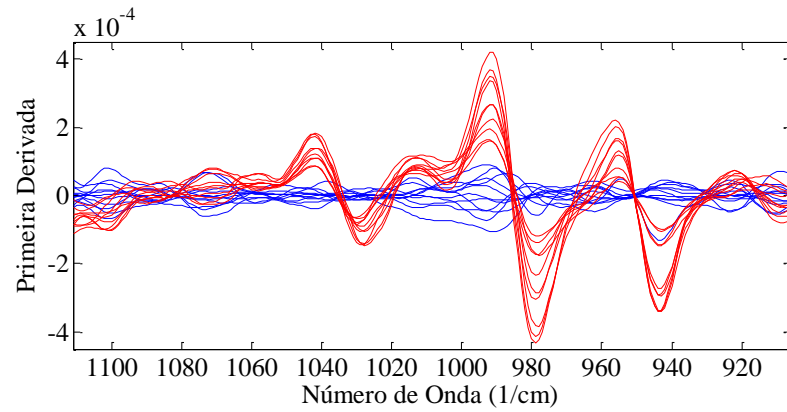


Figura 24: Vetores dos resíduos das amostras dentro do controle (conjunto A - azul) e amostras fora de controle (conjunto E - vermelho).

5.3.2 Blendas de biodiesel de soja e sebo (70:30)

Para verificar se as cartas de controle eram também eficientes para outras concentrações de biodiesel de sebo, foram construídos os conjuntos de cartas de controle, em que a proporção de biodiesel de sebo passou para 30%. O conjunto F foi utilizado para determinar os limites de cada carta de controle: NAS, interferente e resíduo. Os conjuntos G e H para validar as cartas de controle. Os dados foram normalizados e aplicado a primeira derivada.

A primeira etapa foi a definição do espaço dos interferentes, que foi determinado através da aplicação da análise por componentes principais (PCA), com os mesmos espectros das amostras de biodiesel de soja puro anteriores, sendo utilizado 3 componentes principais. Através da utilização das 3 componentes principais, foi possível explicar 99,98% da variância total dos dados. Determinado o espaço dos interferentes, os espectros das amostras dentro do controle (conjunto F) foram decompostos em três vetores: vetor NAS, que representam o analito (biodiesel de sebo), vetor interferente (biodiesel de soja) e um vetor resíduo.

Após a divisão dos espectros foram determinados os limites de cada carta com as amostras dentro do controle do conjunto F, considerado um limite de confiança 95%, os limites inferior e superior em valores de NAS foram de $7,28 \times 10^{-6}$ e $8,164 \times 10^{-6}$, o limite para a carta de interferente foi de 15,26 ($F_{0,95}: 4,07$) e para a carta de resíduo foi de $5,57 \times 10^{-8}$. Na Figura 25 são apresentadas as três cartas de controle desenvolvidas com os sinais das amostras do conjunto F e das amostras do conjunto G.

As amostras de 1 a 6 (conjunto G representadas em vermelho) ficaram abaixo do limite inferior, estando de acordo com o esperado, pois o teor de biodiesel de sebo na blenda era inferior ao das amostras de calibração (conjunto A - $30 \pm 3,3\%$), e mesmo ocorre com as amostras de 7 a 12 (conjunto G), que estão acima do limite superior da carta NAS, Figura 23a.

Na carta dos interferentes, Figura 25b, pode-se observar que todas as amostras estão abaixo do limite estabelecido na carta, evidenciando que não houve uma mudança na composição do biodiesel de soja. E o mesmo ocorre na carta dos resíduos, todas as amostras estão abaixo do limite, Figura 25c.

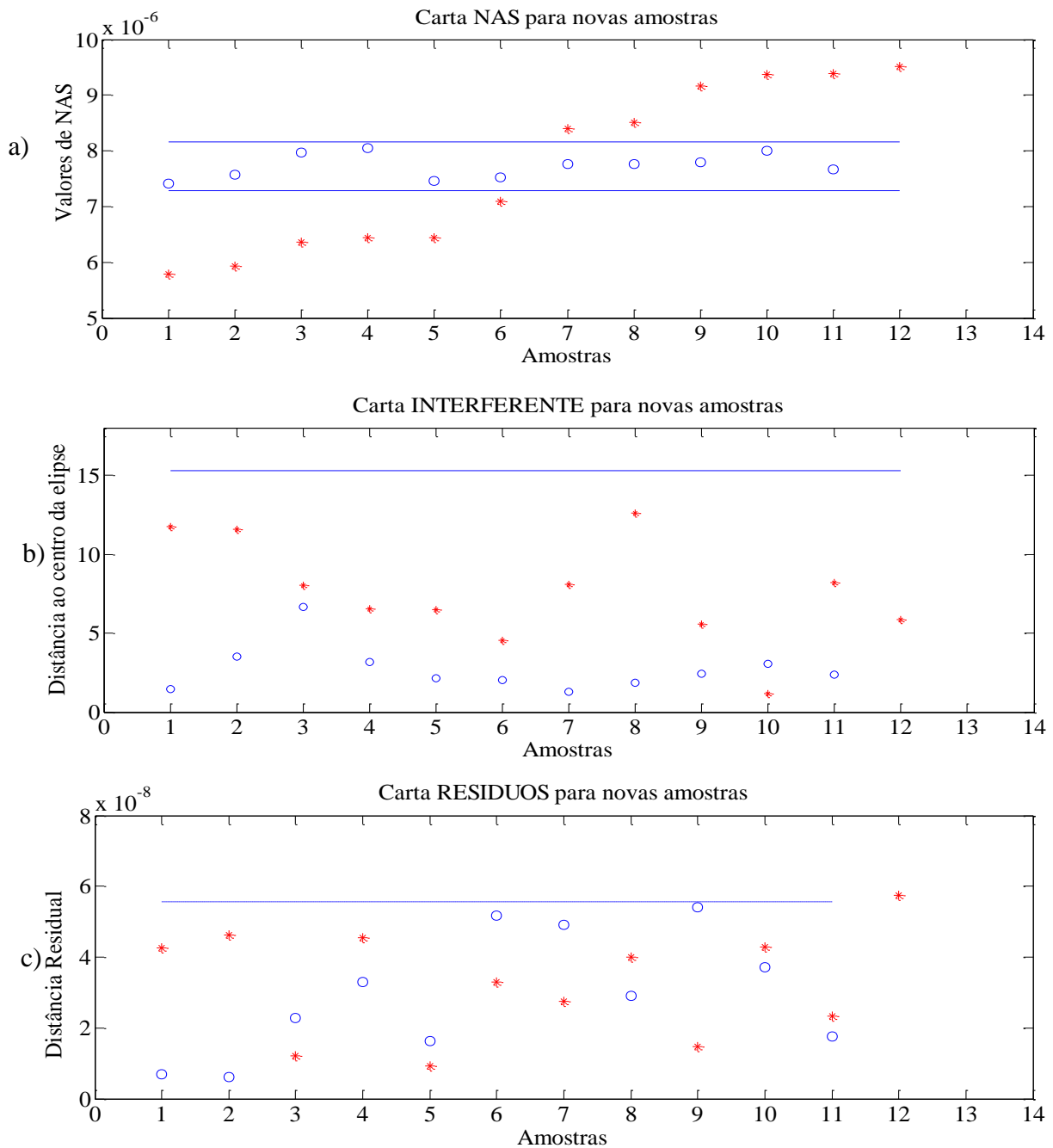


Figura 25: Cartas de Controle (70:30): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto F (o) e Amostras conjunto G (*).

Com base nestes resultados, o desenvolvimento de um novo conjunto de amostras com concentrações maiores de biodiesel de sebo apresentou resultados satisfatórios, indicando que a metodologia é adequada para avaliar o biodiesel de sebo em diferentes proporções misturado ao biodiesel de soja.

5.3.2.1 Avaliação do biodiesel de soja adulterado com óleo de soja *in natura*

Com base nos espectros gerados pelas amostras do conjunto H, foi construída a carta de controle apresentada na Figura 26, a fim de avaliar se redução do biodiesel de soja na blenda afetava na identificação de possíveis adulterações com óleo de soja *in natura*.

