

Universidade Federal de Uberlândia  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Laboratório de Quimiometria do Triângulo

Carlos José Domingos Alface

Determinação do teor de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão manso (BMPM)  
usando espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada por resolução  
multivariada de curvas com mínimos quadrados alternados (MCR-ALS) e regressão por vetor  
de suporte (SVR)

Uberlândia  
2025

Carlos José Domingos Alface

Determinação do teor de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão manso (BMPM) usando espectroscopia no infravermelho médio (MIR) e calibração multivariada por resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternados (MCR-ALS) e regressão por vetor de suporte (SVR)

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

Uberlândia

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A385d Alface, Carlos Jose Domingos, 1985-  
2025 Determinação do teor de biodiesel metálico de palmiste e pinhão manso usando espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada por resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternados (MCR-ALS) e regressão por vetor de suporte (SVR) [recurso eletrônico] / Carlos Jose Domingos Alface. - 2025.

Orientador: Waldomiro Borges Neto.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.404>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Borges Neto, Waldomiro ,1970-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



### ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 175, PPGQUI				
Data:	Três de julho de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:55
Matrícula do Discente:	12113QMI014				
Nome do Discente:	Carlos José Domingos Alface				
Título do Trabalho:	Determinação do teor de biodiesel metílico de palmiste e pinhão manso usando espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada por resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternados (MCR-ALS) e regressão por vetor de suporte (SVR)				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação analítica e preparo de amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Controle de Qualidade de Biocombustíveis				
<a href="#">ODS 13</a>	ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos				

Reuniu-se, presencialmente, por meio de webconferência, *link* [https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting\\_YzZINTIOZTMtZDBhNi00MjBiLWlzMmEtZjY1YzU1M2U0ZDgz%40thread.v2/0?context=%7b](https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting_YzZINTIOZTMtZDBhNi00MjBiLWlzMmEtZjY1YzU1M2U0ZDgz%40thread.v2/0?context=%7b), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Wellington de Oliveira Cruz** e **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva**, da Universidade Federal de Uberlândia - IQ; **Paulo Sérgio de Souza**, da Universidade Federal de Goiás; **Luciano de Almeida Pereira**, da Universidade Federal de Minas Gerais e **Waldomiro Borges Neto**, orientador do candidato.

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 Programa.

A seguir o 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):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Waldomiro Borges Neto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/07/2025, às 18:56, 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 **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/07/2025, às 18:58, 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 **Welington de Oliveira Cruz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/07/2025, às 19:00, 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 **Paulo Sérgio de Souza, Usuário Externo**, em 04/07/2025, às 12:51, 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 **Luciano de Almeida Pereira, Usuário Externo**, em 04/07/2025, às 14:10, 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 **6455375** e o código CRC **7D28B6A6**.

**Dedico esta tese com amor, gratidão e profundo respeito**

À memória dos meus inesquecíveis pais, **José Domingos Alface e Francisca Cardoso**, que me ensinaram que o conhecimento é um tesouro e o esforço, o caminho para conquistá-lo.

À memória da minha amada esposa, **Madalena Esmeralda Filipe Alface**, cuja luz iluminou minha vida e cujo amor ainda ressoa em cada passo que dou.

À minha amada esposa, **Joeslaine da Rocha Alface**, companheira incansável, cujo amor, apoio e presença constante foram fundamentais em cada etapa desta jornada. Sua paciência, compreensão e força silenciosa me sustentaram nos momentos mais desafiadores. Esta conquista também é sua.

Aos meus filhos, **Carina, Zito, Carlos Jr, Adelino, Arthur, Jonathan e Afonso** que são o meu maior orgulho e a força que me impulsiona a ir além.

Aos meus irmãos, **Diogo, Ivone, Odete, Frank, Emília e Simbine Alface**, pelo apoio incondicional e pelo laço inquebrantável que nos une.

Às minhas avós, **Emília e Lúcia**, guardiãs de histórias e sabedoria, cujas lições ecoam em minha vida.

Esta conquista não é apenas minha, mas de cada um de vocês. **Obrigado por serem minha base, minha inspiração e minha maior razão para persistir.**

## AGRADECIMENTOS

A **Deus Todo-Poderoso**, por ser minha fortaleza, guia e fonte inesgotável de sabedoria ao longo desta jornada.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto**, não apenas um mestre na ciência, mas também um verdadeiro amigo e pai acadêmico. Seu incentivo, motivação e apoio foram fundamentais, especialmente nos momentos mais desafiadores da minha vida pessoal. Sua generosidade e comprometimento moldaram não apenas esta tese, mas também o profissional que me tornei.

Aos colegas do **Laboratório de Quimiometria do Triângulo (LQT)**: **Lucas Gustavo da Costa, Edvando Souza Teles, José Eduardo Buiatte, Assumane Joaquim Achuate, Anízia Durans, Gabriel Rosa Palazzo e Rodrigo Franco dos Santos**. Compartilhar esta caminhada com vocês tornou os desafios mais leves e as conquistas ainda mais gratificantes.

Aos colegas do **Instituto de Química Alegre Cadeado, Nélio Gravata, Gonçalves Marrenjo e Ribeiro Neves**, e a todos os professores, funcionários e amigos do **Instituto de Química da UFU**, por todo apoio e colaboração ao longo desta trajetória.

Aos **Dr. Lino, Dra. Clívia, Dr. Aécio e Dr. Matheus**, do **Hospital das Clínicas da UFU**, cuja ajuda foi essencial em momentos importantes da minha jornada.

À **Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da UFU**, pela disponibilidade do espectrofotômetro IR, e ao **Instituto de Química da UFU**, por oferecer a infraestrutura necessária para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao **Governo de Moçambique**, por meio da **Universidade Licungo**, que viabilizou esta formação com a concessão da bolsa de estudos. Um agradecimento especial ao **Magnífico Reitor Prof. Dr. Boaventura José Aleixo**, por permitir meu afastamento para a realização deste sonho.

Aos colegas do curso de **Química da Universidade Licungo - Beira**, em especial aos **Professores Drs. Antônio Inácio Comando Suluda, Gerre Zebedias Samo Sithole e José Soares Castelo Branco**, por sempre me incentivarem a seguir adiante e acreditar na educação como ferramenta de transformação.

Aos amigos de longa data da **Escola Secundária Geral de Nhamatanda**: **Macedo Faustino, Octávio Bata, Carlos Bata, Estefâneo Trigo, Antônio José, Osumane Ossifo Júnior, José Semente, Paulo Biriarte, Rodrigues Muronda, Raimundo Gamela e Castigo Benjamim**, pelo companheirismo e pelas lembranças que nos mantêm unidos.

Aos meus grandes amigos **Ernesto Domingos Dauce e Jaime Ernesto Naene**, pelo apoio constante e pela amizade verdadeira ao longo dos anos.

Aos meus familiares e irmãos da **Igreja Ágape-Uberlândia e da Assembleia de Deus**, por cada oração, palavra de incentivo e gesto de carinho que me fortaleceram nesta caminhada.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização desta pesquisa, deixo minha mais profunda gratidão. Este trabalho é, em parte, fruto do apoio, generosidade e incentivo de cada um de vocês.

**Muito obrigado!**



*"O temor do Senhor é o princípio da  
sabedoria, e o conhecimento do Santo é  
entendimento."*

— \*Provérbios 9:10 (Bíblia Sagrada)

## RESUMO

O crescimento da demanda por biodiesel tem ampliado o risco de comercialização de combustíveis fora dos padrões estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sendo a concentração de biodiesel em misturas com diesel um dos principais parâmetros de não conformidade. Visando suprir essa demanda analítica, este trabalho desenvolveu métodos analíticos para a quantificação do teor de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e de pinhão-mansão (BMPM) em misturas com diesel, utilizando espectroscopia no infravermelho médio (MIR) associada a técnicas de calibração multivariada: resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternado (MCR-ALS), regressão por vetor de suporte (SVR) e mínimos quadrados parciais (PLS) como padrão. As amostras foram preparadas em diferentes concentrações (1,00 a 30,00% v/v), submetidas à aquisição espectral e posteriormente modeladas por meio das abordagens quimiométricas. Os modelos construídos para cada tipo de biodiesel apresentaram **boa exatidão**, com **RMSEs (erros quadráticos médios) baixos (menores que 1%)** em todas as etapas (calibração, validação cruzada e predição), e **boa linearidade**, evidenciada por coeficientes de determinação ( $R^2$ ) muito próximos de 1. Os testes estatísticos (teste F) indicaram equivalência entre os desempenhos da maioria dos modelos, com exceção de comparações pontuais entre as técnicas. Os resultados confirmam que a combinação da espectroscopia FT-MIR com técnicas avançadas de calibração multivariada, especialmente SVR e MCR-ALS, permite a determinação confiável do teor de BMPALM e BMPM em misturas com diesel. Além disso, esses dois métodos apresentam **vantagens frente ao PLS**, como **menor necessidade de amostras** para construção dos modelos e **custos operacionais reduzidos**, sendo alternativas promissoras para aplicação em controle de qualidade na indústria de combustíveis e em ações regulatórias.

**Palavras-chave:** biodiesel; espectroscopia MIR; quimiometria; calibração multivariada; controle de qualidade.

## ABSTRACT

The growing demand for biodiesel has increased the risk of marketing fuels that do not meet the standards established by the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), with the concentration of biodiesel in diesel blends being one of the main parameters of non-compliance. In response to this analytical demand, this study developed methods for quantifying the content of palm kernel methyl biodiesel (BMPALM) and jatropha methyl biodiesel (BMPM) in diesel blends, using mid-infrared (MIR) spectroscopy combined with multivariate calibration techniques: multivariate curve resolution with alternating least squares (MCR-ALS), support vector regression (SVR), and partial least squares (PLS) as the reference method. Samples were prepared in different concentrations (1.00 to 30.00% v/v), submitted to spectral acquisition, and then modeled using chemometric approaches. The models built for each type of biodiesel showed good accuracy, with low root mean square errors (RMSEs < 1%) in all stages (calibration, cross-validation, and prediction), and good linearity, as evidenced by determination coefficients ( $R^2$ ) very close to 1. Statistical tests (F-test) indicated similar variances between most models, with few exceptions in specific comparisons between techniques. The results confirm that the combination of FT-MIR spectroscopy with advanced multivariate calibration methods, especially SVR and MCR-ALS, enables reliable quantification of BMPALM and BMPM in diesel blends. Moreover, these two methods offer advantages over PLS, such as lower sample requirements for model construction and reduced operational costs, representing promising alternatives for quality control in the fuel industry and for regulatory monitoring.

**Keywords:** biodiesel; MIR spectroscopy; chemometrics; multivariate calibration; quality control.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matérias-primas para a produção de biodiesel (2025).....	22
Figura 2 - Dendzeiro ( <i>Elaeis guineensis</i> ) e seus frutos.....	23
Figura 3 - Pinhão-manso ( <i>Jatropha curcas</i> ) e suas sementes.....	25
Figura 4 - Representação esquemática da reação global de transesterificação para a produção de biodiesel .....	26
Figura 5 - Gráfico da evolução da percentagem do biodiesel ao longo do tempo .....	27
Figura 6 - Número de não conformidades versus características físico-químicas do diesel de 01/02/2016 a 14/05/2025 .....	28
Figura 7 - Variação Anual do Número de Não Conformidades Relacionadas ao Teor de Biodiesel em Misturas Comerciais no Brasil (2016 a 2025*) .....	29
Figura 8 - Representação da análise por ATR horizontal.....	31
Figura 9 - Representação da construção da matriz <b>X</b> para modelagem multivariada .....	33
Figura 10 - Gráfico ilustrativo de um problema de classificação binária linearmente separável no espaço original.....	34
Figura 11 - Representação de um conjunto de dados com hiperplano de separação ótima .....	35
Figura 12 – Regressão por vetor de suporte (SVR) de margens rígidas.....	36
Figura 13 – Regressão por vetor de suporte (SVR) de margens suaves.....	37
Figura 14 - Representação de decomposição do MCR para um sistema de dois componentes .....	38
Figura 15 -Restrições de não negatividade, unimodalidade, fechamento e modelo pré-definido, utilizadas em MCR-ALS.....	40
Figura 16 - Fluxograma do processo de produção do biodiesel.....	44
Figura 17 - Espectrômetro de absorção no infravermelho - marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21 .....	45
Figura 18 - Gráfico de Leverage versus Q residuais na identificação de amostras anômalas..	47
Figura 19 - Fluxograma do Procedimento Experimental .....	48
Figura 20 - Espectros de MIR das misturas de biodiesel/diesel de BMPALM.....	51
Figura 21 - Espectros de MIR das misturas de biodiesel/diesel de BMPM .....	52
Figura 22 - Espectros MIR dos biodieseis puros de palmiste (BMPALM) (linha azul), biodiesel de pinhão-manso (BMPM) (linha verde) e do diesel S10 (linha preta) .....	53
Figura 23 - Gráfico de ajuste para amostras de calibração e de previsão, da concentração real versus a concentração prevista para os modelos PLS de BMPALM, com $R^2=0,9986$ .....	56

Figura 24 - Gráfico de ajuste para amostras de calibração e de previsão, da concentração real versus a concentração prevista para os modelos PLS de BMPM, com $R^2=0,9981$ .....	56
Figura 25 - Gráfico de amostras e resíduos absolutos para o modelo PLS para BMPALM....	57
Figura 26 - Gráfico de amostras e resíduos absolutos para o modelo PLS para BMPM .....	58
Figura 27 - Gráfico de ajuste de concentração real versus concentração prevista para amostras com misturas de biodiesel/diesel BMPALM para modelo de Regressão por Vetor de Suporte (SVR), $R^2 = 0,9982$ .....	61
Figura 28 - Gráfico de ajuste de concentração real versus concentração prevista para amostras com misturas de biodiesel/diesel BMPM para modelo de Regressão por Vetor de Suporte (SVR), $R^2 = 0,9996$ .....	61
Figura 29 - Gráfico de amostras versus resíduos absolutos BMPALM para modelo de Regressão por Vetor de Suporte (SVR).....	62
Figura 30 - Gráfico de amostras versus resíduos absolutos BMPM para modelo de Regressão por Vetor de Suporte (SVR) .....	63
Figura 31 - Gráfico de ajuste de concentração real versus concentração prevista das amostras com misturas de biodiesel/diesel BMPALM para modelo MCR-ALS .....	66
Figura 32 - Gráfico de ajuste de concentração real versus concentração prevista das amostras com misturas de biodiesel/diesel BMPM para modelo MCR-ALS .....	66
Figura 33 - Gráficos de amostras versus resíduos absolutos de modelo MCR-ALS para BMPALM.....	67
Figura 34 - Gráficos de amostras versus resíduos absolutos de modelo MCR-ALS para BMPM .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Oleaginosas cultivadas no Brasil com potencial para produção de biodiesel .....	21
Tabela 2 - Características físico-químicas do óleo de palmiste.....	23
Tabela 3 - Características físico-químicos do óleo de pinhão manso.....	24
Tabela 4 - Número de amostras e valores de precisão e linearidade para os modelos PLS de BMPALM e BMPM .....	55
Tabela 5 - Número de amostras nos conjuntos de calibração e predição, valores de acurácia e linearidade para os modelos SVR de BMPALM e BMPM.....	60
Tabela 6 - Número de amostras nos conjuntos de calibração e predição, valores de acurácia e linearidade para os modelos MCR-ALS de BMPALM e BMPM.....	65
Tabela 7 - Comparação dos modelos PLS, SVR e MCR-ALS na quantificação do biodiesel.	70
Tabela 8 - Resultados obtidos pelo teste F .....	72
Tabela 9 - Comparações de variâncias entre os modelos com base no teste F (nível de confiança de 95%) .....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i> )
B100	Biodiesel puro, sem mistura com diesel fóssil
BMPALM	Biodiesel metílico de palmiste
BMPM	Biodiesel metílico de pinhão-mansão
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN	Norma europeia (do inglês, <i>European Norm</i> )
H-ATR	Refletância Total Atenuada Horizontal (do inglês, <i>Horizontal Attenuated Total Reflectance</i> )
LOF	Falta de Ajuste (do inglês, <i>Lack of Fit</i> )
LQT	Laboratório de Quimiometria do Triângulo
MCR-ALS	Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados, (do inglês <i>Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares</i> )
MIR	<i>Espectroscopia no infravermelho médio</i>
PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component Analysis</i> )
PLS	Quadrados Mínimos Parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares</i> )
PMQC	Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
RELAM	Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU
RMSEC	Erro Quadrático Médio de Calibração (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Calibration</i> )
RMSECV	Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Cross-Validation</i> )
RMSEP	Erro Quadrático Médio de Previsão (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Prediction</i> )
S-10	Tipo de óleo diesel comercializado no Brasil com baixo teor de enxofre (máximo de 10 ppm)
SVR	Regressão por Vetores de Suporte (do inglês, <i>Support Vector Regression</i> )

UBRABIO	União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene
VL	Variável Latente



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
1.1	Objetivos .....	19
1.1.1	<i>Objetivo geral</i> .....	19
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i> .....	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	Biodiesel.....	20
2.2	Matérias-primas para a produção de biodiesel .....	20
2.2.1	<i>Óleo de Palmiste</i> .....	23
2.2.2	<i>Óleo de pinhão-manso</i> .....	24
2.3	Produção de Biodiesel .....	25
2.4	Teor de biodiesel em diesel e normas para monitoramento .....	26
2.4.1	<i>Conformidade do teor de biodiesel em misturas comerciais e normas regulatórias</i> .....	28
2.5	Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR).....	30
2.6	Métodos quimiométricos .....	31
2.6.1	<i>Máquinas de vetor de suporte - SVM</i> .....	33
2.6.2	<i>Regressão por vetor de suporte – SVR</i> .....	35
2.6.3	<i>Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS)</i> .....	37
2.6.4	<i>Comparação entre modelos de calibração</i> .....	41
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	43
3.1	Amostras de biodieseis e diesel S - 10.....	43
3.2	Preparação do biodiesel de palmiste e de pinhão-manso .....	43
3.3	Preparo de misturas biodiesel/diesel.....	44
3.4	Obtenção dos espectros MIR .....	45
3.5	Construção dos modelos de calibração multivariada.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSAO .....	51

<b>4.1</b>	<b>Espectros de Infravermelho Médio (MIR) .....</b>	<b>51</b>
<b>4.2</b>	<b>Modelos PLS para Misturas de Biodiesel/Diesel .....</b>	<b>54</b>
<b>4.3</b>	<b>Modelos de Regressão de Vetor de Suporte (SVR) das misturas de biodiesel/diesel.....</b>	<b>59</b>
<b>4.4</b>	<b>Modelos de Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados (MCR-ALS) para misturas de biodiesel/diesel.....</b>	<b>64</b>
<b>5</b>	<b>Comparação entre modelos de Quadrados Mínimos Parciais (PLS), Regressão por Vetor de Suporte (SVR) e Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados (MCR-ALS).....</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa têm impulsionado a busca por fontes de energia sustentáveis. Os biocombustíveis surgem como alternativas promissoras aos combustíveis fósseis, contribuindo para a diminuição da dependência de petróleo e para a mitigação dos impactos ambientais associados à sua queima (International Energy Agency, 2023). Dentre os biocombustíveis, o biodiesel destaca-se por ser uma fonte renovável e biodegradável, capaz de reduzir significativamente as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) devido ao ciclo de produção das oleaginosas utilizadas (Demirbas, 2008).

