

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Determinação de Propriedades Físico-Químicas de
Biodiesel e Blendas por RMN de Baixo Campo e Calibração
Multivariada**

André Fazolo Constantino

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2018**

André Fazolo Constantino

**Determinação de Propriedades Físico-Químicas de Biodiesel e
Blendas por RMN de Baixo Campo e Calibração Multivariada**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química, na área de Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Lacerda Jr.

VITÓRIA

2018

Determinação de Propriedades Físico-Químicas de Biodiesel e Blendas por RMN de Baixo Campo e Calibração Multivariada

André Fazolo Constantino

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Aprovado em 06/11/2018 por:

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Jr.
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa
Universidade Federal de São Paulo

Dr. Daniel Martelozo Consalter
Fine Instrument Technology

Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, novembro de 2018

A Deus e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus que sempre está comigo e que me permitiu concluir mais essa etapa da minha vida.

Aos meus pais, Diniz e Marilza, e à minha irmã, Aline, que estiveram ao meu lado, incondicionalmente, durante esses quatro anos. Aos meus avós, Ilson e Ziza, que participaram diretamente de cada conquista já alcançada por mim e a todos os meus familiares.

Ao professor Dr. Valdemar Lacerda Jr. pela confiança, orientação e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos por ter permitido o uso de seu laboratório para o desenvolvimento do projeto de pesquisa, por ter aceitado o convite para participar da banca de avaliação e pelos anos em que pude contar com sua orientação.

Ao professor Dr. Luiz Alberto Colnago pela atenção e disponibilidade durante o período de análises na Embrapa Instrumentação Agropecuária (São Carlos – SP), e a todos que também me ajudaram por lá, principalmente ao André Carvalho.

Ao Flávio e à Camila, amigos especiais que me deram estadia em sua casa durante o período em que fiquei em São Carlos.

Aos Drs. Lúcio Leonel Barbosa, Álvaro Cunha Neto e Daniel Martelozo Consalter por terem aceitado o convite para participarem da banca de avaliação. E ainda ao Álvaro, pelas contribuições que deu ao trabalho quando participou de outras avaliações.

A todos os professores do DQUI-UFES que de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos amigos e companheiros de curso com quem compartilhei os momentos de alegria e as dificuldades enfrentadas durante onze anos na UFES. Entre eles gostaria de destacar: Armando, Carla, Clebson, Cristiano, Diana, Eduardo, Eloilson, Geraldo, João, Karla, Layla, Milena, Talita e Vitor.

A todos os meus irmãos em Cristo da IPB Água Viva, que oraram e intercederam por mim durante a minha jornada até aqui e que de alguma forma lutam juntamente comigo para que os meus sonhos possam ser alcançados. Em especial gostaria de citar: Ângela, Daniel, Elder, Felipe, João, José Ernesto, Pamela, Plínio, Priscila e Zizu.

À Dirce e ao Alex, servidores lotados no Programa de Pós-Graduação em Química, que sempre se dispuseram a me ajudar no que fosse preciso. Ainda à Dirce pela amizade desenvolvida nesse percurso.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo do DQUI por permitir as análises de RMN de baixo campo e as medidas das propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel e blendas em suas instalações.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano – Campus Catu, do qual faço parte como Professor EBTT, que me propiciou o afastamento para capacitação durante os últimos dezoito meses, de modo que a conclusão do doutorado se tornou possível.

Aos meus amigos do IF Baiano, que mesmo à distância torceram por mim e me deram força para seguir em frente: Cecília, Fátima, Francisco, Jeferson e Luana.

Aos órgãos financiadores pelo suporte: CAPES, CNPq e FAPES. E mais uma vez a CAPES pela bolsa concedida durante os primeiros vinte e oito meses do doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química ao qual sou vinculado.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Reação de transesterificação. | 24 |
| Figura 2. Estruturas do oleato (C18:1, Δ^9), linoleato (C18:2, $\Delta^{9,12}$) e linolenato (C18:3, $\Delta^{9,12,15}$). | 27 |
| Figura 3. O momento angular (\vec{p}) intrínseco do núcleo gera o momento magnético ($\vec{\mu}$). | 30 |
| Figura 4. (a) Núcleos de ^1H ocupam estados degenerados; (b) possíveis orientações dos núcleos de ^1H após a aplicação de \vec{B}_0 ; (c) representação da diferença de energia entre tais orientações. | 31 |
| Figura 5. Conjunto de núcleos em movimento de precessão com magnetização resultante \vec{M}_0 na direção do campo magnético externo \vec{B}_0 | 32 |
| Figura 6. A aplicação do pulso de radiofrequência gera o campo magnético \vec{B}_1 que provoca a transferência da magnetização resultante \vec{M}_0 para o plano $x'y'$ | 33 |
| Figura 7. Representação da sequência de pulso único e do sinal gerado (FID). | 35 |
| Figura 8. a) Diagrama da sequência de pulsos spin-eco; b) o sinal obtido a partir da aplicação da mesma (eco). | 36 |
| Figura 9. a) Diagrama da sequência de pulsos spin-eco – Método A; b) o sinal obtido a partir da aplicação da mesma (eco). | 36 |
| Figura 10. a) Diagrama da sequência de pulsos sugerida por Carr-Purcell (CP); b) o sinal adquirido através do uso dessa sequência, curva tracejada em azul. | 37 |
| Figura 11. Representação vetorial da sequência de pulsos CP. | 38 |
| Figura 12. Representação vetorial da sequência de pulsos CP com perda de magnetização cumulativa decorrente de erros de calibração do pulso de 180° | 39 |
| Figura 13. a) Diagrama da sequência de pulsos CPMG; b) o sinal adquirido através do uso dessa sequência, curva em azul. | 40 |
| Figura 14. Representação vetorial da sequência de pulsos de CPMG. | 40 |
| Figura 15. Representação vetorial da sequência de pulsos de CPMG na presença de imperfeições na calibração do pulso de 180° | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 16. Diagramas das sequências de pulsos: a) CWFP; b) CP-CWFP. | 43 |
| Figura 17. Sinal de RMN de ^1H de uma amostra de óleo de tungue obtida a 20 MHz por: a) CWFP; b) CP-CWFP..... | 44 |
| Figura 18. Sinais CWFP e CP-CWFP de RMN de ^1H de uma amostra de óleo de babaçu adquiridos a 9 MHz..... | 46 |
| Figura 19. Diagramas das sequências de pulsos: a) CWFP _{x-x} ; b) CP-CWFP _{x-x} | 47 |
| Figura 20. Maran Ultra – 2 da Oxford Instruments, que opera a 52 mT (2,2 MHz para ^1H). | 52 |
| Figura 21. Specfit da Fine Instrument Technology (FIT), que opera a 0,35 T (15 MHz para ^1H). | 53 |
| Figura 22. Curvas de decaimento das amostras de sementes obtidas por CPMG no Maran. | 60 |
| Figura 23. Curvas de decaimento das amostras de óleos obtidas por CPMG no Maran. | 63 |
| Figura 24. Curvas de decaimento das amostras de biodieseis obtidas por CPMG no Maran. | 65 |
| Figura 25. Curvas de decaimento das blendas sem mamona obtidas por CPMG no Maran. | 68 |
| Figura 26. Curvas de decaimento das blendas de mamona obtidas por CPMG no Maran. | 68 |
| Figura 27. Estrutura do ricinoleato de metila. | 70 |
| Figura 28. Curvas de correlação entre os valores de viscosidade cinemática (ν) das blendas do tipo linhaça/amendoim (nas proporções 10:90, 25:75, 50:50, 75:25 e 90:10) e: (a) T_2 ; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. | 72 |
| Figura 29. Curvas de correlação entre os valores de viscosidade cinemática (ν) das blendas do tipo mamona/soja (nas proporções 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10) e: (a) T_2 ; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo..... | 73 |
| Figura 30. Curvas de correlação entre os valores de viscosidade cinemática (ν) de todos os biodieseis puros e de todas as blendas (com exceção dos biodieseis e das | |

blendas de mamona) e: (a) T_2 ; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo.76

Figura 31. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados das análises das amostras de sementes.77

Figura 32. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados das análises das amostras de óleos.78

Figura 33. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas sem mamona.79

Figura 34. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas de mamona.82

Figura 35. Curvas de decaimento das amostras de (a) sementes, (b) óleos e (c) biodieseis obtidas por CPMG no Specfit.85

Figura 36. Curvas de decaimento das amostras de (a) blendas sem mamona e (b) blendas de mamona obtidas por CPMG no Specfit.86

Figura 37. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de sementes.88

| | |
|--|----|
| Figura 38. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de óleos. | 89 |
| Figura 39. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas sem mamona. | 90 |
| Figura 40. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas de mamona. | 92 |
| Figura 41. Curvas de decaimento das amostras de (a) sementes, (b) óleos e (c) biodieseis obtidas por $CWFP_{x-x}$ no Specfit. | 94 |
| Figura 42. Curvas de decaimento das amostras de (a) blendas sem mamona e (b) blendas de mamona obtidas por $CWFP_{x-x}$ no Specfit. | 95 |
| Figura 43. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de $CWFP_{x-x}$ usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de sementes. | 96 |
| Figura 44. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de $CWFP_{x-x}$ usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de óleos. | 97 |

| | |
|--|-----|
| Figura 45. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CWFP _{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas sem mamona. | 98 |
| Figura 46. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CWFP _{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas de mamona. | 100 |
| Figura 47. Curvas de decaimento das amostras de (a) sementes, (b) óleos e (c) biodieseis obtidas por CP-CWFP _{x-x} no Specfit. | 103 |
| Figura 48. Curvas de decaimento das amostras de (a) blendas sem mamona e (b) blendas de mamona obtidas por CP-CWFP _{x-x} no Specfit. | 104 |
| Figura 49. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CP-CWFP _{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de sementes. | 105 |
| Figura 50. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CP-CWFP _{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de óleos. | 106 |
| Figura 51. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CP-CWFP _{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas sem mamona. | 107 |

Figura 52. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CP-CWFP_{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas de mamona. 109

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Dependência do número quântico de spin (I) com o número de prótons e nêutrons do núcleo..... | 30 |
| Tabela 2. Sementes oleaginosas selecionadas para estudo. | 51 |
| Tabela 3. Massas das amostras de sementes analisadas por CPMG..... | 59 |
| Tabela 4. Dados relativos aos processos de extração por solvente. | 62 |
| Tabela 5. Massas das amostras de óleos analisadas por CPMG..... | 62 |
| Tabela 6. Dados referentes às reações de transesterificação. | 64 |
| Tabela 7. Massas das amostras de biodieseis analisadas por CPMG. | 65 |
| Tabela 8. Dados relativos aos processos de extração por solvente de matrizes utilizadas para produção das blendas de biodiesel. | 66 |
| Tabela 9. Dados relativos às reações de transesterificação de matrizes utilizadas para produção das blendas de biodiesel. | 66 |
| Tabela 10. Informações inerentes às blendas de biodieseis formadas..... | 67 |
| Tabela 11. Composições em ácidos graxos das oleaginosas em estudo (determinado por cromatografia gasosa - CG)..... | 69 |
| Tabela 12. Propriedades físico-químicas dos biodieseis e das blendas. | 74 |
| Tabela 13. Características dos modelos obtidos por PLS (Figuras 31, 32 e 33) com base nos dados de CPMG gerados no Maran. | 80 |
| Tabela 14. Características dos modelos obtidos por PLS com base nos dados de CPMG gerados no Maran para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 34)..... | 83 |
| Tabela 15. Características dos modelos obtidos por PLS (Figuras 37, 38 e 39) com base nos dados de CPMG gerados no Specfit..... | 91 |
| Tabela 16. Características dos modelos obtidos por PLS com base nos dados de CPMG gerados no Specfit para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 40)..... | 92 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 17. Características dos modelos obtidos por PLS (Figuras 43, 44 e 45) com base nos dados de CWFP _{x-x} gerados no Specfit..... | 99 |
| Tabela 18. Características dos modelos obtidos por PLS com base nos dados de CWFP _{x-x} gerados no Specfit para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 46)..... | 101 |
| Tabela 19. Características dos modelos obtidos por PLS (Figuras 49, 50 e 51) com base nos dados de CP-CWFP gerados no Specfit..... | 108 |
| Tabela 20. Características dos modelos obtidos por PLS com base nos dados de CP-CWFP _{x-x} gerados no Specfit para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 52)..... | 110 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

BX: Blenda contendo X% em volume de biodiesel em óleo diesel

B5: Blenda contendo 5% em volume de biodiesel em óleo diesel

B7: Blenda contendo 7% em volume de biodiesel em óleo diesel

B10: Blenda contendo 10% em volume de biodiesel em óleo diesel

B100: Biodiesel puro

CG: Cromatografia Gasosa

CP: *Carr-Purcell*

CPMG: *Carr-Purcell-Meiboom-Gill*

CP-CWFP: *Carr-Purcell - Continuous Wave Free Precession*

CP-CWFP_{x-x}: *Carr-Purcell - Continuous Wave Free Precession* com as fases dos pulsos alternadas por π

CWFP: *Continuous Wave Free Precession*

CWFP_{x-x}: *Continuous Wave Free Precession* com as fases dos pulsos alternadas por π

DQUI: Departamento de Química

EE: Estado Estacionário

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EN: *European Normalization*

EQE: Estado Quase Estacionário

Es: Estearato de metila

Eu: Erucato de metila

FID: *Free Induction Decay* (Decaimento Livre de Indução)

FIT: *Fine Instrument Technology*

G: Gadoleato de metila

GC-MS: *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas)

HATR/m-FTIR: *Horizontal Attenuated Total Reflectance mid-Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier e um Acessório de Refletância Total Atenuada Horizontal)

ID: *Ignition Delay* (Tempo para o Combustível entrar em Ignição)

IV: Espectroscopia no Infravermelho

L: Linoleato de metila

Ln: Linolenato de metila

NCQP: Núcleo de Competências em Química do Petróleo

NIRS: *Near Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho Próximo)

O: Oleato de metila

P: Palmitato de metila

PLS: *Partial Least Squares* (Mínimos Quadrados Parciais)

R: Ricinoleato de metila

RF: Radiofrequência

RDCV: *Repeated Double Cross Validation*

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

RMN de ¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN-BC: Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo

RMN-DT: Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo

RMSEC: *Root Mean Square Error of Calibration* (Raiz do Erro Quadrático Médio de Calibração)

RMSECV: *Root Mean Square Error of Cross Validation* (Raiz do Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada)

RMSEP: *Root Mean Square Error of Prediction* (Raiz do Erro Quadrático Médio de Predição)

T50: Temperatura na qual 50% da amostra foram destiladas

UFES: Universidade Federal do Espírito Santo

UV: Espectroscopia no Ultravioleta

UV/VIS: Espectroscopia no Ultravioleta Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

- B – matriz que contém os parâmetros do modelo PLS estabelecido
- \vec{B}_0 – campo magnético externo
- B_0 – intensidade do campo magnético externo
- \vec{B}_1 – campo magnético oscilante
- B_1 – intensidade do campo magnético oscilante
- D – coeficiente de difusão
- E – matriz que representa o ruído contido na informação não modelada
- E_x – matriz de resíduos contendo as informações não modeladas da matriz X
- e_y – vetor de resíduos contendo as informações não modeladas do vetor y
- h – constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) ou número de variáveis latentes (VL)
- i – i -ésima amostra
- l – número quântico de spin
- I_{eco} – intensidade do sinal do eco
- k – constante de Boltzmann
- m – número de orientações que o núcleo pode assumir em relação ao campo magnético externo
- m_i – número quântico magnético de spin
- \vec{M} – magnetização
- \vec{M}_0 – magnetização resultante
- M_0 – intensidade da magnetização resultante
- M_{EE} – intensidade da magnetização no estado estacionário
- \vec{M}_z – magnetização componente z
- n – número de pulsos aplicados na sequência ou número de amostras usadas para calibração ou predição dos modelos PLS
- N_α – população de spins no nível de menor energia
- N_β – população de spins no nível de maior energia
- P^T – matriz de pesos transposta da matriz X
- q^T – vetor de pesos transposto do vetor y
- R^2 – coeficiente de determinação da curva
- T – matriz de scores da matriz X
- t_p – tempo de aplicação do pulso de radiofrequência

T_p – tempo entre os pulsos de 90° nas sequências de CWFP e CP-CWFP

T^* – constante de relaxação no estado quase estacionário

T_1 – constante de relaxação longitudinal

T_2 – constante de relaxação transversal

T_2^* – constante de relaxação transversal influenciada pela inhomogeneidade do campo magnético externo

U – matriz de scores do vetor y

VL – número de variáveis latentes

X – matriz de variáveis dependentes (conjunto de dados instrumentais)

y – vetor da variável independente (propriedade físico-química obtida de forma tradicional)

y_i – valor de referência da propriedade físico-química da i -ésima amostra

\hat{y}_i – valor predito da propriedade físico-química da i -ésima amostra

α – nível de menor energia

β – nível de maior energia

γ – razão magnetogírica

ΔB_0 – inhomogeneidade estática do campo magnético

ΔE – diferença de energia

$\Delta\omega$ – frequência de offset

θ – ângulo de rotação de \vec{M}_0 para o plano $x'y'$

$\vec{\mu}$ – momento magnético nuclear

ν – viscosidade cinemática

ν_0 – frequência de Larmor em Hz

$\vec{\rho}$ – momento angular de spin

τ – tempo decorrido entre dois pulsos em uma sequência de pulsos

τ_c – tempo de correlação

ω – frequência de precessão

ω_0 – frequência de Larmor e frequência do referencial rotativo

ψ – ângulo de defasagem

RESUMO

Como os métodos estipulados pelas agências reguladoras para a determinação das propriedades físico-químicas de biodiesel podem ser laboriosos e caros, o desenvolvimento de metodologias alternativas representa um grande avanço. Assim, a ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo é uma opção vantajosa porque é não destrutiva e reduz os custos e o tempo de análise. Nesse estudo, o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foi usado para construir modelos que correlacionaram as curvas de decaimento dos sinais de Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG), *Continuous Wave Free Precession* (CWFP_{x-x}) ou Carr–Purcell *Continuous Wave Free Precession* (CP-CWFP_{x-x}), obtidos em equipamentos de RMN de baixo campo (2,2 MHz e 15,0 MHz para ¹H), com a viscosidade cinemática, massa específica, índice de refração e índice de iodo de biodieseis e suas blendas. Dezesete matrizes oleaginosas diversificadas entre comestíveis e não comestíveis foram utilizadas para sintetizar os biodieseis e produzir as blendas binárias. Separadamente, modelos de calibração multivariada foram criados somente com biodiesel puro e blendas de mamona porque essas amostras mostraram diferentes tendências das demais. Os melhores valores da raiz quadrada do erro quadrático médio de predição (RMSEP) para a viscosidade cinemática, a massa específica, o índice de refração e o índice de iodo foram iguais a 0,1 mm²/s, 1,9 kg/m³, 0,002 e 15,5 g I₂/100 g de amostra, respectivamente, para os modelos construídos com amostras de biodieseis e blendas sem mamona e 0,3 mm²/s, 1,3 kg/m³, 0,0003 e 1,9 g I₂/100 g de amostra para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona. Os resultados revelaram que os modelos desenvolvidos são muito satisfatórios para predizer os parâmetros de qualidade de biodiesel e blendas com bastante eficácia, sendo que os modelos criados com dados de CPMG e CP-CWFP_{x-x} se sobressaíram aos construídos com dados de CWFP_{x-x}. As propriedades físico-químicas também foram correlacionadas com as curvas de decaimento das amostras de sementes e óleos, com o objetivo de predizer a qualidade dos biodieseis a partir das análises de suas matérias-primas. Entretanto, os resultados não foram muito promissores, pois as correlações entre os valores de referência obtidos pelos métodos da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e os valores preditos pelos modelos PLS resultaram em coeficientes de determinação (R²) muito baixos.

Palavras-chave: Biodiesel. RMN de baixo campo. PLS. Viscosidade cinemática. Massa específica. Índice de refração. Índice de iodo.

ABSTRACT

Because the methods specified by regulatory agencies for the determination of the physicochemical properties of biodiesel can be laborious and expensive, the development of alternative methodologies represents a major breakthrough. Thus, low-field nuclear magnetic resonance (NMR) is an advantageous option because it is nondestructive and reduces the cost and time consumption. In this study, the partial least squares (PLS) regression method was used to create models that correlated the decay curves of the Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG) signal, Continuous Wave Free Precession (CWFP_{x-x}) or Carr–Purcell Continuous Wave Free Precession (CP-CWFP_{x-x}), obtained from low-field NMR equipments (2.2 MHz and 15.0 MHz for ¹H), with the kinematic viscosity, specific mass, refractive index and iodine value of biodiesel and their blends. Seventeen oilseeds diversified between edible and non-edible oils were utilized to synthesize the biodiesel and produce binary blends. Separately, multivariate calibration models were created only with pure biodiesel and blends with castor bean because these samples showed different tendencies from the others. The best values of root mean square error of prediction (RMSEP) for the kinematic viscosity, specific mass and refractive index were equal to 0.1 mm²/s, 1.9 kg/m³, 0.002 and 15.5 g I₂/100 g of sample, respectively, for samples of biodiesel and blends without castor bean and 0.3 mm²/s, 1.3 kg/m³, 0.0003 and 1.9 g I₂/100 g of sample for samples of biodiesel and blends with castor bean. The results reveal that the developed models are very satisfactory to predict the quality parameters of biodiesel and blends with fairly good efficacy, with the models created with CPMG and CP-CWFP_{x-x} data being stood out to those constructed with CWFP_{x-x} data. The physicochemical properties were also correlated with the decay curves of seed and oil samples, with the aim of predicting the quality of biodiesel from the analysis of its raw materials. However, the results were not very promising, since the correlations between measured physicochemical properties by American Society for Testing and Materials (ASTM) methods and its predicted values from the constructed PLS models resulted in very low coefficients of determination (R²).

Keywords: Biodiesel. Low-field NMR. PLS. Kinematic viscosity. Specific mass. Refractive index. Iodine value.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 22 |
| 1.1 Biodiesel | 22 |
| 1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN-BC) | 29 |
| 1.2.1 Relaxação Longitudinal (T_1) | 34 |
| 1.2.2 Relaxação Transversal (T_2) | 34 |
| 1.2.3 Sequências de pulsos CWFP e CP-CWFP | 42 |
| 1.3 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)..... | 47 |
| 2. OBJETIVOS | 50 |
| 1.1 Objetivo Geral | 50 |
| 1.2 Objetivos Específicos..... | 50 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 51 |
| 3.1 Matrizes oleaginosas estudadas..... | 51 |
| 3.2 Análises de RMN de baixo campo | 51 |
| 3.3 Análises das amostras de sementes..... | 53 |
| 3.4 Análises das amostras de óleos | 54 |
| 3.5 Transesterificação e análises das amostras de biodieseis | 54 |
| 3.6 Preparação e análise das blendas de biodieseis | 55 |
| 3.7 Determinação da composição em ácidos graxos dos biodieseis sintetizados | 56 |
| 3.8 Propriedades físico-químicas obtidas | 56 |
| 3.9 Regressões por mínimos quadrados parciais (PLS)..... | 57 |
| 3.9.1 Modelos construídos com amostras de biodieseis puros e blendas sem mamona | 58 |
| 3.9.2 Modelos construídos com amostras de sementes, óleos e biodiesel puro e blendas de mamona..... | 58 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 59 |
| 4.1 Estudos realizados no Maran Ultra – 2 da Oxford Instruments..... | 59 |
| 4.1.1 Análises das amostras de sementes | 59 |
| 4.1.2 Análises das amostras de óleos..... | 61 |
| 4.1.3 Transesterificação e análises das amostras de biodieseis | 63 |
| 4.1.4 Preparação e análise das blendas..... | 66 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.5 Determinação da composição em ácidos graxos dos biodieseis sintetizados..... | 68 |
| 4.1.6 Propriedades físico-químicas obtidas..... | 70 |
| 4.1.7 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) | 76 |
| 4.2 Estudos realizados no Specfit da Fine Instrument Technology (FIT)..... | 84 |
| 4.2.1 Modelos PLS construídos com base em dados de CPMG | 84 |
| 4.2.2 Modelos PLS construídos com base em dados de CWFP _{x-x} | 93 |
| 4.2.3 Modelos PLS construídos com base em dados de CP-CWFP _{x-x} | 101 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 111 |
| 6. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS..... | 113 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 114 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Biodiesel

A demanda mundial de energia é suprida principalmente a partir dos combustíveis fósseis, que são associados a graves problemas ambientais devido à liberação de gases do efeito estufa durante a sua queima. Assim, a possibilidade de esgotamento dos recursos, o aquecimento global e as mudanças climáticas que causam o aumento do nível do mar, distribuição desigual das chuvas e redução da produção agrícola, desencadearam uma busca por segurança energética e impulsionaram avanços no desenvolvimento de energia renovável e sustentável. Através desses estudos surgiu o biodiesel, que apresenta várias características interessantes que tendem a destacá-lo como uma excelente fonte alternativa de combustível em substituição parcial ou completa ao diesel a base de petróleo [1-3]. Dentre tais características pode-se destacar que sua produção é ambientalmente aceitável, tecnicamente viável, economicamente competitiva e pode promover desenvolvimento social, além de suas matérias-primas serem de fácil disponibilidade [3-10].

A aceitabilidade ambiental do biodiesel é facilmente compreendida quando ele é comparado ao diesel, uma vez que, o biodiesel é menos poluente, pois reduz as emissões de material particulado, hidrocarbonetos, CO_2 e CO. Ainda por ser praticamente livre de enxofre, também reduz as emissões de SO_2 . As emissões no cano de escape, a fumaça visível e os odores nocivos também são menores. Além disso, o biodiesel é proveniente de fonte renovável, não contém compostos aromáticos, é biodegradável e não tóxico [4-10].

Vale ressaltar que alguns estudos indicam que as emissões de gases poluentes podem aumentar ou não reduzir significativamente com o uso de biodiesel [10-12]. Por exemplo, Özçelik *et al.* [11] mostraram que as emissões de CO_2 , em função da velocidade de rotação do motor, ao utilizar o diesel puro foram aproximadamente 20% menores do que quando usou-se biodiesel de camelina puro ou em misturas B7. A explicação para esse fato foi atribuída ao maior teor de oxigênio no biodiesel que melhora a combustão levando à formação de uma maior quantidade de CO_2 . Os experimentos foram realizados em um equipamento de teste de medição de emissão modelo Bosch BEA 350. Já os resultados apresentados por

Öztürk [12] indicaram que não houve alteração significativa nas emissões de CO₂, CO, hidrocarbonetos e fumaça quando misturas B5 – em que o biodiesel utilizado era uma blenda de canola e azeite de avelã na razão 80/20 (v/v) – foram comparadas ao diesel puro. Ainda nesse mesmo artigo, ao utilizar uma mistura B10 da mesma composição de biodiesel, as emissões de CO₂ e CO permaneceram sem alterações significativas, mas as emissões de fumaça e hidrocarbonetos foram incrementadas.

Apesar dessas divergências, lembra-se que a matéria-prima do biodiesel tem origem vegetal e que, portanto, no balanço geral o estímulo à sua produção irá provocar redução da emissão de CO₂, pois as plantas retiram mais dióxido de carbono da atmosfera do que emitem quando usadas como fonte de energia [4].

Com relação ao funcionamento dos motores a diesel, o uso do biodiesel é tecnicamente viável porque as características de desempenho do motor com os dois combustíveis são muito parecidas [4,5]. Como suas características fluidodinâmicas, viscosidade e densidade, são similares, nenhuma adaptação precisa ser feita no sistema de injeção dos motores [6,7]. O biodiesel ainda apresenta índice de cetano superior ao do diesel, o que resulta em um menor atraso para a ignição, ou seja, o motor inicia mais rapidamente e funciona de forma mais suave. Outros benefícios ligados ao uso de biodiesel também podem ser citados, como o prolongamento da vida do motor e a redução da necessidade de manutenção [5].

No âmbito econômico, o preço do biodiesel é um parâmetro importante para possibilitar o seu uso como combustível. Sabe-se que o custo da matéria-prima é a principal parte do custo de produção. Por exemplo, os preços dos óleos vegetais comestíveis são elevados, o que pode aumentar os custos. Assim, matérias-primas de baixo custo, como óleos usados, sabonetes e óleos vegetais não comestíveis, podem ser vistas como uma solução para produção de biodiesel mais barato [12-16]. Socialmente, o desenvolvimento da cadeia produtiva do biodiesel deve ser incentivado para criar oportunidades de emprego e aumentar os ganhos para a população, especialmente nas comunidades onde as matérias-primas são produzidas [4,16].

O biodiesel já é produzido e comercializado há uma década com sucesso para ser utilizado em automóveis e atualmente ocupa a segunda posição na classificação global em termos de quantidade produzida entre os biocombustíveis, o que corresponde a aproximadamente 6,9 bilhões de galões em 2013 (22,6% da

produção total de biocombustíveis). O biodiesel é ainda o biocombustível mais utilizado na Europa, representando cerca de 80% do total [1].

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, incluindo óleo residual de fritura de alimentos, e gorduras animais. Quimicamente, é definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa derivados de fontes naturais, obtido por meio de um processo de transesterificação (Figura 1), no qual ocorre a reação dos triglicerídeos presentes no óleo com um álcool de cadeia curta, estimulada por um catalisador [3,4].

A reação de transesterificação é um equilíbrio onde um excesso de álcool é necessário para deslocá-lo para a formação de produtos. Os catalisadores podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos, porém a catálise alcalina é a mais utilizada devido às suas vantagens em relação à velocidade da reação, ao maior rendimento e à seletividade. Quanto ao álcool os mais frequentemente empregados são os de cadeia curta, metanol, etanol, propanol e butanol, sendo que dentre eles o metanol pode ser destacado como o principal [3].

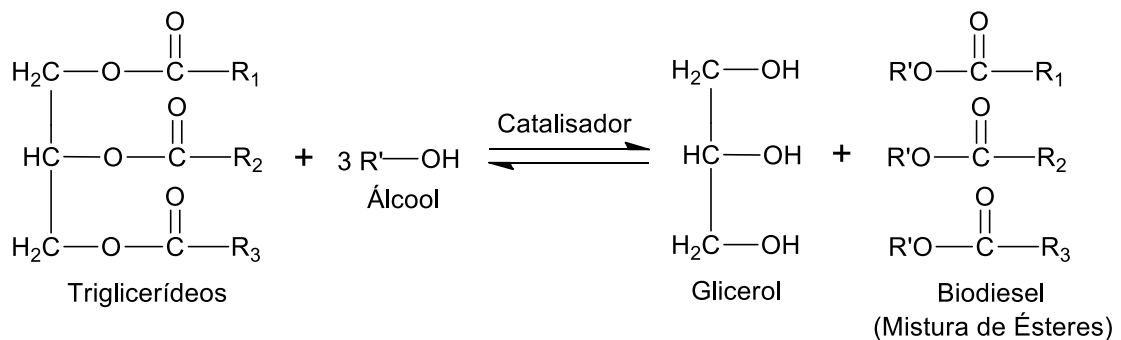


Figura 1. Reação de transesterificação.

Com relação à fonte dos triglicerídeos, a produção de biodiesel já está na sua terceira geração. Os biocombustíveis da primeira geração foram produzidos a partir de óleos vegetais comestíveis e da segunda geração de não comestíveis. O uso de óleos comestíveis não é economicamente viável devido aos seus altos valores agregados, conforme mencionado anteriormente, e à competição em demanda com a indústria alimentícia. Já as matrizes com óleos não comestíveis são muitas vezes desvantajosas por causa dos baixos rendimentos dos processos de extração e das lentas taxas de crescimento das culturas, o que provoca baixa disponibilidade para a produção em grande escala de biodiesel. A terceira geração está em estágio

promissor e o foco principal das pesquisas é a utilização de microalgas como fonte dos triglicerídeos [2,17]. As microalgas contêm um alto teor de óleo quando comparadas às outras matérias-primas, atingindo um rendimento de óleo (por acre) até 200 vezes maior do que o rendimento das matrizes oleaginosas convencionais [17], e possuem uma taxa de crescimento mais rápida, cerca de 30 vezes maior – devido ao ciclo de maturidade de 24 h a 3 dias [2]. No que tange à escolha da matéria-prima a ser utilizada, cada país apresenta um potencial diferente, visto que, fatores como clima e área disponível para plantio, por exemplo, são de fundamental importância [5-7,16].

O desenvolvimento da indústria de biodiesel também acaba gerando uma grande quantidade de glicerol como resíduo. Isso leva a uma saturação do mercado desse subproduto e uma queda de preço subsequente. A conscientização sobre esta situação levou a múltiplos esforços para empregar o glicerol como matéria-prima em outros procedimentos, o que pode gerar economia nos processos e ampliar a abordagem do princípio da Química Verde, no sentido do aproveitamento dos resíduos e sua consequente redução [18]. Para conversão de energia, Maya-Corbejo *et al.*, por exemplo, demonstraram uma aplicação inovadora e ecológica para o glicerol não purificado, utilizando-o como combustível em uma célula a combustível nanofluídica. Os eletrocatalisadores utilizados, Cu@Pd/C e Cu@Pt/C, exibiram um comportamento seletivo para a eletrooxidação do glicerol apesar das impurezas presentes [19]. Já Valerio e colaboradores descreveram a síntese e a caracterização de poliésteres derivados de glicerol com diferentes purezas, sendo que o glicerol era oriundo de indústrias produtoras de biodiesel [20].

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira de acordo com a Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, que ampliou a competência administrativa da ANP, passando, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX), onde X representa o percentual de biodiesel na mistura [21].

A qualidade do biodiesel está relacionada a várias propriedades, tais como: calor de combustão, qualidade de ignição, ponto de entupimento de filtro a frio, estabilidade oxidativa, densidade, viscosidade, lubrificidade e etc. [22].

Como em um motor a diesel o combustível é pulverizado em ar comprimido e atomizado em pequenas gotas próximo à saída do bico de injeção, onde, geralmente, forma-se um spray em forma de cone, a viscosidade afetará a qualidade da atomização, o tamanho das gotas de combustível e a penetração. Assim, a viscosidade pode provocar a formação de depósitos no motor, a necessidade de mais energia para bombear o combustível e o desgaste de elementos da bomba de combustível e dos injetores. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível para causar tais problemas. A alta viscosidade também causa maiores problemas em clima frio, porque a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura. Dessa forma, a alta viscosidade dos óleos vegetais é o principal fator que impede seu uso como combustível e por isso realiza-se o processo de transesterificação para sintetizar o biodiesel. A viscosidade deste biocombustível é cerca de uma ordem de grandeza inferior a do óleo vegetal [23-25].

A densidade também é uma propriedade chave para o comportamento dos combustíveis porque afeta diretamente as características de desempenho do motor, tais como o número de cetano e o poder calorífico. Além disso, os sistemas de injeção de combustível dos motores a diesel medem a quantidade injetada em volume, assim, as alterações na densidade do combustível influenciam a potência de saída do motor e o consumo de combustível, devido à quantidade de massa de combustível injetado. A densidade, assim como a viscosidade, também afeta o processo de injeção do combustível, desde o seu início até as características do spray formado, de modo que ambas as propriedades influenciam o desempenho do motor, o processo de combustão e os gases de escape [25].

A estabilidade oxidativa afeta os biodieseis, principalmente, durante o período de armazenamento. Fatores como o contato com o ar, altas temperaturas e a presença de metais facilitam a oxidação. Entretanto, as estruturas dos alquil ésteres de ácidos graxos que constituem o biodiesel são o fator determinante para a estabilidade oxidativa, especialmente o grau de insaturação. A velocidade do processo de auto-oxidação depende do número e da posição das duplas ligações nas cadeias desses compostos. Alquil ésteres de ácidos graxos que apresentam posições bis-alílicas, como o linoleato e o linolenato, são mais suscetíveis à oxidação do que aqueles que apresentam apenas posições alílicas, como o oleato. Para o linolenato a suscetibilidade é ainda maior do que para o linoleato, pois este

apresenta apenas uma posição bis-alílica enquanto o linolenato apresenta duas [23]. A Figura 2 exibe as estruturas dos alquil ésteres citados.

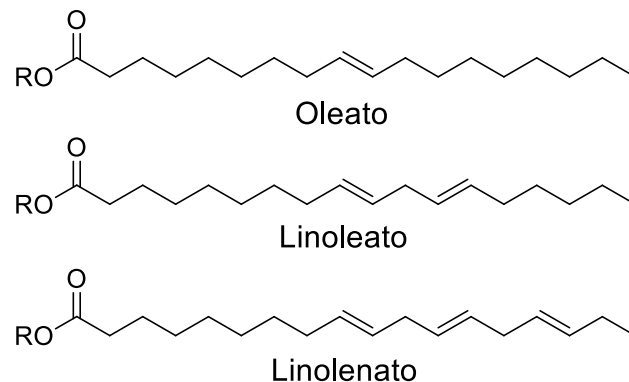


Figura 2. Estruturas do oleato (C18:1, Δ^9), linoleato (C18:2, $\Delta^{9,12}$) e linolenato (C18:3, $\Delta^{9,12,15}$).

Através do índice de iodo é possível medir o grau de insaturação de óleos e biodieseis. Este índice é expresso em número de gramas de iodo absorvido por 100,0 g de amostra. Por conseguinte, quanto maior o índice de iodo maior o grau de insaturação [26].

O número de cetano é um indicador da qualidade de ignição dos combustíveis de motores a diesel. Este índice está relacionado à demora do combustível para entrar em ignição (ID), ou seja, ao tempo decorrido entre a entrada do combustível na câmara de combustão e o início da ignição. Quanto menor for o ID, melhor será a qualidade de ignição e maior será o número de cetano [23,27].

O ponto de fulgor é a temperatura mínima à qual a pressão de vapor do combustível é suficiente para produzir o vapor necessário para a ignição espontânea do combustível com o ar, com a presença de uma fonte externa, por exemplo, chama ou faísca. Dessa forma, quanto maior o ponto de fulgor mais seguro é o combustível em relação ao armazenamento, transporte e manuseio [28].

O ponto de entupimento de filtro a frio é considerado um indicador direto e confiável da operabilidade do motor a baixas temperaturas. Assim, a determinação dessa propriedade é essencial, pois quando a temperatura é reduzida a solidificação parcial do biodiesel tende a ocorrer, diminuindo ou interrompendo o fluxo de combustível, o que causa a inoperabilidade do motor [29,30]. Entretanto, realizar essa medida é também um desafio significativo devido à complexidade termodinâmica desses sistemas [30].

O índice de refração também é uma propriedade físico-química importante que é amplamente utilizada na caracterização do combustível e pode ser usado, por exemplo, para indicar a presença de uma microemulsão no processo de produção de biodiesel [30].

Os métodos estipulados pelas agências reguladoras para avaliação de tais parâmetros são, muitas vezes, trabalhosos e dispendiosos, como pode ser verificado através das exigências da ANP. Assim, muitos estudos vêm sendo realizados com o uso de métodos espectroscópicos e o auxílio da quimiometria, principalmente a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para tentar agilizar os ensaios. Através de dados de espectroscopia no infravermelho médio e/ou próximo, por exemplo, propriedades físico-químicas de biodiesel e de suas blends, tais como: viscosidade cinemática, massa específica, teor de enxofre, temperaturas de destilação, ponto de fulgor, índice de cetano, ponto de nuvem, índice de iodo, ponto de ebulição a 95% de recuperação, ponto de entupimento de filtro a frio e índice de refração, foram determinadas [30-36].

A técnica de RMN também já foi utilizada para obter parâmetros de qualidade de biodiesel, mesmo que em menor proporção, quando comparada ao uso da espectroscopia no infravermelho. Através do uso de RMN de ^1H de baixo campo com a aplicação da sequência CPMG, Prestes *et al.* puderam prever a viscosidade cinemática e os índices de cetano e iodo de biodieseis de diversas matrizes oleaginosas diferentes a partir das análises de sementes intactas, as matérias-primas dos biodieseis [22]. Já Santos e colaboradores, também por RMN de ^1H de baixo campo com utilização da sequência CPMG, puderam estimar o índice de cetano, a massa específica, a temperatura na qual 50% da amostra foram destiladas (T50) e o ponto de fulgor de amostras comerciais de diesel (B5) [37].

A RMN de alta resolução é uma ferramenta versátil e poderosa que provém uma enorme gama de informações sobre o sistema em investigação. Entretanto, a técnica requer o uso de espectrômetros caros e sofisticados compostos de massivos ímãs supercondutores de alto campo, o que limita seu uso em aplicações *in situ*. Assim, o uso da RMN de alta resolução em ambientes industriais é praticamente inviável, diferentemente das técnicas de espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) e infravermelho (IV), que são mais utilizadas nesses meios [38].

Por outro lado, a RMN de baixo campo, que é assim denominada devido ao baixo campo magnético aplicado (menor do que 1 T, o que corresponde a uma

frequência de precessão de 42,5 MHz para ^1H), ou RMN no domínio do tempo (RMN-DT), é baseada no uso de robustos magnetos permanentes de bancada, que são pequenos e reduzem significativamente os custos do equipamento e de manutenção. A RMN de baixo campo provou ser uma excelente alternativa a muitos métodos tradicionais, devido às suas características distintivas, tais como rapidez, reprodutibilidade, alta correlação dos resultados com os obtidos pelos métodos tradicionais, preservação da integridade da amostra, capacidade de realizar medições diretas sem qualquer pré-tratamento de amostras e a possibilidade para aplicação on-line e *in situ*. Por estas razões, a técnica tem sido amplamente utilizada na indústria há muitos anos para análises qualitativas e quantitativas. As análises são realizadas principalmente usando as diferenças entre os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e/ou transversal (T_2) (relaxometria), ou entre os coeficientes de autodifusão (D) (difusometria) dos componentes das amostras [38].

Sendo assim, inúmeros estudos ainda podem ser explorados com o intuito de relacionar os parâmetros de qualidade de biodiesel com as curvas de decaimento dos sinais de RMN dos mesmos, de forma que as curvas de decaimento podem ser adquiridas em um equipamento de baixo campo por diferentes sequências de pulsos, como CPMG, CWFP_{x-x} ou CP-CWFP_{x-x}. Isso torna a técnica de RMN uma ferramenta importante para caracterizar biocombustíveis segundo as normas exigidas pela ANP.

1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN-BC)

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de espectroscopia baseada na interação de ondas de radiofrequência com um núcleo que possui um número quântico de spin (I) diferente de zero na presença de um campo magnético. Os núcleos de todos os átomos podem ser caracterizados por um número quântico de spin, que pode ter valores maiores ou iguais a zero e que são múltiplos de $\frac{1}{2}$. Os núcleos com I diferente de zero possuem momento angular de spin (\vec{p}) e, dessa forma, a carga em movimento dá origem a um momento magnético associado ($\vec{\mu}$), Figura 3. Aqueles com $I = 0$ também possuem $\vec{p} = 0$ e, portanto, não podem exibir o fenômeno de RMN. Se tanto o número de prótons quanto o de nêutrons presentes no núcleo forem pares, o número quântico de spin será zero (Tabela 1). No entanto, a grande maioria dos elementos químicos tem pelo menos um isótopo que possui spin

nuclear que é observável por RMN, pelo menos em princípio. Destaca-se que o hidrogênio (^1H) é um isótopo de elevada abundância natural sendo altamente sensível em RMN e, por isso, é o mais utilizado em estudos com a técnica. A Equação 1 relaciona o momento magnético com o momento angular [39-42]:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{p} \quad (1)$$

onde γ é a razão magnetogírica (razão entre o momento magnético e o momento angular), uma constante nuclear fundamental.