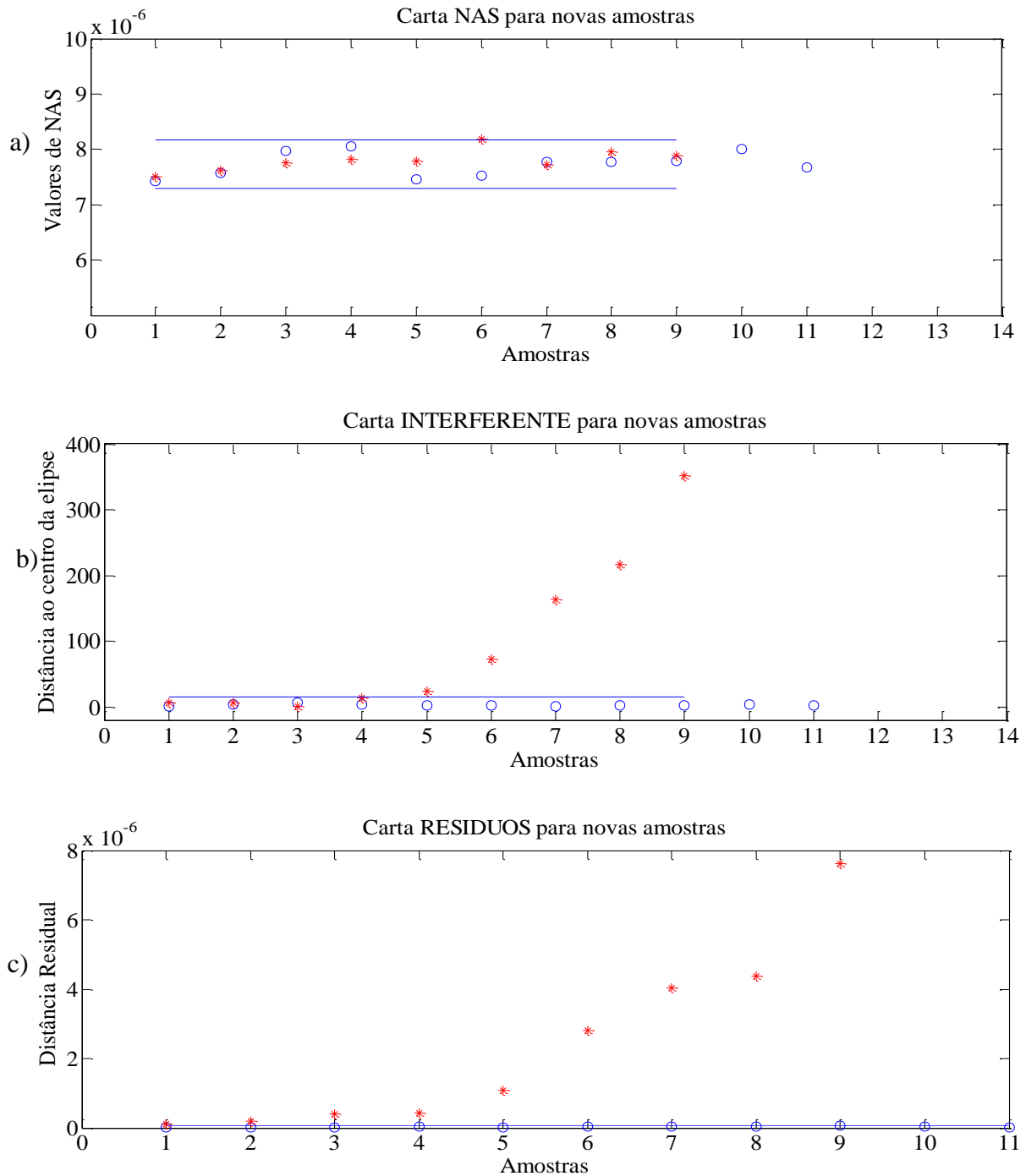


Figura 26: Cartas de Controle (70:30): a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto F (o) e Amostras conjunto H (*).

Na Figura 26a todas as amostras estão dentro do controle, o que está de acordo com o esperado, visto que contém em sua composição o mesmo teor de biodiesel de sebo das amostras dentro do controle (conjunto F).

Na carta dos interferentes, na Figura 26b, as amostras em que o nível de adulteração foi superior a 2% ficaram acima do limite para esta carta, reduzindo a margem de detecção de amostras fora de controle em relação a esta mesma carta de controle da blenda 80:20 (Figura 14b). Como pode ser observado no gráfico dos vetores interferentes das amostras dentro do controle (conjunto F) e das amostras fora de controle (conjunto H) na Figura 27, onde é mostrado a região de 1.111 a 1.000 cm^{-1} , as amostras adulteradas apresentaram uma maior amplitude do sinal, principalmente na região de 1.111 a 1.080 cm^{-1} .

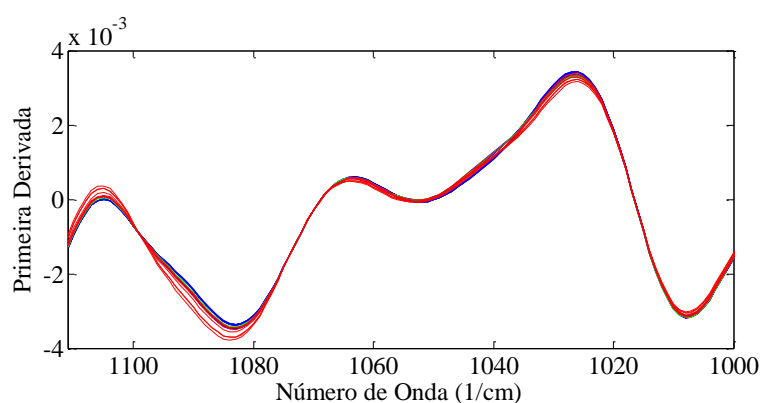


Figura 27: Vetores dos Interferentes das amostras dentro do controle (conjunto F - azul) e amostras fora de controle (conjunto H - vermelho).

Analisando a carta de controle do resíduo, na Figura 26c, percebe-se que todas as amostras adulteradas com óleo vegetal *in natura* estão acima do limite, evidenciando que a redução de biodiesel de soja na blenda possibilitou a identificação de amostras adulteradas com óleo de soja em baixas concentrações. Avaliando o gráfico dos vetores dos resíduos apresentado na Figura 28 das amostras dentro do controle (conjunto F) e das amostras fora de controle (conjunto H), as amostras 1 e 2 (vetores em verde) tiveram um aumento na amplitude do sinal em relação às amostras dentro do controle.

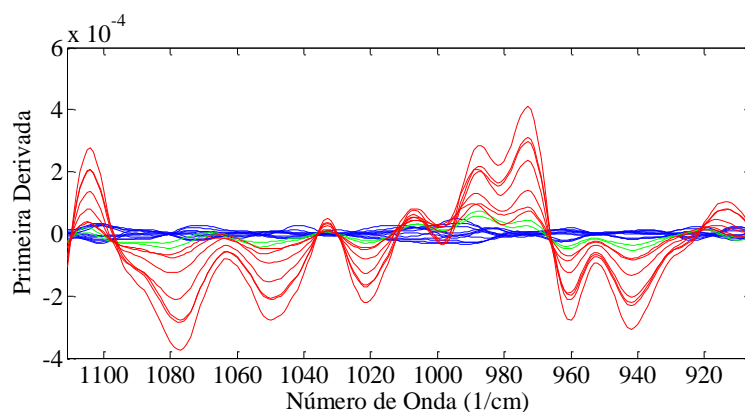


Figura 28: Vetores dos resíduos das amostras dentro do controle (conjunto F - azul) e amostras fora de controle (conjunto H – vermelho e amostras 1 e 2 – verde).

Para avaliar as amostras que foram corretamente classificadas em cada carta de controle: NAS, interferente e resíduo foram construídas as Tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 15: Identificação das amostras de validação que foram classificadas corretamente na carta NAS .

Conjunto	Nº de amostras	Nº de amostras classificadas	Porcentagem (%)
B	17	14	82,35
C	10	10	100
D	10	10	100
E	10	10	100
G	12	12	100
H	9	9	100

Avaliando a porcentagem de acertos para a carta NAS na Tabela 16, apenas as amostras de validação do conjunto B apresentaram percentual de acerto menor que 100%. Portanto a carta NAS indicou, na maioria dos casos avaliados, que o teor de biodiesel de sebo na blenda estava de acordo com as amostras consideradas dentro do controle, em que o teor de biodiesel de sebo foi estipulado em $20 \pm 5\%$ e $30 \pm 3,3\%$ na blenda.

Rocha e colaboradores avaliaram o teor do princípio ativo nimesulida em formulações farmacêuticas através da carta NAS em conjunto com a espectroscopia no infravermelho próximo, onde, visivelmente, todas as amostras também foram classificadas corretamente na carta de acordo com o teor de nimesulida no fármaco⁶².

Da mesma forma, Rocha e Poppi avaliaram as três formas polimórficas do fármaco piroxicam através da carta NAS em conjunto com espectroscopia no infravermelho próximo, onde a carta NAS representou a forma polimórfica 1, que é a responsável pela atividade farmacêutica. A carta NAS indicou todas as amostras compostas pelas formas polimórficas 2 e 3⁶⁴.

Oliveira e colaboradores utilizaram a carta NAS para avaliar o teor de biodiesel na blenda biodiesel/diesel (B2) em conjunto com a espectroscopia no infravermelho próximo, sendo que todas as amostras que continham concentrações de biodiesel acima ou abaixo de 2% na blenda foram corretamente indicadas na carta⁶⁵. Comprovando, assim, a eficiência da carta NAS para ser utilizada no controle e garantia da qualidade de diferentes matrizes.

A Carta dos Interferentes, somente em mudanças significativas na composição do biodiesel de soja foi capaz de indicar alterações, isto pode ser visto pelo baixo índice de amostras classificadas corretamente na carta dos interferentes na Tabela 17, com as amostras em que houve adulteração com óleo de soja ficou na faixa de 50 a 55%, sendo que quando houve uma redução na proporção de biodiesel de soja na blenda passando para 70%, foi possível determinar teores de adulterantes em níveis mais baixos, mostrando que essa redução teve influência na diferença entre os sinais do biodiesel de soja e do adulterante (óleo de soja).

Tabela 16: Identificação das amostras de validação que foram classificadas corretamente na Carta dos interferentes.

Conjunto	Nº de amostras	Nº de amostras classificadas	Porcentagem (%)
B	17	17	100
C	10	5	50
D	10	2	20
E	10	4	40
G	12	12	100
H	9	5	55,5

As amostras em que o biodiesel de soja na blenda era de baixo rendimento teve o menor índice de amostras classificadas corretamente (20%), e isto provavelmente deve-se ao fato de que a região do espectro utilizada para construir as cartas não ser indica para diferenciar amostras com baixo rendimento.

