

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

GABRIEL ROSA PALAZZO

**APLICAÇÃO DO MÉTODO QUIMIOMÉTRICO PLS-DA PARA  
CLASSIFICAR BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO DE MACAÚBA ATRAVÉS  
DE ESPECTROSCOPIA MIR**

UBERLÂNDIA


2024

GABRIEL ROSA PALAZZO

**APLICAÇÃO DO MÉTODO QUIMIOMÉTRICO PLS-DA PARA  
CLASSIFICAR BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO DE MACAÚBA ATRAVÉS  
DE ESPECTROSCOPIA MIR**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação  
apresentado ao Instituto de Química da  
Universidade Federal de Uberlândia, como  
requisito parcial para obtenção do grau de  
Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

 Documento assinado digitalmente  
**WALDOMIRO BORGES NETO**  
Data: 19/11/2024 13:00:36-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

UBERLÂNDIA

2024


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br


**ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO**

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso - GQB056				
Data:	19/11/2024	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:20
Matrícula do Discente:	11911QID012				
Nome do Discente:	Gabriel Rosa Palazzo				
Título do Trabalho:	Aplicação do método quimiométrico PLS-DA para classificar bioquerosene de aviação de macaúba através de espectroscopia FT-MIR				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se na sala de reuniões do Instituto de Química no bloco 1D no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Coordenador do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto - **Orientador**; Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó - Titular; Dr. Edvando Souza Teles - Titular e Prof. Dr. Welington de Oliveira Cruz - Suplente.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Dr. Waldomiro Borges Neto, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

( X ) Aprovado                      Nota: 90 pontos  
 ( ) Reprovado(a)

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Waldomiro Borges Neto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/11/2024, às 10:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edvando Souza Teles, Técnico(a) de Laboratório**, em 19/11/2024, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Alam Gustavo Trovo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/11/2024, às 11:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5832483** e o código CRC **F2A778D5**.

---

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais Diogenes e Losimar, por terem me incentivado e apoiado sempre minhas decisões e dedicado tanto tempo e conhecimento tanto para mim quanto para minha irmã. Também agradeço a minha irmã Julia por me apoiar e estar presente em diversos momentos.

Agradeço a minha namorada Maria Cecília que sempre esteve comigo, tanto nos momentos de felicidade quanto nos momentos de dificuldade e me ajudou a passar por todos eles. Agradeço a todos os amigos que fiz nessa jornada na faculdade que me auxiliaram muito em vários momentos de minha caminhada.

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Waldomiro Borges Neto, por compartilhar seus conhecimentos e me dar a oportunidade de conhecer melhor a Quimiometria.

Aos integrantes do Laboratório de Quimiometria do Triângulo, por todo o auxílio e pelos momentos de aprendizado compartilhados.

Ao Laboratório Multiusuário pela disposição do espectômetro utilizado neste trabalho.

Agradeço a UFU e ao Instituto de Química por fornecer toda a estrutura a oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho e da minha graduação.

Agradeço por fim, a todos que fizeram parte dessa minha caminhada até aqui.

**Não importa como você leve sua vida, sua  
inteligência o defenderá melhor do que uma  
espada, trate de mantê-la afiada!**

*O Nome do Vento*

## RESUMO

Devido à crescente demanda energética mundial e ao fato de ainda prevalecer o uso de fontes não renováveis e finitas, a procura pelo uso de fontes renováveis principalmente derivadas de biomassas torna-se fundamental para suprir tal demanda. Um setor que vem despertando grande interesse de pesquisas é o de aviação, onde são consumidos grandes volumes de querosene como principal combustível. Assim pesquisas avançam no sentido de desenvolver combustíveis alternativos para substituir parcial ou totalmente o querosene. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) na Lei nº 12.490/2011 e, também na resolução ANP Nº 856, DE 22 DE OUTUBRO DE 2021 - DOU DE 25.10.2021, define bioquerosene como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada no consumo em turbinas de aeronaves e estabelece um limite para a adição de até 50% (v/v) de bioquerosene no querosene de aviação. Neste contexto, o projeto visa desenvolver e validar um método usando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) aliado ao método quimiométrico de Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA) visando classificar amostras quanto ao teor de bioquerosene de macaúba. O modelo apresentou índices de classificação de 100% tanto no conjunto de calibração quanto no de previsão e erros: RMSEC (erro quadrático médio de calibração) = 0,62; RMSECV (erro quadrático médio de validação cruzada) = 0,65 e RMSEP (erro quadrático médio de previsão) = 0,63, assim demonstrando um ótimo desempenho e sendo um método promissor para a implementação em análises de rotina na detecção do teor das misturas de bioquerosene através do desenvolvimento de um método confiável, robusto e de simples interpretação.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Análise Discriminante; controle de qualidade; PLS-DA; Quimiometria.

## ABSTRACT

Due to the growing global energy demand and the ongoing prevalence of non-renewable and finite sources, the search for renewable sources, primarily biomass-derived, is essential to meet this demand. One sector that has sparked significant research interest is aviation, where large volumes of kerosene are consumed as the primary fuel. Thus, research is advancing toward the development of alternative fuels to partially or fully replace kerosene. In Brazil, the National Agency of Petroleum, Natural Gas, and Biofuels (ANP) under Law No. 12,490/2011, and also in ANP Resolution No. 856 of October 22, 2021 - DOU of October 25, 2021, defines bio-kerosene as a substance derived from renewable biomass that can be used in aircraft turbine consumption and establishes a limit for the addition of up to 50% (v/v) of bio-kerosene in aviation kerosene. In this context, the project aims to develop and validate a method using Mid-Infrared Spectroscopy (MIR) combined with the chemometric method of Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA) to classify samples based on the macaúba bio-kerosene content. The model showed classification accuracy of 100% in both calibration and prediction sets, with errors: RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration) = 0.62; RMSECV (Root Mean Square Error of Cross-Validation) = 0.65, and RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) = 0.63, these results indicate excellent performance, making it a promising method for routine analysis to detect bio-kerosene content in mixtures through a reliable, robust, and easy-to-interpret approach.

Keywords: Biofuels; Discriminant Analysis; Quality Control; PLS-DA; Chemometrics.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Etapas da reação de transesterificação de um triglicerídeo.....	11
<b>Figura 2</b> – Palmeira de macaúba .....	13
<b>Figura 3</b> – Fruto da macaúba.....	14
<b>Figura 4</b> – Série histórica de produção brasileira de biodiesel.....	15
<b>Figura 5</b> – Esquema de matriz de dados X e o vetor y no PLS-DA.....	18
<b>Figura 6</b> – Representação simplificada da análise por ATR .....	20
<b>Figura 7</b> – Sistema de refluxo com agitação .....	22
<b>Figura 8</b> – Sistema de agitação .....	23
<b>Figura 9</b> – Biodiesel metílico de macaúba .....	24
<b>Figura 10</b> – Sistema de destilação .....	25
<b>Figura 11</b> – Bioquerosene de macaúba.....	25
<b>Figura 12</b> – Frasco de 5 mL com uma das misturas.....	26
<b>Figura 13</b> – Espectrômetro MIR modelo IRPrestige, marca Shimadzu .....	27
<b>Figura 14</b> – Espectros no infravermelho das misturas de bioquerosene de macaúba com querosene após tratamento.....	28
<b>Figura 15</b> – Gráfico de estimativas do modelo PLS-DA.....	30

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Figuras de Mérito empregadas na avaliação do modelo PLS-DA.....	19
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros de classificação obtidos para o modelo PLS-DA de macaúba..	30
<b>Tabela 3</b> – Tabela de Confusão do modelo PLS-DA .....	31