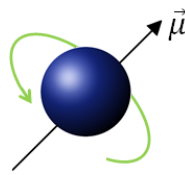


Figura 3. O momento angular (\vec{p}) intrínseco do núcleo gera o momento magnético ($\vec{\mu}$).

Tabela 1. Dependência do número quântico de spin (I) com o número de prótons e nêutrons do núcleo.

| I | Massa Atômica | Nº Atômico | Exemplos |
|--------------|---------------|--------------|--|
| Meio Inteiro | Ímpar | Par ou Ímpar | ^1_1H (1/2); $^{17}_8\text{O}$ (5/2); $^{19}_9\text{F}$ (1/2); $^{13}_6\text{C}$ (1/2); |
| Inteiro | Par | Ímpar | ^2_1H (1); $^{14}_7\text{N}$ (1); $^{10}_5\text{B}$ (3); |
| Zero | Par | Par | $^{12}_6\text{C}$ (0); $^{16}_8\text{O}$ (0); $^{32}_{16}\text{S}$ (0); |

O fenômeno de RMN ocorre quando a amostra é colocada em um campo magnético estático externo (\vec{B}_0), de forma que os momentos magnéticos dos núcleos ($\vec{\mu}$) vão interagir com esse campo se alinhando em um número discreto de orientações, porque os estados de energia envolvidos são quantificados. Ou seja, essa interação separa os spins, que antes eram degenerados, em diferentes níveis de energia. Para um núcleo de número quântico de spin I , existem $2I + 1$ orientações possíveis (m). Cada orientação é representada por um valor definido como número quântico magnético de spin (m_i), de modo que os valores que m_i pode assumir são definidos de acordo com a equação a seguir [40-42]:

$$m_i = (-I, -I + 1, \dots, I) \quad (2)$$

Assim, para um núcleo com $I = \frac{1}{2}$, como o hidrogênio, há dois estados possíveis: $m_i = (+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$; enquanto para $I = 1$, como no caso do deutério, os estados

são: $m_i = (+1, 0, -1)$; e assim por diante. A energia de cada estado é dada pela Equação 3 [40-42]:

$$E = -m_i \frac{(\gamma h B_0)}{2\pi} \quad (3)$$

onde h é a constante de Planck e B_0 é a intensidade do campo magnético externo aplicado. Então, para o núcleo de hidrogênio, a diferença de energia entre os dois estados possíveis, paralelo (α) e antiparalelo (β) (Figura 4), é dada pela Equação 4 [40-42].

$$\Delta E = \frac{(\gamma h B_0)}{2\pi} \quad (4)$$

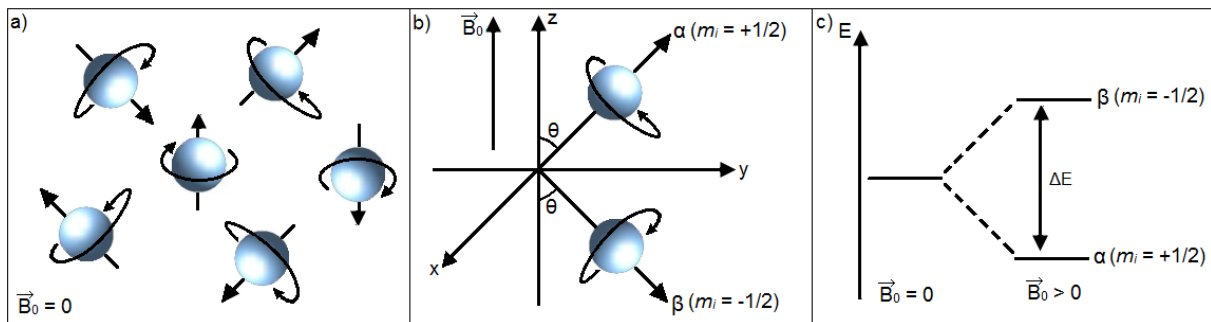


Figura 4. (a) Núcleos de ^1H ocupam estados degenerados; (b) possíveis orientações dos núcleos de ^1H após a aplicação de \vec{B}_0 ; (c) representação da diferença de energia entre tais orientações.

A divisão dos spins entre os diferentes níveis de energia não ocorre ao acaso, segue a distribuição de Boltzmann conforme a Equação 5. Como a diferença energética entre os níveis é pequena, a diferença populacional também será e o excesso de população estará sempre no estado de menor energia, α . É por isso que a RMN é tão insensível quando comparada a outras técnicas, como IV e UV, onde as diferenças de energia entre o estado excitado e o estado fundamental são substancialmente maiores [40-42].

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (5)$$

Nesta equação: N_α é a população no estado de menor energia, N_β é a população no estado de maior energia, k é a constante de Boltzmann ($1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura (em Kelvin).

O efeito do campo magnético externo (\vec{B}_0) nos momentos magnéticos dos núcleos ($\vec{\mu}$) pode ser descrito em termos da mecânica clássica, com \vec{B}_0 impondo um

torque em $\vec{\mu}$, de modo que os spins nucleares entram em rotação ao redor da direção do campo magnético externo. Essa movimentação é definida como precessão de Larmor e a frequência angular com que os núcleos precessionam é conhecida como frequência de Larmor (ω_0), onde: $\omega_0 = \gamma B_0$ e é dado em $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Os spins nucleares podem ser representados como uma coleção de spins distribuídos aleatoriamente sobre o cone precessional e paralelos ao eixo z (Figura 5), de modo que a pequena diferença de população entre os possíveis estados de spin dá origem a um vetor magnetização resultante \vec{M}_0 ao longo deste eixo. Além disso, como existe uma distribuição aleatória dos momentos magnéticos individuais em torno do cone, não há magnetização líquida no plano transversal (xy) [40-42].

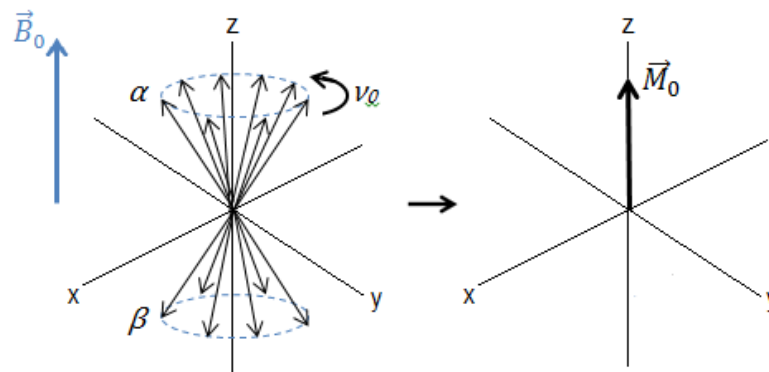


Figura 5. Conjunto de núcleos em movimento de precessão com magnetização resultante \vec{M}_0 na direção do campo magnético externo \vec{B}_0 .

Para provocar a RMN é essencial induzir transições entre os níveis de energia e isto é realizado através da aplicação de um campo magnético dependente do tempo, oscilando na frequência de Larmor do spin. Dessa forma, a equação fundamental da RMN relaciona a frequência de Larmor em Hz (ν_0) com o campo magnético externo e a razão magnetogírica [40-42]:

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (6)$$

O campo magnético necessário para promover as transições é fornecido pelo componente magnético de um pulso de radiofrequência (rf) de curta duração e alta potência que é aplicado na amostra, designado como \vec{B}_1 , para distingui-lo do campo magnético estático \vec{B}_0 . Este rf é transmitido através de uma bobina em torno da amostra, de modo que \vec{B}_1 seja perpendicular a \vec{B}_0 [41-42]. Ao tentar considerar como esse campo oscilante opera no vetor magnetização resultante \vec{M}_0 , enfrenta-se uma

tarefa incompreensível envolvendo campos que rotacionam simultaneamente e vetores de precessão. Para ajudar a visualizar esses eventos, é conveniente empregar um formalismo simplificado, conhecido como sistema de coordenadas girantes, representadas pelas coordenadas z , x' e y' . Nesse modelo, considera-se que o plano $x'y'$ gira em torno do eixo z , direção de \vec{B}_0 , com frequência de rotação ω_0 , igual a do pulso de radiofrequência aplicado [42].

O campo eletromagnético de rf impõe um torque no vetor magnetização resultante \vec{M}_0 em uma direção que é perpendicular à direção do campo \vec{B}_1 rotacionando o vetor a partir do eixo z em direção ao plano $x'y'$ (Figura 6). Assim, ao aplicar o campo rf ao longo do eixo x , \vec{M}_0 será direcionado para o eixo y . O ângulo θ depende do tempo de aplicação do pulso de radiofrequência (t_p) de acordo com a Equação 7. Se t_p for adequado θ será de 90° e toda magnetização será transferida para o plano $x'y'$, situação na qual o máximo de sinal é adquirido [42].

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (7)$$

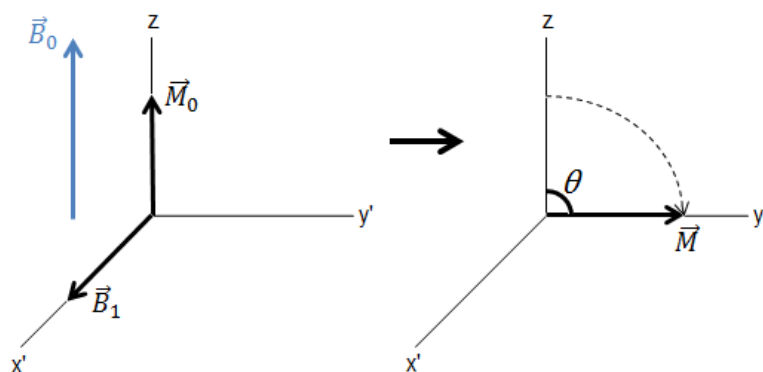


Figura 6. A aplicação do pulso de radiofrequência gera o campo magnético \vec{B}_1 que provoca a transferência da magnetização resultante \vec{M}_0 para o plano $x'y'$.

Como qualquer sistema químico que seja perturbado em seu estado de equilíbrio, o sistema se ajustará para restabelecer essa condição. Assim, após a aplicação do pulso de rf o vetor magnetização \vec{M} começa a precessionar em torno do eixo z em sua frequência de Larmor, o que provoca o seu gradual desaparecimento do plano transversal e, conseqüentemente, seu retorno ao eixo z . Este vetor magnetização em precessão produzirá uma tensão oscilante fraca na bobina que circunda a amostra, de forma que esses são os sinais elétricos detectados e que produzem o sinal de RMN observado. Para que o sistema de spins retorne ao equilíbrio ($\vec{M}_z = \vec{M}_0$ e $\vec{M} = 0$) é necessário que ocorram dois processos de relaxação

distintos e simultâneos: a relaxação longitudinal (T_1) que recupera a magnetização de equilíbrio ao longo da direção z e a relaxação transversal (T_2) que espalha a magnetização no plano x'y' [39-42].

1.2.1 Relaxação Longitudinal (T_1)

A recuperação da magnetização ao longo do eixo z, denominada relaxação longitudinal, é um processo entálpico, pois corresponde a uma perda total de energia dos spins para que o estado de equilíbrio seja reestabelecido. A energia perdida pelos spins é transferida para o ambiente sob a forma de calor e por isso o processo também recebe o nome de relaxação spin-rede. O processo de relaxação longitudinal é exponencial, sendo governado pela constante de tempo T_1 . Desse modo, a Equação 8 relaciona a magnitude de \vec{M}_z com T_1 [41-42].

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (8)$$

Destaca-se que para os spins relaxarem totalmente após o pulso de 90° é necessário esperar um período de pelo menos $5T_1$ (ponto em que 99,33% da magnetização retornam ao eixo z) e, portanto, para realizar experimentos em série, esse intervalo deve ser respeitado para evitar que o sinal diminua ao longo das aquisições devido ao efeito de saturação [42].

1.2.2 Relaxação Transversal (T_2)

O processo de espalhamento da magnetização no plano x'y' até que ocorra seu total desaparecimento é conhecido como relaxação transversal. Esse processo é entrópico e pode ser induzido por dois mecanismos: pela interação direta dos momentos magnéticos individuais (interação spin-spin) e, por isso, também é conhecido por relaxação spin-spin; e pela inomogeneidade do campo magnético que leva núcleos do mesmo tipo a rotacionarem com frequências maiores ou menores do que a frequência de Larmor (ω_0). A relaxação transversal também é exponencial, sendo dominada pela constante de tempo T_2 [40,42]. A Equação 9 descreve o processo.

$$M_y(t) = M_{xy} \cos(\omega_0 t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (9)$$

O valor de T_2 de uma amostra será sempre menor que T_1 , visto que, o equilíbrio termodinâmico não pode ser reestabelecido enquanto a magnetização transversa não desaparecer completamente.

Nos experimentos com aplicação da sequência de pulso único (Figura 7), na qual $\theta = 90^\circ$, o FID (Decaimento Livre de Indução – *Free Induction Decay*) retrata justamente o espalhamento da magnetização no plano transversal: logo após a aplicação do pulso de radiofrequência que leva a magnetização do eixo z para o plano x'y', o FID inicia com intensidade máxima e com o passar do tempo, à medida que a magnetização defasa no plano, a intensidade do FID diminui gradualmente. Entretanto, os experimentos de pulso único não são adequados para medidas de T_2 , pois são influenciados por essa constante e pela inhomogeneidade estática do campo magnético (ΔB_0), sendo governados, na verdade, pela constante de tempo T_2^* (Equação 10) [42,43].

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0 \quad (10)$$

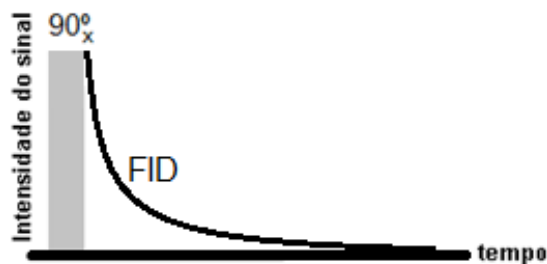


Figura 7. Representação da sequência de pulso único e do sinal gerado (FID).

Para suprimir o efeito da inhomogeneidade do campo magnético nas medidas de T_2 por campo pulsado, Hahn (1950) propôs a sequência de spin-eco, que consistia na aplicação de dois pulsos de 90° separados por um intervalo de tempo τ (Figura 8a) [44]. Nos experimentos com uso da sequência de spin-eco, após o segundo pulso de 90° , em um intervalo de tempo τ , será gerado um eco do sinal (Figura 8b). O valor de T_2 seria obtido através das amplitudes dos ecos gerados quando a sequência é aplicada várias vezes aumentando-se o valor de τ progressivamente, uma vez que, o aumento progressivo de τ provoca o decréscimo progressivo da intensidade dos ecos. Entretanto, a intensidade do sinal do eco é afetada pelo efeito de difusão molecular, que corresponde à energia cinética das moléculas, o que pode inviabilizar as medidas de T_2 em substâncias líquidas, ou em solução, em campos magnéticos inhomogêneos [44,45]. Dessa forma, a intensidade

do sinal do eco é descrita pela Equação 11 que leva em consideração o efeito de difusão.

$$I_{eco} = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} e^{-\gamma^2 \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)^2 D \frac{2\tau^3}{3}} \quad (11)$$

onde: D é o coeficiente de difusão da molécula.

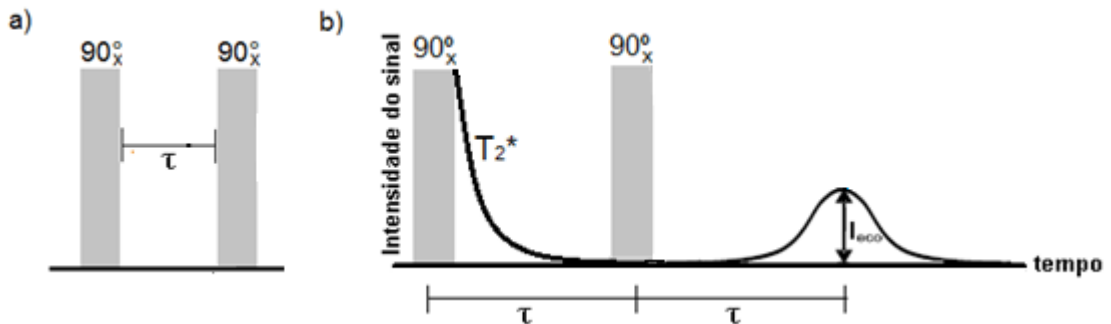


Figura 8. a) Diagrama da sequência de pulsos spin-eco; b) o sinal obtido a partir da aplicação da mesma (eco).

Pouco tempo depois, em 1954, Carr e Purcell modificaram a sequência de spin-eco trocando o segundo pulso de 90° por um pulso de 180° (Método A) ou por um trem de pulsos de 180° (Método B) [45,46].

A sequência de spin-eco – Método A consistia na aplicação de um pulso de 90° e um pulso de 180° separados por um intervalo de tempo τ (Figura 9a). Dessa forma, o eco do sinal será gerado pós o pulso de 180° (Figura 9b). Assim como na sequência de spin-eco tradicional, a intensidade do sinal do eco é afetada pelo efeito de difusão molecular e o valor de T_2 seria obtido através das amplitudes dos ecos gerados quando a sequência é aplicada várias vezes aumentando-se o valor de τ progressivamente [45].

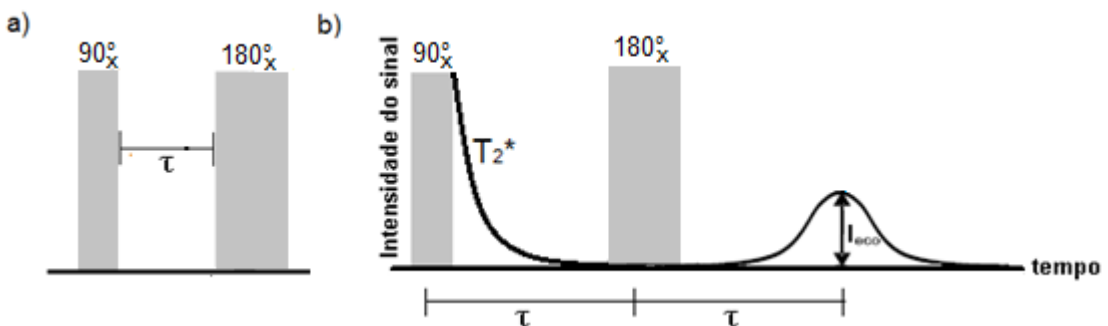


Figura 9. a) Diagrama da sequência de pulsos spin-eco – Método A; b) o sinal obtido a partir da aplicação da mesma (eco).

Já o Método B reduziu drasticamente o efeito de difusão molecular com o uso de valores de τ muito pequenos, criando assim, a sequência conhecida como CP (Figura 10a). Com uso dessa sequência, após o pulso de 90° , o sinal decairá com constante de tempo T_2^* (como na técnica de pulso único) e após cada pulso de 180° será gerado um eco do sinal. O intervalo de tempo entre o primeiro pulso de 180° e o pulso de 90° é dado por τ , enquanto o intervalo entre sucessivos pulsos de 180° é dado por 2τ . O valor de T_2 seria obtido a partir da curva de decaimento traçada com base na intensidade inicial do FID e nas amplitudes dos ecos gerados (curva tracejada em azul, Figura 10b). Isso gera economia de tempo, pois os vários ecos são gerados em uma mesma varredura, mas uma desvantagem do uso da sequência CP é que os ecos subsequentes ficam defasados em 180° , conforme pode ser visualizado a partir das Figuras 10b e 11, sendo que esta última demonstra vetorialmente o que ocorre com a magnetização durante a aplicação da sequência CP [42,45].

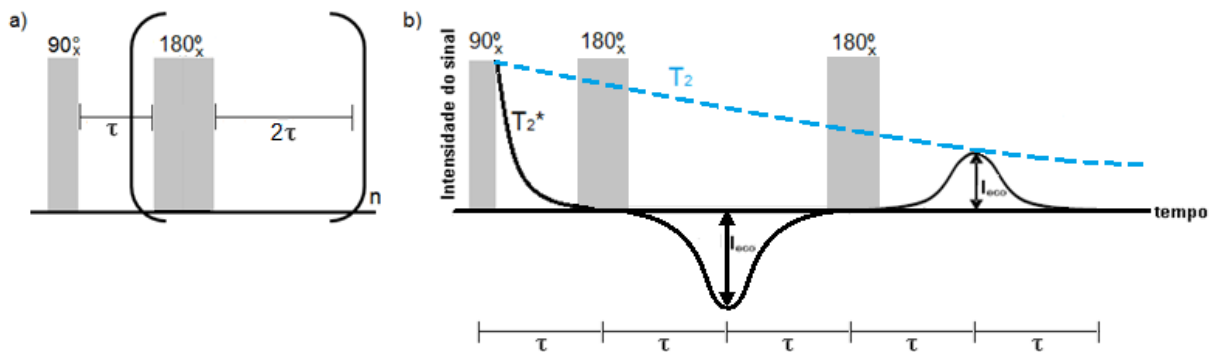


Figura 10. a) Diagrama da sequência de pulsos sugerida por Carr-Purcell (CP); b) o sinal adquirido através do uso dessa sequência, curva tracejada em azul.

Na Figura 11, temos que: (a) a magnetização se encontra no equilíbrio térmico; (b) após a aplicação do pulso de 90° em x' a magnetização é deslocada para o plano $x'y'$; (c) durante o intervalo de tempo τ a magnetização se defasa no plano $x'y'$; (d) ao final do tempo τ aplica-se o pulso de 180° em x' ; (e) durante o novo intervalo τ , ocorre a refocalização da magnetização no eixo y' , gerando o eco do sinal. Conforme pode ser verificado, o eco do sinal é defasado em 180° em relação ao FID; (f) durante outro intervalo de tempo τ a magnetização se defasa novamente no plano $x'y'$; (g) ao final do tempo τ aplica-se o pulso de 180° em x' ; (h) durante mais um intervalo τ , ocorre a refocalização da magnetização no eixo y' , gerando outro eco do sinal, sendo que o segundo eco é defasado em relação ao primeiro e está na

mesma fase do FID. Então após um novo tempo τ a magnetização volta a defasar no plano $x'y'$ iniciando um novo ciclo da sequência de pulsos.

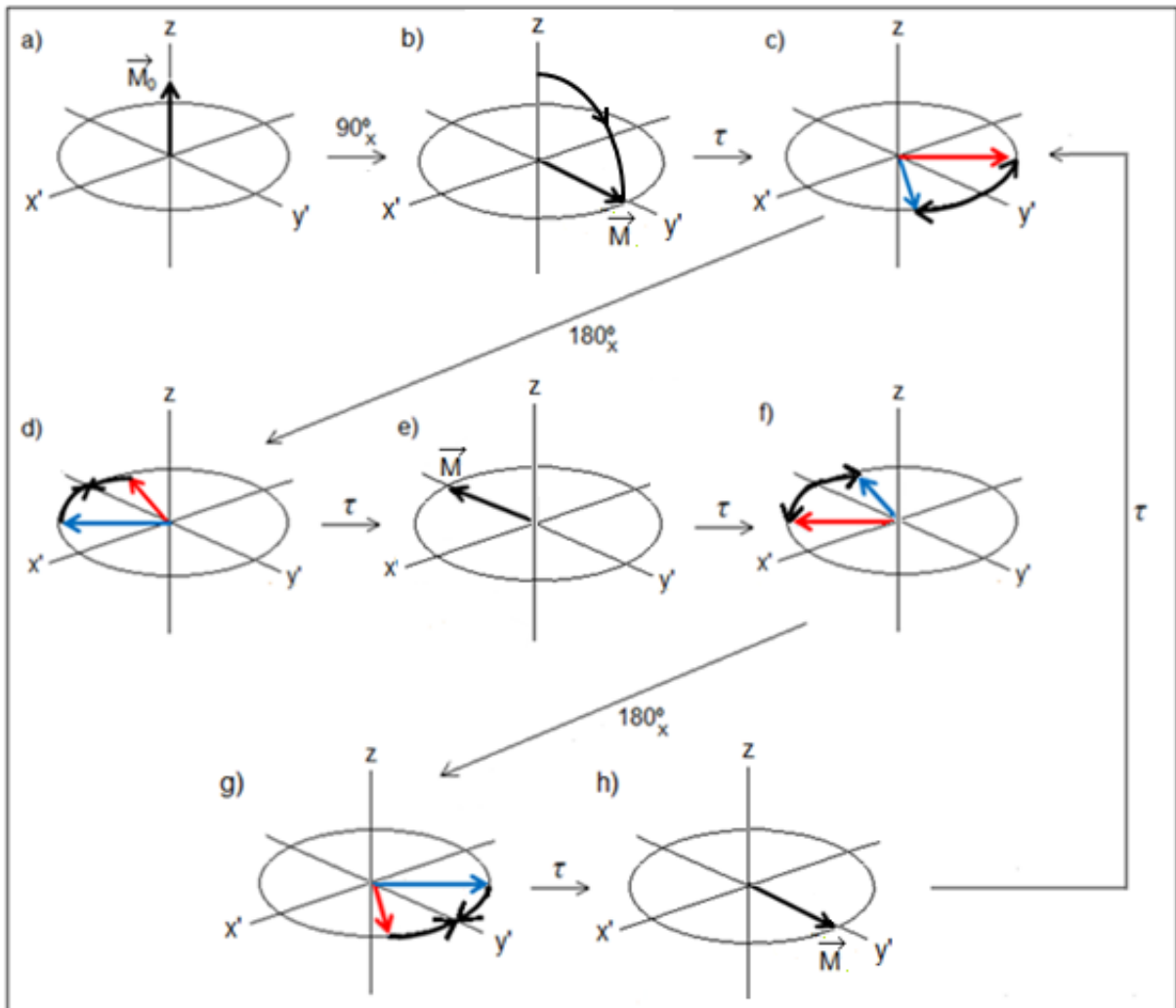


Figura 11. Representação vetorial da sequência de pulsos CP.

O grande problema com o método CP é o fato de que quaisquer erros na calibração do pulso de 180° serão cumulativos, levando a uma série de refocalizações imperfeitas à medida que o experimento prossegue. Essa perda de magnetização devida aos erros de calibração é ilustrada vetorialmente na Figura 12, mais especificamente nas etapas e) e h) em que ocorrem as refocalizações.

Para resolver os problemas de defasagem dos ecos e de calibração dos pulsos, em 1958 Meiboom e Gill modificaram a sequência CP de forma que os pulsos de 180° foram aplicados com uma diferença de fase de 90° em relação ao pulso inicial de 90° . A nova sequência foi nomeada de CPMG (*Carr–Purcell–Meiboom–Gill*) e com a sua aplicação, a inhomogeneidade do campo magnético também não interfere na análise e o efeito de difusão pode ser desprezível com o

uso de valores de τ suficientemente pequenos. Dessa forma, o sinal de decaimento está relacionado ao tempo de relaxação transversal (T_2) e por isso essa é a sequência usualmente utilizada para obtenção dessa constante [46].

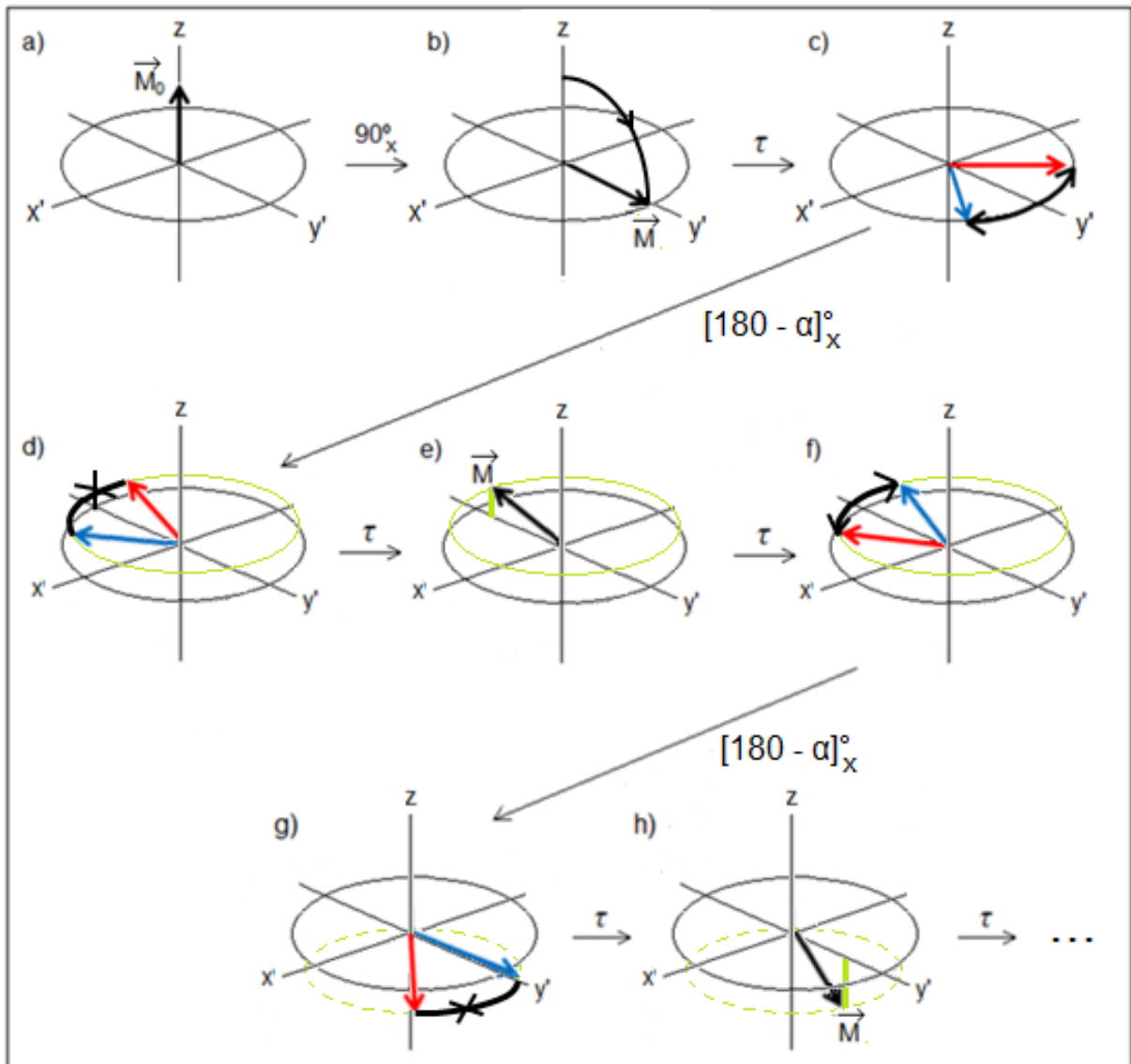


Figura 12. Representação vetorial da sequência de pulsos CP com perda de magnetização cumulativa decorrente de erros de calibração do pulso de 180° .

Na técnica de CPMG, após o pulso de 90° (aplicado na direção do eixo x) e um intervalo de tempo τ são aplicados n pulsos de 180° (na direção do eixo y) separados por 2τ (Figura 13a). Assim, como na técnica de CP, após o pulso de 90° , o sinal decairá com constante de tempo T_2^* e após os pulsos de 180° serão gerados ecos do sinal, onde cada eco é separado do pulso que o antecedeu por um intervalo de tempo τ . O sinal de decaimento na técnica de CPMG, que é governado por T_2 ,

está relacionado ao decréscimo progressivo de intensidade dos ecos (Figura 13b) [46,47].

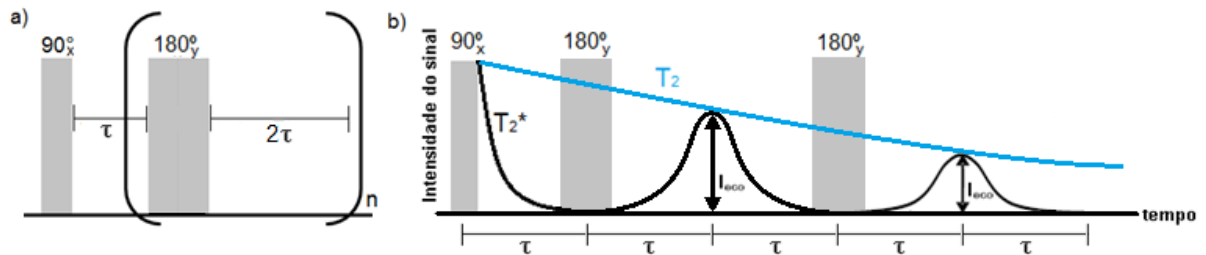


Figura 13. a) Diagrama da sequência de pulsos CPMG; b) o sinal adquirido através do uso dessa sequência, curva em azul.

A Equação 12 demonstra a dependência das amplitudes dos sinais dos ecos (I_{eco}) com τ , T_2 e M_0 (intensidade do sinal no equilíbrio térmico) [47].

$$I_{eco} = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (12)$$

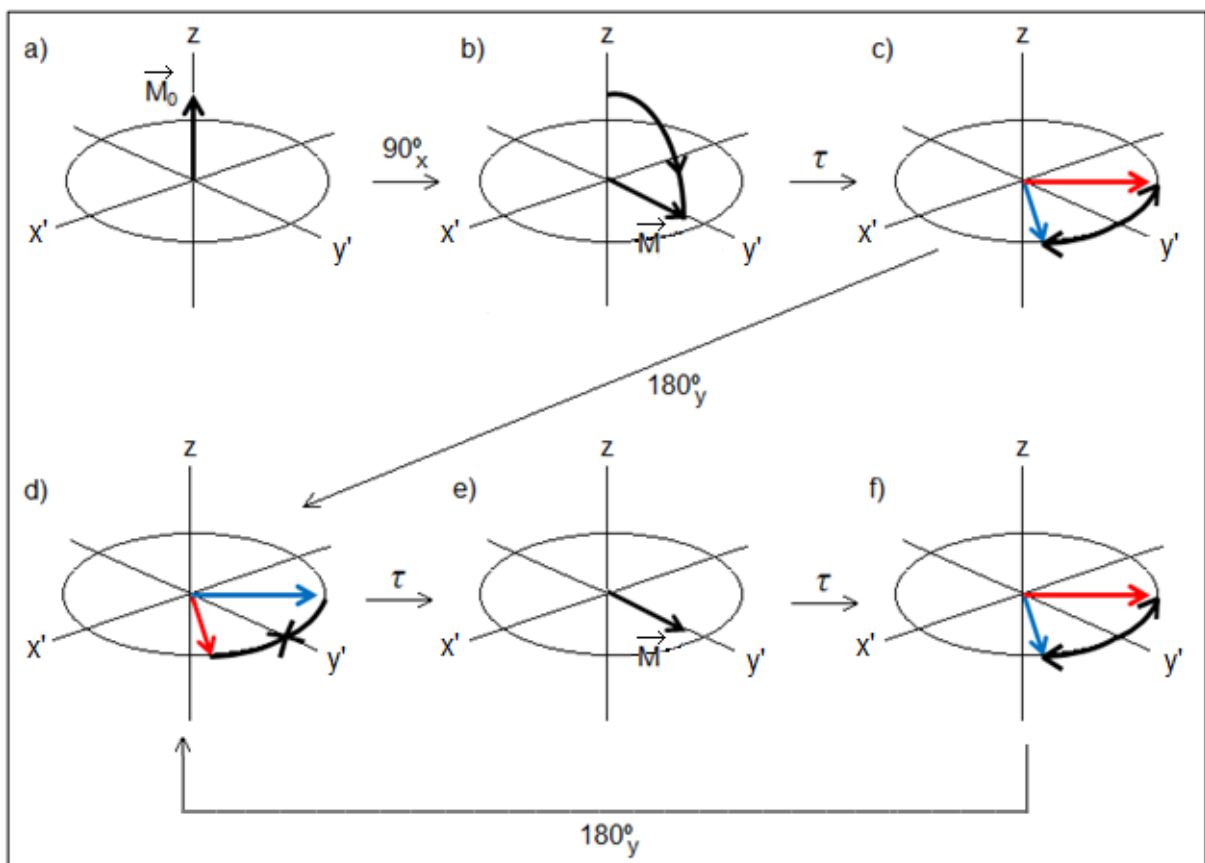


Figura 14. Representação vetorial da sequência de pulsos de CPMG.

A Figura 14 representa vetorialmente o que ocorre com a magnetização durante a aplicação da sequência de CPMG [42]. O processo descrito é o seguinte:

(a) a magnetização se encontra no equilíbrio térmico; (b) após a aplicação do pulso de 90° em x' a magnetização é deslocada para o plano $x'y'$; (c) durante o intervalo de tempo τ a magnetização se defasa no plano $x'y'$; (d) ao final do tempo τ aplica-se o primeiro pulso de 180° em y' ; (e) durante o novo intervalo τ , ocorre a refocalização da magnetização no eixo y' , gerando o eco do sinal; (f) a magnetização volta a defasar no plano $x'y'$ iniciando um novo ciclo da sequência de pulsos.

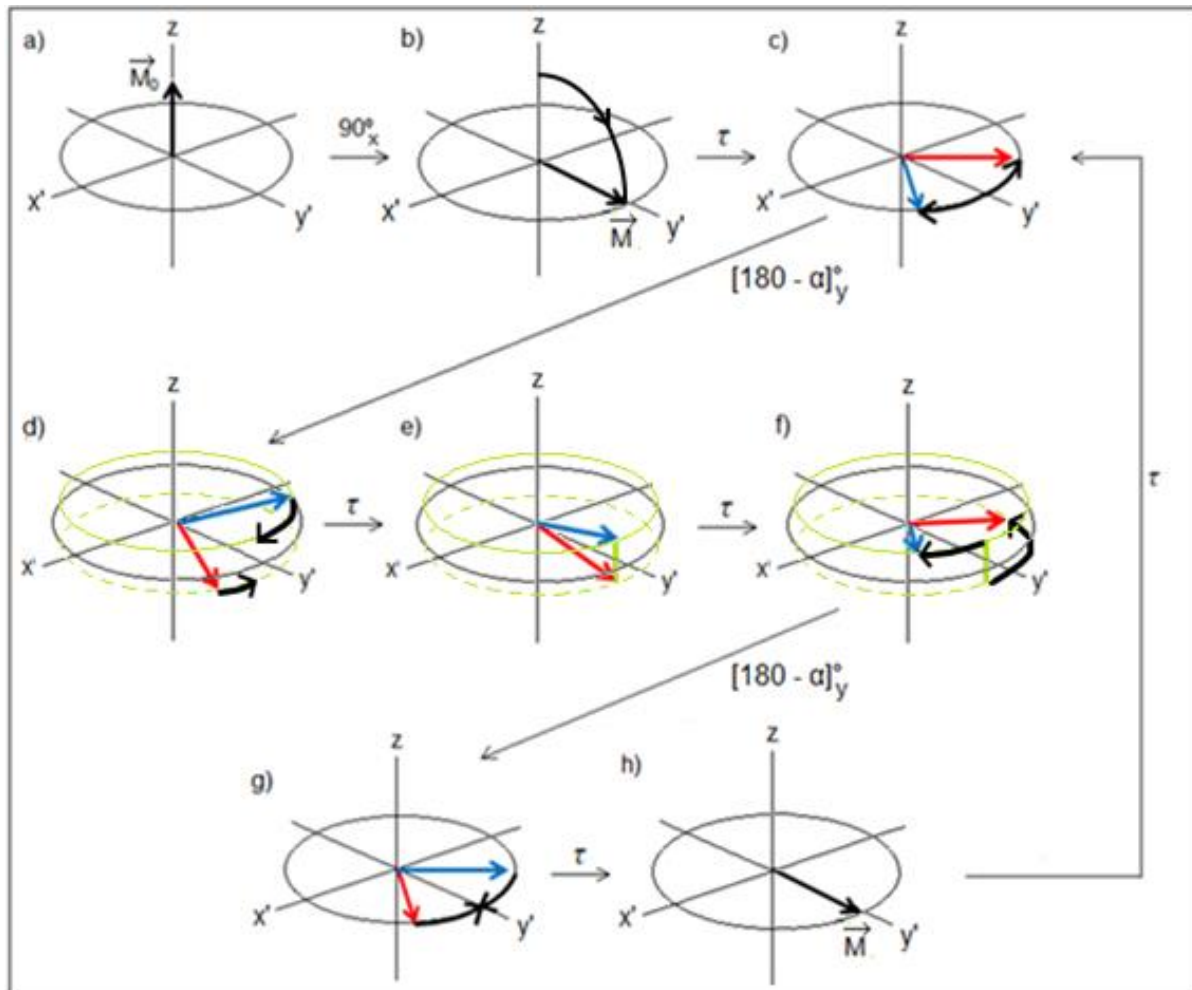


Figura 15. Representação vetorial da sequência de pulsos de CPMG na presença de imperfeições na calibração do pulso de 180° .

Com relação aos erros de calibração do pulso de 180° na aplicação da sequência CPMG, observou-se que eles fazem com que a primeira refocalização da magnetização no plano $x'y'$ não seja apropriada, pois há um desvio da magnetização para o plano transversal (Figura 15e). Observou-se também que o segundo pulso de 180° corrige o erro de desvio do primeiro pulso, ou seja, a refocalização da magnetização para gerar o segundo eco do sinal é adequada (Figura 15h). Desse modo, todos os ecos pares têm amplitudes corretas, já os ímpares podem

apresentar amplitudes reduzidas, mas não acumulativas [41]. Sendo assim, quando se utiliza a sequência de CPMG é interessante que sejam selecionados apenas os ecos pares, pois estes não são afetados por erros na calibração dos pulsos.

Em medições realizadas em equipamentos de RMN de baixo campo a CPMG (Carr–Purcell–Meiboom–Gill) se destaca como sequência mais importante. Ela tem sido muito utilizada para medir a qualidade dos alimentos e produtos agrícolas [48-57], e também na indústria petrolífera, como sensores de detecção de poços e no laboratório para medir a viscosidade do óleo, a porosidade da rocha e muitas outras propriedades [38,58-61].

1.2.3 Sequências de pulsos CWFP e CP-CWFP

Os valores de T_1 e T_2 podem ser obtidos simultaneamente de forma rápida em um único experimento com o uso das sequências de pulsos CWFP (*Continuous Wave Free Precession*) e CP-CWFP (*Carr–Purcell Continuous Wave Free Precession*), o que as tornam muito interessantes, fazendo com que sejam aplicadas em vários estudos [62-80].

Venâncio e colaboradores analisaram várias amostras, envolvendo núcleos como ^1H , ^{31}P e ^{19}F , e obtiveram uma boa correlação entre as medidas de T_1 e T_2 obtidas por métodos tradicionais, inv-rec e CPMG, e as geradas por CWFP [62]. Em outro trabalho, Venâncio e Colnago demonstraram que é possível monitorar uma reação rápida de polimerização, em tempo real, realizada em uma única batelada e obter informações sobre a cinética da reação e a dinâmica molecular dos reagentes e produtos, também utilizando a sequência CWFP [63]. Já para estudar complexos de íons paramagnéticos em solução, Kokc e Colnago fizeram uso das sequências CWFP e CP-CWFP e ressaltaram que o método é uma opção para o estudo de complexos de íons paramagnéticos incolores, pois estes não são acessíveis à espectroscopia eletrônica [64]. Além disso, nesses dois últimos trabalhos citados [63,64], mais uma vez foi demonstrado que os valores de T_1 e T_2 gerados pelas sequências CWFP e CP-CWFP foram similares aos obtidos através dos métodos mais comuns, inv-rec e CPMG.

