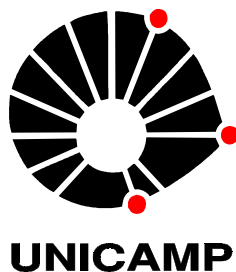


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Aplicação de quimiometria e espectroscopia no
infravermelho no controle de qualidade de biodiesel e
mistura biodiesel/diesel**

**INGRID KOMORIZONO DE OLIVEIRA
ORIENTADOR: Prof. Dr. RONEI JESUS POPPI**

CAMPINAS – SP, OUTUBRO DE 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Oliveira, Ingrid Komorizono de.
OL41a Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de biodiesel e mistura biodiesel/diesel / Ingrid Komorizono de Oliveira. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Ronei Jesus Poppi.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Biodiesel. 2. Carta de controle de qualidade.
3. Espectroscopia no infravermelho. 4. Quimiometria.
I. Poppi, Ronei Jesus. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Application of chemometrics and infrared spectroscopy in the quality control of biodiesel and biodiesel blend

Palavras-chaves em inglês: Biodiesel, Quality control chart, Infrared spectroscopy, Chemometric

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Ronei Jesus Poppi (orientador), Marcelo Martins Sena (IQ-UEG), José Alberto Fracassi da Silva (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 06/10/2008

Dedico este trabalho aos meus pais, Silvio e Satie, pelo amor, carinho e proteção pela vida inteira. E ao meu irmão, Emílio, pelo amor e amizade eterna.

*“Na vida nada deve ser temido, apenas compreendido”
Marie Curie*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi pela oportunidade de realização desse trabalho, pela orientação, confiança, paciência, convivência e amizade.
- Ao Julio César L. Alves por me apresentar a quimiometria e passar todo seu conhecimento acerca desta ciência. E gostaria de agradecer pelo todo apoio e força e estímulo para sempre seguir em frente feliz e nunca se esquecer de sorrir. Gostaria de agradecer pela felicidade que me proporcionou.
- Aos colegas do laboratório LAQQA: Werickson, Jez, Danilo, Patrícia, Renato, Alessandra, Gilmare, Luís, Paulo Henrique pelo acolhimento que recebi quando ingressei no mestrado, pela alegria que me trouxeram durante o trabalho, pela amizade que fizemos e por todo conhecimento científico que me transmitiram.
- Aos grandes amigos do curso de formação da Petrobras. Agradeço pelo carinho, amizade, preocupação com meu bem estar e principalmente pela alegria que me proporcionam todos os dias. Em especial ao Lucas, Joyce, Erick, Thiago, Larissa, Gabriel, Marcus, André, Brambilla, Mariana.
- Aos colegas do LEEDS e alunos do Prof. Marco Zezzi agradeço pelo companheirismo.
- A Camila Martins por me passar seu conhecimento em relação ao biodiesel e ao seu apoio no estudo da síntese do biodiesel.
- Às técnicas do Instituto de química Cláudia Martelli e Márcia Antonielli e ao Marcelo pela amizade e auxílio nas análises de infravermelho.
- Ao CNPQ, pelo financiamento do projeto.
- Ao meu pai, Silvio Pires de Oliveira, por me indicar para realizar um estudo em relação ao biodiesel e minha mãe, Satie Komorizono de Oliveira, por me indicar em seguir novos caminhos e estar do meu lado me apoiando sempre nas minhas decisões, meu irmão Emílio Komorizono de Oliveira pela paciência em me ensinar a entender a vida e mostrar as pequenas belezas. Agradeço à minha família por proporcionarem a paz de espírito e alegria para minha vida.
- Aos professores do Instituto de Química que me lecionaram e passaram seus conhecimentos científicos. Agradeço pela paciência e dedicação que tiveram em me

ensinar e pela amizade que formamos. Em especial agradeço a dedicação do Prof Dr. Aloise Ronaldo Pilli que me introduziu ao mundo da pesquisa acadêmica.

- A minha amiga Camilia Ayoagui dos Santos que mesmo distante me transmite grande carinho, apoio e luz para percorrer meu caminho.
- À Unicamp e ao Estado de São Paulo por fornecer toda a estrutura física, tecnológica e humana para a realização deste trabalho.
- Aos funcionários, colegas e amigos do Instituto de Química da Unicamp e a todas as pessoas que, de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho e para esta etapa de minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Ingrid Komorizono de Oliveira

Estado Civil: Solteira

Naturalidade: São Paulo/SP- Brasil.

Data de Nascimento: 11/10/1985

Email: g024045@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

Curso: Bacharel em Química

Término: 2^o Semestre /2006

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas/S.P

Experiência Acadêmica Extra-Curricular

- ❖ Membro da Empresa Junior All Química – Área de Projetos. **2003.**
Projeto desenvolvido: Pesquisa Bibliográfica para elaboração de detergente
- ❖ Membro da comissão do Evento: Feira de Talentos 2003
17 de Setembro de 2003, Ginásio Multidisciplinar da Unicamp
Universidade Estadual de Campinas
- ❖ Iniciação Científica
Área: química orgânica
Titulo: Síntese de Carbamatos Homoalílicos, processo multicomponente na ausência de solvente a partir de aldeídos, carbamatos e aliltrimetilsilano.
Orientador: Ronaldo Aloise Pilli
Bolsista da: Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo(fapesp)-**2005**
- ❖ Monitora da Disciplina: QG102: Laboratório de Química Experimental I
Carga horária: 16 horas/ semana.-**2006**
- ❖ Ingresso no curso de licenciatura em química – **2007**
- ❖ Curso de língua japonesa
CEL-Centro de Estudos de Línguas, Universidade Estadual de Campinas.-**2005-2007**

-
- ❖ Curso realizado: Química Analítica Forense . Ministrante : Dr Ricardo Saldanha
Honorato – Departamento de Polícia Federal/PE . João Pessoa – PB . 2007

Experiência Profissional

Petrobras S.A

Cargo: Analista de Comercialização e Logística – desde Fevereiro/2008

Participações em Eventos

1. III Semana de química Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 2003
2. 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de química. Águas de Lindóia , SP. 2006
3. 14o. Encontro Nacional de Química Analítica (enqa). João Pessoa . 2007
4. V Workshop Internacional Brasil – Japão. Unicamp.Campinas-Brasil. 2007
5. III workshop de Espectroscopia no Infravermelho. João Pessoa –PB . 2007

Trabalhos em Eventos

1. Oliveira, K. I., Pilli, R. ^a, Síntese de Carbamatos Homoalíficos, processo multicomponente e na ausência de solvente a partir de aldeídos, carbamatos e aliltrimilsilano. 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de química. Águas de Lindóia , SP, 2006.
2. Oliveira, K. I., Poppi, R. J., Emprego da Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Cartas de Controle Multivariadas para o Monitoramento da Qualidade de Biodiesel. 14o. Encontro Nacional de Química Analítica (enqa). João Pessoa, 2007.
3. Oliveira, K. I., Poppi, R. J., Emprego da Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Cartas de Controle Multivariadas para o Monitoramento da Qualidade de Biodiesel. Apresentação Oral. III workshop de Espectroscopia no Infravermelho. João Pessoa –PB, 2007.
4. Oliveira, K. I., Poppi, R. J .Aplication of Infrared Spectroscopy and Multivariate Statistical Quality Control Chart for Monitoring B2(biodiesel/diesel). V Workshop Internacional Brasil – Japão. Unicamp.Campinas-Brasil, 2007.

-
5. Oliveira, K. I., Rocha, W. F. C Poppi, R. J. Application of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Control Charts for B2(Biodiesel/Diesel) Monitoring. 12th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, França, 2008.
 6. Oliveira, K. I., Rocha, W. F. C Poppi, R. J. Quantification of Biodiesel by using Fourier-transform near-infrared spectroscopy and Multivariate Calibration. 12th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, França, 2008.
 7. Oliveira, K. I., Poppi, R. J Aplicação da Quimiometria e Método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) Para a Quantificação da Degradação Térmica do Biodiesel. 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de química. Águas de Lindóia , SP, 2008.

RESUMO

APLICAÇÃO DE QUIMIOMETRIA E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NO CONTROLE DE QUALIDADE DE BIODIESEL E MISTURA DIESEL/BIODIESEL.

Autora: Ingrid Komorizono de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

Cartas de controle multivariadas em conjunto com espectroscopia no infravermelho próximo foram desenvolvidas para avaliar a qualidade de misturas diesel/biodiesel (98% de diesel e 2% de biodiesel). Três cartas foram desenvolvidas baseadas no sinal analítico líquido (NAS): a cartas NAS que corresponde ao analito de interesse (biodiesel nesse caso), a carta de interferente que corresponde a contribuição de outros compostos na amostra (diesel nesse caso) e a carta de resíduos que corresponde a variação não-sistemática. Para cada carta, limites estatísticos foram desenvolvidos utilizando amostras dentro das especificações de qualidade. Foi possível identificar amostras de misturas diesel/biodiesel que estavam fora das especificações relativas à quantidade de biodiesel, biodiesel contaminado com óleo vegetal e diesel contaminado com gasolina. No presente trabalho também foi desenvolvido um modelo de calibração multivariada para a determinação do valor de acidez de biodiesel degradado a partir de espectros na região do infravermelho próximo. O valor de acidez, um dos parâmetros de qualidade do biodiesel, está relacionado com o grau de degradação do biodiesel. O modelo desenvolvido foi baseado no método dos mínimos quadrados parciais (PLS) e validado baseando-se nos cálculos de figuras de mérito. Resultados bastante satisfatórios foram obtidos com erros abaixo de 3,4% e limites de detecção e quantificação de 0,018 e 0,059 mg KOH/g, respectivamente.

ABSTRACT

APPLICATION OF CHEMOMETRICS AND NEAR INFRARED SPECTROSCOPY IN THE QUALITY CONTROL OF BIODIESEL AND DIESEL/BIODIESEL BLEND

Author: Ingrid Komorizono de Oliveira

Adviser: Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

Multivariate control charts in jointly with near infrared spectroscopy were developed to verify the quality of biodiesel blends (2% of biodiesel and 98% of diesel). The control charts were built using the net analyte signal, generating three charts: the NAS chart that corresponds to the analyte of interest (biodiesel in this case), the interference chart that corresponds to the contribution of other compounds in the sample (diesel in this case) and the residual chart that corresponds to nonsystematic variations. For each chart, statistical limits were developed using samples inside the quality specifications. It was possible to identify biodiesel blend samples that were out of specifications relative to biodiesel content, biodiesel contaminated with vegetable oil and diesel contaminated with naphtha. In the present work it was also developed a model of multivariate calibration for the acid value determination of degraded biodiesel using the spectra in the near infrared region. The acid value, one biodiesel quality parameter, is related with the degree of biodiesel degradation. The developed model was based on the partial least squares method (PLS) and it was validated by figures of merit calculation. Feasible results were obtained with errors below to 3.4% and detection and quantification limits of 0.018 and 0.059 mg KOH/g, respectively.

LISTA DE SIGLAS

ABNT.....	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOTF.....	Do inglês- Acoustic-Optic Tunable filter
ASTM.....	American Society for Testing and Materials
B2	2% de biodiesel e 98 % de diesel em volume
B5.....	5% de biodiesel e 95% de diesel em volume
B100.....	Biodiesel puro
BX.....	X% de biodiesel e (100-X)% de diesel em volume
CEN.....	Comité Européen de Normalisation
CLS.....	Do inglês – Classic Least Square – Mínimos Quadrados Clássicos
FT-IR.....	Transformada de Fourier – Infravermelho
ILS.....	Do inglês – Inverse Least Square – Mínimos Quadrados Inversos
ISO.....	International Organization for Standardization
LD.....	Limite de Detecção
LI.....	Limite Inferior
LQ.....	Limite de Quantificação
LS.....	Limite Superior
MID.....	Do inglês Middle – Infravermelho Médio
MIR.....	Do inglês MID Infrared- Infravermelho Médio
MLR.....	Do inglês – Multiple Linear Regression - Regressão Linear Múltipla
NAS.....	Do inglês – Net Analyte Signal – Sinal Analítico Líquido
NIR.....	Do inglês Near Infrared – Infravermelho Próximo
NOC.....	Do inglês – Normal Operating Condition – Condição normal de operação
PC.....	Do inglês – Principal Component – Componente Principal
PCA.....	Do inglês – Principal Component Analysis- Análise dos Componentes Principais
PCR.....	Do inglês – Principal Components Regression – Regressão de Componentes Principais
PLS.....	Do inglês – Partial Least Squares, Mínimos Quadrados Parciais
RMN.....	Ressonância Magnética Nuclear
RMSEC.....	Do inglês – Root Mean Square Error of Calibration – Raiz Quadrada do Erro Médio

	Quadrático da Callibração
RMSECV.....	Do inglês – Root Mean Square Error of Cross Validation – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada
RMSEP.....	Do inglês – Root Mean Squares Error of Prediction - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão
SVD.....	Do inglês – Singular Value Decomposition – Decomposição em Valores Singulares
UV.....	Ultravioleta
VIS.....	Visível

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Número de cetano do biodiesel de várias espécies vegetais.....	11
Tabela 2. Os requerimentos necessários para a utilização do biodiesel são especificados pelo ASTM D 6751-02.....	16
Tabela 3. Divisão do espectro eletromagnético na região do infravermelho em três partes principais	23
Tabela 4. Comparação entre os espectros NIR e MIR	30
Tabela 5. Composição das amostras sintéticas do conjunto A, amostras “dentro de controle de qualidade”	63
Tabela 6. Composição das amostras sintéticas do conjunto B, amostras “fora de controle”	63
Tabela 7. Composição das amostras sintéticas do conjunto B, amostras “fora de controle”contaminadas com óleo de soja	64
Tabela 8. Composição das amostras sintéticas do conjunto D, amostras “fora de controle”contaminadas com gasolina	65
Tabela 9. Valores de acidez para as amostras de biodiesel degradadas termicamente.....	83
Tabela 10. Resultados de previsão, Erro Relativo e RMSEP para a determinação da acidez.....	86
Tabela 11. Resultados dos parâmetros de figuras de mérito para o modelo PLS.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação de triacilglicerídeos para a síntese de um éster etílico onde R_4 é um radical etil.....	13
Figura 2. Comportamento da energia potencial em relação à vibração molecular para os modelos do (a) oscilador harmônico e (b) anarmônico.....	27
Figura 3. Modos vibracionais de uma molécula de geometria angular.....	28
Figura 4. Diagrama de um interferômetro de Michelson.....	33
Figura 5. Gráfico de controle. Os resultados se encontram ao redor da média.....	43
Figura 6. Decomposição do sinal instrumental em sinal analítico líquido (NAS).....	44
Figura 7. Decomposição do vetor do analito em um vetor NAS, vetores interferentes.....	44
Figura 8. Ilustração do desenvolvimento do espaço interferente utilizando dois componentes principais.....	46
Figura 9. Projeção do sinal instrumental, r , no espaço interferente obtendo-se o vetor interferente, r_{INT}	48
Figura 10. Vetores B_k ortogonais ao espaço interferente.....	48
Figura 11. Decomposição do sinal instrumental em sinal analítico líquido (r_k^*) e vetor interferente (r_{INT}).....	49
Figura 12. Decomposição do sinal instrumental em sinal analítico líquido (r_k^*), vetor interferente (r_{INT}) e vetor residual (r_{res}).....	50
Figura 13. Ilustração de uma carta de controle com os valores de NAS para cada amostra e os limites de atenção superiores (LS) e inferiores (LI).....	51
Figura 14. Ilustração geométrica da determinação dos valores de d_{NOC} que são utilizados para o cálculo do limite da carta de controle dos interferentes.....	52
Figura 15. Carta de controle dos interferentes com os valores de D_{NOC} para cada amostra e o limite (D_{lim}).....	53
Figura 16. Ilustração de uma carta de controle dos resíduos com os valores de resíduos para cada amostra e o limite (Q_{lim}).....	55
Figura 17. Espectros de infravermelho próximo das amostras do conjunto A.....	67
Figura 18. Espectros das amostras de diesel com a aplicação da primeira derivada.....	68
Figura 19. Divisão dos espectros das amostras do conjunto A em NAS, vetor interferente e	

vetor residual.....	69
Figura 20. Carta de controle NAS, carta de controle Interferente , carta de controle resíduos.....	70
Figura 21. Espectros de infravermelho próximo e os respectivos espectros da primeira derivada.....	73
Figura 22. Cartas de controle para os conjuntos A e B.....	74
Figura 23. Cartas de controle para os conjuntos A e C	75
Figura 24 Cartas de controle para os conjuntos A e D	76
Figura 25: Curva de calibração para a demonstração da correlação da concentração de biodiesel no diesel e o valor de NAS.....	77
Figura 26. Valores para a porcentagem de biodiesel na mistura B2 versus os valores de NAS calculados para cada amostra.....	78
Figura 27. Espectros de infravermelho próximo das 32 amostras de biodiesel quando expostas à 55 °C	84
Figura 28. Região selecionada dos espectros das 32 amostras de biodiesel degradado.....	85
Figura 29. Gráfico das variáveis dos espectros versus os loadings do 1°. Componente Principal.....	85
Figura 30. Gráfico do número de variáveis latentes versus valor de RMSECV.....	87
Figura 31. Gráfico dos valores de referência contra os valores de acidez previstos, estimado pelo modelo PLS para amostras de calibração.....	88
Figura 32. Gráfico dos valores escalares de NAS calculados contra os valores de referência das amostras de calibração obtidos pelo método da titulação.....	89
Figura 33. Resíduos entre os valores reais e previstos pelo modelo PLS.....	90

SUMÁRIO

PREFÁCIO.....	1
CAPÍTULO 1 – Biodiesel.....	7
1.1. Características.....	9
1.2. Produção.....	13
1.3. Parâmetros de Qualidade.....	15
CAPÍTULO 2 – Espectroscopia do Infravermelho.....	21
2.1. Princípios da Espectroscopia no Infravermelho.....	23
2.2. Espectroscopia no Infravermelho Próximo.....	28
2.3. Instrumentos para a Espectroscopia no infravermelho Próximo	31
2.3.1. Espectrofotômetros Dispersivos.....	31
2.3.2. Espectrofotômetro com transformada de Fourier	32
2.3.3. Instrumentos não dispersivos e não multiplexados	34
2.3.4. Componentes para instrumentos no Infravermelho Próximo	35
CAPÍTULO 3 – Métodos Quimiométricos.....	37
3.1. Quimiometria e Calibração Multivariadas.....	39
3.2. Método dos Mínimos Quadrados Parciais.....	40
3.3. Cartas de Controle Multivariadas.....	42
3.3.1. Sinal Analítico Líquido (NAS).....	43
3.3.2. Cálculo dos Limites para as Cartas de Controle.....	50
3.3.3. Calibração utilizando o NAS.....	55
3.4. Figuras de Mérito	55
3.4.1. Exatidão.....	56
3.4.2. Sensibilidade.....	56
3.4.3. Sensibilidade Analítica.....	56
3.4.4. Seletividade.....	57
3.4.5. Razão Sinal/Ruído.....	57
3.4.6. Ajuste.....	57

3.4.7. Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	58
CAPÍTULO 4 – Monitoramento da Qualidade da Mistura Biodiesel/Diesel com	
Cartas de Controle.....	59
4.1. Objetivo.....	61
4.2. Parte Experimental.....	61
4.3. Cartas de Controle para o Monitoramento para o Monitoramento da Qualidade do Combustível B2.....	66
4.4. Calibração Utilizando o NAS.....	77
CAPÍTULO 5 – Determinação do Valor de Acidez do Biodiesel Utilizando o	
Infravermelho Próximo.....	79
5.1. Objetivo.....	81
5.2. Parte Experimental.....	81
5.3. Calibração Multivariada para a Determinação do Valor de Acidez.....	82
CONCLUSÕES.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

PREFÁCIO

Prefácio

Durante um processo de produção de um determinado produto comumente faz-se uso das cartas de controle. O objetivo das cartas de controle é monitorar a qualidade do produto. Durante a produção espera-se que os produtos possuam características pré-determinadas. Entretanto, na prática um produto pode diferenciar do outro dentro de uma faixa de tolerância.

As cartas de controle podem ser utilizadas em ciências distintas como a economia, a engenharia e até mesmo na área pedagógica. Pode-se utilizar essa ferramenta para monitorar desde parâmetros dos processos de produção de uma peça até o grau de satisfação do consumidor em relação ao determinado produto.

As cartas de controle são gráficos, os quais apresentam no eixo da abscissa as amostras ou o tempo e no eixo das coordenadas o parâmetro de qualidade que está sendo monitorado. O gráfico determina uma faixa de tolerância a qual é limitada por uma linha superior (limite superior) e uma linha inferior (limite inferior) e uma linha de valor médio. A variação do valor do parâmetro de qualidade que está sendo monitorado deve seguir uma distribuição normal. Os limites de tolerância são determinados considerando 95,5% de confiança, ou seja, dois desvios padrão acima do valor médio e dois desvios padrão abaixo da média. As cartas de controle são utilizadas para verificar se um produto ou amostra se encontra dentro do controle de qualidade.

Baseado em seu trabalho no *Bell Laboratories*, no início da década de 20¹, Shewhart classificou a variabilidade de um processo como: a) aquela que ocorre dentro dos limites definidos pelo acaso, e b) aquela que está fora destes limites. Estando fora ele acreditava que as causas pudessem ser identificadas, ou seja, elas seriam assinaláveis.

A variação controlada é caracterizada por um estável e consistente padrão de variação sobre o tempo. Dr. Shewhart atribuiu tal variação a causas aleatórias. A variação não controlada é caracterizada por um padrão de variação sistêmica. A partir destes estudos, Dr. Shewhart desenvolveu as cartas de controle.

Na química analítica as cartas de controle são classificadas em univariadas e multivariadas. As cartas de controle univariadas monitoram uma única variável como a absorção em um determinado comprimento de onda ou a intensidade de emissão em um comprimento de onda. Enquanto, as cartas de controle multivariadas monitoram um conjunto de variáveis como um espectro de infravermelho (o qual é composto por vários comprimentos de onda).

Observando-se a ampla aplicação das cartas de controle e os benefícios que estas proporcionam, esta dissertação de mestrado teve como objetivo desenvolver cartas de controle multivariadas para o monitoramento da qualidade de misturas de biodiesel e diesel na proporção de 2% de biodiesel em relação ao volume total da amostra.

Atualmente, em química analítica a maioria das medidas quantitativas é realizada através de técnicas instrumentais. Entretanto, o sinal instrumental fornece uma resposta indireta, ou seja, não está diretamente relacionada com a quantidade, por isso são utilizadas funções matemáticas que relacionam o sinal instrumental e a propriedade de interesse.

A relação entre o resultado da medida instrumental com a propriedade de interesse é conhecida como calibração. Quando se tem apenas um valor escalar para cada amostra a calibração é dita de ordem zero ou univariada. Entretanto, quando os dados referentes a uma amostra podem ser arranjados na forma de um vetor ou matriz a calibração é classificada como de primeira ordem e de segunda ordem, respectivamente, também conhecidas como calibração multivariada.

Para a calibração multivariada de primeira ordem, a medida instrumental pode ser realizada mesmo na presença de interferentes, com a condição de que estes estejam presentes no conjunto de amostras de calibração (segunda ordem possibilita abrir mão desta condição). Estas calibrações ainda apresentam a possibilidade de determinações simultâneas e análises mesmo sem resolução, o que as tornam uma alternativa quando os métodos univariados não encontram aplicação.

