



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº BR 102019024371-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** BR 102019024371-6

**(22) Data do Depósito:** 19/11/2019

**(43) Data da Publicação Nacional:** 01/06/2021

**(51) Classificação Internacional:** C10L 1/19; G01N 21/64.

**(52) Classificação CPC:** C10L 1/19; G01N 2021/6421; G01N 21/64.

**(54) Título:** MÉTODO QUIMIOMÉTRICO CONSTRUÍDO COM DADOS DE RMN DE BAIXO CAMPO PARA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE BIODIESEL E BLENDS

**(73) Titular:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 32479123000143. Endereço: AVENIDA FERNANDO FERRARI, 514, GOIABEIRAS, CAMPUS I, Vitória, ES, BRASIL(BR), 29075-910, Brasileira

**(72) Inventor:** VALDEMAR LACERDA JÚNIOR; ANDRÉ FAZOLO CONSTANTINO; DIANA CATALINA CUBIDES ROMÁN; REGINALDO BEZERRA DOS SANTOS; LUIZ HENRIQUE KENG QUEIROZ JÚNIOR; LUIZ ALBERTO COLNAGO; ÁLVARO CUNHA NETO; LÚCIO LEONEL BARBOSA; WANDERSON ROMÃO; PAULO ROBERTO FILGUEIRAS; CRISTINA MARIA DOS SANTOS SAD; EUSTÁQUIO VINÍCIUS RIBEIRO DE CASTRO.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 19/11/2019, observadas as condições legais

**Expedida em:** 20/05/2025

Assinado digitalmente por:  
**Gisela Aparecida Silva Nogueira**  
Diretora de Patentes Substituta

“MÉTODO QUIMIOMÉTRICO CONSTRUÍDO COM DADOS DE RMN DE BAIXO CAMPO PARA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIODIESEL E BLENDA”

[001] A presente invenção pertence ao campo de métodos para determinação de propriedades físico-químicas de biodiesel e blendas. O método proposto consiste na análise das amostras de biodiesel e blendas por RMN de baixo campo, uma técnica rápida que não exige preparação sofisticada das amostras, o que evita o uso de produtos químicos adicionais, e a posterior utilização dos dados obtidos em calibrações multivariadas de primeira ordem. Em especial, o método sugerido permite determinar diferentes propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel e blendas com um único banco de dados gerado por RMN de baixo campo, em substituição às várias metodologias que seriam individualmente necessárias e que são tradicionalmente aplicadas no cotidiano dos laboratórios de análises.

[002] 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-álcool éster de ácidos graxos de cadeia longa derivados de fontes naturais, obtido por meio de um processo de transesterificação, no qual ocorre a reação dos triglicerídeos presentes no óleo com um álcool de cadeia curta, estimulada por um catalisador (Atadashi I.M., Aroua M.K., Aziz A.A. High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. *Renew Sust Energ* Ver 2010;14:1999-2008. doi:10.1016/j.rser.2010.03.020).

[003] 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 (Meher L.C., Sagar D., Naik S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew Sust Energ Rev* 2006;10:248-268. doi:10.1016/j.rser.2004.09.002).

[004] 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. Em muitas situações o uso de óleos comestíveis é desfavorável economicamente 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 de biodiesel em grande escala. A terceira geração está em estágio promissor e o foco principal das pesquisas é a utilização de microalgas como fonte dos triglicerídeos (Kumar M., Sharma M.P. Kinetics of Transesterification of *Chlorella Protothecoides* Microalgal Oil to Biodiesel. *Waste Biomass Valor* 2016;7:1123-1130. doi:10.1007/s12649-016-9486-4). 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 (Rahman M.A., Aziz M.A., Al-Khulaidi 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* 2017;10:140-147. doi: 10.1016/j.jrras.2017.02.004), e possuem uma

taxa de crescimento mais rápida, cerca de 30 vezes maior – devido ao ciclo de maturidade de 24 h a 3 dias (Kumar M., Sharma M.P. Kinetics of Transesterification of Chlorella Protothecoides Microalgal Oil to Biodiesel. Waste Biomass Valor 2016;7:1123-1130. doi:10.1007/s12649-016-9486-4). 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 (Lin L., Cunshan Z., Vittayapadung S., Xiangqian S., Mingdong D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. Appl Energy 2011;88:1020-1031. doi:10.1016/j.apenergy.2010.09.029).

[005] A qualidade do biodiesel está relacionada a várias propriedades, tais como: calor de combustão qualidade de ignição, ponto de fulgor, estabilidade oxidativa, massa específica, viscosidade, lubrificidade e etc. (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 2007;596:325-329. doi: 10.1016/j.aca.2007.06.022).

[006] Quanto maior a viscosidade do biodiesel maior é a tendência para provocar a formação de depósitos no motor, mais energia é necessária para bombear o combustível e maior é o desgaste de elementos da bomba de combustível e dos injetores. Isso porque 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. Assim, a viscosidade afetará a qualidade da atomização, o tamanho das gotas de combustível e a penetração. A alta viscosidade também causa maiores problemas em clima frio, porque esta 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 (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 2005;84:1059-1065. doi:10.1016/j.fuel.2005.01.016).

[007] A massa específica 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 regulam a quantidade injetada em volume, assim, as alterações na massa específica do combustível influenciam a potência de saída do motor e o consumo de combustível, devido à quantidade de massa de combustível injetado. A massa específica, 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 (Alptekin E., Canakci M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. Renew Energ 2008;33:2623- 2630. doi:10.1016/j.renene.2008.02.020).

[008] A estabilidade oxidativa afeta o biodiesel, principalmente, durante o período de armazenamento. Fatores como o contato com o ar, altas temperaturas e a presença de metais facilitam a oxidação (Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Process Technol 2005;86:1059-1070. doi: 10.1016/j.fuproc.2004.11.002). 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, pois os sítios insaturados das cadeias dos alquil ésteres de ácidos graxos são o principal alvo de ataque dos radicais livres para a abstração do

hidrogênio. 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-alfílicas, como o linoleato e o linolenato, são mais suscetíveis à oxidação do que aqueles que apresentam apenas posições alfílicas, como o oleato. Para o linolenato a suscetibilidade é ainda maior do que para o linoleato, pois este apresenta apenas uma posição bis-alfílica enquanto o linolenato apresenta duas (Pullen J., Saeed K. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renew Sust Energ Rev* 2012;16:5924-5950. doi: 10.1016/j.rser.2012.06.024). Através do índice de iodo é possível medir o grau de insaturação de óleos e de biodiesel, de modo que a estabilidade oxidativa pode ser estimada. 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 (Gopinath A., Puhon S., Nagarajan G. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. *Renew Energ* 2009;34:1806-1811. doi:10.1016/j.renene.2008.11.023).