Entre as diversas fontes de biodiesel, o biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e o biodiesel metílico de pinhão-manso (BMPM) têm se destacado como alternativas promissoras ao diesel fóssil. O BMPALM, obtido a partir do óleo de palmiste, é reconhecido por suas propriedades físico-químicas favoráveis, como elevada estabilidade oxidativa e bom desempenho em temperaturas mais baixas (Knothe, 2005). Por sua vez, o BMPM, derivado do óleo de pinhão-manso, apresenta alta produtividade e, assim como o BMPALM, tem a vantagem de não competir diretamente com culturas alimentares, configurando-se como uma opção sustentável e economicamente atrativa (Atabani *et al.*, 2012).

A qualidade e a eficiência dos biocombustíveis dependem do desenvolvimento de métodos analíticos eficientes para a realização de análises de rotina e controle de qualidade. A espectroscopia no infravermelho médio, combinada com calibração multivariada por Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados (MCR-ALS) e Regressão por Vetores de Suporte (SVR), emerge como uma abordagem robusta para a determinação do teor de biodiesel metílico de palmiste e pinhão-manso em misturas com diesel (Bukkarapu; Krisnasamy, 2022; Souza *et al.*, 2016). Esses métodos possibilitam uma análise rápida e não destrutiva, fornecendo dados precisos sobre a composição das misturas na faixa de concentração de 1,00 a 30,00% (v/v) (Guarieiro *et al.*, 2008; Souza *et al.*, 2016).

A determinação eficiente do teor de biodiesel em misturas com diesel é importante para assegurar a qualidade e a conformidade dos combustíveis. A espectroscopia no infravermelho médio (MIR) destaca-se pela rapidez, baixo custo e simplicidade, permitindo a análise direta das amostras sem necessidade de preparo complexo (Guarieiro *et al.*, 2008).

A calibração multivariada desempenha um papel fundamental na quantificação do teor de biodiesel em misturas. O método Quadrados Mínimos Parciais (PLS) é amplamente utilizado devido à sua capacidade de processar dados altamente colineares e de misturas

complexas (Soares *et al.*, 2008). A MCR-ALS é outro método eficaz para a resolução de misturas complexas, permitindo a identificação e quantificação de componentes individuais sem conhecimento prévio dos interferentes (Câmara *et al.*, 2017; Mogollon *et al.*, 2013). Por fim, a SVR é um método para modelagem preditiva, capaz de processar relações não lineares entre variáveis, embora sua implementação possa ser computacionalmente intensiva (Filgueiras; Alves; Poppi, 2014).

A crescente demanda por combustíveis alternativos e sustentáveis tem impulsionado a produção e o uso de biodiesel, especialmente em misturas com diesel fóssil. No entanto, a quantificação precisa do teor de BMPALM e BMPM continua sendo um desafio, visto que métodos tradicionais são limitados em termos de precisão, custo e tempo de análise (Ruschel *et al.*, 2015). A combinação da espectroscopia no infravermelho médio com calibração multivariada apresenta-se como uma solução promissora para superar essas limitações. Entretanto, é essencial o desenvolvimento e validação desses métodos para garantir sua eficiência e confiabilidade (Ruschel *et al.*, 2015).

Diante desse contexto, o problema central desta pesquisa é a necessidade de desenvolver e validar método analítico capaz de determinar do teor de BMPALM e BMPM em misturas com diesel, utilizando espectroscopia no infravermelho médio (MIR) e calibração multivariada. Este estudo busca preencher essa lacuna, fornecendo ferramentas analíticas que possam ser amplamente implementadas em análises de rotina e controle de qualidade, contribuindo para a sustentabilidade e eficiência no uso de biocombustíveis.

Este trabalho está estruturado em seis seções, sendo a introdução, fundamentação teórica, procedimento experimental, resultados e discussões e conclusões.

A **introdução** contextualiza a pesquisa, destacando sua relevância científica e prática, além de apresentar os objetivos e a justificativa do estudo. Em seguida, a **fundamentação teórica** explora a definição, produção e importância do biodiesel, com ênfase no biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão manso (BMPM), além de abordar os princípios da espectroscopia no infravermelho médio (MIR) e os métodos quimiométricos utilizados na análise de combustíveis.

A seção de **procedimento experimental** descreve detalhadamente os materiais e métodos empregados, incluindo a preparação das amostras e a realização das análises espectroscópicas e quimiométricas, garantindo a replicabilidade da pesquisa. Em **resultados e discussão**, discussões são apresentadas e analisados os dados obtidos, comparando-os com estudos anteriores para validar a metodologia proposta. A seção de **conclusões** sintetiza os principais achados, sugere aplicações práticas e indica direções para pesquisas futuras. Por

fim, as **referências bibliográficas** asseguram o rigor acadêmico deste trabalho, listando todas as fontes utilizadas conforme as normas de citação científica.

Com esta abordagem, espera-se fornecer subsídios técnicos e científicos que permitam avanços significativos na análise e controle de qualidade do biodiesel, assegurando sua conformidade com as normas vigentes e promovendo um uso mais eficiente e ambientalmente responsável dos biocombustíveis.

## **1.1 Objetivos**

### ***1.1.1 Objetivo geral***

Desenvolver métodos analíticos para determinar o teor de biodiesel metílico de palmiste e pinhão-mansão em misturas com diesel, utilizando espectroscopia FTMIR e calibração multivariada (MCR-ALS e SVR), visando aplicação em análises de rotina e controle de qualidade na faixa de concentração de 1,00 a 30,00% (v/v).

### ***1.1.2 Objetivos específicos***

- a) construir modelos de Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados (MCR-ALS) e Regressão por Vetor de Suporte (SVR) para determinar o teor de biodieseis metílicos de palmiste e pinhão-mansão;
- b) comparar os modelos MCR-ALS e SVR construídos.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 Biodiesel**

O biodiesel é um biocombustível renovável obtido a partir de matérias-primas orgânicas, como óleos vegetais, gorduras animais ou óleos de cozinha residuais, por meio do processo de transesterificação. O produto resultante é um combustível de combustão mais limpa, que pode ser utilizado em motores a diesel convencionais sem necessidade de modificações significativas (Khairati, 2023). O interesse crescente pelo biodiesel está associado ao seu potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e diminuir a dependência de combustíveis fósseis, o que o torna uma alternativa promissora no contexto da matriz energética sustentável (Ibrahim; Hayatudeen; Yunusa, 2018; Khairati, 2023). Nesse contexto, a escolha da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel assume papel fundamental, influenciando tanto o rendimento do processo quanto as propriedades do combustível obtido.

### **2.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel**

Dentre as principais matérias-primas para a produção de biodiesel, destacam-se fontes vegetais como soja, dendê, girassol, algodão, amendoim, nabo forrageiro, pequi, macaúba, mamona e pinhão-manso, cultivados em países tropicais como Brasil e Moçambique, que possuem condições favoráveis à agricultura diversificada. Também são utilizadas fontes animais, como sebo bovino, gorduras suínas e de aves, além de óleos de peixe. Resíduos lipídicos de origem doméstica, comercial e industrial — como óleos de fritura e vísceras de peixes — representam alternativas viáveis e sustentáveis, por sua riqueza em material graxo e seu papel na redução de impactos ambientais (Telhado; Capdeville, 2021).

Essa variedade de insumos disponível em ambos os países (Brasil e Moçambique) possibilita estratégias regionais para a produção de biodiesel, considerando os recursos locais e evitando a concorrência com culturas alimentares (Augusto; San, 2017; Lopes, Steidle Neto, 2011).

As propriedades químicas e físicas das matérias-primas impactam diretamente na tecnologia empregada e no rendimento do processo de conversão, influenciando a qualidade final do biodiesel. Atualmente, aproximadamente de 350 espécies vegetais com potencial para produção de biodiesel foram identificadas globalmente (Atabani *et al.*, 2012 *apud* Ramos,

2017). No entanto, apesar de a maioria dos ésteres alquílicos de ácidos graxos poder ser obtida a partir de qualquer material oleaginoso, nem todas as fontes atendem às especificações internacionais exigidas para biodiesel. Algumas apresentam propriedades inadequadas que comprometem sua aplicação em motores do ciclo Diesel, como baixa estabilidade à oxidação, o que dificulta seu armazenamento e uso direto. Além disso, viscosidades muito elevadas podem ser tecnicamente indesejáveis (Ramos, 2017).

A Tabela 1, adaptada de Bergman e colaboradores (2013), apresenta as principais oleaginosas cultivadas no Brasil com potencial para produção de biodiesel. Muitas dessas fontes ainda carecem de avaliação detalhada de suas cadeias produtivas, uma vez que estão em estágios iniciais de desenvolvimento. A viabilidade de uma matéria-prima está diretamente relacionada à sua eficiência técnica, econômica e socioambiental, considerando fatores como teor de óleo e complexidade da extração, produtividade por unidade de área, equilíbrio agrônomo, adaptação territorial e impacto socioambiental (Ramos *et al.*, 2011).

Tabela 1 - Oleaginosas cultivadas no Brasil com potencial para produção de biodiesel

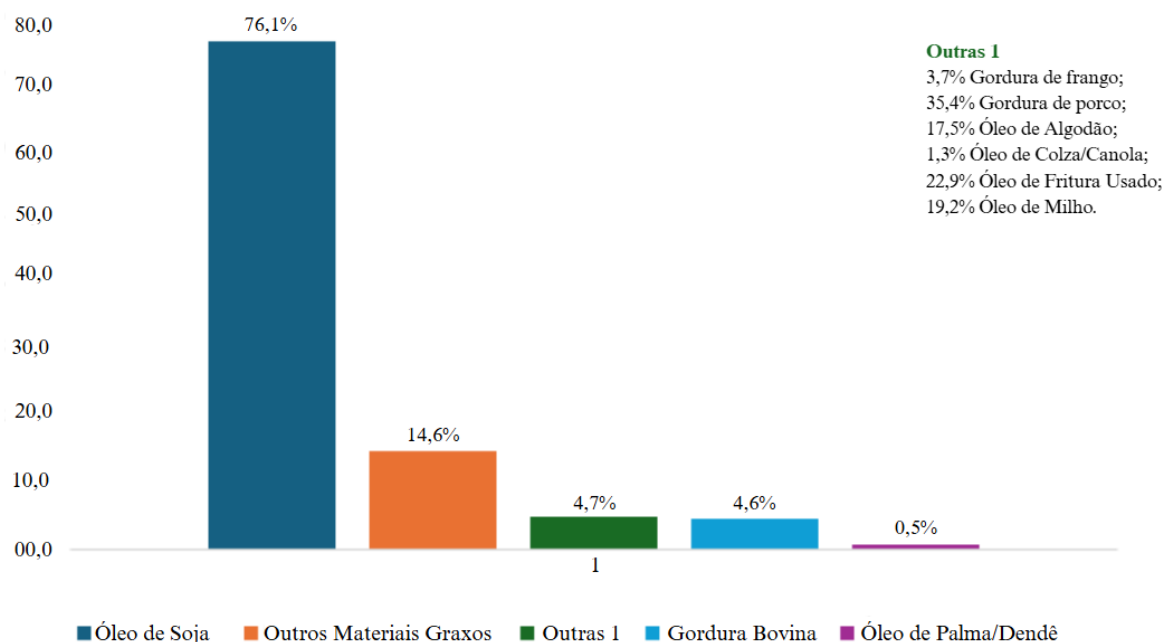
Cultura	Teor de óleo (%)	Ciclo da planta	Rendimento de óleo (kg/ha)
Palma (fruto)	22	Perene	2000–8000
Pinhão manso	38	Perene	1200–1500
Coco (amêndoa)	58–65	Perene	1481
Babaçu (amêndoa)	60	Perene	120
Mamona (semente)	39,6–59,5	Anual	470–810
Amendoim (grão)	40–60	Anual	788
Girassol (semente)	40–47	Anual	774
Soja (grão)	18–21	Anual	560
Colza (semente)	34–40	Anual	570
Algodão (semente)	18–20	Anual	361

Fonte: adaptada de Bergman *et al.* (2013).

A escolha da matéria-prima impacta significativamente o custo da produção industrial de biodiesel por transesterificação em meio alcalino, incluindo os custos de conversão com álcool, catalisadores e energia (Ramos, 2017).

A Figura 1 a seguir apresenta-se as principais matérias primas empregadas na produção do biodiesel no Brasil.

Figura 1 - Matérias-primas para a produção de biodiesel (2025)



Fonte: Agência Nacional do Petróleo (2025).

Em 2025, o óleo de soja dominou a produção de biodiesel no Brasil, respondendo por 74% do total, conforme mostra a Figura 1. Em segundo lugar, com 14%, destacam-se os “outros materiais graxos” — resíduos reaproveitados das próprias usinas, impulsionando a economia circular no setor (Dutra, 2022). A gordura bovina ocupou o terceiro lugar, com 6%, enquanto as demais matérias-primas, como óleo de palma e gordura de frango, somaram os 6% restantes. Essas três fontes concentram 94% da matriz de produção nacional.

Com desenvolvimentos tecnológicos que se revelam cada vez mais exigentes, principalmente no que tange às emissões e ao sistema de injeção, não é de se surpreender que toda e qualquer iniciativa séria em relação ao biodiesel deva ter no controle de qualidade o seu ponto mais crítico. Nesse sentido, a identificação de uma matéria-prima abundante, barata e de boas propriedades pode ser de importância absolutamente estratégica, algo que muitas vezes exigirá alterações tecnológicas importantes no processo de produção (Ramos, 2017).

Constituem alvo do presente estudo as culturas de dendezeiro (*Elaeis guineensis*) e pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) que são produzidas em Moçambique assim como no Brasil.



2.2.1 Óleo de Palmiste

O óleo de palmiste é um dos produtos que se pode extrair da palma. Ele é obtido da amêndoa da palma. O óleo de palmiste é rico em ácido láurico. Ele apresenta-se na forma pastosa quando à temperatura ambiente, apresentando uma coloração esbranquiçada. Quando o óleo de palmiste é aquecido ele torna-se um produto líquido de cor levemente amarelada. A Tabela 2 a seguir apresenta as características físico-químicas do óleo de palmiste. A Figura 2 ilustra o dendezeiro e seus frutos.

Tabela 2 - Características físico-químicas do óleo de palmiste

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (15°C)	g/cm³	0,920 - 0,945
Iodo	g I2/100g	14 – 23
Saponificação	mg KOH/g	242 – 255
Matéria Insaponificável	%	< 0,5%
Acidez, óleo refinado	% ácido oleico	< 0,3
Índice de Peróxido	mEq/kg	< 10,0

Fonte: Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais (2024).

Figura 2 - Dendezeiro (*Elaeis guineensis*) e seus frutos



Legenda: a) Dendezeiro em crescimento, com folhas longas e verdes. b) Cachos de frutos do dendezeiro, de cor laranja-avermelhada. c) Frutos cortados ao meio, destacando polpa e amêndoa.

Fonte: Januzzi (2024).

### 2.2.2 Óleo de pinhão-manso

Dentre as espécies vegetais com potencial para produção de biodiesel, destaca-se o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). Essa oleaginosa geralmente contém em sua semente teor de óleo bastante significativo que agrega valores econômicos, políticos e sociais. Um dos métodos de produção de óleo a partir da semente de *J. curcas* é a extração mecânica. Este método é realizado em várias etapas, a saber, coleta dos frutos, descascamento, separação das sementes, descortinação, pré-cozimento, trituração, esmagamento e filtração (Milano; Silitonga; Tiong, 2024; Okonkwo; Okwu, 2024).

Um dos subprodutos gerados durante a extração mecânica é a torta, que pode ainda conter uma quantidade significativa de óleo e ser re-extraído com solventes orgânicos, para aumentar o rendimento do processo de obtenção do óleo e o farelo residual pode ser aproveitado como fertilizante natural (Bernesson, 2007; Durante *et al.*, 2012). A Tabela 3 a seguir apresenta as principais características físico-químicas do óleo de pinhão-manso, e a Figura 3 apresenta a imagem de pinhão-manso e suas sementes.

Tabela 3 - Características físico-químicos do óleo de pinhão manso

Especificação	Limite
Índice de Acidez(mg KOH/g)	25,0
Índice de Iodo(g/100g)	100,0
Índice de Refração a 20°C	1,4695
Índice de Saponificação(mg KOH/g)	197,0
Poder Calorífico Superior(Kcal/Kg)	9250,00
Viscosidade Cinemática a 37°C(mm <sup>2</sup> /s)	36,57
Umidade(%)	0,50

Fonte: Kemerli-Kalbaran e Ozdemir (2019) e Parildi *et al.* (2022).

Figura 3 - Pinhão-manso (*Jatropha curcas*) e suas sementes



Legenda: a) Pinhão-manso em crescimento, com suas folhas e estrutura característica. b) Frutos verdes do pinhão-manso ainda em fase de maturação. c) Frutos maduros com casca aberta, revelando as sementes. d) Sementes de pinhão-manso prontas para extração de óleo.

Fonte: Corsino (205).

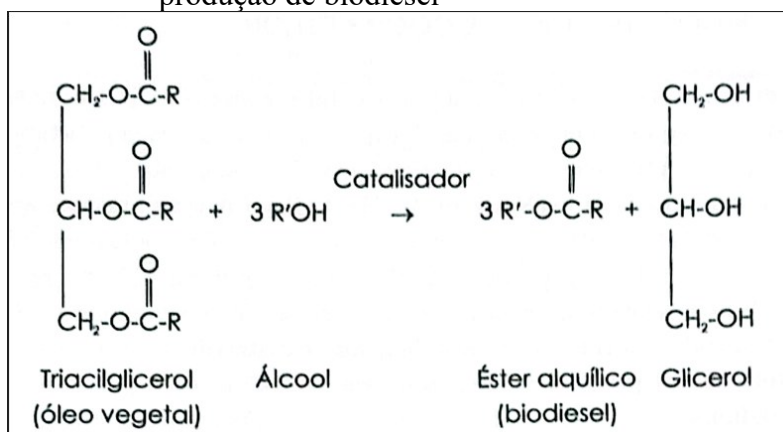
### 2.3 Produção de Biodiesel

A produção de biodiesel tem como base a transformação de triglicerídeos — os principais constituintes de óleos vegetais e gorduras animais — em ésteres metílicos. Quimicamente, os triglicerídeos são ésteres formados pela reação de três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa (geralmente com mais de 10 átomos de carbono) com uma molécula de glicerol (um triálcool). Essa estrutura é amplamente encontrada em matérias-primas como óleo de soja, milho, girassol, palmiste e em fontes animais, como banha de porco e sebo bovino. A diferença entre óleos e gorduras está associada ao grau de saturação dos ácidos graxos: óleos tendem a conter ácidos graxos insaturados e são líquidos à temperatura ambiente, enquanto gorduras contêm ácidos graxos saturados, sendo geralmente sólidas (Fogaça, 2024; Rajebi *et al.*, 2023; Rezende *et al.*, 2021).

A partir dessa composição, é possível converter óleos e gorduras em biocombustíveis renováveis por meio da **transesterificação**, um processo químico amplamente utilizado na produção de biodiesel. Nele, os triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico. O resultado dessa reação é a formação de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como subproduto. A reação global de transesterificação — também denominada alcoólise — está representada de forma esquemática na Figura 4, evidenciando a conversão de uma molécula de triglicerídeo em três moléculas de éster metílico e uma de glicerol (Balat, 2009; Knothe; Van Gerpen; Krah, 2010).

Devido à sua eficiência e simplicidade, a transesterificação é a rota mais utilizada industrialmente para a produção de biodiesel. Sua viabilidade em larga escala, aliada à possibilidade de utilizar diferentes matérias-primas, torna esse processo uma alternativa sustentável e tecnicamente consolidada para a substituição parcial do diesel fóssil, especialmente em aplicações que exigem controle rigoroso da qualidade do combustível (Balat, 2009).

Figura 4 - Representação esquemática da reação global de transesterificação para a produção de biodiesel



Fonte: Knothe *et al.* (2006, p. 31).