Sempre que um procedimento analítico é proposto ou desenvolvido, existe a necessidade de certificar se o método apresenta o desempenho adequado para as condições nas quais ele será aplicado. A validação de um método estabelece se este atende ao seu propósito e às normas impostas por órgãos de fiscalização nacionais e internacionais.

Motivando-se com as vantagens da calibração multivariada para dados de espectroscopia no infravermelho próximo, esta dissertação também teve como objetivo desenvolver um modelo de calibração multivariada baseando-se no método de mínimos quadrados parciais (PLS - do inglês, *Partial Least Squares*) para se determinar o valor de acidez de biodiesel e validá-lo através da determinação das figuras de mérito. A aplicação foi focada a dados espectroscópicos na região do infravermelho próximo, ao contrário do método padrão que se baseia em titulação ácido-base. A escolha dessa aplicação deve-se à busca do setor de energia por métodos alternativos de análise de biodiesel tendo em vista o aumento da confiabilidade, uniformidade do método, menores custos, diminuição da quantidade de amostra, reagentes e tempo.

A presente Dissertação foi dividida em 5 capítulos mais conclusões e referências bibliográficas. O primeiro capítulo, intitulado Biodiesel, apresenta as principais características do combustível, a sua produção e os parâmetros de qualidade que lhe conferem a garantia da qualidade para os consumidores.

O segundo capítulo denominado de Espectroscopia no infravermelho irá tratar do princípio da técnica demonstrando os fundamentos da absorção de radiação na região do infravermelho por um composto. Irá apresentar os principais instrumentos e também suas aplicações no campo da química analítica.

O terceiro capítulo intitulado Métodos Quimiométricos demonstrará a teoria para o desenvolvimento de cartas de controle multivariado e calibração multivariada, assim como os cálculos das figuras de mérito.

O desenvolvimento de cartas de controle multivariadas para o monitoramento de mistura de 2% de biodiesel e 98% de diesel em volume é apresentado no capítulo 4: Monitoramento da Qualidade de Mistura Biodiesel/Diesel com Carta de Controle. O desenvolvimento de uma calibração multivariada baseada no método de mínimos quadrados parciais (PLS) é discutido no capítulo 5 intitulado Determinação do Valor de Acidez Utilizando o Infravermelho Próximo. Neste mesmo capítulo encontram-se os resultados dos valores de figura de mérito e a discussão em relação à validação do método de calibração multivariada desenvolvido.

Esta Dissertação encerra-se com as Conclusões do trabalho, demonstrando as vantagens da aplicação das cartas de controle multivariada em laboratórios de qualidade ou em um processo. Também são discutidas as vantagens da aplicação da calibração multivariada em comparação com a análise por titulação para a determinação do valor de acidez de biodiesel, assim como avaliando os resultados para as estimativas das figuras de mérito a fim de se substituir a metodologia padrão pelo novo método. Por fim, segue uma lista de Referências Bibliográficas em que são apresentados os trabalhos que contribuíram para a elaboração desta Dissertação.

CAPÍTULO 1 – BIODIESEL

1. Biodiesel

1.1. Características

De modo geral, biodiesel é definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado mono alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa², provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motor diesel).

O Biodiesel além de ser considerado como combustível renovável, também é biodegradável e ambientalmente correto. Existem atualmente várias fontes de biodiesel: óleos de mamona, soja, girassol, milho, dendê, babaçu, canola, colza, amendoim e gordura animal³. Óleos e gorduras residuais resultantes de processos domésticos, comerciais e industriais, a fim de serem eliminados de forma ecologicamente correta, também são utilizados para obtenção do biodiesel.

A viabilidade de cada oleaginosa dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta^{4,5}.

O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral e pode ser utilizado puro ou misturado ao primeiro em quaisquer proporções em motores do ciclo diesel. As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel de petróleo são designadas pela abreviação BX, onde X é a proporção em volume de biodiesel na mistura⁶. Por exemplo, B2 é uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel é igual a 2%, B5 possui 5% de biodiesel.

As vantagens da utilização do biodiesel são⁷:

(a) é praticamente livre de enxofre e aromáticos. Ao contrário do petróleo que possui um maior teor de compostos sulfurados, o biodiesel é composto praticamente de glicerídeos. Algum resíduo de enxofre presente no biodiesel advém de contaminação a partir de sua síntese até chegar ao consumidor. Atualmente existe um grande apelo ambiental para se eliminar os compostos sulfurados no combustível, pois quando em combustão produzem óxidos de enxofre, que em meio aquoso formam ácidos corrosivos⁸. Na legislação européia o teor de enxofre permitido em combustível diesel é de 10 ppm⁹. Sendo que a legislação brasileira é mais flexível permitindo um teor de 500 ppm. O avanço da tecnologia automobilística também requer combustível com menor teor de contaminante como o enxofre. Por exemplo, o motor diesel possui um catalisador o qual é inibido pela presença de baixos teores de enxofre (máximo de 50 ppm).

(b) tem alto número de cetano. O número de cetano de um combustível para máquinas que operam segundo o ciclo diesel representa a qualidade de combustão medida pela sua facilidade de auto-ignição. A qualidade de auto-ignição do óleo diesel é medida por comparação à padrões de boa qualidade (alcanos) e de má qualidade (aromáticos). O número de cetano é definido de acordo com o seu método de determinação em laboratório como a porcentagem volumétrica de n-hexadecano (cetano) em mistura com α -metil-naftaleno, que produz um combustível de mesma qualidade de auto-ignição que a amostra. Posteriormente o α -metil-naftaleno, por suas características tóxicas, foi substituído pelo heptametilnonano como combustível de referência de baixa qualidade de ignição, para o qual foi definido o valor 15 para o Número.

O biodiesel é constituído de longas cadeias lineares que facilmente são craqueadas sob aquecimento e pressão, apresentando melhor característica de ignição do que o diesel. O número

de cetano para cada biodiesel irá depender da oleaginosa utilizada para a sua produção, como demonstrada na Tabela 1. O número de cetano para o diesel é de 45,8.

Tabela 1. Número de cetano do biodiesel de várias espécies vegetais⁷

<i>Origem do Biodiesel</i>	<i>Número de Cetano</i>
Mamona	Nd*
Babaçu	65
Algodão	57,5
Piqui	60

Nd* : não determinado

(c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, quanto maior o teor de oxigênio melhor será a combustão. Pois a combustão será completa. A ausência de átomos de oxigênio durante a combustão produz maior quantidade de moléculas de CO, principal composto causador do efeito estufa.

(d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional. A viscosidade além de ser indicativa da resistência ao escoamento dos produtos, também é utilizada como referência para facilidade de nebulização dos derivados. O ponto de fulgor representa uma referência para a segurança no transporte e manuseio do produto, bem como, perdas por evaporação. Quanto maior o ponto de fulgor menos volátil é o combustível e maior é a segurança de transporte e manuseio do produto.

(e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas. No Brasil o incentivo político para a implantação da produção de biodiesel objetiva manter a população no campo diminuindo o êxodo rural e aumentando a renda da população rural. Existe um apelo social a fim de se aumentar a taxa de emprego em áreas rurais.

(f) no caso do biodiesel de óleo de fritura, se caracteriza por grande apelo ambiental.

As desvantagens da utilização do biodiesel são¹⁰: (a) produção do subproduto glicerol (5 a 10% do produto bruto). A grande oferta no mercado de glicerol irá fazer com que o preço desse produto diminua e conseqüentemente a lucratividade da produção de biodiesel também diminui. A oferta deste produto será tão grande que o mercado não será capaz de absorver. Atualmente existem propostas de substituição de certos compostos pelo glicerol.

(b) Invasão de florestas tropicais devido as lavouras de soja e dendê. A produção intensiva da matéria-prima de origem vegetal leva ao esgotamento do solo.

(c) O balanço de CO₂ do biodiesel não é neutro se for levado em conta a energia necessária à sua produção. Durante a utilização do produto ocorre a combustão do biodiesel a qual produz entre outros gases o CO₂, este gás por sua vez é consumido pelas oleaginosas sendo que o balanço deveria ser zero. Entretanto, para a sua produção existe a combustão desse combustível, como resultado o gasto energético para a produção e o seu consumo em automóveis é maior do que consumo energético durante a fotossíntese.

(d) Ocorre um ligeiro aumento (10%) podendo chegar a 15% no caso do B100 nas emissões de NO_x. Entretanto, o uso de aditivos ou alterações nos motores podem diminuir consideravelmente as emissões. O NO_x é um grande responsável pela baixa qualidade do ar.

(e) Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema como a adição de aditivos anticongelantes.

1.2. Produção

A soja é produzida em larga escala nas regiões Centro-Oeste, Sul e Sudeste do Brasil, embora a razão óleo/ área plantada não seja muito elevada. Esta é a oleaginosa de maior importância no agronegócio nacional, sendo que o Brasil é o segundo maior exportador mundial de soja. Portanto, a soja apresenta o maior potencial para servir de modelo para o desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel.

A produção de biodiesel é realizada através de uma reação de transesterificação a partir de um triglicerídeo e álcool na presença de catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura1). Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca de grupos alcóxidos.

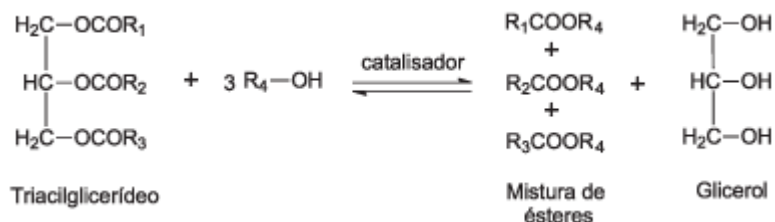


Figura 1. Reação de transesterificação de triacilglicerídeos para a síntese de um éster etílico onde R_4 é um radical etil.

A estequiometria da reação requer um mol de triglicerídeo para três de álcool¹¹⁻¹³. No entanto, excesso de álcool é utilizado devido ao caráter reversível da reação, aumentando a conversão em ésteres monoalquílicos. A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos - os quais podem ser ácidos ou básicos. O catalisador ácido pode ser utilizado no processo de transesterificação, entretanto é considerado muito lento para um processo industrial. Neutralizantes são freqüentemente utilizados para

remover o catalisador ácido ou básico do produto biodiesel e glicerol. Se o processo aplicar um catalisador básico, o neutralizante será tipicamente um ácido, e vice versa.

O processo mais simples de produção de biodiesel é através do sistema em batelada. Os catalisadores mais utilizados neste tipo de processo são o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

Existe um contínuo interesse em usar as lipases como catalisadores enzimáticos para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos¹⁴. Algumas enzimas funcionam convertendo o triglicerídeo em metil ester. O uso comercial de enzimas é limitado, sendo o Japão um dos poucos países que as utilizam devido ao alto custo de energia para a produção de produtos químicos. O uso comercial das enzimas é limitado devido ao alto custo, a baixa taxa de reação, e os rendimentos são tipicamente menores que 99,7%.

Para o setor energético, a transesterificação de óleos vegetais tem importância estratégica, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e alcoóis de cadeia curta (biodiesel) estão se tornando substitutos renováveis do óleo diesel mineral.

No Brasil, o álcool proveniente da destilação da cana-de-açúcar (etanol) é o mais utilizado. Entretanto, países com extensão territorial limitada ou com tecnologia alcooleira mais restrita utilizam o metanol. Países como os Estados Unidos e França, possuem maior abundância de metanol, que é obtido do milho, do que etanol.

A gordura animal ainda não está sendo utilizada para a produção em larga escala de biodiesel, pois existem alguns desafios tecnológicos que precisam ser desenvolvidos, por exemplo, a formação de emulsões, a presença de pequenas partículas que causam o desgaste do equipamento, alto teor de água e o forte odor e coloração que afetam o aspecto dos produtos

biodiesel e glicerina. Existem ainda outros problemas em relação às pequenas quantidades de outros contaminantes como os pesticidas que podem estar presentes no combustível.

Vários alcoóis têm sido usados para a produção do biodiesel. A decisão da utilização de um álcool em detrimento do outro irá depender de fatores como o preço, a quantidade necessária, a facilidade de recuperação e reciclagem, os impostos sobre o combustível, e os aspectos relacionados com o aquecimento global. Atualmente, o metanol possui custo menor do que o etanol e a maioria das plantas de produção utilizam o metanol importado. A vantagem de se produzir o biodiesel a partir de metanol é a possibilidade de exportar o excedente do mercado, pois na Europa e Estados Unidos existe maior aceitação o biodiesel metílico já que este é produzido a partir do metanol. A tecnologia da transesterificação utilizando metanol é bem conhecida não ocorrendo problemas em relação à formação de emulsões como ocorre com o etanol. Outra desvantagem do uso do etanol é que este é higroscópico. A grande desvantagem do metanol é a sua toxicidade. A exposição excessiva pode causar cegueira e outros efeitos prejudiciais à saúde.

1.3 Parâmetros de Qualidade

A comercialização do biodiesel somente é realizada após o produto ser aprovado por um controle de qualidade. O produto é submetido a um conjunto de ensaios de laboratório e este deve se apresentar conforme as características especificadas. A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN)¹⁵. Estas especificações demonstram as características que devem ser

encontradas para o produto para que possa receber a denominação de “combustível biodiesel” ou “B100” ou para ser usado em misturas com diesel.

A Tabela 2 demonstra as propriedades do combustível biodiesel que são analisadas e as especificações de cada propriedade para que este seja liberado para sua utilização.

Tabela 2. Os requerimentos necessários para a utilização do biodiesel são especificados pelo ASTM D 6751-02

<i>Propriedades</i>	<i>Método</i>	<i>Limites</i>	<i>Unidades</i>
Ponto de Fulgor	D 93	130 min.	°C
Água e Sedimentos	D 2709	0,050 máx.	% volume
Viscosidade Cinemática, 40 °C	D445	1,9-6,0	mm ² /s
Teor de cinzas(enxofre)	D 874	0,020 máx.	g. %
Teor de enxofre total	D 5453	0,05 máx.	g. %
Corrosividade à lâmina de cobre	D 130	No. 3 máx.	
Numero de cetano	D 613	47 min.	
Ponto de fuligem	D 2500	Descrito pelo cliente	°C
Resíduo de carbono	D 4530	0,050 máx.	g. %
Numero de acidez	D 664	0,80 máx.	mg KOH/g
Glicerina livre	D 6584	0,020	g. %
Glicerina total	D 6584	0,240	g. %
Teor de fósforo	D 4951	0,0010	g. %
Ponto final de destilação	D 1160	360 °C Max, em 90% de destilado	°C
Estabilidade a oxidação	A ser determinado	A ser determinado	A ser determinado

O ponto de fulgor representa a menor temperatura, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar, uma mistura capaz de se inflamar momentaneamente, quando se incide uma centelha sobre a mesma. O ponto de fulgor está relacionado ao limite inferior de explosividade. No ponto de fulgor a quantidade de vapor formada não é suficiente para sustentar a combustão da amostra. Este teste, em parte, é uma medida da quantidade residual de álcool no B100. Os valores típicos de ponto de fulgor para metil ésteres é de 200°C ou mais, classificando-os como “não-inflamáveis”. Entretanto, durante a produção e purificação do biodiesel, nem todo metanol é removido, fazendo com que o combustível seja mais inflamável e perigoso para o manuseio e armazenamento se o ponto de fulgor for abaixo de 130°C.

O teste de água e sedimentos é um teste que determina o volume de combustível livre de água e sedimentos do combustível destilado com uma viscosidade de 1,0 a 4,1 mm²/s à 40°C e densidade de 700 a 900 kg/m³. Este teste é uma medida da quantidade de impurezas do combustível. Para o biodiesel puro é particularmente importante porque a água pode reagir com os ésteres, produzindo ácidos graxos livres, e permite ainda o desenvolvimento de microorganismos na interface água-óleo, os quais podem ser a fonte de vários inconvenientes. Os sedimentos podem entupir os filtros e podem contribuir para a formação de depósitos nos injetores de combustível e causar outros danos mecânicos. Os teores de sedimentos no biodiesel podem aumentar ao passar o tempo e à medida que o combustível se degrada na estocagem.

A viscosidade absoluta é definida com a medida da resistência do fluido ao escoamento. A viscosidade cinemática é definida como o quociente da viscosidade absoluta sobre a massa específica. A viscosidade cinemática é utilizada para avaliar a capacidade de nebulização do combustível e a da lubrificação do motor. Maiores viscosidades provocam maior penetração do

jato de combustível na câmara de combustão, enquanto que valores menores da viscosidade provocam maior dispersão e inadequada lubrificação do sistema de injeção.

O teor de cinzas sulfatadas refere-se ao resíduo remanescente após a amostra ser carbonizada, e o resíduo subsequente tratado com ácido sulfúrico e aquecido a um peso constante. Este teste monitora a cinza residual mineral quando o combustível é queimado.

Para o biodiesel este teste é um importante indicador da quantidade de metais residuais no combustível que advém do catalisador utilizado durante o processo de esterificação.

Os procedimentos que utilizam processos com catalisadores básicos devem realizar este ensaio regularmente. A maioria destes processos usa sais de potássio ou sódio as quais possuem baixa temperatura de fusão e podem causar danificações no motor nas câmaras de combustão.

O ensaio de enxofre total determina o seu teor na amostra, orgânico e inorgânico, que por combustão se transforma em SO_2 e SO_3 . A matéria-prima para a produção de biodiesel tipicamente possui muito pouco enxofre, mas este teste é um indicador da contaminação de material protéico e/ou restante do material catalisador ou material de neutralização do processo de produção. Este teste é mais representativo para o biodiesel produzido a partir de gordura animal, na qual a presença de enxofre é mais típica.

O ensaio de corrosividade à lâmina de cobre é usada para a detecção de corrosividade do cobre formada pela ação do combustível e solventes. Este teste monitora a presença de ácidos no combustível. A provável causa de corrosão do biodiesel é o excesso de ácidos graxos livres.

O número de cetano de um combustível para máquinas que operam segundo o ciclo diesel representa a qualidade de combustão medida pela sua facilidade de auto-ignição. A adição de biodiesel em diesel aumenta o número de cetano, pois freqüentemente o número de cetano do biodiesel é de 47 ou valores superiores.

O ponto de névoa é a temperatura na qual aparecem os primeiros cristais quando o produto é resfriado sob as condições do método. O ponto de névoa é um fator crítico para o desempenho dos combustíveis diesel para climas frios. Como os metil ésteres saturados são os primeiros a precipitarem, a quantidade destes ésteres, metil palmitato e metil esterato, são os fatores determinantes para o ponto de névoa. Um dos procedimentos aplicados para melhorar o ponto de névoa é a adição de aditivos que retardam a precipitação.

Por resíduo de carbono entende-se o resíduo formado durante a evaporação e pirólise do produto, não sendo inteiramente composto por carbono. A causa mais comum de excesso de resíduo de carbono no B100 é o alto nível total de glicerina.

O número de acidez é definida como a quantidade de KOH em miligramas necessárias para neutralizar 1 (um) grama de amostra. Normalmente, o número de acidez é uma medida direta dos ácidos graxos livres no B100. Os ácidos graxos livres podem levar a corrosão, o que pode ser um indício da presença de água no produto. Geralmente, para um processo que utiliza catalisador básico o número de acidez será baixo, mas o número de acidez pode aumentar com o tempo à medida que o produto se degrada devido ao contato com o ar ou umidade.

O glicerol livre se refere ao glicerol presente como glicerol molecular no combustível. O glicerol livre resulta da separação incompleta de ésteres e do subproduto glicerol da reação de transesterificação. Enquanto o glicerol total é a soma do glicerol ligado e o livre, o glicerol ligado é a porção das moléculas de mono-, di- e triglicerídeos. Valores elevados de glicerol indicam reação de transesterificação incompleta e predizem a formação de resíduo de carbono excessiva no motor.

O ensaio de fósforo indica a quantidade de bário, cálcio, cobre, magnésio, fósforo e zinco presentes no biodiesel. O fósforo advém do refino inadequado do óleo vegetal.

O ponto final de ebulição é a maior temperatura observada durante a destilação, o que normalmente deve ocorrer após a evaporação de todo o líquido no balão, a menos que ocorra a decomposição térmica. No B100, diferentemente do petróleo, existem na maioria dez diferentes ésteres presentes que podem ser identificados por cromatografia gasosa. A mesma cromatografia que identifica o glicerol pode ser usado para identificar os constituintes do B100.

Todo combustível sofre degradação durante seu armazenamento. Esta degradação pode ser devido à ação de microorganismos, água, oxidação do ar, etc. O método e os testes padrões para a determinação da estabilidade de armazenamento para o B100 ainda está sendo desenvolvido dentro dos parâmetros ASTM.

CAPÍTULO 2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

2. Espectroscopia no infravermelho

2.1 Princípios da Espectroscopia no Infravermelho

A maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos possui ligações covalentes, que absorvem radiação na região do infravermelho¹⁶. A faixa da região do infravermelho compreende aproximadamente de 0,8 μm a 1000 μm . A Tabela 3 ilustra a porção desta faixa no espectro eletromagnético e a sua divisão em três partes¹⁷.

Tabela 3. Divisão do espectro eletromagnético na região do infravermelho em três partes principais.

Região	Comprimento de onda/Frequência	Característica
Infravermelho próximo	0,8-2,5 μm (12500-4000 cm^{-1})	Região harmônica/combinação
Infravermelho médio	2,5-50 μm (4000-200 cm^{-1})	Região de vibração-rotação
Infravermelho distante	50-1000 μm (200-10 cm^{-1})	Região de rotação

Para absorver radiação infravermelha a molécula precisa sofrer variação do momento de dipolo como consequência dos movimentos vibracional ou rotacional. Por isso, por exemplo, não possuem espectros de infravermelho dos gases cloro e iodo, para os quais o momento de dipolo resultante é igual a zero. Em temperatura ambiente a maioria das moléculas está em níveis de energia vibracionais fundamentais. Átomos ou grupos de átomos são deslocados um em relação

ao outro numa frequência que é diretamente proporcional à constante de força de ligação e inversamente proporcional à massa reduzida¹⁶.

No caso de moléculas diatômicas simples, é possível calcular as frequências vibracionais tratando a molécula como um oscilador harmônico. A frequência da vibração é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (1)$$

onde ν é a frequência (vibrações por segundo), f é a constante de força (N.m^{-1}), isto é, a força de estiramento e restauração entre dois átomos, e μ é a massa reduzida por molécula (Kg); μ é definido pela relação:

$$\mu = \text{massa reduzida}, \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \text{ massas dos átomos em gramas/mol}$$

É costume, entretanto, caracterizar as bandas de absorção em unidades de números de ondas ($\bar{\nu}$), que são expressas em centímetros recíprocos (cm^{-1}). Às vezes, comprimentos de onda (λ) medidos em micrômetros (μm) são utilizados. A relação entre as duas quantidades é:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2)$$

onde c é a velocidade da luz. Então:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (3)$$

As amplitudes destas vibrações são de alguns nanômetros e aumentam se uma quantidade de energia é transferida para a molécula. A frequência é diretamente proporcional à energia, de

acordo com a eq. 4. Esta energia pode ser transferida a partir de um fóton de um dado comprimento de onda (λ).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

E = energia

h = constante de Planck

ν = frequência

λ = comprimento de onda

O modelo clássico mais simples empregado para explicar de forma didática a interação da radiação com a matéria na região do infravermelho é representado por uma molécula diatômica em que os átomos são representados como duas esferas maciças (m_1 e m_2) conectadas com uma mola com uma constante de força (f).