[009] O índice de refração também é uma propriedade físico-química importante que é amplamente utilizada na caracterização do combustível e pode ser usado para indicar a presença de uma microemulsão no processo de produção de biodiesel (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* 2017;204:185-194. doi: 10.1016/j.fuel.2017.05.057).

[010] Os métodos estipulados pelas agências reguladoras para avaliação de tais parâmetros são, muitas vezes, trabalhosos e dispendiosos. Os métodos ASTM D445 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D445-17:Standard Test Method for

Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, PA, USA. 2017) e D4052 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4052-18: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. West Conshohocken, PA, USA. 2018.), por exemplo, para obtenção da viscosidade cinemática e da massa específica, respectivamente, mesmo quando realizados de forma automática exigem procedimentos de limpeza dos aparatos utilizados entre a análise de uma amostra e outra, o que prolonga os procedimentos e ainda demanda o uso de solventes.

[011] 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, índice de iodo, ponto de entupimento de filtro a frio (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* 2008;77:144-151 . doi:10.1016/j.talanta.2008.06.001), teor de enxofre, temperaturas de destilação (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* 2010;89:405-409. doi:10.1016/j.fuel.2009.05.028), ponto defulgor (Ferrão M.F., Viera M.S., Pazos R.E.P., Fachini D., Gerbase A.E., Marder L. Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR- FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions. *Fuel* 2011;90:701-706. doi:

10.1016/j.fuel.2010.09.016), índice de cetano, ponto de nuvem, ponto de ebulição a 95% de recuperação (Palou A., Miró A., Blanco M., Larraz R., Gómez J.F., Martínez T., Gonzáles 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* 2017;180:119-126. doi:10.1016/j.saa.2017.03.008) e índice de refração (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* 2017;204:185-194. doi:10.1016/j.fuel.2017.05.057), foram determinadas.

**[012]** A técnica de ressonância magnética nuclear (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  $^1\text{H}$  de baixo campo com a aplicação da sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), Prestes et al. (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* 2007;596:325-329. doi: 10.1016/j.aca.2007.06.022) puderam prever a viscosidade cinemática e os índices de cetano e iodo de biodiesel de diversas matrizes oleaginosas diferentes a partir das análises de amostras de sementes intactas, as matérias-primas do biodiesel. Já Santos e colaboradores (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* 2015;29:2299-2303. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00017), também por RMN de  $^1\text{H}$  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).

[013] O documento americano US20060213554A1 descreve um processo para determinar a concentração de biodiesel em uma mistura deste biocombustível com hidrocarbonetos líquidos a partir de dados de infravermelho e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

[014] O documento americano US20100211329A1 descreve o uso de um analisador Raman portátil para determinar a classe (biodiesel, diesel, gasolina ou combustível de aviação) e as propriedades de combustíveis, tais como: número de cetano, ponto de nuvem, ponto de fulgor, ponto de congelamento, ponto de fluidez, lubricidade, densidade, etc. O método faz uso de análise multivariada de dados, como a análise de componentes principais (PCA).

[015] O documento WO2010081212A1 fornece um método de monitoramento da qualidade de diesel com adição de biodiesel por meio de um dispositivo sensor espectrofluorimétrico e análise multivariada de dados, especificamente análise de componentes principais (PCA).

[016] O documento WO2012028785A1 relata o uso da RMN de  $^1\text{H}$  para determinar o teor de água em sólidos e lamas.

[[017] Na totalidade dos sistemas e metodologias encontradas, verificou-se o uso dos métodos espectroscópicos de RMN, infravermelho, Raman ou fluorimetria juntamente com métodos de análise multivariada de dados para determinar o percentual de biodiesel em outros combustíveis ou para avaliar as propriedades deste biocombustível.

[018] Também se verificou a possibilidade do uso da RMN de  $^1\text{H}$  em métodos quantitativos, como o do teor de água em amostras

sólidas.

[019] Entretanto, nenhum dos métodos para determinação das propriedades físico-químicas de biodiesel parte da análise desse biocombustível puro aliando a espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  com métodos de calibração multivariada.

[020] Dessa forma, a presente invenção une a RMN de  $^1\text{H}$  com métodos de análise multivariada de dados para determinação de propriedades físico-químicas de biodiesel e blendas. O método é vantajoso porque é rápido, eficiente, não faz uso de reagentes químicos e possibilita a obtenção de várias propriedades a partir de um mesmo banco de dados.

[021] O presente documento apresenta um método rápido e eficaz para determinação de várias propriedades físico-químicas de biodiesel e blendas, visando principalmente a redução da quantidade de métodos tradicionais que são necessários para caracterizar esse tipo de amostra. Tal método envolve a utilização da técnica de RMN de baixo campo e calibração multivariada.

[022] O método quimiométrico construído com dados de rmn de baixo campo para determinação de propriedades físico-químicas de biodiesel e blendas, juntamente com as etapas que compõem o método podem ser melhor explicadas e compreendidas mediante referência às figuras em anexo e a seguinte descrição:

[023] A **FIGURA 1** apresenta um esquema com as etapas do método.

[024] A **FIGURA 2** apresenta e expõe as curvas de decaimento das amostras de biodiesel e blendas obtidas por CPMG em um espectrômetro de 2,2 MHz.

[025] A **FIGURA 3** apresenta e exhibe as curvas de decaimento das amostras de biodiesel e blendas obtidas por CPMG em um espectrômetro de 15 MHz.

[026] A **FIGURA 4** apresenta as curvas de decaimento das amostras de biodiesel e blendas obtidas por CP-CWFPX-X em um espectrômetro de 15 MHz.

[027] A **FIGURA 5** apresenta as correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos de referência, 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 espectrômetro de 2,2 MHz.

[028] A **FIGURA 6** exibe as correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos de referência, 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 espectrômetro de 15 MHz.

[029] A **FIGURA 7** anexa expõe as correlações entre os valores de referência das propriedades físico-químicas, medidos pelos métodos de referência, 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-CWFPX-X usados para construir os modelos foram gerados no espectrômetro de 15 MHz.

[030] O método para determinação de propriedades físico-químicas de biodiesel e blendas aqui proposto foi desenvolvido para biodieseis provenientes de qualquer matriz oleaginosa.