Já a carta dos resíduos apresentou o melhor índice de amostras classificadas corretamente, Tabela 18, mostrando a sensibilidade desta carta, que indicou em todos os casos avaliados, adulteração com óleo de soja vegetal, a presença de compostos oriundos de contaminação, como a presença do metanol, a possível presença de mono, di e triglicerídeos devido ao baixo rendimento do biodiesel de soja.

Tabela 17: Identificação das amostras de validação que foram classificadas corretamente na Carta dos resíduos.

Conjunto	Nº de amostras	Nº de amostras classificadas	Porcentagem (%)
B	17	17	100
C	10	9	90
D	10	10	100
E	10	10	100
G	12	12	100
H	9	9	100

Com base nestes resultados, fica evidente a necessidade de avaliar as três cartas de controle juntas, pois em cada uma delas é possível obter uma informação sobre o conjunto de amostras analisadas, sendo que o conjunto de cartas de controle com as amostras adulteradas com óleo de soja (conjunto C) foi o único em que o índice de amostras classificadas corretamente ficou abaixo de 100% em duas cartas: carta dos interferentes com 50% e carta dos resíduos com 90%.

5.3.3 Avaliação do Biodiesel no NIR

Para verificar se as cartas de controle eram também eficientes em regiões do infravermelho próximo, foi realizado um estudo preliminar com amostras da blenda 80:20. O conjunto I foi utilizado para determinar os limites de cada carta de controle: NAS, interferente e resíduo. E o conjunto J para validar as cartas as cartas de controle. Todas as amostras foram analisadas em duplicata e foi utilizado o espectro médio. Os dados foram normalizados e foi aplicada a primeira derivada.

Na Figura 29 estão apresentados os espectros de infravermelho próximo na região de 7.000 a 4.000 cm^{-1} das amostras de biodieseis de soja e sebo.

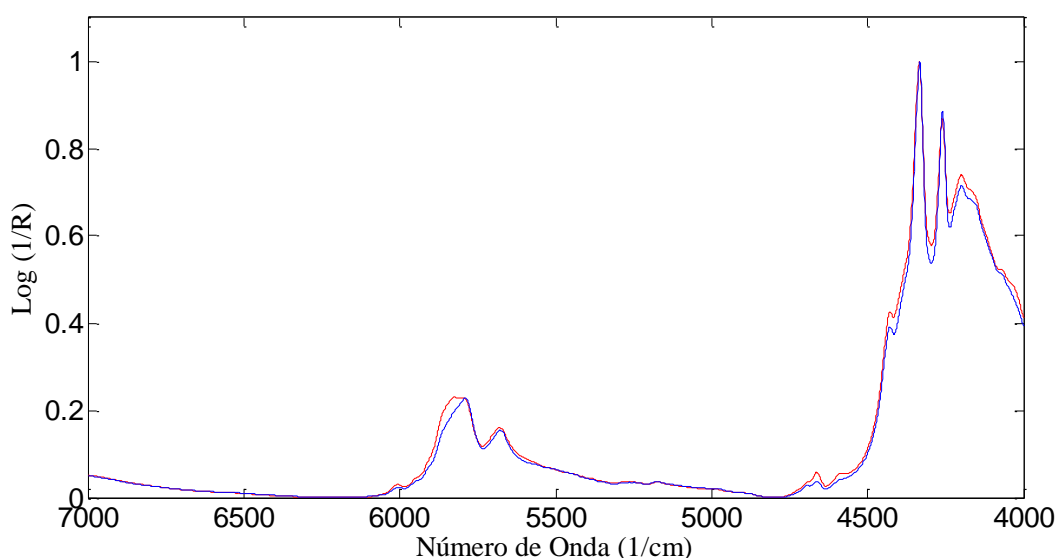


Figura 29: Espectros obtidos no NIR das amostras de biodieseis de soja (vermelho) e sebo (azul).

É possível observar que os espectros apresentam bandas intensas de absorção nas regiões de 4.750 a 4.000 cm^{-1} associadas a combinações de estiramento de CH, CH₂ e CH₃ alifáticos, e de 6.000 a 5.500 cm^{-1} sinais do segundo sobretom do estiramento das ligações de C=O e sinais do primeiro sobretom do estiramento de ligações CH, CH₂ e CH₃⁷⁹.

Para definir a região a ser utilizada na construção das cartas de controle, foi empregado o *i*PCA e o valor de *i* igual a 16. Nas Figuras 30a e 30b é apresentada a faixa espectral do NIR selecionada, antes e após a normalização e aplicação da primeira derivada, que corresponde à região de 4.374 a 4.000 cm^{-1} (intervalo 16).

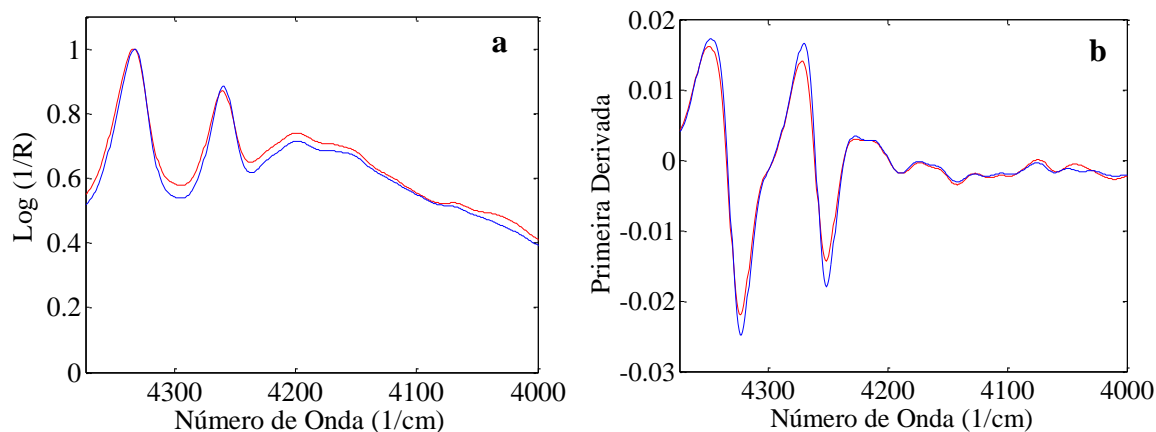


Figura 30: Faixa espectral 4.374 a 4.000 cm^{-1} dos espectros NIR das amostras de biodiesel de soja (vermelho) e sebo (azul) **a**) sem tratamento e **b**) após normalização e aplicação da primeira derivada.

A região de 4.374 a 4.000 cm^{-1} corresponde às bandas de absorção de deformação de ligações carbono e hidrogênio alifáticos (CH , CH_2 e CH_3), a diferença na intensidade do sinal pode ser associada ao baixo grau de insaturação do biodiesel de sebo.

A próxima etapa foi a definição do espaço dos interferentes, que foi determinado através da aplicação da análise por componentes principais (PCA), com os espectros das amostras de biodiesel de soja puro obtidos no NIR; utilizando 1 componente principal foi possível explicar 99,98% da variância total dos dados. Determinado o espaço dos interferentes, os espectros das amostras dentro do controle (conjunto I) foram decompostos em três vetores: vetor NAS, que representam o analito (biodiesel de sebo), vetor interferente (biodiesel de soja) e um vetor resíduo.

Após a divisão dos espectros foram determinados os limites de cada carta com as amostras dentro do controle do conjunto I, considerado um limite de confiança 95%, os limites inferior e superior em valores de NAS foram de $1,099 \times 10^{-5}$ e $1,437 \times 10^{-5}$, o limite para a carta de interferente foi de 5,60 ($F_{0,95}: 5,41$) e para a carta de resíduo foi de $3,457 \times 10^{-7}$.

Na Figura 31 são apresentadas as três cartas de controle desenvolvidas com os sinais das amostras do conjunto I e das amostras do conjunto J.