Quando uma molécula que possui variação do momento dipolar vibra, ocorre uma variação do momento dipolar e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Ocorre transferência de energia e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular e a consequência é a absorção de radiação. Por isso, por exemplo, não possuem espectros de infravermelho o cloro e o iodo no estado gasoso, pois nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula homonuclear¹⁷.

Portanto, pode-se utilizar esta propriedade para identificar compostos, principalmente orgânicos, e obter valores quantitativos a partir de técnicas quimiométricas.

Sabe-se que à temperatura ambiente a maioria das moléculas encontra-se no estado fundamental. Quando se irradia uma quantidade de energia na região do infravermelho, pode-se excitar a molécula para um estado de energia superior. A molécula passa para um nível vibracional superior.

Mais ainda, a teoria quântica indica que as únicas transições que poderiam ocorrer seriam aquelas em que o número quântico vibracional muda de uma unidade, isto é, $\Delta\nu = \pm 1$ ¹⁸, esta característica é denominada de regra de seleção.

A variação de energia entre o estado fundamental de uma molécula e o primeiro estado de energia vibracional corresponde à frequência da radiação eletromagnética na região do infravermelho médio (2,5 μm a 16 μm), enquanto a diferença entre o estado fundamental e o segundo estado de energia se refere à radiação do infravermelho próximo (750 nm a 2,5 μm). Esta última propriedade é utilizada para fornecer espectros do infravermelho próximo e corresponde a intensidades menores: são denominadas de sobretons, ou combinações de modos vibracionais ($\nu \approx \nu_1 + \nu_2$) que ocorrem na região do infravermelho médio. As chamadas bandas proibidas são 10 a 1000 vezes mais fracas do que as bandas fundamentais¹⁸. Estas bandas só ocorrem devido à anarmonicidade do modelo de níveis de energia, ou seja, a propriedade de um oscilador anarmônico.

No modelo harmônico, Figura 2.a, existem limitações, pois este não descreve o comportamento de repulsão colombiana entre os dois núcleos à medida que dois átomos se aproximam. Essa repulsão produz uma força que age na mesma direção da força de restauração da ligação, assim espera-se que a energia potencial aumente mais rapidamente do que o observado no modelo do oscilador harmônico. Na situação oposta, em que a distância entre os átomos aumenta, um decréscimo na força de restauração e, portanto, da energia potencial, é

observado quando a distância interatômica se aproxima daquela em que ocorre a quebra da ligação.

O comportamento anarmônico conduz a desvios de duas espécies, o primeiro deles é que os níveis de energia não são iguais, como pode ser visto na Figura 2.b. A segunda espécie de desvio provocada pela anarmonicidade é que a regra de seleção não é seguida rigorosamente.

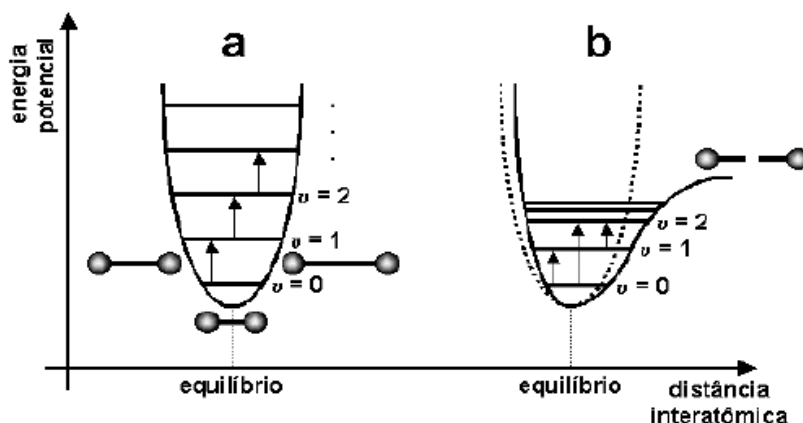


Figura 2. Comportamento da energia potencial em relação à vibração molecular para os modelos do (a) oscilador harmônico e (b) anarmônico.

Em alguns casos, de acordo com um número de átomos podemos prever quantos modos vibracionais a molécula possui: $3N-6$ e $3N-5$ para moléculas lineares, onde o N é o número de átomos. A seguir observam-se alguns exemplos na Figura 3:

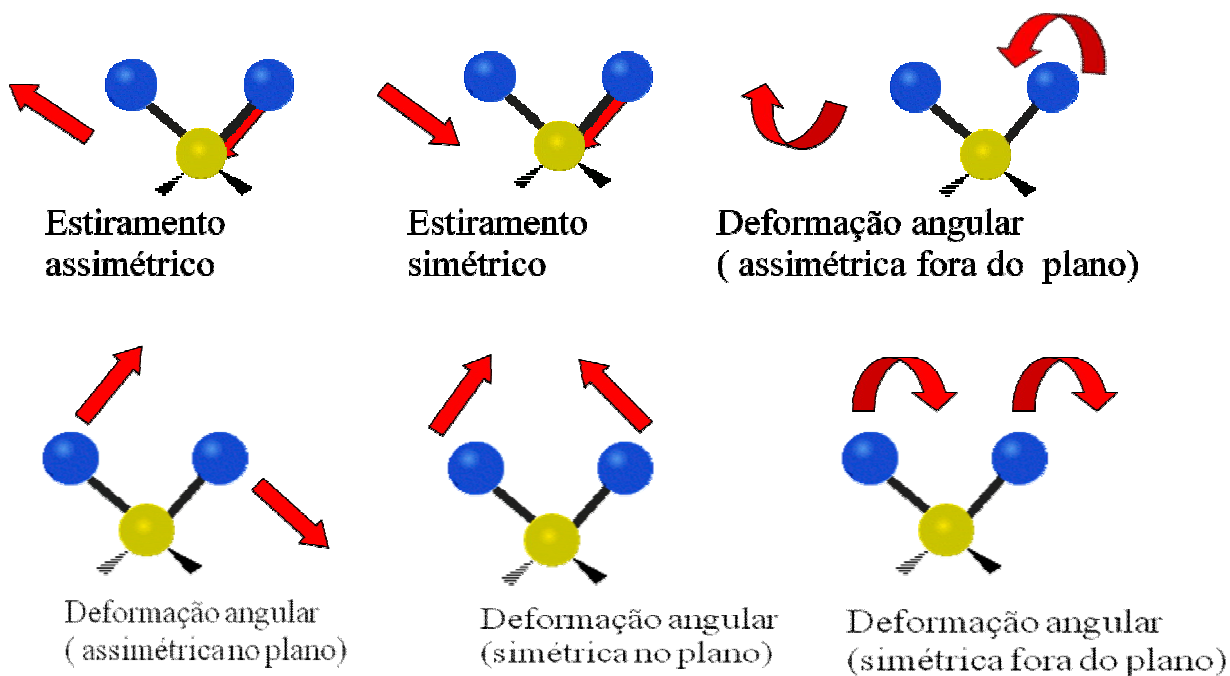


Figura 3. Modos vibracionais de uma molécula de geometria angular.

2.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR do inglês Near Infrared)¹⁹ tem encontrado um amplo campo de aplicação, obtendo sucesso para propósitos qualitativos e quantitativos. Alguns desses setores são: a agricultura e alimentos, polímeros, indústria de petróleo e combustível, meio ambiente, têxtil, clínico e biomédico, cosméticos e farmacêuticos, imagem NIR.

A área da agricultura foi a primeira a realizar o uso intensivo da espectroscopia no infravermelho próximo. Esta área foi responsável pelo aparecimento da tecnologia no mercado e o seu desenvolvimento até aos padrões conhecidos atuais. O mais recente uso da tecnologia NIR é no setor de suporte à precisão na agricultura. A possibilidade do uso de instrumentos NIR em campos de colheita, coletar dados em tempo real e correlacionar com a composição do solo, é essencial para produzir dados refinados necessários para a precisão na agricultura. Seguindo as

aplicações na agricultura, muitas outras áreas estão experimentando um intenso uso da tecnologia NIR²⁰. A indústria farmacêutica e petroquímica (incluindo o segmento de polímeros) são áreas onde a espectroscopia no infravermelho NIR tem recentemente encontrado uma grande aplicação.

As análises bioquímicas não-invasivas de imagens NIR, tomografia ótica clínica e *in-vivo*, são campos onde muitos esforços em pesquisa têm sido focados, mostrando resultados promissores¹⁶.

Na indústria farmacêutica ela é usada principalmente para o controle de qualidade, isto é, para determinar um componente ativo em pastilhas, usualmente em uma pastilha intacta, ou para acompanhar o processo de uma mistura de materiais²⁰.

Na indústria alimentar é usada tipicamente para determinar gorduras, proteínas e lactose em leite, e nicotinamida em misturas de farinhas, e para o acompanhamento não-invasivo de etanol nos processos de fermentação²⁰.

No infravermelho próximo, as medidas são mais comumente realizadas diretamente em amostras sólidas no modo de refletância. A razão espalhamento/absorção maior na região do infravermelho próximo do espectro torna a refletância difusa mais quantitativa e quase não há necessidade de realizar a preparação da amostra podendo-se quantificar amostras diretamente em frascos e embalagens por subtração espectral do envoltório¹⁹.

A espectroscopia NIR também pode ser utilizada no monitoramento de reações e controle de processos²¹. As vantagens dessa aplicação são: a) a obtenção de informação específica, b) a ampla faixa de espessura da amostra, c) sensoriamento remoto com uso de fibras ópticas de quartzo (até 100 m), d) monocromadores e detectores rápidos, e) capacidade de multiplexação.

A informação (espectro) de uma amostra na região do infravermelho próximo pode ser obtida através de diversas formas. Quatro delas são comumente empregadas¹⁶: Transmitância/Absorbância, transfectância, reflectância e interactância.

A região do infravermelho médio (MIR- do inglês MID Infrared) é provavelmente onde se encontra a maioria das pesquisas desenvolvidas e o maior número de aplicações. Esta região começou a ser utilizada no final dos anos 50 para a análise qualitativa de compostos orgânicos devido à grande quantidade de informação que pode ser utilizada para a caracterização funcional de compostos orgânicos. Ainda hoje, a maioria das aplicações do MIR consiste na identificação de compostos orgânicos, pois nessa região ocorrem essencialmente transições fundamentais e existe uma faixa espectral conhecida como região de impressão digital (1200 a 700 cm^{-1}). A Tabela 4 demonstra uma comparação entre os espectros NIR e MIR.

Tabela 4. Comparação entre os espectros NIR e MIR²².

	MIR	NIR
	Vibrações fundamentais	Sobretons e Combinações
Análise Qualitativa	Excelente(estrutura)	Ruim(identidade)
Análise Quantitativa	Excelente	Excelente
Intensidade	Alta	Baixa
Espessura da amostra	Muito pequena	Grande
Materiais	KBr/NaCl	Quartzo/vidro
Relação Sinal/Ruído	$< 10^4$	$> 10^4$
Reflectância	Satisfatória	Excelente

Os espectros NIR contêm também informações sobre: a) temperatura, b) interações inter e intramolecular, c) pré-tratamento mecânico e térmico, d) concentração iônica das soluções, e) viscosidade/massa molar de polímeros, f) densidade, g) tamanho de partículas/diâmetro de fibras²².

2.3 Instrumentos para Espectroscopia no Infravermelho Próximo

2.3.1. Espectrofotômetros dispersivos

Os espectrofotômetros dispersivos no infravermelho são instrumentos registradores de feixe duplo, que usam redes de difração para dispersar a radiação. Essa é uma característica importante devido à baixa intensidade das fontes de infravermelho, à baixa sensibilidade dos transdutores para infravermelho e à conseqüente necessidade de grandes amplificações de sinal¹⁷.

Geralmente, este tipo de equipamento incorpora um modulador de baixa frequência que permitirá ao detector distinguir entre o sinal da fonte e sinais de radiação espúria, tal como emissão infravermelha ao redor do transdutor. Baixas velocidades de modulação são requeridas devido ao tempo de resposta lento dos transdutores para infravermelho usados na maioria dos instrumentos dispersivos. Em geral, a óptica dos instrumentos dispersivos é muito parecida com a de equipamentos no UV/VIS, exceto que os compartimentos de amostra e referência estão sempre localizados entre a fonte e o monocromador nos instrumentos no infravermelho. Essa disposição é possível porque a radiação infravermelha, em contraste com a UV/VIS, não é energética o suficiente para causar decomposição fotoquímica da amostra. Colocando a amostra e a referência antes do monocromador, tem-se a vantagem de que a maior parte da radiação

espalhada, gerada no compartimento da célula, é efetivamente removida pelo monocromador e não atinge o transdutor²³.

2.3.2. *Espectrofotômetro com transformada de Fourier*

Os espectrofotômetros baseados no uso de interferômetros e transformada de Fourier para recuperar as intensidades dos comprimentos de onda individuais na região NIR são os instrumentos que combinam as melhores características em termos de a precisão e exatidão, alta razão sinal-ruído e alta velocidade de varredura²³.

A Figura 4 mostra o esquema do interferômetro de Michelson, onde a radiação emitida pela fonte passa por um divisor de feixe, que direciona um feixe para um espelho fixo e outro para um espelho móvel. A radiação é refletida pelos espelhos e combinada novamente no divisor de feixe. O movimento horizontal do espelho móvel faz com que haja flutuações na potência da radiação que chega ao detector, flutuações estas que podem ser previstas pelo conhecimento da posição do espelho móvel. Quando os dois espelhos estão equidistantes do divisor (posição 0 na Figura 4), as frequências dos dois feixes que são recombinadas estão precisamente em fase, e a potência é máxima, mas nas demais posições ocorrem interferências destrutivas e construtivas de maior ou menor intensidade. A diferença no comprimento do caminho dos dois feixes, $2(E_M - E_F)$, é denominada retardamento (Φ). O gráfico da potência registrada pelo detector versus Φ é chamado de interferograma, o qual possui um *comportamento cossenoidal*, como é mostrado na parte esquerda da Figura 4. A partir do interferograma e da operação realizada na Transformada de Fourier originam-se os espectros de absorção.

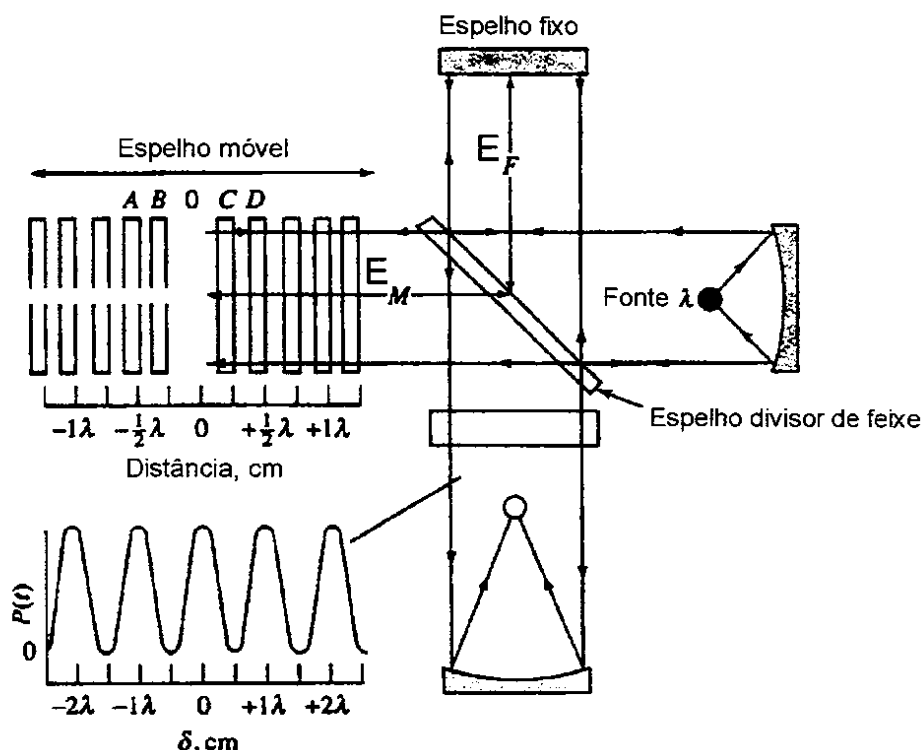


Figura 4. Diagrama de um interferômetro de Michelson.

Existem várias vantagens no uso de instrumentos com transformada de Fourier. A primeira é eficiência de transporte ou vantagem de Jaquinot, que é obtida porque os instrumentos com transformada de Fourier possuem poucos elementos ópticos e nenhuma fenda para atenuar a radiação. Como consequência, a potência da radiação que incide no detector é muito maior que em instrumentos dispersivos, e são observadas relações sinal-ruído muito melhores.

Uma segunda vantagem é seu alto poder de resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda, que torna possível a análise de espectros complexos nos quais o número de linhas estreitas e a superposição espectral tornam difícil a interpretação dos espectros individuais. Uma terceira vantagem vem do fato de que todos os elementos da fonte atingem o detector simultaneamente. Essa característica possibilita a obtenção de dados para um espectro inteiro em um segundo ou menos.

2.3.3. Instrumentos não-dispersivos e não mulltiplexados

Estes instrumentos são simples e robustos e foram projetados para análise quantitativa. Alguns são fotômetros de filtro único ou não-dispersivo, outros usam filtros no lugar de um elemento dispersivo para a obtenção de um espectro completo, outros ainda, não fazem uso de qualquer dispositivo para seleção de comprimento de onda. Em geral, este tipo de instrumento é menos complexo, mais robusto, fácil de manter e menos caro que os instrumentos descritos anteriormente.

Os fotômetros de filtro podem utilizar filtros de interferência e são normalmente designados para análises quantitativas. Uma variedade de filtros é disponível atualmente, cada um indicado para uma aplicação específica²³. Um exemplo que faz uso deste tipo de equipamento é a análise quantitativa de substâncias orgânicas na atmosfera. Um outro tipo de filtro que pode ser utilizado pelos fotômetros são os filtros óptico-acústicos sintonizáveis (AOTF- do inglês, Acousto-Optic Tunable Filter)²⁴ que podem efetuar uma varredura espectral em tempos muito curtos e, quando comparados a equipamentos dispersivos apresentam alto rendimento, resolução e velocidade de varredura.

Fotômetros que não utilizam qualquer dispositivo de seleção de comprimento de onda são amplamente usados para monitorar fluxos de gases para um único componente²³. Este tipo de instrumento é altamente seletivo, pois possui um sensor que responde a uma apenas estreita porção do espectro, podendo ser adaptado para a determinação de qualquer gás que absorva no infravermelho²³.

2.3.4. Componentes para Instrumentos no infravermelho próximo

Um espectrofotômetro NIR pode ser descrito pelos componentes óticos empregados nos instrumentos UV-visível. Este fato demonstra o menor custo do instrumento NIR, quando comparado com o espectrofotômetro infravermelho médio (MIR). Além do mais, o instrumento é mais robusto, pois sua parte óptica não é danificada pela umidade do meio ambiente²³.

Os detectores freqüentemente empregados para a região espectral NIR são baseados no silício, materiais fotocondutores como PbS e InGaAs. Em particular, o último possui uma alta detectabilidade e uma alta velocidade de resposta. Juntamente com as fontes de radiação de alta potência (lâmpada de tungstênio ou halogênio é empregado na maioria dos produtos) estes detectores podem fornecer uma alta razão sinal/ruído para as medidas NIR. Este fato compensa as baixas intensidades das bandas NIR²³.

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

3. Métodos Quimiométricos

3.1. *Quimiometria e Calibração Multivariada*

O termo quimiometria²⁵ foi proposto há cerca de 20 anos para descrever as técnicas e operações associadas com a manipulação matemática e interpretação de dados químicos. O enorme aumento de desenvolvimento que se deu nas duas últimas décadas se deve aos avanços na instrumentação e automação dos laboratórios, assim como pela possibilidade de uso de computadores mais eficientes e “softwares” mais amigáveis.

Portanto, a quimiometria tornou-se uma ferramenta em todas as partes da química quantitativa, mas particularmente no campo da química analítica²⁶. Analistas se deparam com a necessidade do uso matemático e de métodos estatísticos no cotidiano.

A quimiometria pode ser considerada uma das áreas mais recentes da química analítica. Desde seu surgimento, foram desenvolvidos muitos métodos que têm tornado possível o processamento e interpretação de dados que antes seriam impossíveis de serem analisados. Um exemplo importante do sucesso da utilização da quimiometria é a análise realizada na região do infravermelho próximo, a qual, sem a utilização de modelos de calibração multivariada não apresenta possibilidade para determinações quantitativas.

Com o crescimento da quimiometria foram desenvolvidas novas ferramentas para tratamento de dados encontrando aplicações distintas conforme o objetivo do estudo como: otimização de processos, classificação de dados, determinações quantitativas, entre outros.

A principal linha de pesquisa de quimiometria aplicada à química analítica tem sido a construção de modelos de regressão a partir de dados de primeira ordem, ou seja, dados que

podem ser representados através de um vetor para cada amostra, sendo a construção desses modelos denominada de calibração multivariada.

A calibração consiste na construção de um modelo matemático para relacionar a saída do sinal de um instrumento às propriedades de amostras. Previsão é o processo de usar o modelo para prever propriedades das amostras desde que seja conhecido o sinal instrumental referente a ela.

Em muitas aplicações, a resposta do instrumento está relacionada à concentração de um único componente químico, a qual se refere à uma calibração univariada porque apenas uma resposta instrumental é usada por amostra. Na calibração multivariada várias respostas de um instrumento estão relacionadas com a propriedade ou propriedades de uma amostra.

Existem duas classes na calibração multivariada: quadrados mínimos clássicos (CLS) e quadrados mínimos inverso (ILS)²⁷. Se o sistema em estudo é simples e se todos os componentes da amostra são conhecidos, o método CLS é preferido, caso contrário o ILS é utilizado. Dentro da classe ILS encontram-se os métodos: regressão linear múltipla (MLR), mínimos quadrados parciais (PLS)²⁷ e regressão de componentes principais (PCR)²⁷.

3.2 Método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O modelo de calibração multivariada inverso apresenta a seguinte forma:

$$\mathbf{C} = \mathbf{R} \mathbf{b} \quad (5)$$

onde $\mathbf{C}$ é a propriedade de interesse (concentração, por exemplo), $\mathbf{b}$ é o vetor de regressão e $\mathbf{R}$ refere-se aos espectros das amostras representadas por uma matriz onde as colunas são os valores de absorbância para cada comprimento de onda e as linhas referem-se às amostras.

A dificuldade de encontrar o modelo para determinar a propriedade de interesse está em encontrar o valor de $\mathbf{b}$, uma vez que a matriz $\mathbf{R}^T\mathbf{R}$ não é inversível devido redundância das variáveis. A regressão de componentes principais elimina esta redundância pela construção de uma nova matriz $\mathbf{U}$ com colunas que são combinações lineares das colunas originais em $\mathbf{R}$. Esta matriz tem o mesmo número de linhas que $\mathbf{R}$, mas um número menor de colunas. Usando a matriz $\mathbf{U}$, um novo modelo pode ser escrito (eq. 6).

$$\mathbf{c} = \mathbf{U}\mathbf{b} \quad (6)$$

Várias maneiras podem ser utilizadas para construir a matriz $\mathbf{U}$. A análise de componentes principais (PCA)²⁸ é um eficiente método para encontrar uma combinação linear de variáveis. A matriz $\mathbf{U}$ é a matriz de escores do PCA, a qual define a localização das amostras relativas umas as outras no vetor espaço. Essa matriz de escores pode ser encontrada pela decomposição SVD (Singular Value Decomposition):

$$\mathbf{R} = \mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{V}^T \quad (7)$$

onde $\mathbf{V}$ é a matriz contendo os pesos ou *loadings* e $\mathbf{S}$ é a matriz diagonal com os valores singulares.