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL – Ácidos Graxos Livres

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B100 – Biodiesel puro

BIOQVA – bioquerosene de aviação

CCM – (do inglês) Coeficiente de Correlação de Matthew's

EPE – Empresa de Pesquisa Energética,

FT-MIR – (do inglês) Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier

PLS-DA – (do inglês) Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais

RMSEC – (do inglês) Erro Quadrático Médio de Calibração

RMSECV – (do inglês) Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada

RMSEP – (do inglês) Erro Quadrático Médio de Previsão

TAG – Triacilglicerídeos

VL – Variável Latente

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
1.1. O Biodiesel.....	10
1.2. O Bioquerosene.....	12
1.3. Macaúba .....	13
1.4. O Mercado de Biodiesel e Bioquerosene .....	14
1.5. Controle de Qualidade.....	15
1.5.1. Quimiometria.....	16
1.5.2. Análise de Componentes Principais (PCA).....	16
1.5.3. Quadrados Mínimos Parciais (PLS) .....	17
1.5.4. Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA).....	17
1.5.5. Validação do modelo PLS-DA.....	18
1.5.6. Espectroscopia no Infravermelho Médio.....	19
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	21
2.1. Geral.....	21
2.2. Específicos .....	21
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	22
3.1. Produção do Biodiesel Metílico de Macaúba.....	22
3.2. Produção do Bioquerosene de Macaúba .....	24
3.3. Preparação das Amostras .....	25
3.4. Aquisição dos Espectros de MIR e Construção do Modelo PLS-DA.....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	27
4.1. Caracterização dos Espectros de MIR.....	27
4.2. Modelo PLS-DA .....	29
4.3. Validação do modelo PLS-DA.....	30
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	32
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	33

## 1. INTRODUÇÃO

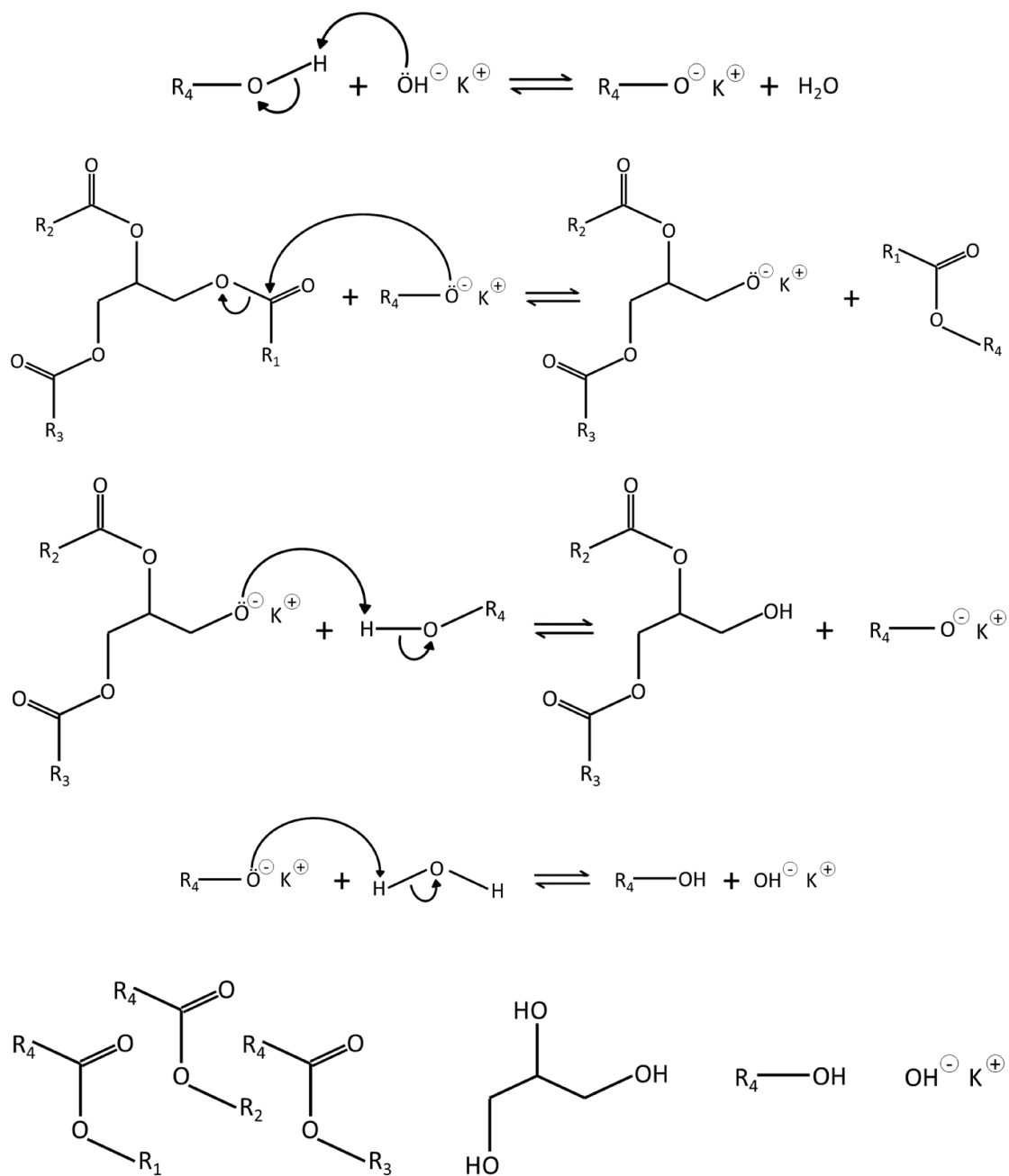
A matriz energética mundial se baseia fundamentalmente em combustíveis fósseis. No entanto, estes são combustíveis de recursos não renováveis e causam certas preocupações devido a sua crescente demanda e com o aumento da população mundial (SOARES et al., 2021). Diante deste fato, as fontes de energia renováveis vêm sendo potencializadas como alternativa a dependência por combustíveis fósseis (RAJAEIFAR *et al.*, 2016).

### 1.1. O Biodiesel

Produzido a partir de óleo vegetal, residual ou gordura animal com álcool anidro na presença de um catalisador, o biodiesel foi idealizado por Rudolf Diesel e Henry Ford para o uso em motores de combustão de grandes máquinas, porém somente 50 anos depois seu processo de produção foi concretizado pelo brasileiro Expedito José de Sá Parente (NAZARENO; VIEIRA; OLIVEIRA, 2015; COSTA, 2019).

A transesterificação via catálise básica é um dos processos mais utilizado para a obtenção do biodiesel. Nessa reação representada na Figura 1, ocorre a interação entre os triacilglicerídeos (TAG) constituintes dos óleos vegetais/gorduras e um álcool de cadeia curta na presença de uma base de Brønsted (receptora de prótons) que atua como catalisador, gerando o biodiesel e glicerol. Inicialmente, a base reage com o álcool formando água e o alcóxido correspondente, o alcóxido então ataca o carbono da carbonila do TAG por substituição nucleofílica, gerando um intermediário tetraédrico e um monoéster. O intermediário desprotona o álcool em excesso no meio reacional e forma um novo acilglicerídeo que novamente reage com o alcóxido até que reste somente a molécula de glicerol. Sendo uma reação reversível, é necessário o uso de álcool em excesso para que o equilíbrio se desloque em direção à formação dos produtos (VIEIRA et al., 2017; FATTAH et al., 2020).

**Figura 1** - Etapas da reação de transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de MITSUTAKE, 2015; COSTA, 2019.

Com o emprego da catálise básica, o uso de reagentes com baixa quantidade de água se faz necessário para evitar a reação paralela de saponificação e o álcool utilizado na síntese pode ser recuperado ao fim do processo e reutilizado após a sua desidratação (FATTAH et al., 2020).