[031] Frente aos métodos tradicionais, tal metodologia apresenta diversas vantagens, citando-se a redução do uso de reagentes, pois a técnica de RMN de baixo campo não exige preparo de amostra, e a redução do tempo de análise, visto que a técnica é rápida e várias propriedades físico-químicas são obtidas com o uso dos mesmos dados.

[032] O processo descrito no presente documento pode ser

melhor detalhado e compreendido mediante referência às figuras presentes neste documento e a descrição seguinte.

[033] Foram utilizadas amostras de biodiesel de diversas matrizes oleaginosas (**Tabela 1**), sendo que haviam duas amostras distintas de biodiesel de soja, palma, canola, algodão e girassol, devido suas diferentes origens. Além disso, blendas binárias do tipo linhaça/amendoim, chia/nabo, girassol/palma e canola/algodão foram preparadas nas proporções de 10:90, 25:75, 50:50, 75:25 e 90:10. Sendo assim, totalizou-se 41 amostras analisadas.

TABELA 1- Matrizes oleaginosas dos biodieseis.

| Nomes Vulgares  | Nomes Científicos       |
|-----------------|-------------------------|
| Abóbora         | Cururbtita pelo L.      |
| Algodão         | Gossypium L.            |
| Amendoim        | Arachis Hipogaea L.     |
| Canola          | Brassica napus L.       |
| Cártamo         | Carthamus tinctorius L. |
| Chia            | Salvia hispânica L.     |
| Cutieira        | Joannesia princeps Well |
| Gergilim        | Sesamum indicum L.      |
| Girassol        | Helianthus annuus L.    |
| Linhaça         | Linum sitatissimum L.   |
| Melancia        | Citrullus lanatus L.    |
| Milho           | Zea mays L.             |
| Nabo Forrageiro | Raphanus sativus L.     |
| Nogueira        | Aleurites moluccana L.  |
| Palma           | Elaeis guineenses Jacq. |
| Soja            | Glucine max L.          |

[034] Inicialmente, as amostras de biodiesel e blendas foram analisadas por RMN de baixo campo (101), Figura 1, sendo empregados dois espectrômetros distintos, com o objetivo de

demonstrar que a intensidade e a homogeneidade do campo magnético aplicado não comprometem a eficácia do método. Um dos espectrômetros opera a 52 mT (2,2 MHz para  $^1\text{H}$ ), já o outro trabalha a 0,35 T (15 MHz para  $^1\text{H}$ ).

[035] Podem ser utilizadas diversas sequências de pulsos nas análises por RMN de baixo campo (101), sendo citados os seguintes exemplos não restritivos: pulso único, eco de spin, CPMG (*Carr-Purcell-Meiboom-Gill*), CWFP $_{\pi}$ -x (*Continuous Wave Free Precession* com as fases dos pulsos alternadas por  $\pi$ ) e CP-CWFP $_{\pi}$ -x (*Carr-Purcell Continuous Wave Free Precession* com as fases dos pulsos alternadas por  $\pi$ ). A diversidade de sequências de pulsos que podem ser aplicadas também demonstra que esse é um fator que não compromete a eficácia do método.

[036] As Figuras 2 e 3 apresentam os sinais gerados por CPMG para as amostras de biodiesel e blendas nos dois espectrômetros empregados nas análises (2,2 e 15 MHz, respectivamente), enquanto a Figura 4 exhibe os sinais de CP-CWFP $_{\pi}$ -x das mesmas amostras obtidos no espectrômetro de 15 MHz. O intuito das figuras é apresentar a fonte dos dados que serão utilizados para realizar as calibrações multivariadas.

[037] Algumas propriedades físico-químicas dos biodieseis e das blendas foram então determinadas por métodos tradicionais (102), Figura 1, para adotar os resultados como valores de referência. A viscosidade cinemática (ASTM D445), a massa específica (ASTM D4052), o índice de refração (não foi utilizada norma específica) e o índice de iodo (EN 14111) foram medidos. Tais propriedades não são restritivas, de modo que outras podem ser obtidas.

[038] Então, para realizar as calibrações multivariadas de primeira ordem, os dados obtidos por RMN de baixo campo juntamente com os valores de referência das propriedades físico-químicas foram

usados em processos de regressão (103), Figura 1. Como exemplos não restritivos de métodos de regressão multivariada que podem ser utilizados, citam-se: regressão por componentes principais (PCR – Principal Components Regression); regressão por mínimos quadrados parciais (PLS – *Partial Least Square*); regressão por mínimos quadrados parciais por intervalos (iPLS – Interval Partial Least Squares); e regressão por mínimos quadrados parciais por sinergia de intervalos (sPLS – Synergy Partial Least Squares).

[039] Assim, a partir das curvas de regressão resultantes, as propriedades físico-químicas de novas amostras de biodiesel e blendas podem ser obtidas (104), Figura 1.

[040] A invenção pode ser descrita e adicionalmente explicada por meio dos seguintes exemplos:

#### EXEMPLOS

#### EXEMPLO 1 – DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BODIESEL E BLENDA A PARTIR DO USO DA SEQUÊNCIA DE CPMG, NO ESPECTRÔMETRO DE 2,2 MHz, E DA REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

[041] Para o uso da sequência de pulsos CPMG as larguras dos pulsos de 90° e 180° foram de 8,6 e 17,2  $\mu$ s, respectivamente. Tais valores são determinados de acordo com a calibração do equipamento. Foram somados 32 scans (em meio a testes que variaram de 1 a 128 scans), com tempo de repetição de 5 s. Um tempo  $\tau$  de 100  $\mu$ s foi aplicado (depois de testes entre 100-300  $\mu$ s) e foi adquirido um total de 10240 ecos (o suficiente para que o sinal decaísse a zero).

[042] Os modelos PLS foram construídos tomando como base as intensidades dos primeiros 5120 ecos adquiridos para as amostras de biodiesel e blendas. Então, os valores das intensidades dos ecos foram alocados nesse mesmo número de colunas, criando assim uma matriz de dados do tipo:

X (41,5120). Além disso, os valores das intensidades dos ecos 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.

[043] 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). 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 da raiz do erro quadrático médio de predição (RMSEP).

[044] As curvas que correlacionam os valores de referência para a viscosidade cinemática, massa específica, índice de refração e índice de iodo obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS são expostas na **Figura 5** e as características dos modelos na **Tabela 2**.