## 2.4 Teor de biodiesel em diesel e normas para monitoramento

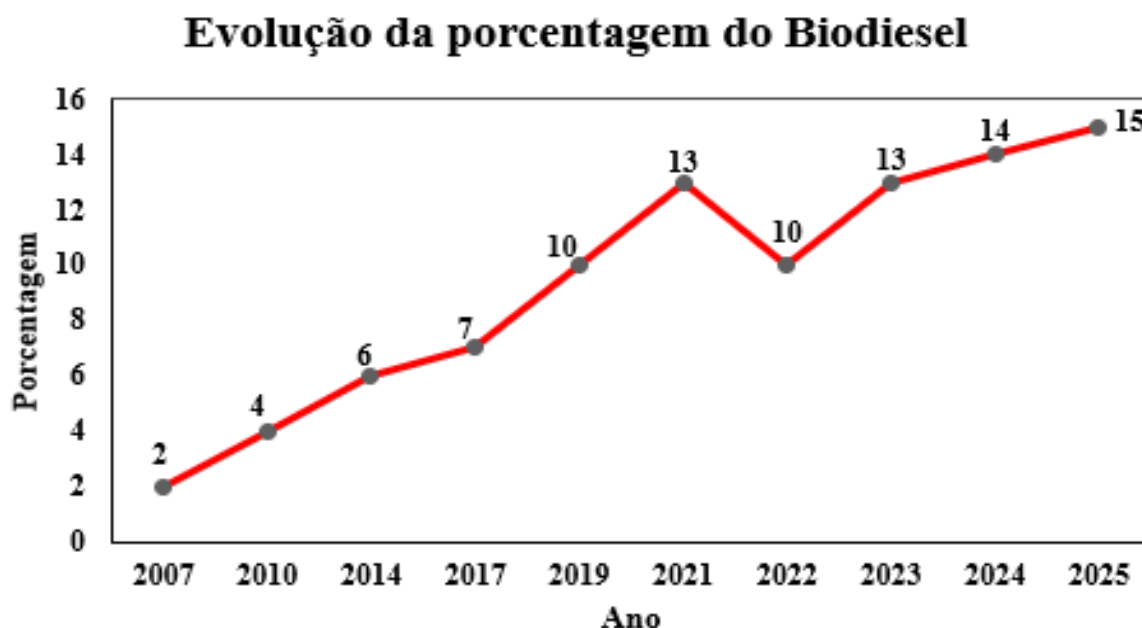
O monitoramento do teor de biodiesel em misturas com diesel é essencial por diversas razões. Primeiramente, o biodiesel é uma alternativa mais sustentável ao diesel de petróleo, mas sua qualidade precisa ser mantida para garantir o desempenho adequado dos motores. Além disso, o teor correto de biodiesel afeta diretamente as emissões de poluentes e a



eficiência do motor. Valores inadequados podem resultar em problemas de combustão e maior poluição. Por fim, é crucial que o biodiesel seja compatível com os componentes do sistema de combustível, como bombas, injetores e tanques, para evitar danos e falhas (Guarieiro *et al.* 2008).

A seguir está apresentada na Figura 5 a evolução da percentagem do biodiesel ao longo do tempo (2004 a março de 2025).

Figura 5 - Gráfico da evolução da percentagem do biodiesel ao longo do tempo



Fonte: Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2024).

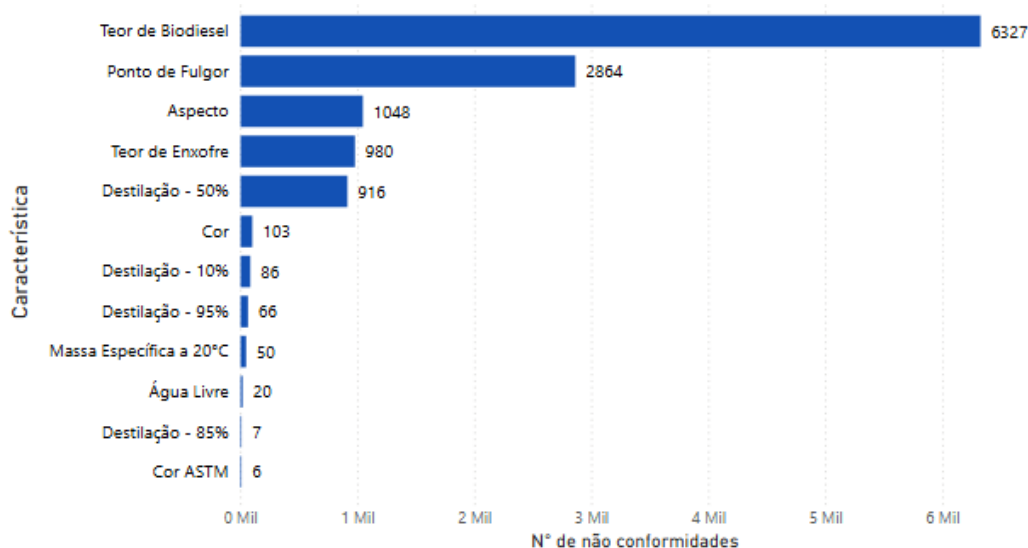
A Figura 5 mostra o avanço contínuo da percentagem de biodiesel no diesel comercial no Brasil, que passou de 2% em 2007 para 15% em 2025. Esse aumento reflete o fortalecimento de políticas públicas, como o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que visam diversificar a matriz energética, reduzir a dependência de combustíveis fósseis e promover o uso de fontes renováveis (Lima Filho *et al.*, 2017). Além disso, essa evolução está associada ao incentivo à produção nacional de oleaginosas e à busca por soluções ambientalmente mais sustentáveis, com menor emissão de poluentes e gases de efeito estufa (Mattei, 2008).

### 2.4.1 Conformidade do teor de biodiesel em misturas comerciais e normas regulatórias

A conformidade do teor de biodiesel em misturas com diesel é fundamental para assegurar a qualidade do combustível comercializado no Brasil. Nesse contexto, o Programa de Monitoramento da Qualidade do Biodiesel (PMQBio), instituído pela Resolução ANP nº 860/2021, desempenha um papel estratégico ao promover boas práticas nas etapas de produção, estocagem e distribuição. Por meio de coletas sistemáticas realizadas junto a produtores e distribuidores, o programa permite o monitoramento contínuo da qualidade do biodiesel e do diesel A, identificando desvios em relação às especificações estabelecidas.

O principal indicador utilizado é o Índice de Conformidade (%IC), que representa a proporção de amostras que atendem aos limites normativos. Dados recentes revelam que, entre as inconformidades registradas nas misturas biodiesel/diesel, 50,73% estão relacionadas especificamente ao teor incorreto de biodiesel, superando outras não conformidades como ponto de fulgor, teor de enxofre e aspecto visual (Agência Nacional do Petróleo, 2025), conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Número de não conformidades versus características físico-químicas do diesel de 01/02/2016 a 14/05/2025

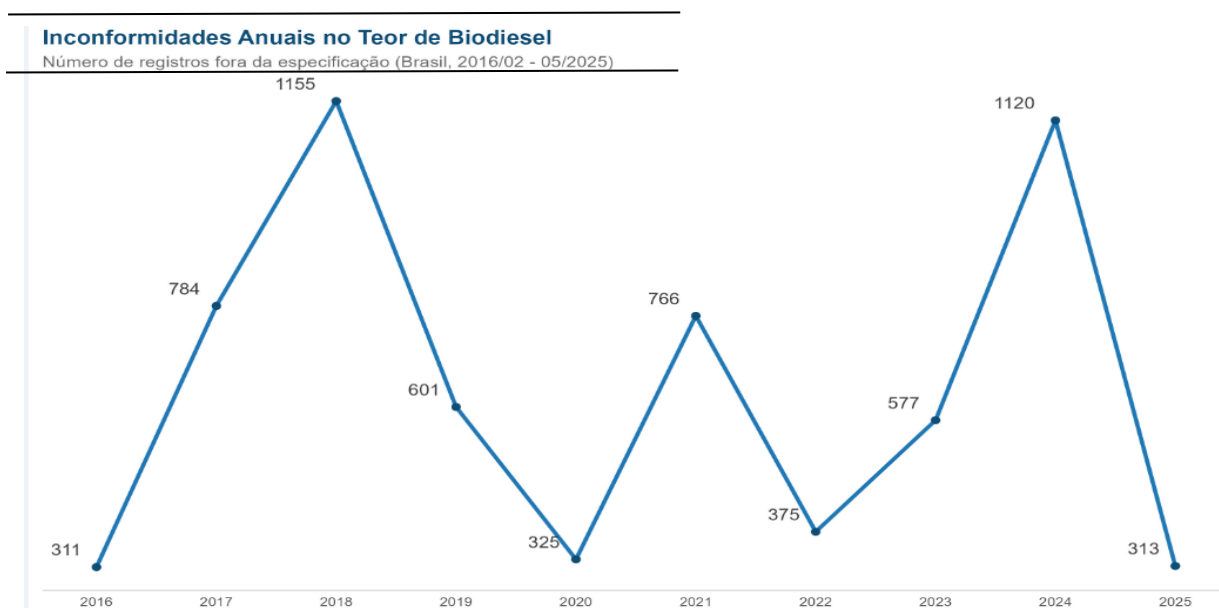


Fonte: Agência Nacional do Petróleo (2025).

A Figura 7 também mostra a variação anual no número de registros fora da especificação para o teor de biodiesel entre fevereiro de 2016 e maio de 2025. Observa-se uma forte oscilação no número de inconformidades ao longo dos anos, com picos

significativos em 2018 (1.155 registros) e 2024 (1.120 registros), intercalados por períodos de redução, como em 2020 (325 registros) e no acumulado parcial de 2025 (313 registros). Essa variabilidade reforça a importância da implementação de métodos eficientes para o monitoramento, especialmente nas atividades de controle de qualidade rotineiro em toda a cadeia produtiva.

Figura 7 - Variação Anual do Número de Não Conformidades Relacionadas ao Teor de Biodiesel em Misturas Comerciais no Brasil (2016 a 2025\*)



\*Dados referentes ao ano de 2025 compreendem o período de janeiro a 14 de maio.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo (2025).

Paralelamente, a legislação brasileira, por meio da Lei nº 11.097/2005, consolidou a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel mineral, inicialmente em 2% (v/v), visando benefícios ambientais, econômicos e sociais (Brasil, 2005). Para garantir o cumprimento da proporção estabelecida, é imprescindível o uso de métodos analíticos validados para quantificação precisa do teor de biodiesel.

Nesse sentido, destacam-se três normas internacionais amplamente utilizadas:

- ABNT NBR 15568 (2008) – método brasileiro baseado em espectroscopia no infravermelho médio com refletância total atenuada (ATR), associado à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS);
- ASTM D7371 (2007) – norma norte-americana semelhante à ABNT, recomendando a construção de modelos específicos para faixas de 0–10%, 10–30% e 30–100% (v/v), com reprodutibilidade variando de 0,76% a 1,66% (v/v);

- c) EN 14078 (2004) – norma europeia que também utiliza espectroscopia IV, reconhecida por sua aplicação em misturas comerciais.

A ABNT NBR 15568 propõe modelos distintos para as faixas de 0–8% e 8–30% (v/v), com erros máximos de predição (RMSEP) de até 0,1% e 1,0% (v/v), respectivamente. Ambas as normas enfatizam a seleção criteriosa de bandas espectrais, principalmente as associadas às ligações C=O ( $1735\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ) e C–O ( $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ), características dos ésteres presentes no biodiesel (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008).

Além dessas normas, a ASTM E1655-05 (2012) estabelece diretrizes complementares para construção e validação de modelos multivariados aplicados à espectroscopia, reforçando a importância de abordagens quimiométricas avançadas no desenvolvimento de métodos analíticos.

## 2.5 Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR)

A Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) baseia-se na absorção de radiação infravermelha pelas moléculas, resultando em transições vibracionais associadas aos modos de estiramento e flexão das ligações químicas. A faixa espectral entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  é amplamente empregada na identificação e caracterização de compostos orgânicos, com destaque para a região entre  $1500$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ , conhecida como região de impressão digital, devido à sua especificidade molecular (Pavia *et al.*, 2015).

O avanço da instrumentação analítica permitiu o desenvolvimento de espectrômetros portáteis e mais acessíveis, otimizando o tempo de análise e possibilitando aplicações em campo, com análises rápidas e não destrutivas. A interpretação espectral envolve, inicialmente, a identificação de bandas características dos grupos funcionais, seguida da comparação com espectros de referência disponíveis em bibliotecas espectrais (Silverstein; Webster; Kiemle, 2014).

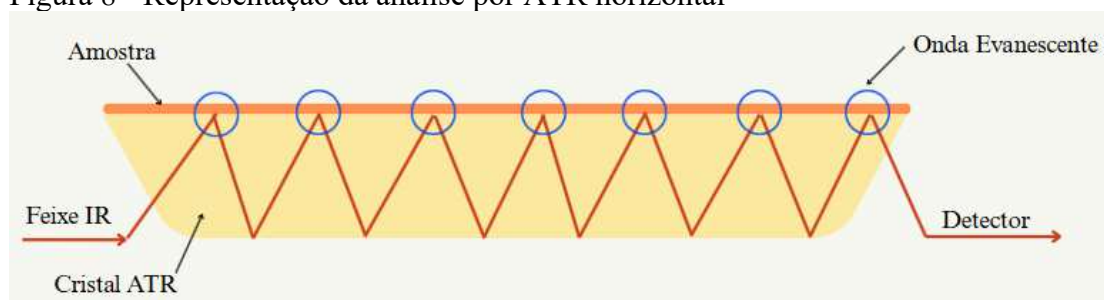
Entre as técnicas associadas à espectroscopia MIR, destaca-se a **Reflectância Total Atenuada (ATR)** que é amplamente utilizada em espectroscopia no infravermelho médio por permitir a análise direta de amostras sem preparo prévio. Durante o processo de reflexão, a radiação infravermelha incide sobre um cristal de alto índice de refração e sofre reflexão interna quando encontra a interface com a amostra, que possui menor densidade óptica. Nesse ponto, forma-se uma onda evanescente que penetra superficialmente na amostra, sendo atenuada nas faixas espectrais em que ocorrem absorções características (Salazar, Moraes, Zagatto, 2012).



A profundidade de penetração dessa onda depende do comprimento de onda da radiação, do ângulo de incidência e dos índices de refração do cristal e da amostra. Em geral, essa penetração varia de 0,5 a 2 micrômetros (Katrin; Gerhard; Katrin, 2011). Entre os cristais ATR mais utilizados estão o diamante, o germânio e o ZnSe, que possibilitam a obtenção de espectros com alta resolução e boa reprodutibilidade. O número de reflexões internas depende do desenho do acessório e pode ser ajustado para otimizar a sensibilidade analítica.

Com a crescente miniaturização dos espectrômetros de infravermelho e a integração de acessórios ATR, a técnica se tornou uma ferramenta de rotina em laboratórios analíticos e industriais. Sua versatilidade permite aplicações em controle de qualidade, identificação de contaminantes e análise de misturas complexas em estado líquido, sólido ou pastoso (Harrick, 1987). A seguir na Figura 8, está representada a análise por ATR horizontal.

Figura 8 - Representação da análise por ATR horizontal



Fonte: elaborado pelo autor.

## 2.6 Métodos quimiométricos

A Quimiometria é a ciência que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para planejar experimentos, otimizar condições experimentais e extrair informações relevantes de dados químicos multivariados. Ela surgiu da necessidade de interpretar a grande quantidade de dados gerados pela moderna instrumentação química (Ferreira, 2015). Com o avanço dos microcomputadores a partir da década de 1970, a Quimiometria se desenvolveu significativamente, permitindo a aplicação prática de métodos matemáticos complexos. Inicialmente, foi aplicada em áreas como a química analítica, mas hoje é utilizada em diversas disciplinas, incluindo a farmacologia, a ciência dos materiais e a biotecnologia (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2006).

A evolução da Quimiometria pode ser dividida em três fases principais: antes dos microcomputadores (até os anos 1970), quando o uso era limitado devido à falta de

capacidade computacional; o início da era dos microcomputadores (anos 1980), que marcou a expansão do uso de métodos quimiométricos com a disponibilidade de computadores pessoais; e a era das aplicações extensivas (anos 1990 em diante), caracterizada pela aplicação ampla e diversificada em várias áreas da ciência e da indústria (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2006).

Os métodos quimiométricos podem ser classificados em três principais áreas: planejamento e otimização de experimentos, métodos qualitativos e de reconhecimento de padrões, e calibração multivariada (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2006).

A química analítica quantitativa foi significativamente impactada pelo desenvolvimento das técnicas de calibração multivariada. Essas técnicas permitem estimar uma propriedade de interesse a partir de outras medições, geralmente espectros obtidos por procedimentos analíticos mais simples, rápidos, econômicos e que requerem menor quantidade de amostra (Filgueiras *et al.*, 2014).

Dentro da Quimiometria, podemos identificar várias subáreas importantes. A Análise Exploratória de Dados inclui métodos como Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamentos (HCA). Já a Calibração multivariada envolve métodos de Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes Principais (PCR) e Quadrados Mínimos Parciais (PLS). Por fim, a Classificação e Reconhecimento de Padrões abrange métodos supervisionados como k-ésimo Vizinho Mais Próximo (k-NN) e Análise Discriminante PLS-DA (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2006; Ferreira, 2015).

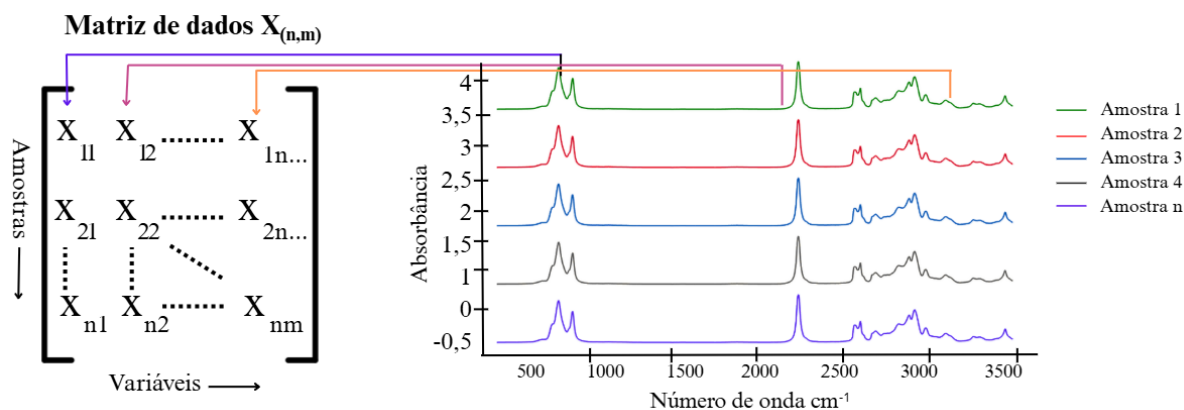
A calibração multivariada é importante para a Quimiometria, pois permite a construção de modelos robustos que podem lidar com a complexidade dos dados químicos. Métodos como PCR e PLS são essenciais para desenvolver modelos preditivos precisos e confiáveis, que são aplicáveis em diversas áreas, desde a análise de alimentos até o controle de qualidade em processos industriais. Esses métodos ajudam a garantir que os dados obtidos sejam interpretados corretamente, levando a decisões mais informadas e eficazes em contextos científicos e industriais (Ferreira *et al.*, 1999).