Para determinar $\mathbf{U}$, pode-se então usar a propriedade ortonormal:

$$\mathbf{U} = \mathbf{R}\mathbf{V}\mathbf{S}^{-1} \quad (8)$$

No PLS, diferentemente do PCR, a covariância das medidas com as concentrações são usadas em adição à variância em $\mathbf{R}$ para gerar $\mathbf{U}$. É um processo iterativo, no qual se otimiza ao mesmo tempo a projeção das amostras sobre os *loadings* para a determinação dos escores e o ajuste por uma função linear dos escores da matriz $\mathbf{R}$ aos escores de $\mathbf{c}$ (não esquecer que $\mathbf{c}$ é um

vetor de respostas da propriedade de interesse obtida por metodologia padrão, de modo a minimizar os desvios).

A partir da matriz U_{PLS} , é possível resolver a eq. 5 para o vetor de regressão $\mathbf{b}$:

$$\mathbf{c} = U_{PLS} \mathbf{b} \hat{\mathbf{b}} \quad (9)$$

3.3. *Cartas de Controle Multivariadas*

Walter Shewhart²⁹, do Bell Labs, enquanto estudava os dados de um dos processos de seu laboratório, na década de 20, foi o primeiro a formalizar a distinção entre variação controlada e não controlada, que corresponde às causas comuns e causas especiais. Ele desenvolveu uma ferramenta simples, mas poderosa, para separar esses dois tipos de causas, que chamou de carta de controle. Desde essa época, as cartas de controle têm sido usadas com sucesso numa grande variedade de situações de controle de processo. A experiência tem mostrado que as cartas de controle efetivamente evidenciam causas especiais de variação quando elas aparecem, e refletem a extensão da variação de causas comuns que devem ser reduzidas com a melhoria do processo³⁰.

Quando os métodos analíticos são aplicados a problemas do mundo real, a qualidade dos resultados, assim como a qualidade do desempenho das ferramentas e instrumentos usados precisam ser constantemente avaliados. Para um processo contínuo de avaliação fazem-se uso das cartas de controle, cuja principal atividade é o controle da qualidade. Realizada em amostras extraídas durante o processo, supõe-se distribuição normal das características de qualidade. O objetivo é verificar se o processo está sob controle. Este controle é feito através de um gráfico.

Um gráfico de controle (ou carta de controle)³⁰ é um gráfico sequencial de alguma característica que é importante na garantia de qualidade. O gráfico também mostra os limites estatísticos da variação que são permissíveis para a característica que está sendo medida.

Um gráfico de controle (Figura 5) é composto por:

- um gráfico cartesiano, onde o eixo horizontal representa o tempo e o vertical, o valor da característica;
- um conjunto de valores (pontos) unidos por segmentos de reta;
- três linhas horizontais: limite inferior de controle, limite superior de controle e linha média. Pode-se também plotar o limite (denominado de linha de ação) a qual corresponde ao limite com intervalo de confiança de 99,7%.

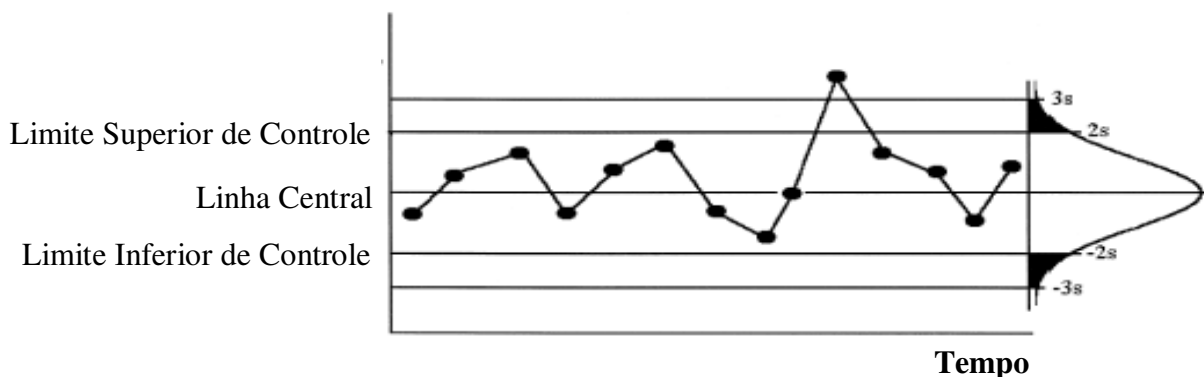


Figura 5. Gráfico de controle. Os resultados se encontram ao redor da média.

3.3.1 Sinal Analítico Líquido (NAS)

O sinal analítico líquido (NAS- do inglês *net analyte signal*) é definido como a parte do vetor do espectro da amostra que é ortogonal a um subespaço chamado de espaço interferente³¹. A Figura 6 mostra a representação geométrica da propriedade de ortogonalidade do NAS. O vetor NAS é diretamente proporcional à concentração do analito de interesse.

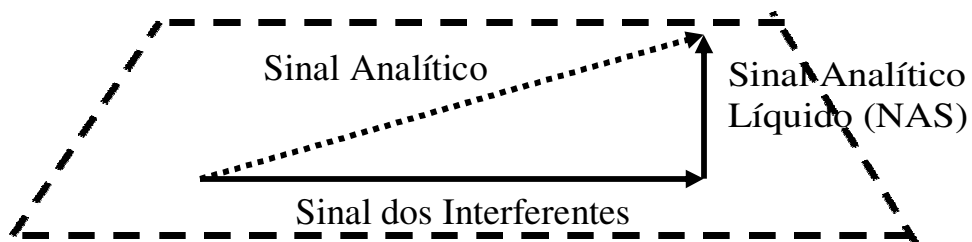


Figura 6. Decomposição do sinal instrumental em sinal analítico líquido (NAS) e Interferentes.

O analito no caso deste projeto é o biodiesel. Este modelo quimiométrico consiste na decomposição do sinal instrumental em três partes, um de interferência, descrevendo toda a variação devido aos interferentes (como o diesel, óleo vegetal, gasolina e outros contaminantes no diesel), o do analito (biodiesel) e o do resíduo³² (qualquer dado diferente do sinal instrumental dos interferentes e do analito), conforme mostrado na Figura 7.

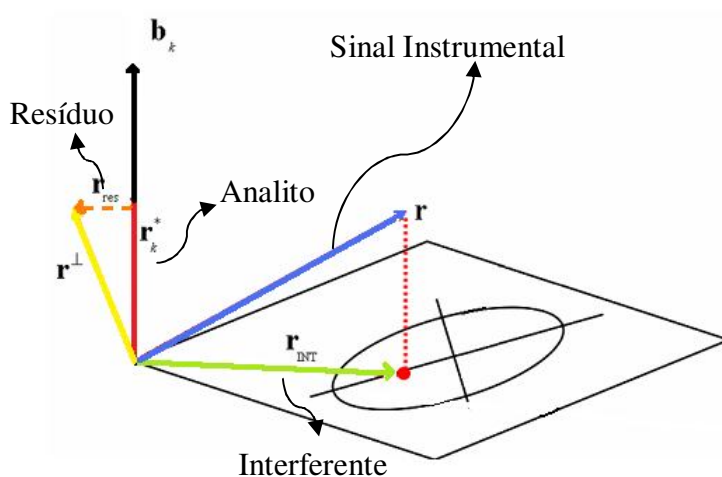


Figura 7. Decomposição do sinal instrumental em um vetor NAS, vetor interferente e vetor resíduo.

Para a construção das cartas de controle são necessários dois conjuntos de dados:

- Amostras do branco; todos os constituintes com exceção do analito

b) Amostras incluindo o analito

Posteriormente determinam-se os limites das cartas de controle, utilizando-se as amostras consideradas dentro das especificações (denominadas dentro de controle). A validação é realizada com novas amostras não utilizadas no desenvolvimento das cartas, podendo estar fora das especificações (denominadas fora de controle) ou dentro delas.

A primeira etapa do desenvolvimento do modelo quimiométrico é descrita pela construção do espaço ($\mathbf{PP}^+$), o qual é denominado de espaço interferente³². Os vetores espectrais (espectros de infravermelho próximo representados por um vetor) podem ser projetados no espaço interferente.

A partir do espaço interferente e um vetor NAS relacionado à concentração de analito pode-se dividir qualquer espectro $\mathbf{r}$ ($J \times 1$) em três partes :

- Vetor NAS ($\mathbf{r}_k^*$): para cada analito k existe um vetor NAS.
- Vetor interferente ($\mathbf{r}_{\text{INT}}$)
- Vetor residual ($\mathbf{r}_{\text{RES}}$)

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\text{INT}} + \mathbf{r}_k^* + \mathbf{r}_{\text{RES}} \quad (10)$$

Espaço interferente

O espaço interferente é construído através da análise de componentes principais (PCA), eq. 11. A partir do PCA será fornecido o peso ($\mathbf{P}$), que define um modelo para o espaço interferente.

$$\mathbf{X}_{-k} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (11)$$

Onde, -k significa os interferentes.

Para a construção deste espaço utilizam-se espectros ($\mathbf{X}_k$) onde se coleta todas as informações espectrais exceto as do analito de interesse. Neste trabalho, o sinal instrumental refere-se as amostras de diesel puro(sem adição de biodiesel ou contaminantes). Esses espectros irão fornecer toda informação referente ao interferente. Os espectros dos interferentes serão decompostos pelos pesos ($\mathbf{P}^T$) e os escores($\mathbf{T}$), os quais representam respectivamente as contribuições de cada variável e de cada amostra para o modelo.

Como a PCA irá fornecer vários componentes principais (PCs), deve-se selecionar um determinado número de PCs que possam representar uma quantidade suficiente de informação e que este número não seja muito grande. Os componentes principais selecionados compõe a variação sistemática e os componentes restantes são denominados de variação não sistemática. Utilizando-se, por exemplo, dois componentes principais obtêm-se um plano, Figura 8.

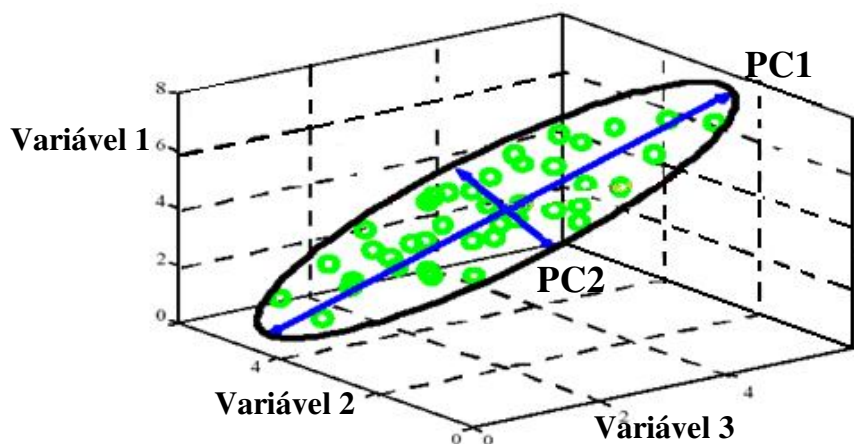


Figura 8. Ilustração do desenvolvimento do espaço interferente utilizando dois componentes principais.

Vetor Interferente

O próximo passo é a determinação do vetor interferente, $\mathbf{r}_{\text{INT}}$, que contém a informação de todas as espécies presentes na amostra exceto a informação referente à espécie de interesse. Essa determinação é realizada através de uma projeção ortogonal baseada na operação matricial que estabelece que para uma matriz $\mathbf{P}$ qualquer, a matriz $\mathbf{PP}^+$ (onde “+” indica a Moore-Penrose pseudo inversa da matriz) é uma matriz de projeção. Observando-se que a matriz $\mathbf{P}$ refere-se ao peso da PCA desenvolvida para a construção do espaço interferente. A matriz de projeção possui as seguintes propriedades:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{PP}^+)\mathbf{P} \quad (12)$$

$$\mathbf{P}^+ = \mathbf{P}^+(\mathbf{PP}^+) \quad (13)$$

A partir dessas propriedades, se qualquer vetor $\mathbf{z}$ for uma combinação linear da matriz, a multiplicação de $\mathbf{z}$ pela matriz $\mathbf{PP}^+$ fornecerá como resultado o próprio vetor $\mathbf{z}$.

A equação que fornece o vetor interferente é:

$$\mathbf{r}_{\text{INT}} = \mathbf{PP}^+ \mathbf{r} \quad (14)$$

onde $\mathbf{r}$ é o vetor com todas as informações espectrais e $\mathbf{PP}^+$ define o espaço interferente, matriz de projeção.

A Figura 9 ilustra a projeção do sinal instrumental, $\mathbf{r}$, no espaço interferente para se determinar o componente do sinal que é referente a informação dos interferentes, $\mathbf{r}_{\text{INT}}$.

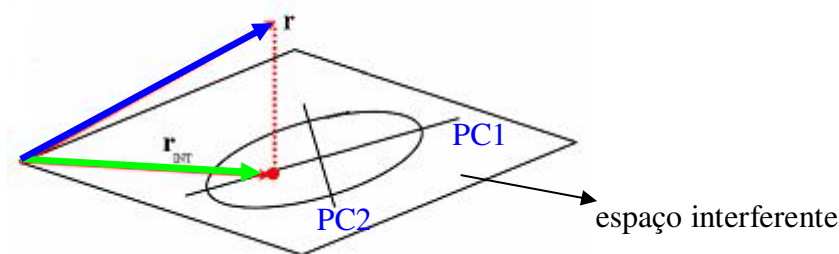


Figura 9. Projeção do sinal instrumental, $\mathbf{r}$, no espaço interferente obtendo-se o vetor interferente, $\mathbf{r}_{\text{INT}}$.

Vetor Regressão NAS

O sinal analítico líquido foi definido inicialmente como o vetor ortogonal ao espaço interferente. A parte ortogonal ao espaço interferente será definida por:

$$\mathbf{B}_k = (\mathbf{I}_j - \mathbf{P} \mathbf{P}^+) \mathbf{R}_k \quad (15)$$

onde $\mathbf{R}_k$ representa as informações espectrais de amostras que contêm os interferentes e o analito e $(\mathbf{I}_j - \mathbf{P} \mathbf{P}^+)$ é a projeção ortogonal.

Porém, existem várias direções que este vetor pode assumir, obtendo-se vários $\mathbf{B}_k$ de diferentes direções correspondendo ao número de amostra, como demonstrado na Figura 10. Para a projeção de uma nova amostra é preciso definir uma única direção deste vetor.

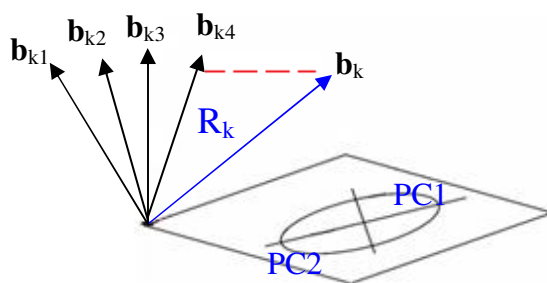


Figura 10. Vetores $\mathbf{B}_k$ ortogonais ao espaço interferente.

Para determinar a direção do vetor NAS realiza-se a média de todos os vetores ortogonais ao espaço interferente

$$\mathbf{b}_k = \frac{\sum_{i=1}^I b_{k,i}}{I} \quad (16)$$

onde I é o número de amostras.

Este vetor $\mathbf{b}_k$ é denominado vetor regressão NAS. O vetor NAS de qualquer espectro pode ser calculado pela projeção do espectro no vetor regressão NAS (Figura 11):

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

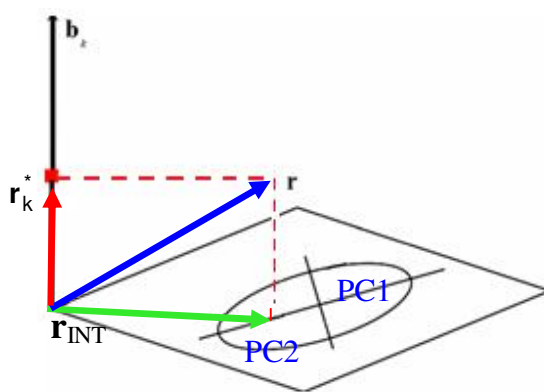


Figura 11. Decomposição do sinal instrumental em sinal analítico líquido ($\mathbf{r}_k^*$) e vetor interferente ($\mathbf{r}_{\text{INT}}$).

Vetor residual

O vetor residual é simplesmente a informação do espectro que não foi definida pelos vetores NAS e interferente. É definida como a subtração do vetor espectro e dos vetores interferente e NAS (Figura 12):

$$\mathbf{r}_{\text{RES}} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{INT}} - \mathbf{r}_k^* \quad (18)$$

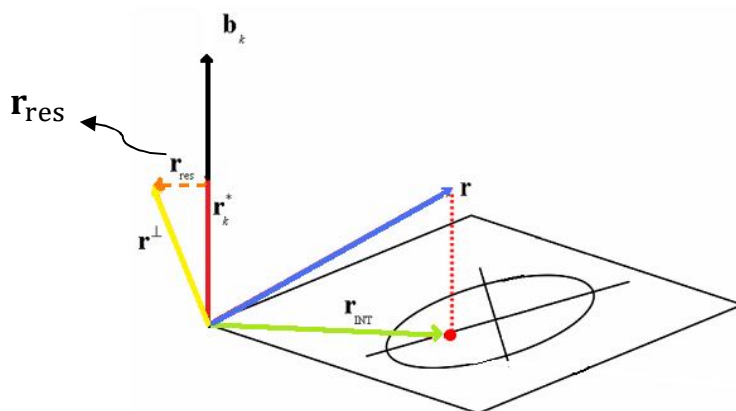


Figura 12. Decomposição do sinal instrumental em sinal analítico líquido ($\mathbf{r}_k^*$), vetor interferente ($\mathbf{r}_{\text{INT}}$) e vetor residual ($\mathbf{r}_{\text{res}}$).

3.3.2 Cálculo dos limites estatísticos das cartas de controle

Para o cálculo dos limites das cartas de controle, são utilizados espectros de amostras que estão “dentro do controle” ($\mathbf{R}_{\text{NOC}}$, do inglês *normal operation condition*). Estas amostras possuem concentração de analito e interferentes aceitáveis e os resíduos são apenas variações não sistemáticas.

Carta NAS

O primeiro passo é calcular um valor escalar do NAS para definir a concentração de analito presente na amostra. Este valor é chamado de valor NAS. Para se determinar um limite estatístico é necessário calcular o valor de NAS para cada amostra. O valor de NAS é obtido pela operação:

$$\mathbf{nas}_{\text{NOC}} = \mathbf{R}_{\text{NOC}}^T \mathbf{b}_k \quad (19)$$

onde $\mathbf{nas}_{\text{NOC}}$ é o vetor com os valores de NAS e $\mathbf{R}_{\text{NOC}}$ é o espectro das amostras dentro de controle. Existe um valor de NAS para cada espectro NOC (amostra). O valor escalar pode ser determinado calculando-se a norma do vetor $\mathbf{nas}_{\text{NOC}}$. Posteriormente calcula-se a média de todos os valores de $\mathbf{nas}_{\text{NOC}}$ e o desvio padrão. Com estes valores os limites estatísticos podem ser calculados e plotados em uma carta de controle³².

$$95\% \text{ limite de confiança} = \overline{\mathbf{nas}}_{\text{NOC}} \pm 2 \cdot \text{SNOC}$$

$$99,7\% \text{ limite de confiança} = \overline{\mathbf{nas}}_{\text{NOC}} \pm 3 \cdot \text{SNOC} \quad (20)$$

Com 95% de limite de confiança os limites são denominados de limites de atenção superiores e inferiores e com 99,7% de limite de confiança os limites são denominados de limites de ação superior e inferior. A Figura 13 ilustra a carta de controle NAS.

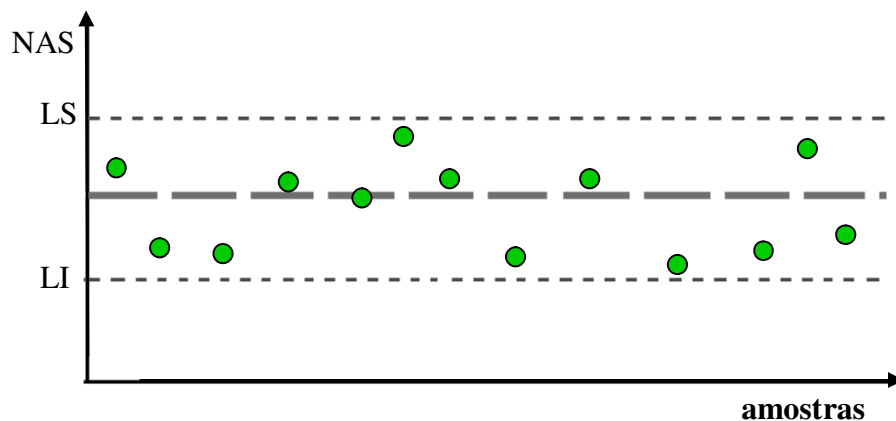


Figura 13. Ilustração de uma carta de controle com os valores de NAS para cada amostra e os limites de atenção superiores (LS) e inferiores (LI).

Carta dos interferentes

Inicialmente, todos os espectros são projetados no espaço interferente. O espaço interferente foi construído utilizando o PCA. Na Figura 14 observa-se uma elipse a qual possui dois eixos que se cruzam. O interior da elipse é a região sob controle e os eixos são a

representação de dois componentes principais. A distância entre o intercepto dos eixos e o ponto de projeção do espectro da amostra define os valores que serão graficados para a construção da carta de controle de interferentes.

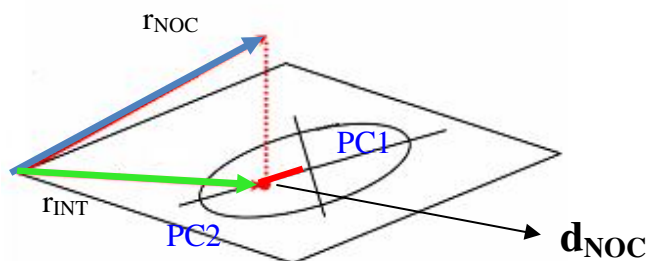


Figura 14. Ilustração geométrica da determinação dos valores de d_{NOC} que são utilizados para o cálculo do limite da carta de controle dos interferentes.

Primeiro, os espectros das amostras são projetados no espaço interferente:

$$R_{INT} = PP^+R_{NOC} \quad (21)$$

Posteriormente os espectros projetados, R_{INT} , são projetados no modelo PCA desenvolvido para a construção do espaço interferente. O objetivo é obter o valor de escore “NOC”.

$$T_{NOC} = R_{INT}^T P(P^T P)^{-1} \quad (22)$$

Agora, o d-estatístico³¹ é definido como:

$$d_{NOC,i} = (t_{NOC,i} - \bar{t}_{NOC})^T S^{-1} (t_{NOC,i} - \bar{t}_{NOC}) \quad (23)$$

onde, $\bar{t}_{NOC}$ é a média de todos os escores NOC (T_{NOC}). Para cada amostra existe um d_{NOC} .