## 1.2. O Bioquerosene

Existem vários métodos para transformar matéria-prima em bioquerosene. Dentre eles, se destacam três categorias: processos químicos para lipídeos, processos bioquímicos e termoquímicos para biomassa. Os processos químicos para lipídeos e processos térmicos já possuem rotas tecnológicas e receberam certificação de aprovação pela ASTM, em uma mistura de até 50% para uso em combustível de aviação.

O bioquerosene pode ser obtido através de algumas rotas de produção, dentre estas estão: processos químicos, utilizando oleaginosas vegetais ou gorduras animais que passam por processos de transesterificação; processos bioquímicos, através de leveduras ou bactérias modificadas que metabolizam matérias açucaradas e produzem uma gama de hidrocarbonetos; processos termoquímicos, produzido por processos de craqueamento catalítico e gaseificação e síntese catalítica.

Após a obtenção do biodiesel pelo processo de transesterificação é realizada uma etapa de separação e purificação dos ésteres através de uma destilação fracionada, obtendo as frações mais adequadas para utilização em turbinas, ou seja, com cadeia carbônica com o número de carbonos entre 9 e 16 e possuir faixa de destilação ASTM D-86 compreendida entre 130 a 300 °C.

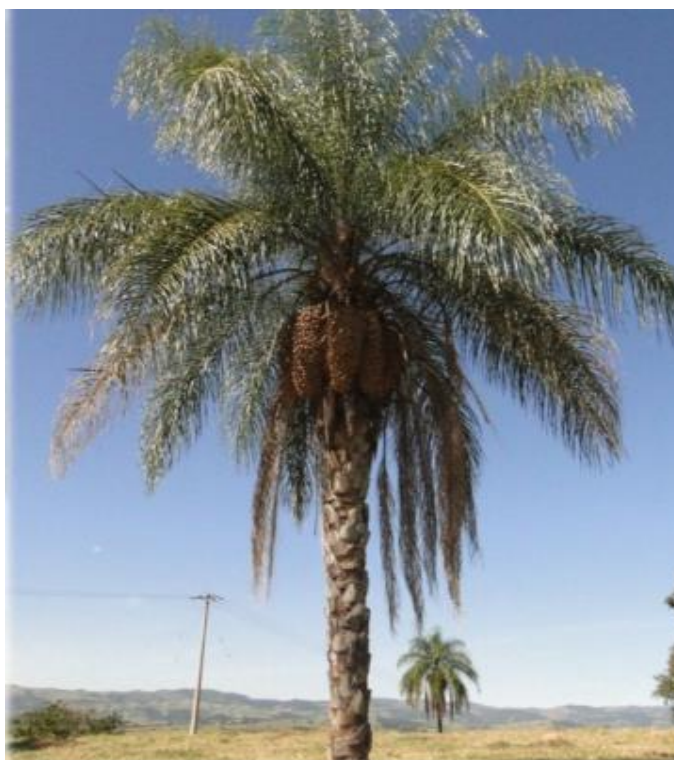
No Brasil, os substratos de diferentes espécies de oleaginosas possuem potencial para serem utilizadas como matérias primas na produção de bioquerosene, contudo vêm se destacando oleaginosas que em sua composição possuem elevados teores de ácidos graxos cujo tamanho da cadeia carbônica seja semelhante à faixa do querosene comercial ou seja de 9 a 16 átomos de carbono (LAVIOLA, 2015).

Nesse sentido, devido a diferentes tipos de solo, condições climáticas, manejo e área cultivável o Brasil se destaca quanto a possíveis oleaginosas potencialmente adequadas a suprir essa demanda energética, sem concorrer com áreas industriais e alimentícias. O óleo de Macaúba apresenta sua composição química próxima a essa faixa do querosene comercial, sendo assim uma possível fonte de matéria prima para obtenção de bioquerosene.

### 1.3. Macaúba

A macaúba é uma palmeira (Figura 2) que apresenta nome científico *Acrocomia Aculeata*, pertencente à família *Arecaceae*. Uma planta rústica nativa muito comum em grande parte do Brasil que pode alcançar até 25 metros de altura e possui espinhos longos e pontiagudos na base de suas folhas ou ao longo do caule e suas flores se agrupam em cachos. Os óleos extraídos são ricos em ácido láurico C12; ácido mirístico C14; ácido palmítico C16; ácido esteárico C18; ácido oléico C18; ácido linoléico C18; ácido linolênico C18; ácido araquidônico C20 entre outros (CRUZ; FERREIRA; RODRIGUES, 2017).

**Figura 2** – Palmeira de macaúba.

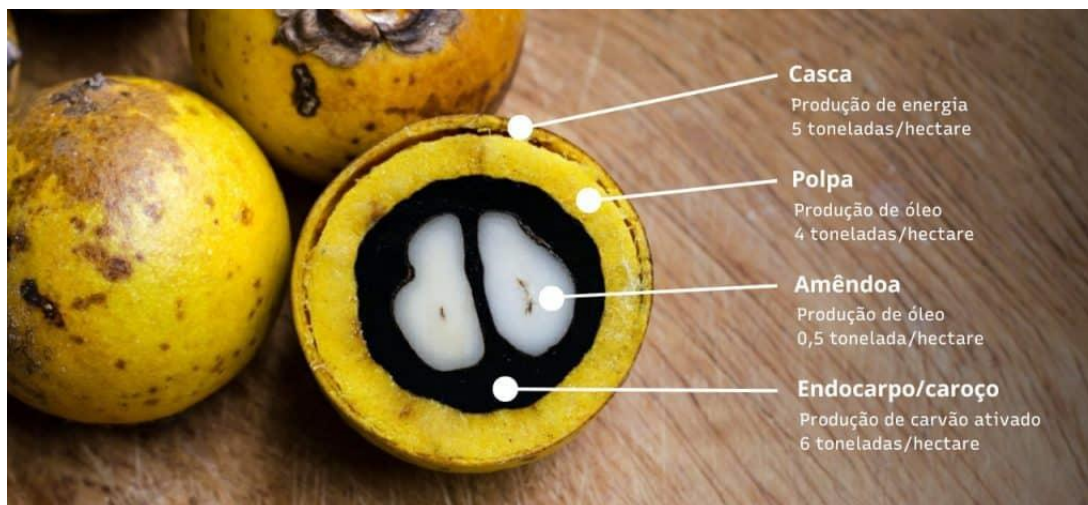


Fonte: COLOMBO et al, 2018.

As palmeiras de macaúba podem chegar a produzir até 200 quilos dos frutos por palmeira. Seus frutos são arredondados com tamanhos variados ente 2 e 3,5 cm, sendo compostos por casca, polca, caroço (endocarpo) e amêndoa como demonstrado na Figura 3.



**Figura 3** – Fruto da macaúba.

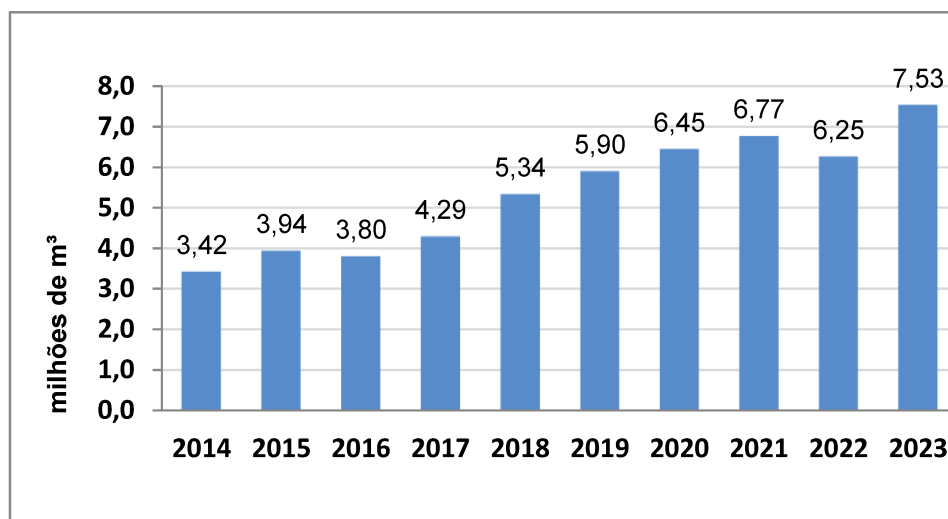


Fonte: Embrapa. Foto: Shutterstock.