Devido às suas velocidades, o que permite o acúmulo de vários sinais em intervalos de tempo muito curtos, as técnicas de CWFP e CP-CWFP possuem várias outras aplicações em análises quantitativas e qualitativas que podem ser realizadas até de forma *online*. Azeredo *et al.*, por exemplo, realizaram estudos teóricos e

experimentais para determinar a sensibilidade da sequência ao fluxo laminar de água em um tubo [65]. No âmbito quantitativo, em uma gama de trabalhos distintos, o teor de óleo e umidade em várias espécies de sementes pode ser predito [66-69]. Já em análises da qualidade de carnes bovinas, fatores sensoriais e físico-químicos puderam ser avaliados: sabor, suculência, ternura, perda de cozimento, teor de gordura intramuscular e teor de umidade. Até mesmo características como o sexo e a raça dos animais sacrificados para obtenção das carnes bovinas puderam ser determinadas [70-73]. Colnago e colaboradores avaliaram a qualidade de frutas e alimentos processados, como maioneses e salsichas. Eles puderam distinguir as frutas maduras das não maduras e as maioneses lights das comuns, além de identificar as semelhanças na composição das salsichas de diferentes marcas analisadas [74]. Venâncio *et al.* estudaram a difusividade térmica de amostras esféricas de borracha natural. O experimento consistiu na aplicação das amostras em um banho térmico de nitrogênio líquido, o que ocasionou um amplo gradiente de temperatura nas mesmas. Assim, o fluxo de calor causado pelo gradiente levou a mudanças locais nos tempos de relaxação das amostras que puderam ser monitoradas pelo decaimento do sinal de CWFP. A partir do decaimento, foi possível verificar a ocorrência de um processo difusivo e obter um valor médio para a difusividade térmica [75]. Andrade e Colnago ainda ressaltaram a possível aplicação das sequências de pulsos CWFP e CP-CWFP em equipamentos de RMN de baixo campo que funcionem como sensores *online* de processos industriais [76].

A sequência CWFP é muito simples (Figura 16a), sendo composta por um trem de pulsos com mesma fase e amplitude, geralmente de 90° , separado por um intervalo de tempo constante T_p , que deve ser muito menor do que T_2^* . Sob essa condição, com o passar do tempo o sinal se torna constante e não decai a zero [62-71, 74-78].

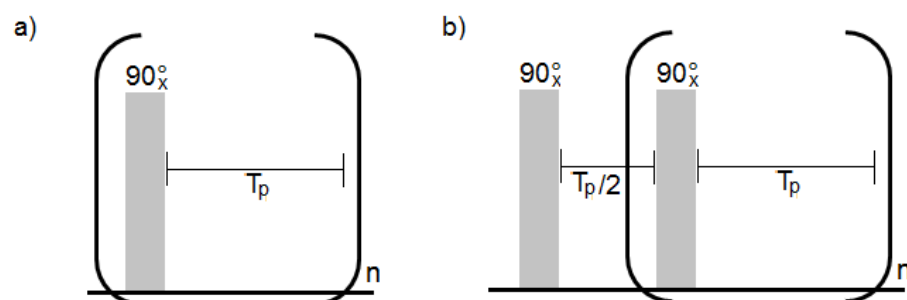


Figura 16. Diagramas das sequências de pulsos: a) CWFP; b) CP-CWFP.

O sinal originado por CWFP é claramente composto por três regimes (Figura 17a). O primeiro regime começa após o pulso inicial e é caracterizado por uma grande alternância da amplitude do sinal entre valores ímpares e pares de n e por uma constante de tempo relacionada a T_2^* . O segundo regime, chamado estado quase estacionário, inicia quando as alternâncias desaparecem e o sinal decai com uma constante de tempo T^* , que depende dos tempos de relaxação T_1 e T_2 , de acordo com a Equação 13 que é válida somente quando são aplicados pulsos de 90° . A partir dessa equação é possível verificar que quando $T_1 = T_2$, T^* é igual a T_1 e T_2 . Já quando $T_1 > T_2$, o sinal CWFP decai com uma constante de tempo T^* que apresenta valor intermediário aos das constantes de relaxação. Por fim é atingido o estado estacionário, onde o sinal é verdadeiramente constante. Neste regime a amplitude do sinal depende da relação T_1/T_2 , de acordo com a Equação 14 [62-64, 69-71, 74-75, 77-78].

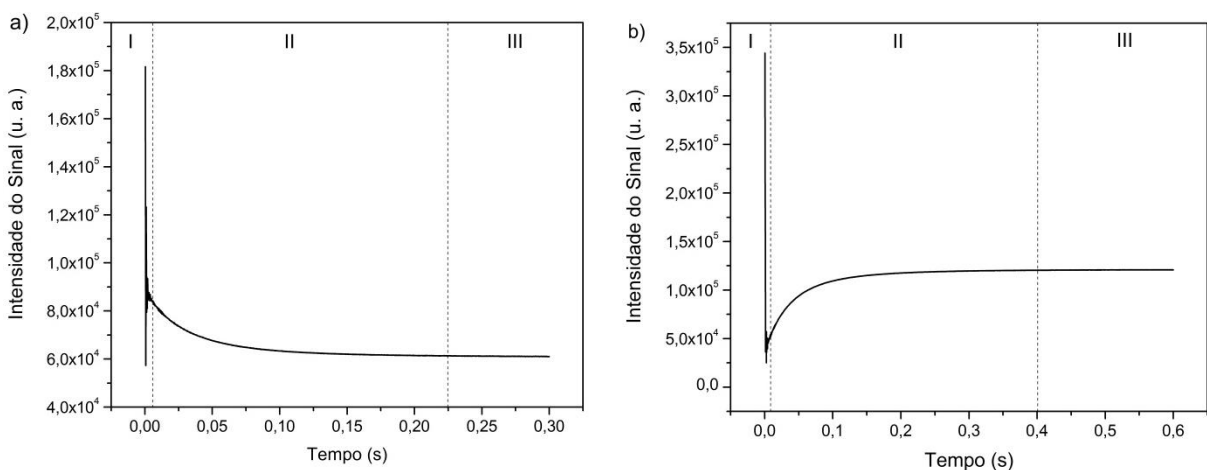


Figura 17. Sinal de RMN de ^1H de uma amostra de óleo de tungue obtida a 20 MHz por: a) CWFP; b) CP-CWFP.

$$T^* = \frac{2T_1T_2}{(T_1+T_2)} \quad (13)$$

$$M_{EE} = \frac{T_2M_0}{(T_1+T_2)} \quad (14)$$

onde M_{EE} é a magnetização do sinal CWFP no estado estacionário, e M_0 é a magnetização no equilíbrio térmico. Assim, a reorganização das Equações 13 e 14 e os valores de T^* , M_{EE} e M_0 tornam possível a obtenção de T_1 e T_2 através das Equações 15 e 16 [62-64, 70, 74, 76-78].

$$T_1 = \frac{T^*M_0}{2M_{EE}} \quad (15)$$

$$T_2 = \frac{T^*M_0}{2(M_0 - M_{EE})} \quad (16)$$

O verdadeiro valor de M_0 não é observado em experimentos pulsados por RMN devido ao tempo decorrido entre a aplicação do pulso de radiofrequência e o início da aquisição do sinal, que é definido como o tempo morto do instrumento. No entanto, as medições realizadas a 0,1 ms após o pulso podem ser usadas para medir T_1 e T_2 na maioria dos casos porque a atenuação do sinal em estado líquido não é muito forte [63].

O sinal CWFP é uma combinação construtiva ou destrutiva das componentes do FID e eco de spin, que estão sempre defasados em 180° . Quando o ângulo de defasagem (Ψ), formado entre a projeção da magnetização no plano xy e o eixo y, é múltiplo ímpar de π (Equação 17), a interferência é construtiva. Já quando o ângulo Ψ é múltiplo par de π a interferência entre o FID e o eco é destrutiva [62, 64-70, 74-76, 78].

$$\psi = (2n + 1)\pi = \Delta\omega \cdot T_p \quad (17)$$

Na Equação 17, n é um número inteiro, $\Delta\omega$ é a frequência de offset em $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ e T_p é o tempo entre os pulsos. A frequência de offset representa a diferença entre a frequência de precessão do núcleo (ω) e a frequência do referencial rotativo (ω_0), Equação 18. Ou seja, a sequência CWFP trata de pulsos fora de ressonância.

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \quad (18)$$

A sequência CP-CWFP (Figura 16b) é baseada na sequência de eco de spin proposta por Carr-Purcell (CP) e na sequência CWFP, e por isso tem aplicações e resultados similares a esta. A sequência difere da CWFP somente pela inserção de um pulso de 90° antes do trem de pulsos de mesma intensidade. Um intervalo de tempo igual a $T_p/2$ é aplicado entre o pulso inicial e o segundo pulso. Já entre os demais pulsos o intervalo T_p é utilizado, assim como na sequência CWFP [64, 74, 77-78].

O sinal CP-CWFP (Figura 17b) exibe algumas diferenças e semelhanças ao sinal CWFP. A primeira diferença é que no primeiro regime o sinal decai para um

valor mínimo após a alternância entre pulsos pares e ímpares. Então, no segundo regime, o estado quase estacionário, a intensidade do sinal aumenta até atingir o estado estacionário. Assim como no sinal gerado por CWFP, o estado quase estacionário também é governado por T^* e, dessa forma, as Equações 13 a 16 também podem ser utilizadas para obter simultaneamente os valores de T_1 e T_2 em experimentos de CP-CWFP. Além disso, o ajuste do ângulo de defasagem deve ser realizado para garantir o máximo de sinal [64, 74, 77-78].

A sequência CP-CWFP é mais eficiente do que a CWFP para medida dos tempos de relaxação quando $T_1 \sim T_2$. Isso ocorre porque nesse caso, a diferença de amplitude durante o estado quase estacionário no sinal CWFP é mínima, gerando erros elevados na determinação de T^* . Por outro lado, a diferença na amplitude durante o estado quase estacionário no sinal CP-CWFP é o máximo, pois a intensidade aumenta do valor mínimo (no fim do primeiro regime) para a intensidade máxima no estado estacionário, equivalente a $M_0/2$. Tal fato pode ser verificado a partir da Figura 18, na qual os sinais obtidos para uma mesma amostra com o uso das duas sequências são sobrepostos. Portanto, a sequência CP-CWFP é mais eficiente para ser usada em espectrômetros de RMN de baixa resolução ($B_0 < 0,5$ T, o que corresponde a aproximadamente 20 MHz para ^1H), uma vez que nessa condição T_1 e T_2 tendem a possuir valores similares. Agora, quando $T_1 \gg T_2$, o sinal gerado por CWFP apresenta variações mais altas na amplitude do estado quase estacionário em comparação com o sinal CP-CWFP [64, 74, 76-78].

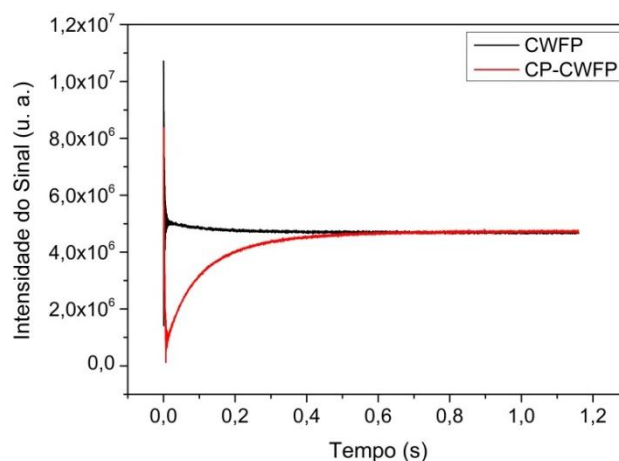


Figura 18. Sinais CWFP e CP-CWFP de RMN de ^1H de uma amostra de óleo de babaçu adquiridos a 9 MHz.

Uma desvantagem das sequências CWFP e CP-CWFP é que elas exigem um ajuste específico da frequência de offset ($\Delta\omega$) ou do intervalo de tempo entre os

pulsos (T_p) para ter um ângulo de defasagem (Ψ) igual a um número ímpar de π , $\Psi = (2n + 1)\pi$, como já discutido anteriormente. Então, Monaretto *et al.* apresentaram uma forma alternativa para essas sequências, nomeadas CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x} (Figura 19), onde um trem de pulsos de 90° com fases alternadas por 180° permite a realização de experimentos em ressonância e independentemente de T_p , quando $T_p < T_2^*$. Nessas abordagens, os tempos de relaxação são determinados usando a magnitude dos sinais após o primeiro pulso M_0 e no estado estacionário M_{EE} , bem como a constante de tempo T^* que rege o estado quase estacionário, assim como nas sequências CWFP e CP-CWFP convencionais. A sequência CP-CWFP_{x-x} mostrou os melhores resultados para medir T^* entre as quatro sequências e, portanto, é a melhor técnica para medir T_1 e T_2 , uma vez que é menos suscetível a razão sinal ruído (SNR) e pode ser realizada para qualquer relação T_1/T_2 [78].

Dessa forma, Kock e Colnago utilizaram a sequência CP-CWFP_{x-x} para mostrar que a mobilidade da água pode ser usada para monitorar a coagulação de quitosana através de medidas de relaxação, mostrando que os resultados estavam fortemente correlacionados com a titulação turbidimétrica clássica em função do pH [79]. Com o uso dessa mesma sequência, Kock *et al.* ainda estudaram a interação entre a quitosana e íons paramagnéticos em solução em função do pH [80].

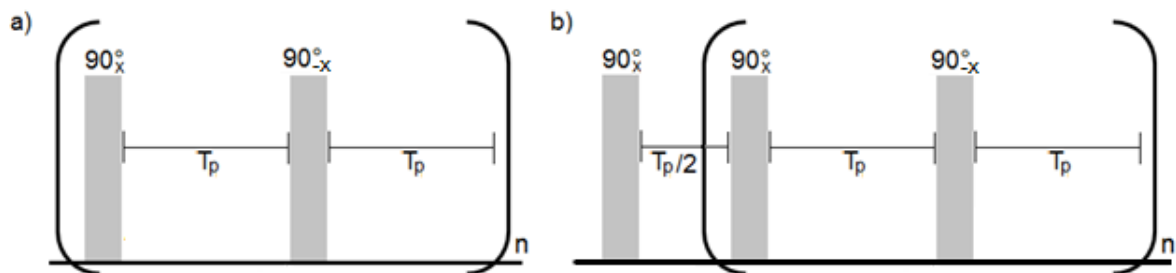


Figura 19. Diagramas das sequências de pulsos: a) CWFP_{x-x}; b) CP-CWFP_{x-x}.

1.3 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS – *Partial Least Squares*) é um dos métodos mais amplamente empregados para criar modelos de calibração. Nas pesquisas relacionadas ao biodiesel esse destaque se mantém, de forma que diversos estudos foram realizados com o uso dessa ferramenta para avaliar não só as propriedades físico-químicas, como já citado anteriormente (Pág. 28, segundo parágrafo), mas também a pureza e o teor deste biocombustível em misturas com

diesel, utilizando dados gerados por diferentes técnicas espectroscópicas e espectrométricas [81-103].

Nesse sentido, os dados de espectroscopia no infravermelho médio e/ou próximo foram utilizados para criar modelos por PLS para prever o teor de ésteres em blendas biodiesel/diesel [81-86]. Além disso, a adulteração de biodiesel puro ou das misturas com diesel foi avaliada em função do teor de óleo vegetal, metanol, etanol, água e querosene [32,87-96]. O teor de ésteres em blendas biodiesel/diesel também pode ser predito por PLS a partir dos dados de espectroscopia por fluorescência [97], cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC-MS) [98] e espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) [99,100]. O uso da espectroscopia por fluorescência também proporcionou a determinação da presença de resíduos de óleo vegetal nas blendas [101], assim como a espectrometria de massas com ionização de *electrospray* no modo negativo (ESI(-)-MS) possibilitou o estudo da adulteração das blendas por óleo vegetal e querosene [96].

Com relação a técnica de RMN, Monteiro e colaboradores empregaram a RMN de ^1H de alta resolução para determinar o teor de ésteres em blendas do tipo biodiesel/diesel em dois trabalhos distintos [102,103]. Em um desses trabalhos ainda foi realizada a quantificação de óleo vegetal na mistura [103].

No caso mais usual, para prever apenas uma propriedade (PLS-1), o algoritmo PLS busca um conjunto de componentes que explica a covariância máxima entre a matriz de variáveis dependentes (X) e o vetor da variável independente (y). É conseguido pela decomposição do conjunto de dados instrumentais (X) e a propriedade físico-química obtida pelo método tradicional (y), seguido por um modelo de regressão que relaciona os dois modelos de decomposição [30,85,97,104].

$$X = TP^T + E_X = \sum t_h p_h^T + E_X \quad (19)$$

$$y = Uq^T + e_y = \sum u_h q_h^T + e_y \quad (20)$$

onde T e U são as matrizes de scores ($m \times \text{VL}$), P^T ($\text{VL} \times n$) e q^T ($\text{VL} \times 1$) são a matriz de pesos transposta e o vetor de pesos transposto da matriz X ($m \times n$) e do vetor y ($n \times 1$) que foram decompostos, respectivamente. Já h é o número de variáveis latentes (VL) e E_X e e_y são a matriz e o vetor residuais contendo as informações não modeladas de X e y [30,85,97,104]. Uma relação linear é então

estabelecida entre os *scores* de X e os *scores* de y de acordo com a equação [85,104]:

$$U = TB + E \quad (21)$$

onde U é uma matriz que contém os parâmetros físico-químicos de todas as amostras (obtidos tradicionalmente), B ($VL \times VL$) é uma matriz que contém os parâmetros do modelo, T é uma matriz de resposta (dados espectrais) para as amostras de calibração e E é uma matriz que representa o ruído contido na informação não modelada. Os modelos PLS são construídos de forma a minimizar a matriz e o vetor de resíduos E_x e e_y ao mesmo tempo, obtendo assim uma relação linear entre T e U [85,104].

Para avaliar e comparar o poder de predição dos modelos criados alguns parâmetros estatísticos são de fundamental importância. Dentre eles, destacam-se a raiz do erro quadrático médio de calibração (RMSEC – *Root Mean Square Error of Calibration*) e a raiz do erro quadrático médio de predição (RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction*). O RMSEC é uma medida da diferença média entre o valor previsto e o valor real e, portanto, fornece uma visão geral da capacidade do modelo. Já o RMSEP mede o quão bem o modelo previsto manipula novas amostras [34,92-94].

Os erros podem ser calculados de acordo com as Equações 22 e 23:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - VL - 1}} \quad (22)$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (23)$$

onde \hat{y}_i e y_i são os valores predito e de referência para a i -ésima amostra, respectivamente, VL é o número de variáveis latentes e n é o número de amostras de calibração, no caso de RMSEC, ou de predição, para o cálculo de RMSEP [34,92-94,105].

2. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Determinar propriedades físico-químicas de biodieseis e blendas a partir do uso dos sinais de RMN de baixo campo das amostras em calibrações multivariadas de primeira ordem realizadas pelo método quimiométrico de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

1.2 Objetivos Específicos

- I. Construir modelos por PLS para obtenção da viscosidade cinemática, massa específica, índice de refração e índice de iodo de biodieseis e blendas;
- II. Construir os mesmos modelos separadamente para amostras de biodiesel puro e blendas de mamona;
- III. Obter os sinais de RMN de baixo campo por sequências de pulsos distintas: CPMG, CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x};
- IV. Obter também os sinais de RMN de baixo campo das amostras de sementes intactas e dos óleos vegetais para predizer as características dos biodieseis sintetizados a partir das análises de suas matérias-primas;
- V. Comparar os resultados obtidos entre as sequências;
- VI. Avaliar se o aumento da magnitude do campo magnético externo aplicado influencia nos resultados obtidos por CPMG.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Matrizes oleaginosas estudadas

A Tabela 2 apresenta as matrizes oleaginosas selecionadas para estudo, de modo que a formação de uma diversidade entre sementes com óleos comestíveis e não comestíveis foi buscada.

Tabela 2. Sementes oleaginosas selecionadas para estudo.

| Nomes Vulgares | Nomes Científicos |
|-----------------------|--------------------------------|
| Abóbora | <i>Cucurbita pepo</i> L. |
| Algodão | <i>Gossypium</i> L. |
| Amendoim | <i>Arachis hipogaea</i> L. |
| Canola | <i>Brassica napus</i> L. |
| Cártamo | <i>Carthamus tinctorius</i> L. |
| Chia | <i>Salvia hispânica</i> L. |
| Cutieira | <i>Joannesia princeps</i> Vell |
| Dendê | <i>Elaeis guineensis</i> Jacq. |
| Gergelim | <i>Sesamum indicum</i> L. |
| Girassol | <i>Helianthus annuus</i> L. |
| Linhaça | <i>Linum usitatissimum</i> L. |
| Mamona | <i>Ricinus communis</i> L. |
| Melancia | <i>Citrullus lanatus</i> L. |
| Milho | <i>Zea mays</i> L. |
| Nabo Forrageiro | <i>Raphanus sativus</i> L. |
| Nogueira | <i>Aleurites moluccana</i> L. |
| Soja | <i>Glucine max</i> L. |

3.2 Análises de RMN de baixo campo

Dois equipamentos distintos foram empregados nas análises por RMN de baixo campo. Um deles foi o Maran Ultra – 2 (Figura 20), da Oxford Instruments, localizado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). O equipamento opera a 52 mT (2,2 MHz para ^1H), sendo conduzido por uma sonda de 51 mm de diâmetro e controlado pelo software RINMR da Oxford Instruments. A temperatura de medida foi igual a $35,0 \pm 0,5$ °C.

A sequência de pulsos utilizada nas etapas de análise foi a de CPMG, Figura 13a, em que a largura dos pulsos de 90° e 180° foi de 8,6 e 17,2 μs ,

respectivamente. Foram somados 32 scans, com tempo de repetição de 1 s para as amostras de óleos e sementes e 5 s para biodieseis e blendas. Um tempo τ de 100 μ s foi empregado e foram realizadas aquisições apenas dos ecos pares. Além disso, foi adquirido um ponto por eco em um total de 2048 ecos para as amostras de óleos e sementes e 10240 ecos para biodieseis e blendas.



Figura 20. Maran Ultra – 2 da Oxford Instruments, que opera a 52 mT (2,2 MHz para ^1H).

O outro equipamento utilizado nas etapas de análise foi o Specfit (Figura 21), da Fine Instrument Technology (FIT), situado na Embrapa Instrumentação em São Carlos – SP. Ele opera a 0,35 T (15 MHz para ^1H) e a temperatura de medida foi igual a $33,0 \pm 0,5$ °C. Foram utilizadas as sequências de pulsos CPMG (Figura 13a), CWFP_{x-x} (Figura 19a) e CP-CWFP_{x-x} (Figura 19b).

O uso da sequência de pulsos CPMG ocorreu com ciclagem de fase e a largura dos pulsos de 90° e 180° foi de 14,5 and 29,0 μ s, respectivamente. Foram somados 4 scans, com tempo de repetição de 1 s para as amostras de óleos e sementes e 5 s para biodieseis e blendas. Um tempo τ de 100 μ s foi aplicado e foi adquirido um total de 4096 ecos para as amostras de óleos e sementes e 20480 ecos para biodieseis e blendas.

Para as sequências de pulsos CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x} a largura do pulso de 90° também foi de 14,5 μ s e foram somados 32 scans, com tempo de repetição de 1 s para as amostras de óleos e sementes e 5 s para biodieseis e blendas. Além disso, um tempo τ de 300 μ s foi empregado. Na aplicação da sequência CWFP_{x-x} foi adquirido um total de 1500 ecos, tanto para amostras de óleos e sementes quanto para amostras de biodieseis e blendas. Já na aplicação da sequência CP-CWFP_{x-x} foram adquiridos 5000 ecos para as amostras de óleos e sementes e 10000 ecos para biodieseis e blendas.



Figura 21. Specfit da Fine Instrument Technology (FIT), que opera a 0,35 T (15 MHz para ^1H).

3.3 Análises das amostras de sementes

Na primeira etapa de análise no Maran, uma amostra de sementes intactas de milho, com aproximadamente 50 g, foi preparada para avaliar a altura da mesma no tubo de amostra do equipamento. Essa altura foi tomada como referência para o preparo das amostras de sementes intactas das demais matrizes oleaginosas. Tal procedimento é importante para que todas as amostras de sementes tenham a mesma altura dentro do tubo. Além disso, a amostra de milho foi tomada como referência porque esta oleaginosa apresenta baixo teor de óleo, em torno de 4%, sendo interessante que a amostra tivesse o máximo de massa possível.

Após esse cuidado, as amostras de sementes intactas de todas as matrizes foram analisadas três vezes por CPMG, gerando-se uma curva de decaimento média. Como as amostras não apresentavam massas iguais, os sinais de CPMG foram normalizados para evitar discrepância nos valores de intensidade, o que poderia causar possíveis erros durante as avaliações posteriores.

Já no Specfit, as amostras de sementes intactas continham a altura máxima permitida dentro do tubo de amostra, que é baseada na altura da sonda do equipamento. As amostras foram analisadas em triplicata por CPMG, CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x} . Uma curva de decaimento média foi gerada para cada sequência e os sinais também foram normalizados devido as diferentes massas das amostras.

3.4 Análises das amostras de óleos

Depois das análises das amostras de sementes intactas, foram realizados processos de extração do óleo de amostras das mesmas matrizes, sendo utilizado hexano como solvente extrator. O sistema ficou sob refluxo durante 6 h e a solução extratora resultante foi seca com sulfato de sódio anidro para eliminar os vestígios de água livre. Após filtrar a solução, o solvente foi removido no evaporador rotatório e a massa de óleo extraída foi devidamente pesada.

No Maran, aproximadamente 25 g de óleo de cada matriz foram, então, analisados três vezes por CPMG e uma curva de decaimento média foi obtida. Enquanto no Specfit, mais uma vez a altura máxima permitida no tubo de amostra foi tomada como referência para formar as amostras de óleos, que foram analisadas em triplicata por CPMG, CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x}. Em ambos os equipamentos as curvas de decaimento médias foram normalizadas.

A obtenção das curvas de decaimento dos sinais de CPMG, CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x} das sementes intactas e dos óleos vegetais, antes de passarem pelo processo de transesterificação, é essencial para predizer as características dos biodieseis sintetizados a partir da análise de suas matérias-primas.

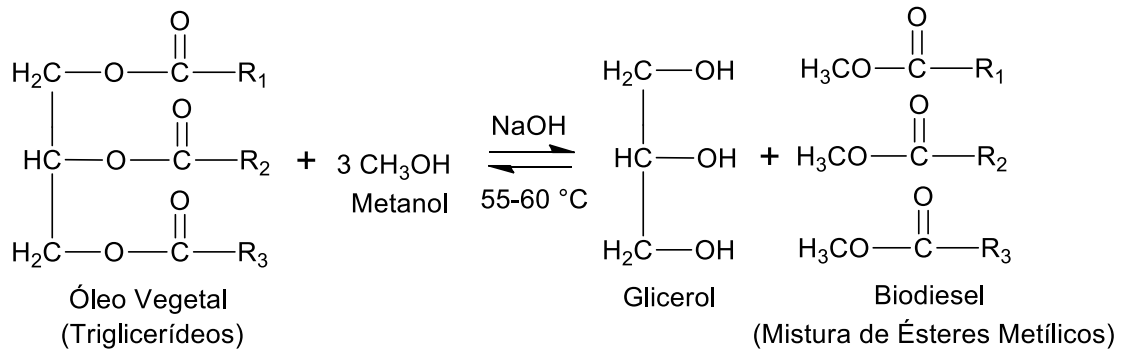
3.5 Transesterificação e análises das amostras de biodieseis

Para a síntese dos biodieseis foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador da reação. A massa de hidróxido de sódio utilizada foi de 1% da massa de óleo e o NaOH foi previamente solubilizado em metanol sob agitação vigorosa para depois ser adicionado ao balão de fundo redondo que continha o óleo vegetal. Após a adição, um condensador de refluxo foi conectado ao balão que estava sob banho térmico de glicerina e agitação magnética constante. A proporção molar de óleo:metanol foi de 1:6 e a reação ocorreu dentro da faixa de temperatura de 55-60°C durante 30 minutos (Esquema 1).

Para acompanhar o término da reação foi utilizado o método de cromatografia em camada delgada. O solvente de eluição foi uma mistura de hexano, éter etílico e ácido acético na proporção 85:15:1 (v/v/v), respectivamente. A revelação foi realizada em uma câmara de iodo.

O produto da reação foi levado para um funil de separação onde se separou, por decantação, a glicerina, subproduto da reação, do biodiesel. Este foi lavado

várias vezes com água quente até que o pH ficasse neutro. Em seguida, o biodiesel foi transferido para um erlenmeyer, adicionando-se sulfato de sódio anidro ao mesmo, sendo que, este possui a função de agente secante. Posteriormente o produto foi filtrado para um recipiente de armazenagem.



Esquema 1. Reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais: CH₃OH (6 equivalentes molares), NaOH (1% em massa), 30 minutos.

Por fim, amostras dos biodieseis, com aproximadamente 25 g, foram analisadas três vezes por CPMG no Maran e uma curva de decaimento média foi gerada. Já no Specfit, as amostras de biodieseis continham a altura máxima permitida no tubo de amostra e foram analisadas em triplicata por CPMG, CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x}. As curvas de decaimento médias obtidas a partir dos dois equipamentos foram normalizadas.

3.6 Preparação e análise das blendas de biodieseis

A formação de blendas de biodieseis pode ser uma ótima opção para adaptar as propriedades físico-químicas de uma determinada matriz para as normas vigentes ou até mesmo para modificar algumas propriedades específicas de interesse. Além disso, quando a variedade de matizes oleaginosas usada por um país para a síntese de biodiesel é diversificada, as blendas são uma excelente alternativa para contornar problemas de mercado ou produção a fim de se obter a quantidade necessária de biodiesel.

Sendo assim, blendas binárias do tipo linhaça/amendoim, chia/nabo, girassol/dendê e canola/algodão foram preparadas nas proporções de 10:90, 25:75, 50:50, 75:25 e 90:10, e blendas do tipo mamona/soja foram produzidas nas proporções de 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10.

Cerca de 25 g de cada blenda também foram analisadas três vezes no Maran por CPMG, obtendo-se uma curva de decaimento média. Enquanto no Specfit, as amostras de blendas novamente continham a altura máxima permitida no tubo de amostra e foram analisadas em triplicata por CPMG, CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x}. As curvas de decaimento médias geradas por ambos os equipamentos foram normalizadas.

Vale destacar que as blendas do tipo girassol/dendê, canola/algodão e mamona/soja foram produzidas com biodieseis sintetizados a partir de óleos vendidos comercialmente. Nesses casos, tanto o óleo comercial quanto o biodiesel puro também foram analisados por CPMG, CWFP_{x-x} e CP-CWFP_{x-x}.

3.7 Determinação da composição em ácidos graxos dos biodieseis sintetizados

A composição qualitativa em ésteres metílicos de ácidos graxos de cada biodiesel foi obtida usando um cromatógrafo gasoso com detector de massas (GC-MS) modelo Agilent Technologies 7890B CGsystem e 5977A MSD, com uma coluna HP-5ms (0,25 µm × 0,25 mm × 30 m). A temperatura do injetor foi 280 °C, com um split de 10,0. He foi usado como gás de arraste (100 kPa) a uma vazão de 1,69 mL/min. A temperatura da fonte de íons do detector de massas foi fixada a 280 °C. A programação de temperatura da coluna foi: 50°C por 1 min, 15°C/min até 180°C, 7°C/min até 230°C e 20°C/min até 310°C, permanecendo nesta temperatura por 5 min.

3.8 Propriedades físico-químicas obtidas

Alguns parâmetros de qualidade dos biodieseis e das blendas foram então determinados: viscosidade cinemática, massa específica, índice de refração e índice de iodo.

A viscosidade cinemática a 40 °C das amostras foi obtida em duplicata de acordo com o método ASTM D445. Os experimentos foram realizados em um viscosímetro automático SCHOTT, modelo AVS350, que possui banho termostático digital para controle de temperatura, na qual foi usado um tubo capilar tipo Cannon-Fenske n° 150. Foram adicionados cerca de 10 mL de amostra.

As análises de massa específica a 20 °C dos fluidos foram realizadas em duplicata utilizando-se o densímetro digital Anton Paar DMA-5000, segundo as normas ASTM D4052.

Os índices de iodo foram obtidos pela norma EN 14111. Para isso foi realizada titulação volumétrica, de forma que cerca de 0,13 g de biodiesel foram pesados e, em seguida, a amostra foi dissolvida em 20 mL de solvente composto por cicloexano e ácido acético na proporção de 1:1. A essa solução foram acrescentados 25 mL de solução de Wijs e a mistura resultante permaneceu em ambiente fechado e escuro por 1 h. Posteriormente foram adicionados à mistura 20 mL de solução de iodeto de potássio na concentração de 10% massa e 150 mL de água destilada. Finalmente essa mistura foi titulada com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, recém-preparada, usando solução de amido como indicador.

Já os índices de refração foram medidos em um refratômetro de Abbe Digital orig. Krüss, Alemanha, modelo AR 2008.

3.9 Regressões por mínimos quadrados parciais (PLS)

Para a realização dos estudos quimiométricos por regressão por mínimos quadrados parciais (PLS – Partial Least Square), a partir dos sinais de CPMG, $CWFP_{x-x}$ e $CP-CWFP_{x-x}$ das amostras de sementes, óleos e biodieseis adquiridos no Maran e no Specfit, foi utilizado o software Matlab®, versão 7 (Math Work Inc.).

Com base nos dados de CPMG obtidos no Maran, os modelos PLS foram criados tomando como base a seleção dos valores de intensidade dos 1024 ou 5120 primeiros ecos de cada amostra (1024 para as amostras de sementes e óleos e 5120 para as amostras de biodiesel e blendas) alocando-os em 1024 ou 5120 colunas. Esses valores foram pré-processados centrando-os na média, ou seja, cada valor de intensidade de uma determinada coluna foi subtraído do valor de intensidade média da referida coluna.

Já para os dados de CPMG gerados no Specfit, os modelos PLS foram criados tomando como base as intensidades de todos os ecos adquiridos, 4096 para as amostras de sementes e óleos e 20480 para as amostras de biodiesel e blendas, alocando-os em 4096 ou 20480 colunas. Com relação aos dados obtidos por $CWFP_{x-x}$, os valores das intensidades de todos os 1500 ecos adquiridos foram selecionados e alocados nesse mesmo número de colunas, tanto para amostras de

sementes e óleos quanto pra amostras de biodieseis e blendas. Por fim, para a construção dos modelos PLS com os dados de CP-CWFP_{x-x}, também foram selecionados os valores das intensidades de todos os ecos adquiridos, sendo 5000 para as amostras de sementes e óleos e 10000 para as amostras de biodiesel e blendas, alocando-os nesses mesmos respectivos números de colunas. Os valores gerados por essas três sequências de pulsos também foram pré-processados centrando-os na média.

3.9.1 Modelos construídos com amostras de biodieseis puros e blendas sem mamona

As calibrações ocorreram por validação cruzada do tipo *leave one out* (uma de cada vez, cada amostra foi removida do conjunto de calibração e testada no modelo construído com as demais) para determinar o número ótimo de variáveis latentes (VL) a serem incluídas em cada modelo, de forma a minimizar a raiz do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV), também calculado como na Equação 23. Para desenvolver os modelos de previsão, os dados foram divididos em um conjunto de treinamento (70%) e um conjunto de validação (30%). Os ajustes dos modelos PLS foram avaliados correlacionando em um gráfico os valores preditos *versus* os valores de referência do conjunto de validação. A exatidão dos modelos foi determinada pelo cálculo dos valores de RMSEP.

3.9.2 Modelos construídos com amostras de sementes, óleos e biodiesel puro e blendas de mamona

Os modelos PLS construídos para determinação das propriedades físico-químicas dos biodieseis puros com base nos dados gerados a partir das amostras de sementes e óleos, assim como os modelos PLS construídos para determinação das propriedades físico-químicas do biodiesel puro e das blendas de mamona, foram desenvolvidos usando o algoritmo *repeated double cross validation* (RDCV) [106,107]. Em RDCV os conjuntos de calibração e validação são divididos *k* vezes e *k* modelos PLS são construídos. O modelo PLS é construído com amostras de calibração e aplicado para estimar a propriedade físico-química no conjunto de validação. Esse processo é recomendado quando o número de amostras existente para construção do modelo é limitado e é assim chamado porque é aplicado duas vezes para estimar um conjunto de amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos realizados no Maran Ultra – 2 da Oxford Instruments

4.1.1 Análises das amostras de sementes

Conforme descrito na parte experimental, inicialmente, amostras de sementes das matrizes oleaginosas selecionadas para estudo foram analisadas por CPMG. A Tabela 3 exibe as massas de tais amostras, lembrando que a altura da amostra de milho dentro do tubo de análise foi tomada como referência para a formação das demais, com a intenção de minimizar o efeito da inhomogeneidade do campo magnético na obtenção dos resultados e nas análises comparativas.

Tabela 3. Massas das amostras de sementes analisadas por CPMG.

| Oleaginosa | Massa (g) | Oleaginosa | Massa (g) |
|------------|-----------|-----------------|-----------|
| Abóbora | 23,380 | Girassol | 25,223 |
| Algodão | 21,332 | Linhaça | 44,707 |
| Amendoim | 42,822 | Mamona | 33,046 |
| Canola | 44,269 | Melancia | 31,079 |
| Cártamo | 32,414 | Milho | 50,254 |
| Chia | 45,406 | Nabo Forrageiro | 41,696 |
| Cutieira | 35,382 | Nogueira | 34,153 |
| Dendê | 56,729 | Soja | 45,767 |
| Gergelim | 38,610 | - | - |

Os sinais de CPMG originados das análises das amostras de sementes são exibidos na Figura 22, sendo que a partir de ajustes monoexponenciais das curvas de decaimento foi possível obter os valores de T_2 das amostras. As curvas com decaimento mais rápido apresentam menores valores de T_2 . Como as amostras não apresentavam massas iguais, os sinais foram normalizados para evitar discrepância nos valores de intensidade, o que poderia causar possíveis erros durante as etapas posteriores.

O sinal de decaimento da amostra de milho não foi exibido na Figura 22, uma vez que a razão sinal/ruído da análise foi muito baixa. Mesmo tomando-se o cuidado de formar essa amostra com o máximo de massa possível para obter uma boa razão sinal/ruído, baseando-se na altura da sonda do equipamento de RMN, o objetivo não foi alcançado. Isso ocorreu porque o teor de óleo nas sementes de milho é muito baixo, em torno de 4%, como já mencionado anteriormente.

Vale ressaltar que para determinar a presença de apenas um dos componentes de uma amostra heterogênea, como a do óleo em sementes, é necessário discriminar os vários constituintes da amostra que contém hidrogênio, baseando-se nas diferenças de seus tempos de relaxação transversal (T_2). Os sinais dos materiais sólidos, proteínas e carboidratos, ou de baixa mobilidade, como a água de hidratação, apresentam tempo de relaxação curto, alguns microssegundos, decaindo rapidamente. Já os da água livre e do óleo apresentam T_2 longo, alguns milissegundos, decaindo mais lentamente. O sinal da água livre é eliminado secando-se as sementes de forma que a contribuição da água pode ser desconsiderada. Com isso, só o óleo contribui para o sinal de RMN após alguns milissegundos [43,108].

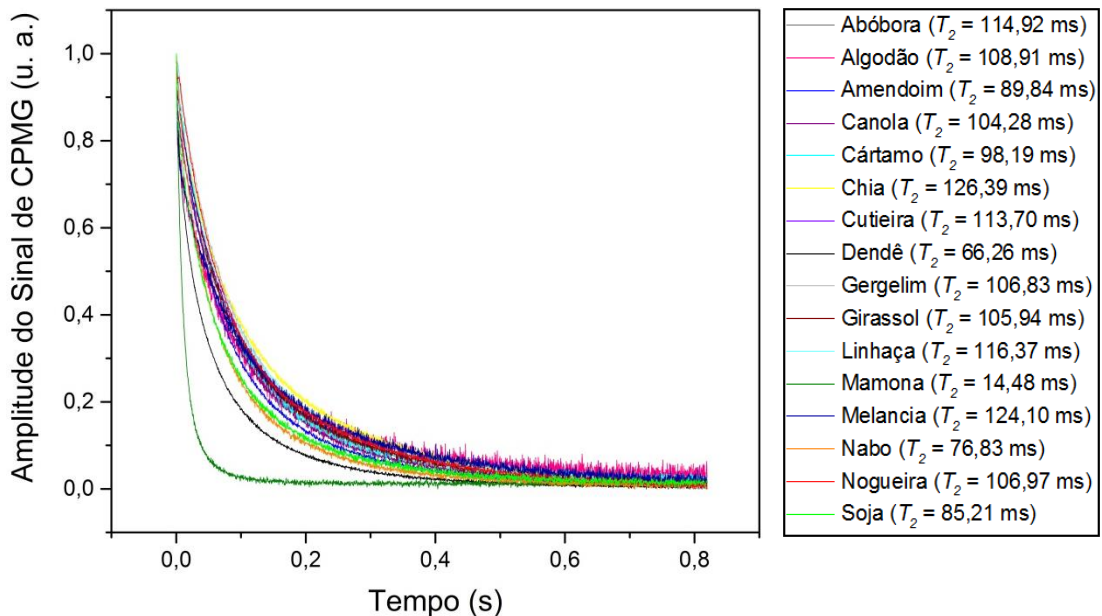


Figura 22. Curvas de decaimento das amostras de sementes obtidas por CPMG no Maran.

Existe uma correlação inversa entre a viscosidade dos óleos e seus valores de T_2 , mostradas posteriormente nas Figuras 28a e 29a, que pode ser explicada a partir do tempo de correlação das moléculas (τ_c). O tempo de correlação é definido como o tempo médio necessário para a molécula rodar através de um ângulo de 1 radiano em torno de qualquer eixo [42]. As moléculas mais viscosas são as que apresentam os maiores valores de τ_c , pois possuem menor mobilidade molecular. Sendo assim, a mobilidade dos spins dessas moléculas também é pequena fazendo com que elas relaxem mais facilmente, ou seja, que elas possuam T_2 curtos. Já as

moléculas menos viscosas são caracterizadas por uma maior mobilidade dos spins, pois apresentam τ_c curtos, dessa forma, seus valores de T_2 serão mais longos.

Sendo assim, na Figura 22, o decaimento mais longo do óleo de chia (curva em amarelo), que resulta em um maior valor de T_2 (126,39 ms), indica sua baixa viscosidade. Já o óleo de mamona com decaimento mais curto (curva em verde escuro) e o menor valor de T_2 (14,48 ms), é o mais viscoso.