A calibração é um conjunto de operações que, sob condições específicas, estabelece uma relação entre medidas instrumentais e os valores de uma propriedade de interesse (Brereton, 2000). Um modelo de calibração é, essencialmente, uma função matemática ( $f$ ) que conecta dois grupos de variáveis: uma dependente ( $\mathbf{Y}$ ) e outra independente ( $\mathbf{X}$ ):

$$\mathbf{Y} = f(\mathbf{X}) = \mathbf{X}\mathbf{b} \quad \text{Equação (1)}$$

A Figura 9 demonstra como uma matriz de dados  $X$  com dimensões  $(n \times m)$ , onde  $n$  representa os objetos (espectros) e  $m$  as variáveis (números de onda), pode ser formada a partir de um vetor de respostas instrumental para calibração multivariada de primeira ordem.

Figura 9 - Representação da construção da matriz  $X$  para modelagem multivariada



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Quimiometria, a calibração multivariada envolve três etapas principais: pré-processamento, calibração e validação. O pré-processamento é essencial para minimizar ruídos, corrigir efeitos de espalhamento e variações instrumentais, além de realçar a informação química relevante (Filzmoser et al., 2020). Após o pré-tratamento, realiza-se a etapa de calibração, na qual se desenvolvem modelos matemáticos que relacionam os dados espectrais com as variáveis de interesse, utilizando métodos como PLS, MCR-ALS e SVR, a depender da natureza dos dados e da relação entre variáveis (Díaz-Cruz; Esteban; Ariño, 2019; Wold; Josefson, 2006). Por fim, a validação do modelo é feita por meio de validação cruzada ou externa, com o objetivo de avaliar sua robustez e capacidade preditiva, utilizando métricas como RMSEC, RMSECV, RMSEP e  $R^2$ . Essas etapas garantem que o modelo final seja confiável e aplicável em contextos analíticos reais (Wold; Josefson, 2006).

### 2.6.1 Máquinas de vetor de suporte - SVM

A Máquina de Vetores de Suporte (SVM, do inglês *Support Vector Machine*) é um método de aprendizado de máquina (*machine learning*) desenvolvido por Cortes e Vapnik em 1995 para resolver problemas de classificação binária (Cortes; Vapnik, 1995) e posteriormente estendida para regressão por vetor de suporte (SVR, do inglês, *Support Vector*

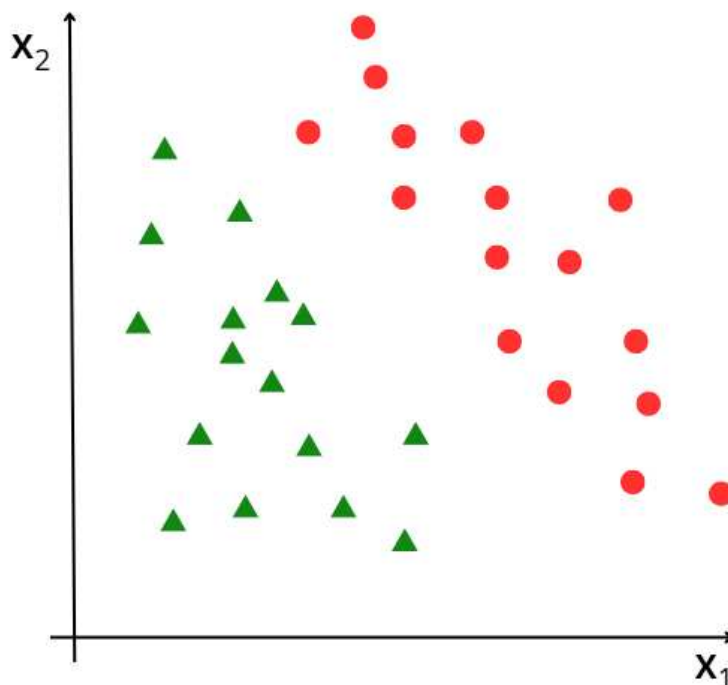
*Regression*). Este algoritmo de Vetores de Suporte é uma extensão não linear do algoritmo *Generalized Portrait*, criado na Rússia nos anos 60 (Smola; Scholkopf, 2004).

Imagine a tarefa de classificar duas classes de padrões que são linearmente separáveis em seu espaço original, conforme ilustrado na Figura 10. Os dados de entrada são:  $(\mathbf{x}_1, y_1)$ ,  $(\mathbf{x}_2, y_2)$ , ...  $(\mathbf{x}_n, y_n)$ , onde  $\mathbf{x}_i \in \mathbb{R}^m$  é um vetor pertencente a uma das duas classes  $y_i \in \{-1, +1\}$ . O objetivo do SVM é encontrar um hiperplano que separe as classes sem erro, conforme descrito pela Equação:

$$f(\mathbf{x}) = \mathbf{w} \cdot \mathbf{x} + b \quad \text{Equação (2)}$$

Onde  $\mathbf{w} \in \mathbb{R}^m$  é um vetor de pesos que, ao ser multiplicado pelo vetor amostral  $\mathbf{x}$  e somado à constante  $b$ , define o hiperplano que separa as classes e permite identificar a classe à qual a amostra pertence. Se as classes são linearmente separáveis em seu espaço original, podem existir vários hiperplanos capazes de resolver o problema sem erros, Figura 10 (Cortes, Vapnik, 1995; Vapnik, 1995).

Figura 10 - Gráfico ilustrativo de um problema de classificação binária linearmente separável no espaço original

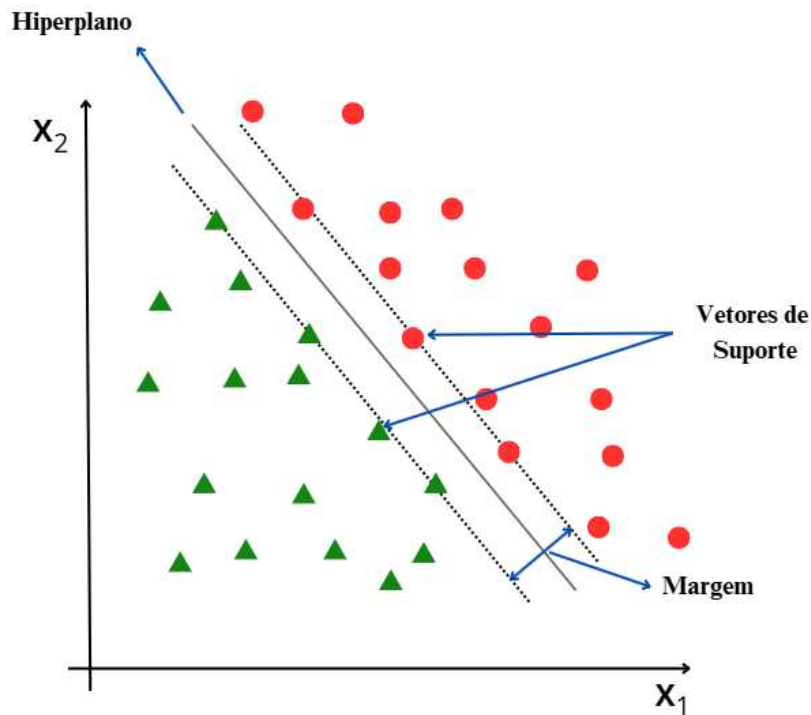


Fonte: elaborada pelo autor.

A ideia da SVM é identificar um hiperplano que maximize a separação entre dados de diferentes classes. Esse hiperplano é conhecido como hiperplano ótimo. A distância entre o

hiperplano e a primeira instância de cada classe é denominada margem. A margem indica o quão bem as duas classes podem ser separadas. Na Figura 11, o hiperplano ótimo e suas margens são ilustrados. As instâncias localizadas sobre a linha que define a margem são chamadas de vetores de suporte (Vapnik, 1995).

Figura 11 - Representação de um conjunto de dados com hiperplano de separação ótima



Fonte: elaborada pelo autor.

Este trabalho tem por objetivo aplicar o modelo de regressão por vetor de suporte para determinação do teor de biodiesel na mistura com biodiesel.

### 2.6.2 Regressão por vetor de suporte – SVR

Segundo Ara, Ospina e Maia (2023), os modelos de vetor de suporte para regressão (*Support Vector Regression (SVR)*) propostos por Drucker *et al.* (1997) foram desenvolvidos como uma versão generalizada das máquinas de vetores de suporte. Dessa forma, o método herda propriedades importantes da versão de classificação, pois é baseado em vetores de suporte e no truque do kernel para lidar com cenários onde os dados não apresentam comportamento linear.

Consideremos inicialmente a função linear:

$$f(x_i) = \mathbf{w} \cdot \mathbf{x} + b \quad \text{Equação (3)}$$

Em que  $f(x_i)$  é determinada a partir da minimização da norma

$$\frac{\|\mathbf{w}\|^2}{2} = \frac{\mathbf{w} \cdot \mathbf{w}}{2} \quad \text{Equação (4)}$$

Sujeita às condições:

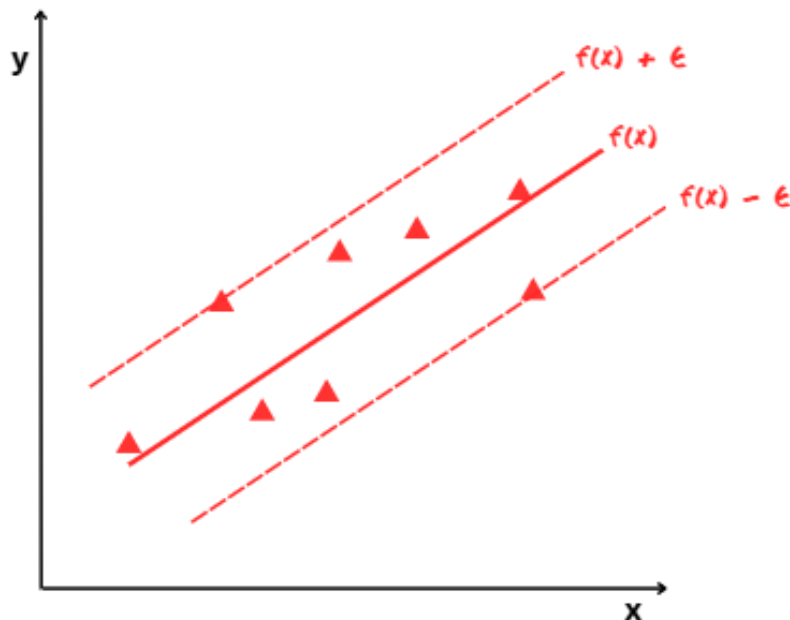
$$|y_i - f(x_i)| \leq \epsilon, \forall i = 1, \dots, n.$$

Tais condições advêm do uso da função perda  $\epsilon$ -insensível (V: N, Vapnik, 2000)

$$L_\epsilon(f, y) = \begin{cases} 0, & \text{se } |f(x) - y| \leq \epsilon \\ |f(x) - y| - \epsilon, & \text{Caso contrário} \end{cases} \quad \text{Equação (5)}$$

Então a ideia se estende do SVM para classificação, porém o que muda é a ótica de análise, pois desta vez, o interesse é ver como os dados se comportam dentro de um hipertubo (um hipertubo é uma margem que separa duas classes de dados num espaço multidimensional). A Figura 12, ilustra como os dados se comportariam num SVR com margens rígidas, observe que desta vez todos os dados se localizam dentro de um hipertubo. A Equação (5) é conhecida como  $\epsilon$ -insensível, e significa que o problema de otimização da Equação (4) se restringe aos resíduos absolutos inferiores a  $\epsilon$ , ou seja, que alguns pontos podem não atender esta restrição.

Figura 12 – Regressão por vetor de suporte (SVR) de margens rígidas



Fonte: o autor.

Entretanto, como o interesse é obter um método mais flexível, de maneira análoga ao SVM com margens flexíveis para classificação, é possível a introdução de variáveis de folga  $\xi_i, \xi_i^*$  para cada ponto. Sendo a ideia agora minimizar

$$\frac{W.W}{2} + C \sum_{i=1}^n (\xi_i + \xi_i^*) \quad \text{Equação (6)}$$

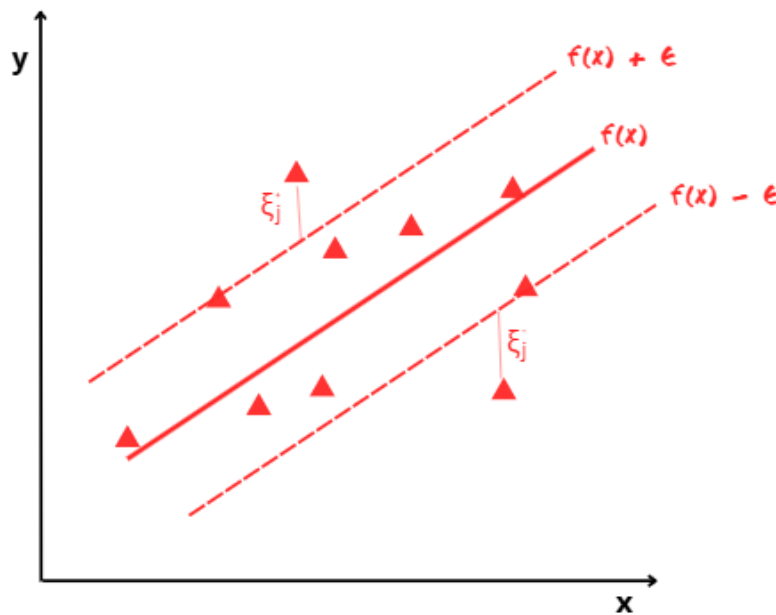
Sujeita às seguintes restrições:

$$y_i - f(x_i) \leq \epsilon + \xi_i \quad \text{Equação (7)}$$

$$f(x_i) - y_i \leq \epsilon + \xi_i^* \quad \text{Equação (8)}$$

Sendo  $\xi_i, \xi_i^* \geq 0, \forall i = 1, \dots, n$ , e  $C > 0$  é uma constante que permite controlar a penalidade imposta às observações que se encontram fora da margem  $\epsilon$ . A Figura 13 ilustra o comportamento de dados dentro de um SVR com margens suaves, desta vez, porém é possível que alguns pontos saiam do hipertubo, uma das intenções desta flexibilidade é evitar que aconteça o *overfitting*.

Figura 13 – Regressão por vetor de suporte (SVR) de margens suaves



Fonte: o autor.

### 2.6.3 Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS)

A Resolução Multivariada de Curvas (MCR) é uma abordagem quimiométrica poderosa para decompor misturas complexas de sinais analíticos, recuperando os perfis de concentração e os espectros puros dos constituintes presentes em uma amostra (Juan; Jaumot;

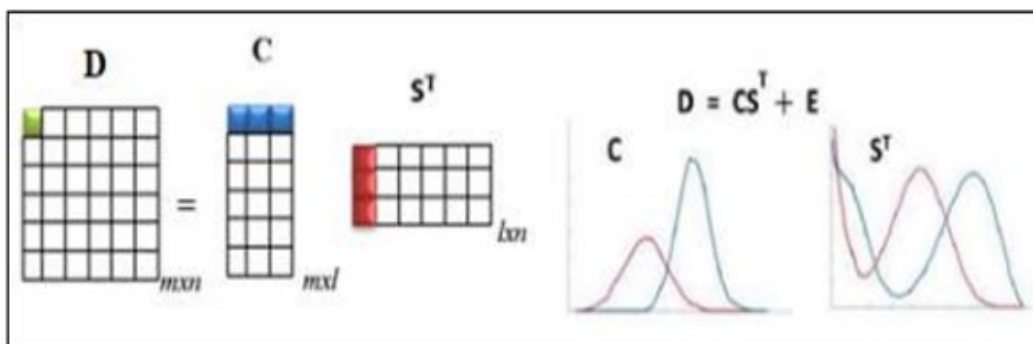
Tauler, 2014; Zachariassen *et al.*, 2006). Dentre os algoritmos desenvolvidos para essa finalidade, destaca-se o método de Mínimos Quadrados Alternados (ALS), implementado por Romà Tauler e colaboradores. Esse algoritmo resolve iterativamente a decomposição bilinear da matriz de dados, minimizando os resíduos sob restrições físico-químicas relevantes (Jaumot; Juan; Tauler, 2015; Zhang; Tauler, 2022). O modelo MCR-ALS é representado por:

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação (9)}$$

Onde  $\mathbf{D}$  é a matriz de dados experimentais,  $\mathbf{C}$  contém os perfis de concentração dos componentes,  $\mathbf{S}^T$  os espectros puros (transpostos), e  $\mathbf{E}$  representa os resíduos (Goicoechea; Olivieri; Tauler, 2010).

A decomposição da matriz pode ser visualizada de maneira didática por meio da Figura 14, que representa o modelo bilinear para um sistema contendo dois componentes químicos. Nessa figura, observa-se como cada elemento da matriz de dados  $\mathbf{D}$  resulta do produto entre um vetor linha da matriz de concentrações  $\mathbf{C}$  e um vetor coluna da matriz de espectros puros  $\mathbf{S}^T$ , permitindo uma interpretação clara da contribuição individual de cada componente para os sinais analíticos registrados.

Figura 14 - Representação de decomposição do MCR para um sistema de dois componentes



Fonte: adaptado de Juan, Jaumot e Tauler (2014 *apud* Ferreira, 2021).

A aplicabilidade do MCR-ALS exige duas condições principais: (i) linearidade entre sinal e concentração, análoga à Lei de Beer-Lambert, e (ii) o posto da matriz deve refletir o número real de componentes químicos presentes. A não observância dessas condições pode comprometer a resolução dos perfis (Juan; Tauler, 2006 *apud* Almeida, 2015).



A estimativa inicial do número de componentes químicos na matriz de dados pode ser feita por meio de técnicas exploratórias como a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Decomposição em Valores Singulares (SVD). Ambas permitem avaliar a variância explicada por cada componente e, assim, inferir o número significativo de fontes de variação nos dados (Jaumot *et al.*, 2005). Além disso, essas técnicas são amplamente utilizadas para compressão de dados, redução de dimensionalidade e para identificar tendências ou outliers.

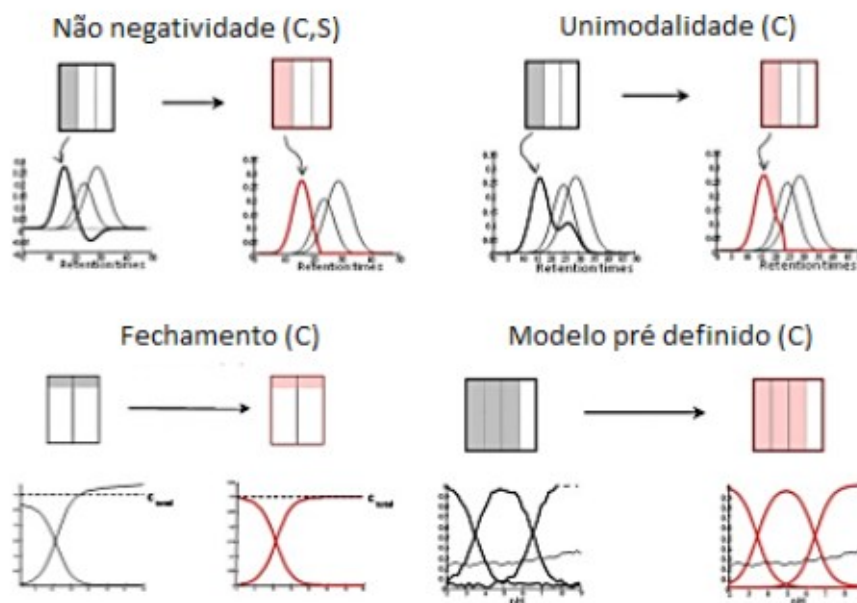
Uma vez estimado o número de componentes, é necessário fornecer perfis iniciais de concentração ou espectros puros. Isso pode ser feito por meio de estratégias como a Análise de Fatores Evolucionários (AFE), que explora a evolução dos sinais ao longo de um domínio experimental como tempo, temperatura ou comprimento de onda, e a Aproximação de Variável Pura (PURE), que identifica variáveis que são dominadas por apenas um componente. Outra técnica amplamente utilizada é o SIMPLISMA (*Simple-to-Use Interactive Self-Modeling Mixture Analysis*), que selecionam variáveis baseando-se na pureza estatística dos sinais, sendo eficiente para fornecer estimativas iniciais robustas mesmo na ausência de informações prévias sobre o sistema (Jaumot *et al.*, 2005).