TABELA 2 – Características dos modelos obtidos por PLS (**Figura 5**) com base nos dados de CPMG (**Figura 2**) gerados no espectrômetro de 2,2 MHz.

| Figura | Propriedade            | VL | % de Variância Acumulada | R <sup>2</sup> | RMSEP                        |
|--------|------------------------|----|--------------------------|----------------|------------------------------|
| 5a     | Viscosidade Cinemática | 4  | 99,45                    | 0,9432         | 0,1 mm <sup>2</sup> /s       |
| 5b     | Massa Específica       | 4  | 99,45                    | 0,9422         | 3,7 kg/m <sup>3</sup>        |
| 5c     | Índice de Refração     | 5  | 99,47                    | 0,9914         | 0,002                        |
| 5d     | Índice de iodo         | 4  | 99,45                    | 0,9413         | 17,6 g I <sub>2</sub> /100 g |

[045] Conforme pode ser observado a partir da Tabela 2,

para realizar as correlações foram utilizadas quatro ou cinco variáveis latentes (VL) e verifica-se que a variância acumulativa foi superior a 99,4% em todos os casos.

[046] Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) das correlações foram bastante elevados e indicam as altas linearidades dos modelos construídos, vide Tabela 2. 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 5b, 5c e 5d), mas 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.

[047] Na predição da viscosidade (Figura 5a) o valor de RMSEP foi de 0,1 mm<sup>2</sup>/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 mm<sup>2</sup>/s para o biodiesel menos viscoso (nogueira) a 0,12 mm<sup>2</sup>/s para o biodiesel mais viscoso (nabo forrageiro).

[048] Para a determinação da massa específica, o modelo criado (Figura 5b) resultou em um valor de RMSEP de 3,7 kg/m<sup>3</sup>, enquanto a reprodutibilidade (R) do método ASTM D4052 é de 0,5 kg/m<sup>3</sup>. Apesar do valor de RMSEP do modelo aqui gerado ser superior à reprodutibilidade do método de referência (ASTM D4052), ele ainda é muito satisfatório, pois o intervalo aceito pela ANP para a massa específica (850-900 kg/m<sup>3</sup>) tem uma variação de 50 kg/m<sup>3</sup>.

[049] Para a predição do índice de refração (Figura 5c) o valor de RMSEP foi igual a 0,002.

[050] Já para o índice de iodo (Figura 5d) o valor de RMSEP foi elevado, sendo igual a 17,6 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra, muito superior à reprodutibilidade (R) do método utilizado para obtenção dos valores de referência (EN 14111) que é de 5 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra. Entretanto, não há um limite estipulado pela ANP para essa propriedade físico-química e o índice de iodo de biodiesel pode variar dentro de um intervalo bem amplo, como para as amostras aqui analisadas onde o índice de iodo variou de 55,62 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra (biodiesel de palma) a 190,18 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra (biodiesel de chia), de modo que o valor de RMSEP (17,6 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra) corresponde a um faixa de erro relativo de 9,2% a 31,6%. Esses fatos tornam 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.

EXEMPLO 2 – DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIODIESEL E BLENDS A PARTIR DO USO DA SEQUÊNCIA DE CPMG, NO ESPECTRÔMETRO DE 15 MHz, E REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS).

[051] O uso da sequência de pulsos CPMG ocorreu com ciclagem de fase e as larguras dos pulsos de 90° e 180° foram de 14,5 e 29,0 μs, respectivamente. Tais valores são determinados de acordo com a calibração do equipamento. Foram somados 4 scans, com tempo de repetição de 5 s. Um tempo τ de 100 μs foi aplicado e foi adquirido um total de 20480 ecos.

[052] Os modelos PLS foram construídos tomando como base as intensidades de todos os ecos adquiridos para as amostras de biodiesel e blends, sendo um total de 20480 ecos. Então, os

valores das intensidades dos ecos foram alocados nesse mesmo número de colunas, criando assim uma matriz de dados do tipo  $X$  (41, 20480). Além disso, os valores das intensidades dos ecos gerados foram pré-processados centrando-os na média, ou seja.

[053] 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). 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 da raiz do erro quadrático médio de predição (RMSEP).

[054] As curvas que correlacionam os valores de referência para a viscosidade cinemática, massa específica, índice de refração e índice de iodo obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS são expostas na Figura 6 e as características dos modelos na Tabela 3.

TABELA 3 – Características dos modelos obtidos por PLS (Figura 6) com base nos dados de CPMG (Figura 3) gerados no espectrômetro de 15 MHz.

| Figura | Propriedade            | VL | % de Variância Acumulada | R <sup>2</sup> | RMSEP                        |
|--------|------------------------|----|--------------------------|----------------|------------------------------|
| 6a     | Viscosidade Cinemática | 7  | 99,99                    | 0,9136         | 0,1 mm <sup>2</sup> /s       |
| 6b     | Massa Específica       | 7  | 99,98                    | 0,9080         | 3,1 Kg/m <sup>3</sup>        |
| 6c     | Índice de Refração     | 7  | 99,98                    | 0,8805         | 0,003                        |
| 6d     | Índice de iodo         | 7  | 99,98                    | 0,9316         | 15,5 g I <sub>2</sub> /100 g |

[055] Conforme pode ser observado a partir da **Tabela 3**, para realizar as correlações foram utilizadas sete variáveis latentes (VL) e verifica-se que a variância acumulativa foi superior a 99,9% em todos os casos.

[056] As características dos modelos PLS construídos com dados de CPMG novamente foram muito promissores, indicando que os modelos podem prever as propriedades físico-químicas das amostras com acurácia. Apesar dos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) serem inferiores aos obtidos nos estudos realizados no espectrômetro de 2,2 MHz (**Tabela 2**), eles continuaram muito satisfatórios, pois são superiores a 0,88. Poucas amostras sofreram desvio das regressões para a viscosidade, massa específica, índice de refração e o índice de iodo (**Figura 6**), e tais desvios não comprometeram os erros de predição (RMSEP) de forma significativa. Os valores de RMSEP para a massa específica (3,1 kg/m<sup>3</sup>) e o índice de iodo (15,5 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra) foram menores do que os resultantes das análises no espectrômetro de 2,2 MHz (3,7 kg/m<sup>3</sup> e 17,6 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra, respectivamente), o que é bastante importante, enquanto para a viscosidade cinemática o valor foi o mesmo (0,1 mm<sup>2</sup>/s). Apenas para o índice de refração o valor de RMSEP gerado com os dados do espectrômetro de 15 MHz (0,003) foi um pouco superior ao obtido a partir do espectrômetro de 2,2 MHz

(0,002).