4.1.2 Análises das amostras de óleos

As matrizes oleaginosas passaram por processos de extração por solvente com o objetivo de obter os óleos das mesmas para realizar as análises por RMN e também para promover as sínteses dos biodieseis. A Tabela 4 apresenta os dados referentes às extrações. Destacam-se o baixo rendimento da extração do óleo de milho (2,05%), o que corrobora com as discussões anteriores que ressaltaram o baixo teor de óleo nas sementes desta oleaginosa, e os rendimentos dos processos de extração dos óleos de girassol (9,97%), algodão (9,28%), mamona (6,20%) e soja (5,63%), que também foram relativamente baixos, todos inferiores a 10%. Em contrapartida, as extrações com melhores resultados foram provenientes do dendê (46,34%) – na qual o óleo foi extraído da polpa e não das sementes – da cutieira (27,71%) e da noqueira (27,59%). Vale ressaltar que não houve o intuito de maximizar os rendimentos dos processos, a preocupação era basicamente com a aquisição de quantidade adequada de óleo que permitisse a continuidade dos estudos.

A partir dos processos de extração formaram-se amostras de óleos de cada matriz (Tabela 5), as quais também foram analisadas por CPMG. Na Tabela 5 igualmente são exibidas as massas das amostras de óleos comerciais que, após passarem pelo processo de transesterificação, foram utilizados para preparar as blendas dos biodieseis. Os sinais de decaimento originados das análises das amostras de óleos são exibidos na Figura 23, juntamente com os respectivos valores de T_2 .

Diferentemente da Figura 22, quando as amostras de sementes foram analisadas e o maior valor de T_2 foi resultante do óleo de chia, verifica-se a partir da Figura 23 que o óleo de noqueira (curva em vermelho) apresentou decaimento mais longo e maior valor de T_2 (183,15 ms), o que aponta para sua baixa viscosidade. Já

os decaimentos mais rápidos e os menores valores de T_2 dos óleos de mamona comercial (22,68 ms) e extraído (26,20 ms) (curvas em rosa e verde escuro, respectivamente), demonstram novamente que o óleo de mamona é o mais viscoso.

Tabela 4. Dados relativos aos processos de extração por solvente.

| Oleaginosa | Massa para extração (g) | Massa de óleo extraído (g) | Rendimento (%) |
|--------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|
| Abóbora | 700 | 139,588 | 19,94 |
| Algodão | 900 | 83,547 | 9,28 |
| Amendoim | 400 | 96,989 | 24,25 |
| Canola | 800 | 127,997 | 16,00 |
| Cártamo | 660 | 131,688 | 19,95 |
| Chia | 800 | 97,293 | 12,16 |
| Cutieira | 400 | 110,846 | 27,71 |
| Dendê [#] | 260 | 120,488 | 46,34 |
| Gergelim | 600 | 100,549 | 16,76 |
| Girassol | 600 | 59,800 | 9,97 |
| Linhaça | 900 | 96,865 | 10,76 |
| Mamona | 800 | 49,608 | 6,20 |
| Melancia | 750 | 95,520 | 12,74 |
| Milho | 2100 | 43,122 | 2,05 |
| Nabo Forrageiro | 800 | 92,257 | 11,53 |
| Nogueira | 285 | 78,633 | 27,59 |
| Soja | 1600 | 90,017 | 5,63 |

[#]O óleo de dendê foi extraído da polpa.

Tabela 5. Massas das amostras de óleos analisadas por CPMG.

| Oleaginosa | Massa (g) | Oleaginosa | Massa (g) |
|------------|-----------|-----------------|-----------|
| Abóbora | 25,186 | Girassol | 25,007 |
| Algodão | 25,039 | Girassol* | 25,348 |
| Algodão* | 25,097 | Linhaça | 25,007 |
| Amendoim | 25,019 | Mamona | 24,514 |
| Canola | 25,029 | Mamona* | 25,072 |
| Canola* | 25,151 | Melancia | 25,044 |
| Cártamo | 25,213 | Milho | 25,052 |
| Chia | 25,012 | Nabo Forrageiro | 25,034 |
| Cutieira | 25,150 | Nogueira | 25,119 |
| Dendê | 25,280 | Soja | 25,075 |
| Dendê* | 25,023 | Soja* | 25,284 |
| Gergelim | 25,004 | - | - |

*Os óleos são de origem comercial.

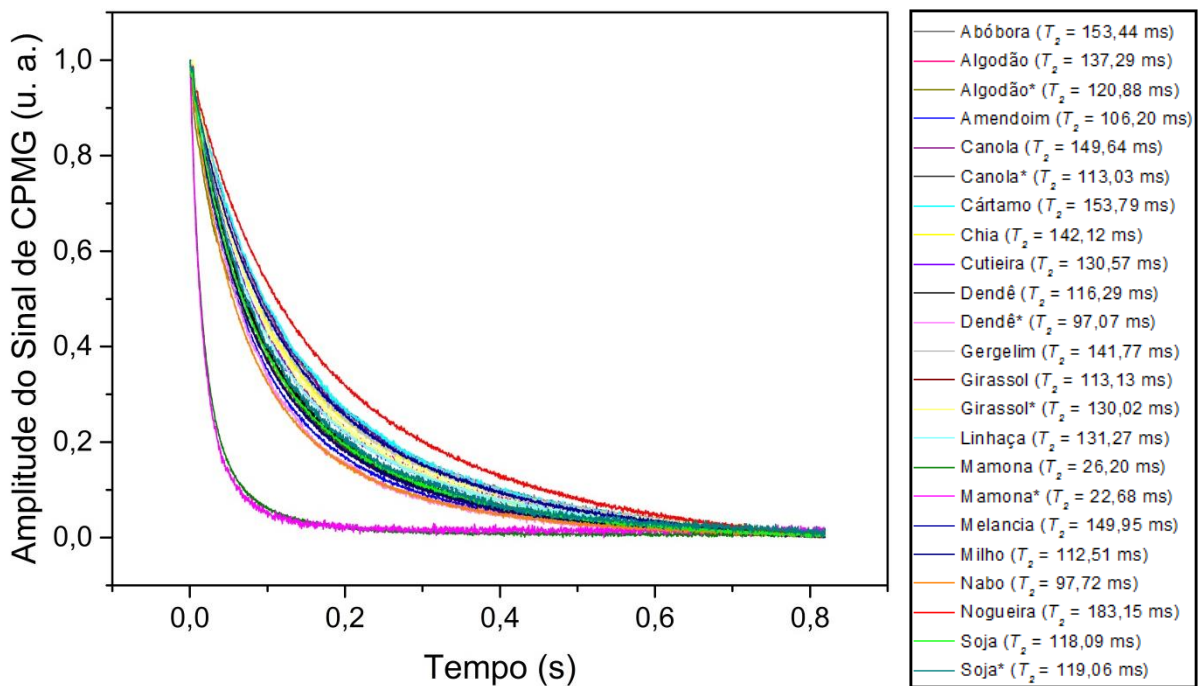


Figura 23. Curvas de decaimento das amostras de óleos obtidas por CPMG no Maranhão.

É importante informar mais uma vez que os processos de avaliação das amostras de sementes e óleos visam prever as características dos biodieseis sintetizados a partir da análise de suas matérias-primas.

4.1.3 Transesterificação e análises das amostras de biodieseis

Após as análises das amostras de óleos, realizaram-se as reações de transesterificação com a finalidade de sintetizar os biodieseis das matrizes em estudo. As informações inerentes às reações são fornecidas na Tabela 6. Os rendimentos das transesterificações foram muito satisfatórios, pois são superiores a 70% na maioria dos casos, chegando a 89,37% na conversão do óleo de canola de origem comercial. No caso da mamona os rendimentos foram menores, conforme pode ser verificado a partir da Tabela 6, 62,43% na reação do óleo extraído e 56,89% do óleo de origem comercial. Isso já era esperado, visto que nesses casos as fases da glicerina e do biodiesel não se separam naturalmente após a reação, o que leva a maiores perdas durante a etapa de lavagem do biodiesel, pois as emulsões formadas são mais estáveis. Já as transesterificações dos óleos de algodão (57,87%), melancia (60,52%), milho (56,51%) e girassol (63,88%) apresentaram rendimentos inferiores devido a perdas de massa acidentais no

processo de lavagem. Ressalta-se que não existiu o objetivo de potencializar os rendimentos.

Tabela 6. Dados referentes às reações de transesterificação.

| Oleaginosa | Massa de óleo utilizado (g) | Massa de biodiesel sintetizado (g) | Rendimento (%) |
|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------|
| Abóbora | 114,402 | 92,383 | 80,75 |
| Algodão | 68,724 | 39,768 | 57,87 |
| Algodão* | 201,379 | 170,064 | 84,45 |
| Amendoim | 82,002 | 66,727 | 81,37 |
| Canola | 102,968 | 80,868 | 78,54 |
| Canola* | 200,646 | 179,320 | 89,37 |
| Cártamo | 106,475 | 76,045 | 71,42 |
| Chia | 95,250 | 76,086 | 79,88 |
| Cutieira | 85,696 | 70,828 | 82,65 |
| Dendê | 101,438 | 73,732 | 72,69 |
| Dendê* | 210,377 | 183,354 | 87,15 |
| Gergelim | 75,545 | 52,576 | 69,60 |
| Girassol | 58,042 | 37,079 | 63,88 |
| Girassol* | 183,070 | 150,708 | 82,32 |
| Linhaça | 96,012 | 75,394 | 78,53 |
| Mamona | 49,608 | 30,971 | 62,43 |
| Mamona* | 294,375 | 167,477 | 56,89 |
| Melancia | 70,476 | 42,651 | 60,52 |
| Milho | 43,122 | 24,368 | 56,51 |
| Nabo Forrageiro | 91,186 | 70,287 | 77,08 |
| Nogueira | 60,209 | 46,565 | 77,34 |
| Soja | 90,017 | 78,005 | 86,66 |
| Soja* | 191,650 | 161,475 | 84,25 |

*Os óleos são de origem comercial.

Depois de realizadas as reações de transesterificação, foram produzidas as amostras de biodieseis indicadas na Tabela 7 que, assim como as amostras de sementes e óleos, também foram analisadas por CPMG. Os sinais de decaimento originados das análises das amostras de biodiesel são exibidos na Figura 24, assim como os valores de T_2 das amostras, gerados por ajustes monoexponenciais das curvas.

Na Figura 24, as curvas com decaimento mais longo, ou seja, com maiores valores de T_2 , são referentes aos biodieseis de chia (802,83 ms) e noqueira (713,47

ms) (curvas em amarelo e vermelho, respectivamente) e evidenciam suas menores viscosidades. Enquanto os biodieseis de mamona (curvas em rosa e verde escuro), sintetizados a partir de óleo comercial e extraído, apresentaram os decaimentos mais rápidos e os menores valores de T_2 (206,27 e 246,14 ms, respectivamente), sendo os mais viscosos.

Tabela 7. Massas das amostras de biodieseis analisadas por CPMG.

| Oleaginosa | Massa (g) | Oleaginosa | Massa (g) |
|------------|-----------|-----------------|-----------|
| Abóbora | 25,190 | Girassol | 25,118 |
| Algodão | 25,210 | Girassol* | 25,076 |
| Algodão* | 25,123 | Linhaça | 25,045 |
| Amendoim | 25,174 | Mamona | 25,162 |
| Canola | 25,505 | Mamona* | 25,084 |
| Canola* | 25,126 | Melancia | 25,213 |
| Cártamo | 25,281 | Milho | 24,368 |
| Chia | 25,060 | Nabo Forrageiro | 25,404 |
| Cutieira | 25,440 | Nogueira | 25,018 |
| Dendê | 25,155 | Soja | 25,104 |
| Dendê* | 25,339 | Soja* | 25,036 |
| Gergelim | 25,281 | - | - |

*Os biodieseis foram sintetizados a partir de óleos de origem comercial.

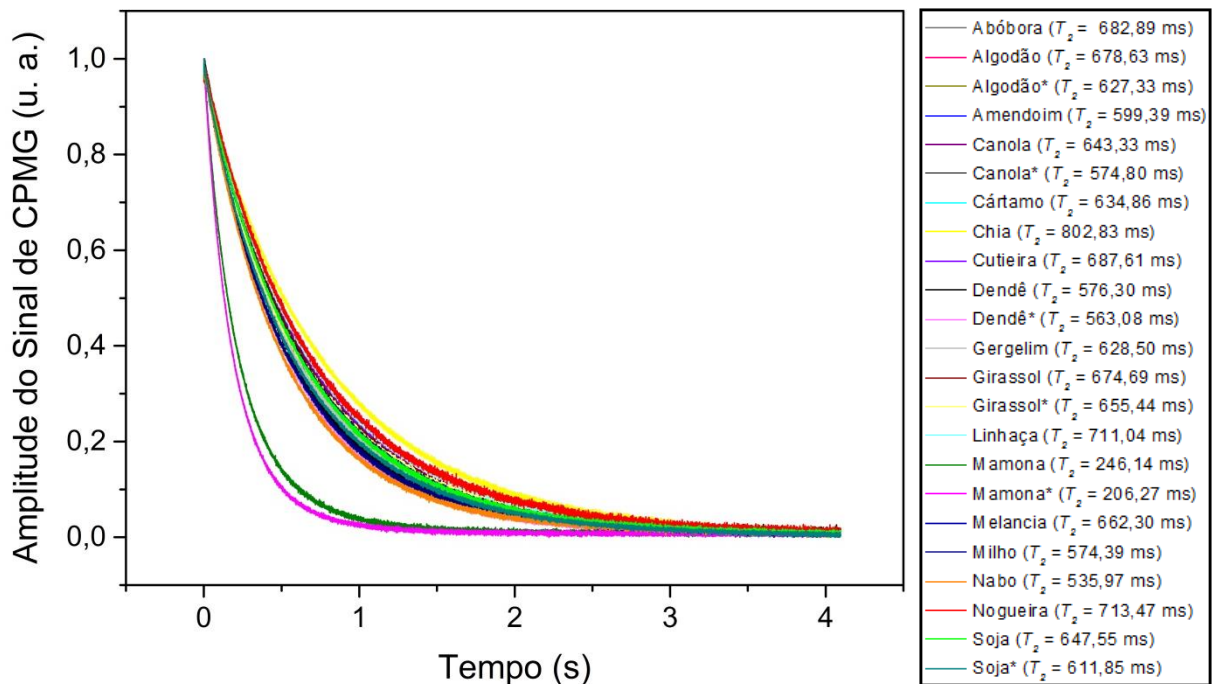


Figura 24. Curvas de decaimento das amostras de biodieseis obtidas por CPMG no Maran.

4.1.4 Preparação e análise das blendas

Como também há o intuito de determinar as propriedades físico-químicas de blendas de biodieseis, foi necessário realizar novas extrações de óleo das sementes e novas sínteses de biodiesel de algumas matrizes escolhidas (amendoim, chia, linhaça e nabo forrageiro) para produção das blendas. As Tabelas 8 e 9 expõem os dados referentes a esses novos procedimentos.

Tabela 8. Dados relativos aos processos de extração por solvente de matrizes utilizadas para produção das blendas de biodiesel.

| Oleaginosa | Massa para extração (g) | Massa de óleo extraído (g) | Rendimento (%) |
|-----------------|-------------------------|----------------------------|----------------|
| Amendoim | 700 | 107,969 | 15,42 |
| Chia | 800 | 93,976 | 11,75 |
| Linhaça | 800 | 150,348 | 18,79 |
| Nabo Forrageiro | 800 | 98,337 | 12,29 |

Tabela 9. Dados relativos às reações de transesterificação de matrizes utilizadas para produção das blendas de biodiesel.

| Oleaginosa | Massa de óleo utilizado (g) | Massa de biodiesel sintetizado (g) | Rendimento (%) |
|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------|
| Amendoim | 107,969 | 85,532 | 79,22 |
| Chia | 93,976 | 75,726 | 80,58 |
| Linhaça | 150,348 | 124,690 | 82,93 |
| Nabo Forrageiro | 98,337 | 76,783 | 78,08 |

Para as demais matrizes utilizadas na formação de blendas (algodão, canola, dendê, girassol, mamona e soja) foi utilizado biodiesel produzido a partir de óleos adquiridos comercialmente. As informações relativas às reações de transesterificação desses óleos já foram exibidas na Tabela 6.

Com maior disponibilidade de biodiesel foram formadas as blendas, que são apresentadas na Tabela 10 e que também foram analisadas por CPMG. As curvas de decaimento de tais amostras são expostas nas Figuras 25 e 26 juntamente com os valores de T_2 das mesmas. Nessas figuras, os sinais das blendas que continham biodiesel de mamona foram separados dos demais porque essa oleaginosa apresenta características distintivas das outras matrizes, o que acaba interferindo na relação entre as propriedades físico-químicas e os valores de T_2 dos biodieseis e das blendas. A separação das amostras em dois grupos distintos (com mamona e sem mamona) será mais bem discutida posteriormente nesse trabalho à medida que

os resultados forem sendo explanados, de forma que o motivo da divisão se tornará claro e compreensível.

Tabela 10. Informações inerentes às blendas de biodieseis formadas.

| Oleaginosas | Proporção | Massa (g) | Oleaginosas | Proporção | Massa (g) |
|------------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|
| Linhaça/Amendoim | 10:90 | 25,013 | Canola*/Algodão* | 10:90 | 25,028 |
| Linhaça/Amendoim | 25:75 | 25,005 | Canola*/Algodão* | 25:75 | 25,029 |
| Linhaça/Amendoim | 50:50 | 25,008 | Canola*/Algodão* | 50:50 | 25,021 |
| Linhaça/Amendoim | 75:25 | 25,001 | Canola*/Algodão* | 75:25 | 25,013 |
| Linhaça/Amendoim | 90:10 | 25,013 | Canola*/Algodão* | 90:10 | 25,016 |
| Chia/Nabo | 10:90 | 25,009 | Mamona*/Soja* | 10:90 | 25,004 |
| Chia/Nabo | 25:75 | 25,045 | Mamona*/Soja* | 20:80 | 25,018 |
| Chia/Nabo | 50:50 | 25,010 | Mamona*/Soja* | 30:70 | 25,011 |
| Chia/Nabo | 75:25 | 25,005 | Mamona*/Soja* | 40:70 | 25,117 |
| Chia/Nabo | 90:10 | 25,044 | Mamona*/Soja* | 50:50 | 25,015 |
| Girassol*/Dendê* | 10:90 | 25,013 | Mamona*/Soja* | 60:40 | 25,025 |
| Girassol*/Dendê* | 25:75 | 25,031 | Mamona*/Soja* | 70:30 | 25,023 |
| Girassol*/Dendê* | 50:50 | 25,030 | Mamona*/Soja* | 80:20 | 25,014 |
| Girassol*/Dendê* | 75:25 | 25,039 | Mamona*/Soja* | 90:10 | 25,021 |
| Girassol*/Dendê* | 90:10 | 25,048 | - | - | - |

*Os biodieseis foram sintetizados a partir de óleos de origem comercial.

A interpretação da Figura 25 indica que as blendas produzidas exibem valores de T_2 dentro de uma pequena faixa de variação, visto que os decaimentos são bastante semelhantes. Dessa forma, não é evidente que quanto maior a proporção do biodiesel mais viscoso na blenda espera-se que menor seja o valor de T_2 da amostra e mais rápido seja o decaimento. Entretanto, isso pode ser constatado a partir dos valores de T_2 das amostras. Pode-se observar, por exemplo, que à medida que o percentual de amendoim (biodiesel mais viscoso) aumenta nas blendas com linhaça, o valor de T_2 da amostra diminui. Vale ressaltar que essa tendência não foi respeitada em todos os casos, como para as blendas de girassol e dendê (biodiesel mais viscoso). Era esperado que a blenda girassol/dendê (25:75) tivesse um maior valor de T_2 em relação à blenda girassol/dendê (10:90), o que não ocorreu.

Através da Figura 26 a distinção entre os sinais das blendas é mais nítida, uma vez que a diferença dos valores de T_2 dos biodieseis de soja e de mamona é bem maior, pois o biodiesel de mamona é muito mais viscoso. Verifica-se que à medida que o percentual de mamona na blenda aumenta a curva decai mais

rapidamente, ou seja, apresenta menor valor de T_2 porque a amostra torna-se mais viscosa.

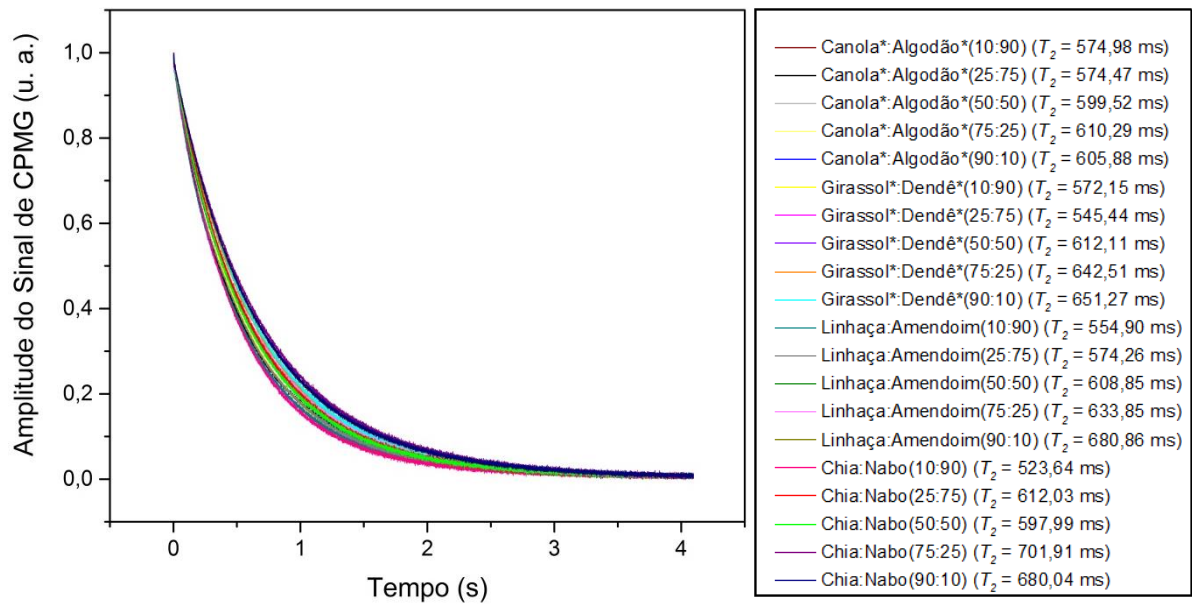


Figura 25. Curvas de decaimento das blends sem mamona obtidas por CPMG no Maranhão.

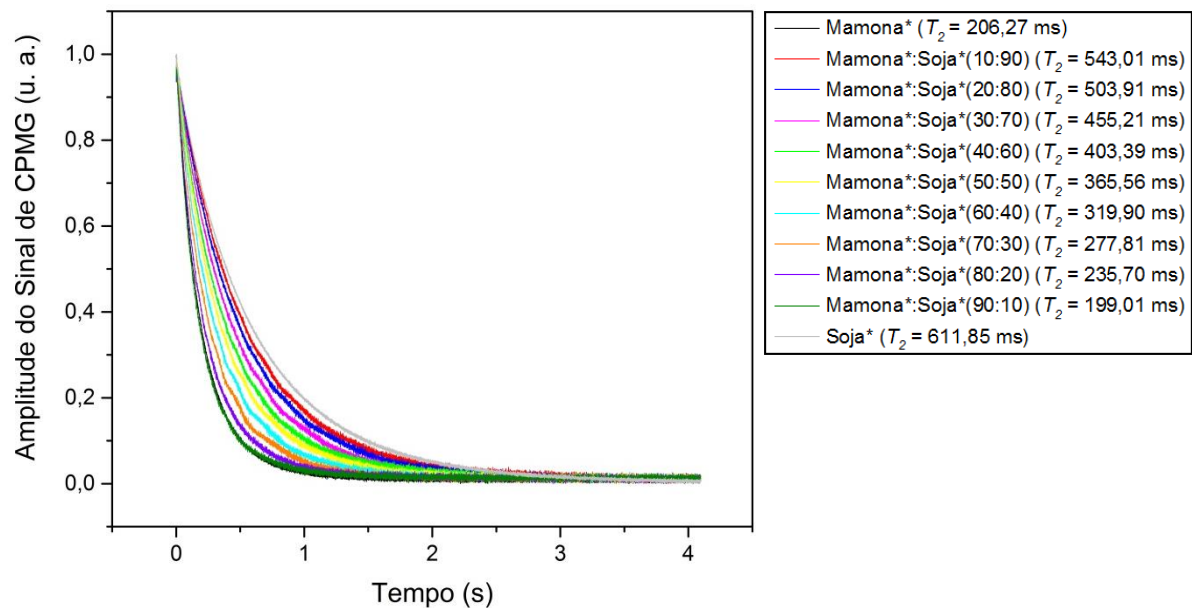


Figura 26. Curvas de decaimento das blends de mamona obtidas por CPMG no Maranhão.

4.1.5 Determinação da composição em ácidos graxos dos biodieseis sintetizados

A Tabela 11 exibe a composição em ésteres metílicos de ácidos graxos dos biodieseis sintetizados. São apresentados somente os percentuais relativos dos principais ésteres encontrados e a metodologia utilizada não foi capaz de separar os

picos do oleato (C18:1 Δ^9) e do linolenato (C18:3 $\Delta^{9,12,15}$). Dessa forma, os percentuais desses ésteres metílicos foram somados. Tal procedimento não interfere nas discussões estabelecidas, uma vez que, a diferenciação entre o total de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados e insaturados é suficiente para justificar as observações realizadas.

Verifica-se que a grande maioria dos biodieseis é rica em ésteres metílicos insaturados, principalmente oleato, linoleato (C18:2 $\Delta^{9,12}$) e linolenato. O biodiesel de dendê se diferencia por possuir um alto teor de palmitato (C16:0) que é saturado. Já o biodiesel de nabo e de mamona são ricos em ésteres metílicos insaturados não convencionais, o erucato (C22:1 Δ^{13}) e o ricinoleato (C18:1 Δ^9 , 12-OH), respectivamente.

Conhecer as composições em ésteres metílicos de ácidos graxos dos biodieseis é de fundamental importância, pois são elas que determinam as propriedades físico-químicas dos mesmos e conseqüentemente serão utilizadas em discussões posteriores.

Tabela 11. Composições em ácidos graxos das oleaginosas em estudo (determinado por cromatografia gasosa - CG).

| Oleaginosa | P (16:0) | Es (18:0) | O (18:1) + Ln (18:3) | L (18:2) | G (20:1) | Eu (22:1) | R (18:1-OH) |
|-----------------|-------------|--------------|----------------------|-------------|-------------|--------------|----------------|
| Abóbora | 11,9 | 9,7 | 30,5 | 47,9 | 0 | 0 | 0 |
| Algodão | 14,1 | 2,6 | 43,8 | 39,5 | 0 | 0 | 0 |
| Amendoim | 11,6 | 2,0 | 58,4 | 28,0 | 0 | 0 | 0 |
| Canola | 2,7 | 1,2 | 87,6 | 8,4 | 0 | 0 | 0 |
| Cártamo | 2,0 | 1,1 | 92,3 | 4,7 | 0 | 0 | 0 |
| Chia | 4,1 | 2,7 | 83,9 | 9,2 | 0 | 0 | 0 |
| Cutieira | 3,5 | 2,1 | 23,7 | 70,8 | 0 | 0 | 0 |
| Dendê | 30,5 | 2,1 | 62,0 | 5,4 | 0 | 0 | 0 |
| Gergelim | 6,6 | 3,8 | 62,8 | 26,8 | 0 | 0 | 0 |
| Girassol | 4,5 | 2,8 | 39,6 | 53,1 | 0 | 0 | 0 |
| Linhaça | 4,3 | 3,3 | 87,0 | 5,4 | 0 | 0 | 0 |
| Mamona | 3,3 | 2,7 | 17,4 | 10,4 | 0 | 0 | 66,2 |
| Melancia | 9,8 | 6,4 | 11,3 | 72,5 | 0 | 0 | 0 |
| Milho | 12,7 | 1,4 | 44,9 | 41,1 | 0 | 0 | 0 |
| Nabo Forrageiro | 5,4 | 1,7 | 60,6 | 9,7 | 4,5 | 18,1 | 0 |
| Nogueira | 4,5 | 1,7 | 68,2 | 25,6 | 0 | 0 | 0 |
| Soja | 9,6 | 3,5 | 43,8 | 43,8 | 0 | 0 | 0 |

4.1.6 Propriedades físico-químicas obtidas

Os resultados dos parâmetros físico-químicos determinados – viscosidade cinemática, massa específica, índice de refração e o índice de iodo – das amostras de biodiesel e das blendas são exibidos na Tabela 12. Os desvios padrão das medidas são dados como incertezas. Contudo, para a grande maioria das amostras, as duas medidas realizadas para a massa específica resultaram em um mesmo valor, dessa forma o desvio padrão das medidas é zero e a incerteza foi dada em termos da imprecisão de leitura do equipamento.

O intervalo de viscosidade cinemática aceito pela ANP é de 3,0 a 6,0 mm²/s, de forma que apenas as duas amostras de biodiesel de mamona e as blendas compostas de mamona/soja nas quais o percentual de mamona é igual ou superior a 40% (Tabela 12) não ficaram em conformidade. Os valores são, inclusive, muito superiores ao permitido pela agência regulamentadora e representam um grande entrave para que o biodiesel de mamona seja comercializado, até mesmo em blendas. A mamona possui o biodiesel bem mais viscoso devido à presença de 66,2% de ricinoleato em sua composição (Tabela 11). A presença da hidroxila no carbono 12 deste éster metílico (Figura 27), que não é comum nos demais ésteres, aumenta as ligações de hidrogênio intermoleculares incrementando a viscosidade do biodiesel [109,110].

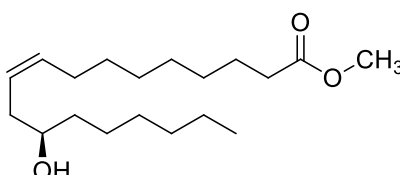


Figura 27. Estrutura do ricinoleato de metila.

Já o intervalo de massa específica permitido fica compreendido entre 850 a 900 kg/m³. Sendo assim, as mesmas amostras que não ficaram em conformidade com a viscosidade também não ficaram enquadradas dentro do estabelecido para a massa específica. A única exceção foi a blenda mamona/soja (40:60) que ficou dentro do limite permitido para a massa específica, mas não ficou de acordo com o intervalo aceito para a viscosidade cinemática.

O índice de refração não é um parâmetro físico-químico exigido pela ANP, entretanto é importante para caracterização do biodiesel. Enquanto o índice de iodo é uma medida que deve ser realizada, porém o resultado deve ser apenas

informado, pois a ANP não estabelece um limite para o mesmo. De forma geral, os resultados das medidas indicam que, com exceção do biodiesel de mamona e de boa parte de suas blendas, as matrizes oleaginosas estudadas são passíveis de serem utilizadas na cadeia produtiva nacional de biodiesel, pois dois dos principais parâmetros de avaliação da qualidade deste biocombustível estão em conformidade com as exigências da ANP.

Além da não concordância com os limites estipulados pela ANP, o biodiesel puro e as blendas com mamona apresentam outra diferença em relação às outras amostras: as relações entre as propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, com os valores de T_2 . Isso pode ser verificado a partir da Tabela 12, onde para blendas sem biodiesel de mamona à medida que a proporção do biodiesel mais viscoso aumenta a massa específica e os índices de refração e iodo diminuem. Isso é um indicativo da correlação inversa existente entre a viscosidade e os outros parâmetros de qualidade de biodiesel medidos. Enquanto para as blendas do tipo mamona/soja, à medida que o percentual do biodiesel mais viscoso aumenta, nesse caso a mamona, a massa específica e o índice de refração também aumentam e apenas o índice de iodo diminui.

Para uma visualização mais apurada dessas constatações, as correlações entre os valores de viscosidade cinemática e T_2 e entre os valores de viscosidade cinemática e os demais parâmetros de qualidade das blendas (massa específica, índice de refração e índice de iodo) foram determinadas e são expostas nas Figuras 28 e 29. A primeira figura exhibe as correlações das blendas do tipo linhaça/amendoim, que apresentam as mesmas tendências das blendas do tipo chia/nabo, girassol/dendê e canola/algodão. A segunda figura exhibe as correlações das blendas do tipo mamona/soja.

As análises das curvas expostas na Figura 28 confirmam a existência de uma correlação inversa entre a viscosidade cinemática e as demais propriedades físico-químicas avaliadas: massa específica, índice de refração e índice de iodo. Verifica-se que todas as curvas são decrescentes, que os valores dos coeficientes de determinação são bastante elevados e que as curvas 28b e 28d exibem tendência polinomial quadrática e a curva 28c linear. Essas correlações inversas podem ser explicadas a partir da composição em ésteres metílicos dos biodieseis. A viscosidade dos biodieseis aumenta com o aumento do tamanho das cadeias dos ésteres e diminui com o aumento do grau de instauração [23,24], enquanto para os

demais parâmetros é diferente, todos aumentam com a elevação do grau de insaturação, o índice de iodo é, inclusive, uma medida do grau de insaturação do biodiesel. Com relação ao tamanho da cadeia dos ácidos graxos, a massa específica aumenta com a diminuição da cadeia e o índice de refração diminui [111]. Ressalta-se que como a viscosidade apresenta correlação inversa com T_2 (Figura 28a), os demais parâmetros terão correlação direta.

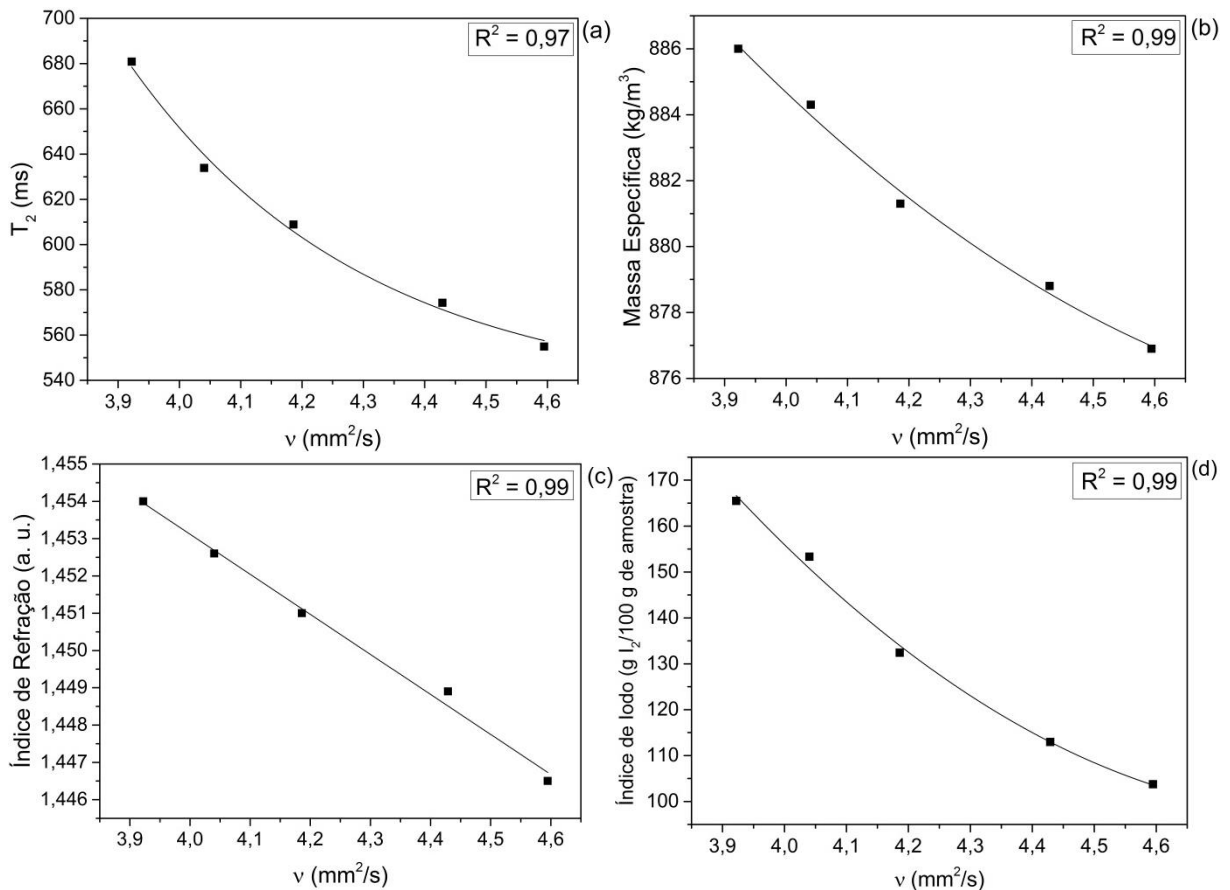


Figura 28. Curvas de correlação entre os valores de viscosidade cinemática (v) das blends do tipo linhaça/amendoim (nas proporções 10:90, 25:75, 50:50, 75:25 e 90:10) e: (a) T_2 ; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo.

Através da Figura 29 confirma-se que para amostras de biodiesel que contenham a mamona o comportamento é contrário, existem correlações diretas da viscosidade cinemática com a massa específica e com o índice de refração. As curvas são crescentes e também resultaram em excelentes coeficientes de determinação, sendo que a curva 18b apresentou tendência exponencial e a 18c polinomial quadrática. Assim, para amostras com mamona, como a viscosidade apresenta correlação inversa com T_2 (Figura 29a) a massa específica e o índice de refração também apresentarão. Apenas para o índice de iodo a correlação com a

viscosidade teve a mesma tendência apresentada para as blendas sem mamona, sendo uma correlação inversa com elevado coeficiente de determinação e tendência exponencial. Dessa forma, como a viscosidade apresenta correlação inversa com T_2 o índice de iodo apresentará correlação direta.

A mamona exibe esse comportamento anômalo porque a presença da hidroxila na estrutura do ricinoleato de metila (Figura 27) aumenta as ligações de hidrogênio intermoleculares incrementando tanto a viscosidade quanto a massa específica e o índice de refração, apesar desse éster metílico ser insaturado, o que tenderia a diminuir a viscosidade à medida que seu percentual aumentasse na mistura. Já para o índice de iodo a presença da hidroxila na estrutura do ricinoleato não interfere, pois apenas o grau de insaturação do biodiesel é medido. Assim, o que acaba intervindo na correlação inversa do índice de iodo com a viscosidade é a redução do percentual de ácidos graxos poli-insaturados na mistura, provenientes do biodiesel de soja, à medida que o percentual de biodiesel de mamona aumenta, visto que o ricinoleato é monoinsaturado.

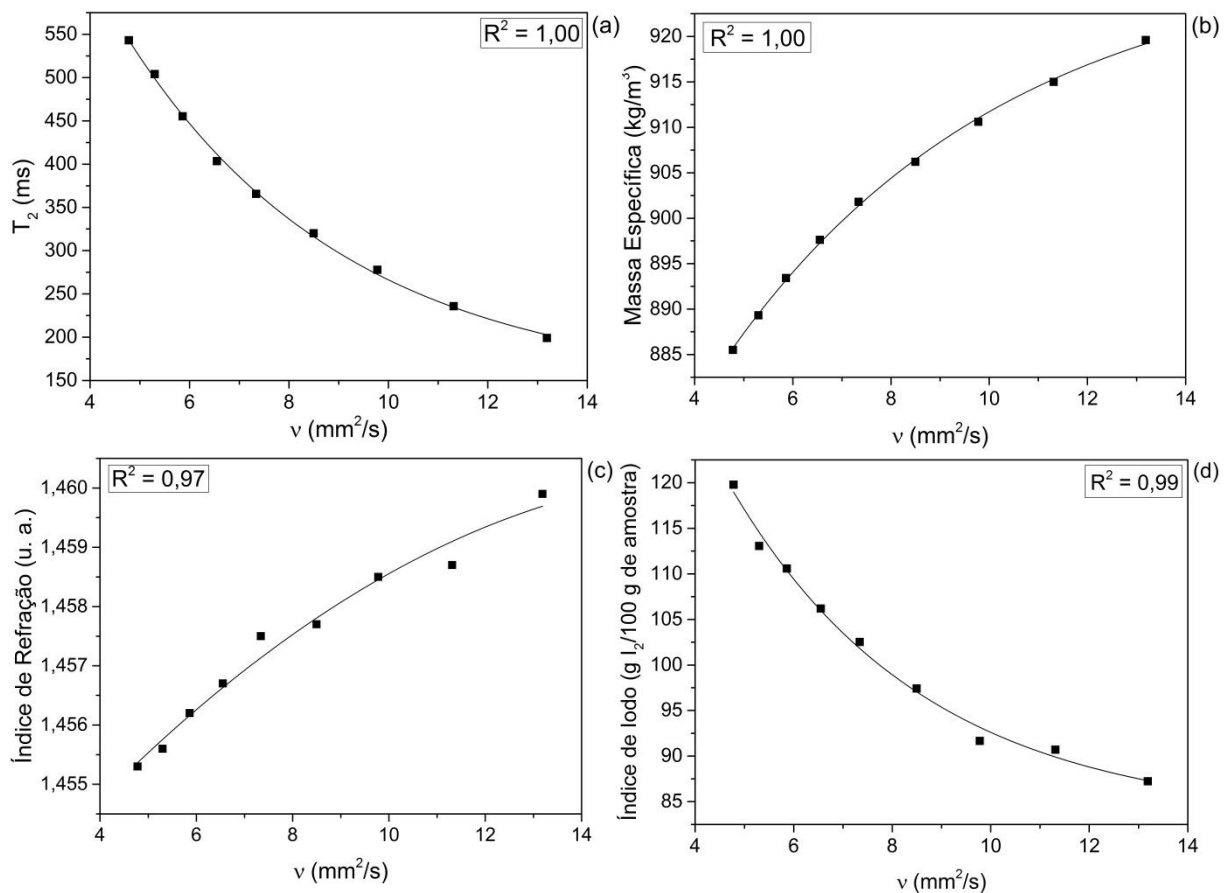


Figura 29. Curvas de correlação entre os valores de viscosidade cinemática (v) das blendas do tipo mamona/soja (nas proporções 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10) e: (a) T_2 ; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo.