Toda a composição do fruto de macaúba pode ser utilizada para diversos fins, porém cerca de 80% do óleo bruto é extraído da polpa e 20% é extraído da amêndoa. A palmeira de macaúba pode fornecer 25 toneladas de fruto por hectare, sendo aproximadamente 4 toneladas de óleo e 21 toneladas de outros produtos.

#### 1.4. O Mercado de Biodiesel e Bioquerosene

O último anuário estatístico publicado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) expõe os números referentes à produção e consumo de biodiesel no Brasil em 2023. A produção de biodiesel puro (B100) apresentou um aumento de 20% em relação a 2022, chegando a 7.527.659 m<sup>3</sup>. O bioquerosene de aviação (bioQVA) teve um grande crescimento no consumo nos últimos anos, de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em 2022 chegando a 6 bilhões de litros e em 2023 se aproximando de 6,8 bilhões de litros, sendo 14% desse montante é proveniente de compra exterior. A tendência de crescimento observada desde o início da aquisição desses dados em 2014 (com pequeno decréscimo em 2016 e em 2022 devido a políticas internacionais de commodities de soja) conforme a Figura 4, reforça a importância desse mercado para o Brasil, o que conseqüentemente implica em uma forte necessidade de ferramentas para o controle da qualidade desse combustível.

**Figura 4** - Série histórica da produção brasileira de biodiesel.

Fonte: ANP, 2024.

### 1.5. Controle de Qualidade

O combustível mais utilizado em aeronaves é o querosene conhecido como JET-1, e sua alternativa direta é a utilização dos bioquerosenes provenientes de biomassas que já estão sendo utilizados em aeronaves conforme normas internacionais que estabelecem parâmetros para seu controle de qualidade. Assim, no mercado Internacional o bioquerosene de aviação é definido pela Norma D7566 da American Society for Testing and Materials International (ASTM) que contém as especificações padrões para bicombustíveis (DA; VINHADO -ANP, 2022). No Brasil, a regulamentação fica por conta da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis (ANP) na Lei nº 12.490/2011, e na resolução da ANP, nº 63 de 2014, e a mais recente é a Lei Nº 14.248, de 25 de novembro de 2021 (ANP. 2023), que regulamenta o Programa Nacional do Bioquerosene. A lei incentiva a pesquisa e melhorias da produção de energia à base de biomassas, visando à sustentabilidade da aviação brasileira através do uso de substâncias derivadas de biomassa renovável no consumo em turbinas de aeronaves, sendo esse biocombustível chamado comercialmente de JET C.

### 1.5.1. Quimiometria

Os avanços na instrumentação analítica, gerando dados com muitas variáveis e a popularização dessas medidas gera a necessidade de métodos de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica para converter a resposta instrumental no dado químico de interesse.

Assim a Quimiometria se define como a parte da química que utiliza métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para obter o máximo de informações a partir da análise de dados químicos (BARROS NETO; SCARMINIO, 2006; BRUNS; FAIGLE, 1985). Os métodos quimiométricos vêm sendo amplamente utilizados para qualificar e/ou quantificar analitos em medicamentos, alimentos, combustíveis, química forense e biomarcadores para doenças (SANTANA; BORGES NETO, POPPI, 2019; COSTA et al., 2020; JIMÉNEZ-CARVELO et al., 2020; CUSTÓDIO et al., 2021; GAUTAM et al., 2021; YANG et al., 2021; MOREIRA et al., 2021; BADDINI et al., 2022).

Dentre eles se destaca a Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA do inglês, *Partial Least Squares – Discriminant Analysis*) por não ser necessário um conhecimento exato de todos os componentes de uma amostra, realizando a previsão mesmo na presença de interferentes, contanto que esses interferentes também estejam presentes na construção do modelo (BEEBE; KOWALSKI, 1987).

### 1.5.2. Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais (PCA) transforma dados complexos visando a facilitação da visualização de informações importantes no conjunto em que se aplica (MASSART et al., 1998). Os dados são projetados em um subespaço dimensional menor, assim essa análise também é considerada um método de projeção (HERBEGGER, 2007).

Na PCA a matriz de resposta instrumental  $\mathbf{X}$  é reconstruída em 2 matrizes menores, a matriz de escores ( $\mathbf{T}$ ) e a de pesos ( $\mathbf{P}$ ). A parte não modelada corresponde a

uma matriz de resíduos (**E**). A diminuição de dimensões é obtida através de novas variáveis ortogonais entre si, as componentes principais (do inglês, **PC**). As **PC** são determinadas baseando-se no critério de variância máxima, deste modo a primeira **PC** possui mais informação do que a segunda, a segunda mais que a terceira e assim sucessivamente (MASSART et al., 1998; HERBEGGER, 2007).

### **1.5.3. Quadrados Mínimos Parciais (PLS)**

No modelo PLS, a matriz **X** (correspondente ao sinal instrumental das amostras) e um vetor **y** (correspondente às concentrações do analito de interesse) são incorporados e um processo iterativo, aperfeiçoando ao mesmo tempo a projeção das amostras (**X**) sobre os pesos (**y**) determinando assim os escores. Essa otimização simultânea provoca pequenas mudanças nas direções dos pesos, os fazendo perder a ortogonalidade e levando a redundâncias que evidenciam a relação linear entre eles. Essas distorções das componentes principais no modelo PLS fazem que não sejam mais **PC** e sim, variáveis latentes (**VL**) que diferencia este modelo do modelo PCA (BEEBE; KOWALSKI, 1987).

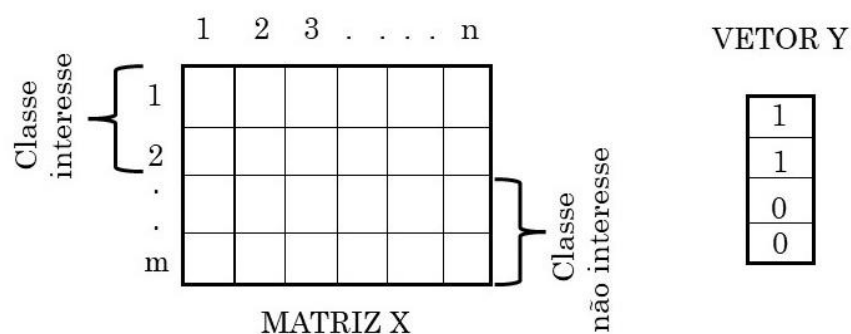
Dois grupos de amostras são usados na construção do modelo: o grupo de calibração, que estabelece a relação entre a resposta instrumental e a propriedade de interesse, criando a equação matemática responsável pela regressão (ou seja, é o modelo em si) e o grupo de previsão, usado para testar o modelo. Para a determinação correta do número de **VL** do modelo, se usa o método de validação cruzada, que consiste em usar amostras do grupo de calibração para testar a previsão do modelo antes do grupo de previsão (OTTO, 1999; BORGES NETO, 2005).