Contudo, a solução do MCR-ALS não é única, estando sujeita à ambiguidade rotacional — diferentes soluções matemáticas que se ajustam aos dados, mas que podem carecer de significado químico. Para mitigar esse problema, são aplicadas restrições como não negatividade, balanço de massas, seletividade e posto local. Em sistemas homogêneos, onde a seletividade é limitada, pode-se empregar matrizes aumentadas (por linhas, colunas ou ambas) para ampliar a variabilidade do sistema e melhorar a resolução (Juan; Tauler, 2006 *apud* Almeida, 2015).

Adicionalmente, ferramentas como o MCR-BANDS (Jaumot; Tauler, 2010), integradas ao software MCR GUI 2.0, permitem avaliar graficamente a ambiguidade rotacional pós-modelagem. Estratégias alternativas também foram propostas para esse fim (Golshan; Abdollahi; Maeder, 2011 *apud* Furtado, 2017; Golshan; Maeder; Abdollahi, 2013).

As principais **restrições** que podem ser aplicadas durante a etapa de otimização para reduzir a ambiguidade rotacional incluem: não negatividade, unimodalidade, fechamento (*closure*), inclusão de modelos pré-definidos (*hard-modeling*), igualdade e correlação. Algumas dessas restrições são ilustradas na Figura 15. A restrição de não negatividade pressupõe que os perfis de concentrações e/ou espectrais não podem ter valores negativos (Março *et al.*, 2014; Jaumot *et al.*, 2005; Jaumot e Tauler, 2010; Marini, 2013 *apud* Furtado, 2017).

Figura 15 -Restrições de não negatividade, unimodalidade, fechamento e modelo pré-definido, utilizadas em MCR-ALS



Fonte: Adaptada de Marini, 2013 *apud* Furtado, 2017.

A restrição de unimodalidade assume que as curvas modeladas ou decompostas possuem perfis semelhantes a uma distribuição gaussiana, apresentando apenas um valor máximo e não podendo voltar a crescer após decrescer, ou vice-versa. Além dessa restrição, outras como as de fechamento, igualdade e modelos pré-definidos são aplicadas essencialmente aos perfis de concentração.

A restrição de fechamento é baseada em balanços de massa do sistema, onde a somatória dos componentes é igual a um valor constante. Já a restrição de igualdade consiste em fornecer valores de concentração conhecidos para uma ou mais espécies.

A inclusão de modelos pré-definidos na resolução está fundamentada no conhecimento cinético ou em algum comportamento físico-químico do sistema, fornecendo constantes de velocidade que auxiliam na obtenção de perfis de concentração coerentes (Março *et al.*, 2014; Jaumot *et al.*, 2005; Jaumot; Juan; Tauler, 2015; Marini, 2013; Tauler, 2005 *apud* Furtado, 2017) e por fim, a restrição de correlação, que é utilizada neste trabalho.

As métricas (parâmetros) de desempenho do procedimento de otimização incluem a percentagem de falta de ajuste (do inglês *Lack off fit* – LOF), a percentagem de variância explicada ( $R^2$ ) e o desvio padrão dos resíduos em relação aos dados experimentais ( $\sigma$ ). A falta de ajuste é definida como a diferença entre a matriz de dados experimentais e os dados reproduzidos pelo produto  $C S^T$ , onde  $C$  e  $S$  foram obtidas pelo método MCR-ALS. Este

valor é calculado conforme a seguinte expressão: Estes parâmetros (LOF,  $R^2$ ,  $\sigma$ ) são calculados conforme as Equações 10, 11 e 12, respetivamente:

$$Falta\ de\ ajuste\ (\%) = 100 * \sqrt{\frac{\sum_{i,j} e_{ij}^2}{\sum_{i,j} d_{ij}^2}}$$

Equação (10)

$$R^2(\%) = \left(1 - \frac{\sum_{i,j} e_{ij}^2}{\sum_{i,j} d_{ij}^2}\right) * 100$$

Equação (11)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} e_{ij}^2}{I * J}}$$

Equação (12)

$$\%LOF = 100x \sqrt{\frac{\sum e_{ij}^2}{\sum d_{ij}^2}}$$

$$R^2 = 100x \left(1 - \frac{\sum e_{ij}^2}{\sum d_{ij}^2}\right)$$

Onde  $d_{ij}$  representa o elemento na posição  $ij$  da matriz de dados experimentais, e  $e_{ij}$  corresponde ao respectivo elemento da matriz residual, obtido pela diferença entre os dados experimentais e os dados estimados pelo modelo. São calculados dois valores diferentes de falta de ajuste, que diferem na definição da matriz de dados, ou seja, se os elementos  $d_{ij}$  são obtidos diretamente da matriz  $\mathbf{D}$  ou da matriz  $\hat{\mathbf{D}}_{PCA}$ .

O método MCR-ALS é amplamente utilizado para resolução de curvas devido à sua capacidade de lidar com múltiplas matrizes ao mesmo tempo, reduzindo a ambiguidade rotacional e eliminando problemas de deficiência de posto. Ele oferece diversas e flexíveis restrições que melhoram os resultados. Além disso, possui uma interface gráfica amigável, acessível gratuitamente no MATLAB (Jaumot *et al.*, 2005 *apud* Muniz Filho, 2011).

#### 2.6.4 Comparação entre modelos de calibração

A comparação entre modelos gerados por análises multivariadas pode ser realizada utilizando os valores de RMSEP e a distribuição de Fisher-Snedecor (teste F), conforme a

Equação 13 (Mark; Workman, 2018). Quando o RMSEP de um modelo (RMSEP<sub>1</sub>) é maior que o de outro (RMSEP<sub>2</sub>), compara-se o valor de F calculado (F<sub>cal</sub>) com o valor tabelado da distribuição F, considerando os graus de liberdade iguais ao número de amostras de predição e um nível de significância de 5%. Se F<sub>cal</sub> for maior que o valor tabelado, conclui-se que o modelo com menor RMSEP apresenta melhor exatidão (Bonamente, 2013).

$$F_{cal} = \left( \frac{RMSEP_1}{RMSEP_2} \right)^2$$

Equação (13)

Além disso, neste trabalho foi adotado o teste randômico para exatidão, proposto por Van Der Voet (1994), que consiste em comparar os resíduos de predição de dois modelos (A e B) sob as hipóteses H<sub>0</sub> (hipótese nula que corresponde a ausência de diferença significativa) e H<sub>1</sub> (hipótese alternativa que corresponde a existência de diferença significativa) (Filgueiras, 2014). O teste também utiliza a distribuição de Fisher-Snedecor como base para avaliar a significância estatística das diferenças entre os resíduos.

$$H_0: RMSEP_A^2 = RMSEP_B^2;$$

$$H_1: RMSEP_A^2 \neq RMSEP_B^2.$$

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Amostras de biodieseis e diesel S - 10**

Nesta pesquisa, os biodieseis metílicos de palmiste (BMPALM) e de pinhão-manso (BMPM) utilizados na preparação das amostras foram produzidos e caracterizados no Laboratório de Quimiometria do Triângulo (LQT), pertencente ao Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). O diesel S-10 puro foi fornecido pela TRANSPETRO S/A, situada em Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

#### **3.2 Preparação do biodiesel de palmiste e de pinhão-manso**

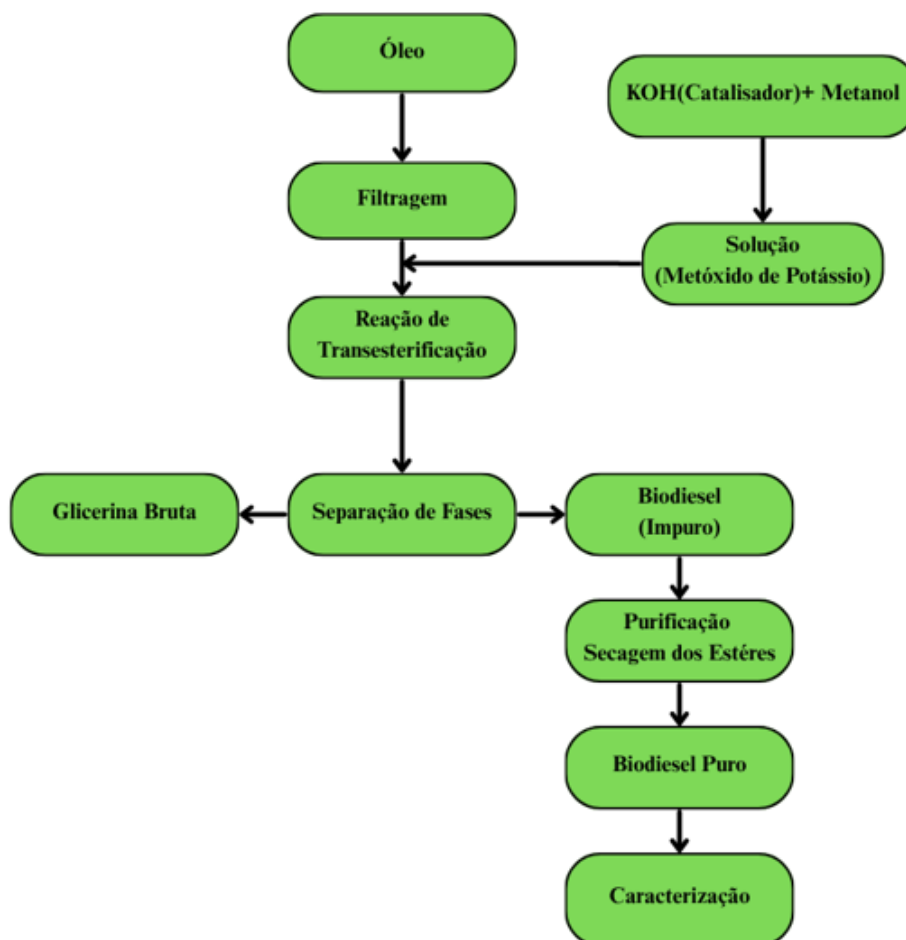
A produção de biodiesel foi realizada em duas etapas: esterificação ácida e transesterificação básica.

Na primeira fase, a esterificação ácida, o objetivo era reduzir o alto índice de acidez e aumentar a eficiência na transformação de ácidos graxos livres em ésteres (Ramos, 2017; Rovere; Rodrigues; Teleken, 2020). Neste processo, foram utilizados metanol e ácido sulfúrico concentrado como catalisador. Para isso, foi empregado um agitador magnético de placa quente digital e um reator de vidro de fundo plano de 500 mL, conectados a um condensador de refluxo resfriado a água. Foram adicionados 3 g de ácido sulfúrico concentrado a 100 g de metanol e, em seguida, 100 g de óleo (palmiste ou pinhão-manso). A mistura foi aquecida a 60 °C sob agitação magnética a 400 rpm e refluxo por 3 horas. Após esse período, a mistura foi colocada em um funil de separação por 1 hora, separando-se as fases inferior (óleo esterificado) e superior (mistura de álcool e ácido sulfúrico). O óleo separado foi então transferido para um balão de fundo arredondado para destilação a vácuo, utilizando um evaporador rotativo a 90 rpm e 80 °C por 1 hora para remover o excesso de álcool.

Na segunda etapa, realizou-se a transesterificação do óleo esterificado, utilizando 100 g de cada óleo e 30 g de metanol na presença de 1 g de KOH como catalisador. O álcool metílico foi primeiro adicionado ao hidróxido de potássio para formar o alcóxido. Após a formação do alcóxido, o óleo foi adicionado para iniciar a reação de transesterificação, mantida sob agitação magnética a 400 rpm e à temperatura ambiente por 1 hora. Após esse tempo, a solução resultante foi colocada em um funil de separação por 24 horas para separar as fases inferiores (glicerol) e superiores (biodiesel). Após a separação, o biodiesel foi

purificado por meio de lavagem com água destilada a 90 °C e, em seguida, seco em um evaporador rotativo por 1 hora a 88 rpm e 90 °C. A Figura 16 apresenta um fluxograma resumido das etapas de produção do biodiesel metílico.

Figura 16 - Fluxograma do processo de produção do biodiesel



Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.3 Preparo de misturas biodiesel/diesel

As amostras foram preparadas à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) utilizando uma balança analítica da marca Santorius (modelo BP211D). Para o procedimento, uma alíquota de biodiesel de massa conhecida foi adicionada a um frasco âmbar de 25,00 mL, seguida pela adição de diesel S-10 e homogeneização em um Vortex (Phoenix, modelo AP56) por 60 segundos. Após deixar as amostras em repouso por 48 horas, foi feita a leitura das mesmas por espectroscopia MIR. As frações mássicas % (m/m) dos componentes das misturas foram

convertidas em frações volumétricas % (v/v) usando a densidade, para expressar os resultados do teor de biodiesel na mesma unidade referenciada pelas normas EN14078 e ABNT NBR 15568. As amostras de misturas biodiesel/diesel foram preparadas em uma faixa de concentração de 1,00 a 30,00% (v/v). Tanto para o biodiesel metílico de palmiste quanto para o biodiesel metílico de pinhão manso, foram utilizadas 75 amostras, sendo 45 para o conjunto de calibração e 30 para o conjunto de previsão.

### 3.4 Obtenção dos espectros MIR

Os espectros de absorção na faixa do infravermelho médio foram obtidos em 5 réplicas, das 45 amostras para o conjunto de calibração e 30 amostras para o conjunto de previsão, totalizando 375 espectros de cada mistura biodiesel/diesel na faixa de 1,00 a 30,00% (v/v). Foi utilizado um espectrômetro Shimadzu – IRPrestige-21, pertencente ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, com um dispositivo horizontal de reflectância total atenuada (HATR) com cristal de ZnSe, operando na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras. Antes de medir cada amostra, o acessório ZnSe foi limpo com álcool isopropílico e, em seguida, foi realizada uma medida de fundo (*background*) utilizando o cristal sem amostra. Após isso, cada espectro foi registrado na faixa indicada. A Figura 17 apresenta o espectrômetro de infravermelho médio usado para a aquisição dos espectros.

Figura 17 - Espectrômetro de absorção no infravermelho - marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21



Fonte: elaborada pelo autor.

### 3.5 Construção dos modelos de calibração multivariada

Antes da construção dos modelos, é necessário realizar o tratamento dos dados para corrigir as linhas de base dos espectros, aplicando o método baseline nas regiões de 2570 a 1850  $\text{cm}^{-1}$  e 4000 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , que são regiões sem bandas de absorção. Após essa correção, as regiões abaixo de 680  $\text{cm}^{-1}$  e acima de 3100  $\text{cm}^{-1}$  são retiradas dos espectros devido à grande quantidade de ruído e à ausência de bandas de absorção.

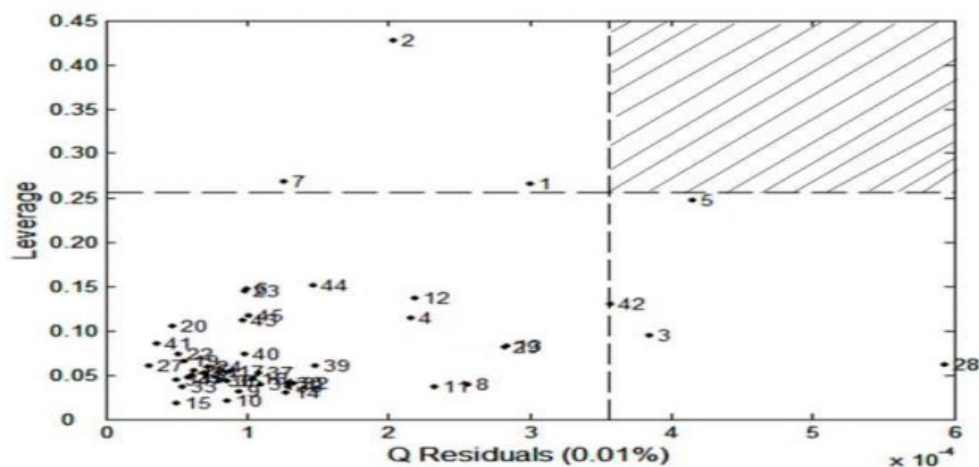
Para efeito comparativo, foram construídos modelos PLS usando a faixa espectral entre 3100 e 680  $\text{cm}^{-1}$  para quantificar os dois tipos de biodiesel em misturas com diesel: biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e biodiesel metílico de pinhão-mansão (BMPM). Os dados foram centrados na média e o método de janelas venezianas (do inglês *venetian blinds*) foi utilizado para validação interna. O número de Variáveis Latentes (VL) foi selecionado comparando a porcentagem de variância explicada em X (matriz de espectros) e y (concentração) e o gráfico de Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) versus VL. A exatidão dos modelos PLS foi avaliada pelos valores de Erro quadrático Médio de Calibração (RMSEC), Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) e Erro Quadrático Médio de Previsão (RMSEP), enquanto a qualidade do ajuste do modelo foi avaliada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

As amostras anômalas foram detectadas através do gráfico de influência ou *leverage* (grau de distância da média do conjunto de dados) versus resíduos de *Student* ou *Q Residuals* (parte não modelada nos dados espectrais ou nos valores de concentração analítica), a um nível de significância de 5%, conforme mostra a Figura 18. Amostras fora do limite de confiança de 95% foram consideradas anômalas e excluídas dos conjuntos de dados.

Após a remoção das amostras anômalas, é necessário verificar se o número de amostras utilizadas na construção dos modelos PLS atende aos requisitos da norma ASTM E1655 (*American Society for Testing and Materials, 2012*). Esta norma estabelece que, para o conjunto de calibração, o número mínimo de amostras deve ser  $6(k+1)$  para dados centrados na média e, para o conjunto de previsão,  $4k$ . O valor de k refere-se ao número de variáveis latentes (VL) escolhidas para construir o modelo PLS, Figura 18.



Figura 18 - Gráfico de *Leverage* versus *Q residuals* na identificação de amostras anômalas



Fonte: elaborado pelo autor.