Tabela 12. Propriedades físico-químicas dos biodieseis e das blends.

| Amostra | Viscosidade Cinemática (mm ² /s) | Massa específica (kg/m ³) [#] | Índice de Refração (u. a.) | Índice de Iodo (g de I ₂ /100 g de amostra) |
|--------------------------|---|--|----------------------------|--|
| Abóbora | 4,0687±0,0114 | 875,0 | 1,4522±0,00005 | 115,94±0,13 |
| Algodão | 4,2973±0,0077 | 878,6 | 1,4528±0,00005 | 112,44±0,68 |
| Algodão* | 4,3946±0,0013 | 881,5 | 1,4542±0,00005 | 119,42±0,98 |
| Amendoim | 4,6740±0,0005 | 876,4 | 1,4461±0,00005 | 100,64±0,16 |
| Canola | 4,1666±0,0033 | 873,3 | 1,4518±0,00008 | 111,83±0,23 |
| Canola* | 4,7067±0,0075 | 879,1 | 1,4536±0,00008 | 109,49±0,48 |
| Cártamo | 4,3306±0,0004 | 870,6 | 1,4490±0,00005 | 90,96±0,86 |
| Chia | 3,7163±0,0074 | 890,3 | 1,4569±0,00009 | 142,18±2,06 |
| Cutieira | 4,1907±0,0079 | 882,1 | 1,4506±0,00005 | 190,17±0,15 |
| Dendê | 4,5371±0,0054 | 878,5 | 1,4525±0,00005 | 105,50±0,005 |
| Dendê* | 4,5793±0,0380 | 871,8 | 1,4462±0,00008 | 55,62±0,19 |
| Gergelim | 4,2379±0,0398 | 875,3 | 1,4527±0,00009 | 110,36±0,66 |
| Girassol | 4,5609±0,0009 | 880,4 | 1,4492±0,00005 | 114,94±0,42 |
| Girassol* | 4,5813±0,0389 | 881,9 | 1,4553±0,00009 | 128,64±1,08 |
| Linhaça | 3,8390±0,0046 | 888,4 | 1,4549±0,00009 | 178,46±0,86 |
| Mamona | 12,2782±0,0393 | 915,5 | 1,4588±0,00005 | 90,87±0,78 |
| Mamona* | 15,4987±0,0046 | 924,8 | 1,4606±0,00005 | 84,53±0,07 |
| Melancia | 4,1818±0,0012 | 879,9 | 1,4550±0,00008 | 127,86±1,51 |
| Milho | 4,6255±0,0005 | 880,4 | 1,4493±0,00005 | 113,35±0,55 |
| Nabo Forrageiro | 5,3513±0,0102 | 876,0 | 1,4488±0,00005 | 100,81±0,76 |
| Nogueira | 3,4923±0,0003 | 877,0 | 1,4559±0,00008 | 157,15±0,56 |
| Soja | 4,2877±0,0004 | 880,9 | 1,4491±0,00005 | 123,38±1,11 |
| Soja* | 4,4494±0,0222 | 881,7 | 1,4550±0,00005 | 125,21±0,24 |
| Linhaça/Amendoim (10:90) | 4,5948±0,0096 | 876,9 | 1,4465±0,00009 | 103,73±0,52 |
| Linhaça/Amendoim (25:75) | 4,4292±0,0035 | 878,8 | 1,4489±0,00008 | 112,95±0,06 |
| Linhaça/Amendoim (50:50) | 4,1861±0,0004 | 881,3 | 1,4510±0,00008 | 132,41±0,49 |
| Linhaça/Amendoim (75:25) | 4,0403±0,0109 | 884,3 | 1,4526±0,00016 | 153,32±0,48 |
| Linhaça/Amendoim (90:10) | 3,9222±0,0133 | 886,0 | 1,4540±0,00005 | 165,47±0,77 |
| Chia/Nabo (10:90) | 5,2121±0,0005 | 877,9 | 1,4495±0,00005 | 115,15±0,005 |
| Chia/Nabo (25:75) | 4,9307±0,0005 | 879,9 | 1,4511±0,00005 | 129,05±0,28 |
| Chia/Nabo (50:50) | 4,4807±0,00005 | 883,5 | 1,4530±0,00013 | 149,49±0,43 |
| Chia/Nabo (75:25) | 4,0680±0,0008 | 886,9 | 1,4548±0,00005 | 170,76±0,75 |
| Chia/Nabo (90:10) | 3,9608±0,0095 | 888,6 | 1,4561±0,00005 | 179,45±0,35 |
| Girassol*/Dendê* (10:90) | 4,6470±0,0032 | 872,7 | 1,4469±0,00008 | 63,73±0,19 |
| Girassol*/Dendê* (25:75) | 4,6457±0,0019 | 874,4 | 1,4485±0,00008 | 76,86±0,46 |
| Girassol*/Dendê* (50:50) | 4,6047±0,0064 | 876,8 | 1,4509±0,00005 | 91,37±0,40 |
| Girassol*/Dendê* (75:25) | 4,5259±0,0014 | 879,1 | 1,4530±0,00005 | 107,19±0,02 |
| Girassol*/Dendê* (90:10) | 4,4979±0,0013 | 880,7 | 1,4544±0,00008 | 121,40±0,14 |
| Canola*/Algodão* (10:90) | 4,4490±0,0400 | 880,7 | 1,4542±0,00009 | 119,53±0,72 |
| Canola*/Algodão* (25:75) | 4,5315±0,0077 | 880,3 | 1,4541±0,00005 | 118,53±1,06 |
| Canola*/Algodão* (50:50) | 4,5328±0,0172 | 879,5 | 1,4537±0,00005 | 114,76±0,62 |
| Canola*/Algodão* (75:25) | 4,6272±0,0223 | 879,4 | 1,4538±0,00005 | 110,93±0,06 |
| Canola*/Algodão* (90:10) | 4,6348±0,0097 | 879,0 | 1,4536±0,00005 | 110,66±0,11 |
| Mamona*/Soja* (10:90) | 4,7809±0,0038 | 885,5 | 1,4553±0,00009 | 119,77±0,21 |
| Mamona*/Soja* (20:80) | 5,3005±0,0546 | 889,3 | 1,4556±0,00005 | 113,05±0,32 |
| Mamona*/Soja* (30:70) | 5,8613±0,0023 | 893,4 | 1,4562±0,00005 | 110,58±0,27 |
| Mamona*/Soja* (40:60) | 6,5512±0,0282 | 897,6 | 1,4567±0,00005 | 106,19±0,30 |
| Mamona*/Soja* (50:50) | 7,3416±0,0103 | 901,8 | 1,4575±0,00005 | 102,52±1,13 |
| Mamona*/Soja* (60:40) | 8,4972±0,0416 | 906,2 | 1,4577±0,00009 | 97,41±0,005 |
| Mamona*/Soja* (70:30) | 9,7802±0,0597 | 910,6 | 1,4585±0,00013 | 91,66±0,69 |
| Mamona*/Soja* (80:20) | 11,3136±0,0305 | 915,0 | 1,4587±0,00005 | 90,70±0,005 |
| Mamona*/Soja* (90:10) | 13,1891±0,0752 | 919,6 | 1,4599±0,00005 | 87,23±1,15 |

*Os biodieseis foram sintetizados a partir de óleos de origem comercial.

#A incerteza foi de 0,05 kg/m³ em todos os casos.

Além de demonstrar que o biodiesel puro e as blendas com mamona apresentam tendências distintas das demais amostras, as correlações exibidas nas Figuras 28 e 29 também confirmam que a técnica de RMN, baseada nos valores de T_2 das amostras, pode ser relacionada às propriedades físico-químicas de biodiesel. Entretanto, as correlações apresentadas em tais figuras foram construídas utilizando um número limitado de amostras, mais especificamente de blendas binárias compostas pelos mesmos tipos de biodieseis (linhaça/amendoim e mamona/soja), onde se altera apenas o percentual de cada um. Se o universo dos tipos de biodieseis utilizado nas correlações é expandido, os coeficientes de determinação (R^2) das correlações diminuem consideravelmente, conforme pode ser apurado através da Figura 30. Nessa figura as correlações entre os valores de viscosidade cinemática e T_2 e entre os valores de viscosidade cinemática e os demais parâmetros de qualidade das amostras (massa específica, índice de refração e índice de iodo) foi repetido, porém o conjunto de amostras foi ampliado de modo a abranger todos os biodieseis puros e todas as blendas, com exceção dos biodieseis e blendas de mamona.

Verifica-se que praticamente inexistiu correlação da viscosidade com a massa específica (Figura 30b) e com o índice de refração (Figura 30c), pois os valores dos coeficientes de determinação (R^2) foram baixíssimos. Vale destacar que, nesses dois casos, as respectivas tendências polinomial quadrática e linear geradas nas correlações das Figuras 28b e 28c foram aplicadas a fim de comparação. Já nas correlações da viscosidade com T_2 (Figuras 30a) e com o índice de iodo (Figura 30d) ocorreram reduções consideráveis dos valores de R^2 , quando comparados aos valores das correlações expostas nas Figuras 28a e 28d. Além disso, várias amostras nitidamente se distanciaram da tendência polinomial quadrática proposta na correlação com o índice de iodo (Figura 30d). É importante salientar que a tendência aplicada na correlação entre a viscosidade e T_2 (Figura 30a) também é exponencial, assim como na correlação exposta na Figura 28a.

Dessa forma, o uso das curvas de decaimento do sinal de CPMG das amostras juntamente com o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é de suma importância para possibilitar a expansão dos tipos de biodieseis numa mesma regressão gerando erros de previsão menores do que se forem realizadas simples correlações com T_2 .

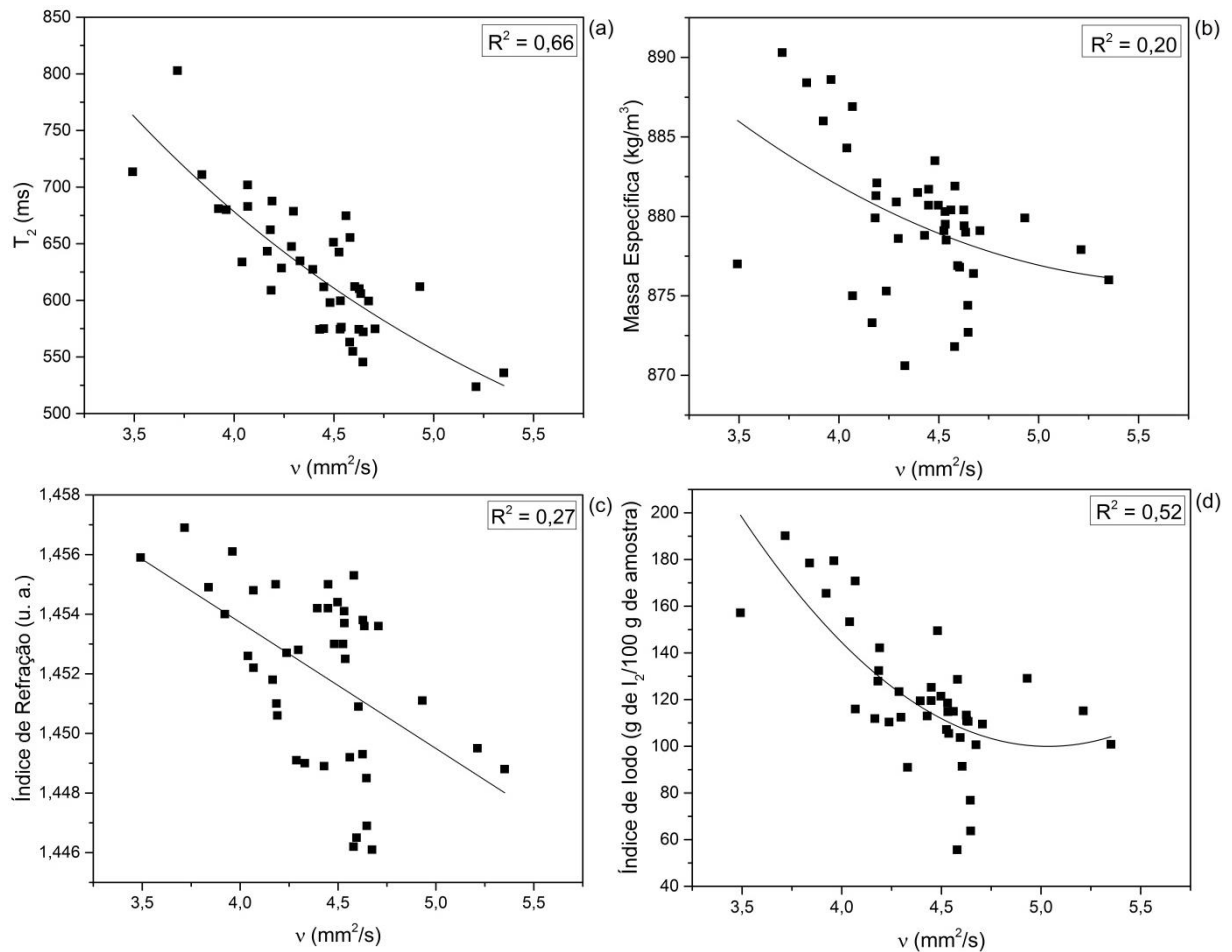


Figura 30. Curvas de correlação entre os valores de viscosidade cinemática (v) de todos os biodieseis puros e de todas as blends (com exceção dos biodieseis e das blends de mamona) e: (a) T_2 ; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo.

4.1.7 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

Como discutido anteriormente, as simples correlações entre os valores de viscosidade cinemática e T_2 e entre a viscosidade e as demais propriedades físico-químicas dos biodieseis foram essenciais para confirmar a potencialidade do uso de análises de RMN de baixo campo na determinação de parâmetros de qualidade desse biocombustível. Sendo assim, para explorar ainda mais essa potencialidade, o método de PLS foi usado para calcular as equações de calibração para a regressão multivariada dos dados de CPMG (variável dependente) e os respectivos valores de viscosidade, massa específica, índice de refração e índice de iodo dos biodieseis medidos através dos métodos ASTM (variáveis independentes).

As curvas que correlacionam os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS são exibidas nas Figuras 31, 32 e 33 e as informações importantes inerentes à qualidade dos modelos na Tabela 13.

Para realizar as correlações das Figuras 31 e 32 foram utilizados os dados de CPMG das amostras de sementes e óleos, respectivamente. Lembrando que o objetivo desse procedimento é prever as propriedades físico-químicas dos biodieseis através das análises de suas matérias-primas. Na Figura 33 os dados de CPMG são das próprias amostras de biodieseis e blendas.

Vale ressaltar que nos modelos criados eliminaram-se as amostras de mamona mediante as observações anteriores de que tais amostras apresentam tendências diferentes das demais. Também é importante destacar que a metodologia utilizada para a construção dos modelos PLS foi distinta para as amostras de sementes e óleos, devido ao baixo número de amostras nesses casos, como informado no procedimento experimental, e por isso o padrão das Figuras 31 e 32 não é igual ao da Figura 33, onde os modelos foram construídos para as amostras de biodieseis e blendas.

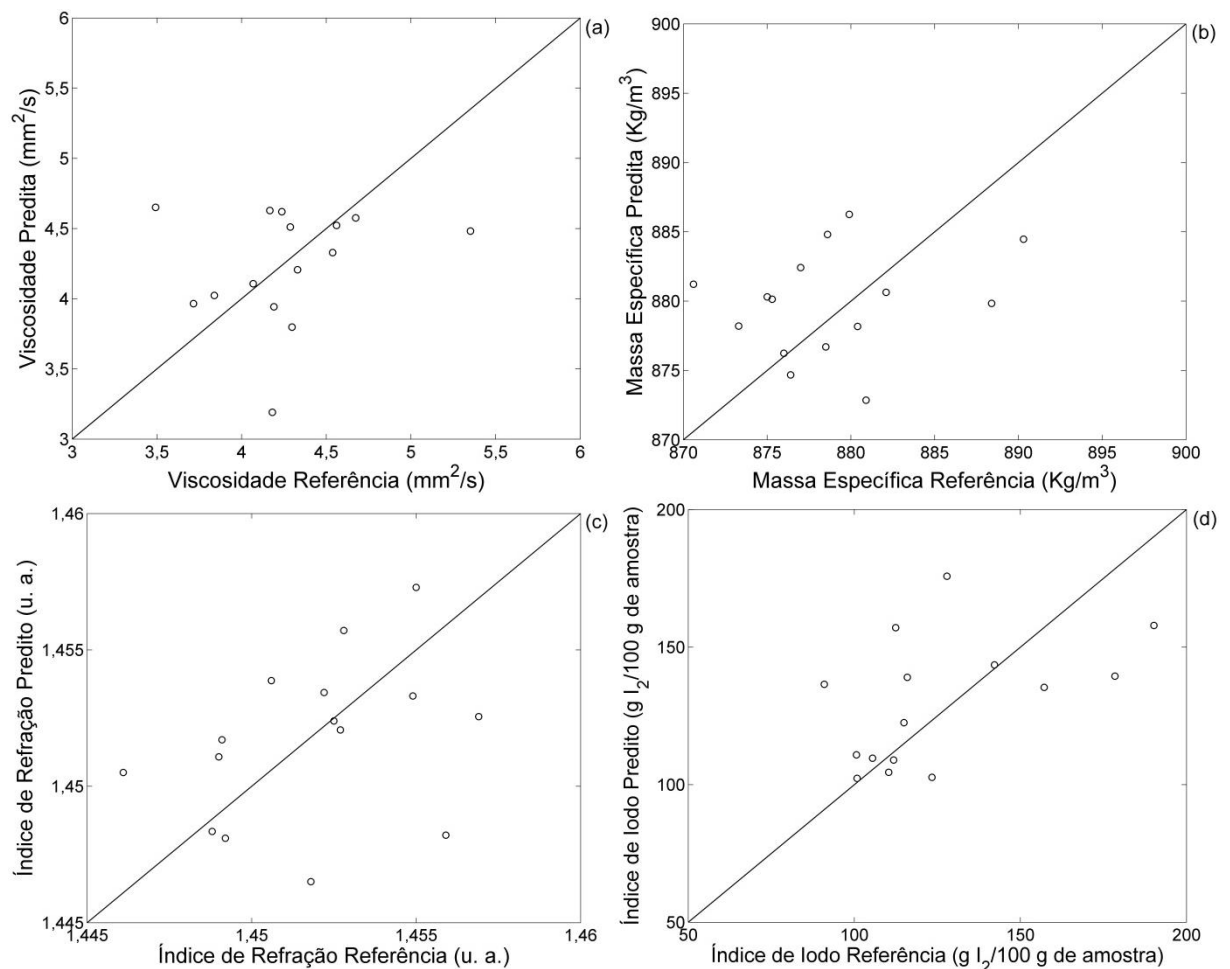


Figura 31. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados das análises das amostras de sementes.

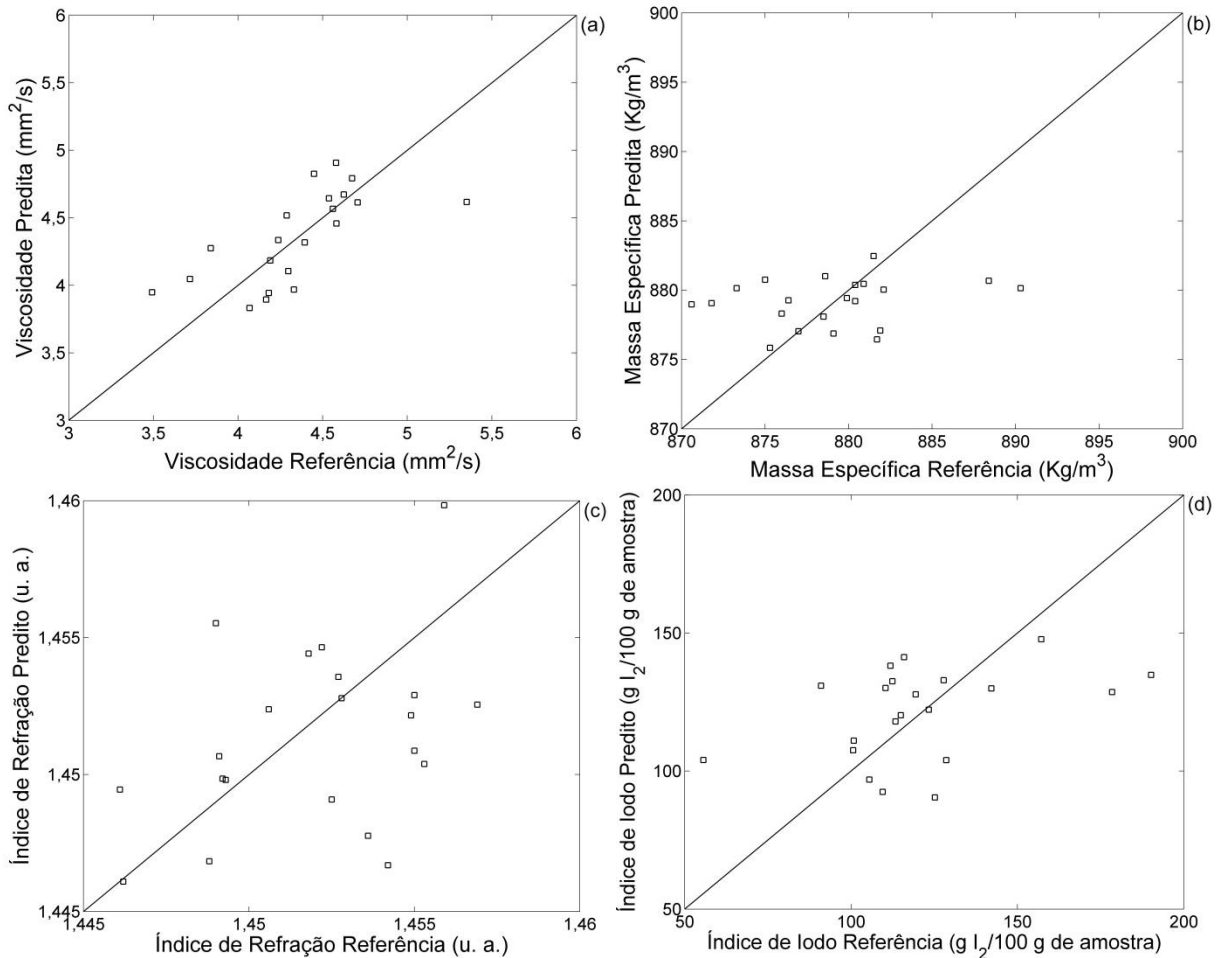


Figura 32. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados das análises das amostras de óleos.

Conforme pode ser observado a partir da Tabela 13, para realizar as correlações foram utilizadas quatro ou cinco variáveis latentes (VL) e verifica-se que a variância acumulativa foi superior a 99,2% em todos os casos.

O exame da Tabela 13 também expõe os baixíssimos valores dos coeficientes de determinação (R^2) das correlações originadas das análises das amostras de sementes e óleos, Figuras 31 e 32, o que indica as baixas linearidades de todos os modelos ou até mesmo a ausência de correlação. Os valores são inferiores a 0,2 em quase todos os casos, apenas para a determinação da viscosidade cinemática através das análises das amostras de óleos (Figura 32a) um valor de R^2 próximo a 0,5 foi alcançado. Uma avaliação visual das curvas apresentadas nas Figuras 31 e 32 já permite a verificação de que os pontos ficaram totalmente dispersos, evidenciando que a exatidão dos modelos não é adequada. Além disso, os valores das raízes dos erros quadráticos médios de predição

(RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction*) são superiores aos encontrados pelos modelos resultantes das análises das amostras de biodiesel e blends (Figura 33) para todas as propriedades físico-químicas. Esses resultados sugerem que a determinação da viscosidade cinemática, da massa específica, do índice de refração e do índice de iodo de biodiesel por RMN de baixo campo a partir das análises de suas matérias-primas não é ideal.

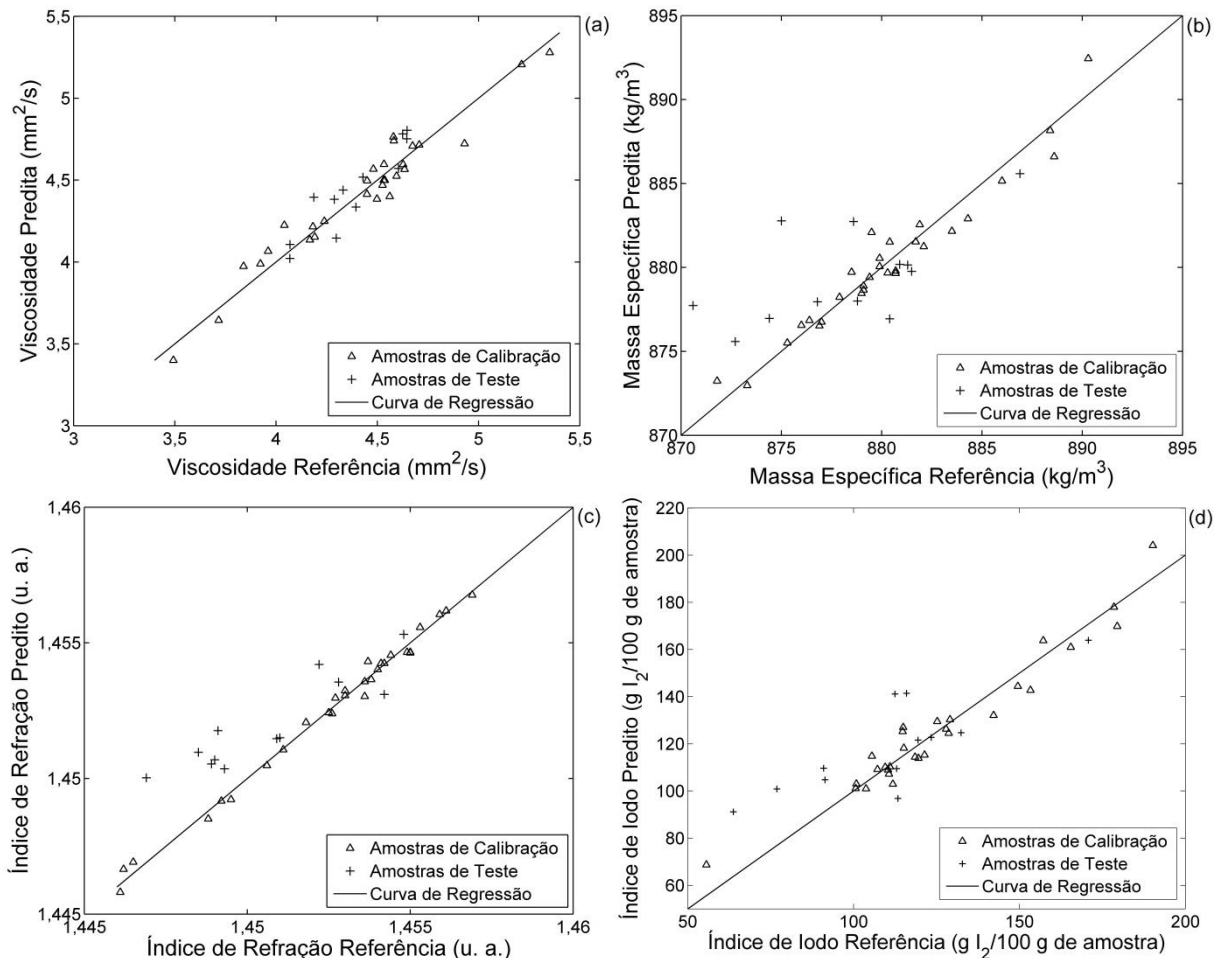


Figura 33. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados das análises das amostras de biodiesel puros e das blends sem mamona.

Por outro lado, os coeficientes de determinação (R^2) das correlações originadas das análises das amostras de biodiesel e blends (Figura 33) foram bastante elevados e indicam as altas linearidades dos modelos construídos, vide Tabela 13. Os valores são superiores a 0,94 em todos os casos. Além disso, os baixos valores de RMSEP em todas as correlações são um indicativo da exatidão dos modelos. Poucas amostras sofreram desvio da regressão para a massa

específica, o índice de refração e o índice de iodo (Figuras 33b, 33c e 33d), além disso, tais desvios não comprometeram os erros de predição de forma significativa. Em conjunto, tais características demonstram que os modelos criados são muito satisfatórios e que podem prever as propriedades dos biodieseis e blendas a partir dos dados de CPMG com bastante eficácia.

Tabela 13. Características dos modelos obtidos por PLS (Figuras 31, 32 e 33) com base nos dados de CPMG gerados no Maran.

| Curva | Propriedade | Amostras | VL | % de Variância Acumulada | R ² | RMSEP |
|-------|--------------------|----------------------|----|--------------------------|----------------|------------------------------|
| 31a | Viscosidade | Sementes | 5 | 99,58 | 0,0422 | 0,5 mm ² /s |
| 31b | Massa Específica | Sementes | 4 | 99,18 | 0,0440 | 5,7 kg/m ³ |
| 31c | Índice de Refração | Sementes | 5 | 99,63 | 0,1189 | 0,003 |
| 31d | Índice de Iodo | Sementes | 5 | 99,65 | 0,2302 | 26,6 g I ₂ /100 g |
| 32a | Viscosidade | Óleos | 4 | 99,54 | 0,4609 | 0,3 mm ² /s |
| 32b | Massa Específica | Óleos | 5 | 99,60 | 0,0478 | 4,6 kg/m ³ |
| 32c | Índice de Refração | Óleos | 5 | 99,60 | 0,1448 | 0,004 |
| 32d | Índice de Iodo | Óleos | 5 | 99,33 | 0,1692 | 26,1 g I ₂ /100 g |
| 33a | Viscosidade | Biodieseis e Blendas | 4 | 99,45 | 0,9432 | 0,1 mm ² /s |
| 33b | Massa Específica | Biodieseis e Blendas | 4 | 99,45 | 0,9422 | 3,7 kg/m ³ |
| 33c | Índice de Refração | Biodieseis e Blendas | 5 | 99,47 | 0,9914 | 0,002 |
| 33d | Índice de Iodo | Biodieseis e Blendas | 4 | 99,45 | 0,9413 | 17,6 g I ₂ /100 g |

Na predição da viscosidade (Figura 33a) o valor de RMSEP foi de 0,1 mm²/s. É interessante ressaltar que esse valor é compatível com a reprodutibilidade (R) do método ASTM D445, utilizado para obter a viscosidade cinemática das amostras. R é igual a 2,24% dos valores medidos, variando de 0,08 mm²/s para o biodiesel menos viscoso (nogueira) a 0,12 mm²/s para o biodiesel mais viscoso (nabo forrageiro). O valor de RMSEP também é comparável ao encontrado por Baptista *et al.* que desenvolveram uma metodologia para determinar a massa específica e a viscosidade cinemática de blendas de biodiesel produzidos a partir de soja, palma, colza e óleo de fritura usando espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) na faixa de 9000-4500 cm⁻¹. Os autores construíram um modelo PLS que originou um valor de RMSEP de 0,09 mm²/s para a viscosidade [31].

Para a determinação da massa específica, o modelo criado (Figura 33b) resultou em um valor de RMSEP de 3,7 kg/m³. Esse resultado também pode ser comparado aos obtidos em outros estudos. Cunha *et al.* criaram um método PLS a

partir do uso de espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier e um acessório de refletância total atenuada horizontal (HATR/m-FTIR) para prever a massa específica e o índice de refração dos biodieseis e blendas ternárias e quaternárias de soja, milho, girassol e canola. O valor de RMSEP para o modelo da massa específica foi de $0,2 \text{ kg/m}^3$ [30]. Já Ferrão *et al.*, também utilizando dados de HATR/m-FTIR, desenvolveram um modelo PLS com valor de RMSEP igual a $0,73 \text{ kg/m}^3$ para determinar a massa específica de blendas compostas por biodiesel de soja e diesel [34]. Enquanto no artigo já mencionado de Baptista *et al.* o valor de RMSEP para a massa específica foi de $0,9 \text{ kg/m}^3$ [31]. Apesar dos valores de RMSEP dos modelos aqui gerados serem superiores aos obtidos nos trabalhos citados, eles ainda são muito satisfatórios, pois o intervalo aceito pela ANP para a massa específica ($850\text{-}900 \text{ kg/m}^3$) tem uma variação de 50 kg/m^3 .

Para a predição do índice de refração (Figura 33c) o valor de RMSEP foi igual a $0,002$, enquanto Cunha *et al.* obtiveram o valor de $0,0001$ [30].

Já para o índice de iodo (Figura 33d) o valor de RMSEP foi elevado, sendo igual a $17,6 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ de amostra, muito superior à reprodutibilidade (R) do método utilizado para obtenção dos valores de referência (EN 14111) que é de $5 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ de amostra. O erro de predição também é bastante superior ao encontrado por Balabin e Safieva que construíram um modelo PLS baseado em dados de espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para determinação do índice de iodo de biodieseis de diversas matrizes oleaginosas, obtendo um valor de RMSEP igual $1,46 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ de amostra [35]. Entretanto, não há um limite estipulado pela ANP para essa propriedade físico-química e o índice de iodo dos biodieseis pode variar dentro de um intervalo bem amplo, como pode ser constatado na Tabela 12, onde o índice de iodo varia de $55,62 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ de amostra (biodiesel de dendê comercial) a $190,18 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ de amostra (biodiesel de chia), o que torna o erro de predição relativamente aceitável. Sendo assim, a praticidade do método proposto neste trabalho ainda é interessante, pois o método EN 14111 é muito demorado e exige o uso de reagentes altamente tóxicos.

Fica evidente então, baseando-se nas características dos modelos estabelecidos gerados a partir dos dados de CPMG, suas capacidades para prever as propriedades físico-químicas dos biodieseis analisando-se as próprias amostras de biodiesel e blendas. Essa constatação, somada aos fatos de que os equipamentos de RMN de baixo campo são de bancada, não requerem nenhuma

preparação prévia das amostras e o custo financeiro para mantê-los é baixo, pois eles não precisam de resfriamento como os de alto campo, a técnica se destaca no âmbito da aplicabilidade em laboratórios de qualidade de setores industriais.

Modelos também foram criados apenas com as amostras de biodiesel e blendas de mamona. A Figura 34 exibe as curvas que correlacionam os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS e as informações importantes inerentes à qualidade dos modelos são mostradas na Tabela 14.

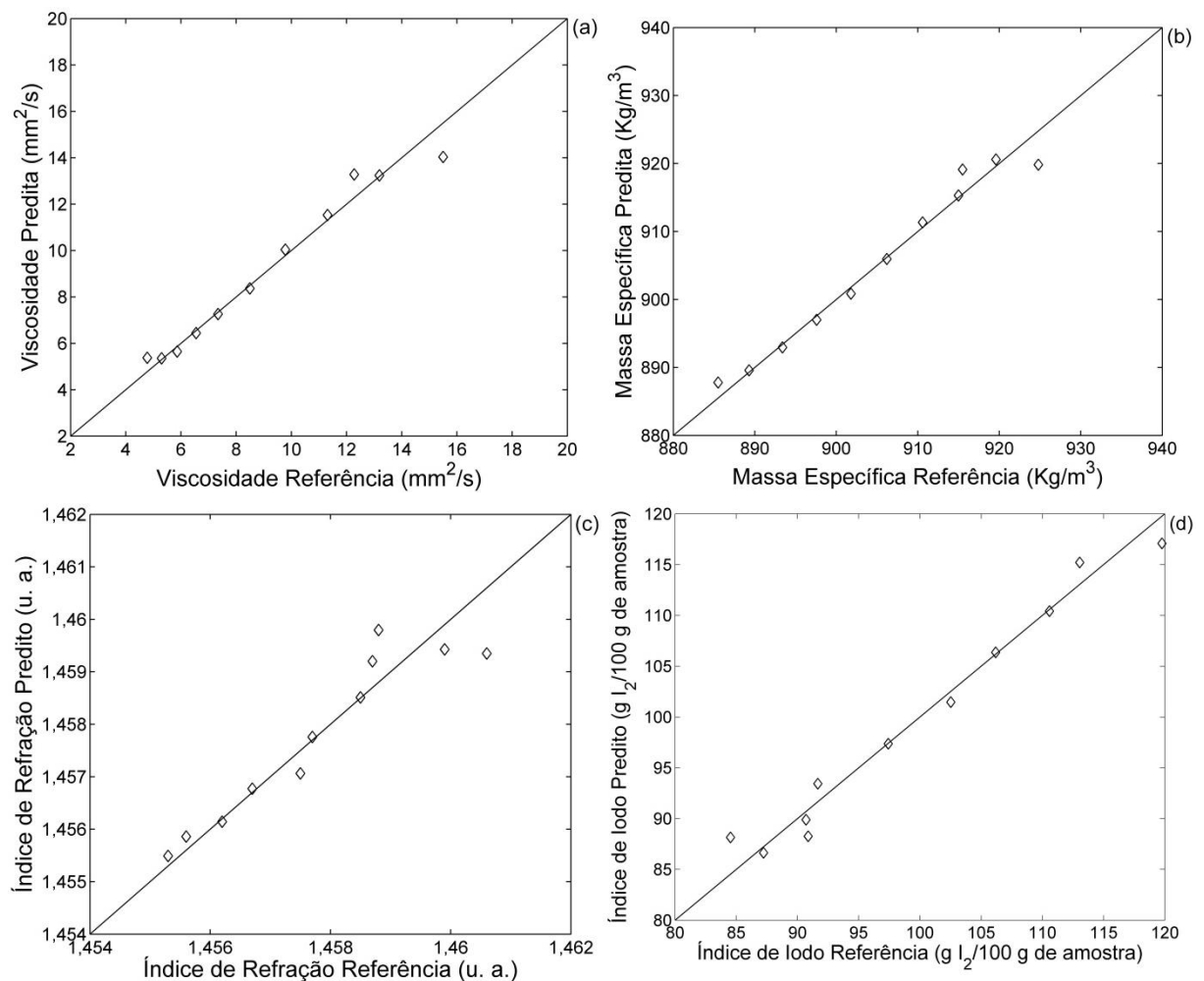


Figura 34. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas de mamona.

Para realizar as correlações foram utilizadas três variáveis latentes (VL) e a variância acumulativa foi superior a 99,6% em todos os casos. Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) das curvas indicam a alta linearidade dos modelos

e os baixos valores de RMSEP, em todas as correlações, são um indicativo da exatidão dos mesmos. Os valores de RMSEP para a viscosidade cinemática, massa específica, índice de refração e índice de iodo foram, respectivamente: 0,6 mm²/s, 2,0 kg/m³, 0,0005 e 1,8 g I₂/100 g de amostra. Apenas um desvio evidente ocorreu na regressão do índice de refração (Figura 34c), onde as blendas com elevados teores de biodiesel de mamona (maiores ou iguais a 80%) e os biodieseis puros de mamona fugiram da linearidade, mas isso não interferiu significativamente no erro de previsão do modelo. Assim, essas características demonstram que os modelos criados também são muito satisfatórios e que podem prever as propriedades dos biodieseis e blendas de mamona a partir dos dados de CPMG de forma eficiente.

Salienta-se também que os valores de RMSEP para a massa específica, o índice de refração e o índice de iodo dos modelos construídos para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Tabela 14) foram inferiores aos obtidos para as amostras de biodiesel e blendas sem mamona (Tabela 13). O valor para o índice de iodo, inclusive, é inferior à reprodutibilidade do método EN 14111. Isso pode ser relacionado ao fato de que os modelos PLS criados para um único tipo de blenda, como no caso da mamona/soja, onde se altera apenas o percentual de cada biodiesel, geram melhores resultados. Por outro lado, quando há uma variedade maior dos tipos de biodieseis utilizado na construção dos modelos PLS, os valores dos erros de predição aumentam, como já foi discutido anteriormente em outra situação semelhante (Pág. 75, primeiro parágrafo).

Tabela 14. Características dos modelos obtidos por PLS com base nos dados de CPMG gerados no Maran para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 34).

| Curva | Propriedade | VL | % de Variância Acumulada | R ² | RMSEP |
|-------|--------------------|----|--------------------------|----------------|--|
| 34a | Viscosidade | 3 | 99,75 | 0,9715 | 0,6 mm ² /s |
| 34b | Massa Específica | 3 | 99,75 | 0,9727 | 2,0 kg/m ³ |
| 34c | Índice de Refração | 3 | 99,76 | 0,8874 | 0,0005 |
| 34d | Índice de Iodo | 3 | 99,59 | 0,9732 | 1,8 g I ₂ /100 g de amostra |

A alta viscosidade do biodiesel de mamona (12,2782 mm²/s) acaba sendo um entrave para seu uso como combustível, não só em amostras puras (B100), mas também em misturas com diesel. Entretanto, a formação de blendas com outros biodieseis pode ser uma solução para viabilizar a sua utilização. Nesse sentido, os modelos obtidos por PLS, criados com os dados gerados por CPMG, se mostraram

altamente significativos para avaliar os parâmetros de qualidade das blendas de mamona.

4.2 Estudos realizados no Specfit da Fine Instrument Technology (FIT)

4.2.1 Modelos PLS construídos com base em dados de CPMG

No equipamento de RMN de baixo campo Specfit as amostras de sementes intactas, óleos, biodieseis e blendas também foram analisadas por CPMG, de modo que as curvas de decaimento resultantes são exibidas nas Figuras 35 e 36. Lembrando que não houve uma preocupação com a massa das amostras, elas continham a altura máxima permitida dentro do tubo de amostra, que é baseada na altura da sonda do equipamento, e por isso as curvas de decaimento foram normalizadas.

Apesar do decaimento da amostra de sementes de milho ter sido obtido com uma boa razão sinal/ruído, ele não foi mostrado na Figura 35a, para que a comparação com os resultados gerados no Maran seja mais coerente. Nessa figura, os decaimentos mais longos dos óleos de chia (curva em amarelo), nojeira (curva em vermelho) e linhaça (curva em azul claro) resultaram nos maiores valores de T_2 (151,49, 144,10 e 143,13 ms, respectivamente), sendo condizentes com as menores viscosidades de seus biodieseis (Tabela 12). Enquanto o óleo de mamona, o mais viscoso de todos, resultou no decaimento mais curto (curva em verde escuro) com o menor valor de T_2 (22,93 ms), como esperado.

Esses resultados também estão totalmente de acordo com os gerados pelas próprias amostras de biodieseis (Figura 35c), uma vez que as curvas de decaimento dos biodieseis de nojeira, chia e linhaça também foram os mais longos, com valores de T_2 iguais a 974,40, 957,04 e 894,11 ms, respectivamente. Além disso, os biodieseis de mamona comercial e extraído originaram os decaimentos mais curtos, com os respectivos valores de T_2 : 191,16 e 242,68 ms.

Já dentre as curvas de decaimento das amostras de óleos (Figura 35b), o óleo de nojeira novamente apresentou o maior valor de T_2 (200,94 ms) devido sua baixa viscosidade e os óleos de mamona comercial e extraído geraram os menores valores de T_2 (25,85 e 41,52 ms, respectivamente).