S denota a matriz de covariância da média dos escores de NOC.

$$S = \frac{\bar{T}_{NOC}^T \bar{T}_{NOC}}{I_{NOC} - 1} \quad (24)$$

Onde I_{NOC} é o número de amostras sob controle.

O d-estatístico das novas amostras multiplicado por uma constante segue uma distribuição F com A e $I_{\text{NOC}} - A$ como graus de liberdade. Então com 95% de limite de confiança para a carta de interferentes pode ser calculado³³:

$$D_{\text{lim},0,95} = F_{0,95(A, I_{\text{NOC}} - A)} \left(\frac{A(I_{\text{NOC}}^2 - I_{\text{NOC}})}{I_{\text{NOC}}(I_{\text{NOC}} - A)} \right) \quad (25)$$

onde A é o número de componentes principais utilizado na construção do modelo.

Geometricamente este limite representa, na Figura 14, o contorno da elipse. Se o ponto de projeção do espectro estiver localizado fora da elipse esta amostra está “fora de controle”. Isto significa que o valor calculado para a amostra (d_{NOC}) é superior ao D_{lim} . A Figura 15 demonstra um exemplo de uma carta de controle dos interferentes.

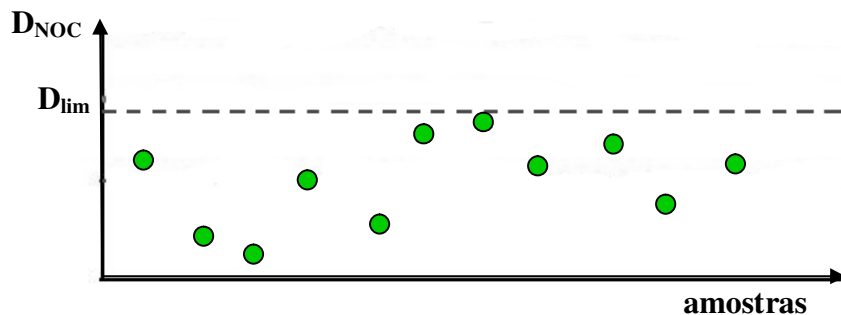


Figura 15. Carta de controle dos interferentes com os valores de D_{NOC} para cada amostra e o limite (D_{lim}).

Carta resíduos

Os limites estatísticos para a carta de resíduo são baseados na estatística Q. Os vetores residuais são calculados usando as equações 17 e 18. Primeiro calcula-se os vetores NAS:

$$\mathbf{R}^*_{\text{NOC}} = \mathbf{b}_k (\mathbf{b}_k^T \mathbf{b}_k)^{-1} \mathbf{b}_k^T \mathbf{R}_{\text{NOC}} \quad (26)$$

onde $\mathbf{R}_{\text{NOC}}$ representa os espectros das amostras sob controle e $\mathbf{R}_{\text{INT}}$ o interferente.

Os vetores residuais são calculados como:

$$\mathbf{R}_{\text{RES}} = \mathbf{R}_{\text{NOC}} - \mathbf{R}_{\text{INT}} - \mathbf{R}_{\text{NOC}}^* \quad (27)$$

E o resíduo Q_{NOC} é calculado da seguinte forma³³:

$$\mathbf{Q}_{\text{NOC}} = \mathbf{R}_{\text{RES}}^T \mathbf{R}_{\text{RES}} \quad (28)$$

onde: $\mathbf{Q}_{\text{NOC}}$ é a matriz quadrada ($I_{\text{NOC}} \times I_{\text{NOC}}$) com Q -estatístico dos espectros dentro de controle (NOC) na diagonal. A diagonal da matriz $\mathbf{Q}_{\text{NOC}}$ contém os valores Q -estatístico que serão graficados na carta resíduo.

O limite de confiança para a carta Q é calculado e plotado na figura conforme as equações 29, 30 e 31. Se o vetor residual de uma nova observação não for apenas um ruído aleatório, o Q -estatístico será maior e irá localizar-se fora da carta de controle³³.

$$Q_\alpha = \theta_1 \left[\frac{c_\alpha \sqrt{2\theta_2 h_0^2}}{\theta_1} + 1 + \frac{\theta_2 h_0 (h_0 - 1)}{\theta_1^2} \right]^{\frac{1}{h_0}} \quad (29)$$

onde, c_α é o desvio padrão normal.

$$\theta_i = \sum_{j=k+1}^n \lambda_j^i \quad i: 1, 2 \text{ e } 3 \quad (30)$$

onde λ_j^i representa o autovalor e “k” corresponde ao número de componentes principais retidos no modelo e “n” ao número total de componentes principais (ou o número total de amostras).

$$h_0 = 1 - (2\theta_1 \theta_3 / 3\theta_2^2) \quad (31)$$

A Figura 16 ilustra a carta de resíduos.

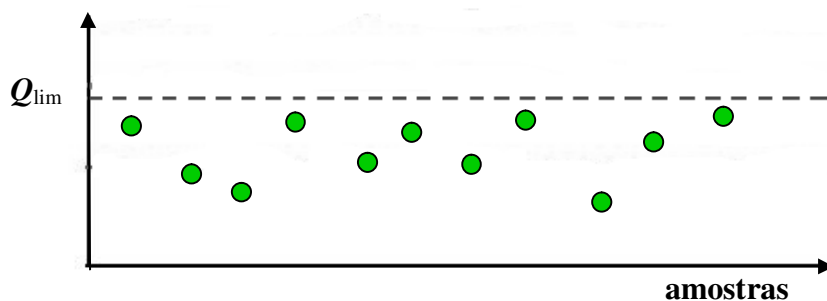


Figura 16. Carta de controle dos resíduos com os valores de resíduos para cada amostra e o limite (Q_{lim}).

3.3.3 Calibração usando o NAS

A calibração consiste em relacionar o vetor NAS com a concentração do analito. Na fase de calibração, utilizam-se amostras com uma concentração de analito conhecida. Os valores NAS das amostras de calibração são calculadas usando-se a eq. 32. Então estes valores são plotados contra os valores de concentração de analito já conhecidos. Os pontos são ajustados pelo método de mínimos quadrados e obtém-se uma reta. Esta reta gerada é o modelo de calibração:

$$c = b \text{ nas} + e \quad (32)$$

3.4 . Figuras de Mérito

As figuras de mérito descritas a seguir estão de acordo com normas específicas e trabalhos científicos divulgados por meio de periódicos³⁴⁻³⁷.

3.4.1 Exatidão

Expressa o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo multivariado e o valor tido como verdadeiro ou de referência³⁴.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I_v} (y_i - \hat{y}_i)^2}{I_v}} \quad (33)$$

em que, I_v é o número de amostras do conjunto de validação, y_i e $\hat{y}_i$ correspondem aos valores de referência e aos previstos pelo modelo, respectivamente.

3.4.2 Sensibilidade

É definida como a fração do sinal responsável pelo acréscimo de uma unidade de concentração à propriedade de interesse. Para modelos de calibração multivariada, como PLS, pode ser determinada como³⁶⁻³⁷:

$$SEN = \frac{1}{\|b_k\|} \quad (34)$$

em que, b_k é o vetor dos coeficientes de regressão estimados pelo PLS.

3.4.3. Sensibilidade Analítica

Esse parâmetro apresenta a sensibilidade do método em termos da unidade de concentração que é utilizada, sendo definida como a razão entre a sensibilidade e o desvio padrão do sinal do branco (δx)³⁶⁻³⁷. O sinal do branco é obtido realizando-se as análises de infravermelho da cela na ausência de amostra.

$$\gamma = \frac{S\hat{E}N}{\|\delta x\|} \quad (35)$$

3.4.4. Seletividade

É a medida do grau de sobreposição entre o sinal da espécie de interesse e os interferentes presentes na amostra, é definida como^{35,37}:

$$S\hat{E}L_{k,i} = \frac{\|n\hat{a}s_{k,i}\|}{\|x_{k,i}\|} \quad (36)$$

3.4.5. Razão sinal/ruído

Em calibração multivariada, a razão sinal/ruído, $S/N_{k,i}$, indica o quanto da intensidade do NAS da espécie de interesse está acima do desvio padrão do sinal do branco³⁵⁻³⁷.

$$S/N_{k,i} = \frac{\|n\hat{a}s_{k,i}\|}{\|\delta x\|} \quad (37)$$

em que, $n\hat{a}s_{k,i}$ é o valor escalar do sinal analítico líquido para a amostra i e δx é o desvio padrão dos sinais de referência.

3.4.6 Ajuste

Este parâmetro pode ser estimado a partir da correlação entre os valores tidos como referência e os valores estimados pelo modelo de calibração multivariada, para a propriedade de

interesse. Isso é feito determinando por mínimos quadrados, a reta que melhor se ajusta aos valores de referência e os valores estimados pelo modelo, para as amostras de calibração.

3.4.7. Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) de um procedimento analítico expressam as menores quantidades da espécie de interesse que podem ser detectadas e determinadas quantitativamente, respectivamente. Os LD e LQ em calibração multivariada podem ser calculados por^{35,37}:

$$LD = 3\delta x \|b_k\| = 3\delta x \frac{1}{\hat{SEN}} \quad (38)$$

$$LQ = 10\delta x \|b_k\| = 10\delta x \frac{1}{\hat{SEN}} \quad (39)$$

CAPÍTULO 4 – MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE MISTURA BIODIESEL/DIESEL COM CARTAS DE CONTROLE

4. Monitoramento da Qualidade de Mistura Biodiesel/Diesel com Cartas de Controle

4.1. Objetivo

Essa dissertação teve como um dos objetivos desenvolver modelos de cartas de controle multivariadas baseadas no sinal analítico líquido para o monitoramento da qualidade de misturas de biodiesel e diesel na proporção de 2% em volume. As cartas de controle permitem identificar amostras: a) com uma quantidade entre 1,8% e 2,2% de biodiesel; b) contaminadas com gasolina; c) contaminadas com óleo de soja.

4.2. Parte Experimental

A primeira etapa da parte experimental consistiu na síntese do biodiesel. O biodiesel foi produzido a partir de etanol e óleo de soja utilizando-se o hidróxido de sódio como catalisador para a reação de transesterificação. A proporção molar de 1:6 de óleo de soja: etanol foi utilizada para a síntese do éster etílico (biodiesel). O hidróxido de sódio na proporção de 1% em massa de óleo de soja é dissolvido em etanol sob aquecimento de aproximadamente 30° C e agitação. Em um balão de fundo redondo foi adicionado o óleo de soja e sob agitação adicionou-se a solução cáustica preparada anteriormente. A reação permaneceu sob agitação durante 40 minutos e à temperatura ambiente.

Na etapa de purificação a mistura reacional permaneceu em decantação em um funil de separação até que ocorresse a separação visual do biodiesel e do glicerol. O glicerol é retirado e posteriormente na fase que contém o biodiesel foram adicionadas quantidades de ácido acético para neutralizar o hidróxido de sódio que poderia estar presente. As alíquotas de fase aquosa

foram retiradas e mediu-se o pH para verificar se havia a necessidade de se adicionar uma maior quantidade de ácido acético. Após o ajuste de pH de básico para neutro foram realizadas 5 lavagens com água para eliminar os resquícios de glicerol, hidróxido de sódio, ácido acético e sal cloreto de sódio. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, e em seguida colocou-se em um evaporador rotativo para eliminar o álcool que não reagiu e que poderia estar presente como contaminante.

Uma amostra foi retirada do biodiesel sintetizado e analisada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H) para identificar e verificar se havia algum contaminante presente. O espectro de ressonância foi comparado com a literatura.³⁸ Segundo o espectro obtido, não foi verificada a presença de interferentes na amostra.

Na segunda etapa da parte experimental prepararam-se misturas de diferentes proporções de biodiesel, diesel, gasolina e óleo de soja. O diesel e a gasolina foram fornecidos pela Refinaria do Planalto- REPLAN, localizada em Paulínia – SP.

As amostras foram preparadas utilizando-se uma balança analítica com precisão de 0,00001g.

Foram preparadas 15 amostras denominadas “dentro de controle”. Estas amostras se apresentam de acordo com as especificações e possuem uma variação de 1,8 - 2,2% de biodiesel em relação à massa de diesel, elas foram agrupadas no conjunto A (Tabela 5).

Tabela 5. Composição das amostras sintéticas do conjunto A, amostras “dentro de controle de qualidade”.

<i>AMOSTRAS</i>															
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>
% biodiesel	1,86	2,03	1,92	1,93	1,98	1,97	2,08	2,04	2,05	2,08	2,11	2,15	2,21	2,22	2,20
% diesel	98,14	97,97	98,08	98,07	98,02	98,03	97,92	97,96	97,95	97,92	97,89	97,85	97,79	97,78	97,80

O conjunto B (Tabela 6) possui amostras denominadas “fora de controle”, pois estas estão fora das especificações, ou seja, possuem uma quantidade de biodiesel acima ou abaixo do permitido (% de biodiesel abaixo de 1,8% ou acima de 2,2% em massa de diesel), com exceção da amostra 1 que se encontra dentro de controle de qualidade.

Tabela 6. Composição das amostras sintéticas do conjunto B, amostras “fora de controle”.

<i>AMOSTRAS</i>												
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
% de biodiesel	1,91	3,51	5,00	0,60	5,98	6,64	7,00	7,50	8,14	8,48	9,61	9,81
% de diesel	98,09	96,49	95,00	99,40	94,02	93,56	93,00	92,50	91,86	91,52	90,39	90,19

As amostras preparadas com a adição de contaminantes foram agrupadas nos conjuntos C e D e também são denominadas “fora de controle”. O conjunto C (Tabela 7) possui 10 amostras contendo biodiesel, diesel e óleo de soja. A quantidade de óleo de soja adicionada em cada amostra varia de 0 a 100% em relação ao biodiesel em massa. Por exemplo, a amostra com 50% de óleo de soja possui a composição em massa de 98% de diesel, 1% de biodiesel e 1% de óleo de soja. A porcentagem de diesel na amostra permanece constante (98%), a variabilidade ocorre na porcentagem de biodiesel e óleo de soja, porque o contaminante advém da produção do biodiesel, cuja etapa de purificação pode ter sido realizada de forma inadequada.

Tabela 7. Composição das amostras sintéticas do conjunto B, amostras “fora de controle” contaminadas com óleo de soja.

<i>AMOSTRAS</i>										
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
% de biodiesel	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
% de óleo de soja	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
% de diesel	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0

O conjunto D é composto de amostras que contém gasolina. A gasolina pode advir direto da refinaria junto com o “pool” de diesel. No Brasil existe uma grande necessidade de combustível diesel, pois o transporte de carga é predominantemente rodoviário. Enquanto existe um excesso de produção de gasolina, que tem que ser exportado. Um modo de aperfeiçoar a

produção é adicionar uma pequena quantidade de gasolina (nafta) no diesel de tal forma que não afete a qualidade do mesmo.

Neste trabalho as amostras contendo gasolina foram consideradas “fora de controle”, ou seja, a gasolina foi tratada como contaminante nas amostras B2. Entretanto, as cartas de controle construídas para estas amostras podem ser utilizadas para o controle da quantidade de nafta que se adiciona no diesel sem que se comprometa a qualidade.

A Tabela 8 demonstra a composição de cada amostra sintética. A proporção de gasolina varia de 9,8% a 98% da massa total de amostra.

Tabela 8. Composição das amostras sintéticas do conjunto D, amostras “fora de controle” contaminadas com gasolina.

<i>AMOSTRAS</i>										
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
% de biodiesel	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
% de gasolina	9,8	19,6	29,4	39,2	48,9	58,8	68,6	78,4	88,2	98
% de diesel	88,2	78,4	68,6	58,8	49,1	39,2	29,4	19,6	9,8	0

Além desses conjuntos, utilizaram-se 5 amostras de diesel puro para a análise de espectroscopia do infravermelho próximo e posteriormente a construção do espaço interferente.

As amostras foram analisadas no espectrômetro Nicolet 520 FT-IR. A faixa espectral utilizada foi de 4400 a 11000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por espectro. A cela utilizada foi de quartzo com um caminho óptico de 1 mm.

O software utilizado para a construção das cartas de controle multivariada foi o matlab 7.0.1.

4.3. Cartas de Controle Multivariadas para o monitoramento da qualidade do combustível B2.

A partir dos dados coletados dos espectros de infravermelho próximo foram construídos modelos de cartas de controle multivariadas baseadas no sinal analítico líquido. As amostras dentro de controle (conjunto A) foram utilizadas para desenvolver as cartas de controle NAS, interferente e de resíduo e determinaram-se os limites de cada carta. As amostras “fora de controle” foram plotadas nas cartas com o objetivo de validá-las.

A partir dos espectros do conjunto A selecionou-se a região do espectro que continha a maior variação, ou seja, aquela que demonstrava uma maior diferenciação entre os espectros (amostras). A região selecionada foi de 4460 a 7790 cm^{-1} . Posteriormente, realizou-se o pré-processamento: o qual ajustou a linha base através da primeira derivada. Os espectros do conjunto A e com o pré-processamento da primeira derivada dos mesmos são apresentados nas Figuras 17a e 17b.

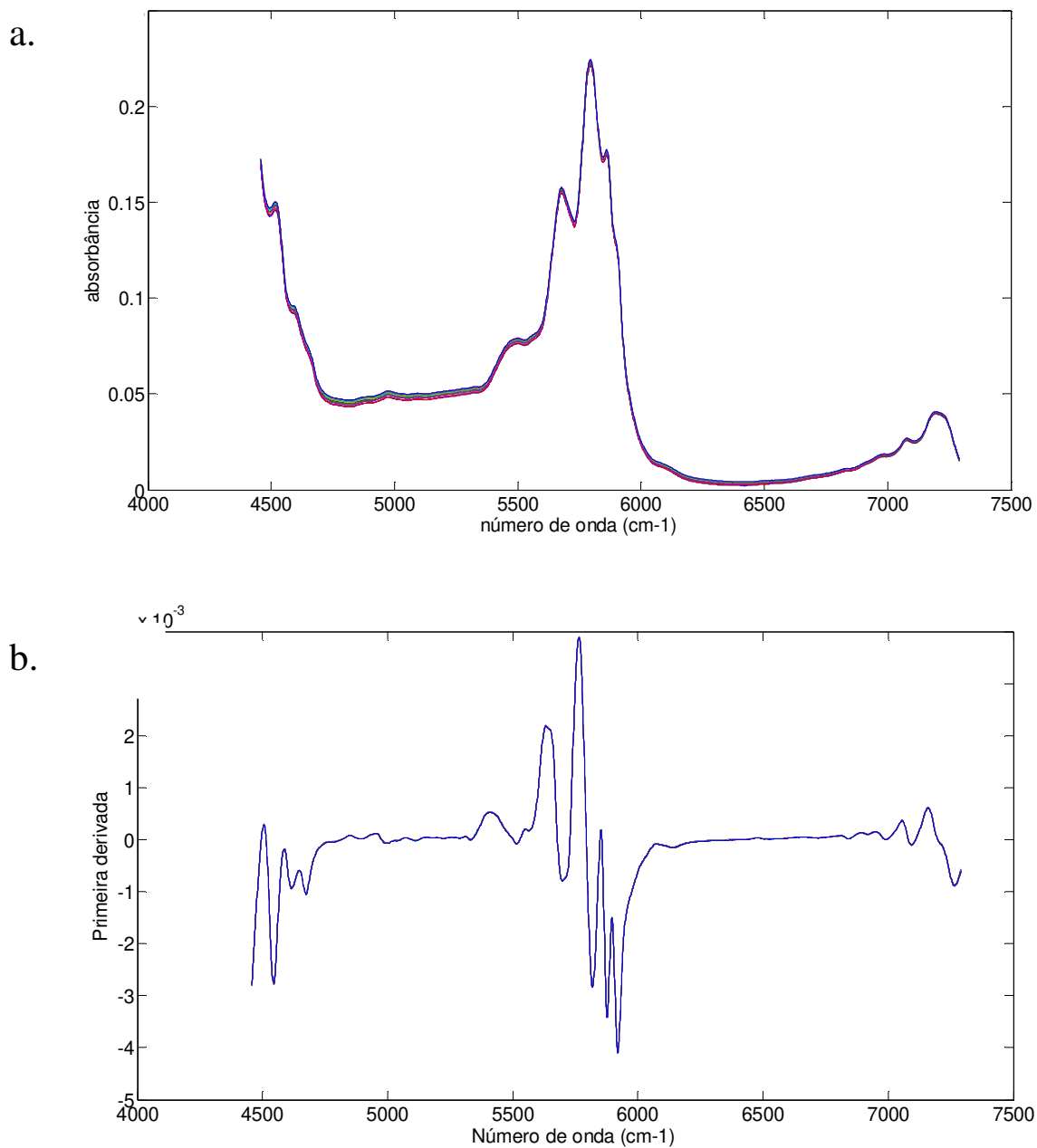


Figura 17. a. Espectros de infravermelho próximo das amostras do conjunto A;
b. Aplicação do pré-processamento: primeira derivada.

Na figura 17a. pode-se observar bandas em 4700 cm^{-1} devido à combinação de estiramento de CH alifático mais estiramento de C=O; em $5600\text{-}5900$ devido ao primeiro sobretom do estiramento CH e em 7200 cm^{-1} devido a modos de combinação de estiramento CH com torção CH.

Também foram obtidos espectros na região do infravermelho próximo para as amostras de diesel puro. Estas medidas foram realizadas em dias variados e em horários aleatórios para se obter maior representatividade.

Aplicou-se o mesmo pré-processamento aos espectros (Figura 18), ou seja, seleção de uma região do espectro, correção da linha base (*baseline*) e a primeira derivada. O conjunto destes espectros fornece uma matriz que é decomposta de pesos (**P**) e escores (**T**) pelo método da análise de componentes principais (PCA). Utilizou-se uma componente principal que explica 99,96% da variância total dos dados.

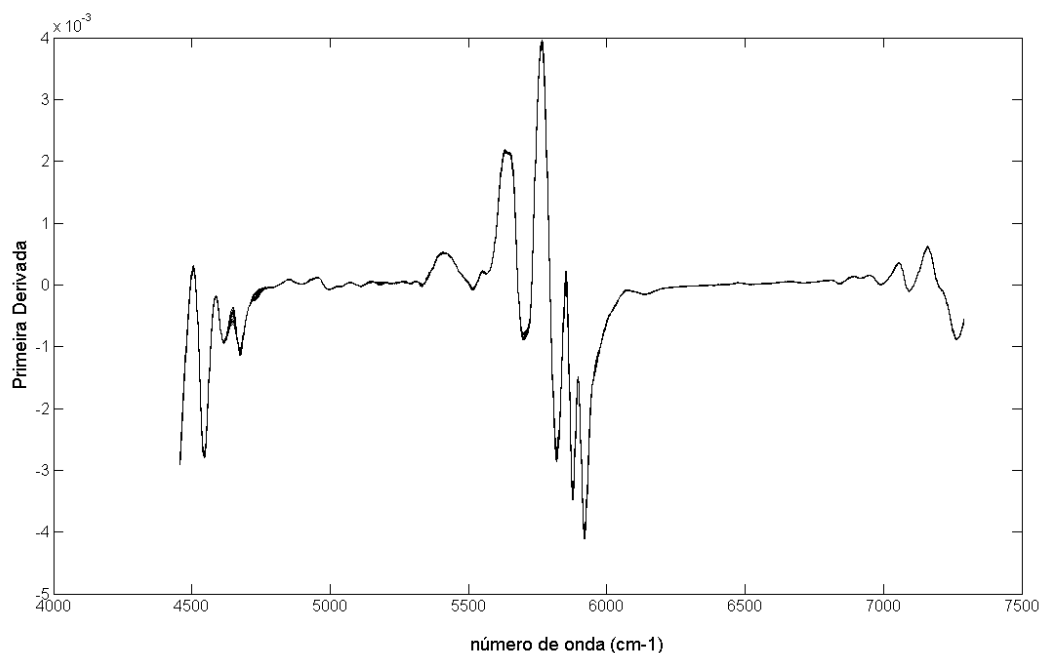


Figura 18. Espectros das amostras de diesel com a aplicação da primeira derivada.