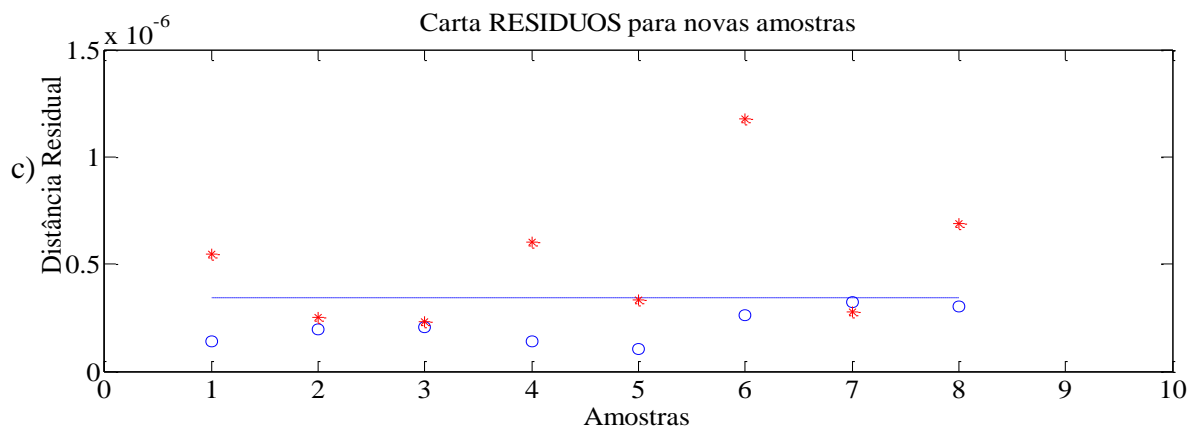
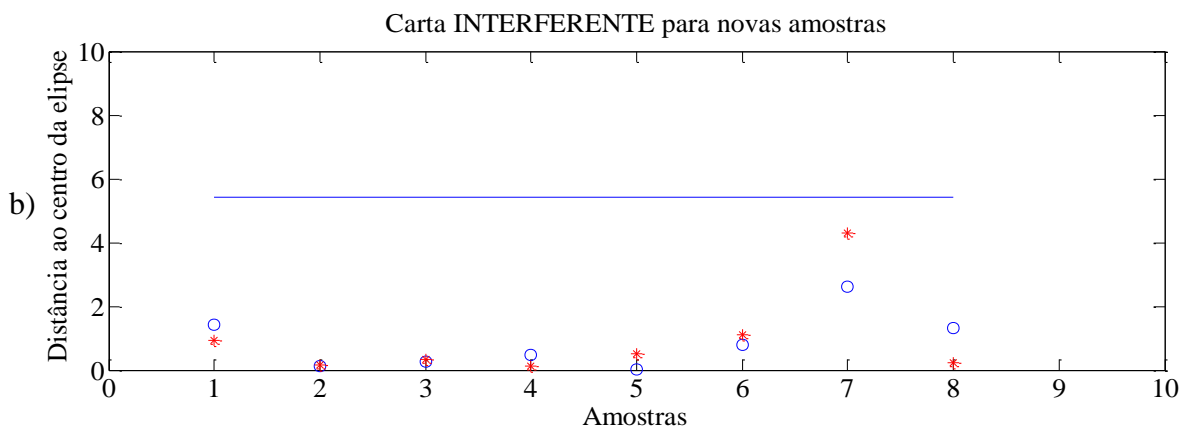
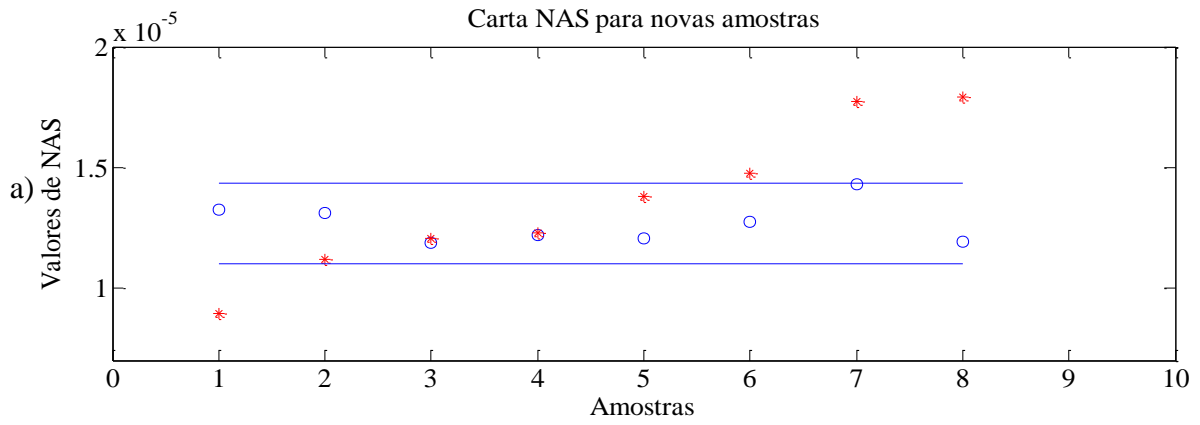


Figura 31: Cartas de Controle - NIR: a. carta NAS, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto I (o) e Amostras conjunto J (*).

A amostra 1 do conjunto de validação (conjunto J) ficou abaixo do limite inferior, estando de acordo com o esperado, pois o teor de biodiesel de sebo nesta amostra é de 15%. As amostras de 2 a 5 ficaram dentro do desvio da carta NAS, era esperado que a amostra 5 ficasse acima do limite superior, visto que possui um teor de 25% de biodiesel de sebo, e os demais o teor varia de 19 a 21%. Comparando com as cartas de controle construídas com dados obtidos no FITR, houve uma mudança na sensibilidade para esta carta com o sinal do NIR, a carta foi capaz de indicar somente os teores acima 25%, como é o caso das amostras 6, 7 e 8 em que o teor de biodiesel de sebo é de 26 a 29% na blenda.

Recentemente, Filgueiras e colaboradores avaliaram diferentes regiões do espectro no infravermelho próximo para quantificar biodiesel de sebo misturado com biodiesel de soja. Eles encontraram melhores resultados quando as faixas espectrais de 6.000 a 5.000 cm^{-1} e 5.500 a 4.500 cm^{-1} foram utilizadas na construção dos modelos³¹. Desta forma é possível que o emprego destas regiões poderiam resultar num êxito na construção das cartas de controle multivariadas, sugerindo assim que novos estudos devem ser realizados para se confirmar os resultados.

Na carta dos interferentes, Figura 31b, pode-se observar que todas as amostras estão abaixo do limite estabelecido na carta, evidenciando que não houve uma mudança na composição do biodiesel de soja.

Na carta dos resíduos, Figura 31c, as amostras 1, 4, 6 e 8 ficaram fora do limite estabelecido para esta carta. Observando o gráfico dos vetores resíduos das amostras dentro do controle (conjunto I – em amarelo) e os vetores das amostras consideradas fora de controle (amostras 1, 4, 6 e 8 do conjunto J – em preto), Figura 32, é possível notar a diferença significativa na amplitude do sinal para as amostras fora de controle.

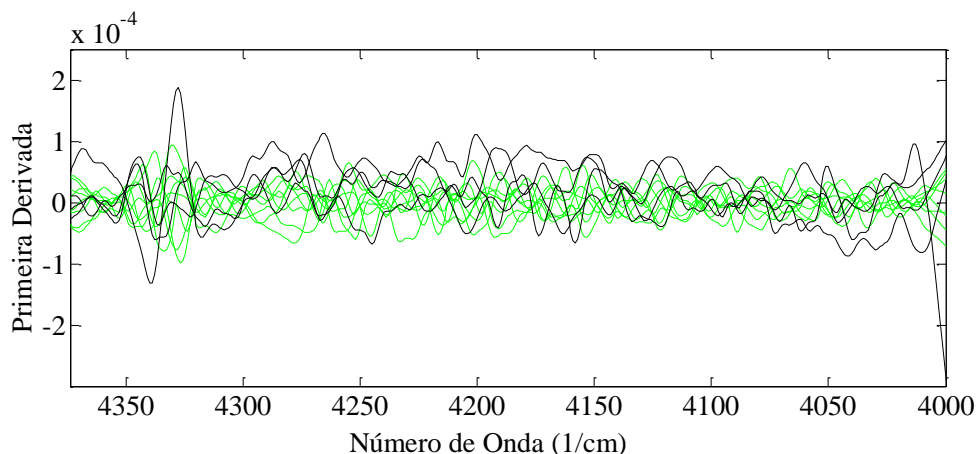


Figura 32: Vetores dos resíduos das amostras dentro do controle (conjunto I - verde) e amostras fora de controle (amostras 1, 4, 6 e 8 do conjunto J – em preto).

Tendo em vista que a composição dessas amostras é a mesma das amostras utilizadas no conjunto de calibração (conjunto I), a relação sinal/ruído foi menor com dados obtidos no NIR, ocasionando a sinalização dessas amostras como fora de controle pela carta dos resíduos, evidenciando a sensibilidade da carta para flutuações no sinal.

6 CONCLUSÕES

As cartas de controle multivariadas baseadas no sinal analítico líquido associadas a espectroscopia no infravermelho médio possibilitaram o desenvolvimento de uma metodologia analítica para avaliar a presença de biodiesel de sebo misturado ao biodiesel de soja em diferentes proporções.

Com a utilização das cartas de controle, foi possível construir um método multivariado para o controle de qualidade do biocombustível, onde o espectro das amostras do biocombustível foi dividido em três contribuições independentes: NAS (biodiesel de sebo), interferentes (biodiesel de soja) e resíduos. Assim foram desenvolvidas três cartas de controle para cada estudo e calculados os limites de controle para cada carta.

A carta NAS possibilitou identificar as amostras com teor de biodiesel de sebo acima ou abaixo do estipulado na blenda (19-21% e 29,5-31%). E a carta dos interferentes e a carta dos resíduos indicaram adulterações com óleo vegetal *in natura* e problemas remanescentes do processo de produção como: a presença de metanol e baixo grau de conversão dos ésteres metílicos.