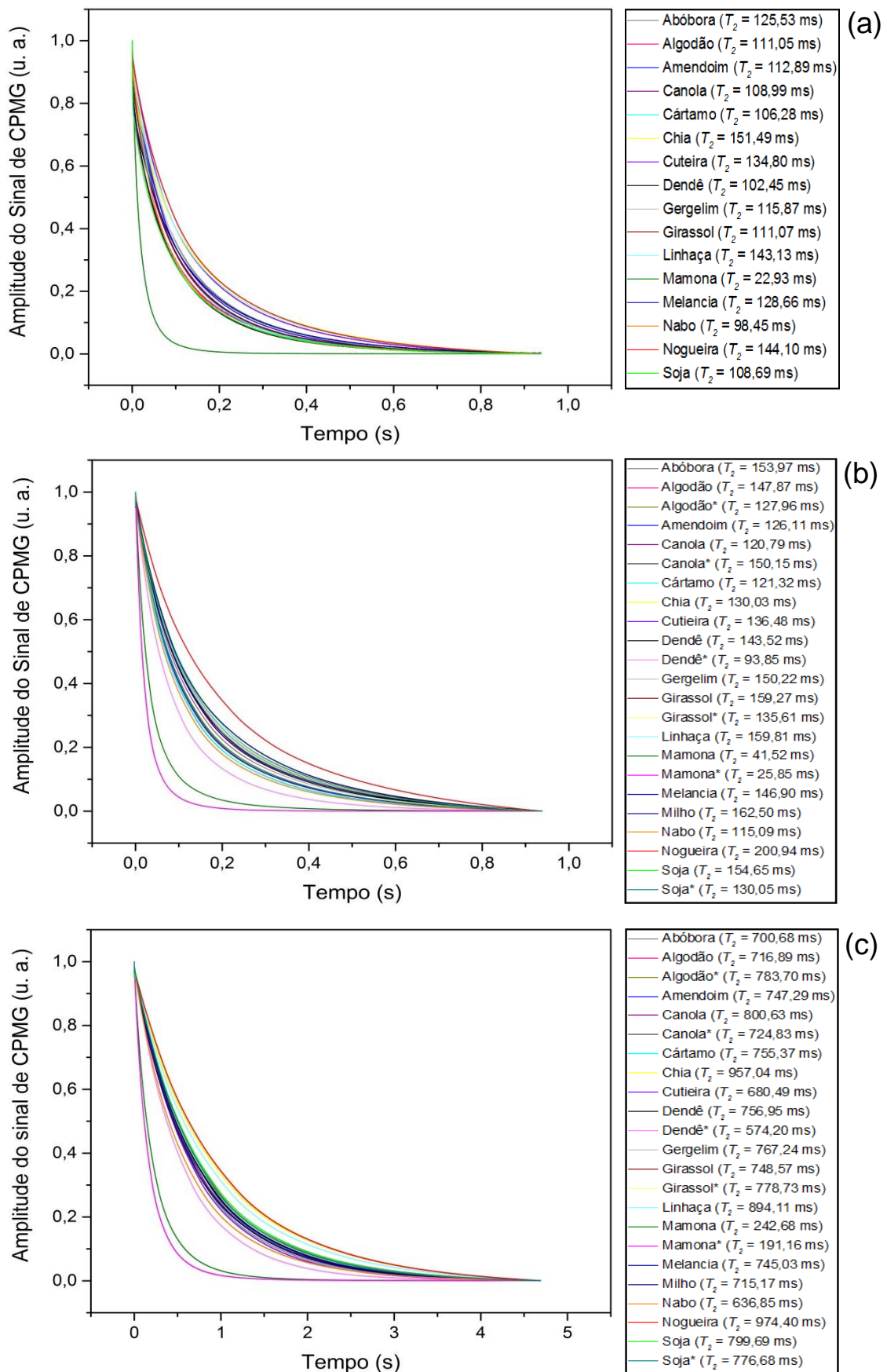


Figura 35. Curvas de decaimento das amostras de (a) sementes, (b) óleos e (c) biodieseis obtidas por CPMG no Specfit.

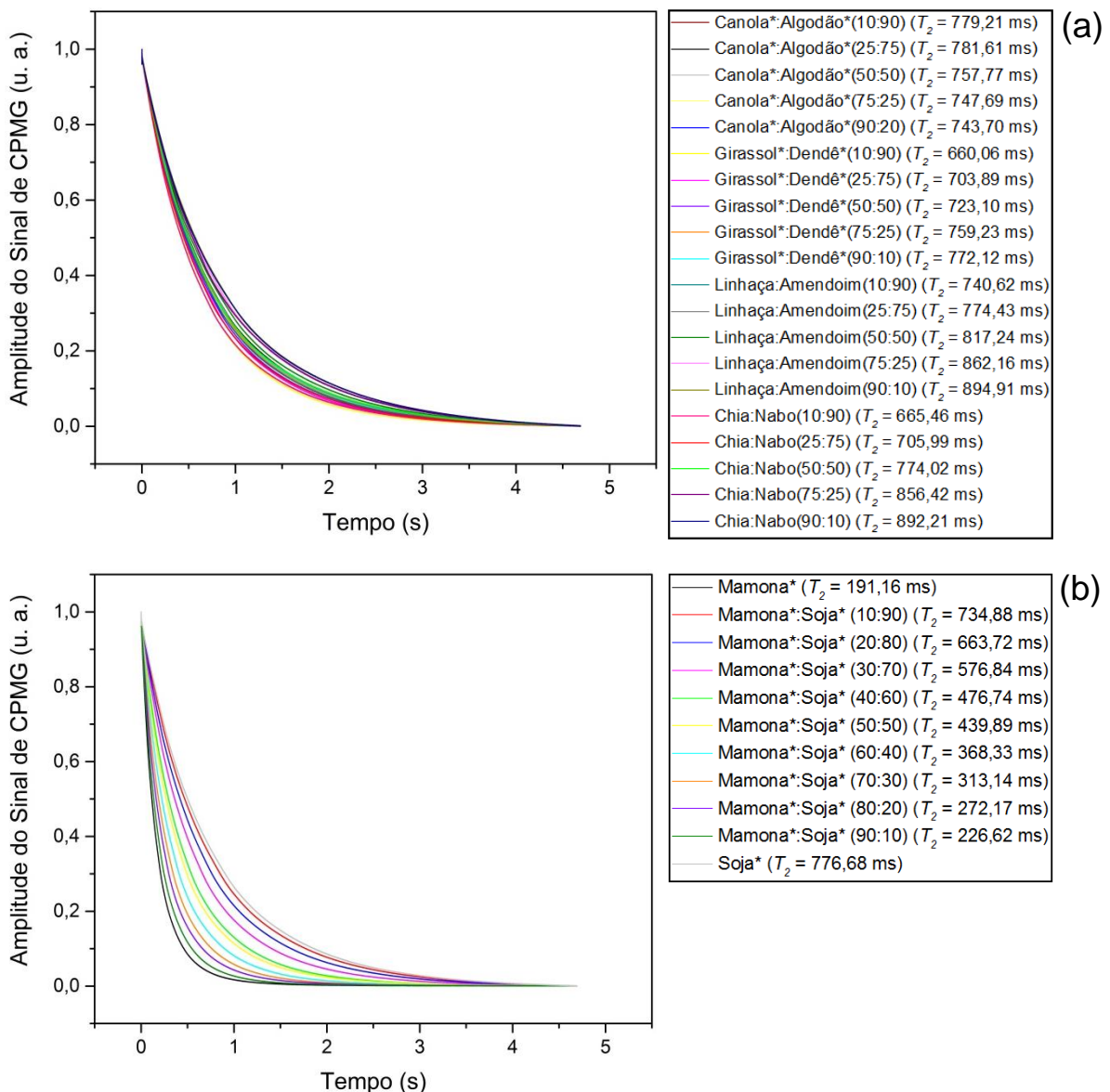


Figura 36. Curvas de decaimento das amostras de (a) blendas sem mamona e (b) blendas de mamona obtidas por CPMG no Specfit.

Quando se compara as curvas de decaimento da Figura 35 com as das amostras de sementes, óleos e biodieseis obtidas no Maran (Figuras 22, 23 e 24), também é possível verificar que os resultados foram muito semelhantes, tanto para as amostras com decaimentos mais curtos quanto para as amostras com decaimentos mais longos.

Por outro lado, a interpretação da Figura 36a, que expõe as curvas de decaimento das blendas sem mamona, indica uma melhora significativa nos resultados quando se compara com as curvas obtidas para as mesmas amostras no Maran (Figura 25). Isso porque quanto maior a proporção do biodiesel mais viscoso na blenda menor deveria ser o valor de T_2 da amostra, o que não ocorreu em algumas situações para as blendas do tipo canola/algodão, girassol/dendê e

chia/nabo no Maran. Enquanto para os dados gerados no Specfit isso aconteceu apenas uma vez, onde era esperado que a blenda canola/algodão (25:75) tivesse um menor valor de T_2 em relação à blenda canola:algodão (10:90), visto que o biodiesel de canola é mais viscoso, o que não ocorreu. Melhorias como essa são almejadas porque o Specfit opera com um campo magnético externo quase sete vezes maior do que o Maran.

A Figura 36b, que exhibe as curvas de decaimento das blendas do tipo mamona/soja, também é bastante semelhante à Figura 26, que mostra as mesmas curvas obtidas no Maran. Como o biodiesel de mamona é muito mais viscoso do que o de soja, à medida que o percentual do biodiesel de mamona aumenta a curva decai mais rapidamente e o valor de T_2 diminui.

O método de regressão PLS também foi usado para calcular as equações de calibração para a regressão multivariada dos dados de CPMG (variável dependente) gerados no Specfit e os respectivos valores de viscosidade, massa específica, índice de refração e índice de iodo dos biodieseis medidos através dos métodos ASTM (variáveis independentes). As curvas que correlacionam os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS são expostas nas Figuras 37, 38 e 39 e as características dos modelos na Tabela 15.

Conforme pode ser observado a partir da Tabela 15, para construir os modelos com os dados das amostras de sementes e óleos foram utilizadas 3 variáveis latentes (VL) e com os dados das amostras de biodieseis e blendas foram utilizadas 7 VL. Verifica-se também que a variância acumulativa foi superior a 99,6% em todos os casos.

A avaliação da Tabela 15 também revela melhorias apreciáveis dos coeficientes de determinação (R^2) das correlações originadas das análises das amostras de sementes (Figura 37) quando comparados aos valores obtidos nos estudos realizados no Maran (Tabela 13). As linearidades dos modelos construídos para determinação da viscosidade, massa específica e índice de refração ainda são baixas, mas para o índice de iodo R^2 atingiu o valor de 0,9019. Com relação aos valores de RMSEP dos modelos, eles também foram bastante inferiores aos resultantes dos estudos efetuados no Maran para viscosidade, massa específica e índice de iodo, enquanto para o índice de refração os valores foram iguais. O valor de RMSEP para o índice de iodo (9,1 g I_2 /100 g de amostra) foi, inclusive, menor do que os obtidos através das análises das amostras de óleos e biodieseis e blendas

nos dois equipamentos. Mesmo que os resultados tenham sido melhores, o julgamento das curvas apresentadas na Figura 37 permite a verificação de que os pontos ficaram muito dispersos, evidenciando que a exatidão dos modelos ainda não é adequada. A exceção é o modelo criado para determinação do índice de iodo (Figura 37d).

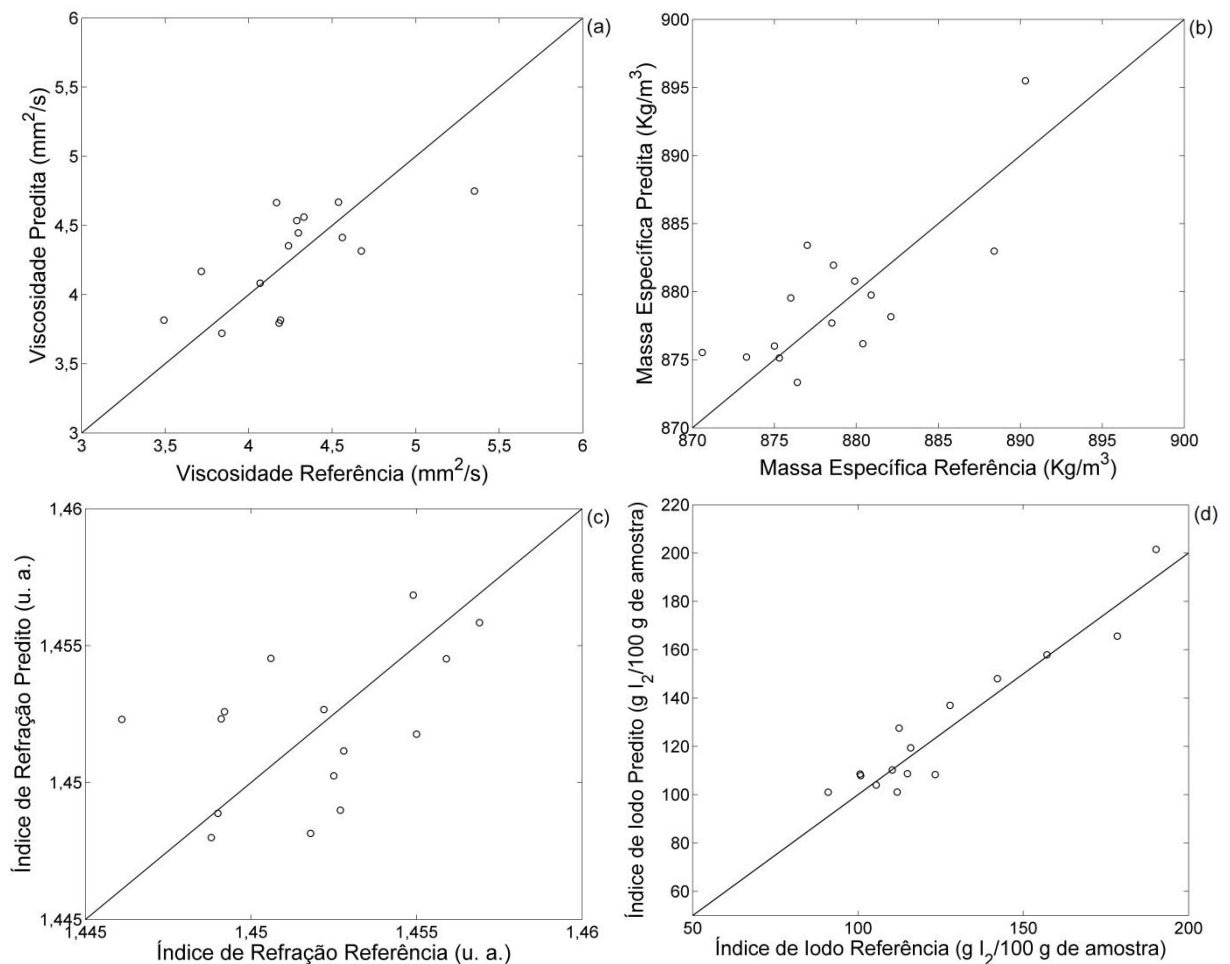


Figura 37. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de sementes.

No que tange aos modelos PLS construídos para as amostras de óleos (Figura 38), baseando-se nos coeficientes de determinação (R^2) e RMSEP (Tabela 15), os resultados sugerem que a qualidade das correlações foi inferior a das geradas das análises das amostras de sementes. Já a comparação com os modelos obtidos no Maran (Figura 32, Tabela 13) revela que os valores de R^2 continuaram baixíssimos, sendo inferiores a 0,3, e a avaliação visual das curvas também permite verificar que os pontos ficaram completamente dispersos, confirmando que a

exatidão dos modelos não é adequada. Além disso, os valores de RMSEP obtidos no Specfit por CPMG foram um pouco maiores do que os resultantes dos modelos construídos com dados do Maran.

Mais uma vez os resultados sugerem que a determinação das propriedades físico-químicas de biodieseis por RMN de baixo campo a partir das análises de suas matérias-primas não é interessante.

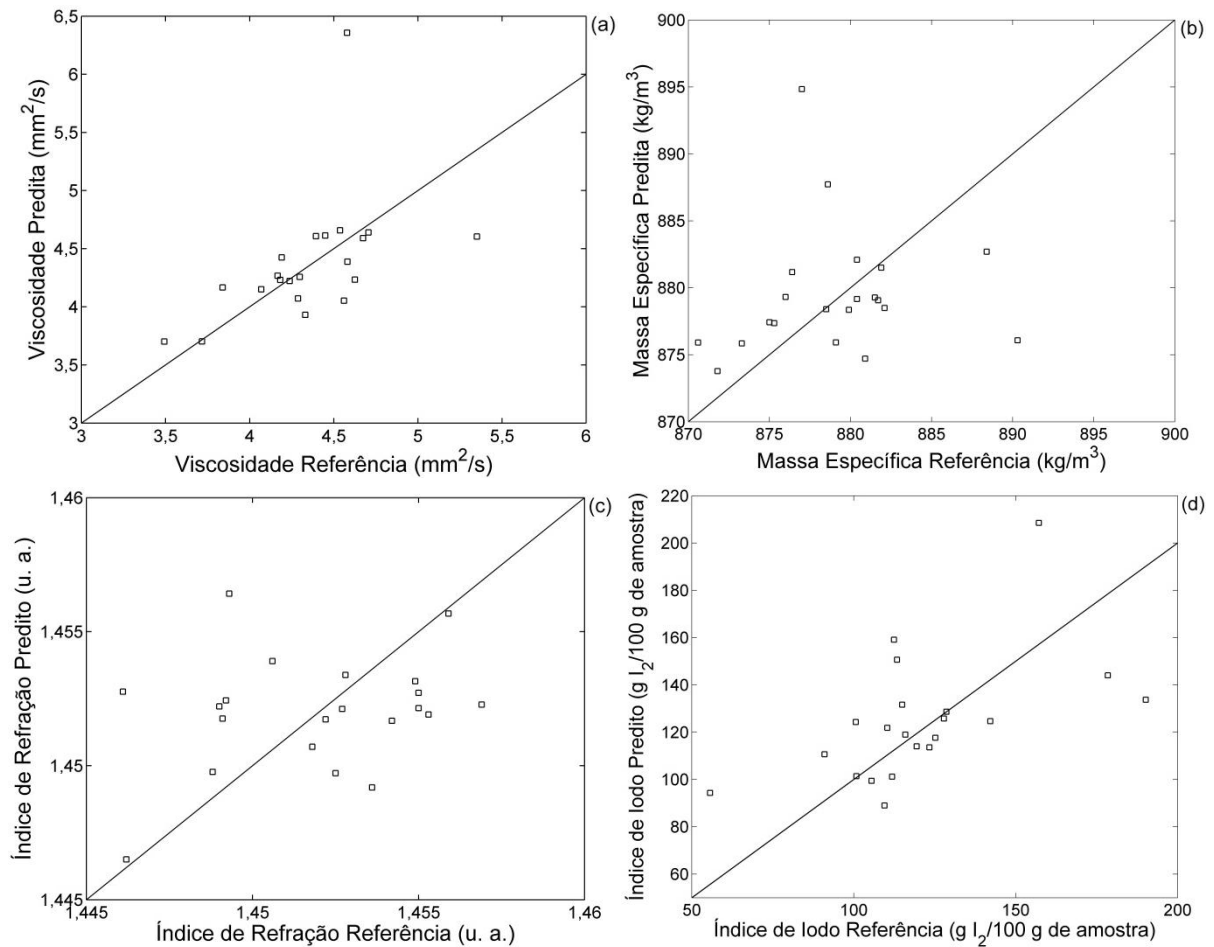


Figura 38. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de óleos.

Contudo, nos casos dos modelos PLS construídos com os dados de CPMG das próprias amostras de biodieseis e blends (Figura 39) os resultados novamente foram muito promissores, indicando que os modelos podem prever as propriedades físico-químicas das amostras com acurácia. Apesar dos coeficientes de determinação (R^2) serem inferiores aos obtidos nos estudos realizados no Maran (Tabela 13), eles continuaram muito satisfatórios, pois são superiores a 0,88 (Tabela 15). Além disso, poucas amostras sofreram desvio das regressões para a

viscosidade, massa específica, índice de refração e o índice de iodo (Figura 39), e tais desvios não comprometeram os erros de predição (RMSEP) de forma significativa. Os valores de RMSEP para a massa específica ($3,1 \text{ kg/m}^3$) e o índice de iodo ($15,5 \text{ g I}_2/100 \text{ g de amostra}$) foram menores do que os resultantes das análises no Maran ($3,7 \text{ kg/m}^3$ e $17,6 \text{ g I}_2/100 \text{ g de amostra}$, respectivamente), enquanto para a viscosidade cinemática o valor foi o mesmo ($0,1 \text{ mm}^2/\text{s}$). Apenas para o índice de refração o valor de RMSEP gerado com os dados do Specfit ($0,003$) foi um pouco superior ao obtido a partir do Maran ($0,002$).

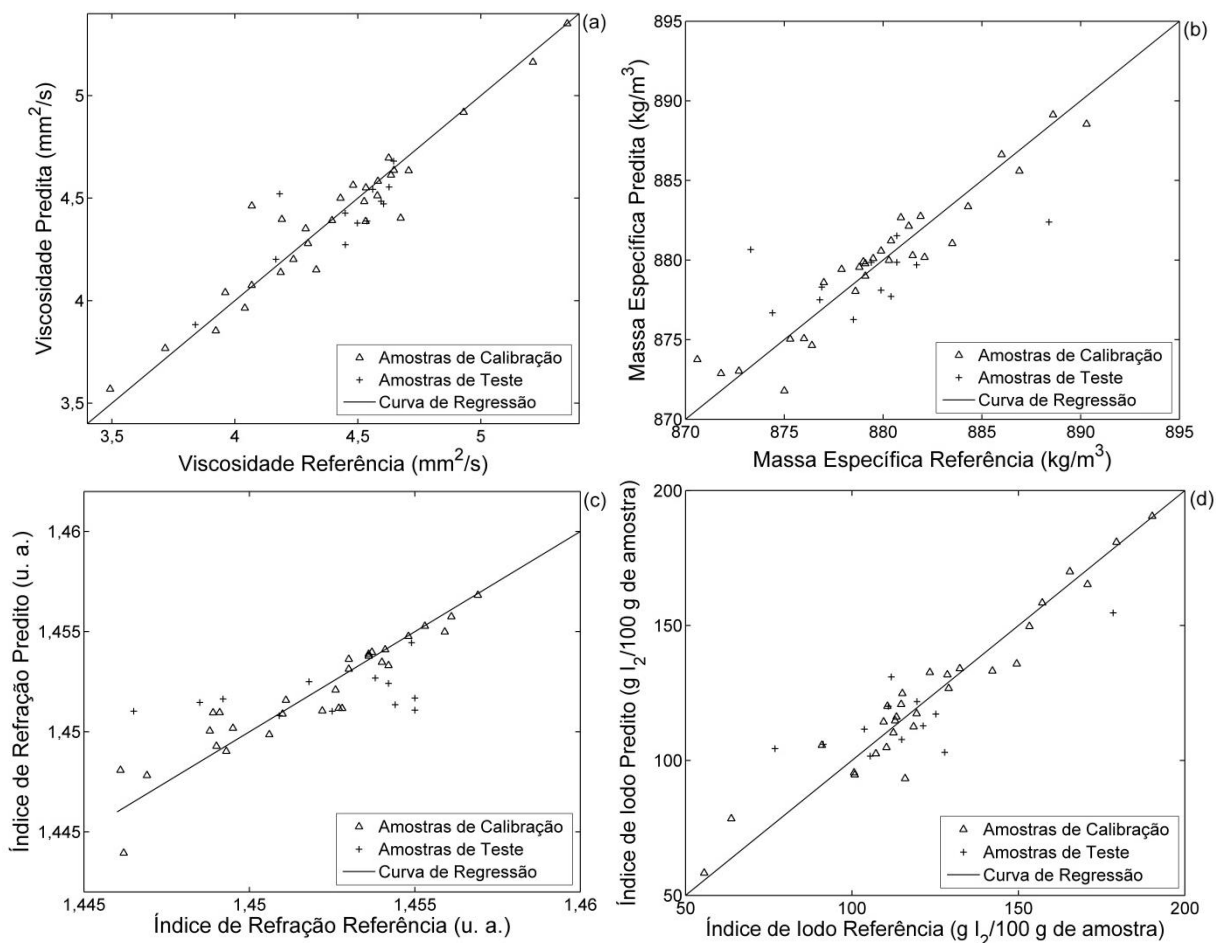


Figura 39. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieséis puros e das blendas sem mamona.

Com os dados de CPMG gerados no Specfit, regressões por PLS também foram realizadas apenas com as amostras de biodiesel e blendas de mamona, assim como nos estudos efetuados com dados do Maran. A Figura 40 apresenta as curvas que correlacionam os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e

os valores preditos pelos modelos PLS, enquanto as informações relacionadas à qualidade dos modelos na Tabela 16.

Tabela 15. Características dos modelos obtidos por PLS (Figuras 37, 38 e 39) com base nos dados de CPMG gerados no Specfit.

| Curva | Propriedade | Amostras | VL | % de Variância Acumulada | R ² | RMSEP |
|-------|--------------------|----------------------|----|--------------------------|----------------|------------------------------|
| 37a | Viscosidade | Sementes | 3 | 99,84 | 0,4414 | 0,3 mm ² /s |
| 37b | Massa Específica | Sementes | 3 | 99,84 | 0,5778 | 3,6 Kg/m ³ |
| 37c | Índice de Refração | Sementes | 3 | 99,56 | 0,2074 | 0,003 |
| 37d | Índice de Iodo | Sementes | 3 | 99,84 | 0,9019 | 9,1 g I ₂ /100 g |
| 38a | Viscosidade | Óleos | 3 | 99,94 | 0,2451 | 0,5 mm ² /s |
| 38b | Massa Específica | Óleos | 3 | 99,93 | 0,0154 | 6,2 Kg/m ³ |
| 38c | Índice de Refração | Óleos | 3 | 99,94 | 0,0681 | 0,003 |
| 38d | Índice de Iodo | Óleos | 3 | 99,93 | 0,2894 | 26,3 g I ₂ /100 g |
| 39a | Viscosidade | Biodieseis e Blendas | 7 | 99,99 | 0,9136 | 0,1 mm ² /s |
| 39b | Massa Específica | Biodieseis e Blendas | 7 | 99,98 | 0,9080 | 3,1 Kg/m ³ |
| 39c | Índice de Refração | Biodieseis e Blendas | 7 | 99,98 | 0,8805 | 0,003 |
| 39d | Índice de Iodo | Biodieseis e Blendas | 7 | 99,98 | 0,9316 | 15,5 g I ₂ /100 g |

Para realizar as correlações foram utilizadas três variáveis latentes (VL) e a variância acumulativa foi de 100,0% em todos os casos. Além disso, os coeficientes de determinação (R²) foram superiores a 0,95, indicando a alta linearidade dos modelos. Comparativamente, os resultados foram ainda muito relevantes porque para prever a viscosidade cinemática, a massa específica e o índice de refração os valores de R² foram maiores do que os gerados nos estudos realizados no Maranhão (Tabela 14) e os valores de RMSEP foram inferiores. Apenas para o índice de iodo R² foi um pouco menor e RMSEP um pouco maior. Um pequeno desvio também ocorreu na regressão do índice de iodo (Figura 40d), onde algumas amostras se distanciaram da linearidade, mas isso não interferiu significativamente no erro de previsão do modelo.

Essas características confirmam que os modelos construídos especificamente para prever as propriedades físico-químicas dos biodieseis e blendas de mamona, através dos dados de CPMG, também são muito satisfatórios, de modo que as propriedades podem ser determinadas de maneira eficaz.

Vale ressaltar que mais uma vez os valores de RMSEP para a massa específica, o índice de refração e o índice de iodo dos modelos construídos para as

amostras de biodiesel puro e blends de mamona (Tabela 16) foram inferiores aos obtidos para as amostras de biodiesel e blends sem mamona (Tabela 15), enquanto para a viscosidade foi um pouco superior.

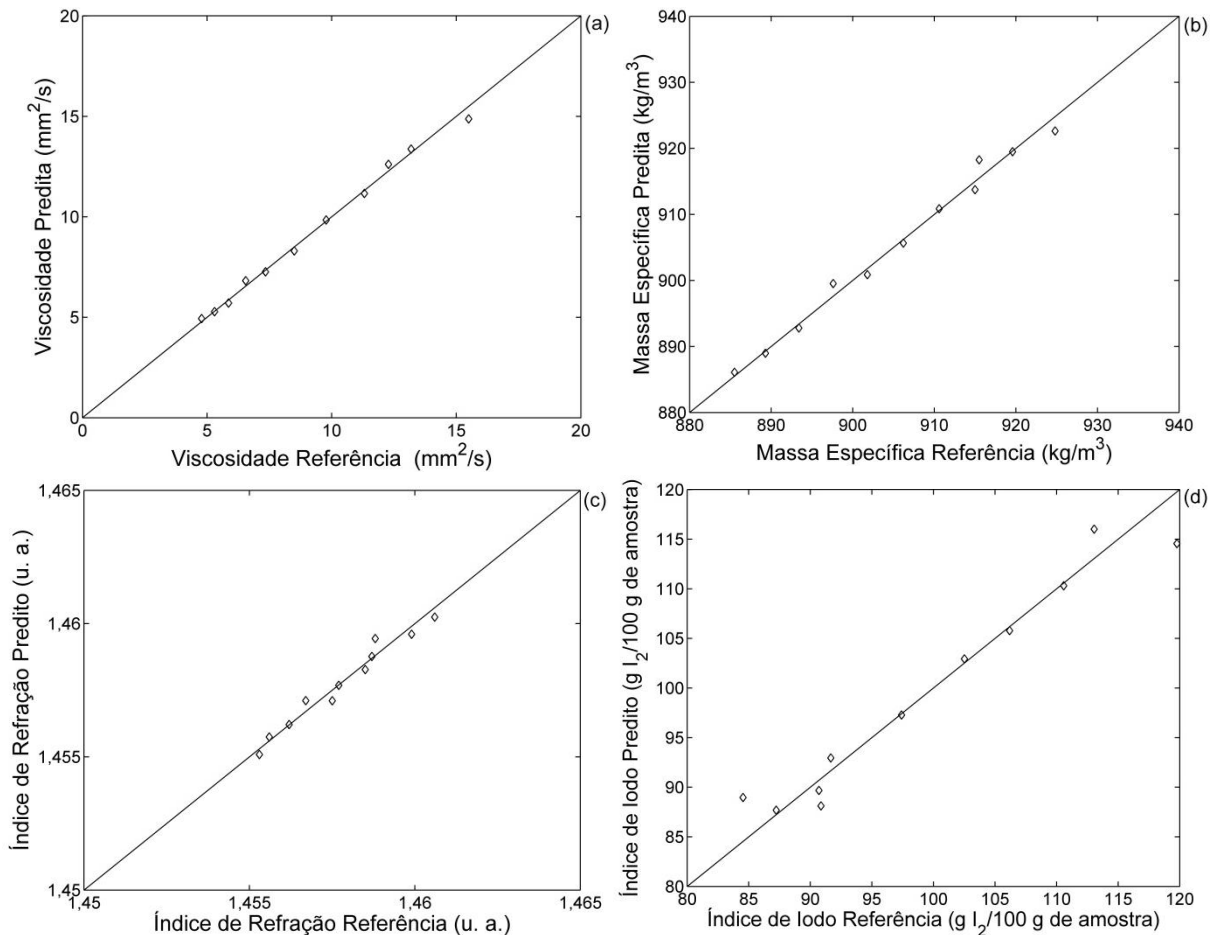


Figura 40. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CPMG usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieseis puros e das blends de mamona.

Tabela 16. Características dos modelos obtidos por PLS com base nos dados de CPMG gerados no Specfit para as amostras de biodiesel puro e blends de mamona (Figura 40).

| Curva | Propriedade | VL | % de Variância Acumulada | R ² | RMSEP |
|-------|--------------------|----|--------------------------|----------------|--|
| 40a | Viscosidade | 3 | 100,00 | 0,9947 | 0,3 mm ² /s |
| 40b | Massa Específica | 3 | 99,99 | 0,9883 | 1,3 kg/m ³ |
| 40c | Índice de Refração | 3 | 100,00 | 0,9638 | 0,0003 |
| 40d | Índice de Iodo | 3 | 100,00 | 0,9529 | 2,5 g I ₂ /100 g de amostra |

De maneira geral, os resultados provenientes dos estudos realizados por CPMG no Specfit foram semelhantes ou melhores aos obtidos com o uso do Maran. Isso é um indicativo de que o aumento do campo magnético do equipamento de

RMN de baixo campo contribui de forma positiva na construção dos modelos por PLS, produzindo resultados mais consistentes. Para aplicações industriais isso é interessante, uma vez que os equipamentos mais modernos do que o Maran possuem dimensões bem menores, mesmo com campos magnéticos superiores.

4.2.2 Modelos PLS construídos com base em dados de CWFP_{x-x}

As curvas de decaimento das amostras de sementes, óleos, biodieseis e blendas obtidas por CWFP_{x-x} no Specfit são exibidas nas Figuras 41 e 42.

A interpretação dos sinais expostos nas duas figuras confirma que a diferença de amplitude durante o estado quase estacionário (EQE) no sinal CWFP_{x-x} é mínima em situações onde T_1 tende a ser aproximadamente igual a T_2 , como ocorreu neste trabalho onde o campo magnético aplicado é baixo. Nos decaimentos das amostras de biodieseis (Figura 41c), blendas sem mamona (Figura 42a) e blendas de mamona (Figura 42b) é até mesmo difícil visualizar os três estados que caracterizam os sinais CWFP_{x-x}, o que dificultou a obtenção de T^* das amostras. Após passarem pelo primeiro estado, onde há uma alternância na amplitude do sinal entre pulsos ímpares e pares, os sinais passaram rapidamente pelo segundo estado, o quase estacionário (EQE), que é governado por T^* (Equação 13), para em seguida alcançarem o estado estacionário (EE), onde não há variação na amplitude do sinal.

Nas curvas de decaimento das amostras de sementes (Figura 41a), onde o decaimento da amostra de milho foi omitido novamente, as três fases distintas do sinal CWFP_{x-x} são mais notórias. A amplitude do sinal no estado quase estacionário (EQE) é um pouco maior do que para as amostras de biodieseis e blendas, o que deixa evidente a existência dessa etapa antes que o sinal atinja o estado estacionário (EE). É interessante notar também que o decaimento do óleo mais viscoso (mamona) foi o que apresentou a maior amplitude do sinal na região do estado quase estacionário, enquanto o óleo menos viscoso (nogueira) gerou a menor amplitude nessa mesma região. Os decaimentos citados foram destacados na Figura 41a.

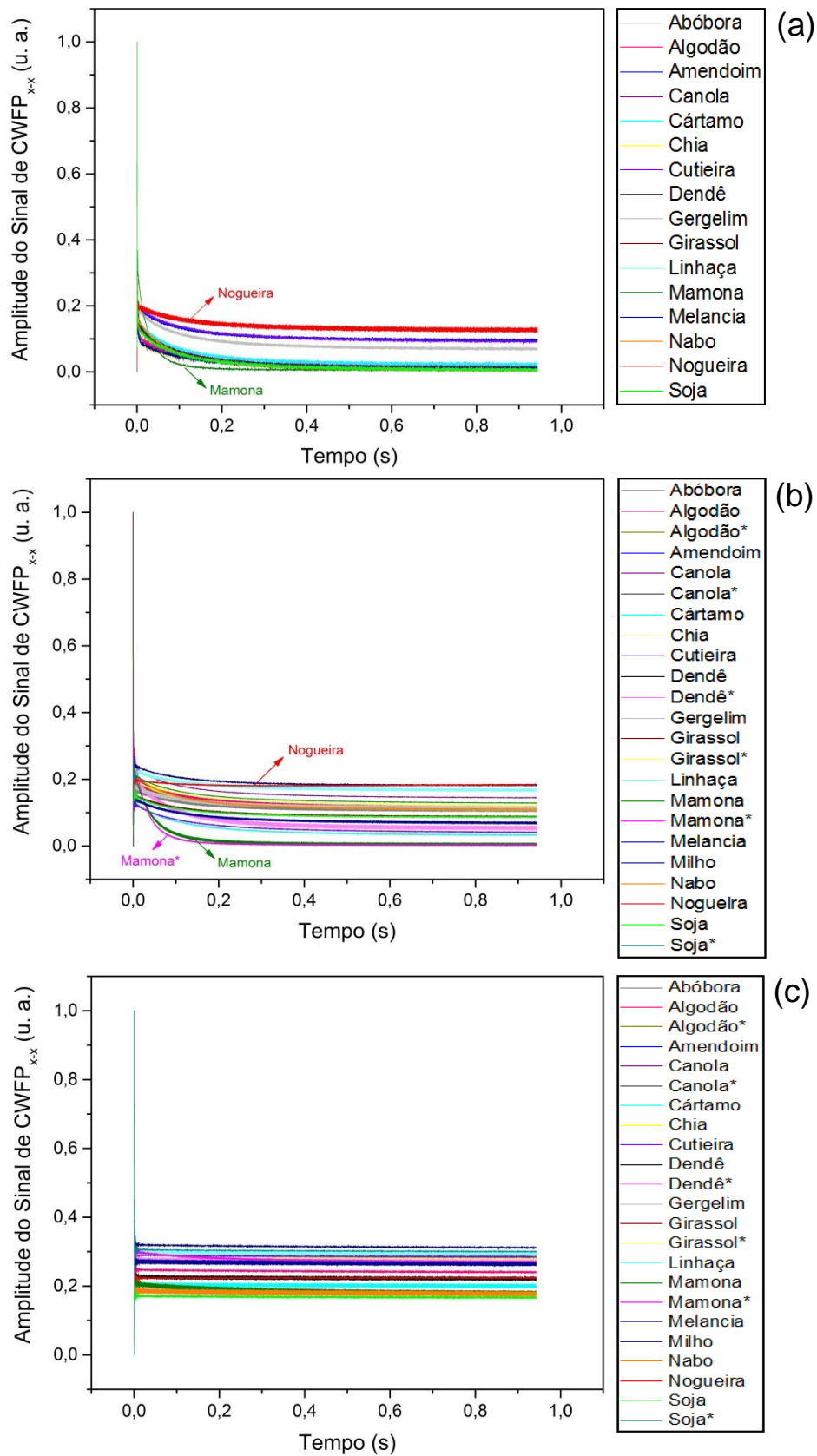


Figura 41. Curvas de decaimento das amostras de (a) sementes, (b) óleos e (c) biodieséis obtidas por CWFP_{x-x} no Specfit.

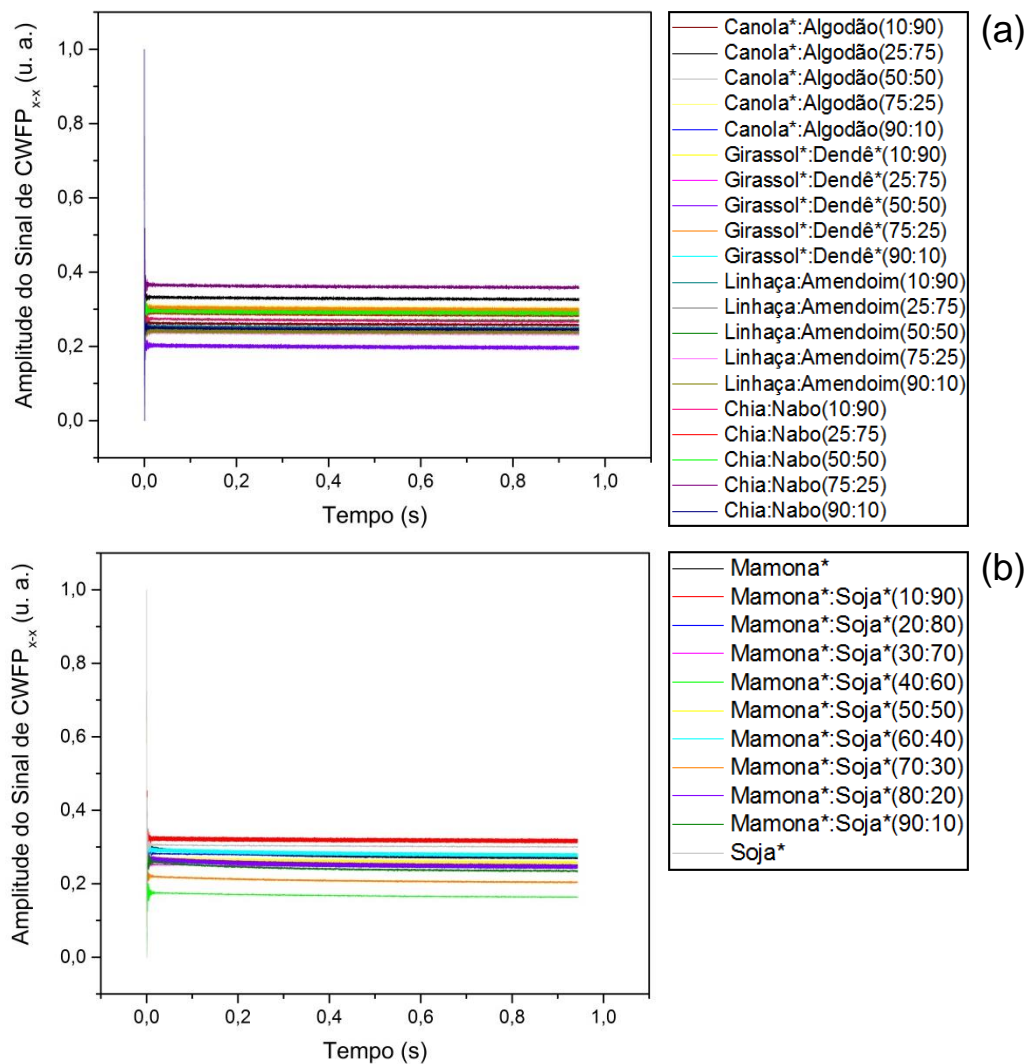


Figura 42. Curvas de decaimento das amostras de (a) blendas sem mamona e (b) blendas de mamona obtidas por $CWFP_{x-x}$ no Specfit.

Os decaimentos das amostras de óleos (Figura 41b) foram bastante semelhantes aos das amostras de sementes, de modo que a visualização do estado quase estacionário (EQE) também é nítida. Além disso, os óleos mais viscosos (mamona comercial e mamona extraído) novamente apresentaram a maior amplitude do sinal na região do EQE, enquanto o óleo menos viscoso (noqueira) originou a menor amplitude nessa região.

A maior amplitude do sinal no estado quase estacionário (EQE) das amostras de sementes e dos óleos de mamona ocorre porque a diferença entre os valores de T_1 e T_2 é maior para amostras mais viscosas.

O método de regressão PLS também foi usado para calcular as equações de calibração para a regressão multivariada dos dados de $CWFP_{x-x}$ (variável dependente) gerados no Specfit e os respectivos valores de viscosidade, massa específica, índice de refração e índice de iodo dos biodieseis medidos através dos

métodos ASTM (variáveis independentes). Essa metodologia foi realizada com o intuito de comparar os resultados com aqueles obtidos por CPMG. As curvas que correlacionam os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS são apresentadas nas Figuras 43, 44 e 45 e as características que descrevem os modelos são dadas na Tabela 17.

Para construção dos modelos a partir dos dados das amostras de sementes e óleos foram utilizadas de 4 a 6 variáveis latentes (VL) e com os dados das amostras de biodieseis e blendas foram utilizadas 4 ou 5 VL (Tabela 17). Verifica-se também que a variância acumulativa foi superior a 99,5% em todos os casos.