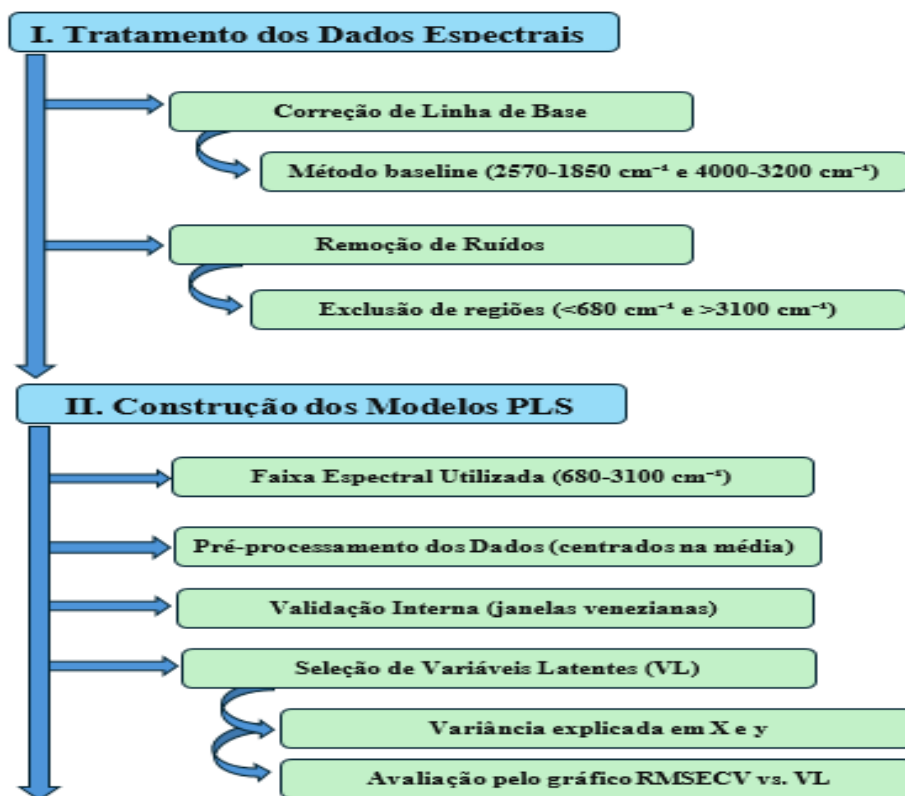
Após a remoção das amostras anômalas, é necessário verificar se o número de amostras utilizadas na construção dos modelos PLS atende aos requisitos da norma ASTM E1655 (American Society for Testing and Materials, 2012). Para a construção dos modelos SVR, foram utilizadas 15 amostras no conjunto de calibração e 10 no conjunto de previsão, tanto para o BMPALM quanto para o BMPM. Os dados foram processados centrando-se na média dos dois blocos, e o método *leave-one-out* foi empregado para validação cruzada. A quantidade de vetores de suporte foi determinada com o objetivo de auxiliar na definição da fronteira de decisão entre as classes e no cálculo da margem entre elas. A exatidão dos modelos foi avaliada através dos valores de Erro Quadrático Médio de Calibração (RMSEC), Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) e Erro Quadrático Médio de Previsão (RMSEP), e a linearidade pelos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Os parâmetros épsilon ( $\epsilon$ ) e gama ( $\gamma$ ) desempenham funções de perda importantes nos modelos SVR, influenciando a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos pelos modelos. Os dados foram processados usando o MATLAB versão 2021a e PLS-Toolbox versão 9.2.

O modelo Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados (MCR-ALS) foi construído usando a ferramenta MCR-ALS toolbox para MATLAB, que foi utilizada para a análise. Além disso, este modelo foi calculado utilizando os métodos de Decomposição de Valores Singulares SVD e Aproximação de Variável Pura (PURE) para selecionar as estimativas iniciais e a restrição de não negatividade para ambos os blocos. O modelo convergiu após 19 iterações para o BMPALM e após 31 iterações para o BMPM, com o critério de convergência sendo uma diferença de erro menor ou igual a 0,1%.

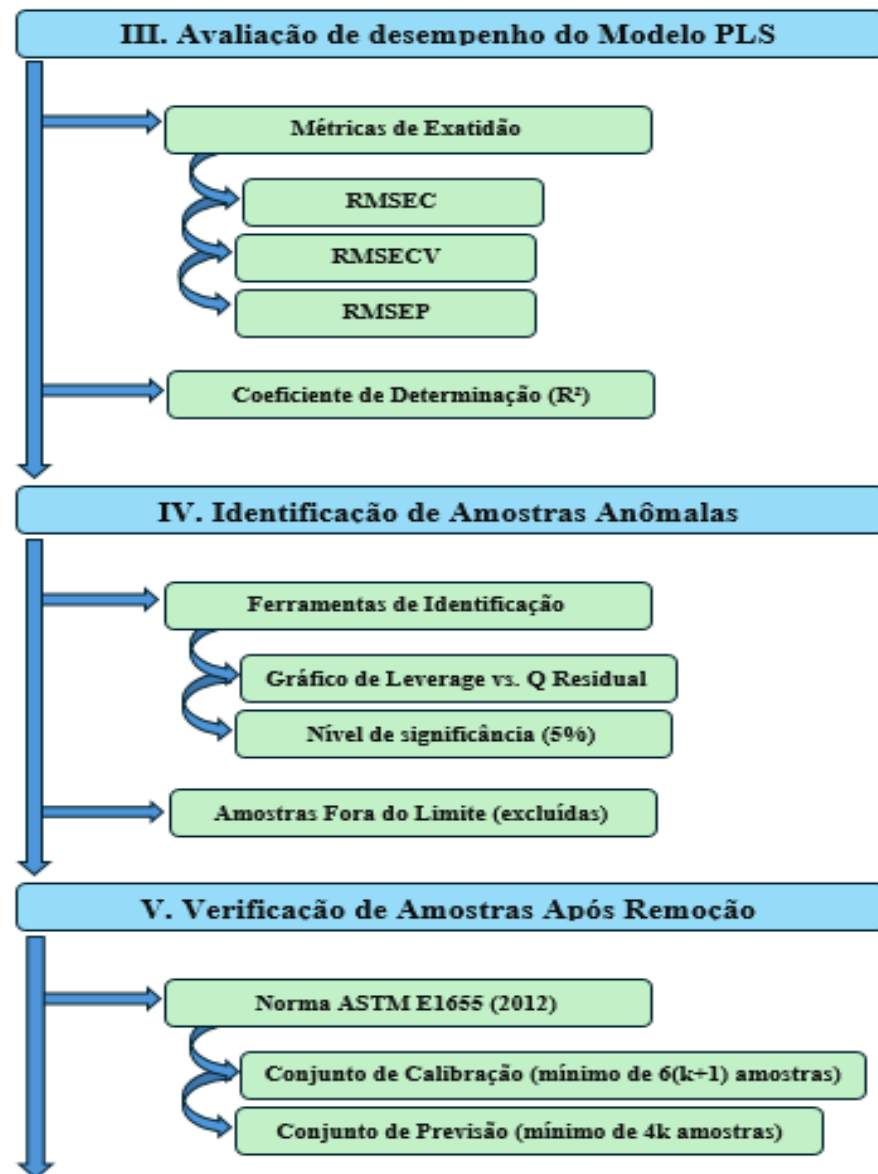
A seguir o fluxograma do procedimento experimental, Figura 19.

Figura 19 - Fluxograma do Procedimento Experimental

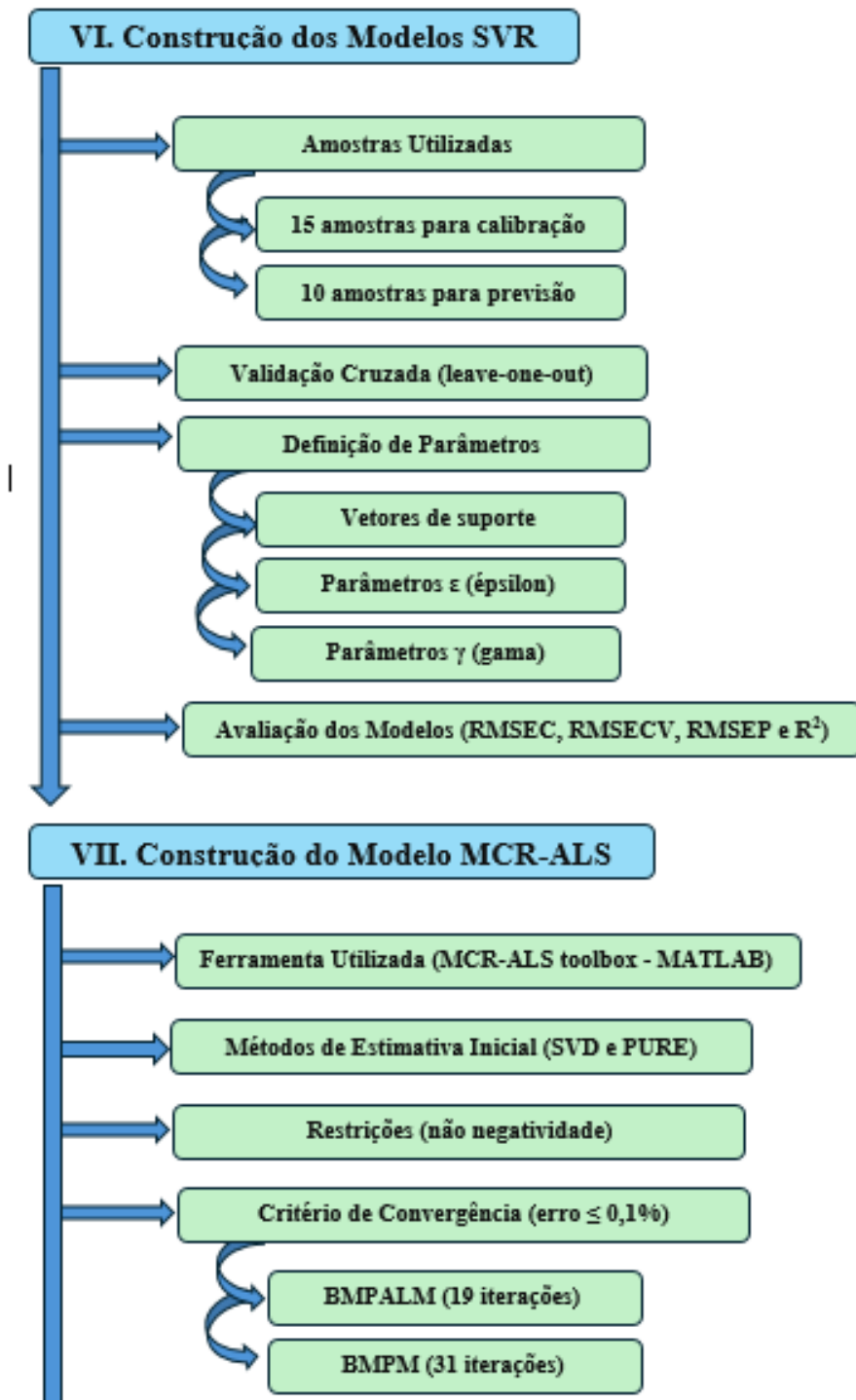
(continua)



(continuação)



(conclusão)



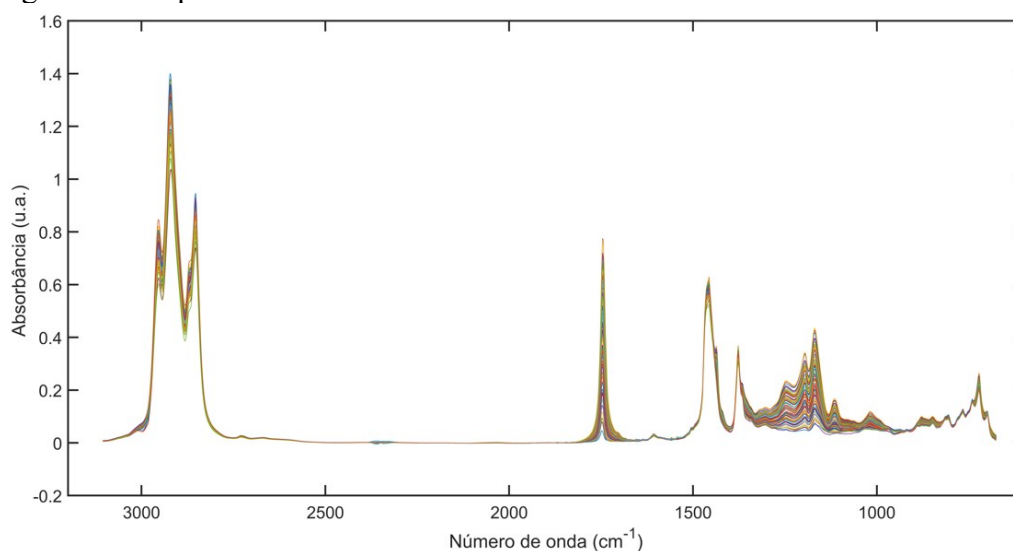
Fonte: elaborada pelo autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSAO

### 4.1 Espectros de Infravermelho Médio (MIR)

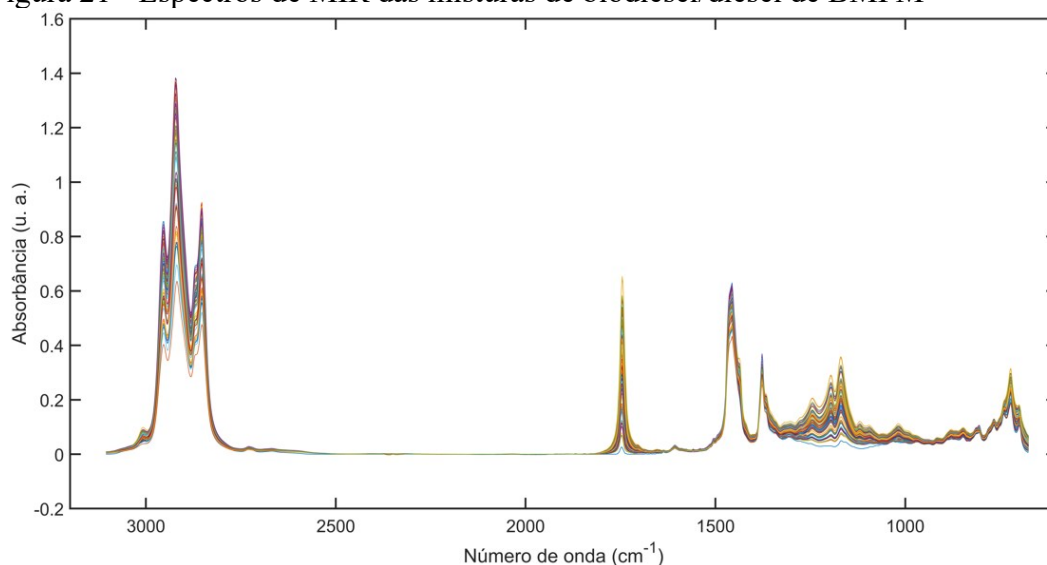
As Figuras 20 e 21 apresentam os espectros de infravermelho médio (MIR) das misturas de biodiesel/diesel, sendo a 20 um referente ao biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e 21 ao biodiesel metílico de pinhão-manso (BMPM), após correção de linha de base. Essa correção visou estabilizar a região central dos espectros, onde a absorvância tende a valores próximos de zero, minimizando interferências e ruídos sistemáticos.

Figura 20 - Espectros de MIR das misturas de biodiesel/diesel de BMPALM



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 21 - Espectros de MIR das misturas de biodiesel/diesel de BMPM



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise espectroscópica revela que ambos os espectros exibem bandas características associadas aos grupos funcionais presentes nos ésteres metílicos, permitindo a identificação e quantificação do teor de biodiesel nas misturas. Destaca-se, em ambos os casos, a banda de estiramento da carbonila (C=O), típica dos ésteres, situada entre 1740 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Esta é uma das bandas mais seletivas e informativas para fins de quantificação, sendo amplamente utilizada em modelos quimiométricos como MCR-ALS, que se beneficiam de sinais bem definidos e linearmente relacionados à concentração do analito.

As regiões entre 2850–2950  $\text{cm}^{-1}$  apresentam bandas atribuídas aos estiramentos C–H dos grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) e metila ( $\text{CH}_3$ ), comuns tanto nos ácidos graxos quanto no diesel. Apesar de menos seletivas, essas bandas oferecem informações estruturais complementares relevantes, especialmente quando combinadas com técnicas de calibração multivariada como SVR, capazes de explorar relações não lineares em regiões espectrais complexas.

Além disso, observam-se bandas secundárias, como a deformação angular C–H ( $\text{CH}_2$ ) próxima de 1464  $\text{cm}^{-1}$ , o estiramento C–O típico de ésteres ao redor de 1164  $\text{cm}^{-1}$ , e o estiramento C–O–C/C–C em 1098  $\text{cm}^{-1}$ . Estas regiões, embora mais sobrepostas e com menor seletividade individual, contribuem de forma significativa para a construção de modelos robustos, ao capturarem variações sutis entre os diferentes tipos de biodiesel.

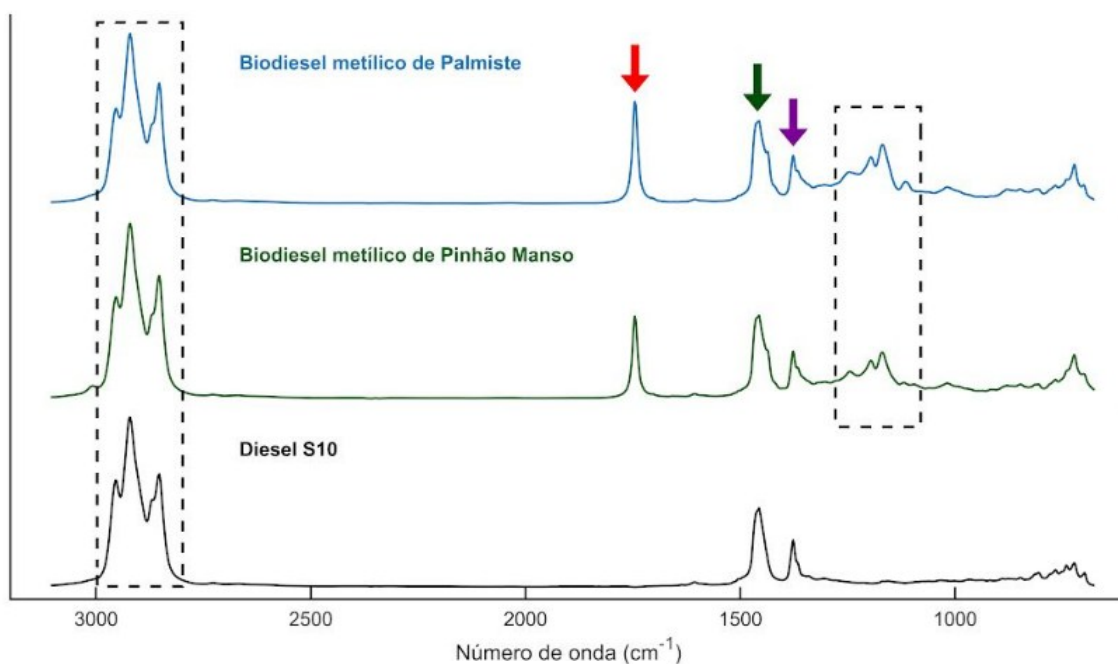
Por fim, nota-se que as diferenças composicionais entre BMPALM e BMPM influenciam levemente a forma e intensidade relativa das bandas, especialmente nas regiões de 1100–1300  $\text{cm}^{-1}$ , onde a complexidade espectral é maior. Essas variações são exploradas

nos modelos de calibração multivariada, permitindo não apenas a quantificação precisa, mas também a distinção entre as matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel.

Estudos recentes confirmam a banda da carbonila ( $\sim 1743\text{ cm}^{-1}$ ) como a mais seletiva para quantificação de biodiesel em misturas com diesel. Manap *et al.* (2023) destacam sua forte relação com a concentração de ésteres. Silva *et al.* (2023) identificam também as regiões  $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  (C–H) e  $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  (C–O) como relevantes para distinguir matérias-primas. Ruschel *et al.* (2015) reforçam a importância das bandas secundárias em  $1164$  e  $1098\text{ cm}^{-1}$  para caracterização detalhada. A combinação dessas regiões espectrais amplia a eficiência analítica.

A Figura 22 apresenta os espectros de infravermelho médio (MIR) obtidos para os combustíveis puros: biodiesel metílico de palmiste (BMPAL) (linha azul), biodiesel metílico de pinhão-manso (BMPM) (linha verde) e diesel S10 (linha preta).

Figura 22 - Espectros MIR dos biodieseis puros de palmiste (BMPALM) (linha azul), biodiesel de pinhão-manso (BMPM) (linha verde) e do diesel S10 (linha preta)



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 22 os espectros revelam diferenças estruturais importantes entre os ésteres metílicos e o combustível fóssil, que fundamentam a aplicação de calibração multivariada para fins de quantificação e controle de qualidade.