Um estudo preliminar empregando o infravermelho próximo não foi conclusivo, pois o resultado obtido através das cartas não foi concordante com as amostras planejadas. Uma possível causa deve-se ao fato dos sinais no infravermelho próximo apresentarem menor intensidade que no infravermelho médio, tornando a presença de ruídos mais crítica no desenvolvimento das cartas multivariadas.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Fica a perspectiva que o uso das cartas de controle desenvolvidas se torne uma ferramenta útil, simples e eficiente no controle e garantia da qualidade biodiesel, para verificar não só a quantidade de biodiesel de sebo nas blendas com o biodiesel de soja bem como a presença de possíveis adulterações com óleo de soja ou falhas na produção do biodiesel. Bem como no desenvolvimento de cartas de controle utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo avaliando outras regiões do espectro.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Knothe, G. *Green Energ.Tech.* **2011**, 75-82.
2. Knothe, G. *Prog.Energ.Combust.* **2010**, 36, 364-373.
3. Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis . Ministério de Minas e energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. Departamento de Renováveis. Ed., Fevereiro de 2014. Disponível em www.mme.gov.br/spg/menu/publicações.html. Acesso em: 26 de Março de 2014.
4. Singh, S. P.; Singh, D. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, 14, 200-216.
5. BRASIL Lei N° 11.097, De 13 de Janeiro de 2005, Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Legislação Federal, Ministério de Minas e Energia.
6. Medida Provisória N°647 de 28 de maio de 2014. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Mpv/mpv647.htm . Acesso em: 14 de julho de 2014.
7. Knothe, G. *Fuel Proc. Tech* **2005**, 86, 1059-1070.
8. Giakoumis, E. G. *Renew. Energ* **2013**, 50, 858-878.
9. Ramos, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A.; Rodríguez, L.; Pérez, A. *Bioresource Technology* **2008**, 100, 261-268.
10. Dwivedi, G.; Sharma, M. P. *International Journal of Renewable Energy Research* **2013**, 3, 827-836.
11. Yaakob, Z.; Narayanan, B. N.; Padikkaparambil, S.; Unni K, S.; Akbar P, M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, 35, 136-153.
12. Mahamuni, N. N.; Adewuyi, Y. G. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 3773-3782.
13. Monteiro, M. R.; Ambrozin, A. R. P.; da Silva Santos, M.; Boffo, E. F.; Pereira-Filho, E. R.; Lião, L. M.; Ferreira, A. G. *Talanta* **2009**, 78, 660-664.
14. Andrade, D. F.; Mazzei, J. L.; Kaiser, C. R.; D'Avila, L. A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, 89, 619-630.
15. Flores, I. S.; Godinho, M. S.; de Oliveira, A. E.; Alcantara, G. B.; Monteiro, M. R.; Menezes, S. M. C.; Lião, L. M. *Fuel* **2012**, 99, 40-44.
16. Ramírez-Verduzco, L. F.; Rodríguez-Rodríguez, J. E.; Jaramillo-Jacob, A. d. R. *Fuel* **2012**, 91, 102-111.
17. Prados, C. P.; Rezende, D. R.; Batista, L. R.; Alves, M. I. R.; Antoniosi Filho, N. R. *Fuel* **2012**, 96, 476-481.
18. Schale, S. P.; Le, T. M.; Pierce, K. M. *Talanta* **2012**, 94, 320-327.
19. Milina, R.; Mustafa, Z. *Petroleum and Coal* **2013**, 55, 12-19.

20. Pinzi, S.; Alonso, F.; García Olmo, J.; Dorado, M. P. *Fuel* **2012**, *92*, 354-359.
21. De Souza, A. V. A.; Cajaiba Da Silva, J. F. *Org. Proc. Res. Dev* **2013**, *17*, 127-132.
22. Zhang, F.; Adachi, D.; Tamalampudi, S.; Kondo, A.; Tominaga, K. *Energy and Fuels* **2013**, *27*, 5957-5961.
23. de Lima, S. M.; Silva, B. F. A.; Pontes, D. V.; Pereira, C. F.; Stragevitch, L.; Pimentel, M. F. *Fuel* **2014**, *115*, 46-53.
24. Felizardo, P.; Baptista, P.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *595*, 107-113.
25. Pilar Dorado, M.; Pinzi, S.; de Haro, A.; Font, R.; Garcia-Olmo, J. *Fuel* **2011**, *90*, 2321-2325.
26. de Lira, L. F. B.; de Albuquerque, M. S.; Pacheco, J. G. A.; Fonseca, T. M.; Cavalcanti, E. H. d. S.; Stragevitch, L.; Pimentel, M. F. *Microchem. J* **2010**, *96*, 126-131.
27. Fernanda Pimentel, M.; Ribeiro, G. M. G. S.; da Cruz, R. S.; Stragevitch, L.; Pacheco Filho, J. G. A.; Teixeira, L. S. G. *Microchem. J* **2006**, *82*, 201-206.
28. Oliveira, F. C. C.; Brandão, C. R. R.; Ramalho, H. F.; da Costa, L. A. F.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Anal. Chim. Acta*. **2007**, *587*, 194-199.
29. de Vasconcelos, F. V. C.; de Souza Jr, P. F. B.; Pimentel, M. F.; Pontes, M. J. C.; Pereira, C. F. *Anal. Chim. Acta*. **2012**, *716*, 101-107.
30. Soares, I. P.; Rezende, T. F.; Silva, R. C.; Castro, E. V. R.; Fortes, I. C. P. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 2079-2083.
31. Filgueiras, P. R.; Alves, J. C. L.; Poppi, R. J. *Talanta* **2014**, *119*, 582-589.
32. Baptista, P.; Felizardo, P.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *607*, 153-159.
33. Ferrão, M. F.; Viera, M. D. S.; Pazos, R. E. P.; Fachini, D.; Gerbase, A. E.; Marder, L. *Fuel* **2011**, *90*, 701-706.
34. Alves, J. C. L.; Poppi, R. J. *Talanta* **2013**, *104*, 155-161.
35. Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis . Ministério de Minas e energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. Departamento de Renováveis. Ed.77, junho de 2014. Disponível em www.mme.gov.br/spg/menu/publicações.html. Acesso em: 15 de julho de 2014.
36. Hansen, A. C.; Kyritsis, D. C.; Lee, C. f. F. In *Biomass to Biofuels*; Blackwell Publishing Ltd., 2010, p 1-26.
37. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 599-605.

38. Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 143-169.
39. Resolução ANP nº 50, de 23/12/13, ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, publicada no Diário Oficial em 24 de Dezembro de 2013.
40. Resolução ANP nº 14, de 11/05/13, ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, publicada no Diário Oficial em 18 de Maio de 2014.
41. Jakeria, M. R.; Fazal, M. A.; Haseeb, A. S. M. A. *Renew. Sust. Energ. Rev* **2014**, *30*, 154-163.
42. Knothe, G. *Energ. Environ. Sci* **2009**, *2*, 759 - 766.
43. Smith, P. C.; Ngothai, Y.; Dzuy Nguyen, Q.; O'Neill, B. K. *Renewable Energy* **2010**, *35*, 1145-1151.
44. Canoira, L.; Rodríguez-Gamero, M.; Querol, E.; Alcántara, R.; Lapuerta, M.; Oliva, F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 7997-8004.
45. Teixeira, L. S. G.; Couto, M. B.; Souza, G. S.; Filho, M. A.; Assis, J. C. R.; Guimarães, P. R. B.; Pontes, L. A. M.; Almeida, S. Q.; Teixeira, J. S. R. *Biomass and Bioenergy* **2010**, *34*, 438-441.
46. BARBOSA, L. C. *Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos*, 2007.
47. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009
48. Zhang, W.-B. *Renew. Sust. Energ. Rev* **2012**, *16*, 6048-6058.
49. FERRÃO, M. F. Aplicação de técnicas espectroscópica de reflexão no infravermelho no controle de qualidade de farinha de trigo. 2000. 219 f. Dissertação (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
50. ALISKE, M. A. Medidas de espectrometria no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel. 2010. 100 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
51. de Fátima Bezerra de Lira, L.; de Vasconcelos, F. V. C.; Pereira, C. F.; Paim, A. P. S.; Stragevitch, L.; Pimentel, M. F. *Fuel* **2010**, *89*, 405-409.
52. Pasquini, C. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, *14*, 198-219.
53. SANCHEZ, Jordi Cruz. Desarrollo de nuevas metodologías de espectroscopía NIR en aplicaciones industriales. estudio y aplicación de técnicas de imagen química (NIR-CI). 2010. 247 f. Tese. (Programa de Doctorado de Química), Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2010 .

54. Hopke, P. K. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *500*, 365-377.
55. Brereton, R. G. *Anal. Meth* **2013**, *5*, 3785-3789.
56. Phaladiganon, P.; Kim, S. B.; Chen, V. C. P.; Jiang, W. *Expert Systems with Applications* **2013**, *40*, 3044-3054.
57. Marengo, E.; Liparota, M. C.; Robotti, E.; Bobba, M. *Vibrational Spectroscopy* **2006**, *40*, 225-234.
58. Bro, R.; Smilde, A. K. *Anal. Meth* **2014**, *6*, 2812-2831.
59. Wu, W.; Massart, D. L.; de Jong, S. *Chemometrics Intell. Lab. Syst.* **1997**, *36*, 165-172.
60. Montgomery, D. C. *Introduction to statistical quality control*: New York, 2009.
61. Skibsted, E. T. S.; Boelens, H. F. M.; Westerhuis, J. A.; Smilde, A. K.; Broad, N. W.; Rees, D. R.; Witte, D. T. *Anal. Chem* **2005**, *77*, 7103-7114.
62. Fortunato de Carvalho Rocha, W.; Luis Rosa, A.; Antônio Martins, J.; Poppi, R. J. *J. Mol. Struct* **2010**, *982*, 73-78.
63. Rocha, W. F. d. C.; Poppi, R. J. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *705*, 35-40.
64. Rocha, W. F. d. C.; Poppi, R. J. *Microchem. J.* **2010**, *96*, 21-26.
65. de Oliveira, I. K.; de Carvalho Rocha, W. F.; Poppi, R. J. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *642*, 217-221.
66. Junior, A. A. S. Determinação de Parâmetros de óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel através da Espectroscopia no Infravermelho, métodos multivariados e cartas de controle. 2011. 134f. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
67. Lorber, A. *Anal. Chem.* 1986, *58*, 1167-72.
68. Lorber, A.; Faber, N. M.; Kowalski, B. R. *Anal. Chem.* 1997, *69*, 1620-1626.
69. Jackson, J. E., & Mudholkar, G. S. *Technometrics* **1979**, *21*, 341-349.
70. Ramalho, H. F. S., P. A. Z. *Rev. Virtual Quim* **2013**, *5*, 2-15.
71. ABNT NBR 15343:2011: Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro 2012.
72. AOCS. (Cd 1b-87) Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist Society. Champaign 1997.
73. Anderson, L. A.; Franz, A. K. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 6404-6410.
74. García-González, D. L.; Baeten, V.; Pierna, J. A. F.; Tena, N. **2013**, 335-393.
75. Siatis, N. G.; Kimbaris, A. C.; Pappas, C. S.; Tarantilis, P. A.; Polissiou, M. G. *J Amer Oil Chem Soc* **2006**, *83*, 53-57.
76. Reyman, D.; Saiz Bermejo, A.; Ramirez Uceda, I.; Rodriguez Gamero, M. *Environ Chem Lett* **2014**, *12*, 235-240.