### **1.5.4. Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA)**

A Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais é uma variação do método de Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (do inglês, PLS) onde as variáveis da matriz de resposta instrumental **X** (matriz espectral) são relacionadas com propriedades de interesse categóricas (discretas ou de classes) presentes em um vetor **y**,

como mostrado na Figura 5, constituído por valores 0 e 1, onde 0 é usado para a classe de não interesse e 1 para a classe de interesse. Idealmente, os valores previstos pelo modelo seriam 0 e 1, mas na prática esses valores são próximos destes, fazendo-se necessário o cálculo de um valor limite para separar as classes baseando-se no teorema de Bayes, denominado *threshold*. Para a construção do modelo PLS-DA procura-se encontrar a menor quantidade de Variáveis Latentes (VL) que descrevam a covariância nas amostras das matrizes e que tenham a correlação máxima com a classe de valores conhecidos (SOUZA, 2018; BENEDETTO et al., 2021).

**Figura 5** – Esquema de matriz de dados **X** e o vetor **y** usado no PLS-DA.



Fonte: o autor.

Diferentes técnicas espectroscópicas e espectrométricas são utilizadas com sucesso para a geração de dados aplicáveis ao modelo PLS-DA, como Infravermelho, UV-vis, Raman, Espectrometria de Massa, Ressonância Magnética Nuclear dentre outras (MÁQUINA et al, 2019; COSTA et al., 2020; JUNQUEIRA et al., 2021; MITSUTAKE et al., 2021; CEBI; ARICI; SAGDIC, 2021).

### 1.5.5. Validação do Modelo PLS-DA

Para a verificação da confiabilidade estatística do modelo PLS-DA construído, além dos Erros Quadráticos Médios (RMSE) de calibração, validação cruzada e previsão, parâmetros conhecidos como Figuras de Mérito apresentados na Tabela 1, são calculadas a partir dos valores obtidos pelo software da modelagem (PLS\_Toolbox, versão 8.62) e apresentadas na Tabela de Confusão, que contém: a taxa de Falsos Positivos (FP), compreendida como a probabilidade de uma amostra negativa (não

pertencente a classe) ser classificada como uma amostra positiva (pertencente a classe), a taxa de Falsos Negativos (FN) que representa a probabilidade de uma amostra autêntica ser classificada como adulterada, e os valores de Verdadeiros Positivos (TP) e Verdadeiros Negativos (TN), que possuem raciocínio análogo aos FP e FN. Os parâmetros Sensibilidade e Especificidade verificam a capacidade do modelo em classificar corretamente as amostras TP e TN, respectivamente (XU et al., 2012). O Coeficiente de Correlação de Matthew's (CCM) pode apresentar valores entre -1 e +1, onde o valor +1 representa uma classificação perfeita, 0 representa uma classificação aleatória e -1 uma classificação inversa (SOUZA, 2018; BENEDETTO et al., 2021).

**Tabela 1** - Figuras de Mérito empregadas na avaliação do modelo PLS-DA.

Designação	Figura de Mérito	Equação
Equação 1	Erros Quadráticos Médios (RMSE)	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_g} (y_p - y_r)^2}{n_g}} *$
Equação 2	Sensibilidade	$\frac{TP}{TP + FN}$
Equação 3	Especificidade	$\frac{TN}{TN + FP}$
Equação 4	Coeficiente de Correlação de Matthew's (MCC)	$\frac{TP \times TN - FP \times FN}{\sqrt{(TP + FP)(TP + FN)(TN + FP)(TN + FN)}}$

\* em que  $y_p$  é o valor de concentração da espécie de interesse previsto,  $y_r$  o valor real de concentração da espécie de interesse presente na amostra e  $n_g$  o número de amostras presentes em cada grupo: de calibração, validação cruzada e previsão.

### 1.5.6. Espectroscopia no Infravermelho Médio

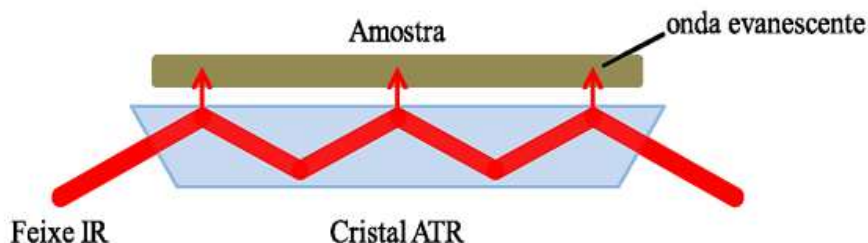
A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um de seus principais objetivos, o estudo dos níveis de energia de

átomos ou molécula. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as energias vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, FT-IR) funciona através do método denominado interferômetro de Michelson, que causa um retardo óptico no feixe de radiação eletromagnética, aumentando a sensibilidade, resolução e reprodutibilidade de determinado comprimento de onda. Este instrumento permite que todos os comprimentos de onda da radiação incidam ao mesmo tempo na amostra, resultando em um interferograma que é convertido no espectro através da transformada de Fourier (HAGE; CARR, 2012). A técnica mais antiga para a obtenção dos espectros no infravermelho é a de transmissão, onde a radiação passa pela amostra, tendo uma parte absorvida e a outra transmitida, podendo ser usada em amostras sólidas, líquidas e gasosas (BARBOSA, 2008). Outra técnica muito utilizada é a medida por reflectância, onde a radiação é refletida na superfície da amostra, o tipo de reflexão depende da natureza da superfície da amostra, podendo ser especular, difusa ou refletância total interna (HAGE; CARR, 2012).

Dentre as técnicas de reflectância, a Reflectância Total Atenuada (do inglês, ATR), exemplificada na Figura 6, se baseia no fato de que mesmo ocorrendo reflexão total na interface de dois meios, a radiação penetra uma determinada distância no meio menos denso (onda evanescente) e pode ser parcialmente absorvida colocando-se uma amostra em contato com o meio mais denso. Esse elemento mais denso é denominado elemento de reflexão interna (BARBOSA, 2008).

**Figura 6** – Representação simplificada da análise por ATR.



Fonte: Adaptado de BARBOSA, 2008.

A região compreendida no infravermelho médio (do inglês, MIR) abrange a faixa espectral de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  e é muito utilizada para análises qualitativas e quantitativas, seus espectros apresentam bandas intensas e picos de absorbância bastante altos, o que facilita a interpretação (BARBOSA, 2008).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Desenvolver um método analítico capaz de classificar o teor de bioquerosene metílico de macaúba em misturas com querosene de aviação usando Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) e Análise Discriminante por Quadrados Mínimos Parciais (PLS-DA) que possam ser implementados em análise de rotina para o combustível.

### **2.2. Específicos**

Produzir bioquerosene metílico de macaúba através da transesterificação básica;

Simular misturas de bioquerosene de macaúba em querosene na faixa de concentração de 1,0 a 70,0% (v/v);

Obter os espectros MIR para as misturas;

Construir o modelo PLS-DA para classificar o bioquerosene de macaúba em misturas com querosene de aviação;

Validar o modelo construído.



### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Produção do Biodiesel Metílico de Macaúba

Como o óleo de macaúba (*Acrocomia Aculeata*) geralmente tem alto teor de ácidos graxos livres (AGL) e umidade de água, a síntese do biodiesel foi feita em duas etapas: a esterificação e a transesterificação. A primeira etapa, esterificação (catálise ácida), foi realizada para eliminar impurezas e converter os ácidos graxos livres e parte dos triglicerídeos presentes no óleo em ésteres metílicos antes da etapa de transesterificação. Assim, o óleo de macaúba passou pelo processo de esterificação utilizando 100 g de óleo bruto com 100 g de metanol e 3 g de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), essa massa de ácido é medida em relação a massa do óleo utilizado (3%). A solução foi colocada em um balão de fundo chato de 500 mL e colocado em aquecimento à 90°C com agitação magnética para a homogeneização por 2 h sob refluxo (Figura 7). Em seguida, a solução foi colocada em repouso por 24 h em um funil de separação; após o repouso, separou-se a fase óleo da catálise, transferindo-a para um balão de fundo arredondado e em seguida colocado no rotaevaporador por 1 h a 100 rpm, com pressão no vácuo de 400 mmHg e 80°C para a sua secagem para retirar o metanol da solução.