EXEMPLO 3 – DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIODIESEL E BLENDA A PARTIR DO USO DA SEQUÊNCIA DE CP- CWFP<sub>x-x</sub>, NO ESPECTRÔMETRO DE 15 MHZ, E REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

[057] Para a sequência de pulsos CP-CWFP<sub>x-x</sub> a largura dos pulsos de 90° também foi de 14,5 µs e foram somados 32 scans, com tempo de repetição de 5 s. Além disso, um tempo  $\tau$  de 300 µs foi empregado de 10000 ecos.

[058] Os modelos PLS foram construídos tomando como base as intensidades de todos os ecos adquiridos para as amostras de biodiesel e blendas, sendo um total de 10000 ecos. Então, os valores das intensidades dos ecos foram alocados nesse mesmo número de colunas, criando assim uma matriz de dados do tipo X (41, 10000). Além disso, os valores das intensidades dos ecos gerados pelas três sequências de pulsos foram pré-processados centrando-os na média.

[059] 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). 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 da raiz do erro quadrático médio de predição (RMSEP).

[060] As curvas que correlacionam os valores de referência para a viscosidade cinemática, massa específica, índice de refração e índice de iodo obtidos pelos métodos ASTM e os valores preditos pelos modelos PLS são expostas na Figura 7 e as características dos modelos na Tabela 4.

[061] Conforme pode ser observado a partir da Tabela 4, para realizar as correlações foram utilizadas sete variáveis

TABELA 4 – Características dos modelos obtidos por PLS (**Figura 7**) com base nos dados de CP-CWFPX-X (**Figura 4**) gerados no espectrômetro de 15 MHz.

| Figura | Propriedade            | VL | % de Variância Acumulada | R <sup>2</sup> | RMSEP                        |
|--------|------------------------|----|--------------------------|----------------|------------------------------|
| 7a     | Viscosidade Cinemática | 7  | 99,96                    | 0,8944         | 0,2 mm <sup>2</sup> /s       |
| 7b     | Massa Específica       | 7  | 99,95                    | 0,8192         | 1,9 Kg/m <sup>3</sup>        |
| 7c     | Índice de Refração     | 7  | 99,96                    | 0,8527         | 0,003                        |
| 7d     | Índice de iodo         | 7  | 99,95                    | 0,8883         | 15,5 g I <sub>2</sub> /100 g |

[062] Os modelos PLS construídos com os dados de CP-CWFPX-X (Figura 6) também podem prever as propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel e blendas com eficácia. Para a obtenção de todas as propriedades físico-químicas os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) foram inferiores aos obtidos por CPMG. Entretanto, isso não afetou os erros de predição (RMSEP) dos modelos. O valor de RMSEP para a massa específica (1,9 kg/m<sup>3</sup>) foi menor do que o obtido por CPMG, enquanto para o índice de refração (0,003) e para o índice de iodo (15,5 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra) foram iguais aos gerados por CPMG (Tabela 3). Apenas para a viscosidade o valor de RMSEP

(0,2 mm<sup>2</sup>/s) foi superior ao originado por CPMG (0,1 mm<sup>2</sup>/s).

**Reivindicações**

**"Método Quimiométrico Construído com Dados de RMN de Baixo Campo para Determinação de Propriedades Físico-Químicas de Biodiesel e Blendas"**

1. Método quimiométrico construído com dados de RMN de baixo campo em calibrações de primeira ordem para a determinação de diferentes propriedades físicas e químicas de biodiesel e blendas, caracterizado por compreender as etapas de:
  - a) submeter as amostras a um banho térmico a seco por 2 horas para estabilizá-las à temperatura da posterior medida no equipamento de RMN.
  - b) analisar as amostras em um equipamento de RMN de baixo campo, de pequeno porte e baixo custo, que opera a menos de 2T (tesla), fazendo-se necessárias etapas intermediárias de:
    - (I) definir a temperatura de análise, entre 30°C e 35°C;
    - II) calibrar as larguras dos pulsos de 90° e 180° no equipamento;
    - (III) determinar a sequência de pulsos a ser utilizada: pulso único, eco de spin, CPMG, CWFP<sub>x-x</sub> ou CP-CWFP<sub>x-x</sub>;
    - (IV) definir o número de scans a ser somado em cada análise;
    - (V) determinar o tempo de repetição entre os scans, de modo que o valor de 5 segundos seja adequado para amostras de biodiesel e blendas.
    - (VI) fixar o tempo de relaxação da magnetização ( $\tau$ ), 100  $\mu$ s no uso da sequência de pulsos de CPMG, pulso

único ou eco de spin, e 300  $\mu$ s para o uso de CWFP<sub>x-x</sub> ou CP-CWFP<sub>x-x</sub>;

(VII) definir o número de ecos a serem adquiridos em cada scan;

(VIII) repetir os valores estipulados para esses parâmetros nas análises de todas as amostras;

(IX) realizar as medidas em triplicata para cada amostra;

(X) tirar uma média dos três sinais obtidos para cada amostra;

c) determinar a viscosidade cinemática das amostras pelo método ASTM D445;

d) determinar a massa específica das amostras pelo método ASTM D4052;

e) determinar o índice de refração das amostras em um equipamento preparado para tal medida;

f) determinar o índice de iodo das amostras pelo método EN 14111;

g) usar os sinais obtidos por RMN de baixo campo e as medidas experimentais das propriedades físico-químicas das amostras em estudos quimiométricos por regressão por mínimos quadrados parciais (PLS- Partial Least Square) com o auxílio de um software adequado;

h) utilizar os dados obtidos por PLS para prever as propriedades físico-químicas de novas amostras a partir de suas análises apenas por RMN de baixo campo, de forma rápida, sem preparação sofisticada das amostras e sem o uso de produtos químicos adicionais.

2. Método quimiométrico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso da temperatura entre 30°C a 35°C para análise no equipamento de RMN de baixo campo.

3. Método quimiométrico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso da sequência de pulsos de eco de spin, pulso único, CPMG, CWFP<sub>x-x</sub> ou CP-CWFP<sub>x-x</sub>.
4. Método quimiométrico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso dos parâmetros de medida para análise no equipamento de RMN de baixo campo, com número de scans entre 1 a 128, tempo de repetição entre os scans de 5 segundos, número de ecos em cada scan inferior a 20480, e o tempo de relaxação da magnetização ( $\tau$ ) de 100  $\mu$ s no uso da sequência de pulsos de CPMG, pulso único ou eco de spin, e 300  $\mu$ s para o uso de CWFP<sub>x-x</sub> ou CP-CWFP<sub>x-x</sub>.