Utilizando-se a eq. 11 e o vetor de pesos obtém-se o espaço interferente. Os espectros do conjunto A são divididos em três partes: vetor interferente, vetor residual e o sinal analítico líquido (NAS), de acordo com a eq. 10. A Figura 19 demonstra a divisão espectral das amostras do conjunto A.

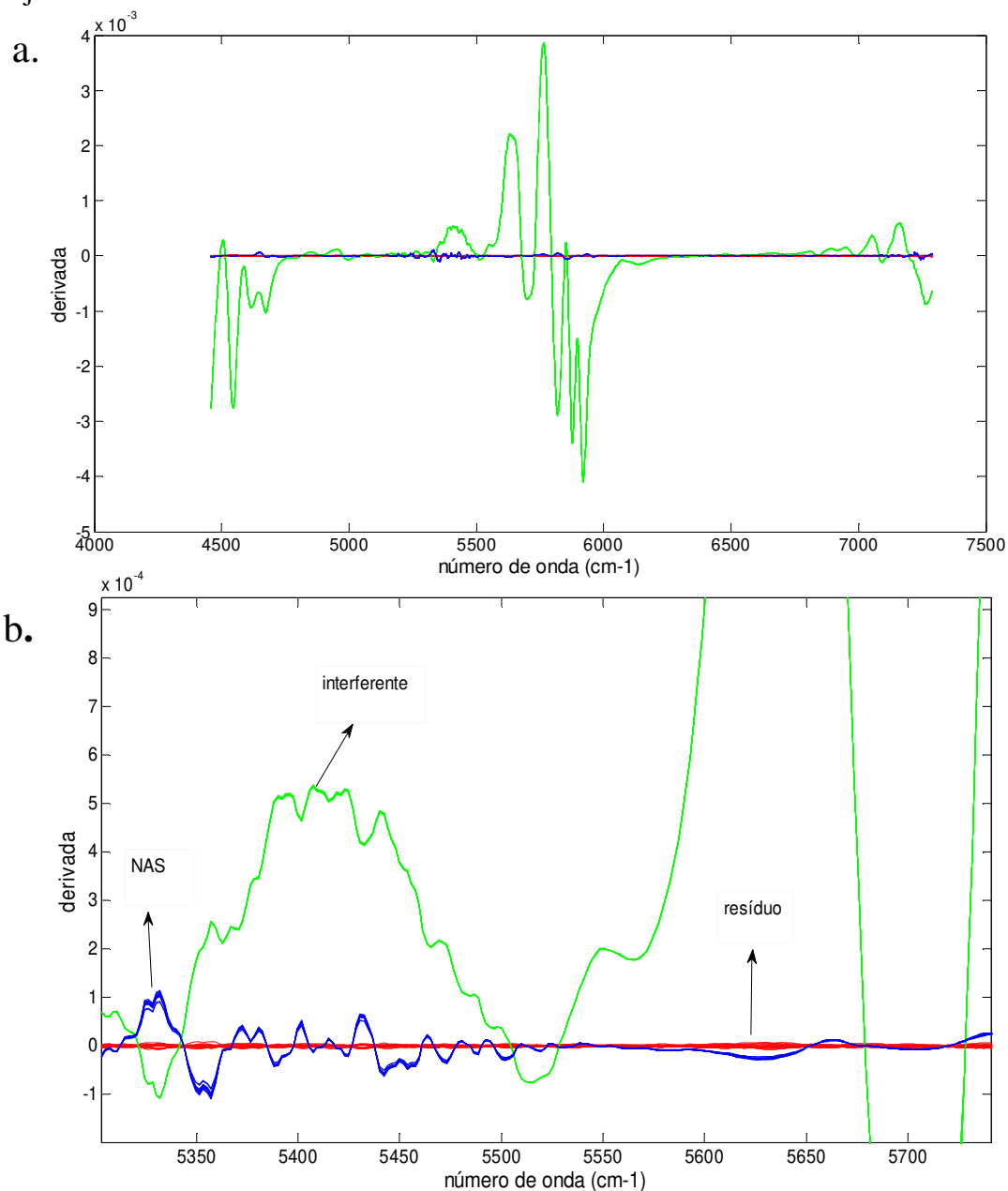


Figura 19. a. Divisão dos espectros das amostras do conjunto A em NAS, vetor interferente e resíduos; b. ampliação da imagem 19a. na região de 5303 a 5740 cm^{-1} .

Observa-se que o sinal dos interferentes é maior, pois a concentração de diesel (interferente) na amostra é de 98%. Após determinar o vetor NAS, pela eq. 19, é necessário calcular o valor escalar para cada amostra e, em seguida, a média e os limites superiores e inferiores. Os cálculos de limites são realizados de acordo com a eq. 20. Para a construção da carta interferente, determinam-se os valores de D_{INT} , ou seja, a distância da projeção da amostra no espaço interferente ao centro da elipse. E a carta de resíduos é simplesmente a subtração do sinal analítico com os vetores interferente e NAS.

A Figura 20 demonstra as três cartas de controle construídas a partir dos espectros das amostras do conjunto A. Estas amostras apresentam-se dentro de controle. O limite representado refere-se ao limite de confiança de 95.5 %.

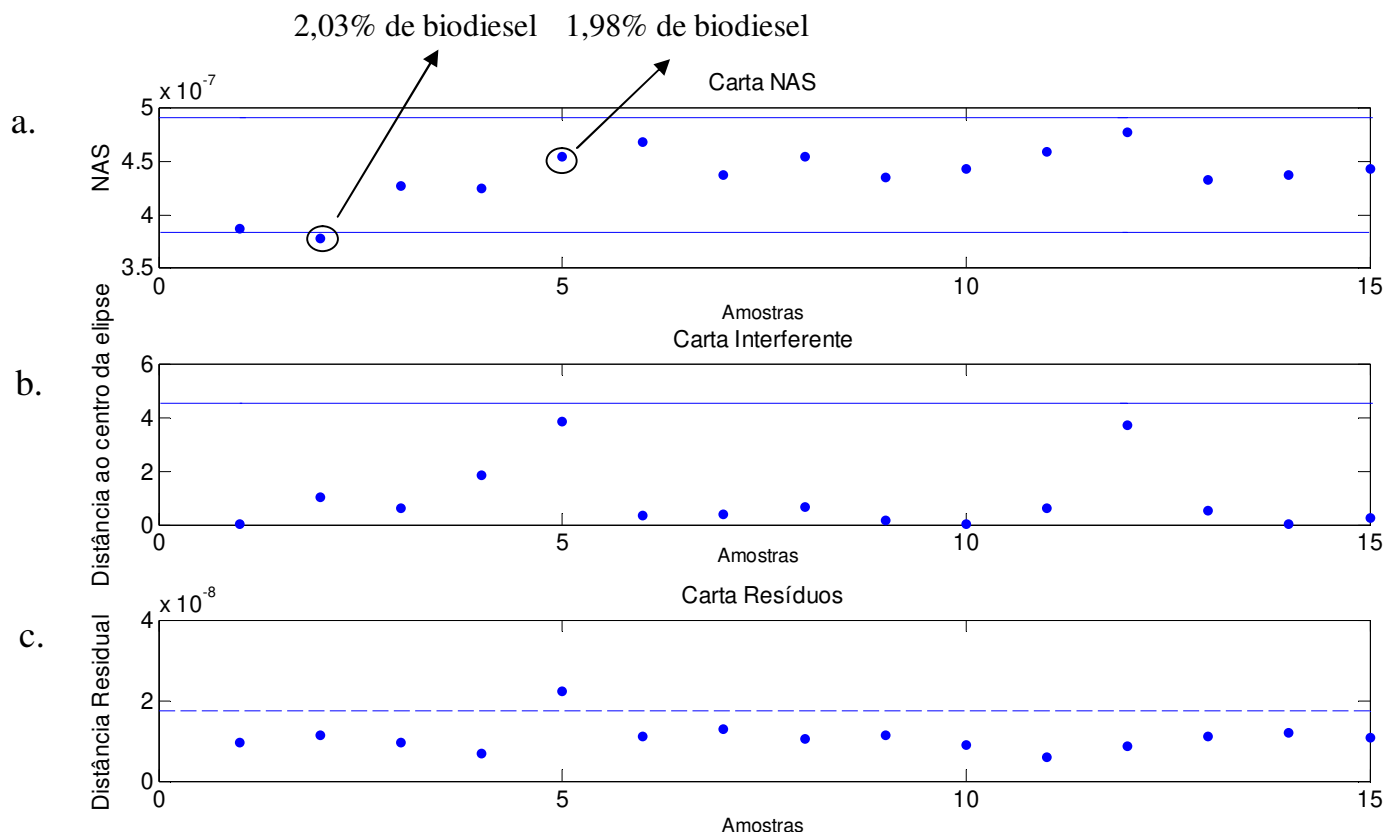


Figura 20. a.Carta de controle NAS; b.Carta de controle Interferente; c.Carta de controle de Resíduos.

É possível também aplicar o limite de 99,7% de confiança (“linhas de atenção”), porém estes não foram plotados para não prejudicar a visualização.

A carta de controle NAS, Figura 20a, mostra as amostras que possuem uma porcentagem em massa de biodiesel no intervalo de 1,8 a 2,2 %. As amostras mostradas nesta carta referem-se ao conjunto A. Na carta de controle NAS o eixo da ordenada representa os valores escalares de NAS para cada amostra. O primeiro passo foi calcular o vetor NAS e posteriormente calcular a norma para se obter o valor escalar. Os limites são determinados calculando-se a média dos valores escalares das amostras e somando-se ou subtraindo-se da média o valor correspondente a dois desvios padrões para um limite de 95% de confiança. No eixo da abscissa estão representadas as amostras. Observa-se que a amostra 2 está próxima do limite inferior, entretanto as cartas interferentes e de resíduos demonstram que a mesma amostra está dentro de controle.

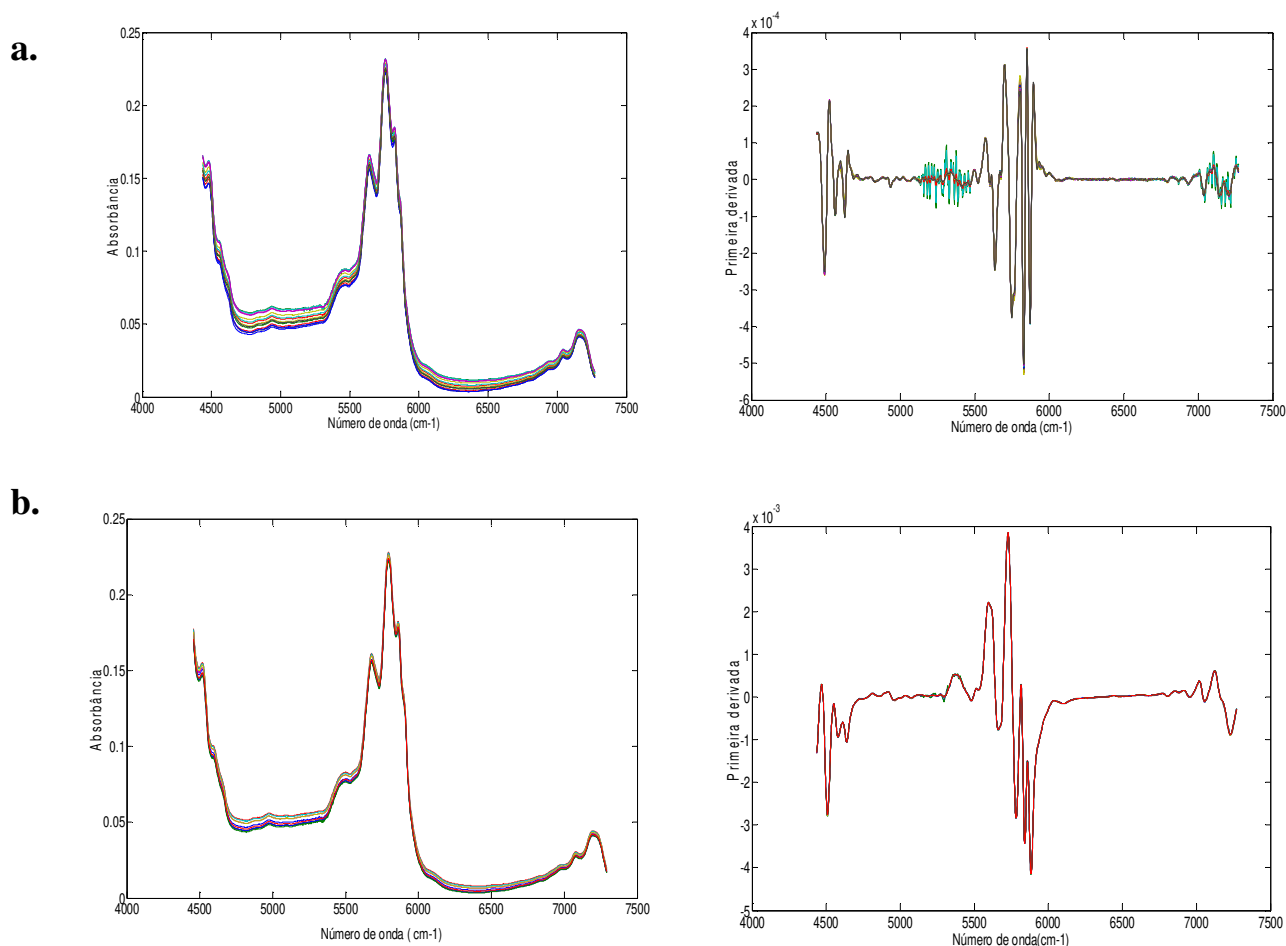
Este fato indica que a amostra 2 tem um valor próximo ao limite inferior de controle para a concentração de biodiesel, mas a informação que não foi modelada por esta carta está contida na carta resíduos. Se a norma do vetor NAS (r_k^*) for menor do que o esperado, o vetor interferente ou de resíduos será necessariamente maior.

Os valores dos limites superiores e inferiores calculados foram de $4,9 \times 10^{-7}$ e $3,8 \times 10^{-7}$ respectivamente.

A carta interferente indica a qualidade do interferente, ou seja, demonstra se o diesel das amostras de mistura biodiesel/diesel está dentro de controle de qualidade. As amostras mostradas na carta, Figura 20b, referem-se ao conjunto A. O eixo da ordenada na carta interferente refere-se a distância da projeção do vetor de dados no espaço interferente até o ponto em que as componentes principais se interceptam. O valor calculado do limite foi de 4,54.

A carta resíduos, representada na Figura 20c, contém as informações que não foram modeladas pelas duas cartas de controle anteriores. A amostra 5 apresentou-se fora de controle, com um resíduo acima dos normalmente encontrados. Observa-se que esta amostra não foi modelada adequadamente, a possível causa é a realização de uma análise de infravermelho inadequada. É possível retirar a amostra da calibração, entretanto comprometeria o modelo devido ao pequeno número de amostras, ocasionando pequena representatividade. O limite calculado para esta carta resíduos é de $1,68 \times 10^{-8}$.

Para validar as cartas de controle construídas utilizaram-se as matrizes de dados obtidas a partir dos espectros de infravermelho próximo dos conjuntos B, C, D de amostras (Figura 21).



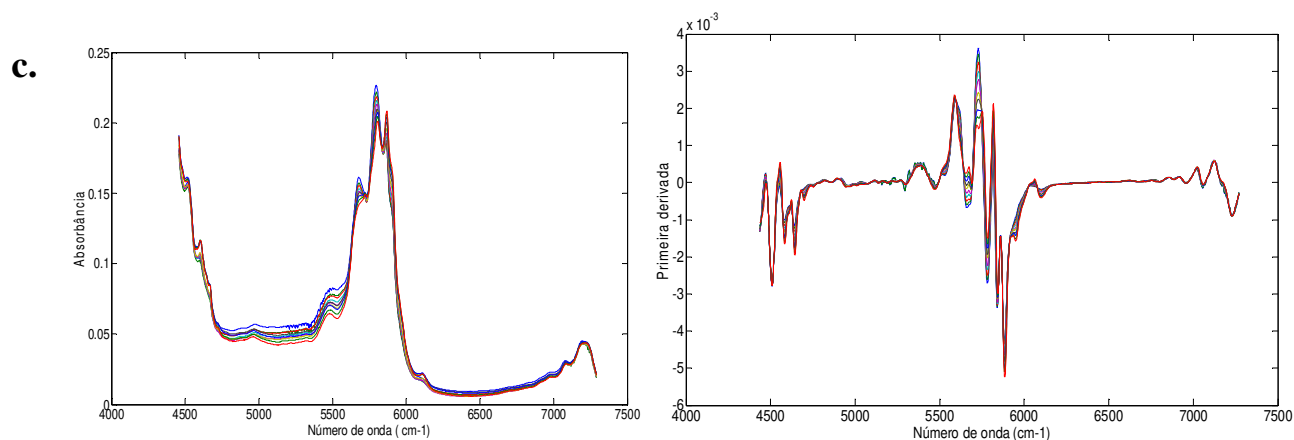


Figura 21. Espectros de infravermelho próximo e os respectivos espectros da primeira derivada. **a.** conjunto B (concentração de biodiesel acima ou abaixo do permitido); **b.** conjunto C (amostras contaminadas com óleo de soja); **c.** conjunto D (amostras contaminadas com gasolina).

Para cada amostra aplicou-se o mesmo procedimento das amostras de calibração determinando-se os valores de NAS, d_{INT} (distância ao centro da intercepção dos dois componentes principais – centro da elipse), distância residual e construiu-se a carta de controle.

A carta NAS identifica se o analito (biodiesel) das amostras B2 está dentro de controle. Se existirem amostras com quantidades de analito menor ou maior do que os limites estipulados, esta carta irá indicá-las como amostras fora de controle.

A carta interferente identifica amostras nas quais o diesel apresenta características fora das especificações, a carta residual notifica o restante da informação que não esteve presente tanto na carta NAS como na carta interferente. A carta residual seria referente às informações que não foram modeladas pelas outras duas cartas.

As cartas de controle multivariadas apresentadas na Figura 22 permitem identificar as amostras que contém uma quantidade maior de biodiesel do que a especificação permite. Os espectros dos conjuntos das amostras A e B foram utilizados para a construção das três cartas

apresentadas na Figura 22. Na carta NAS a amostra de validação número 1 (representada como um asterisco) é denominada como “amostra dentro de controle” porque esta contém 2% de biodiesel e 98% de diesel e a amostra de número 4 possui uma quantidade menor do que o permitido. A carta dos interferentes não possui a habilidade de determinar amostras relativas ao teor de biodiesel adulteradas. Entretanto a carta residual pode compensar esta limitação da carta interferente. Portanto o analista pode observar as cartas NAS e residual para obter o resultado referente à qualidade da amostra.

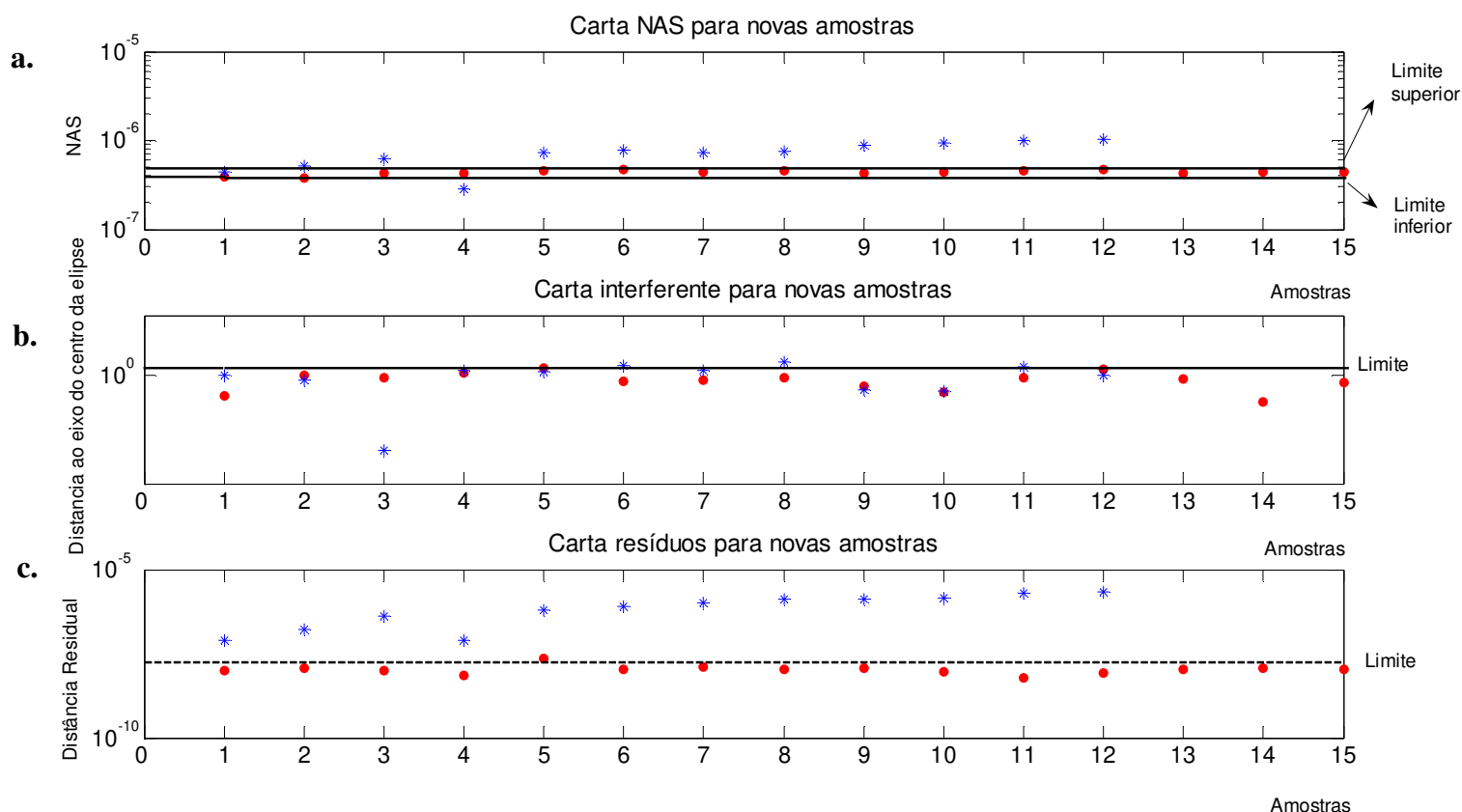


Figura 22. Cartas de controle para os conjuntos A e B. **a.** carta NAS; **b.** carta interferente; **c.** carta resíduos. (●) amostras utilizadas para a construção das cartas; (*) amostras de validação. Valores do eixo da coordenada estão em escala logarítmica.