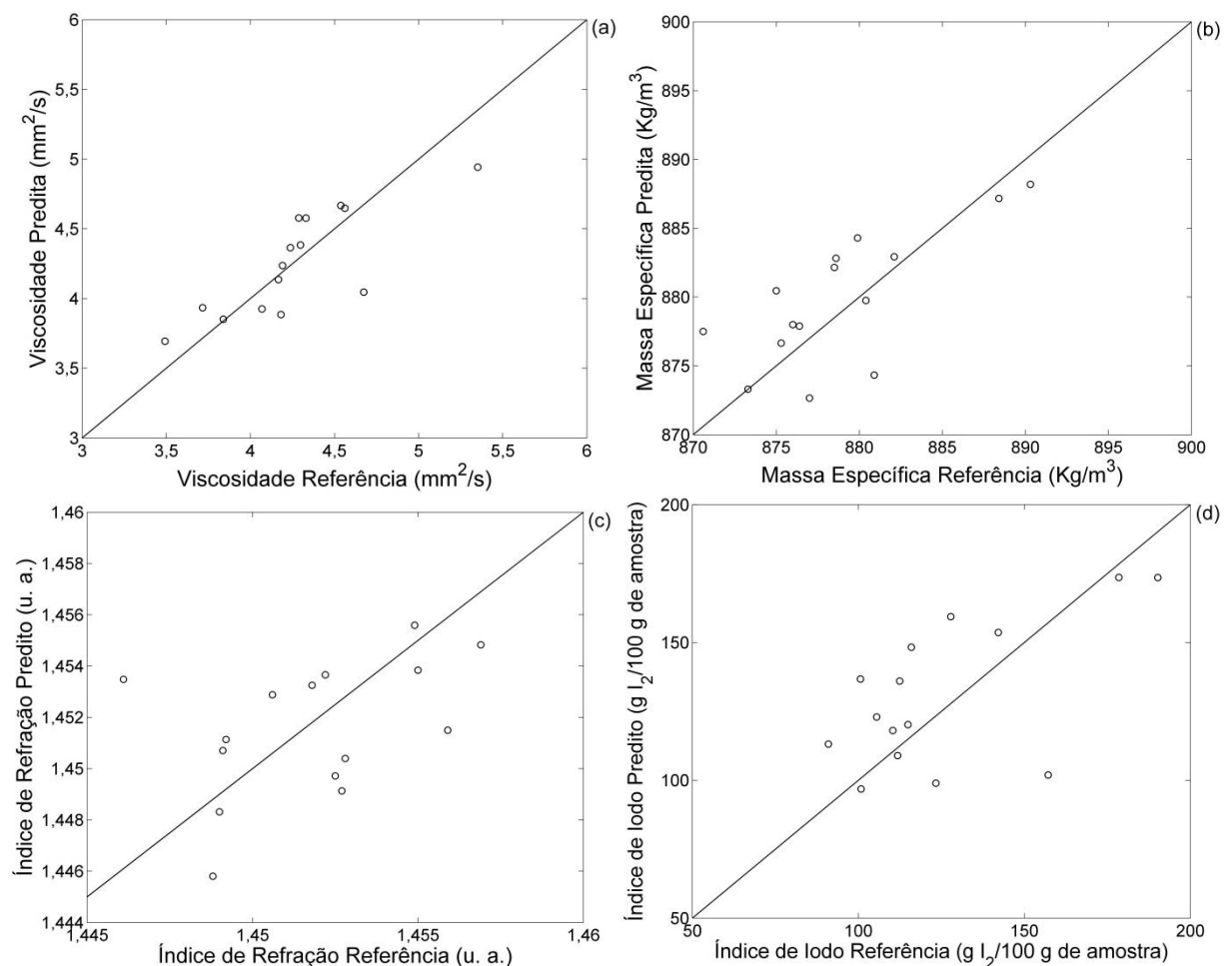


Figura 43. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CWF_{P_{x-x}} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de sementes.

A comparação dos modelos originados das análises das amostras de sementes por CWF_{P_{x-x}} (Figura 43, Tabela 17) com aqueles obtidos por CPMG (Figura 37, Tabela 15) revela que os resultados foram muito semelhantes ou relativamente piores. As linearidades dos modelos construídos para determinação

de todas as propriedades físico-químicas permaneceu baixa, ocorrendo até mesmo uma redução significativa no coeficiente de determinação (R^2) do modelo para obtenção do índice de iodo, que por CPMG era de 0,9019 e por $CWFP_{x-x}$ foi de 0,3697. Ainda no caso do índice de iodo, o valor de RMSEP também sofreu uma expressiva elevação, indo de 9,1 g de $I_2/100$ g de amostra no modelo obtido por CPMG para 24,3 g de $I_2/100$ g de amostra no modelo gerado por $CWFP_{x-x}$. Para a determinação da massa específica e do índice de refração os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e RMSEP foram bastante próximos, enquanto para a viscosidade cinemática os valores de RMSEP também foram semelhantes, mas R^2 sofreu uma pequena melhora, passando de 0,4414 no modelo obtido por CPMG para 0,6433 no modelo criado por $CWFP_{x-x}$. A avaliação das curvas expostas na Figura 43 também revela que novamente os pontos ficaram bastante dispersos, demonstrando que a exatidão dos modelos ainda não é apropriada.

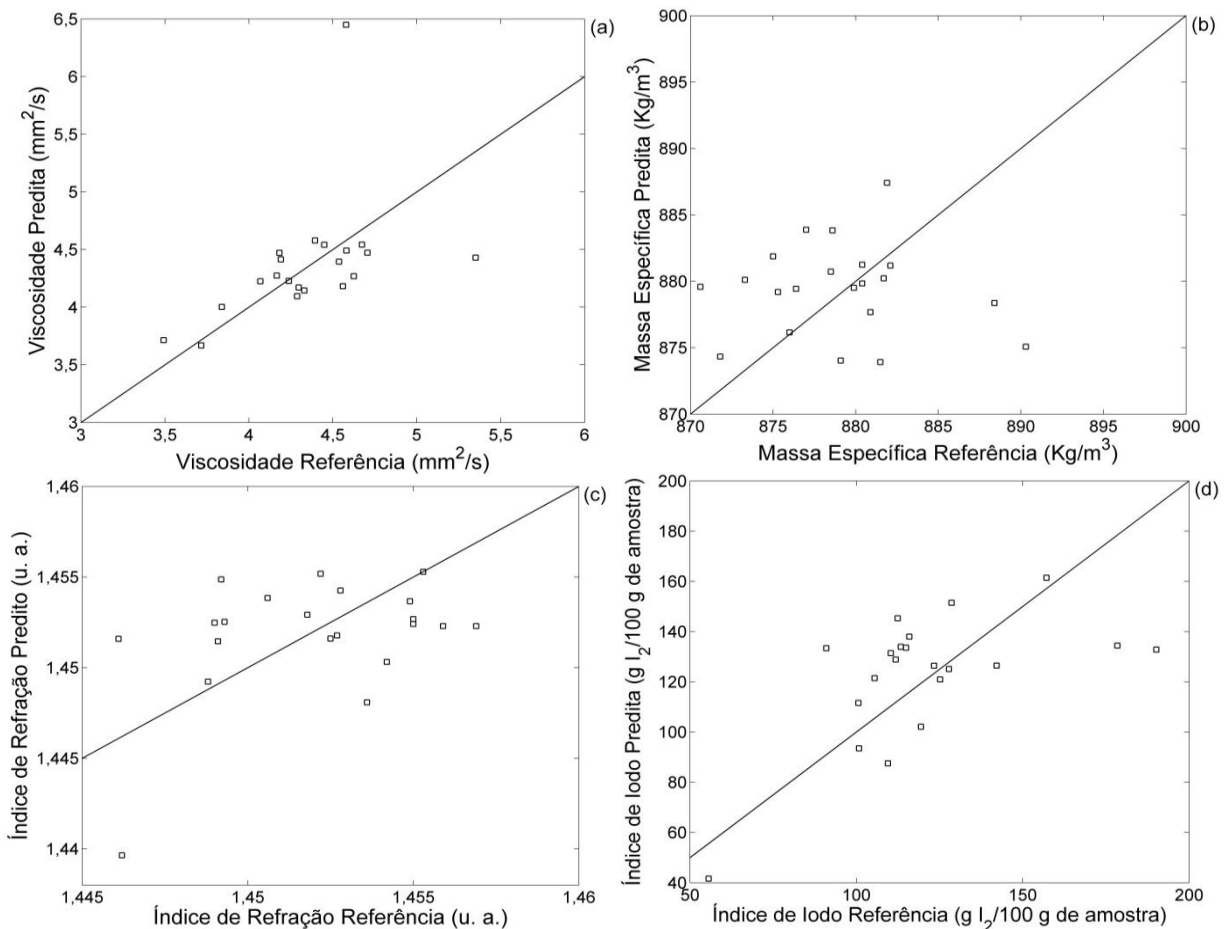


Figura 44. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de $CWFP_{x-x}$ usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de óleos.

Com relação aos modelos construídos para as amostras de óleos (Figura 44), os coeficientes de determinação (R^2) continuaram baixíssimos e muito próximos aos valores dos modelos obtidos por CPMG (Figura 38, Tabela 15), sendo inferiores a 0,4 (Tabela 17). A análise das curvas também permite verificar que os pontos ficaram totalmente dispersos, indicando que a exatidão dos modelos não é adequada. Além disso, os valores de RMSEP também foram muito parecidos aos resultantes dos modelos construídos com dados de CPMG. Baseando-se nos valores de R^2 e RMSEP, os resultados ainda sugerem que os modelos obtidos através das análises das amostras de sementes são relativamente melhores do que os gerados das amostras de óleos, assim como havia ocorrido nos estudos por CPMG.

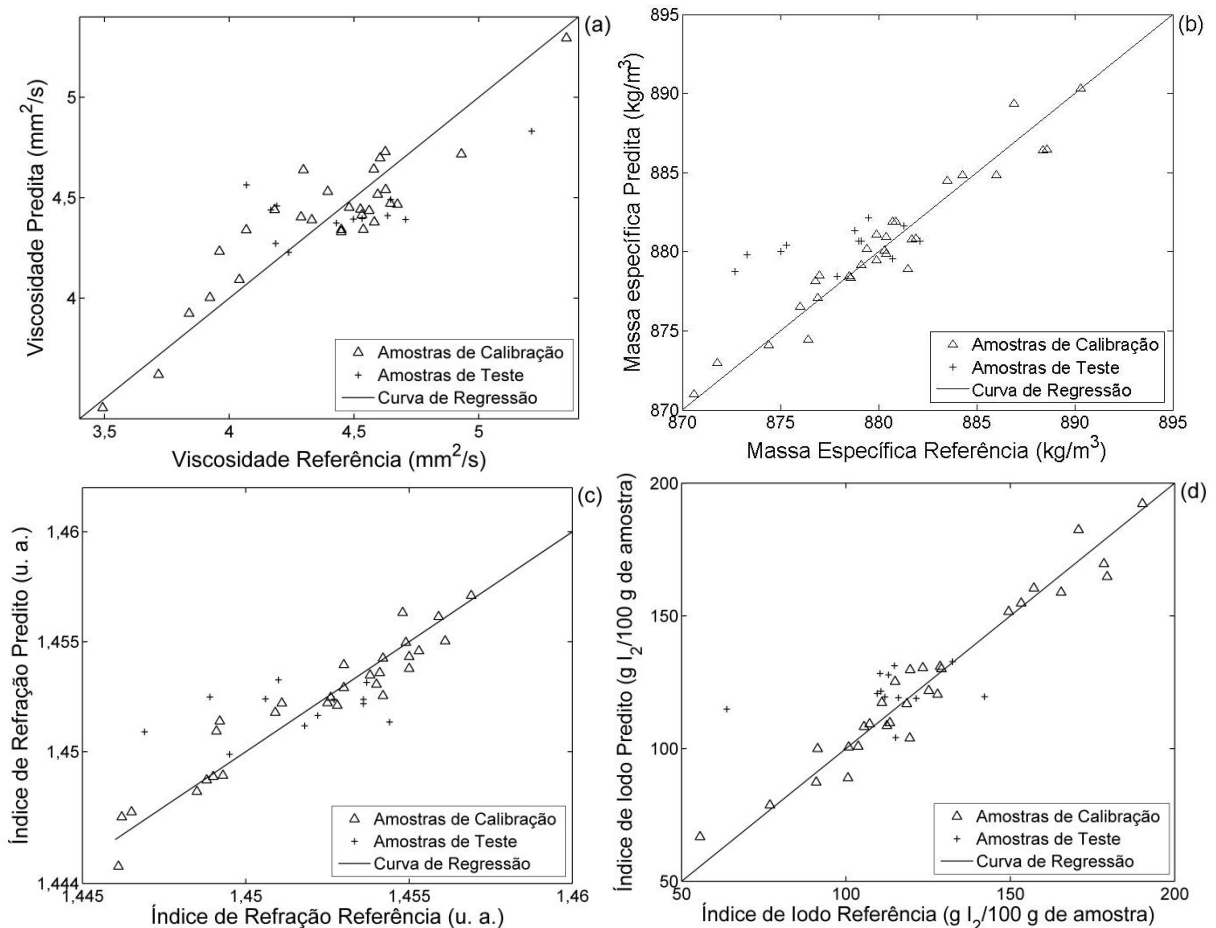


Figura 45. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CWF_{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieséis puros e das blendas sem mamona.

Os modelos construídos com dados de CWF_{x-x} também corroboram com os resultados anteriores no sentido de que a determinação das propriedades físico-

químicas de biodieseis por RMN de baixo campo a partir das análises das amostras de sementes e óleos não é apropriada.

Porém, os modelos PLS construídos com os dados de CWFP_{x-x} das próprias amostras de biodieseis e blendas (Figura 45) indicam que os modelos podem prever as propriedades físico-químicas das amostras com exatidão. Para a obtenção da massa específica, do índice de iodo e do índice de refração, os coeficientes de determinação (R^2) (Tabela 17) foram superiores aos obtidos por CPMG (Tabela 15). Apenas para a viscosidade o valor de R^2 foi inferior, mas ainda satisfatório, sendo igual a 0,8260. Por outro lado, a quantidade de amostras que sofreram desvio das regressões para todas as propriedades físico-químicas foi maior do que nos modelos gerados por CPMG (Figura 39). Tais desvios não comprometeram os erros de predição (RMSEP) de forma expressiva, mas fizeram com que os valores de RMSEP para a viscosidade (0,3 mm²/s), massa específica (3,6 kg/m³) e índice de iodo (19,1 g I₂/100 g de amostra) fossem maiores do que os resultantes das análises de CPMG (0,1 mm²/s, 3,1 kg/m³ e 15,5 g I₂/100 g de amostra, respectivamente). Apenas para o índice de refração o valor de RMSEP gerado com os dados de CWFP_{x-x} (0,002) foi um pouco inferior ao obtido a partir de CPMG (0,003).

Tabela 17. Características dos modelos obtidos por PLS (Figuras 43, 44 e 45) com base nos dados de CWFP_{x-x} gerados no Specfit.

| Curva | Propriedade | Amostras | VL | % de Variância Acumulada | R^2 | RMSEP |
|-------|--------------------|----------------------|----|--------------------------|--------|------------------------------|
| 43a | Viscosidade | Sementes | 6 | 99,81 | 0,6433 | 0,3 mm ² /s |
| 43b | Massa Específica | Sementes | 4 | 99,63 | 0,5376 | 3,7 Kg/m ³ |
| 43c | Índice de Refração | Sementes | 4 | 99,54 | 0,1893 | 0,003 |
| 43d | Índice de Iodo | Sementes | 4 | 99,55 | 0,3697 | 24,3 g I ₂ /100 g |
| 44a | Viscosidade | Óleos | 5 | 99,98 | 0,2014 | 0,5 mm ² /s |
| 44b | Massa Específica | Óleos | 4 | 99,96 | 0,0043 | 6,0 Kg/m ³ |
| 44c | Índice de Refração | Óleos | 4 | 99,97 | 0,1621 | 0,004 |
| 44d | Índice de Iodo | Óleos | 4 | 99,96 | 0,3530 | 24,2 g I ₂ /100 g |
| 45a | Viscosidade | Biodieseis e Blendas | 4 | 99,95 | 0,8260 | 0,3 mm ² /s |
| 45b | Massa Específica | Biodieseis e Blendas | 5 | 99,96 | 0,9338 | 3,6 Kg/m ³ |
| 45c | Índice de Refração | Biodieseis e Blendas | 5 | 99,96 | 0,9113 | 0,002 |
| 45d | Índice de Iodo | Biodieseis e Blendas | 5 | 99,96 | 0,9475 | 19,1 g I ₂ /100 g |

Os dados de CWFP_{x-x} também foram utilizados para efetuar regressões por PLS apenas com as amostras de biodiesel e blendas de mamona. A Figura 46 exibe

as curvas que correlacionam os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS. As informações relacionadas à qualidade dos modelos são dadas na Tabela 18.

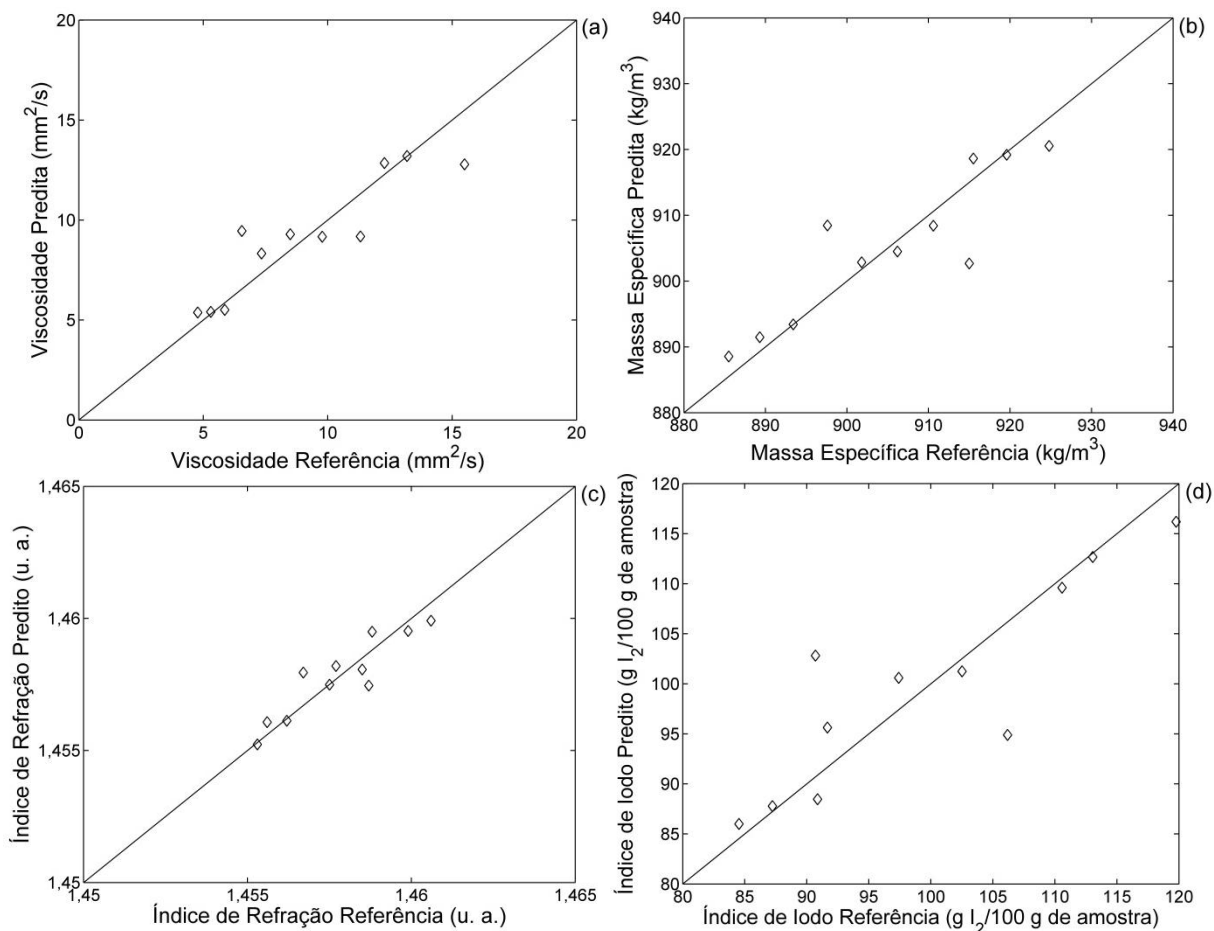


Figura 46. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CWF_P_{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieséis puros e das blendas de mamona.

Para realizar as correlações foram utilizadas três variáveis latentes (VL) e a variância acumulativa foi superior a 99,90% em todos os casos. Os coeficientes de determinação (R^2) das correlações foram inferiores aos obtidos por CPMG (Tabela 16), mas ainda indicam uma linearidade satisfatória para os modelos, sendo maiores do que 0,76. Desvio das regressões também ocorreram com maior frequência, principalmente para a massa específica (Figura 46b) e para o índice de iodo (Figura 46d), onde algumas amostras ficaram bem distantes da curva de regressão. Isso interferiu nos erros de previsão dos modelos, de modo que para a viscosidade (1,4 mm²/s), a massa específica (5,4 kg/m³), o índice de refração (0,0007) e o índice de iodo (5,4 g de I₂/100 g de amostra) os valores de RMSEP foram superiores aos

originados por CPMG (0,3 mm²/s, 1,3 Kg/m³, 0,0003 e 2,5 g I₂/100 g de amostra, respectivamente).

Comparando-se os modelos criados para as amostras de biodiesel e blendas sem mamona (Figura 45, Tabela 17) com os construídos para amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 46, Tabela 18), é possível constatar que os valores de RMSEP para o índice de refração e o índice de iodo foram inferiores no segundo caso (0,002 e 19,1 g de I₂/100 g de amostra contra 0,0007 e 5,4 g de I₂/100 g de amostra, respectivamente). Já para a viscosidade e a massa específica foi o contrário, os valores de RMSEP foram maiores no segundo caso (0,3 mm²/s e 3,6 kg/m³ contra 1,4 mm²/s e 5,4 kg/m³, respectivamente).

Tabela 18. Características dos modelos obtidos por PLS com base nos dados de CWFP_{x-x} gerados no Specfit para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 46).

| Curva | Propriedade | VL | % de Variância Acumulada | R ² | RMSEP |
|-------|--------------------|----|--------------------------|----------------|--|
| 46a | Viscosidade | 3 | 99,92 | 0,8249 | 1,4 mm ² /s |
| 46b | Massa Específica | 3 | 99,92 | 0,8099 | 5,4 kg/m ³ |
| 46c | Índice de Refração | 3 | 99,92 | 0,8358 | 0,0007 |
| 46d | Índice de Iodo | 3 | 99,91 | 0,7623 | 5,4 g I ₂ /100 g de amostra |

Os resultados provenientes dos estudos realizados no Specfit por CWFP_{x-x} foram similares ou piores aos obtidos com o uso de CPMG, baseando-se, principalmente, nos valores de RMSEP dos modelos construídos. Isso é devido a pequena diferença de amplitude durante o estado quase estacionário (EQE) nos sinais CWFP_{x-x}, de forma que apenas a intensidade do sinal no estado estacionário (EE) é a responsável pela variabilidade entre as amostras.

4.2.3 Modelos PLS construídos com base em dados de CP-CWFP_{x-x}

As curvas de decaimento das amostras de sementes, óleos, biodieseis e blendas obtidas por CP-CWFP_{x-x} no Specfit são exibidas nas Figuras 47 e 48.

Ao contrário do que ocorreu com os sinais CWFP_{x-x} adquiridos para as mesmas amostras, a interpretação dos sinais expostos nas Figuras 47 e 48 confirma que a diferença de amplitude durante o estado quase estacionário (EQE) no sinal CP-CWFP_{x-x} é máxima em situações onde T_1 tende a ser aproximadamente igual a T_2 , como ocorreu neste trabalho onde o campo magnético aplicado é baixo. Esse fato torna a visualização dos três estados que compoem o sinal CP-CWFP_{x-x} bem

nítida. Inicialmente, no primeiro estado, há uma alternância na amplitude do sinal entre pulsos ímpares e pares até que o sinal atinja um valor mínimo. Então, os sinais passam pelo estado quase estacionário (EQE), que é governado por T^* (Equação 13), para em seguida alcançarem o estado estacionário (EE), onde o sinal fica constante.

Na Figura 47a, que exhibe os sinais das amostras de sementes e onde não está incluso o sinal da amostra de milho, verifica-se que o sinal do óleo de mamona (curva em verde escuro), que é o mais viscoso, foi o que atingiu o estado estacionário de forma mais rápida, ou seja, isso indica que é a amostra que tem o menor valor de T^* (29,14 ms). Por outro lado, os óleos menos viscosos, noqueira (curva em vermelho), chia (curva em amarelo) e linhaça (curva em azul claro), alcançaram o estado estacionário mais lentamente, apresentando valores maiores de T^* (185,72, 201,10 e 188,94 ms, respectivamente).

Para as amostras de biodiesel (Figura 47c) o resultado foi exatamente o mesmo. Os biodieseis mais viscosos, de óleo de mamona comercial e extraído (curvas em rosa e verde escuro, respectivamente), exibiram os menores valores de T^* (205,88 e 254,88 ms, respectivamente). Enquanto os biodieseis menos viscosos, noqueira (curva em vermelho), chia (curva em amarelo) e linhaça (curva em azul claro), são caracterizados pelos maiores valores de T^* (1055,41, 1031,21 e 963,33 ms, respectivamente).

Esse padrão foi mantido para os sinais das amostras de óleos (Figura 47b), principalmente para as amostras mais viscosas que resultaram nos menores valores de T^* , de modo que os óleos de mamona comercial (32,93 ms) e o extraído (52,03 ms) (curvas em rosa e verde escuro, respectivamente) atingiram o estado estacionário mais rapidamente. Entretanto, apenas a noqueira (curva em vermelho) ficou em nítido destaque entre os óleos menos viscosos, possuindo o menor valor de T^* (290,42 ms).

Com relação aos sinais das blendas sem mamona (Figura 48a), apesar dos decaimentos serem bem semelhantes visualmente, verifica-se que quanto maior a proporção do biodiesel mais viscoso na blenda menor é o valor de T^* da amostra. Apenas a blenda canola/algodão (25:75) não seguiu essa tendência, visto que o valor de T^* deveria ser menor do que o da blenda canola:algodão (10:90), pois o biodiesel de canola é mais viscoso, o que não ocorreu.

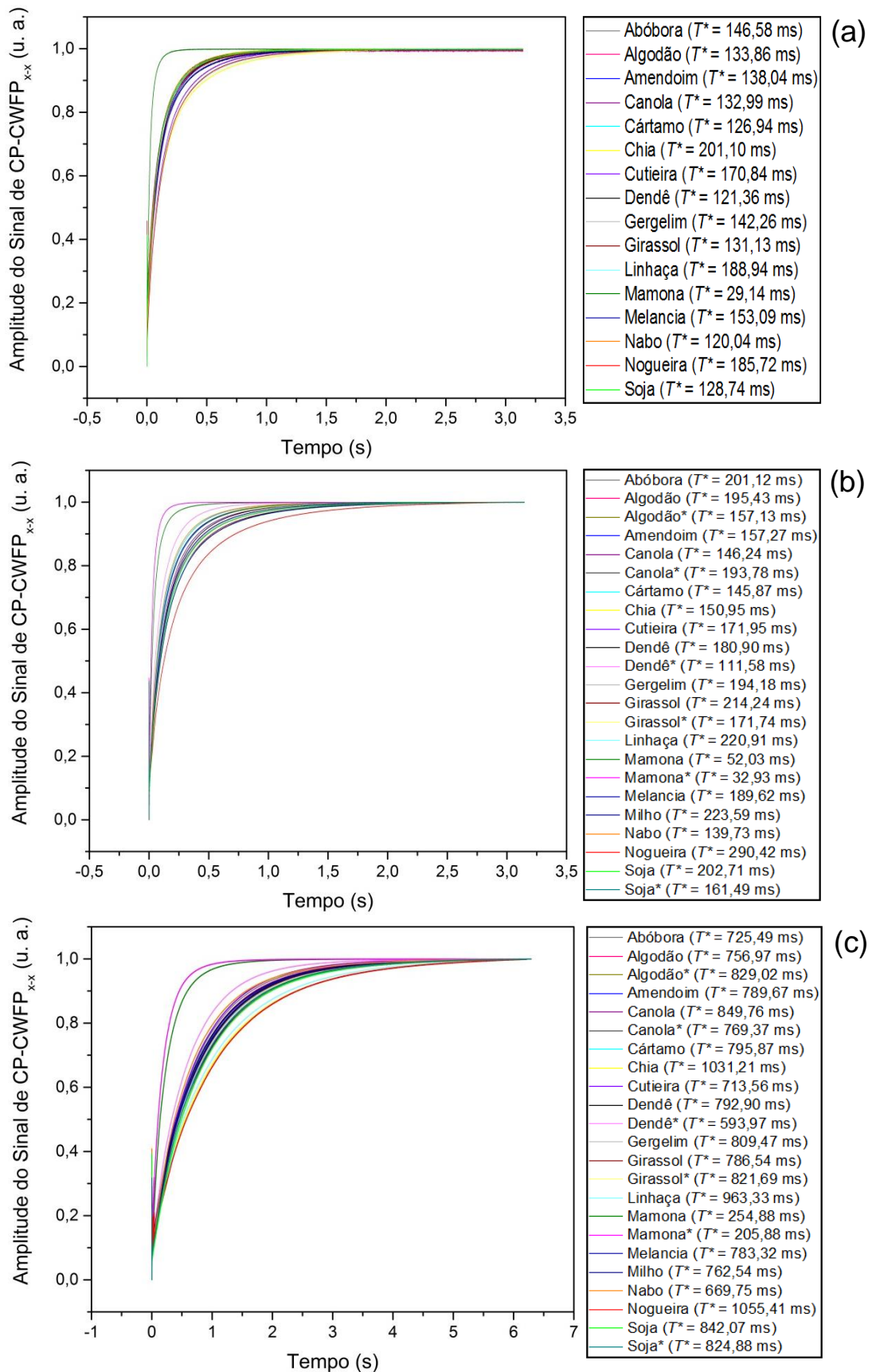


Figura 47. Curvas de decaimento das amostras de (a) sementes, (b) óleos e (c) biodiesel obtidas por CP-CWFP_{x-x} no Specfit.

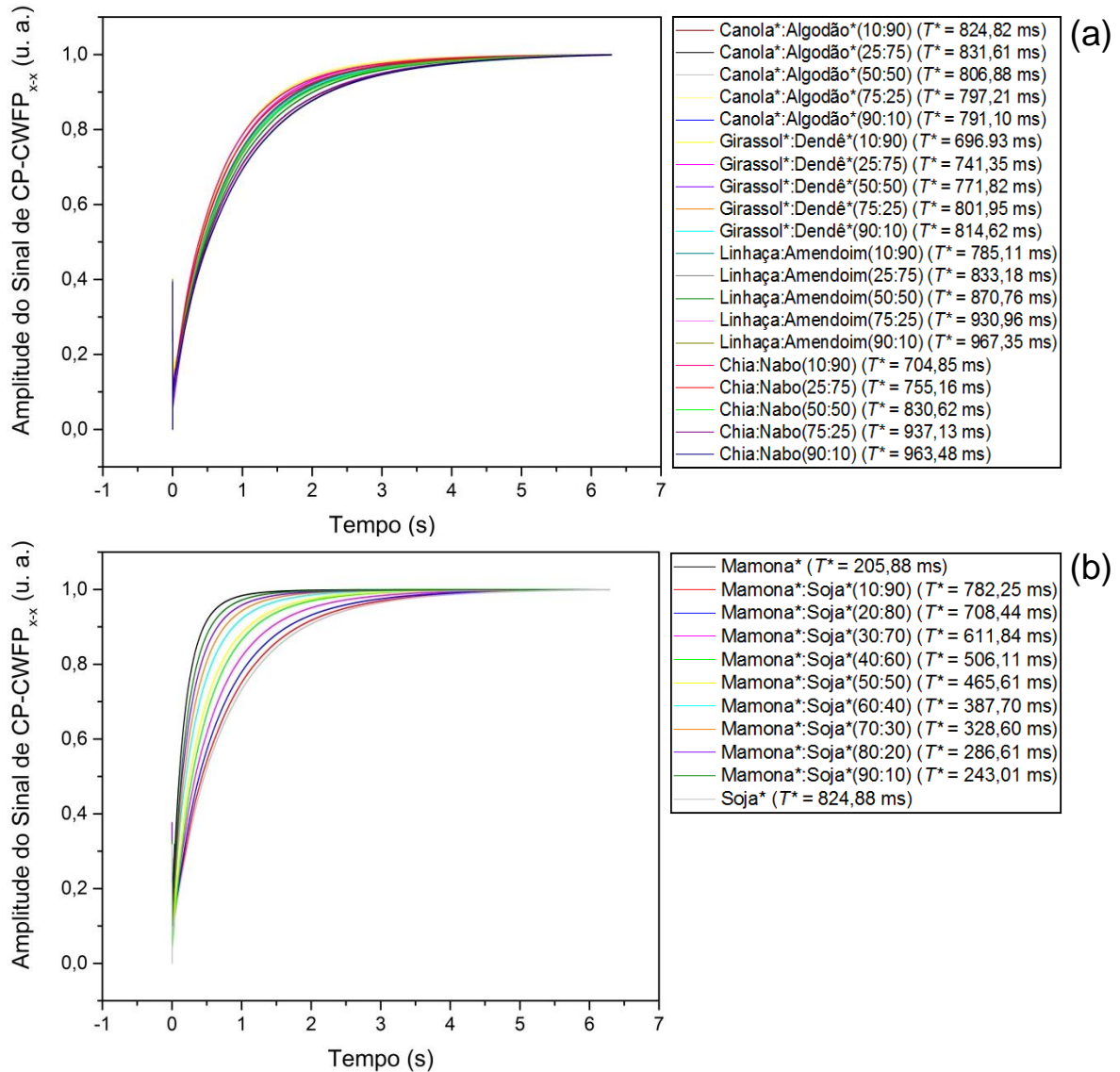


Figura 48. Curvas de decaimento das amostras de (a) blendas sem mamona e (b) blendas de mamona obtidas por CP-CWFP_{x-x} no Specfit.

A interpretação da Figura 48b torna ainda mais clara a constatação obtida a partir da Figura 48a, pois o biodiesel de mamona é muito mais viscoso do que o de soja. Desse modo, à medida que o percentual do biodiesel de mamona aumenta na blenda o sinal alcança o estado estacionário mais rapidamente e o valor de T^* diminui.

O método de regressão PLS também foi usado para calcular as equações de calibração para a regressão multivariada dos dados de CP-CWFP_{x-x} (variável dependente) gerados no Specfit e os respectivos valores de viscosidade, massa específica, índice de refração e índice de iodo dos biodieseis medidos através dos métodos ASTM (variáveis independentes). Esse procedimento foi efetuado com o intuito de confrontar os resultados com aqueles obtidos por CPMG e CWFP_{x-x}. As

curvas que correlacionam os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS são exibidas nas Figuras 49, 50 e 51 e as características que descrevem os modelos são dadas na Tabela 19.

Para construção dos modelos a partir dos dados das amostras de sementes e óleos foram utilizadas de 2 a 7 variáveis latentes (VL) e com os dados das amostras de biodieseis e blendas foram utilizadas 7 VL (Tabela 19). Verifica-se também que a variância acumulativa foi superior a 99,3% em todos os casos.

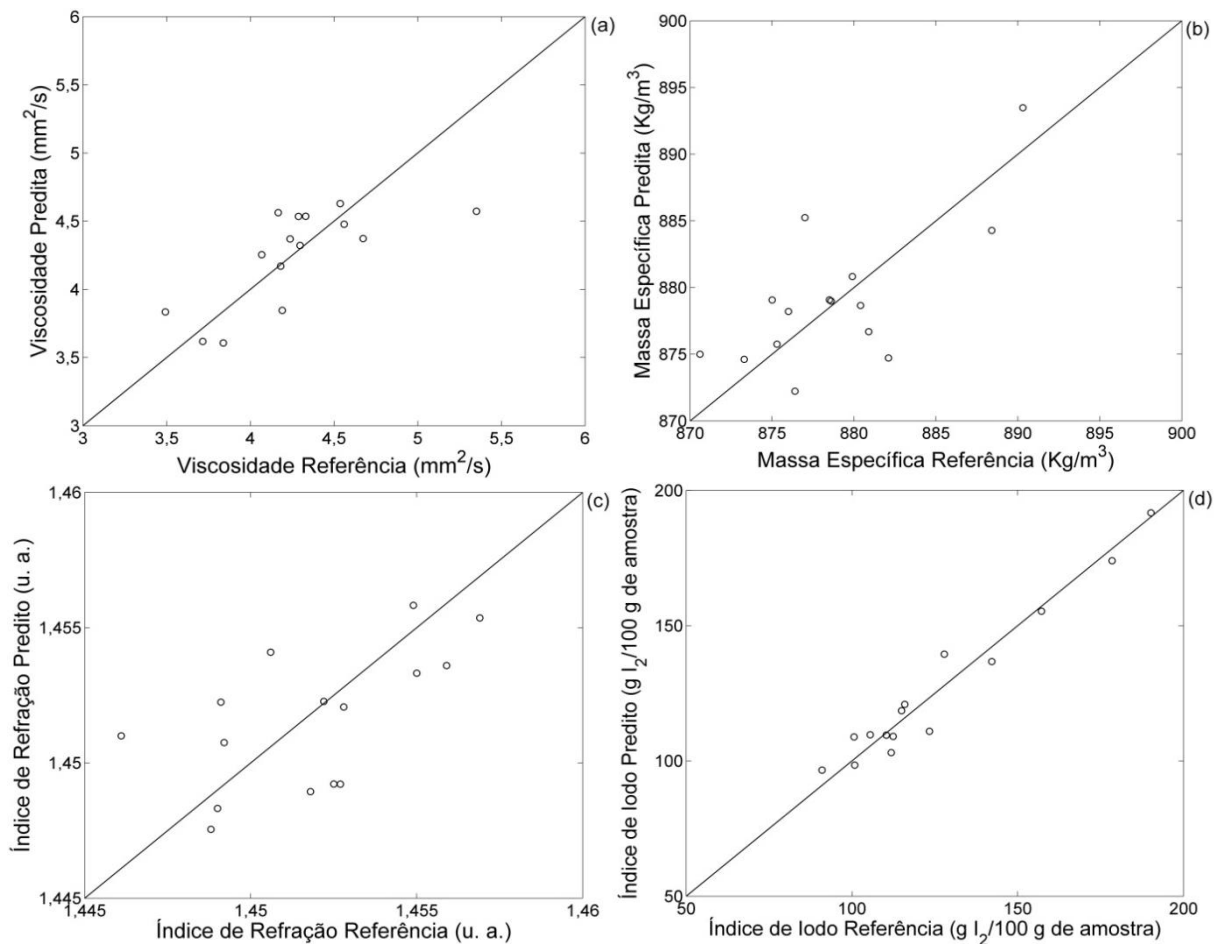


Figura 49. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CP-CWFP_{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de sementes.

Quando se compara os modelos gerados através das análises das amostras de sementes por CP-CWFP_{x-x} (Figura 49, Tabela 19) com aqueles obtidos por CPMG (Figura 37, Tabela 15) e por CWFP_{x-x} (Figura 43, Tabela 17), verifica-se que os resultados foram muito similares ou melhores. Contudo, as linearidades dos modelos construídos para determinação da viscosidade cinemática, massa específica e índice de refração permaneceram baixas, resultando em coeficientes de

determinação (R^2) menores do que 0,5. A exceção ocorreu no modelo para obtenção do índice de iodo, onde o valor de R^2 foi alto e até superior ao obtido por CPMG, que era de 0,9019 e por CP-CWFP_{x-x} foi de 0,9500. Ainda no caso do índice de iodo, o valor de RMSEP sofreu uma queda positiva, indo de 9,1 g de $I_2/100$ g de amostra no modelo obtido por CPMG para 6,3 g de $I_2/100$ g de amostra no modelo gerado por CP-CWFP_{x-x}. Para a determinação da viscosidade o valor de RMSEP foi o mesmo com o uso das três sequências de pulsos (0,3 mm²/s), para o índice de refração o valor obtido por CP-CWFP_{x-x} (0,002) foi um pouco menor do que o obtido com o uso das outras duas sequências (0,003) e para a massa específica o valor foi um pouco superior, sendo igual a 3,9 Kg/m³, enquanto por CPMG o valor foi de 3,6 Kg/m³ e por CWFP_{x-x} 3,7 Kg/m³. O julgamento das regressões expostas na Figura 49 também revela que mais uma vez os pontos ficaram bastante dispersos, com exceção do modelo para determinação do índice de iodo (Figura 49d), evidenciando que a exatidão dos modelos ainda não é adequada.

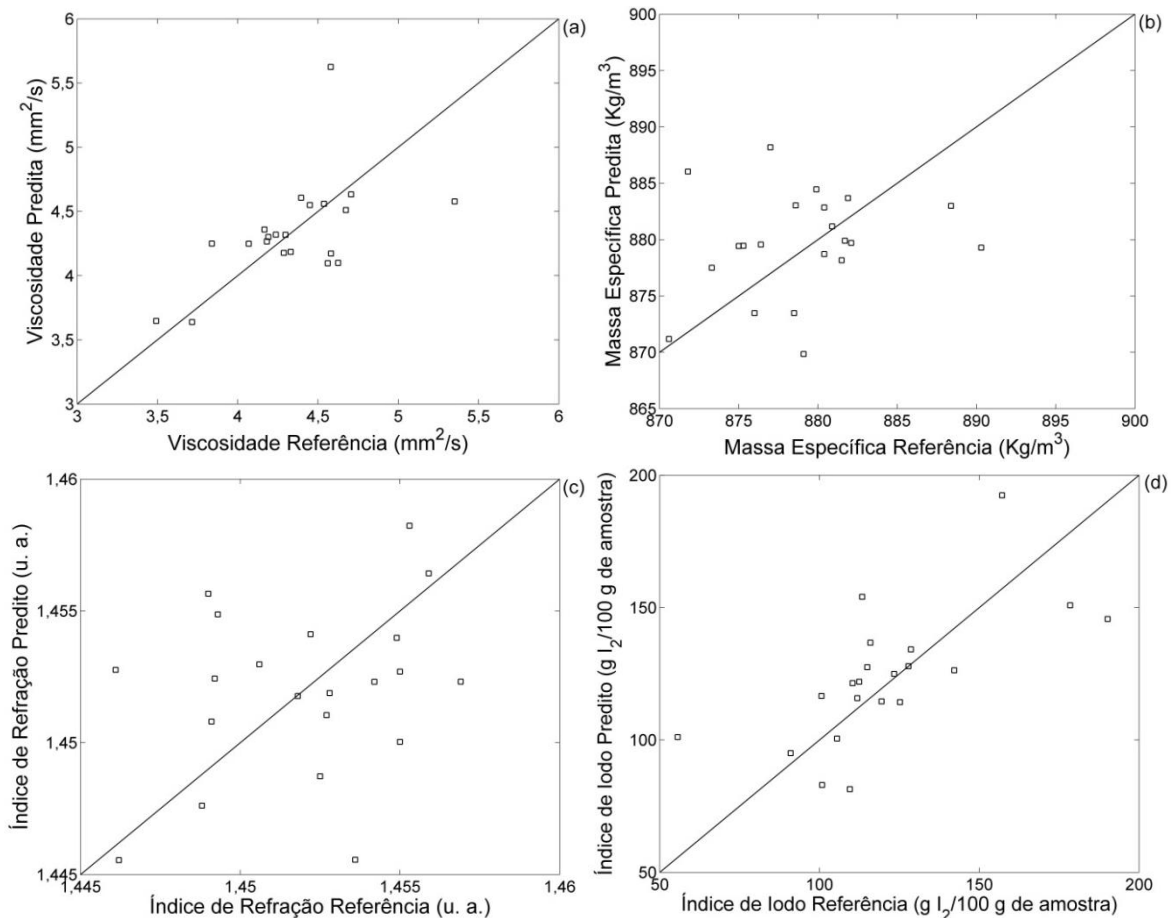


Figura 50. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CP-CWFP_{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de óleos.

Com relação aos modelos construídos para as amostras de óleos (Figura 50), os coeficientes de determinação (R^2) continuaram baixíssimos e muito próximos aos valores dos modelos obtidos com o uso das outras duas sequências, CPMG (Figura 38, Tabela 15) e CWFP_{x-x} (Figura 44, Tabela 17), sendo inferiores a 0,4 (Tabela 19). Além disso, novamente a avaliação das curvas permite verificar que os pontos ficaram totalmente dispersos, indicando que a exatidão dos modelos não é apropriada. Os valores de RMSEP também foram muito parecidos aos resultantes dos modelos construídos com dados das outras sequências. Mais uma vez, baseando-se nos valores de R^2 e RMSEP, os resultados ainda sugerem que os modelos obtidos através das análises das amostras de sementes são relativamente melhores do que os gerados das amostras de óleos, assim como havia ocorrido nos estudos por CPMG e CWFP_{x-x}.