FIGURA 1

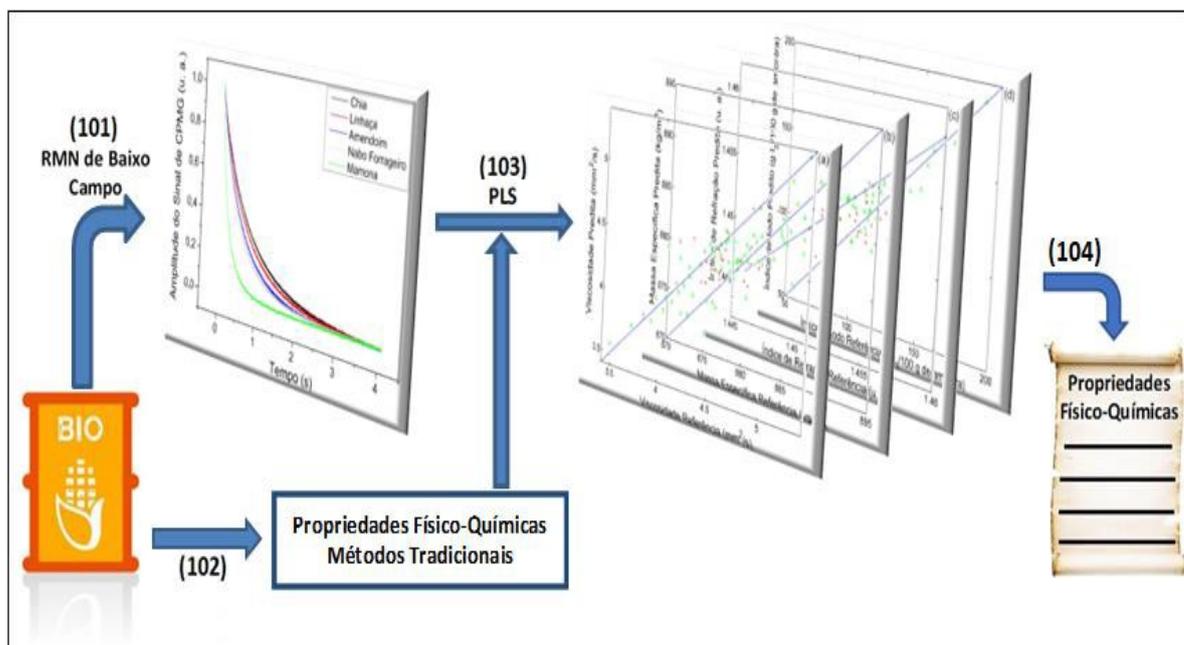


FIGURA 2

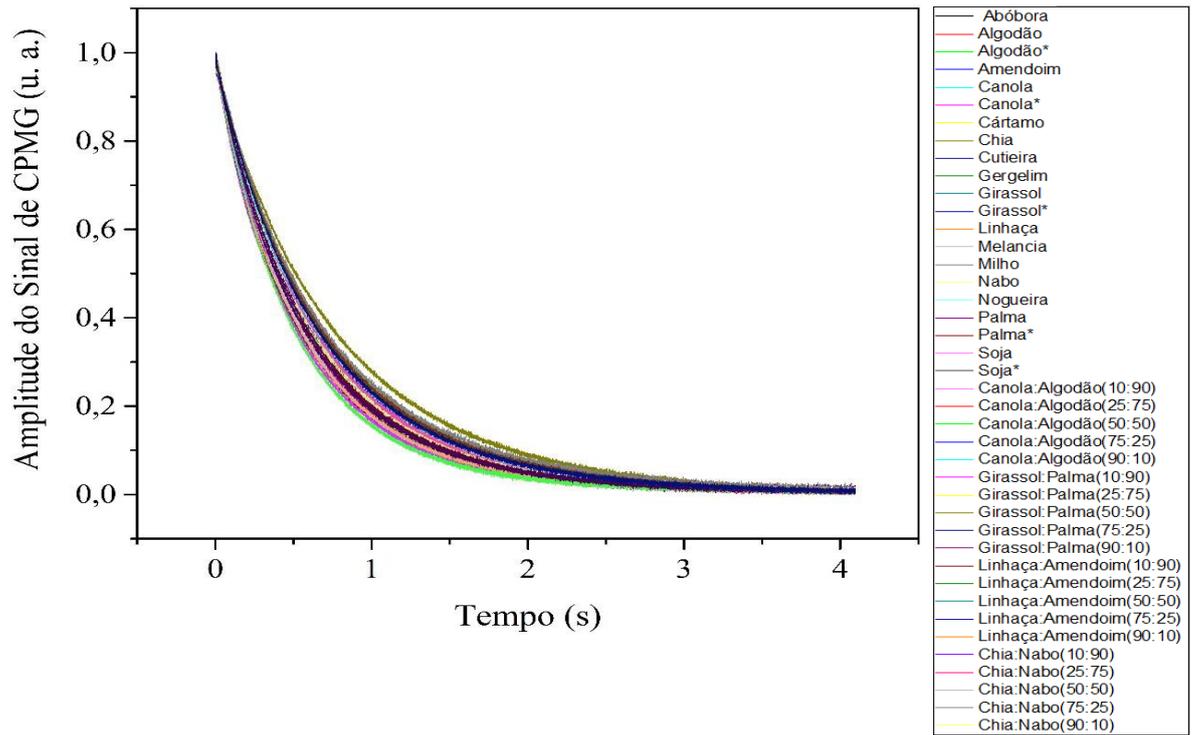