Os biodieseis exibem a banda característica de deformação axial e angular da carbonila (C=O) em torno de  $1746\text{ cm}^{-1}$ , ausente no diesel, o que a torna um marcador seletivo fundamental para quantificação. Essa observação está de acordo com Zhukova *et al.* (2019), que demonstraram a elevada seletividade e linearidade dessa banda para o monitoramento do teor de biodiesel.

As bandas de deformação axial e angular C–H entre  $2952$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$ , comuns a todos os combustíveis, indicam a presença de cadeias alifáticas longas, mas apresentam intensidades diferenciadas nos biodieseis em relação ao diesel, refletindo variações na composição dos ácidos graxos e da matriz orgânica. Nurhazirah (2013) destacam essas bandas como úteis na distinção espectral entre diferentes matérias-primas de biodiesel.

Adicionalmente, são observadas bandas associadas à deformação angular dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  nas regiões de  $1375\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que aparecem com maior intensidade nos biodieseis em comparação ao diesel S10. Valeriano *et al.* (2024) reforçam que essas bandas, embora secundárias, contribuem significativamente para a diferenciação de biocombustíveis quando integradas em modelos multivariados híbridos.

A ausência da banda de carbonila e a menor intensidade relativa das bandas de deformação e estiramento C–H no espectro do diesel S10 evidenciam sua composição predominantemente hidrocarbonada, isenta de ésteres, o que valida a aplicabilidade da MIR como técnica seletiva e não destrutiva para controle de qualidade de misturas diesel/biodiesel (Kuechler, 2006; Landschof, 2007).

Esses resultados demonstram que o uso combinado de bandas características – tanto primárias (como a C=O) quanto secundárias ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e C–O) – aliado a estratégias quimiométricas avançadas, possibilita a modelagem precisa da concentração de biodiesel em misturas, com elevada robustez e aplicabilidade em análises de rotina (Alves; Poppi, 2013; Guerrero *et al.*, 2013).

## 4.2 Modelos PLS para Misturas de Biodiesel/Diesel

A Tabela 4 apresenta os parâmetros estatísticos dos modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) desenvolvidos para a determinação de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-mansão (BMPM) em misturas com diesel, com base em espectros de absorção na região do infravermelho médio.



Tabela 4 - Número de amostras e valores de precisão e linearidade para os modelos PLS de BMPALM e BMPM

Parâmetro	BMPALM	BMPM
Amostras de calibração	43	42
Amostras de previsão	28	29
VL	5	4
RMSEC (% (v v <sup>-1</sup> ))	0,41	0,29
RMSECV (% (v v <sup>-1</sup> ))	0,54	0,41
RMSEP (% (v v <sup>-1</sup> ))	0,44	0,37
R <sup>2</sup>	0,9986	0,9981

Legenda: RMSEC: Erro Quadrático Médio de Calibração; RMSECV: Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada; RMSEP: Erro Quadrático Médio de Previsão; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; VL: variáveis latentes

Fonte: elaborada pelo autor.

Os parâmetros estatísticos apresentados na tabela indicam que ambos os modelos demonstraram desempenho excepcional, evidenciado pelos altos coeficientes de determinação ( $R^2 = 0,9986$  para BMPALM e  $R^2 = 0,9981$  para BMPM), os quais indicam que mais de 99,8% da variabilidade dos dados de referência foi explicada pelas variáveis latentes selecionadas. A variância explicada total foi de 99,82% para o modelo BMPALM e 99,92% para o modelo BMPM, valores que reforçam a robustez das regressões geradas.

O modelo de BMPALM utilizou 5 variáveis latentes (VL), enquanto o modelo de BMPM foi construído com 4 VLs, o que indica uma estrutura levemente mais compacta neste último. Os erros médios quadráticos observados (RMSEC, RMSECV e RMSEP) foram baixos para ambos os modelos, sendo RMSEP = 0,44 % (v/v) para BMPALM e 0,37 % (v/v) para BMPM, o que confirma a elevada exatidão e capacidade preditiva dos modelos. Esses valores são inferiores à variação típica tolerada em métodos analíticos para controle de qualidade de misturas diesel-biodiesel, mostrando que os modelos são adequados para aplicação prática em análises de rotina.

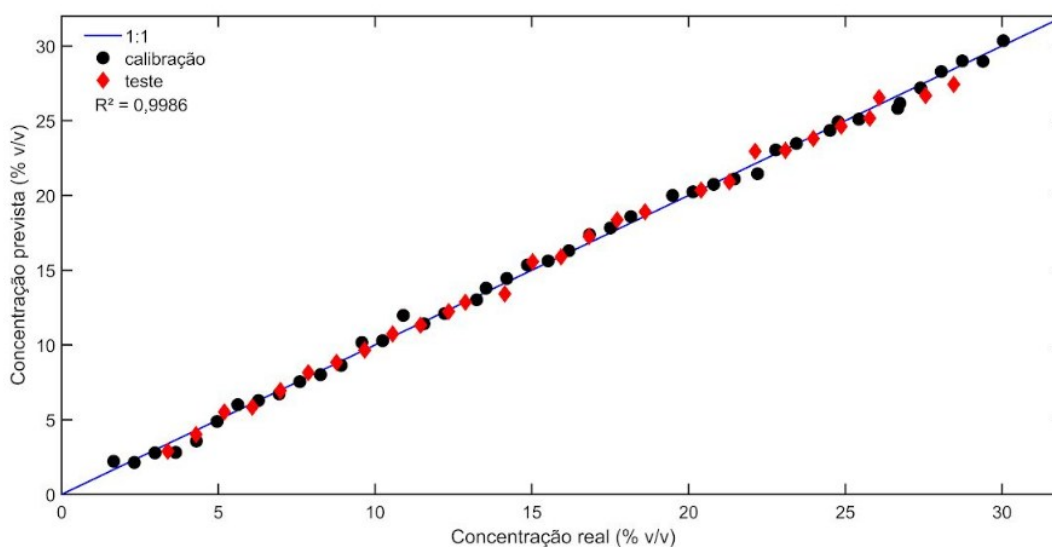
O pré-processamento dos espectros, baseado no centramento na média das matrizes **X** e vetores **Y**, foi eficaz na remoção de efeitos de offset e na homogeneização da escala dos dados, contribuindo para o aumento da correlação entre as variáveis espectrais e os valores de concentração.

Além disso, a validação cruzada foi realizada utilizando o método de janelas venezianas (12 segmentos com 2 amostras por segmento), assegurando que cada subdivisão dos dados fosse representativa e reduzindo o risco de sobreajuste. Essa estratégia forneceu

estimativas robustas de desempenho, compatíveis com a aplicabilidade dos modelos em ambientes reais de monitoramento de combustível.

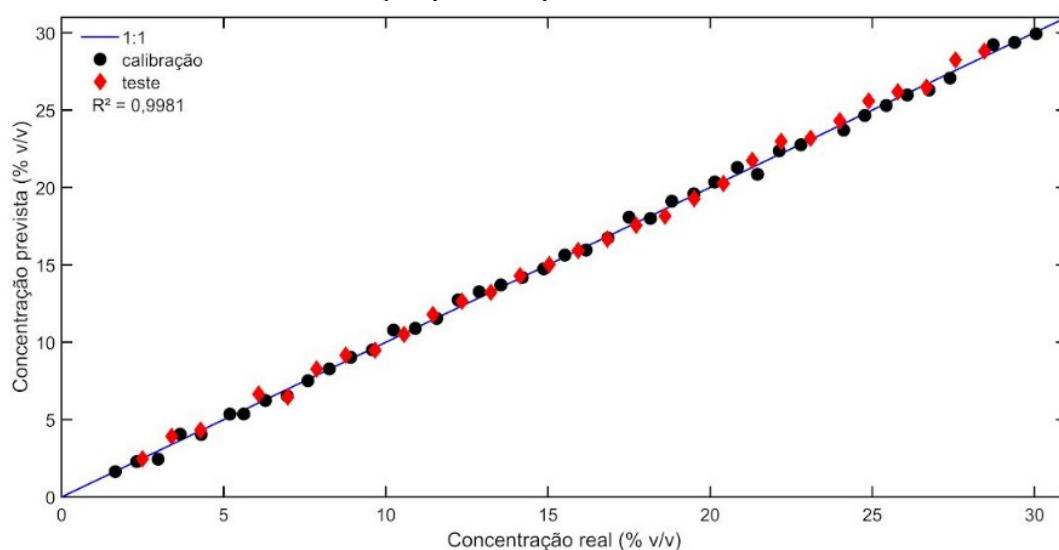
As Figuras 23 e 24, a seguir, apresenta os gráficos de ajuste da concentração real versus a concentração prevista para as misturas de biodiesel/diesel metílico de palmiste e pinha manso respetivamente.

Figura 23 - Gráfico de ajuste para amostras de calibração e de previsão, da concentração real versus a concentração prevista para os modelos PLS de BMPALM, com  $R^2=0,9986$



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 24 - Gráfico de ajuste para amostras de calibração e de previsão, da concentração real versus a concentração prevista para os modelos PLS de BMPM, com  $R^2=0,9981$



Fonte: elaborado pelo autor.

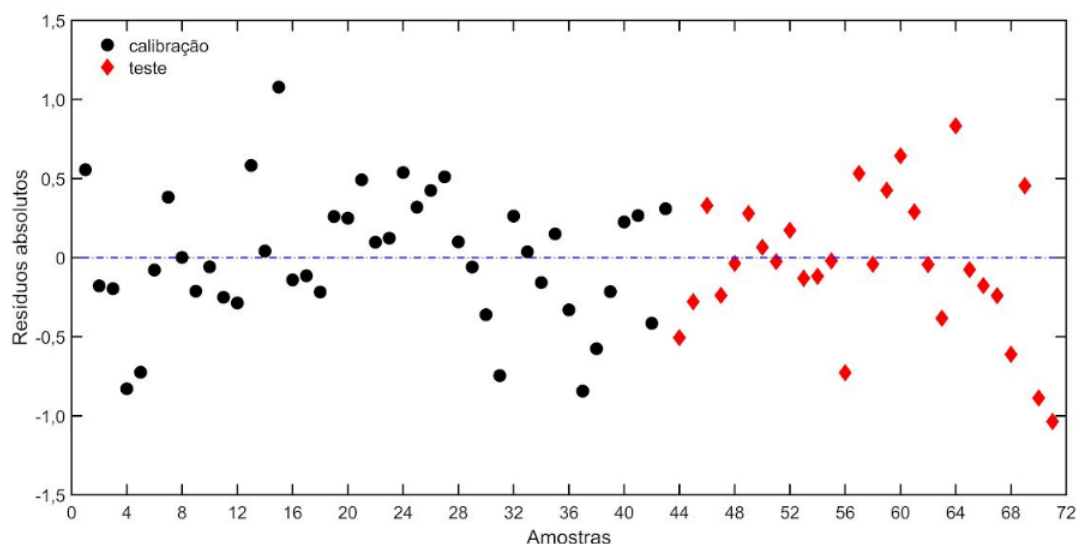
As Figuras 23 e 24 ilustram a relação entre as concentrações reais e previstas de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-manso (BMPM), respectivamente, utilizando os modelos PLS desenvolvidos. Observa-se que os pontos das amostras de calibração (círculos) e validação (triângulos) encontram-se distribuídos ao longo da linha 1:1, o que evidencia uma concordância satisfatória entre os valores previstos e os reais.

A aderência à linha de identidade (linha de 45°) é um indicativo de que os modelos apresentam bom desempenho preditivo. Além disso, os elevados coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos ( $> 0,99$  para ambos os modelos) reforçam a robustez dos ajustes e indicam que a variabilidade nas concentrações de biodiesel foi bem explicada pelas variáveis latentes extraídas da espectroscopia FT-MIR.

A inclinação próxima de 1 e a ordenada na origem próxima de zero sugerem que não há tendência sistemática de subestimação ou superestimação nos valores previstos. Tal comportamento é indicativo da ausência de viés nos modelos, fato de grande relevância para aplicações analíticas em contextos de controle de qualidade industrial.

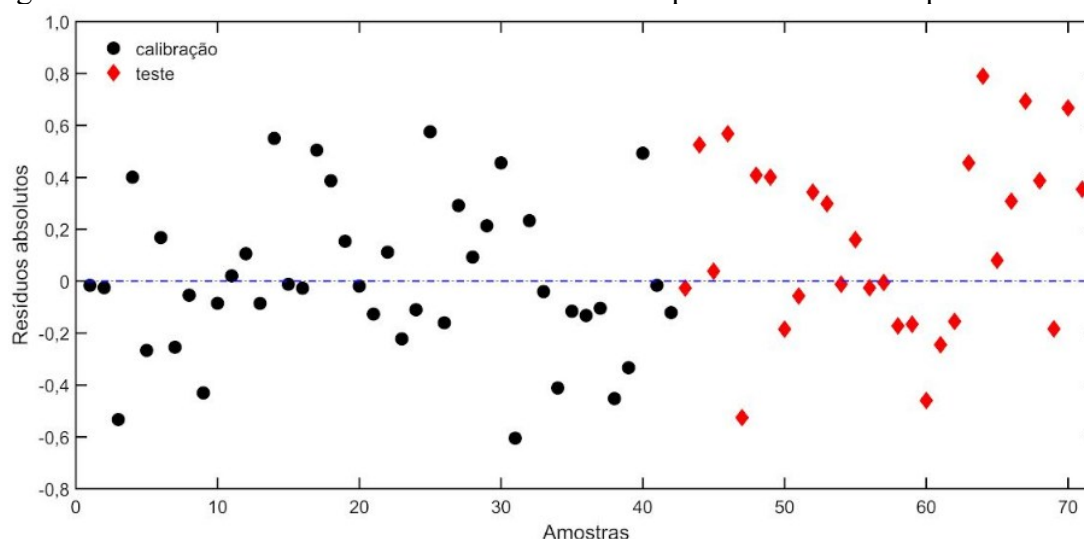
Nas Figuras 25 e 26 a seguir apresentam-se os gráficos que relacionam amostras e resíduos absolutos para o modelo PLS.

Figura 25 - Gráfico de amostras e resíduos absolutos para o modelo PLS para BMPALM



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 26 - Gráfico de amostras e resíduos absolutos para o modelo PLS para BMPM



Fonte: elaborado pelo autor.

As Figuras 25 e 26 mostram a distribuição dos resíduos absolutos em função das amostras, tanto de calibração quanto de teste, para os modelos PLS ajustados às misturas BMPALM/diesel e BMPM/diesel. Observa-se que os resíduos se distribuem de forma aleatória e com magnitude relativamente constante ao longo de toda a faixa de concentração de 1 a 30% (v/v), o que caracteriza um comportamento homoscedástico. Essa homogeneidade da variância residual é um indicativo importante da qualidade do ajuste do modelo, pois sugere que o erro de predição não depende da concentração de biodiesel na amostra.

A ausência de padrões sistemáticos ou tendências crescentes/decrescentes nos resíduos reforça que o modelo está adequadamente capturando a variabilidade dos dados, sem viés relevante. Esse comportamento é particularmente desejável em metodologias destinadas a análises de rotina e controle de qualidade, pois garante previsões confiáveis independentemente da faixa de concentração avaliada.

Comparando com estudos previamente publicados na literatura constata-se que os modelos PLS desenvolvidos neste estudo apresentaram métricas de desempenho eficiente (RMSEC, RMSECV, RMSEP e  $R^2$ ), em consonância com os valores encontrados na literatura. Amit *et al.* (2023), por exemplo, relataram variância explicada de até 99,5% e RMSEP próximo de 0,5% (v/v) ao aplicarem PLS na análise de misturas contendo biodiesel de soja e sebo bovino. Resultados similares foram obtidos por Silva *et al.* (2022), que reportaram  $R^2$  em torno de 0,997 para quantificação de biodiesel de macaúba em misturas com diesel. Assim, os modelos deste trabalho não apenas se equiparam aos referenciais mais

relevantes, como também demonstram desempenho superior em termos de capacidade preditiva e estrutura simplificada.

As curvas de ajuste entre concentração real e concentração prevista reforçam essa qualidade preditiva, apresentando forte correlação linear — aspecto igualmente destacado nos estudos de Alves e Poppi (2013) e Rotta (2013) ao aplicarem PLS e espectroscopia NIR e MIR para quantificação de ésteres metílicos em misturas biodiesel/diesel. A linearidade obtida entre os valores observados e estimados é um critério essencial para validação de modelos multivariados em contextos quantitativos, sobretudo quando aplicados a matrizes complexas como combustíveis.

A análise de resíduos também reforça a robustez dos modelos gerados. Observou-se homoscedasticidade ao longo da faixa de concentração estudada, comportamento que se alinha aos avaliados de Teles *et al.* (2024) na determinação de biodiesel de dendê por PLS, bem como às observações de Aleme e Barbeira (2012), que ressaltam a homogeneidade da variância residual como um indicativo de estabilidade e confiabilidade em aplicações analíticas.

Dessa forma, pode-se inferir que os modelos PLS desenvolvidos neste estudo são apropriados para aplicações de rotina no controle de qualidade de misturas biodiesel/diesel, dentro da faixa de 1,00–30,00% (v/v), conforme também validado por Ferrão *et al.* (2011) no contexto da caracterização de combustíveis alternativos por ferramentas quimiométricas.

Esses resultados destacam a relevância da abordagem adotada e sua aplicabilidade direta em ambientes industriais e laboratoriais.

#### **4.3 Modelos de Regressão de Vetor de Suporte (SVR) das misturas de biodiesel/diesel**

Os modelos desenvolvidos com máquinas de vetor de suporte (SVR) para as misturas de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-mansão (BMPM) com diesel apresentaram desempenho preditivo robusto, evidenciando a eficácia dessa abordagem não linear. A divisão dos dados em 15 amostras para calibração e 10 para previsão, conforme recomendado por Ng *et al.* (2020), assegurou um equilíbrio adequado entre treinamento e validação, contribuindo para a confiabilidade dos resultados. Além disso, a validação cruzada *leave-one-out* foi adotada por sua capacidade de avaliar a generalização do modelo sem perda significativa de amostras, o que é especialmente relevante em conjuntos de dados com número limitado de observações.

Como resumido na Tabela 5 ambos os modelos SVR apresentaram 14 vetores de suporte, indicando uma modelagem eficiente e com complexidade moderada. A centralização média dos blocos **X** e **y**, empregada como pré-processamento, favoreceu o desempenho dos modelos, em concordância com os avaliados de Silva (2024), que destacam esse tratamento como estratégico para otimização da capacidade preditiva em regressões multivariadas.

Tabela 5 - Número de amostras nos conjuntos de calibração e predição, valores de acurácia e linearidade para os modelos SVR de BMPALM e BMPM

	<b>BMPALM</b>	<b>BMPM</b>
Amostras de calibração	15	15
Amostras de predição	10	10
SV	14	14
RMSEC (% v v <sup>-1</sup> )	0,39	0,49
RMSECV (% v v <sup>-1</sup> )	0,51	0,63
RMSEP (% v v <sup>-1</sup> )	0,47	0,59
R <sup>2</sup>	0,9982	0,9996
E	0,01	0,1

Fonte: elaborado pelo autor.