77. Lapuerta, M.; Armas, O.; García-Contreras, R. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 4343-4354.
- 78 Liu, J.; Li, G.; Liu, S. *Energy & Fuels* **2010**, *25*, 103-107.
79. Xiaobo, Z.; Jiewen, Z.; Povey, M. J. W.; Holmes, M.; Hanpin, M. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *667*, 14-32.

9 ANEXOS

9.1 ESPECTRO DE RMN¹H DO BIODIESEL DE SOJA

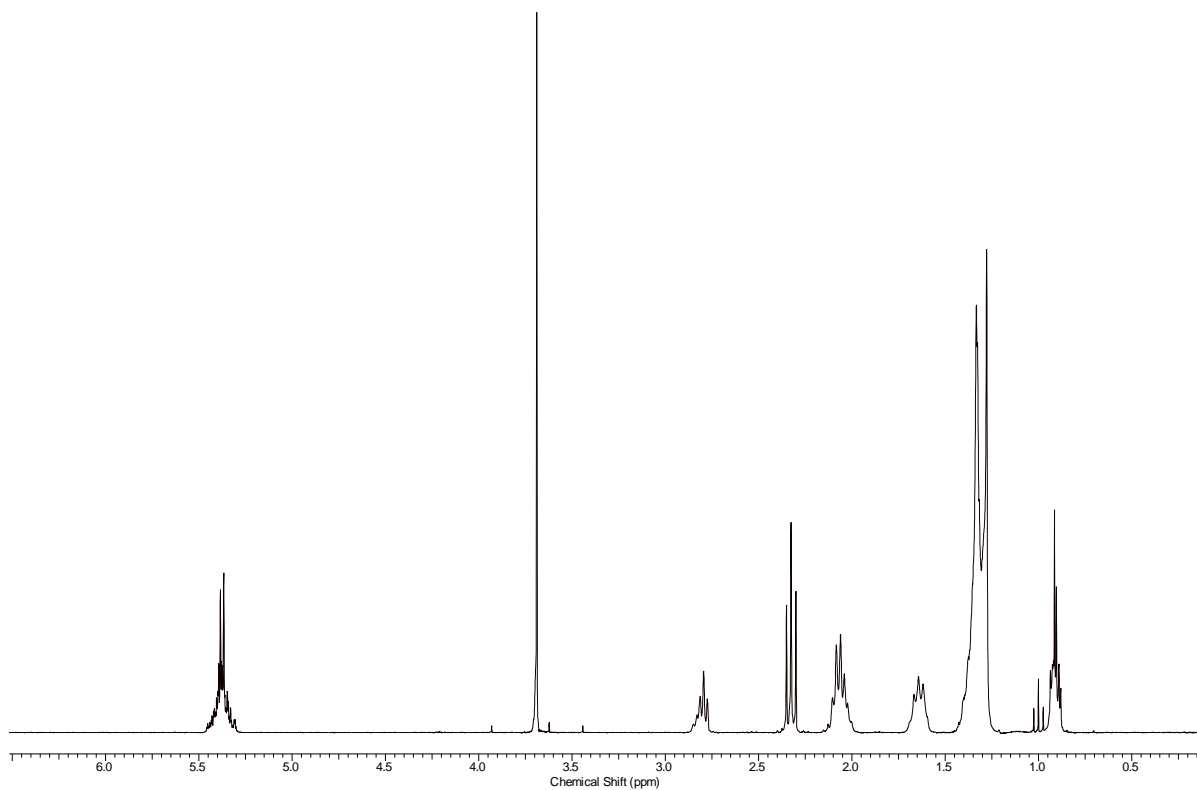


Figura 9.1.1: Espectro de RMN¹H Biodiesel de Soja de óleo de soja de extração.

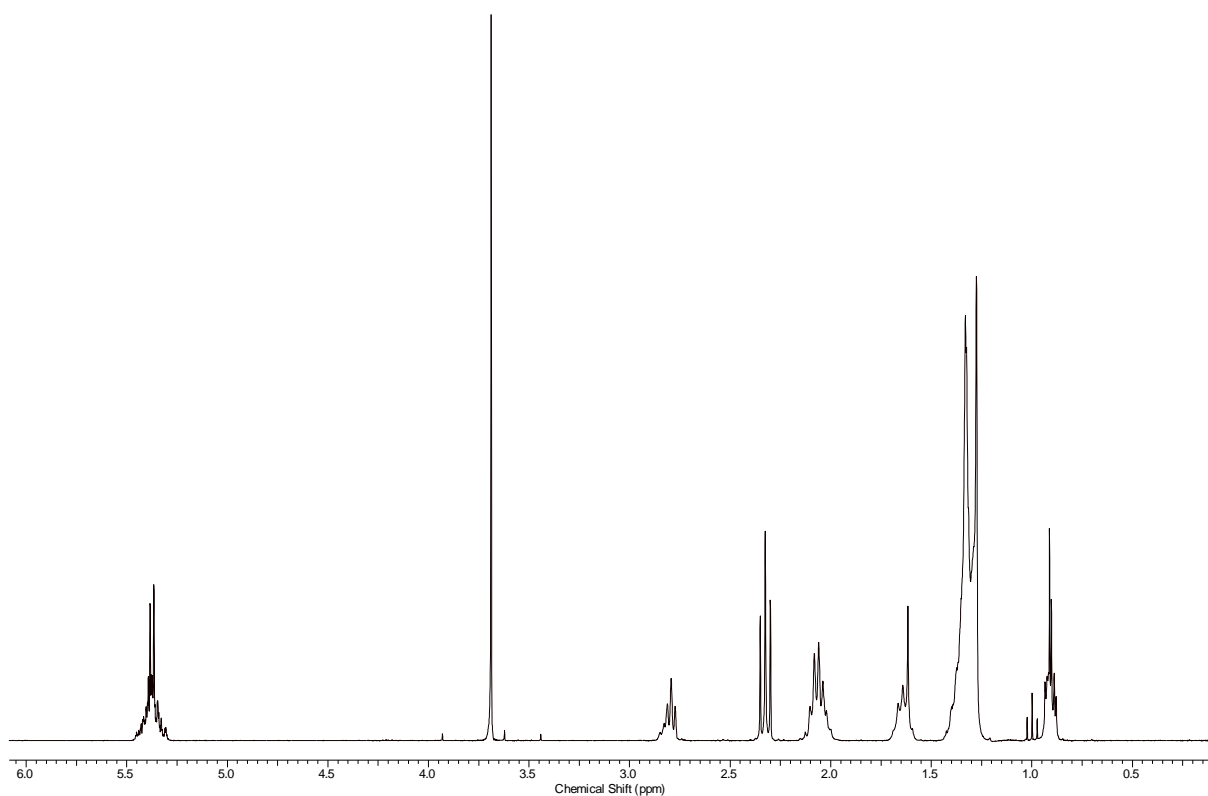


Figura 9.1.2: Espectro de RMN¹H Biodiesel de Soja com óleo de soja comercial.