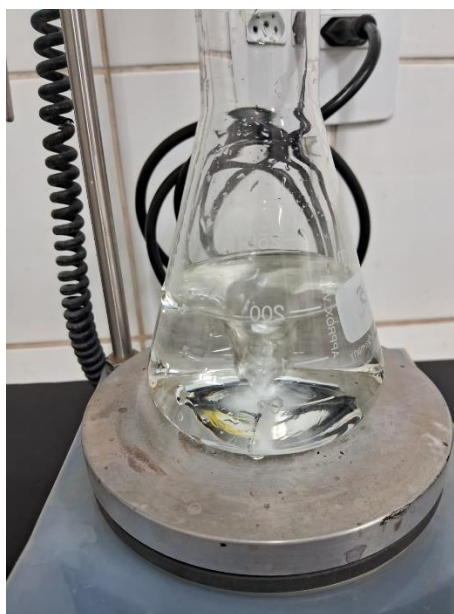
**Figura 7** – Sistema de Refluxo com agitação.



Fonte: O autor.

Na segunda etapa, transesterificação (catálise básica), utilizando 100 g do óleo esterificado e se adicionou 30 g álcool metílico (razão de 30% de sua massa do óleo) e 1,17 g de hidróxido de potássio (KOH). A mistura foi transferida para um Erlenmeyer de 250 mL e deixada em agitação por 1 h (Figura 8); em seguida transferindo-a para um funil de separação para descanso de 24 h. Depois do período de descanso, retirou-se a fase glicérol da catálise básica e lavou-se o éster (biodiesel) com cinco porções de 50 mL de água destilada a 80°C, por fim levou-se o éster ao rotaevaporador por 1 h, a 100 rpm, com pressão no vácuo de 400 mmHg e 80°C para a sua secagem.

**Figura 8** – Sistema de agitação.



Fonte: O autor.

As quantidades de reagentes, as condições experimentais e os procedimentos para as catálises ácida e básica seguidos para a síntese do biodiesel neste trabalho, foram embasados em trabalhos anteriores do Laboratório de Quimiometria do Triângulo, da Universidade Federal de Uberlândia – MG, onde se aperfeiçoou os processos de obtenção de biodieseis através de métodos de otimização multivariada (PORTELA, 2015). A Figura 9 mostra um frasco contendo o biodiesel metílico de macaúba produzido.

**Figura 9** – Biodiesel metílico de macaúba.



Fonte: O autor.

### **3.2. Produção do Bioquerosene de Macaúba**

Com o biodiesel produzido realizou-se uma destilação fracionada em batelada a fim de obter os ésteres leves denominados bioquerosene (HARTER, 2019). A destilação foi realizada utilizando uma manta aquecedora para balões de 100 mL, um balão volumétrico de 100 mL conectada a uma coluna de Vigreux com diâmetro de 150 mm acoplada a um condensador (Figura 10). A coluna foi revestida com uma manta de fibra de cerâmica com espessura de 10 mm e recoberta com papel alumínio com o intuito de manter a maior calor possível dentro do sistema de destilação. Um acompanhamento da temperatura foi realizado utilizando um termômetro digital alocado na base do balão e um termômetro de mercúrio alocado na saída da coluna de Vigreux, onde a extração dos ésteres leves ocorreu com temperatura na base do balão à 180°C e à 120°C no topo da coluna (HARTER, 2019). A Figura 11 mostra um frasco contendo o bioquerosene de macaúba produzido.

**Figura 10** – Sistema de destilação.



Fonte: O autor.

**Figura 11** – Bioquerosene de macaúba.



Fonte: O autor.

### **3.3. Preparação das Amostras**

As amostras foram preparadas a temperatura ambiente ( $26 \pm 2^\circ\text{C}$ ) na faixa de concentração de 1,00 a 70,00% (v/v), onde foram pesadas alíquotas de bioquerosene e querosene e colocadas em frascos de 5 mL, como exemplificado na Figura 12. Destas amostras, 45 foram utilizadas como conjunto de calibração e 35 como conjunto de previsão.

**Figura 12** – Frasco de 5 mL com uma das misturas.



Fonte: O autor.

Desta forma o conjunto de treinamento do modelo terá 25 amostras com concentração de bioquerosene de até 50,00% (v/v) e 20 amostras com concentração acima de 50,00% (v/v), totalizando as 45 amostras. As demais, utilizadas para o conjunto de teste, terá 20 amostras com até 50,00% (v/v) e 15 amostras com concentração acima de 50,00% (v/v), totalizando as 35 amostras. Após o preparo as amostras foram deixadas em repouso por 24 h para homogeneização.

### **3.4. Aquisição dos Espectros MIR e a construção do modelo PLS-DA**

Os espectros foram obtidos no espectrômetro MIR, de marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21 (Figura 13), utilizando o HATR com cristal de ZnSe, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 16 varreduras, na faixa de  $4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 13** – Espectrômetro MIR modelo IRPrestige, marca Shimadzu.



Fonte: O autor.

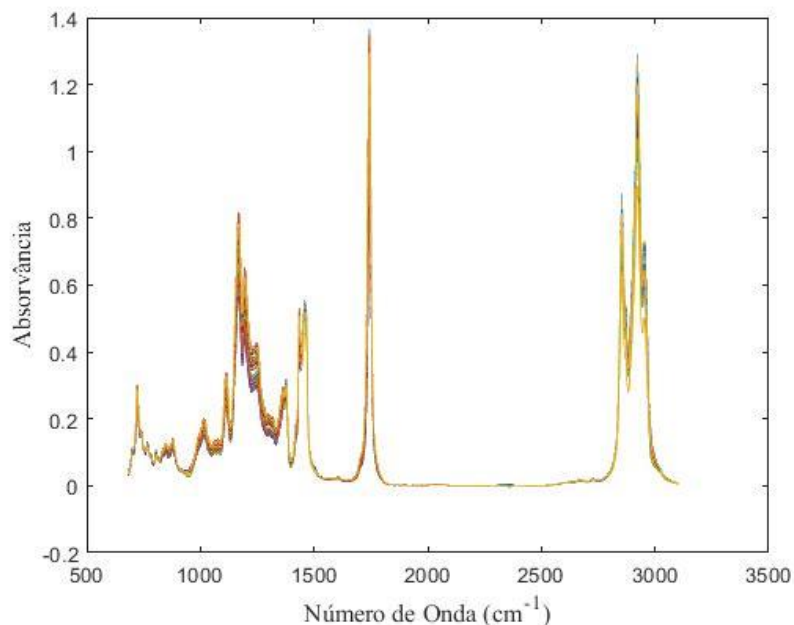
Os dados foram transferidos para ambiente MATLAB versão R2021a (Mathworks Inc.) e a matriz final usada na classificação foi obtida depois de um corte na região de interesse espectral. O modelo foi construído usando o PLS-Toolbox®, versão 9.2 (Eigenvetor Research) com 80 amostras analisadas em quintuplicatas totalizando 400 espectros.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. Caracterização dos Espectros de MIR**

Na Figura 14 é apresentado o conjunto de espectros das 80 amostras com a concentração de 1,00 a 70,00% (v/v), das misturas bioquerosene de macaúba e querosene.

**Figura 14** - Espectros no infravermelho das misturas de bioquerosene de macaúba com querosene após tratamento.



Fonte: O autor.