Os espectros dos conjuntos A e C geraram as cartas de controle multivariadas demonstradas na Figura 23. Estas cartas foram construídas para identificar amostras que são contaminadas com óleo de soja, que é uma matéria-prima para a produção de biodiesel. A amostra de biodiesel também pode ser adulterada com o óleo de soja, uma vez que são completamente miscíveis. A carta NAS demonstra que a quantidade de biodiesel está fora da especificação, pois este está sendo substituído por óleo vegetal. Estas amostras contém óleo de soja ao invés de biodiesel. Como esperado, as amostras de validação estão dentro de controle na carta de interferente, pois a quantidade de diesel está dentro das especificações. Finalmente, a carta residual confirma a presença de amostras modificadas.

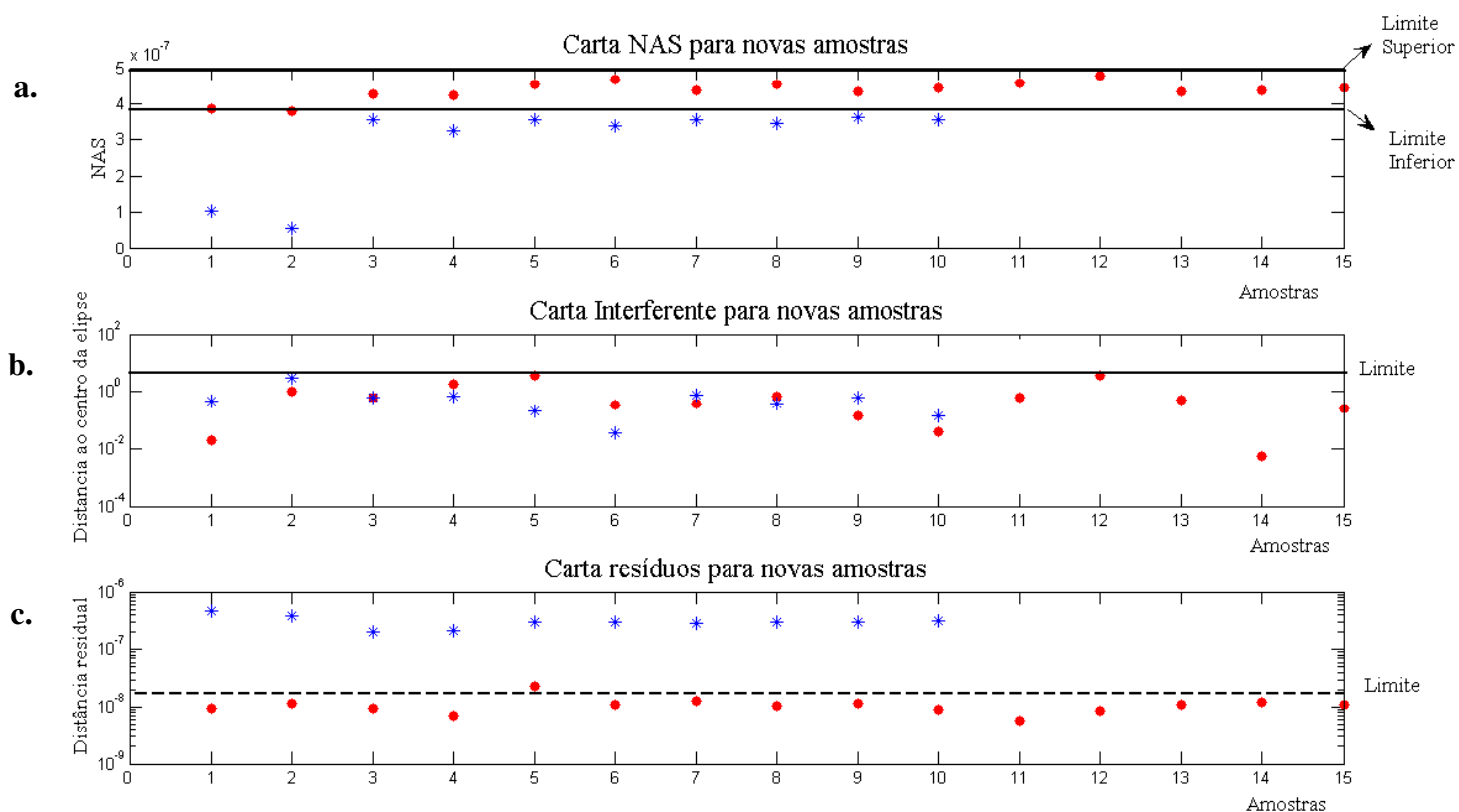


Figura 23. Cartas de controle para os conjuntos A e C. **a.** carta NAS; **b.** carta interferente; **c.** carta resíduos. (●) amostras utilizadas para a construção das cartas; (*) amostras de validação.

Na Figura 24 as cartas de controle multivariado construídas através dos espectros dos conjuntos de amostras A e D são úteis para a identificação de amostras de B2 contaminadas com gasolina. As cartas interferente e residual notificam a presença de gasolina contida no diesel nas amostras de B2. A carta interferente é útil para o monitoramento da presença de novas espécies, que estão adulterando o diesel. O conjunto D, contaminado com gasolina, cujas amostras apresentadas como “fora de controle” na carta interferente, apresenta comportamento esperado. Verifica-se que os valores residuais são muito altos, por isso pode-se assumir que parte do vetor NAS está sendo modelado pelo vetor residual.

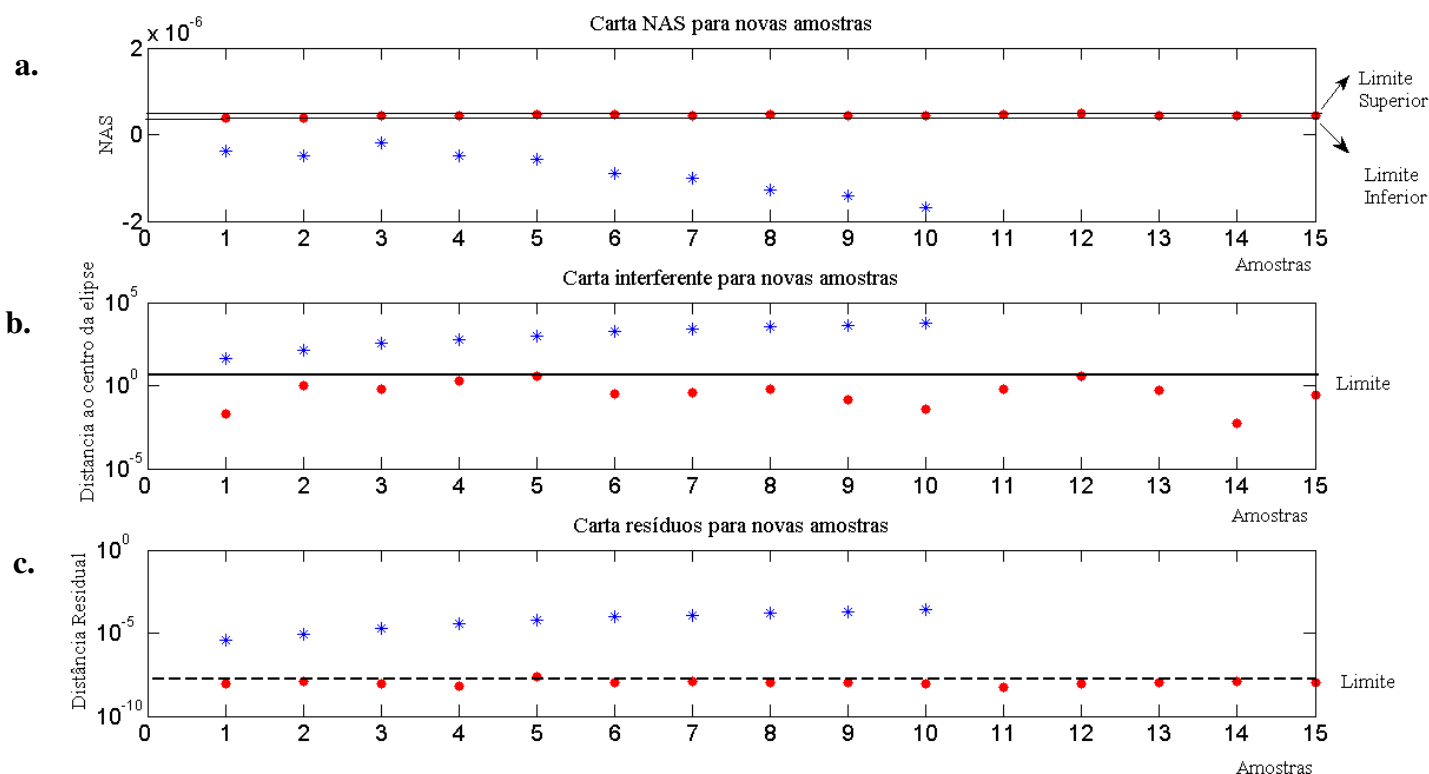


Figura 24. Cartas de controle para os conjuntos A e D. **a.** carta NAS; **b.** carta interferente; **c.** carta resíduos. (●) amostras utilizadas para a construção das cartas; (*) amostras de validação.

4.4. Calibração usando o NAS

A partir do cálculo dos valores de NAS para cada amostra é possível relacionar esses valores com a concentração de biodiesel na mistura de biodiesel/diesel. O NAS (sinal analítico líquido) é diretamente proporcional à concentração do analito na amostra. A partir desta propriedade é possível construir uma curva de calibração para se determinar a concentração de biodiesel nas amostras de misturas biodiesel/diesel. A curva de calibração com as amostras fora de controle é representada na Figura 25. A equação linear é dada por: $y = 7,6 \cdot 10^{-8} x + 2,6 \cdot 10^{-7}$.

Observa-se que para concentração de biodiesel entre 7% e 8% o modelo não está diferenciando, os valores de NAS são semelhantes. A correção do modelo pode ser realizada através da síntese de uma nova amostra e analisando-se novamente a amostra refeita.

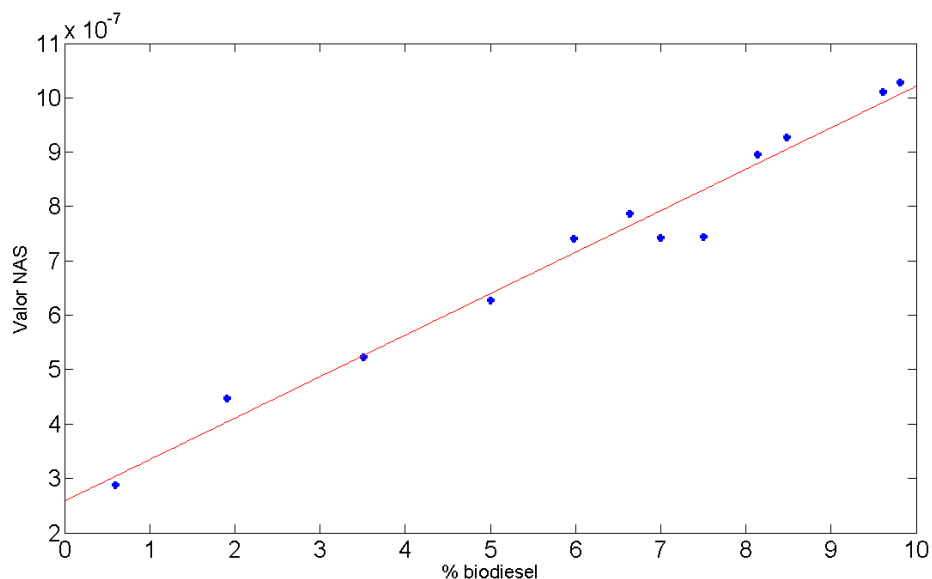


Figura 25: Curva de calibração para a demonstração da correlação da concentração de biodiesel no diesel e o valor de NAS.

A relação entre os valores de porcentagem de biodiesel e valores do NAS é mostrada na Figura 26. Observa-se que existe uma grande correlação entre os valores de NAS e a concentração de biodiesel no combustível B2. Esta relação também é um indício que é possível construir as cartas de controle multivariadas que controlem o teor de biodiesel na mistura.

O limite superior do valor NAS encontrado é de $4,8 \times 10^{-7}$ e o limite inferior é de $3,8 \times 10^{-7}$, ou seja, as amostras que possuem valores de NAS superiores ou inferiores a estes limites são considerados “fora de controle”. Os limites inferiores e superiores dos valores de NAS encontrados correspondem às concentrações de 1,8 e 2,2 % em volume de biodiesel em diesel respectivamente.

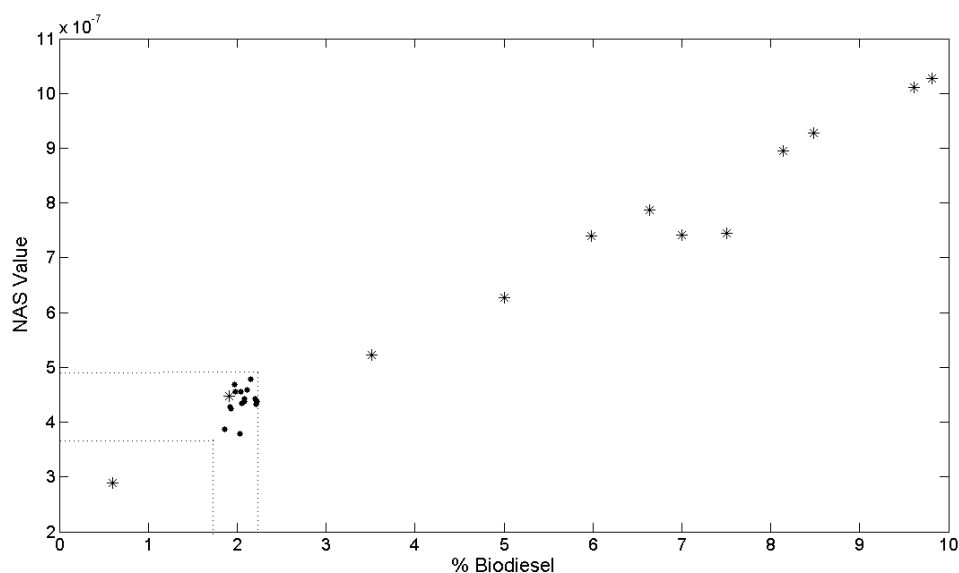


Figura 26. Valores para a porcentagem de biodiesel na mistura B2 versus os valores de NAS calculados para cada amostra. (●) calibração; (*) validação.

CAPÍTULO 5 – DETERMINAÇÃO DO VALOR DE ACIDEZ DO BIODIESEL UTILIZANDO O INFRAVERMELHO PRÓXIMO

5. Determinação do valor de acidez do biodiesel utilizando o infravermelho próximo

5.1. Objetivos

O outro objetivo dessa dissertação foi construir um modelo de calibração multivariada para a determinação do valor de acidez de amostras de biodiesel degradadas por ação da temperatura. O modelo foi desenvolvido utilizando o método dos mínimos quadrados parciais (partial least square- PLS). Após a construção do modelo, ele foi validado utilizando-se o sinal analítico líquido (NAS). A validação irá informar os valores obtidos para as figuras de mérito, como exatidão, seletividade, sensibilidade, razão sinal/ruído, limite de detecção e limite de quantificação.

5.2. Parte Experimental

A primeira etapa da parte experimental foi a síntese do biodiesel. O biodiesel foi produzido de acordo com o mesmo procedimento experimental relatado no subitem 4.2.

Na segunda etapa, o biodiesel foi adicionado em um erleymer de 500 mL. Esta amostra permaneceu em uma estufa sob a temperatura de 55°C. Diariamente foram retiradas alíquotas de 5,0 g. O total de número de alíquotas retiradas foi de 32.

Cada alíquota retirada do forno foi analisada no espectrômetro de infravermelho próximo Nicolet 520 FT-IR. A faixa espectral utilizada foi de 4400 a 11000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por espectro. As análises foram feitas em triplicata.

A mesma amostra também foi utilizada para a titulação ácido/base. O volume de 50 mL de uma solução de éter etílico e álcool na proporção de 1:2 foi utilizado para dissolver 1,2 g de amostra. O reagente titulante utilizado foi a solução padrão de NaOH 0,001 mol/L utilizando

fenolftaleína como indicador. A titulação foi realizada em duplicata e de acordo com a ASTM D974-87³⁹.

O valor de acidez foi calculado de acordo com a equação:

$$Acidez = \frac{Vol_{NaOH} (mL) \times Conc_{NaOH} (M) \times M.W_{KOH}}{Massa da amostra (g)} \quad (40)$$

onde: Vol_{NaOH} é o volume de NaOH gasto na titulação, $Conc_{NaOH}$ é a concentração de NaOH, e MW_{KOH} é a massa molar do KOH. De acordo com a ASTM, o valor de acidez precisa ser representada em massa de KOH, mesmo que a titulação tenha ocorrido com NaOH.

5.3. Calibração multivariada para a determinação do valor de acidez

De acordo com a ASTM D974-87, o valor de acidez indica a quantidade de KOH (base) necessária para neutralizar os compostos ácidos presentes na amostra. A partir da determinação da quantidade de compostos ácidos, é possível determinar se uma amostra se apresenta degradada, pois o biodiesel é composto por uma mistura de ésteres que ao ser exposto a agentes oxidantes, temperaturas relativamente elevadas e/ou água e/ou oxigênio pode ocorrer a hidrólise do éster formando ácidos graxos.

A especificação do biodiesel² determina o limite máximo de valor de acidez de 0,8 mg KOH/g. A unidade ‘mg KOH/g’ representa a quantidade de KOH em mg necessária para neutralizar um grama de amostra.

Para desenvolver o modelo de calibração multivariada, foram utilizadas as médias dos resultados das 32 amostras (Tabela 9), em duplicata, da titulação ácido/base para a determinação do valor de acidez das amostras degradadas termicamente.

Tabela 9. Valores de acidez para as amostras de biodiesel degradadas termicamente.

Tempo (dia)	Valor de Acidez (mg KOH/g)	Tempo (dia)	Valor de Acidez (mg KOH/g)
1	0,303 ± 0,007	17	0,597 ± 0,007
2	0,314 ± 0,002	18	0,608 ± 0,001
3	0,337 ± 0,004	19	0,608 ± 0,002
4	0,357 ± 0,002	20	0,635 ± 0,002
5	0,367 ± 0,002	21	0,625 ± 0,001
6	0,373 ± 0,007	22	0,645 ± 0,006
7	0,386 ± 0,004	23	0,638 ± 0,001
8	0,415 ± 0,008	24	0,629 ± 0,004
9	0,551 ± 0,001	25	0,656 ± 0,001
10	0,537 ± 0,002	26	0,661 ± 0,005
11	0,484 ± 0,004	27	0,697 ± 0,001
12	0,485 ± 0,002	28	0,748 ± 0,001
13	0,500 ± 0,004	29	0,785 ± 0,001
14	0,531 ± 0,002	30	0,944 ± 0,002
15	0,546 ± 0,004	31	1,381 ± 0,003
16	0,570 ± 0,001	32	2,195 ± 0,002

Os espectros das amostras sem a realização do pré-processamento são demonstrados na Figura 27.

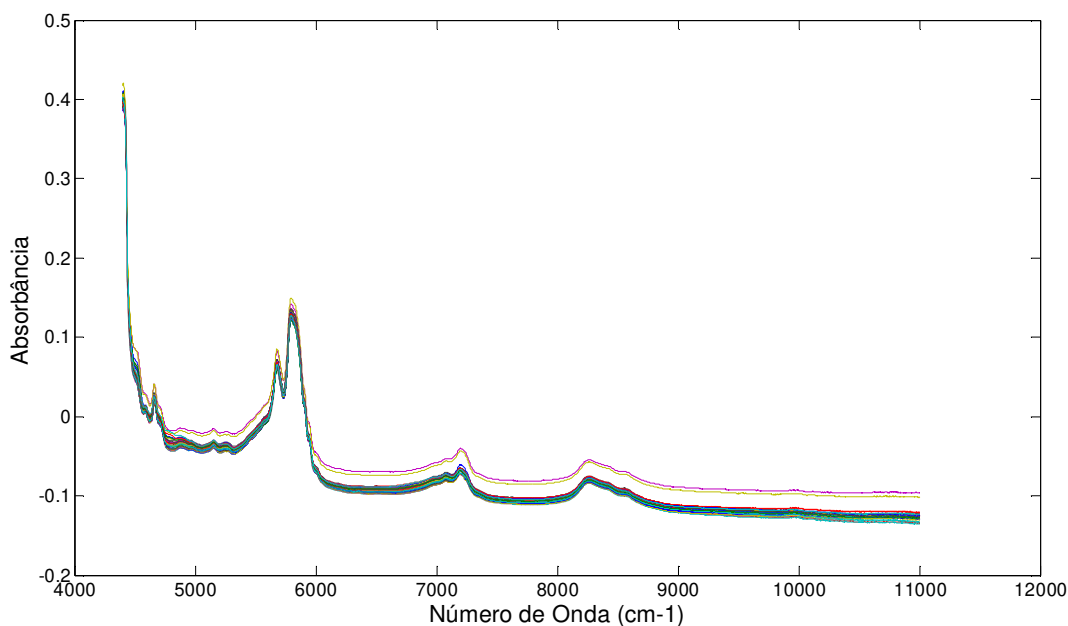


Figura 27. Espectros de infravermelho próximo das 32 amostras de biodiesel degradadas quando expostas a 55°C.

A partir dos espectros das 32 amostras de biodiesel degradados apresentados na Figura 27, corrigiu-se a linha base através da função *baseline* no programa *matlab 7.0.1* e selecionou-se uma região do espectro (4400 a 7250 cm^{-1}), uma vez que a partir de 7250 cm^{-1} não se observa variação espectral significativa. Os espectros resultantes estão representados na Figura 28.

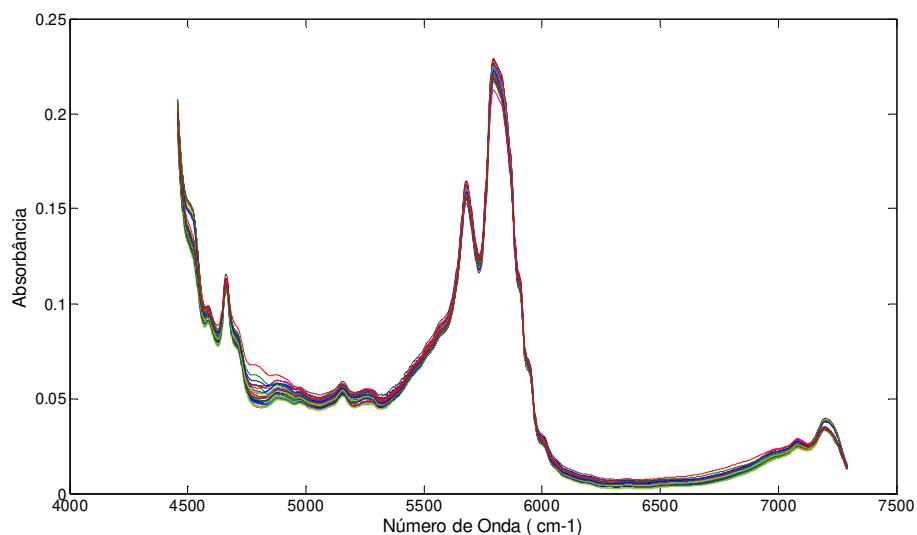


Figura 28. Espectros corrigidos das 32 amostras de biodiesel degradado.