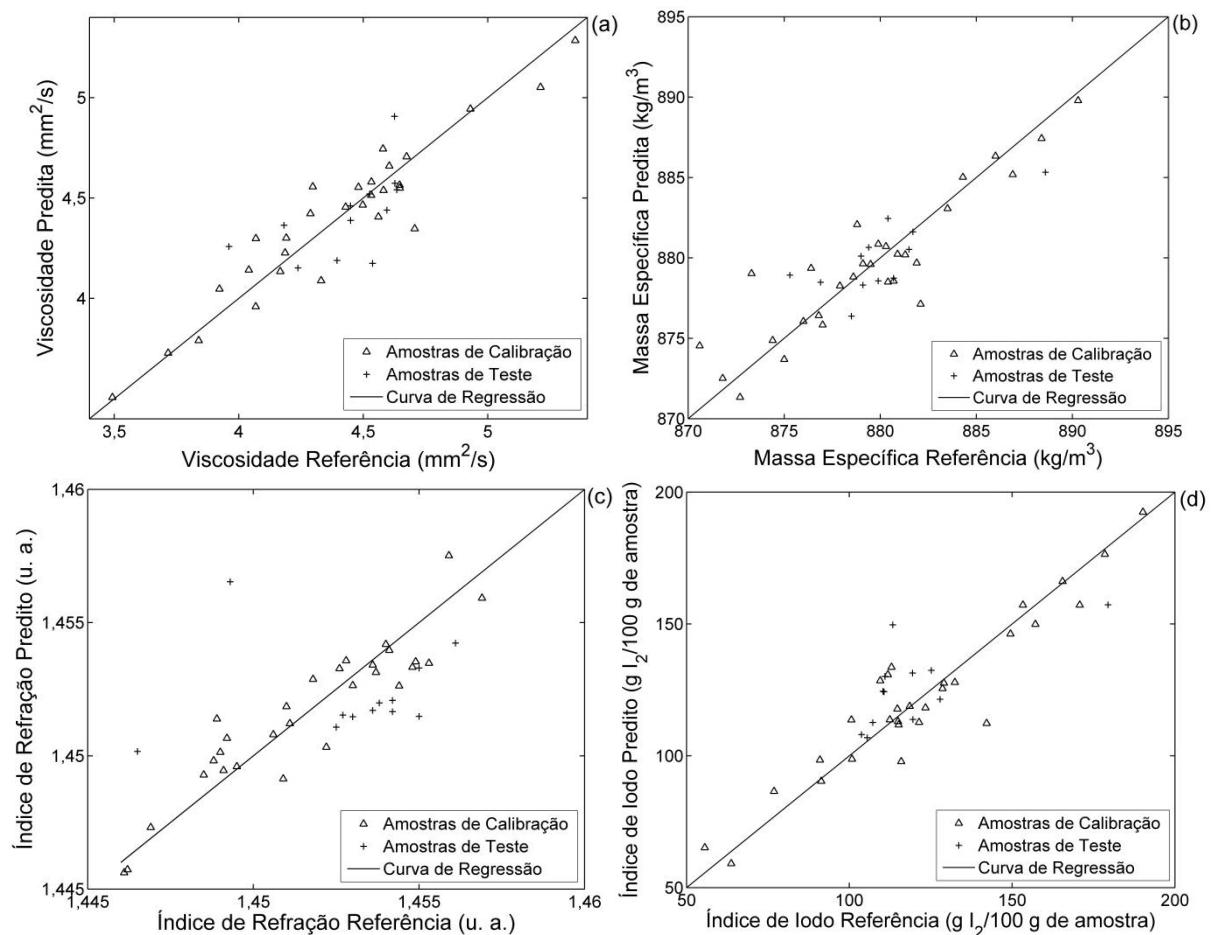


Figura 51. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CP-CWFP_{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieséis puros e das blendas sem mamona.

A alta dispersão das amostras para fora das curvas de regressão nos modelos construídos com dados de CP-CWFP_{x-x}, o que provoca a redução dos valores de R² e o aumento dos valores de RMSEP, estão de acordo com os resultados anteriores no sentido de que a determinação das propriedades físico-químicas de biodieseis por RMN de baixo campo através das análises de suas matérias-primas não é interessante.

Tabela 19. Características dos modelos obtidos por PLS (Figuras 49, 50 e 51) com base nos dados de CP-CWFP gerados no Specfit.

| Curva | Propriedade | Amostras | VL | % de Variância Acumulada | R ² | RMSEP |
|-------|--------------------|----------------------|----|--------------------------|----------------|------------------------------|
| 49a | Viscosidade | Sementes | 2 | 99,37 | 0,5117 | 0,3 mm ² /s |
| 49b | Massa Específica | Sementes | 3 | 99,72 | 0,4964 | 3,9 Kg/m ³ |
| 49c | Índice de Refração | Sementes | 2 | 99,44 | 0,3799 | 0,002 |
| 49d | Índice de Iodo | Sementes | 7 | 99,94 | 0,9500 | 6,3 g I ₂ /100 g |
| 50a | Viscosidade | Óleos | 4 | 99,97 | 0,3128 | 0,4 mm ² /s |
| 50b | Massa Específica | Óleos | 4 | 99,97 | 0,0382 | 5,9 Kg/m ³ |
| 50c | Índice de Refração | Óleos | 5 | 99,99 | 0,0832 | 0,004 |
| 50d | Índice de Iodo | Óleos | 7 | 100,00 | 0,4348 | 22,2 g I ₂ /100 g |
| 51a | Viscosidade | Biodieseis e Blendas | 7 | 99,96 | 0,8944 | 0,2 mm ² /s |
| 51b | Massa Específica | Biodieseis e Blendas | 7 | 99,95 | 0,8192 | 1,9 Kg/m ³ |
| 51c | Índice de Refração | Biodieseis e Blendas | 7 | 99,96 | 0,8527 | 0,003 |
| 51d | Índice de Iodo | Biodieseis e Blendas | 7 | 99,95 | 0,8883 | 15,5 g I ₂ /100 g |

Já os modelos PLS construídos com os dados de CP-CWFP_{x-x} das próprias amostras de biodieseis e blendas (Figura 51) indicam que os modelos podem prever as propriedades físico-químicas das amostras com eficácia. Para a obtenção de todas as propriedades físico-químicas os coeficientes de determinação (R²) (Tabela 19) foram inferiores aos obtidos por CPMG (Tabela 15) e CWFP_{x-x} (Tabela 17). Apenas para a viscosidade cinemática o valor de R² (0,8944) foi maior do que o gerado por CWFP_{x-x} (0,8260). Entretanto, isso não afetou os erros de predição (RMSEP) dos modelos. O valor de RMSEP para a massa específica (1,9 kg/m³) foi o menor entre os obtidos pelas três sequências de pulsos, enquanto para o índice de iodo (15,5 g I₂/100 g de amostra) também foi o menor e igual ao gerado por CPMG. Para o índice de refração o valor de RMSEP (0,003) também foi igual ao obtido por CPMG, mas foi um pouco superior ao originado por CWFP_{x-x} (0,002), e, por fim, para a viscosidade o valor de RMSEP (0,2 mm²/s) foi intermediário entre os originados

por CPMG (0,1 mm²/s) e CWFP_{x-x} (0,3 mm²/s). Assim, de modo geral, baseando-se principalmente nos valores de RMSEP, os resultados sugerem que os modelos obtidos através dos dados de CP-CWFP_{x-x} e CPMG são muito semelhantes e um pouco melhores dos que os gerados por CWFP_{x-x}.

Os dados de CP-CWFP_{x-x} também foram utilizados para efetuar regressões por PLS apenas com as amostras de biodiesel e blendas de mamona. A Figura 52 apresenta as curvas que correlacionam os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS. Já as características que descrevem os modelos são expostas na Tabela 20.

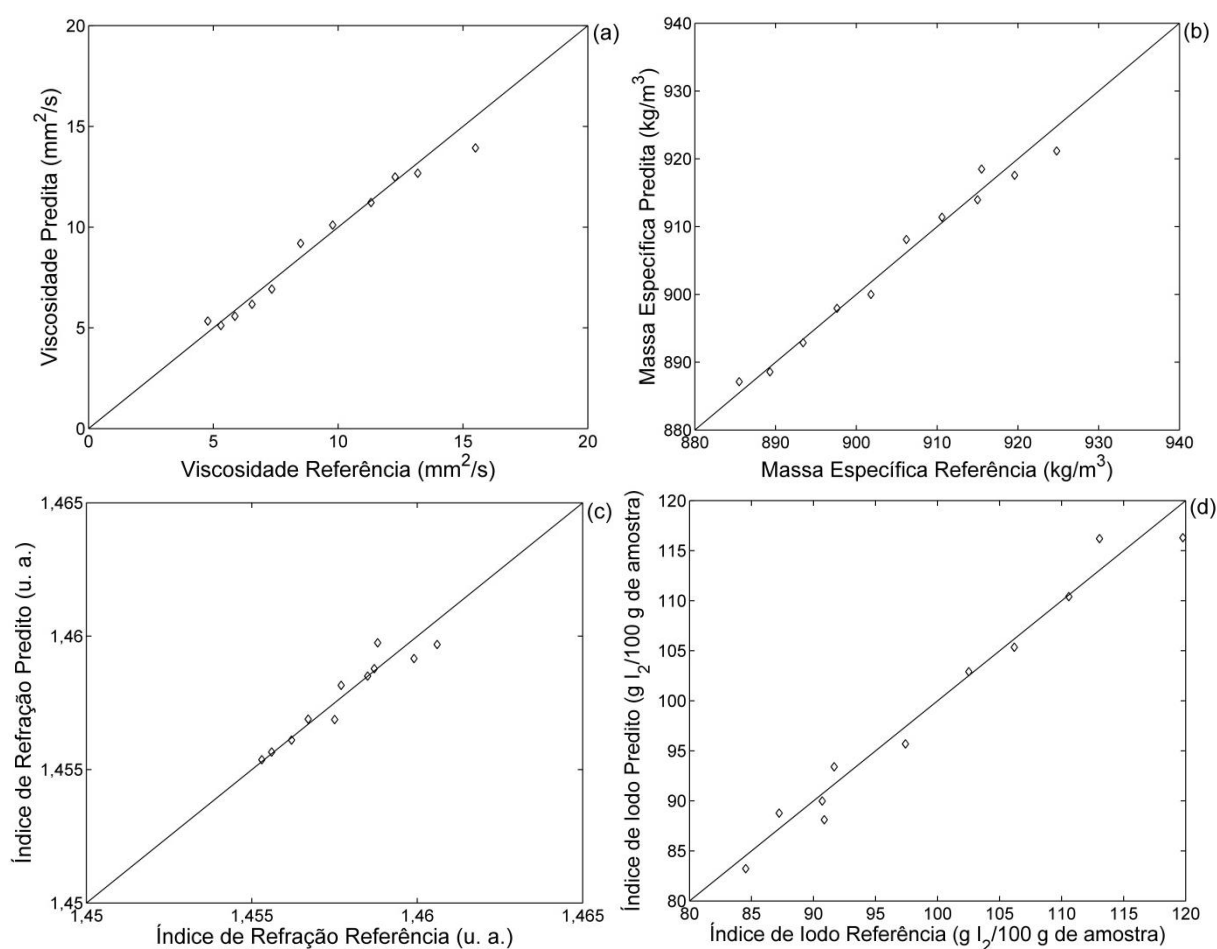


Figura 52. Correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos ASTM, e os valores preditos pelos modelos PLS: (a) viscosidade cinemática; (b) massa específica; (c) índice de refração; (d) índice de iodo. Os dados de CP-CWFP_{x-x} usados para construir os modelos foram gerados no Specfit a partir das análises das amostras de biodieseis puros e das blendas de mamona.

Para realizar as correlações foram utilizadas três variáveis latentes (VL) e a variância acumulativa foi superior a 99,91% em todos os casos. Para determinação de todas as propriedades físico-químicas os coeficientes de determinação (R^2) das

correlações foram maiores do que os obtidos por CWFP_{x-x} (Tabela 18), mas inferiores aos gerados por CPMG (Tabela 16), sendo superiores a 0,90. Apenas para o índice de iodo o valor de R² obtido por CP-CWFP_{x-x} (0,9713) foi um pouco maior do que por CPMG (0,9529). Com relação aos valores de RMSEP o padrão foi o mesmo, constata-se que para todas as propriedades os valores obtidos por CP-CWFP_{x-x} foram inferiores aos gerados por CWFP_{x-x}, mas superiores aos obtidos por CPMG. Apenas para o índice de iodo o valor de RMSEP obtido por CP-CWFP_{x-x} (1,9 g I₂/100 g de amostra) foi menor do que por CPMG (2,5 g I₂/100 g de amostra). Uma avaliação comparativa das Figuras 40d e 52d já revela que as amostras estão um pouco mais dispersas da curva de regressão no modelo criado por CPMG, o que causa redução no valor de R² e aumento de RMSEP quando comparado ao modelo obtido por CP-CWFP_{x-x}.

Destaca-se também que os valores de RMSEP para o índice de refração e o índice de iodo dos modelos construídos para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 52, Tabela 20) foram inferiores aos obtidos para as amostras de biodiesel e blendas sem mamona (Figura 51, Tabela 19), enquanto para a massa específica o valor foi igual e para a viscosidade foi um pouco superior.

Tabela 20. Características dos modelos obtidos por PLS com base nos dados de CP-CWFP_{x-x} gerados no Specfit para as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona (Figura 52).

| Curva | Propriedade | VL | % de Variância Acumulada | R ² | RMSEP |
|-------|--------------------|----|--------------------------|----------------|--|
| 52a | Viscosidade | 3 | 99,91 | 0,9733 | 0,6 mm ² /s |
| 52b | Massa Específica | 3 | 99,94 | 0,9781 | 1,9 kg/m ³ |
| 52c | Índice de Refração | 3 | 99,95 | 0,9016 | 0,0005 |
| 52d | Índice de Iodo | 3 | 99,93 | 0,9713 | 1,9 g I ₂ /100 g de amostra |

De modo geral, os resultados provenientes dos estudos realizados no Specfit por CP-CWFP_{x-x} foram muito parecidos aos obtidos por CPMG e melhores do que os gerados por CWFP_{x-x}, baseando-se, principalmente, nos valores de RMSEP dos modelos construídos. Isso é devido a maior diferença de amplitude durante o estado quase estacionário (EQE) nos sinais CP-CWFP_{x-x} quando comparado aos sinais CWFP_{x-x}, de forma que uma variabilidade maior entre as amostras é alcançada, sendo semelhante à variabilidade adquirida a partir dos decaimentos dos sinais de CPMG.

5. CONCLUSÃO

Os dados de RMN de baixo campo, obtidos com o uso das sequências de pulsos CPMG, CWFP_{x-x} ou CP-CWFP_{x-x}, associados com o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) puderam ser utilizados para prever as propriedades físico-químicas de biodieseis e blendas. A viscosidade cinemática, a massa específica, o índice de refração e o índice de iodo puderam ser determinados com boa exatidão.

Foi necessário separar o conjunto de amostras em dois grupos distintos para criar os modelos por PLS. Um grupo continha biodieseis e blendas sem mamona e o outro os biodieseis puros e blendas de mamona, visto que as blendas de mamona exibiram diferentes correlações entre seus valores de T_2 e as propriedades físico-químicas.

A comparação entre os modelos criados com dados de CPMG obtidos em um equipamento de RMN de baixo campo de 2,2 MHz para ^1H com um de 15,0 MHz revelou que o aumento do campo magnético contribui de forma positiva na construção dos modelos por PLS, produzindo resultados mais consistentes.

Então, entre os estudos realizados no equipamento de 15,0 MHz para ^1H , para determinar a viscosidade cinemática e a massa específica das amostras de biodieseis e blendas sem mamona, os melhores valores de RMSEP foram obtidos a partir dos dados de CPMG e CP-CWFP_{x-x}, respectivamente, sendo iguais a 0,1 mm²/s e 1,9 kg/m³. Já para prever o índice de iodo os modelos PLS construídos com dados dessas duas sequências de pulsos resultaram no mesmo valor de RMSEP, sendo igual a 15,5 g I₂/100 g de amostra, que foi melhor do que o gerado por CWFP_{x-x}. Apenas para prever o índice de refração o menor valor de RMSEP foi obtido através dos dados de CWFP_{x-x}, sendo igual a 0,002.

Dentre os modelos construídos com as amostras de biodiesel puro e blendas de mamona, os melhores valores de RMSEP para a viscosidade cinemática, a massa específica e o índice de refração foram obtidos com a utilização dos dados de CPMG, sendo iguais a 0,3 mm²/s, 1,3 kg/m³ e 0,0003, respectivamente. Somente para a determinação do índice de iodo o menor valor de RMSEP foi gerado através dos dados de CP-CWFP_{x-x}, sendo igual a 1,9 g I₂/100 g de amostra.

A pequena diferença de amplitude nos sinais CWFP_{x-x} das amostras durante o estado quase estacionário (EQE) provoca uma menor variabilidade dos dados,

sendo responsável pela menor exatidão dos modelos PLS criados com uso dessa sequência de pulsos quando comparada a CPMG e CP-CWFP_{x-x}.

Com relação aos modelos PLS construídos com dados de RMN de baixo campo gerados através das análises das matérias-primas dos biodieseis (as sementes e os óleos), com o intuito prever as propriedades dos biodieseis antes mesmo deles serem sintetizados, os resultados não foram muito promissores. De modo geral, as correlações entre os valores de referência obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS resultaram em coeficientes de determinação (R^2) baixíssimos, pois as amostras ficaram muito dispersas das curvas de regressão. Assim, apesar dos valores de RMSEP dos modelos serem aceitáveis em muitos casos e até mesmo comparáveis aos obtidos pelos modelos criados com as próprias amostras de biodieseis e blendas, a determinação das propriedades físico-químicas de biodieseis por RMN de baixo campo a partir das análises de suas matérias-primas não é apropriada.

6. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Novas propriedades físico-químicas das amostras de biodieseis e blendas podem ser determinadas experimentalmente para serem correlacionadas com as curvas de decaimento dos sinais de RMN de baixo campo através do método quimiométrico de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Como exemplo pode-se citar o índice de cetano, o ponto de entupimento de filtro a frio e o ponto de fulgor.

Como os estudos realizados neste trabalho foram os primeiros a associarem os dados de RMN de baixo campo com métodos de calibração multivariada na UFES, no intuito de determinar as propriedades físico-químicas de biodiesel e blendas, os estudos quimiométricos podem ser abrangidos com a aplicação de novos métodos de regressão, diferentes de PLS. Isso implicaria na descoberta de possíveis melhorias na exatidão dos modelos.

Além disso, os dados obtidos a partir de outras sequências de pulsos podem ser utilizados para realizar as regressões, ou até mesmo combinações dos sinais de decaimento originados de diferentes sequências podem ser aplicadas em uma mesma regressão.

Por fim, novas matrizes oleaginosas podem ser utilizadas para realizar a síntese dos biodieseis, assim como inúmeras blendas distintas podem ser produzidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHU, L.; NUGROHO, Y. K.; SHAKEEL, S.R.; LIC Z.; MARTINKAUPPI, B.; HILTUNEN, E. Using microalgae to produce liquid transportation biodiesel: What is next?, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **78**, 391-400, 2017.
- [2] KUMAR, M.; SHARMA, M. P. Kinetics of Transesterification of Chlorella Protothecoides Microalgal Oil to Biodiesel, *Waste Biomass Valor*, **7**, 1123-1130, 2016.
- [3] MEHER, L. C.; SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **10**, 255-258, 2004.
- [4] ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **14**, 1999-2008, 2010.
- [5] MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ADAM, A. A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **72**, 497-509, 2017.
- [6] ALTIN, R.; ÇETINKAYA, S.; YÜCESU, H. S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energ. Convers. Manage.*, **42**, 529-538, 2001.
- [7] RAKOUPoulos, C. D.; ANTONOPOULOS, K. A.; RAKOUPoulos, D. C.; HOUNTALAS, D. T.; GIAKOUMIS, E. G. Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energ. Convers. Manage.*, **47**, 3272-3287, 2006.
- [8] DEEPANRAJ, B.; DHANESH, C.; SENTHIL, R.; KANNAN, M.; SANTHOSHKUMAR, A.; LAWRENCE P. Use of Palm oil Biodiesel Blends as a Fuel for Compression Ignition Engine. *Am. J. Applied Sci.*, **8** (11), 1154-1158, 2011.
- [9] SHARMA, S.; SINGH, R.; MISHRA, M.; MITRA, G. K.; GANGWAR, R. K. Performance and Emission Analysis of Diesel Engine using Biodiesel and Preheated Jatropha Oil. *Int. J. Curr. Res. Aca. Rev.*, **2** (6), 229-239, 2014.
- [10] SHIRNESHAN, A.; SAMANI, B. H.; GHOBADIAN, B. Optimization of biodiesel percentage in fuel mixture and engine operating conditions for diesel engine performance and emission characteristics by Artificial Bees Colony Algorithm. *Fuel*, **184**, 518-526, 2016.

- [11] ÖZÇELİK, A. E.; AYDOĞAN, H.; ACAROĞLU, M. Determining the performance, emission and combustion properties of camelina biodiesel blends. *Energ. Convers. Manage.*, **96**, 47–57, 2015.
- [12] ÖZTÜRK, E. Performance, emissions, combustion and injection characteristics of a diesel engine fuelled with canola oil–hazelnut soapstock biodiesel mixture. *Fuel Process. Technol.*, **129**, 183–191, 2015.
- [13] LI, Y.; ZHANG, X. D.; SUN, L. Fatty acid methyl esters from soapstocks with potential use as biodiesel. *Energ. Convers. Manage.*, **51**, 2307–2311, 2010.
- [14] NO, S. Y. Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **15**, 131–149, 2011.
- [15] KUMAR, R. S.; SURESHKUMAR, K. Manilkara zapota (L.) seed oil: a new third generation biodiesel resource. *Waste Biomass Valor*, **7**, 1115–1121, 2016.
- [16] LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Appl. Energy*, **88**, 1020–1031, 2011.
- [17] RAHMAN, M. A.; AZIZ, M. A.; AL-KHULAI, R. A.; SAKIB, N.; ISLAM, M. Biodiesel production from microalgae *Spirulina maxima* by two step process: Optimization of process variable. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **10**, 140-147, 2017.
- [18] ESTEBAN, J.; LADERO, M.; FUENTE, E.; BLANCO, A.; GARCÍA-OCHOA, F. Experimental and modelling approach to the catalytic coproduction of glycerol carbonate and ethylene glycol as a means to valorise glycerol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **63**, 89-100, 2016.
- [19] MAYA-CORNEJO, J.; GUERRA-BALCÁZAR, M.; ARJONA, N.; ÁLVAREZ-CONTRERAS, L.; VALADEZ, F. J. R.; GURROLA, M. P.; LEDESMA-GARCÍA, J.; ARRIAGA, L. G. Electrooxidation of crude glycerol as waste from biodiesel in a nanofluidic fuel cell using Cu@Pd/C and Cu@Pt/C. *Fuel*, **183**, 195-205, 2016.
- [20] VALERIO, O.; HORVATH, T.; POND, C.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. *Ind. Crops Prod.*, **78**, 141-147, 2015.
- [21] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Biodiesel, <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>; 2017. [accessed 03.08.2017].

- [22] PRESTES, R. A.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E. H.; CARRILHO, E. A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds. *Anal. Chim. Acta*, **596**, 325–329, 2007.
- [23] KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1059–1070, 2005.
- [24] KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, **84**, 1059–1065, 2005.
- [25] ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renewable Energy*, **33**, 2623–2630, 2008.
- [26] GOPINATH, A.; PUHAN, S.; NAGARAJAN, G. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. *Renewable Energy*, **34**, 1806–1811, 2009.
- [27] TONG, D.; HU, C.; JIANG, K.; LI, Y. Cetane Number Prediction of Biodiesel from the Composition of the Fatty Acid Methyl Esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **88**, 415–423, 2011.
- [28] GÜLÜM, M.; BILGIN, A. Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel–diesel fuel blends. *Fuel Process. Technol.*, **134**, 456–464, 2015.
- [29] ECHIM, C.; MAES, J.; GREYT, W. D. Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks. *Fuel*, **93**, 642–648, 2012.
- [30] CUNHA, C. L.; LUNA, A. S.; OLIVEIRA, R. C. G.; XAVIER, G. M.; PAREDES, M. L. L.; TORRES, A. R. Predicting the properties of biodiesel and its blends using mid-FT-IR spectroscopy and first-order multivariate calibration. *Fuel*, **204**, 185–194, 2017.
- [31] BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40 °C and density at 15 °C of biodiesel. *Talanta*, **77**, 144–151, 2008.
- [32] BALABIN, R. M.; LOMAKINA, E. I.; SAFIEVA, R. Z. Neural network (ANN) approach to biodiesel analysis: Analysis of biodiesel density, kinematic viscosity, methanol and water contents using near infrared (NIR) spectroscopy. *Fuel*, **90**, 2007–2015, 2011.

- [33] LIRA, L. F. B.; VASCONCELOS, F. V. C.; PEREIRA, C. F.; PAIM, A. P. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration, *Fuel*, **89**, 405–409, 2010.
- [34] FERRÃO, M. F.; VIERA, M. S.; PAZOS, R. E. P.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; MARDER, L. Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, *i*PLS or *si*PLS regressions. *Fuel*, **90**, 701–706, 2011.
- [35] BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Near-Infrared (NIR) Spectroscopy for Biodiesel Analysis: Fractional Composition, Iodine Value, and Cold Filter Plugging Point from One Vibrational Spectrum. *Energy Fuels*, **25**, 2373–2382, 2011.
- [36] PALOU, A.; MIRÓ, A.; BLANCO, M.; LARRAZ, R.; GÓMEZ, J. F.; MARTÍNEZ, T.; GONZÁLEZ, J. M.; ALCALÀ, M. Calibration sets selection strategy for the construction of robust PLS models for prediction of biodiesel/diesel blends physico-chemical properties using NIR spectroscopy. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **180**, 119–126, 2017.
- [37] SANTOS, P. M.; AMAIS, R. S.; COLNAGO, L. A.; RINNAN, A.; MONTEIRO, M. R. Time domain-NMR combined with chemometrics analysis: an alternative tool for monitoring diesel fuel quality. *Energy Fuels*, **29**, 2299–2303, 2015.
- [38] ROCHA, G.; COLNAGO, L. A.; MORAES, T. B.; ZAGONEL, G. F.; MUNIZ, G. I. B.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; BARISON, A. Determination of biodiesel content in diesel fuel by time-domain nuclear Magnetic resonance (TD-NMR) spectroscopy. *Energy Fuels*, **31**, 5120–5125, 2017.
- [39] MORGAN, V. G.; BARBOSA, L. L.; LACERDA JÚNIOR, V.; CASTRO, E. V. R. Evaluation of the physicochemical properties of the postsalt crude oil for low-field NMR. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 8881–8889, 2014.
- [40] BALCI, M. Basic ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy. 1^a Ed. Amsterdam: Elsevier, 2005. 427 p.
- [41] GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações. 1^a Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 1023 p.

- [42] CLARIDGE, T. D. W. High-resolution NMR techniques in organic chemistry. 2^a Ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 383 p.
- [43] GAMBHIR, P. N. Applications of low-resolution pulsed NMR to the determination of oil and moisture in oilseeds. *Trends Food Sci. Technol.*, **3**, 191-196, 1992.
- [44] HAHN, E. L. Spin echoes, *Phys. Rev.*, **80** (4), 580-594, 1950.
- [45] CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments, *Phys. Rev.*, **94** (3), 630-638, 1954.
- [46] MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation Times. *Rev. Sci. Instrum.*, **29** (8), 688-691, 1958.
- [47] ANDRADE, F. D.; NETTO, A. M.; COLNAGO, L. A. Qualitative analysis by online nuclear magnetic resonance using Carr–Purcell–Meiboom–Gill sequence with low refocusing flip angles. *Talanta*, **84**, 84–88, 2011.
- [48] BERTRAM, H. C.; ANDERSEN, H. J.; KARLSSON, A. H. Comparative study of low-field NMR relaxation measurements and two traditional methods in the determination of water holding capacity of pork. *Meat Sci.*, **57**, 125-132, 2001.
- [49] ENGELSEN, S. B.; JENSEN, M. K.; PEDERSEN, H. T.; NØRGAARD, L.; MUNCK, L. NMR-baking and Multivariate Prediction of Instrumental Texture Parameters in Bread. *J. Cereal Sci.*, **33**, 59–69, 2001.
- [50] PEDERSEN, H. T.; ABLETT, S.; MARTIN, D. R.; MALLETT, M. J. D.; ENGELSEN, S. B. Application of the NMR-MOUSE to food emulsions. *J. Magn. Reson.*, **165**, 49–58, 2003.
- [51] BERTRAM, H. C.; WHITTAKER, A. K.; ANDERSEN, H. J.; KARLSSON, A. H. pH dependence of the progression in NMR T_2 relaxation times in post-mortem muscle. *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 4072-4078, 2003.
- [52] HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, N.; HILLS, B. P.; BARREIRO, P.; MARIGHETO, N. An NMR study on internal browning in pears. *Postharvest Biol. Technol.*, **44**, 260–270, 2007.
- [53] MARIA, R. M.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; BOUCHARD, D. Fast and simple nuclear magnetic resonance method to measure conjugated linoleic acid in beef. *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 6562–6564, 2010.

- [54] RIBEIRO, F. Z.; MARCONCINI, L. V.; TOLEDO, I. B.; AZEREDO, R. B. V.; BARBOSA, L. L.; COLNAGO, L. A. Nuclear magnetic resonance water relaxation time changes in bananas during ripening: a new mechanism. *J. Sci. Food Agric.*, **90**, 2052–2057, 2010.
- [55] PEREIRA, F. M. V.; CARVALHO, A. S.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. Classification of intact fresh plums according to sweetness using time-domain nuclear magnetic resonance and chemometrics. *Microchem. J.*, **108**, 14–17, 2013.
- [56] FLORES, D. W. M.; COLNAGO, L. A.; FERREIRA, M. D.; SPOTO, M. H. F. Prediction of Orange juice sensorial attributes from intact fruits by TD-NMR. *Microchem. J.*, **128**, 113–117, 2016.
- [57] SANTOS, P. M.; KOCK, F. V. C.; SANTOS, M. S.; LOBO, C. M. S.; CARVALHO, A. S.; COLNAGO, L. A. Non-invasive detection of adulterated olive oil in full bottles using time-domain NMR relaxometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, **28** (2), 385-390, 2017.
- [58] GOELMAN, G.; PRAMMER, M. G. The CPMG pulse sequence in strong magnetic field gradients with applications to oil-well logging. *J. Magn. Reson.*, **113**, 11-18, 1995.
- [59] FLEURY, M.; DEFLANDRE, F.; GODEFROY, S. Validity of permeability prediction from NMR measurements. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **4**, 869–872, 2001.
- [60] HÜRLIMANN, M. D.; VENKATARAMANAN, L. Quantitative measurement of two-dimensional distribution functions of diffusion and relaxation in grossly inhomogeneous fields. *J. Magn. Reson.*, **157**, 31-42, 2002.
- [61] GUAN, H.; BROUGHAM, D.; SORBIE, K. S.; PACKER, K. J. Wettability effects in a sandstone reservoir and outcrop cores from NMR relaxation time distributions. *J. Pet. Sci. Eng.*, **34**, 35–54, 2002.
- [62] VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R. B. V.; ALEM, N. E. R.; COLNAGO, L. A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. *J. Magn. Reson.*, **173**, 34–39, 2005.
- [63] VENÂNCIO, T.; COLNAGO, L. A. Simultaneous measurements of T1 and T2 during fast polymerization reaction using continuous wave-free precession NMR method. *Magn. Reson. Chem.*, **50**, 534–538, 2012.

- [64] KOCK, F. V. C.; COLNAGO, L. A. Rapid and simultaneous relaxometric methods to study paramagnetic ion complexes in solution: An alternative to spectrophotometry. *Microchem. J.*, **122**, 144–148, 2015.
- [65] AZEREDO, R. B. V.; ENGELSBURG, M.; COLNAGO, L. A. Flow sensitivity and coherence in steady-state free spin precession. *Phys. Rev*, **64**, 16309, 2001.
- [66] AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A.; ENGELSBURG, M. Quantitative analysis using steady-state free precession nuclear magnetic resonance. *Anal. Chem.*, **72**, 2401-2405, 2000.
- [67] AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A.; SOUZA, A. A.; ENGELSBURG, M. Continuous wave free precession Practical analytical tool for low-resolution nuclear magnetic resonance measurements. *Anal. Chim. Acta*, **478**, 313–320, 2003.
- [68] CONSTANTINO, A. F.; LACERDA JÚNIOR, V.; SANTOS, R. B.; GRECO, S. J.; SILVA, R. C.; NETO, A. C.; BARBOSA, L. L.; CASTRO, E. V. R.; FREITAS, J. C. C.. Análise do teor e da qualidade dos lipídeos presentes em sementes de oleaginosas por RMN de baixo campo. *Quim. Nova*, **37** (1): 10-17, 2014.
- [69] COLNAGO, L. A.; ENGELSBURG, M.; SOUZA, A. A.; BARBOSA, L. L. High-throughput, non-destructive determination of oil content in intact seeds by continuous wave-free precession NMR. *Anal. Chem.*, **79**, 1271-1274, 2007.
- [70] COLNAGO, L. A.; AZEREDO, R. B. V.; NETTO, A. M.; ANDRADE, F. D.; VENÂNCIO, T. Rapid analyses of oil and fat content in agri-food products using continuous wave free precession time domain NMR. *Magn. Reson. Chem.*, **49**, S113–S120, 2011.
- [71] CORRÊA, C. C.; FORATO, L. A.; COLNAGO, L. A. High-throughput non-destructive nuclear magnetic resonance method to measure intramuscular fat content in beef. *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**, 1357–1360, 2009.
- [72] PEREIRA, F. M. V.; PFLANZER, S. B.; GOMIG, T.; GOMES, C. L.; FELÍCIO, P. E.; COLNAGO, L. A. Fast determination of beef quality parameters with time-domain nuclear magnetic resonance spectroscopy and chemometrics. *Talanta*, **108**, 88–91, 2013.

- [73] SANTOS, P. M.; CORRÊA, C. C.; FORATO, L. A.; TULLIO, R. R.; CRUZ, G. M.; COLNAGO, L. A. A fast and non-destructive method to discriminate beef samples using TD-NMR. *Food Control*, **38**, 204-208, 2014.
- [74] COLNAGO, L. A.; MORAES, T. B.; MONARETTO, T.; ANDRADE, F. D. Rapid determination of food quality using steady state free precession sequences in TD-NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Food Science: Defining Food by Magnetic Resonance*, London: Royal Society of Chemistry, 2015. 1-16 p.
- [75] VENÂNCIO, T.; ENGELSBURG, M.; AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A. Thermal diffusivity and nuclear spin relaxation: A continuous wave free precession NMR study. *J. Magn. Reson.*, **181**, 29–34, 2006.
- [76] ANDRADE, F. D.; COLNAGO, L. A. Uso da RMN como um sensor online em processos industriais. *Quim. Nova*, **35** (10), 2019-2024, 2012.
- [77] ANDRADE, F. D.; NETTO, A. M.; COLNAGO, L. A. Use of Carr–Purcell pulse sequence with low refocusing flip angle to measure T_1 and T_2 in a single experiment. *J. Magn. Reson.*, **214**, 184–188, 2012.
- [78] MONARETTO, T.; ANDRADE, F. D.; MORAES, T. B.; SOUZA, A. A.; AZEVEDO, E. R.; COLNAGO, L. A. On resonance phase alternated CWFP sequences for rapid and simultaneous measurement of relaxation times. *J. Magn. Reson.* **259**, 174–178, 2015.
- [79] KOCK, F. V. C.; COLNAGO, L. A. Rapid method for monitoring chitosan coagulation using low-field NMR relaxometry. *Carbohydr. Polym.*, **150**, 1–4, 2016.
- [80] KOCK, F. V. C.; MONARETTO, T.; COLNAGO, L. A. Time-domain NMR relaxometry as an alternative method for analysis of chitosan-paramagnetic ion interactions in solution. *Int. J. Biol. Macromol.*, **98**, 228–232, 2017.
- [81] PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; FILHO, J. G. A. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchem. J.*, **82**, 201–206, 2006.
- [82] OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*, **69**, 1278–1284, 2006.

- [83] PAIVA, E. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F.; PEREIRA, C. F. Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer. *Fuel*, **160**, 57-63, 2015.
- [84] ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Quantification of conventional and advanced biofuels contents in diesel fuel blends using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, **165**, 379–388, 2016.
- [85] MÁQUINA, A. D. V.; SOUZA, L. M.; BUIATTE, J. E.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B. Fast quantitative and qualitative monitoring of mafurra biodiesel content using fourier transform mid-infrared spectroscopy, chemometric tools, and variable selection. *Energy Fuels*, **31**, 571–577, 2017.
- [86] SILVA, N. C.; CAVALCANTI, C. J.; HONORATO, F. A.; AMIGO, J. M.; PIMENTEL, M. F. Standardization from a benchtop to a handheld NIR spectrometer using mathematically mixed NIR spectra to determine fuel quality parameters. *Anal. Chim. Acta*, **954**, 32-42, 2017.
- [87] FELIZARDO, P.; BAPTISTA, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. *Anal. Chim. Acta*, **595**, 107–113, 2007.
- [88] SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; SILVA, R. C.; CASTRO, E. V. R.; FORTES, I. C. P. Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) Spectra data. *Energy & Fuels*, **22**, 2079–2083, 2008.
- [89] SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. P. Study of the behavior changes in physical-chemistry properties of diesel/biodiesel (B2) mixtures with residual oil and its quantification by partial least-squares attenuated total reflection-fourier transformed infrared spectroscopy (PLS/ATR-FTIR). *Energy & Fuels*, **23**, 4143–4148, 2009.
- [90] GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **106**, 190–197, 2011.

- [91] MIRGHANI, M. E. S.; KABBASHI, N. A.; ALAM, M. Z.; QUDSIEH, I. Y.; ALKATIB, M. F. R. Rapid method for the determination of moisture content in biodiesel using FTIR spectroscopy. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **88**, 1897–1904, 2011.
- [92] ROCHA, W. F. C.; VAZ, B. G.; SARMANHO, G. F.; LEAL, L. H. C.; NOGUEIRA, R.; SILVA, V. F.; BORGES, C. N. Chemometric techniques applied for classification and quantification of binary biodiesel/diesel Blends. *Anal. Lett.*, **45**, 2398–2411, 2012.
- [93] GUIMARÃES, E.; GONTIJO, L. C.; MITSUTAKE, H.; SANTANA, F. B.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B. Quantification of ethanol in biodiesels using mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 13575–13580, 2014.
- [94] FILGUEIRAS, P. R.; ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Quantification of animal fat biodiesel in soybean biodiesel and B20 diesel blends using near infrared spectroscopy and synergy interval support vector regression. *Talanta*, **119**, 582–589, 2014.
- [95] GUIMARÃES, E.; MITSUTAKE, H.; GONTIJO, L. C.; SANTANA, F. B.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B. Infrared spectroscopy and multivariate calibration for quantification of soybean oil as adulterant in biodiesel fuels. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **92**, 777–782, 2015.
- [96] SOARES, I. P.; RUSSO, R. M. O.; PRATES, R. G. D.; AUGUSTI, R.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Avaliação da eficiência das técnicas ESI-MS e ATR/FTIR na determinação de adulteração de BX com querosene e óleo residual. *Quim. Nova*, **34** (8), 1439-1442, 2011.
- [97] KUMAR, K.; MISHRA, A. K. Quantification of Ethanol in Ethanol-Petrol and Biodiesel in Biodiesel-Diesel Blends Using Fluorescence Spectroscopy and Multivariate Methods. *J. Fluoresc.*, **22**, 339–347, 2012.
- [98] PIERCE, K. M.; SCHALE, S. P. Predicting percent composition of blends of biodiesel and conventional diesel using gas chromatography–mass spectrometry, comprehensive two-dimensional gas chromatography–mass spectrometry, and partial least squares analysis. *Talanta*, **83**, 1254–1259, 2011.

- [99] SHIMAMOTO, G. G.; TUBINO, M. Alternative methods to quantify biodiesel in standard diesel-biodiesel blends and samples adulterated with vegetable oil through UV–Visible spectroscopy. *Fuel*, **186**, 199–203, 2016.
- [100] GUERRERO, A.; ANGUEBES, F.; CASTELÁN, M.; MORALES, V.; LEÓN, I.; ZAVALA, J. C.; CÓRDOVA, A. V. Determination of the biodiesel content in petrodiesel/biodiesel blends: a method based on Uv-Visible spectroscopy and chemometrics tools. *Am. J. Analyt. Chem.*, **4**, 273-276, 2013.
- [101] CORGOZINHO, C. N. C.; PASA, V. M. D.; BARBEIRA, P. J. S. Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis. *Talanta*, **76**, 479–484, 2008.
- [102] MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; BOFFO, E. F.; FILHO, E. R. P.; FERREIRA, A. G. ¹H NMR and multivariate calibration for the prediction of biodiesel concentration in diesel blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **86**, 581–585, 2009.
- [103] MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; FILHO, E. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. *Talanta*, **78**, 660–664, 2009.
- [104] FERRARO, M. C. F.; CASTELLANO, P. M.; KAUFMAN, T. S. A spectrophotometric-partial least squares (PLS-1) method for the simultaneous determination of furosemide and amiloride hydrochloride in pharmaceutical formulations. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **26**, 443-451, 2001.
- [105] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1655 – 05**: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. West Conshohocken, PA, USA. 2012.
- [106] FILZMOSER, P.; LIEBMANN, B.; VARMUZA, K. Repeated double cross validation. *J Chemometrics*, **23**, 160-71, 2009.
- [107] CORREIA, R. M.; DOMINGOS, E.; CÁO, V. M.; ARAUJO, B. R. F.; SENA, S.; PINHEIRO, L. U.; FONTES, A. M.; AQUINO, L. F. M.; FERREIRA, E. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROMÃO, W. Portable near infrared spectroscopy applied to fuel quality control. *Talanta*; **176**, 26-33, 2018.

[108] COLNAGO, L. A. Análise do Teor de Óleo em Sementes por RMN, São Carlos: Embrapa-CNPDIA, *Circular Técnica* (3), 1996, 14 p.

[109] BA, S.; ZHANG, H.; LEE, Y. J.; NG, C. W.; LI, T. Chemical modifications of ricinolein in castor oil and methyl ricinoleate for viscosity reduction to facilitate their use as biodiesels. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*; **118**, 651-657, 2016.

[110] KNOTHE, G. "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy Fuels*, **22**, 1358-1364, 2008.

[111] CHUCK, C. J.; BANNISTER, C. D.; HAWLEY, J. G.; DAVIDSON, M. G.; BRUNA, I. L.; PAINE, A. Predictive Model To Assess the Molecular Structure of Biodiesel Fuel. *Energy Fuels*, **23**, 2290-2294, 2009.