Nos espectros de bioquerosene as bandas na região de 1100 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de deformação axial C–O, as bandas por volta de 1380  $\text{cm}^{-1}$  e 1450  $\text{cm}^{-1}$  se referem, respectivamente, às deformações simétricas e assimétricas de  $\text{CH}_3$ . A banda de baixa intensidade em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , pouco visível na escala da imagem é atribuída às deformações axiais da ligação C=C, característica de alcenos. A banda na faixa de 1700 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  é proveniente da carbonila (C=O), e a região entre 2840 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  se refere às vibrações de deformação axial das ligações C–H dos agrupamentos de metila e metileno (BARBOSA, 2007).

É perceptível que as informações dos espectros MIR são complexas, sendo difícil a sua interpretação por análise visual devido as sobreposições de sinais, portanto, justifica-se a utilização de métodos quimiométricos para a extrair as informações a serem interpretadas.

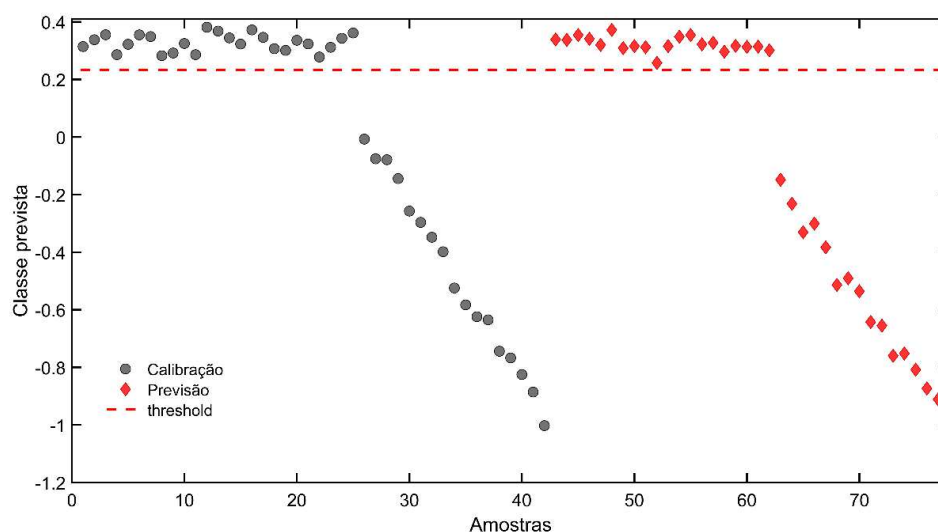
## 4.2. Modelo PLS-DA

O modelo foi construído utilizando 2 variáveis latentes (VL), capturando 100% de variância explicada nos blocos  $X$  e  $y$ , respectivamente. A validação cruzada foi realizada por janelas venezianas (*venetian blinds*) utilizando 12 janelas e 3 amostras.

Para a classificação das amostras das misturas de bioquerosene de macaúba em querosene, na etapa de treinamento foi utilizado um conjunto com 25 amostras contendo até 50% (v/v) de bioquerosene sendo essas as amostras de interesse, ou seja, pertencentes a classe 1 e 20 amostras contendo de 55 a 70% (v/v) de bioquerosene pertencentes a classe de não interesse onde se atribui o valor 0. Já na etapa de teste foi utilizado um conjunto com 20 amostras para a classe 1 e 15 amostras para a classe 0. Após a análise do gráfico de *leverage* versus *Q residual* foram identificadas 3 amostras anômalas (*outlier*) da classe de interesse no conjunto de teste, que foram retiradas e o conjunto de teste ficou com 32 amostras, 17 na classe 1 e 15 na classe 0.

O gráfico de estimativas do modelo PLS-DA apresentado na Figura 15, mostra que todas as amostras foram classificadas corretamente, onde verifica-se que houve a separação das classes de forma eficiente, sendo que as amostras da classe de interesse estão acima da linha tracejada (*threshold*), enquanto as da classe de não interesse encontram-se abaixo da linha tracejada. Portanto, 25 amostras (●) no conjunto de treinamento e 20 amostras (◆) no conjunto teste são da classe de interesse e todas outras são da classe de não interesse.



**Figura 15** – Gráfico de estimativas do modelo PLS-DA.

Fonte: O autor.

### 4.3. Validação do modelo PLS-DA

O modelo PLS-DA foi validado produzindo os resultados apresentados na Tabela 2. Verifica-se que os valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP são baixos e considerados aceitáveis (abaixo de 1%), demonstrando uma boa exatidão do modelo. Os valores da sensibilidade e especificidade iguais a 1, mostra que o modelo classificou corretamente todas as amostras verdadeiras positivas e verdadeiras negativas. Portanto, os resultados dos parâmetros evidenciam uma boa eficiência do modelo.

**Tabela 2** – Parâmetros de classificação obtidos para o modelo PLS-DA de macaúba.

Parâmetros	Valores do modelo PLS-DA
RMSEC	0,62
RMSECV	0,65
RMSEP	0,63
Especificidade (Cal, CV, Prev)	1,0
Sensibilidade (Cal, CV, Prev)	1,0

Cal = calibração; CV = validação cruzada; Prev = previsão.

Na Tabela 3 apresentamos a Tabela de Confusão do modelo PLS-DA na qual se observa que as taxas de verdadeiros positivos e verdadeiros negativos foi de 100% e as taxas de falso positivo e falso negativo foi de 0% para os conjuntos de treinamento e de teste das amostras provenientes do bioquerosene de macaúba. Isso significa que:

- A Eficiência nas etapas de treinamento e teste foi igual a 100% e o modelo PLS-DA apresenta um bom ajuste e alto desempenho;
- O Coeficiente de Correlação de Matthew's foi igual a +1 para ambas as etapas o que representa uma classificação perfeita.

**Tabela 3** - Tabela de Confusão do modelo PLS-DA.

<b>Figura de Mérito</b>	<b>Valor</b>
Verdadeiro Positivo	1,0
Falso Positivo	0,0
Verdadeiro Negativo	1,0
Falso Negativo	0,0
Sensibilidade	1,0
Especificidade	1,0
Coeficiente de Matthew's	1,0

## 5. CONCLUSÃO

A aplicação da técnica de espectroscopia no infravermelho médio associada ao método PLS-DA tornou possível a classificação de misturas de bioquerosenes de macaúba com querosene, em relação ao teor de bioquerosene presente nas misturas.

A aplicação do método PLS-DA em dados espectrais permitiu o desenvolvimento de um método analítico confiável, robusto e de simples interpretação para classificar com eficiência as amostras do biocombustível de aviação quanto ao teor.

O modelo quimiométrico PLS-DA construído apresenta resultados satisfatórios e um ótimo desempenho, mostrando grande eficiência na discriminação das amostras com bons resultados de exatidão, sensibilidade, especificidade de 100% e Coeficiente de Correlação de Matthew's de +1, indicando a correta discriminação de todas as amostras do conjunto de treinamento e de teste para o modelo.

Assim, o método desenvolvido aliando a técnica de espectroscopia MIR ao método quimiométrico PLS-DA torna-se promissor para atender a demanda quanto a detecção do teor de bioquerosene de macaúba na mistura com querosene de aviação.