A seleção da região do espectro de infravermelho a ser utilizada para a construção do modelo de calibração foi baseada na verificação da região com maior variação dos espectros, com a utilização dos loadings (pesos) da Análise de Componentes Principais (Figura 29).

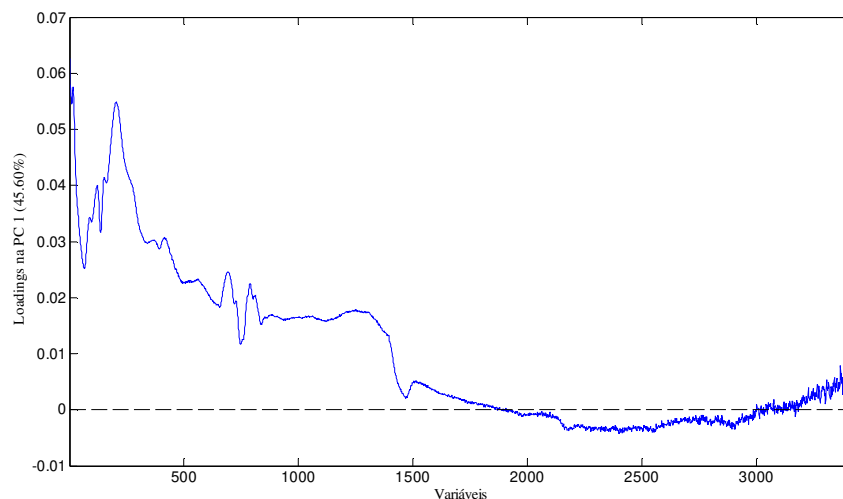


Figura 29. Gráfico das variáveis dos espectros versus os loadings do 1º. Componente Principal.

As variáveis não se apresentam em número de onda na Figura 29, porém a variável 1 corresponde ao número de onda 4400 cm^{-1} e a variável 3500 ao número de onda 11.000 cm^{-1} . É possível observar que as variáveis correspondentes a região de 4400 à 7250 cm^{-1} possuem maior importância para o modelo do que a região de 9000 a 11000 cm^{-1} . O gráfico demonstra a contribuição de cada variável para a primeira componente principal.

Nos cálculos com a análise de componentes principais foram utilizados 3 componentes principais que explicam 92,61% da variância dos dados.

Para a construção do modelo de calibração utilizaram-se 22 amostras selecionadas aleatoriamente dentre as 32 amostras. O conjunto de previsão foi constituído das outras 10 amostras restantes. Os resultados do modelo são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados de previsão, Erro Relativo e RMSEP para a determinação da acidez.

Valor de Referência (mg KOH/g)	Valor Previsto (mg KOH/g)	Erro Relativo (%)
0,3570	0,3569	0.0174
0,3730	0,3771	-1.0823
0,3870	0,3940	-1.7874
0,5510	0,5452	1.0684
0,5466	0,5539	-1.3146
0,6255	0,6474	-3.3896
0,6455	0,6314	2.2372
0,6296	0,6247	0.7777
0,6619	0,6710	-1.3534
0,7850	0,7870	-0.2601
RMSEP	0,026	
Nº de variáveis Latentes	4	

Foram utilizadas 4 variáveis latentes nos cálculos, determinadas por validação cruzada, que explicam 96,85% da variância dos dados. A Figura 30 mostra o gráfico dos valores de RMSECV versus o número de variáveis latentes, na qual auxiliou a escolha do número de variáveis latentes. Apesar de a raiz quadrada do erro médio quadrático da validação cruzada (RMSECV) corresponder à 5 variáveis latentes, o menor RMSEP(raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão) foi obtido utilizando-se 4 variáveis latentes.

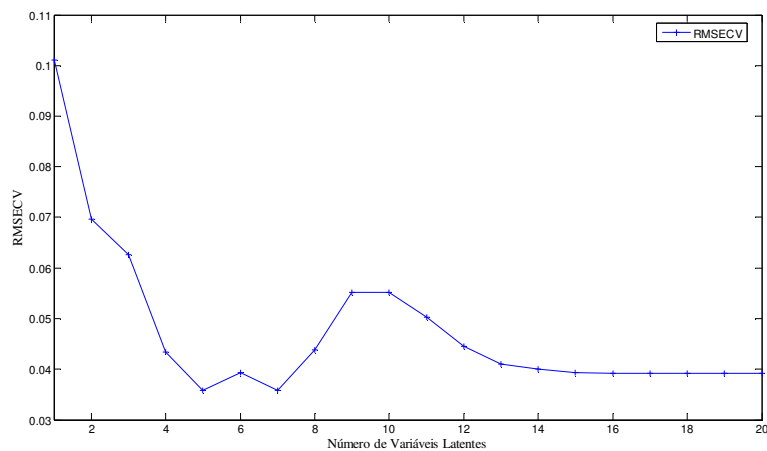


Figura 30. Gráfico do número de variáveis latentes versus o valor do RMSECV.

Na Figura 31, a seguir, estão mostrados os valores de referência contra os valores previstos pelo modelo de calibração desenvolvido.

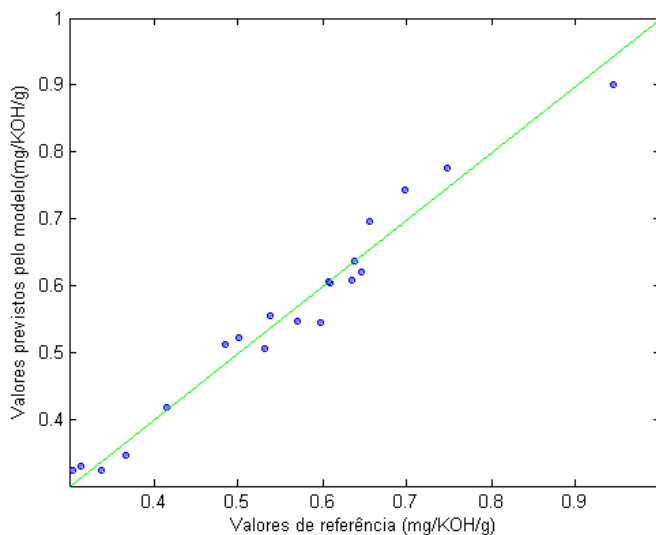


Figura 31. Gráfico dos valores de referência contra os valores de acidez previstos pelo modelo PLS para amostras de calibração.

O modelo desenvolvido relacionando os espectros do biodiesel degradado com as medidas de valor de acidez apresentou erros relativamente baixos (abaixo de 3%), podendo ser empregado no controle de qualidade que admite estas margens de erro. O valor de correlação para esta curva de calibração foi de 0,98. A equação é dada por : $y = 0,968x + 0,01$.

Outra maneira de avaliar o ajuste do modelo é através do gráfico dos valores escalares do sinal analítico líquido-NAS, determinados pela norma do vetor de sinal analítico líquido, em função da concentração da espécie de interesse. Desta forma utilizou-se o modelo pseudo-univariado, no qual se encontrou a seguinte equação: $c = 4,53 \text{ nas} + 1,04$.

A Figura 32 demonstra o ajuste linear realizado para os dados escalares de NAS contra os valores de referência obtidos pela titulação.

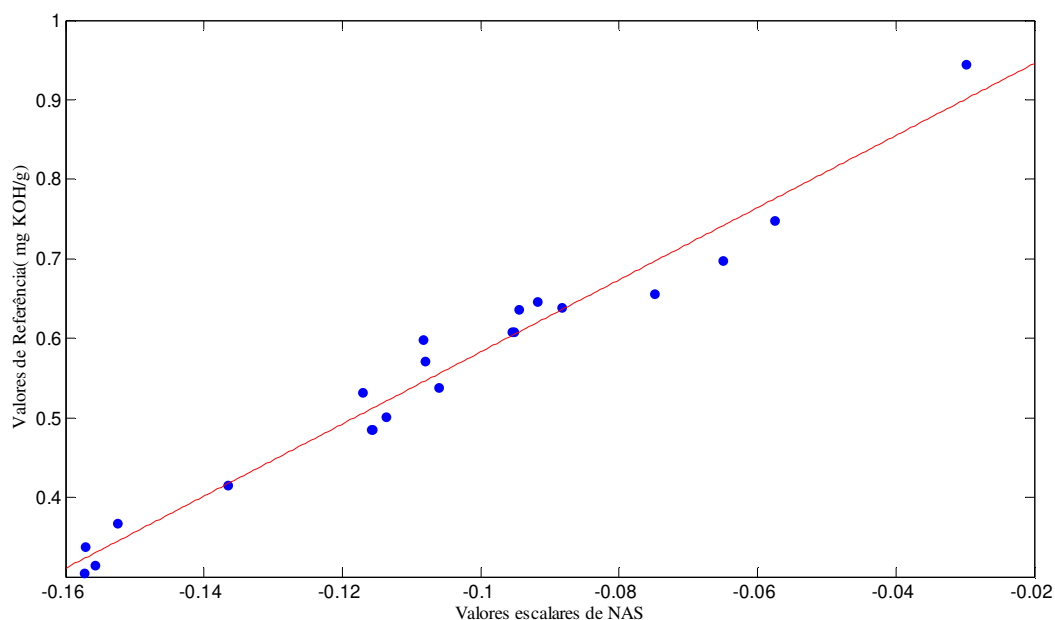


Figura 32. Gráfico dos valores escalares de NAS contra os valores de referência das amostras de calibração obtidos pelo método da titulação.

Os resíduos ou erros relativos referentes ao ajuste do modelo PLS, mostrados na Figura 33, são menores que 3%, demonstrando uma boa previsão. O cálculo dos resíduos foi feito através da eq. 41 abaixo.

$$R_{\text{resíduos}} = \left(\frac{y_{\text{ref}} - y_{\text{prev}}}{y_{\text{ref}}} \right) \quad (41)$$

onde: $R_{\text{resíduos}}$: Resíduos

y_{ref} : Vetor referência que contém a concentração do analito de interesse.

y_{prev} : Vetor que contém os valores previstos da concentração dada pelo modelo.

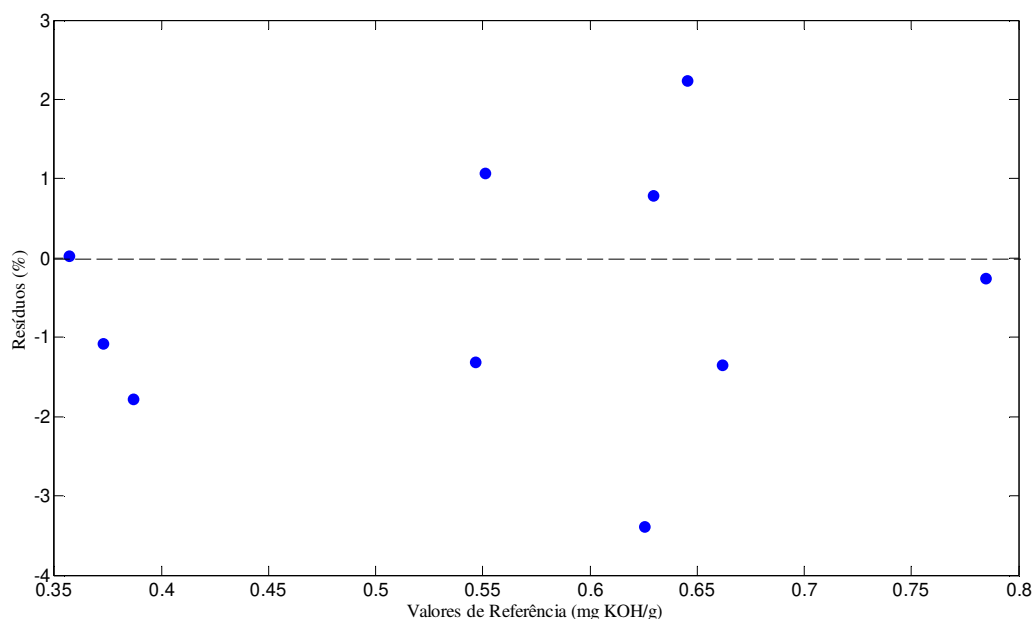


Figura 33. Resíduos entre os valores reais e previstos pelo modelo PLS.

A figura 33 representa os resíduos da validação. Qualitativamente, este gráfico pode indicar se os dados seguem ou não um comportamento linear. A distribuição aleatória desses resíduos é um indicativo de comportamento linear³⁷. O gráfico de probabilidade acumulada representa a análise quantitativa.

O mesmo modelo ainda foi validado através do cálculo de figuras de mérito. A Tabela 11 apresenta os resultados para os parâmetros de figura de mérito, enfatizando que o uso do NAS para o cálculo de algumas figuras de mérito teve importância para validação dos modelos apresentados.

Tabela 11. Resultados dos parâmetros de figuras de mérito para o modelo PLS.

Exatidão ^a	RMSECV	0,043
	RMSEC	0,026
	RMSEP	0,009
Seletividade média		0,038
Sensibilidade ^b		0,221
Sensibilidade analítica ^a		169,6
Inverso da sensibilidade analítica ^a		0,006
Ajuste	Coeficiente angular	0,968
	Coeficiente linear	0,01
	Coeficiente de correlação	0,98
Razão Sinal/Ruído ^c		120
Limite Detecção ^a		0,018
Limite Quantificação ^a		0,059

^a valores em mg/KOH/g, ^b valores em (mg/KOH/g)⁻¹, ^c valores máximos.

O modelo apresentou pequeno valor numérico de sensibilidade (0,221 mgKOH/g)⁻¹, o que em parte é decorrência do pré-processamento utilizado (os espectros foram centralizados na média). O inverso desse parâmetro permite estabelecer a menor diferença de concentração entre amostras que pode ser distinguida pelo método. Segundo o valor do inverso da sensibilidade analítica apresentado na Tabela 11, o modelo é capaz de distinguir entre amostras com diferença de valor de acidez da ordem de 0,006 mg KOH/g na ausência de erro sistemático.

O valor de seletividade refere-se à parte do sinal que é perdida devido à sobreposição entre o sinal do analito de interesse com outros componentes presentes na amostra. Assim, por exemplo, o valor de seletividade de 0,038 indica que 96,2% do sinal não foi utilizado no modelo por ser ortogonal ao sinal do analito.

No que se refere à exatidão do modelo, essa figura de mérito é representada pela raiz quadrada do erro quadrático médio da calibração (RMSEC) e da previsão (RMSEP). Dessa forma, pode-se dizer que o modelo pode ser considerado exato, pois possui valor de correlação de 0,98. Além disso, possui valores de RMSEP e RMSEC, respectivamente 0,009 mg/KOH/g e 0,026 mg/KOH/g. Os valores de exatidão obtidos revelam que os valores estimados pelo modelo multivariado apresentam uma boa concordância com o método de referência. A medida da linearidade é dada pelo coeficiente de correlação da calibração (R_{cal}).

No que diz respeito à relação sinal/ruído, foi encontrado o valor de 120, o qual significa que o escalar NAS está 120 vezes maior que o desvio-padrão da flutuação do sinal instrumental.

Considerando os valores de limite de detecção e quantificação, pode-se inferir que o modelo construído só pode detectar valores iguais ou superiores a 0,018 mg KOH/g, enquanto que para quantificação, o modelo não consegue determinar valores de acidez menores que 0,059 mg KOH/g. Como os valores de acidez variam de 0,300 à 2,20 mg KOH/g, pode-se considerar o modelo eficaz para detectar e quantificar esse indicador de degradação do biodiesel.

O ajuste do modelo foi avaliado com base na Figura 31. Outra maneira de avaliar o ajuste de modelos de calibração multivariada é através dos gráficos dos valores escalares do sinal analítico líquido (NAS) em função dos valores de referência (Figura 32). Esta última refere-se à representação pseudo-univariada dos modelos de calibração multivariada. A inclinação, o intercepto e o coeficiente de correlação para os modelos são mostrados na Tabela 11. Pode-se

inferir que o modelo possui uma grande correlação com os dados de referência, pois o valor de correlação é de 0,98 entre os dados de referência e os calculados pelo modelo.

CONCLUSÕES

Conclusões

As cartas de controle multivariadas baseadas no sinal analítico líquido desenvolvidas para o controle de qualidade de amostras de misturas de biodiesel/diesel na proporção de 2% em volume (conhecida como B2) mostraram-se úteis podendo ser aplicadas em análises de rotina devido às vantagens oferecidas pela espectroscopia no infravermelho próximo, tais como rapidez de análise, economia e preservação da amostra. Além do mais, o preço do equipamento é relativamente baixo se for comparado com a espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear e o tamanho do instrumento é pequeno podendo se adequar em diferentes ambientes. Outra razão para a aplicação das cartas de controle em análises de rotina é o grau de acerto que o modelo apresentou em classificar as amostras de validação como dentro ou fora de controle. O custo para a análise também é considerado baixo.

As cartas de controles multivariadas desenvolvidas identificaram corretamente quais amostras de validação estavam contaminadas com óleo de soja ou gasolina. Além disso, estas cartas possibilitaram classificar como fora de controle amostras que possuíam uma quantidade de biodiesel superior a 2,2 % de biodiesel ou inferior a 1,8 % de biodiesel. As cartas de controle desenvolvidas podem ser utilizadas em análises realizadas diretamente no local (*in situ*) como, por exemplo, em dutos com a finalidade de monitorar a qualidade do produto que está sendo produzido (neste caso realizam-se análises em bateladas) ou em postos de abastecimento de combustíveis para verificar a presença de adulterações.

Para a construção destas cartas foi necessário um estudo acerca do sinal analítico líquido (NAS - do inglês *net analyte signal*). O NAS possibilita quantificar o analito de interesse em uma amostra com vários componentes, deste modo os interferentes presentes na amostra não prejudicam a quantificação. As cartas de controle foram baseadas no cálculo do NAS e também

na divisão do sinal instrumental em sinal do interferente e resíduos. Esta divisão permite que em uma única análise seja possível determinar a qualidade do biodiesel, a qualidade do diesel e a quantidade de biodiesel na amostra B2.

A segunda aplicação consistiu no desenvolvimento do modelo de calibração multivariada pela regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação do valor de acidez de amostras de biodiesel degradadas pela ação da temperatura.

O modelo de calibração desenvolvido mostrou-se eficaz como uma alternativa mais rápida e com a necessidade de uma quantidade menor de amostra e menor produção de resíduos em comparação ao método padrão ASTM³⁹. Os erros de previsão dos valores de acidez das amostras apresentaram-se baixos, sendo que o maior valor encontrado foi de 3,4%.

Para averiguar a desempenho do método com o intuito de avaliar se este é adequado para as condições nas quais será aplicado, realizou-se a validação do método pelo cálculo de figuras de mérito. Os resultados da validação se apresentaram satisfatórios demonstrando que o método desenvolvido atende ao propósito de determinar o valor de acidez do biodiesel. O valor de exatidão calculado pelo RMSECV foi de 0,026 mgKOH/g, demonstrando um erro baixo. Os valores de ajuste demonstram uma boa correlação. O modelo apresentou o valor de 120 para a relação sinal/ruído o que torna o modelo eficaz para discernir o que é ruído e o que é sinal das amostras do sinal instrumental. O modelo também consegue diferenciar valores muito baixos de acidez, cerca de 0,006 mg KOH/g, o que pode ser visto através do inverso da figura de mérito sensibilidade analítica. Os valores de limite de detecção e quantificação encontrados (0,018 mgKOH/g e 0,059 mgKOH/g respectivamente) são bem inferiores ao limite mínimo permitido pela legislação (0,8 mgKOH/g).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

1. <http://www.dataalyzer.com.br/>, acessado em julho de 2008.
2. ASTM D 6751 REV B, *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*, ASTM International, Conshohocken, 2007.
3. <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>, acessada em julho de 2008.
4. L. P. Ramos, A. K. Domingos, K. T. Kucek, H. M. Wilhem, *Biotechnol. Cienc. Desenv.*, 31 (2003), 28-37.
5. E. J. S. Parente, *Uma Aventura tecnológica Num País Engraçado*, Unigráfica, Fortaleza, 2003.
6. P. R. Costa Neto, L. F. S. Rossi, G. F. Zagonel, L. P. Ramos, *Quím. Nova*, 23 (2000) 532-537.
7. S. O. Karine, *Estudo das especificações dos derivados de petróleo-gasolina e óleo diesel-História e Perspectiva*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.
8. <http://ppt.wikipedia.org/wiki/biodiesel>, acessado em julho de 2008.
9. <http://www.environment.gov.au/atmosphere/fuelquality/standards/diesel/index.html>, acessado em outubro de 2008.
10. F. R. Ma, M. A. Hanna; *Bioresour. Technol.*, 70 (1999) 1–15.
11. http://journeytoforever.org/biofuel_library/ethylEsterofRapeOil.pdf, acessado em julho de 2008.
12. K. T. Kucek; *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

13. V. Gerpen, D. Shanks, R. Prusko, D. Clements, G. Knothe, *Biodiesel Production Technology*, National Renewable Energy Laboratory, 2004.
14. H. Fukuda, A. Kodo, H. Noda, *J. Biosci. Bioeng.*, 92 (2001) 405-416.
15. http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp, acessado em julho de 2008.
16. C. Pasquini, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 198-219.
17. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Princípios de análise instrumental*, 5ª. ed., Bookman, São Paulo, 2002.
18. J. Coates, *Spectroscopy*, 10 (1999) 14-17.
19. P. Williams, K. Norris, *Near-Infrared technology in the agriculture and food industries*, AACC, Minnesota, 1998.
20. M. Blanco, I. Villarroya, *Trends Anal. Chem.*, 21 (2002) 240-250.
21. F. E. Barton, *Spectrosc. Eur.*, 13 (2002) 12-18.
22. P. A. Wilks, *Am. Lab.*, 26 (1994) 23-25.
23. W. F. McClure, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 43A-67A.
24. C. D. Tran, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 971A-981A.
25. K. R. Beebe, R. J. Pell, M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical Guide*, Wiley, New York, 1998.
26. M. J. Adams, *Chemometrics in analytical spectroscopy*, Royal Society of Chemistry, London, 1995.
27. H. Martens, T. Naes, *Multivariate calibration*, Wiley, New York, 1996.
28. M. Otto, *Chemometrics - Statistics and Computer application in Analytical Chemistry*, Willey-VCH, Berlin, 1999.

29. W.A. Shewhart, *Statistical method from the viewpoint of quality control*, The Graduate School, Department of Agriculture, Washington, 1939.
30. J. N. Miller, J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4 th ed., Prentice Hall, Edinburgh, 2000.
31. A. Lorber, N. M. Farber, B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1620-1626.
32. E. T. S. Skibsted, H. F. M. Boelens, J. A. Westerhuis, A. K. Smilde, N. W. Broad, D. R. Rees, D. T. Witte, *Anal. Chem.* 77 (2005) 7103-7114.
33. N. D. Tracy, J.C. Young, R.L. Mason, J. *Qual. Technol.* 24 (1992) 88-99.
34. A. C. Olivieri A. C., N. M. Faber, J. Ferré, R. Boqué, J. H. Kalivas, H. Mark, *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 633–661.
35. L. C. Rodríguez, A. M. G. Campana, C. J. Linares, M. R. Ceba, *Anal. Lett.* 26 (1993) 1243-1258.
36. R. Boqué, F. X. Rius, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 32 (1996) 11-23.
37. P. Valderrama, J. W. B. Braga, R. J. Poppi, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 8331–8338.
38. G. Gnothe, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 (2001) 1025-1028.
39. ASTM D974-87, Standard Test Method for Acid and Base Number of oil, ASTM International, Conshohocken, 1997.