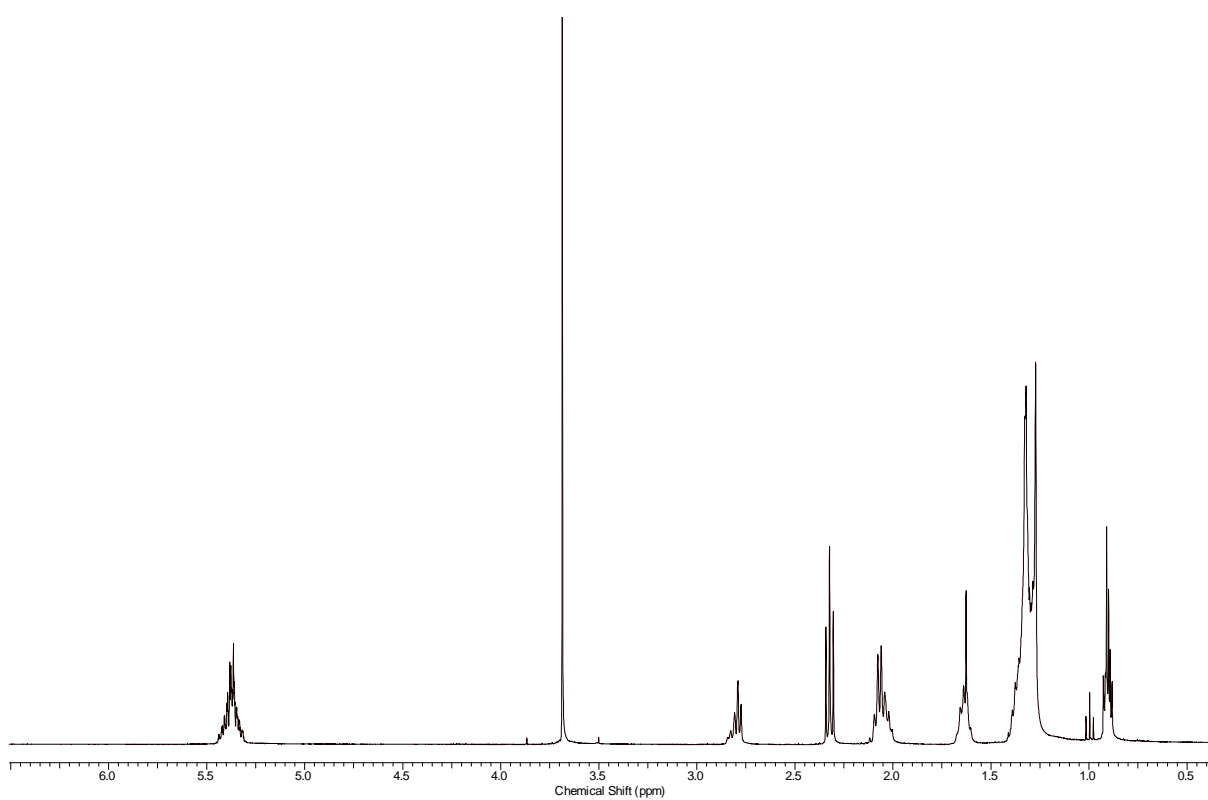


Figura 9.1.3: Espectro de RMN¹H Biodiesel de soja da Bianchini S.A.

9.2 CARTA NAS *VERSUS* NÚMERO DE COMPONENTES PRINCIPAIS

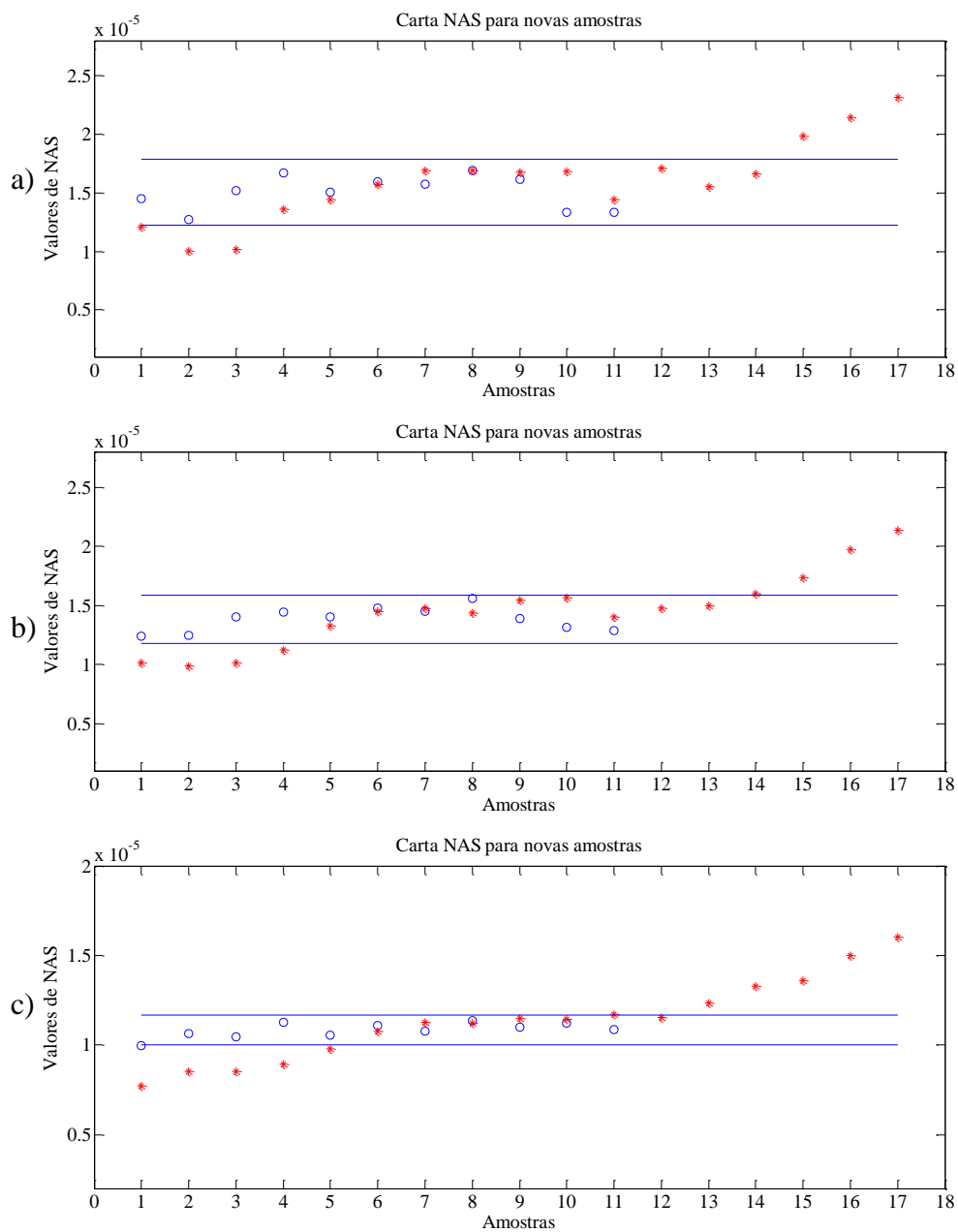


Figura 9.2.1: a) Carta NAS com uma componente principal, b) Carta NAS com duas componentes principais, c) Carta NAS com três componentes principais. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto B (*).

9.3 DENDROGRAMAS

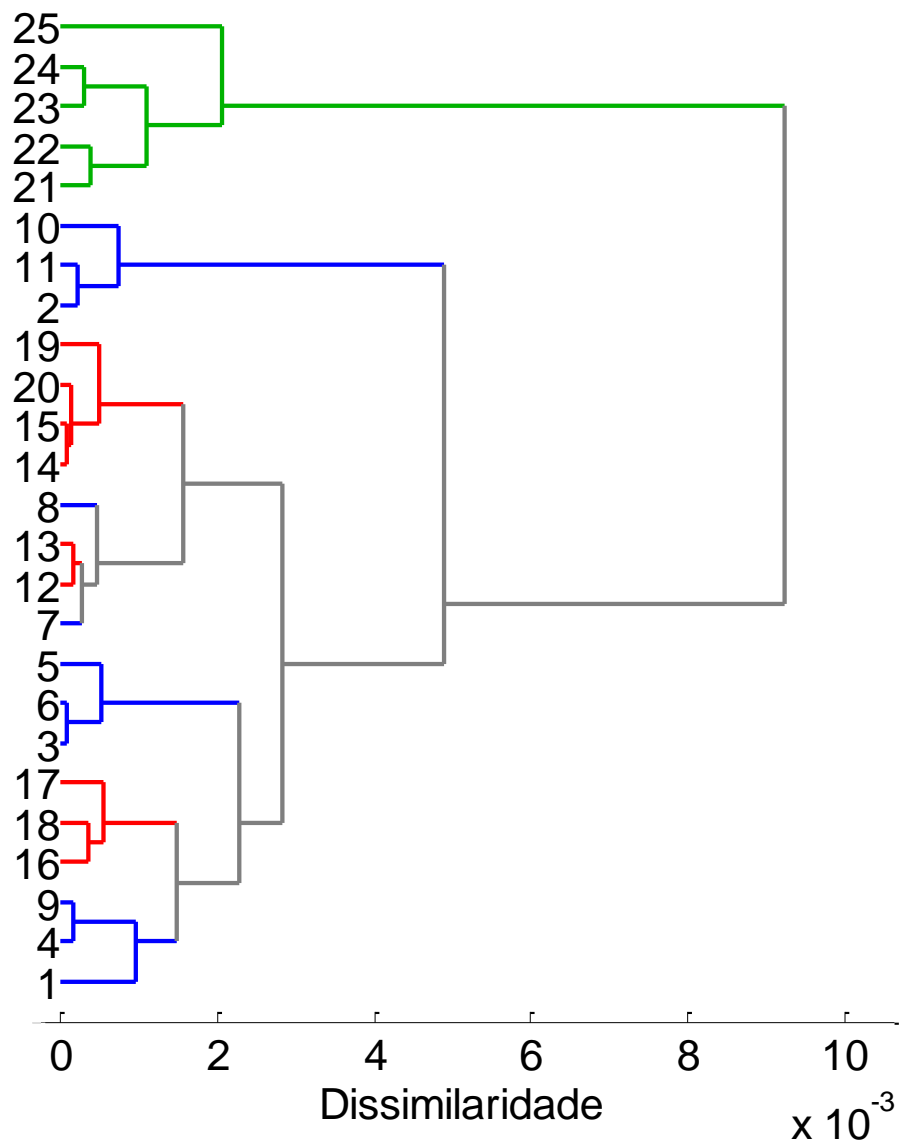


Figura 9.3.1: Dendrograma dos vetores interferentes das amostras de calibração (conjunto A - azul), amostras de biodiesel de soja com rendimento entre 72,9 a 99% (conjunto D - vermelho) e amostras adulteradas com óleo vegetal que ficaram acima do limite para esta carta (conjunto C - verde).