FIGURA 3

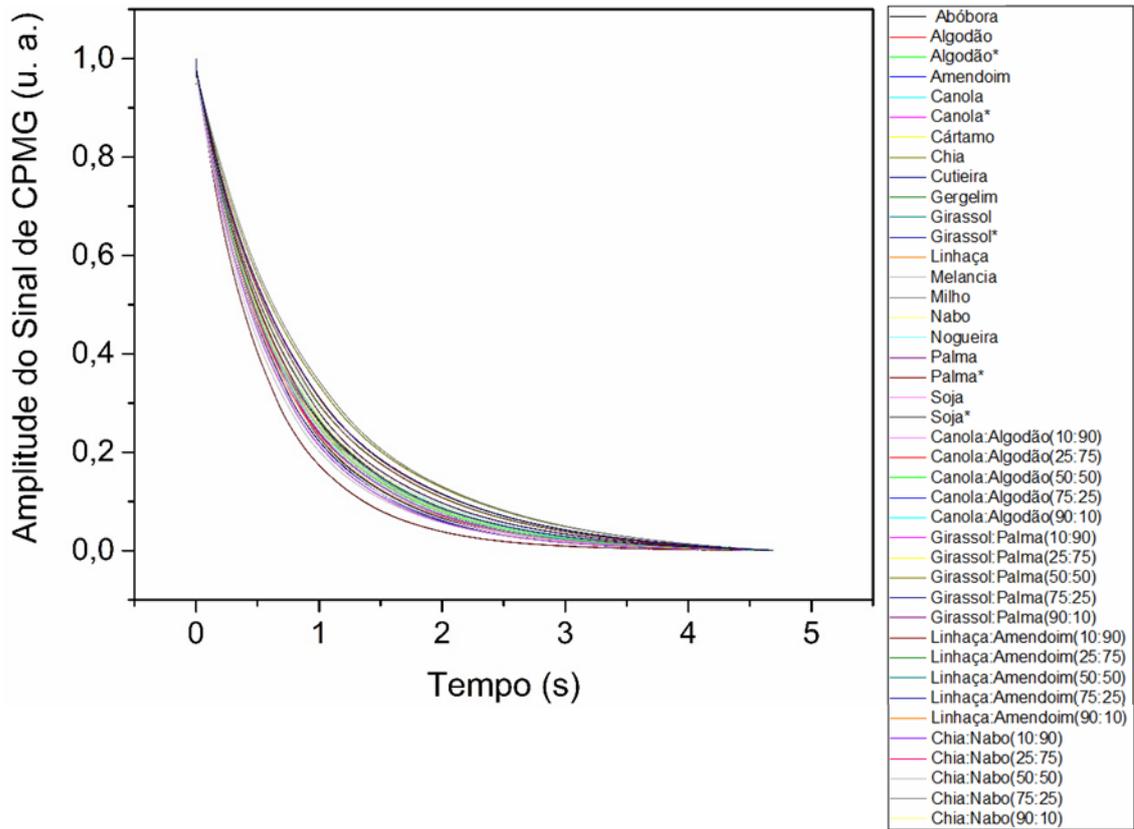


FIGURA 4

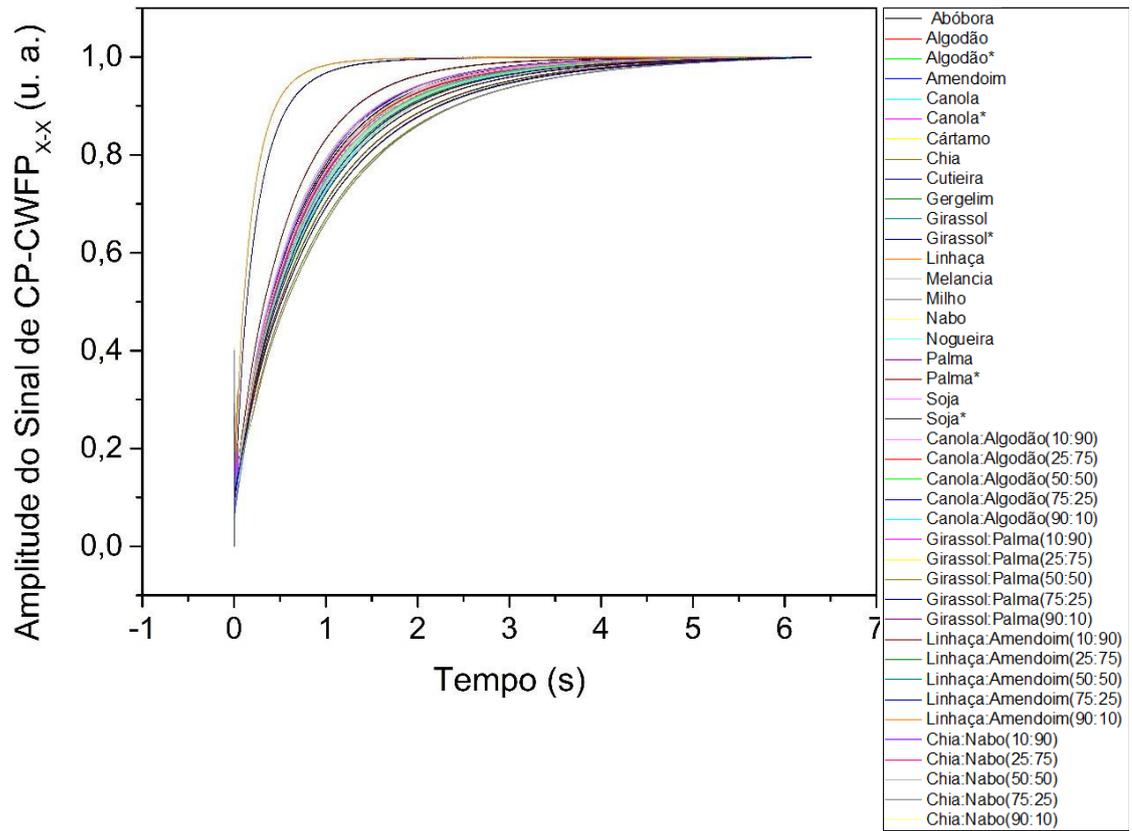


FIGURA 5