## 6. REFERÊNCIAS

- BADDINI, A. N. Q.; PAULA SANTOS, J. L. V.; TAVARES, R.R.; PAULA, L. S.; ARAÚJO FILHO, H. C.; FREITAS, R. P. PLS-DA and data fusion of visible Reflectance, XRF and FTIR spectroscopy in the classification of mixed historical pigments. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 265, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120384>
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Quimica Nova**, v. 29, p. 1401-1406, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600042>
- BARBOSA. Espectro no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: [s. n.], 2007.
- BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 1007A-1017A, 1987. <https://doi.org/10.1021/ac00144a725>
- BENEDETTO, A.; PEZZOLATO, M.; ROBOTTI, E.; BIASIBETTI, E.; POIRIER, A.; DERVILLY, G.; LE BIZEC, B.; MARENGO, E.; BOZZETTA, E. Profiling of transcriptional biomarkers in FFPE liver samples: PLS-DA applications for detection of illicit administration of sex steroids and clenbuterol in veal calves. **Food Control**, v. 128, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108149>
- BARKER, Matthew; RAYENS, William. Partial least squares for discrimination. *Journal of Chemometrics*, vol. 17, no 3, p. 166–173, 24 mar. 2003. <https://doi.org/10.1002/cem.785>.
- BORGES NETO, W. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Unicamp, Campinas - SP: 2005. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2005.351150>
- BRASIL. Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**. 2021. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf> >. Acesso: 16 mar. 2022.
- BRASIL. **Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016**. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário Oficial da União, Brasília. 2016. Disponível em: < [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2016/lei/l13263.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/l13263.htm) >. Acesso: 16 mar. 2022.
- BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. QUIMIOMETRIA. **Quimica Nova**, p. 84-98, 1985.
- CEBI, N.; ARICI, M.; SAGDIC, O. The famous Turkish rose essential oil: Characterization and authenticity monitoring by FTIR, Raman and GC–MS techniques

combined with Chemometrics. **Food Chemistry**, v. 354, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129495>

COLOMBO, C. A. et al. Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. **OCL**, v. 25, n. 1, p. D108, 24 ago. 2017. <https://doi.org/10.1051/ocl/2017038>

CRUZ, Rodolfo Pinheiro; FERREIRA, Felipe Baião; RODRIGUES, Fábio de Ávila. Simulação e análise econômica da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, vol. 3, no 3, p. 533–560, 10 fev. 2017. <https://doi.org/10.18540/jcecv13iss3pp533-560>.

CUSTÓDIO, M. F.; MAGALHÃES, L. O.; ARANTES, L. C.; BRAGA, J. W. B. Identification of Synthetic Drugs on Seized Blotter Papers Using ATR-FTIR and PLS-DA: Routine Application in a Forensic Laboratory. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 513-522, 2021. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200205>

FATTAH, I. M. R.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MOFIJUR, M.; SILITONGA, A. S.; RAHMAN, S. M. A.; AHMAD, A. State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, p. 1-17, 2020. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101>

GAUTAM, R.; CHAUHAN, R.; KUMAR, R.; SHARMA, V. PLS-DA and infrared spectroscopy based rapid and non-destructive discrimination of black ball and gel pen inks for forensic application. **Forensic Science International: Reports**, v. 3, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fsir.2020.100162>

HARTER, Luiz Vitor Leonardi. Destilação Atmosférica de Biodieseis Derivados do Óleo da Amêndoa da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e do Palmiste (*Elaeis guineensis*) para Obtenção da Fração de Ésteres Leves para Uso em Misturas com o Querosene de Aviação. 2019. Universidade Federal de Uberlândia, 2019. DOI 10.14393/ufu.te.2019.2338. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/26887>.

HERBERGER, K. **Chemoinformatics-multivariate mathematical-statistical methods for data evaluation**. In: Vékey, C.; Takes, A.; Vertes, A. (Ed.). *Medical Applications of Mass Spectrometry*, 1 ed. Amsterdam, cap. 7, Ed. Elsevier, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-044451980-1.50009-4>

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6a ed. Porto Alegre, Brasil: Bookman, 2009.

JIMÉNEZ-CARVELO, A. M.; MARTÍN-TORRESA, S.; ORTEGA-GAVILÁN, F.; CAMACHO, J. PLS-DA vs sparse PLS-DA in food traceability. A case study: Authentication of avocado samples. **Talanta**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121904>

JUNQUEIRA, J. G. M.; DO NASCIMENTO, M. N. G.; DA COSTA, L. G.; ROMUALDO, L. L.; DE AQUINO, F. W. B.; ABUBAKAR, M. N.; TEREZAN, A. P.; CUNHA, G. S.; SEVERINO, V. G. P. In vivo and in vitro Volatile Constituents of the Flowers of *Xylopia aromatica* by HS-SPME/GC-MS. **Journal of the Brazilian**

**Chemical Society**, v. 32, p. 1111-1119, 2021. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210013>

KONUR, O. (ed.). **Biodiesel Fuels: Science, Technology, Health, and Environment**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2021.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; DE JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A**. Elsevier: Amsterdam, 1998. <https://doi.org/10.1021/ci980427d>

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. 9ª ed. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016.

MITSUTAKE, H. **Uso de espectroscopia no infravermelho médio e cartas de controle multivariadas no monitoramento da qualidade de biodieseis de soja e fritura residual em misturas com diesel**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG: 2015. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2015.63>

MITSUTAKE, H.; RODRIGUES DA SILVA, G. H.; RIBEIRO, L. N. M.; PAULA, E.; POPPI, R. J.; RUTLEDGE, D. N.; BREITKREITZ, M. C. Raman Imaging and Chemometrics Evaluation of Natural and Synthetic Beeswaxes as Matrices for Nanostructured Lipid Carriers Development. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, p. 116-130, 2021. <https://doi.org/10.30744/BRJAC.2179-3425.AR-13-2021>

MOREIRA, M. A. B. et al. Chemical Profile and Chemometric Analysis of Genetically Modified Soybeans Produced in the Triângulo Mineiro Region (MG), Brazil. **Journal of Agricultural Studies**, v. 9, 2021. <https://doi.org/10.5296/jas.v9i2.18139>

NAZARENO, J. C.; OLIVEIRA, G.G.; VIEIRA, G.E.G. Aproveitamento do Dendê para Produção de Biodiesel na Região Amazônica Brasileira. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v. 5, p. 1-10, 2015. Disponível em: <<http://www.fatecpiracicaba.edu.br/revista/index.php/bioenergiaemrevista/article/viewFile/174/111>>. Acesso em: 16 mar. 2022.

OTTO, M. **Chemometrics** – Statistics and Computer application in Analytical Chemistry, Wiley, 1999. <https://doi.org/10.1002/9783527699377>

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. 4ª ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2010.

PORTELA, F. M. **Produção de biodieseis etílico e metílico de pinhão-manso usando diferentes rotas catalíticas**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG: 2015. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.149>

SANTANA, F. B.; BORGES NETO, W.; POPPI, R. J. Random Forest as One-Class Classifier and Infrared Spectroscopy for Food Adulteration Detection. **Food Chemistry**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.073>

SITOE, B. V. et al. Quality Control of Biodiesel Content of B7 Blends of Methyl Jatropha and Methyl Crambe Biodiesels Using Mid-Infrared Spectroscopy and Multivariate Control Charts Based on Net Analyte Signal. **Energy Fuels**, v. 30, p. 1062–1070, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02489>

SOUZA, L. M. **Controle de qualidade de óleos de linhaça e ginkgo biloba usando espectrometria no infravermelho médio e ferramentas quimiométricas**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG: 2018. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.64>

VIEIRA, J. S. C.; SOUSAB, T. L.; ROSASB, L. S.; LIMAC, A. L.; RONCONID, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, n. 0, p. 1-7, 2017. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>

XU, L. et al. Rapid discrimination of pork in Halal and non-Halal Chinese ham sausages by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and chemometrics. **Meat Science**, v. 92, n. 4, p. 506–510, dez. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2012.05.019>

YANG, C.; GUANG, P.; LI, L.; SONG, H.; HUANG, F.; LI, Y.; WANG L.; HU, J. Early rapid diagnosis of Alzheimer’s disease based on fusion of near- and mid-infrared spectral features combined with PLS-DA. **International Journal for Light and Electron Optics**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166485>