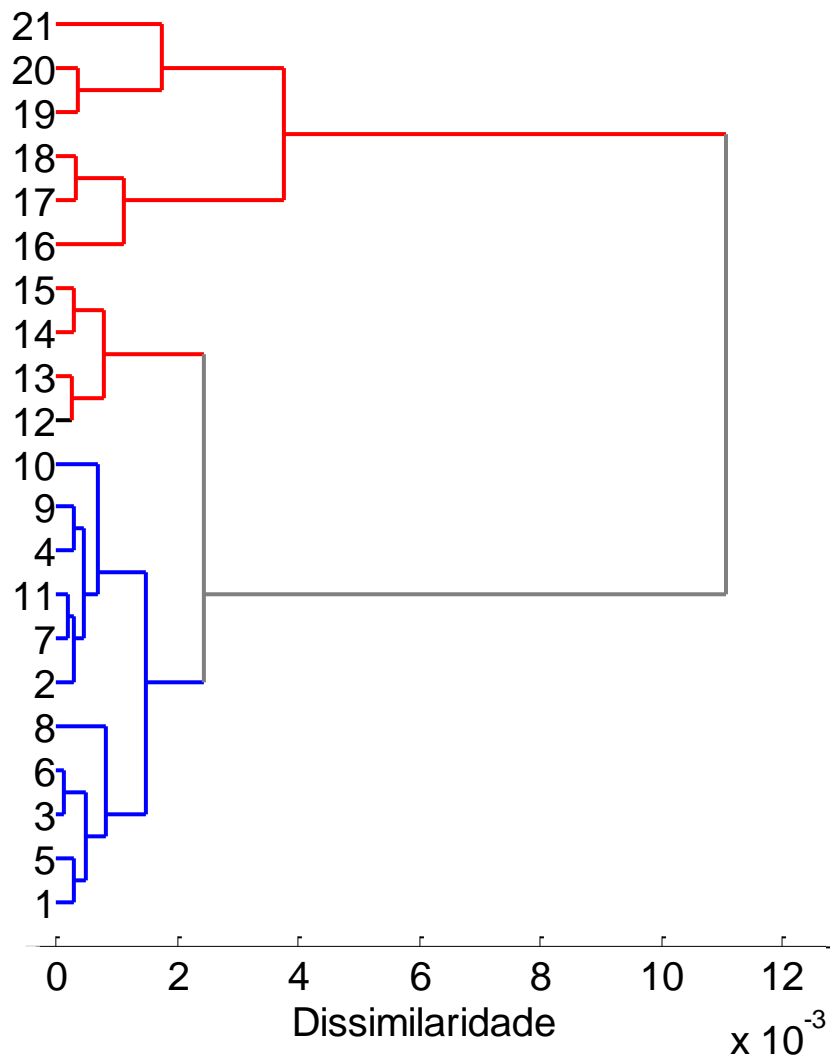


Figura 9.3.2: Dendrograma dos vetores resíduos das amostras de calibração (conjunto A - azul) e amostras fora de controle (conjunto D – vermelho e amostras 1 - preto).

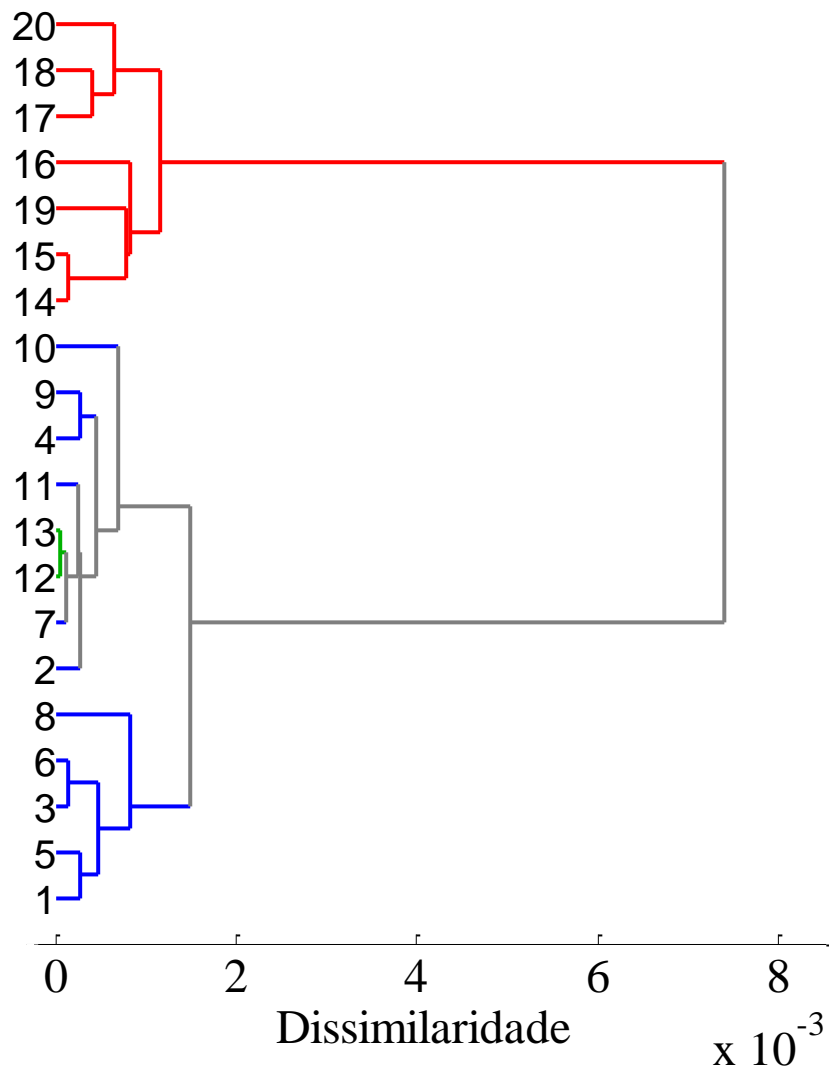


Figura 9.3.3: Dendrograma dos vetores resíduos das amostras de calibração (conjunto A - azul) e amostras fora de controle (conjunto D - vermelho e amostras 1 e 2 - verde).

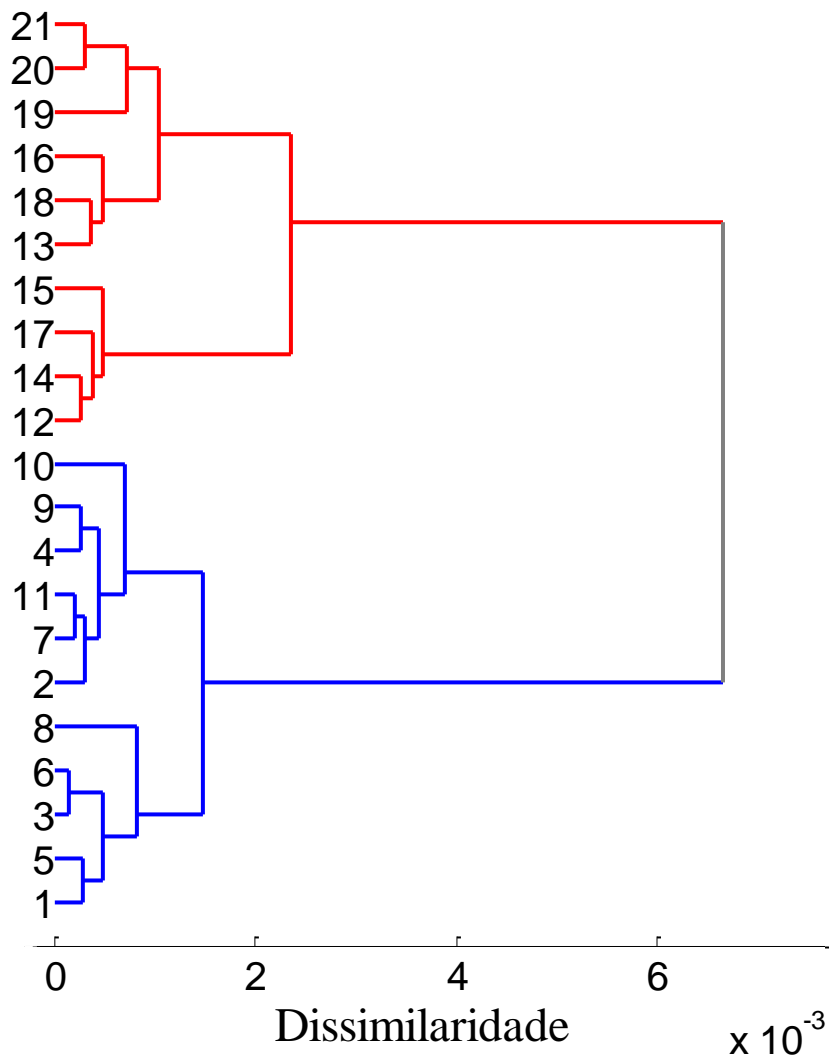


Figura 9.4.4: Dendrograma dos vetores resíduos das amostras contaminadas com metanol em vermelho (conjunto E) e em azul as amostras de calibração (conjunto A).