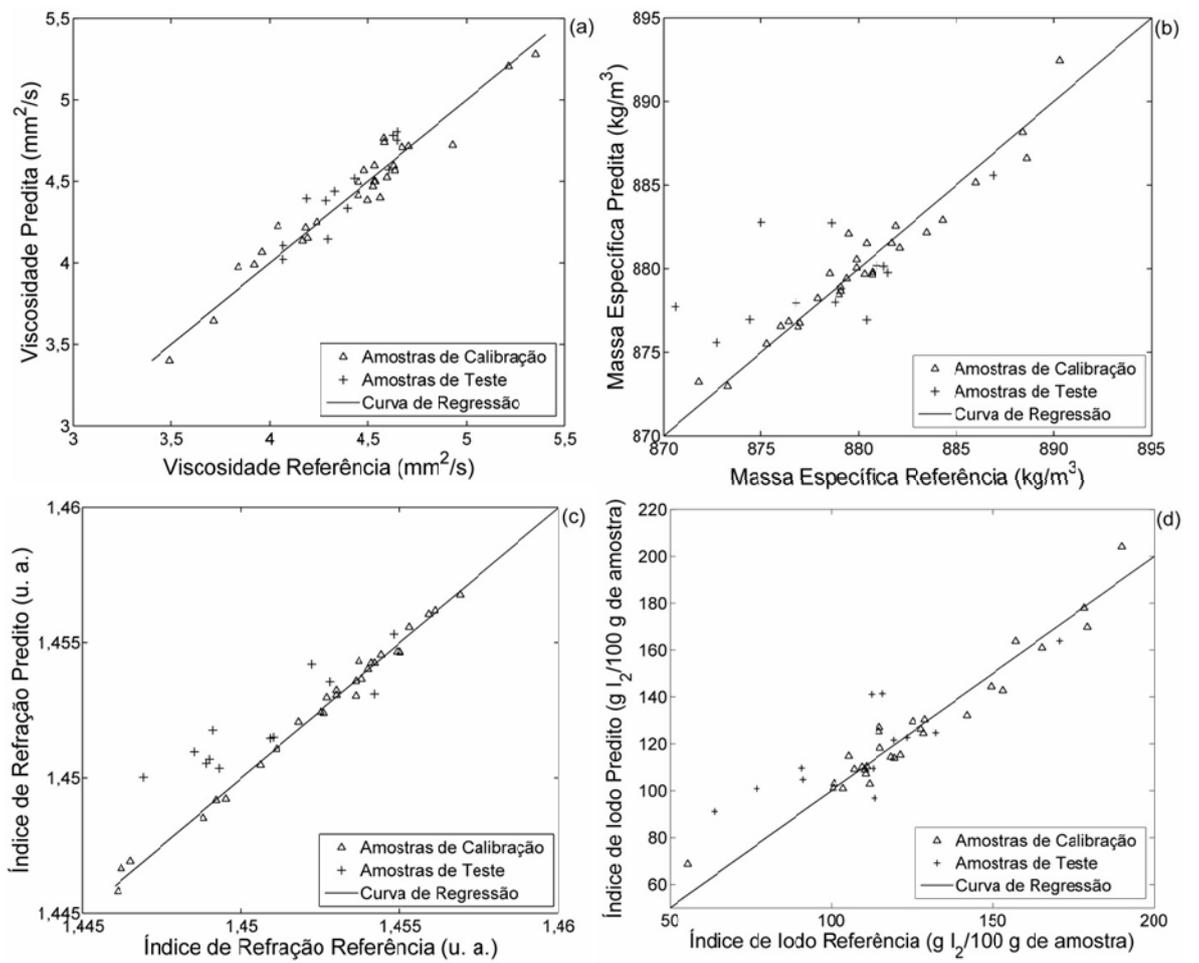
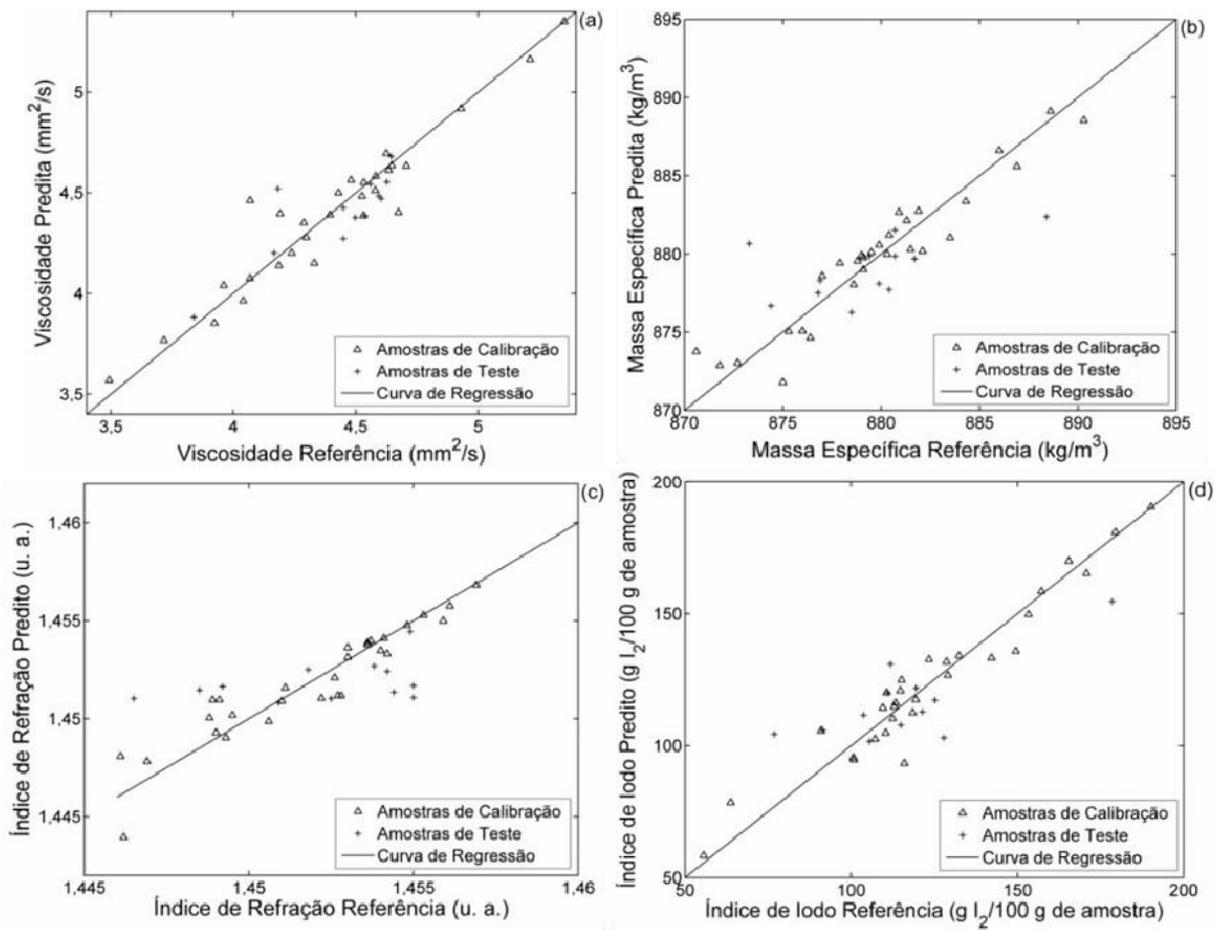


FIGURA 6



FIGUR  
A 7