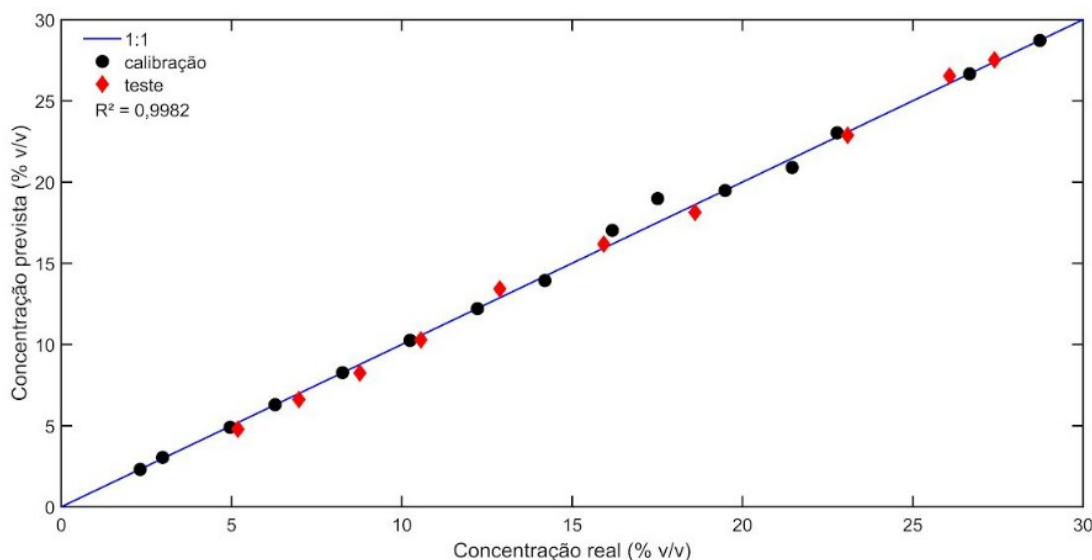
Na Tabela 5 observa-se que os valores de RMSECV são ligeiramente maiores que os de RMSEC, o que é esperado e confirma a estabilidade dos modelos (Ng *et al.*, 2020; Silva, 2024). Os baixos valores de RMSEP reforçam o bom desempenho na predição de novas amostras.

Os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) superiores a 0,998 indicam excelente correlação entre os valores previstos e reais. Para BMPM, o valor de R<sup>2</sup> foi ligeiramente superior (0,9996), sugerindo uma resposta mais linear às variações de concentração nesta matriz específica, possivelmente associada a características espectrais mais bem definidas do biodiesel de pinhão-mansão no intervalo médio do infravermelho (FT-MIR), como evidenciado por estudos anteriores (Ng *et al.*, 2019; Silva, 2024).

O parâmetro  $\epsilon$ , que define a margem de tolerância ao redor da função de regressão, foi muito baixo em ambos os modelos (0,01 para BMPALM e 0,10 para BMPM), indicando que a maioria dos pontos de amostra está contida dentro da zona de tolerância do modelo, reforçando a precisão dos ajustes.

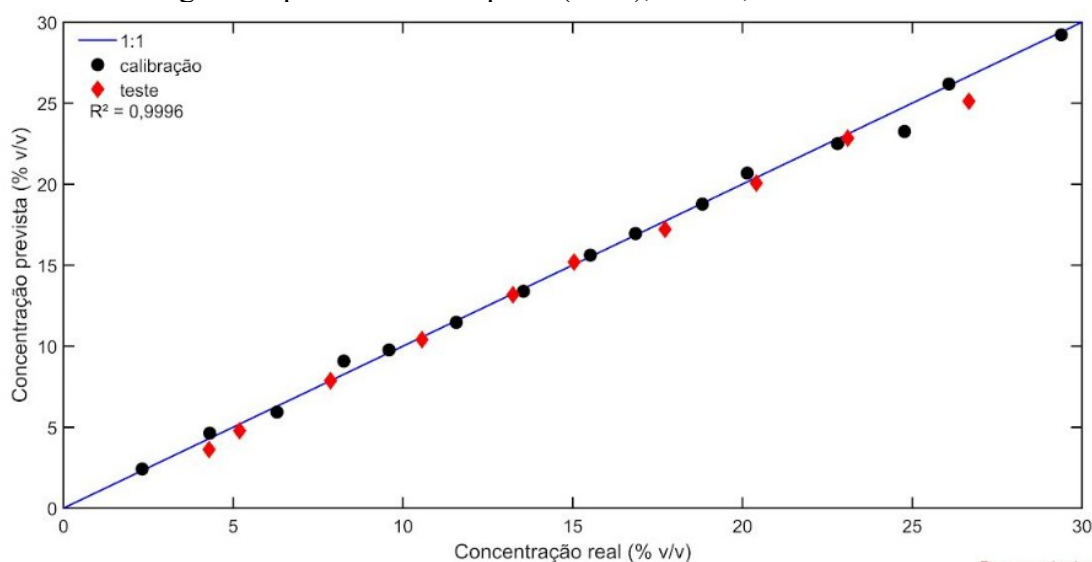
Nas Figuras 27 e 28 tem-se os ajustes de concentração real versus concentração prevista das misturas de biodiesel/diesel para BMPALM e BMPM.

Figura 27 - Gráfico de ajuste de concentração real versus concentração prevista para amostras com misturas de biodiesel/diesel BMPALM para modelo de Regressão por Vetor de Suporte (SVR),  $R^2 = 0,9982$



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 28 - Gráfico de ajuste de concentração real versus concentração prevista para amostras com misturas de biodiesel/diesel BMPM para modelo de Regressão por Vetor de Suporte (SVR),  $R^2 = 0,9996$



Fonte: elaborado pelo autor.

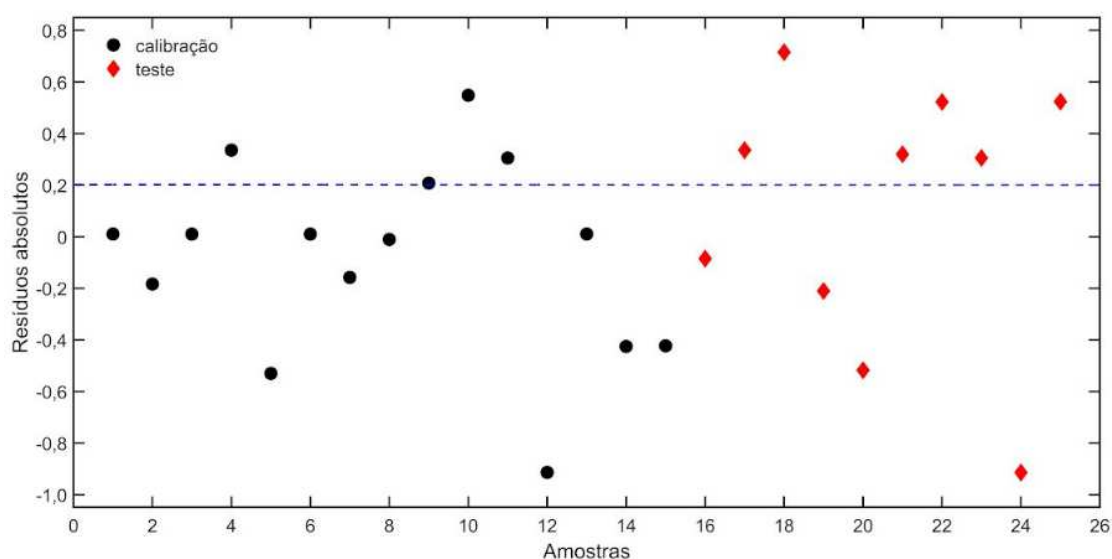
As Figuras 27 e 28 apresentam a relação entre os valores de concentração real e os valores previstos pelos modelos SVR para as misturas de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-mansão (BMPM), respectivamente. Em ambos os casos, observa-se que os pontos correspondentes às amostras de calibração e teste estão fortemente alinhados à linha

de identidade (linha 1:1), o que evidencia a alta capacidade preditiva dos modelos desenvolvidos.

A distribuição dos pontos ao longo da linha 1:1, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,99, confirma a excelente linearidade e desempenho dos modelos SVR na faixa de 1,00 a 30,00% (v/v). Essa performance indica que o modelo é altamente eficaz na previsão da concentração de biodiesel em misturas com diesel, sem apresentar tendências sistemáticas de sub ou superestimação. Os resultados obtidos são compatíveis com os de Bukkarapu e Krishnasamy (2022), que também reportaram elevada linearidade ( $R^2 > 0,98$ ) ao aplicarem SVR para previsão da composição de misturas combustível usando espectroscopias vibracionais.

A seguir as Figuras 29 e 30 apresentam os gráficos de amostras versus resíduos de BMPALM e BMPM.

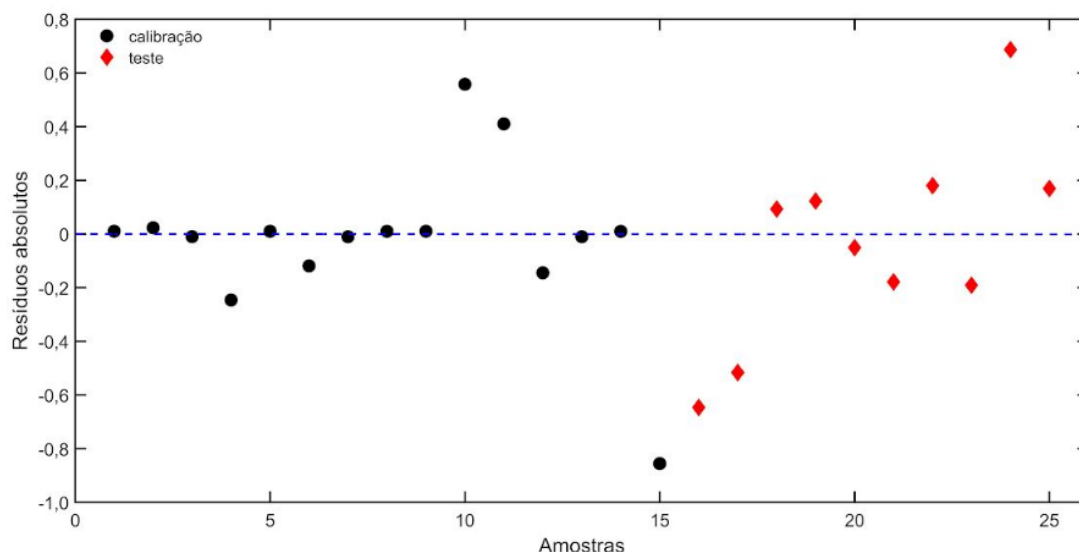
Figura 29 - Gráfico de amostras versus resíduos absolutos BMPALM para modelo de Regressão por Vetor de Suporte (SVR)



Fonte: elaborado pelo autor.



Figura 30 - Gráfico de amostras versus resíduos absolutos BMPM para modelo de Regressão por Vetor de Suporte (SVR)



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir das Figuras 29 e 30 verifica-se que em ambos os casos, observa-se que a maior parte das amostras apresentou resíduos absolutos baixos, indicando que os modelos oferecem um bom ajuste aos dados e uma capacidade preditiva satisfatória. Esse desempenho é especialmente relevante para aplicações em controle de qualidade de combustíveis, nas quais a precisão e a reprodutibilidade são essenciais.

No entanto, a presença de alguns resíduos mais elevados, tanto em amostras de calibração quanto de teste, sugere que ainda pode haver variabilidade espectral ou não-linearidades residuais que não foram completamente modeladas. Isso pode estar associado a fatores como o efeito de matriz, interferências instrumentais ou variações no preparo das amostras. Embora esses desvios estejam dentro de limites operacionais aceitáveis, sua identificação é fundamental para garantir a robustez do modelo em diferentes condições analíticas.

A comparação com estudos prévios reforça a relevância e o desempenho competitivo da metodologia proposta. Ng *et al.* (2019), por exemplo, relataram valores de RMSEP próximos de 0,6% (v/v) ao aplicar SVR em misturas semelhantes utilizando espectroscopia NIR. Esses valores são comparáveis aos obtidos neste trabalho, mesmo considerando um número reduzido de amostras, evidenciando a eficácia do modelo SVR aliada à espectroscopia MIR.

Adicionalmente, a análise das curvas de concentração real versus prevista revela não apenas a elevada linearidade dos modelos, mas também a superioridade do SVR frente a

abordagens tradicionais como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Conforme demonstrado por Naguib *et al.* (2020), o SVR apresenta menor RMSEP e maior robustez em cenários envolvendo dados espectroscópicos colineares e complexos, como os de misturas de biocombustíveis. Os autores destacam, ainda, a capacidade do SVR em capturar relações não lineares — uma limitação intrínseca de métodos lineares como o PLS.

A avaliação dos resíduos também sustenta a qualidade dos modelos desenvolvidos. Segundo Cho *et al.* (2022), gráficos de resíduos são fundamentais para identificar padrões sistemáticos de sub ou superestimação relacionados a determinadas regiões espectrais. Huang, Yin e Jiang (2024) complementam que resíduos baixos e distribuídos aleatoriamente são indicativos de modelos bem ajustados, enquanto estruturas nos resíduos sugerem a necessidade de ajustes nos hiperparâmetros ou inclusão de variáveis latentes adicionais — uma abordagem que foi cuidadosamente adotada nesta pesquisa.

Dessa forma, os resultados obtidos não apenas confirmam a viabilidade técnica do uso do SVR na quantificação de BMPALM e BMPM em misturas com diesel, mas também evidenciam sua superioridade frente a métodos tradicionais. A robustez frente à variabilidade do sistema e a capacidade de generalização do SVR posicionam-no como uma ferramenta poderosa para aplicações em análises de rotina e controle de qualidade no setor de biocombustíveis.

#### **4.4 Modelos de Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados (MCR-ALS) para misturas de biodiesel/diesel**

A Tabela 6 apresenta os principais parâmetros estatísticos obtidos com os modelos MCR-ALS aplicados à quantificação de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-mansão (BMPM) em misturas com diesel.

Tabela 6 - Número de amostras nos conjuntos de calibração e predição, valores de acurácia e linearidade para os modelos MCR-ALS de BMPALM e BMPM

	<b>BMPALM</b>	<b>BMPM</b>
<b>Amostras de calibração</b>	15	15
<b>Amostras de predição</b>	10	10
<b>PCs</b>	2	2
<b>RMSEC (% v v<sup>-1</sup>)</b>	0,56	0,32
<b>RMSECV (% v v<sup>-1</sup>)</b>	-	-
<b>RMSEP (% v v<sup>-1</sup>)</b>	0,66	0,41
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9993	0,9998
<b>% LOF</b>	0,96	0,64

Fonte: elaborado pelo autor.

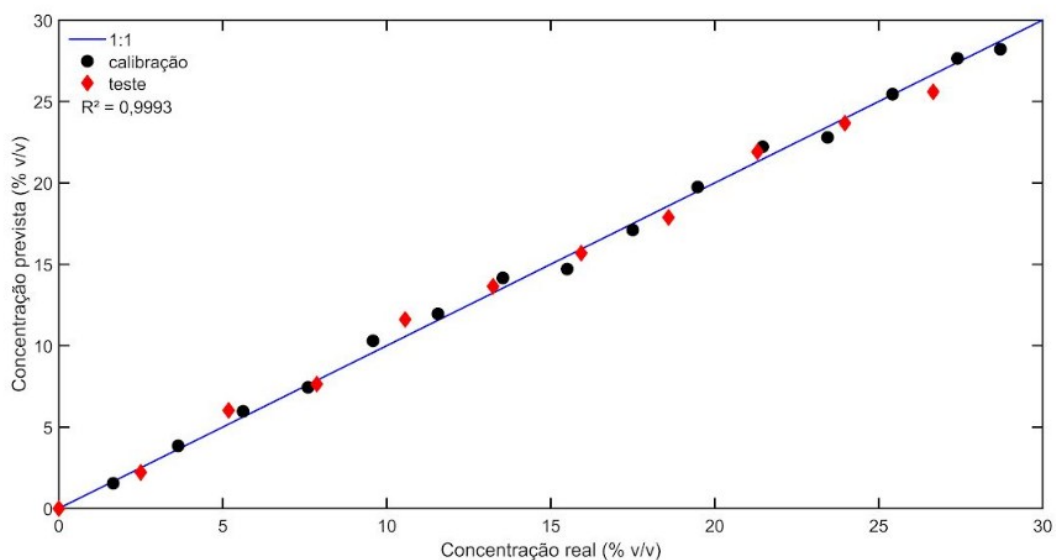
De acordo com a Tabela 6 constata-se em ambos os casos, os modelos apresentaram desempenho excepcional, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,9993 para BMPALM e 0,9998 para BMPM, valores que indicam excelente capacidade de ajuste e forte correlação entre os valores previstos e reais.

Os valores de erro quadrático médio de calibração (RMSEC) foram baixos, de 0,56% (v/v) para BMPALM e 0,32% (v/v) para BMPM, enquanto os valores de RMSEP, referentes ao conjunto de predição, foram de 0,66% (v/v) e 0,41% (v/v), respectivamente. Esses valores demonstram a alta precisão dos modelos tanto no ajuste quanto na predição externa, validando a robustez do MCR-ALS como método de calibração multivariada para este tipo de matriz.

O percentual de Falta de Ajuste, do inglês *lack of fit* (%LOF), um indicador da qualidade do ajuste do modelo à variabilidade dos dados, foi inferior a 1% para ambos os casos (0,96% para BMPALM e 0,64% para BMPM), reforçando a adequação dos modelos desenvolvidos.

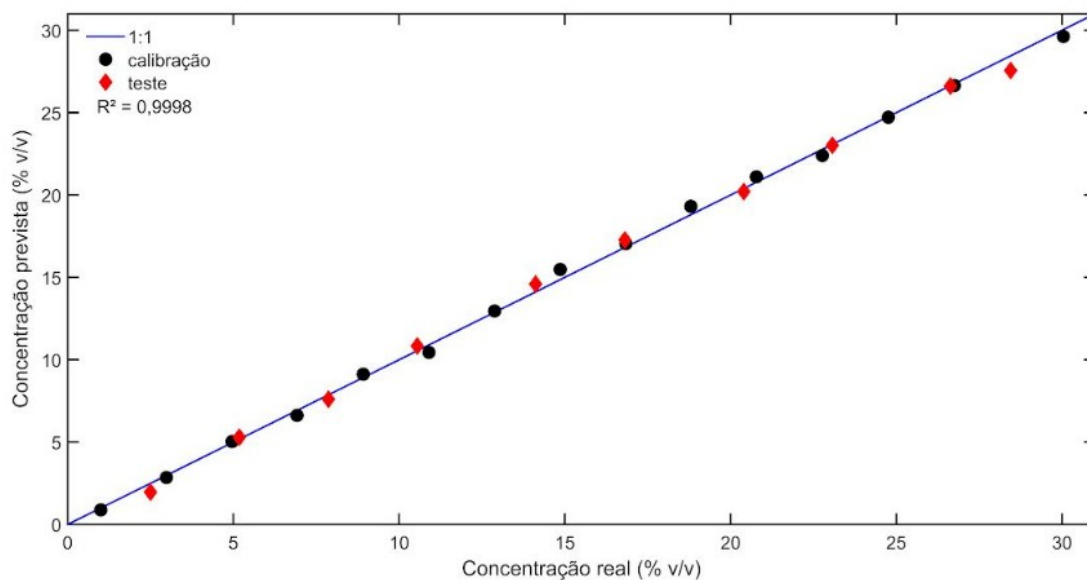
As Figuras 31 e 32 apresentam a relação entre as concentrações reais e previstas de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e de pinhão-mansão (BMPM) nas misturas com diesel, utilizando o modelo de calibração multivariada MCR-ALS.

Figura 31 - Gráfico de ajuste de concentração real versus concentração prevista das amostras com misturas de biodiesel/diesel BMPALM para modelo MCR-ALS



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 32 - Gráfico de ajuste de concentração real versus concentração prevista das amostras com misturas de biodiesel/diesel BMPM para modelo MCR-ALS



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir das Figuras 31 e 32 verifica-se que a distribuição dos pontos próximos à linha de identidade (linha de 45°) evidencia a alta capacidade preditiva dos modelos desenvolvidos, com mínima dispersão e ausência de tendências sistemáticas de erro.

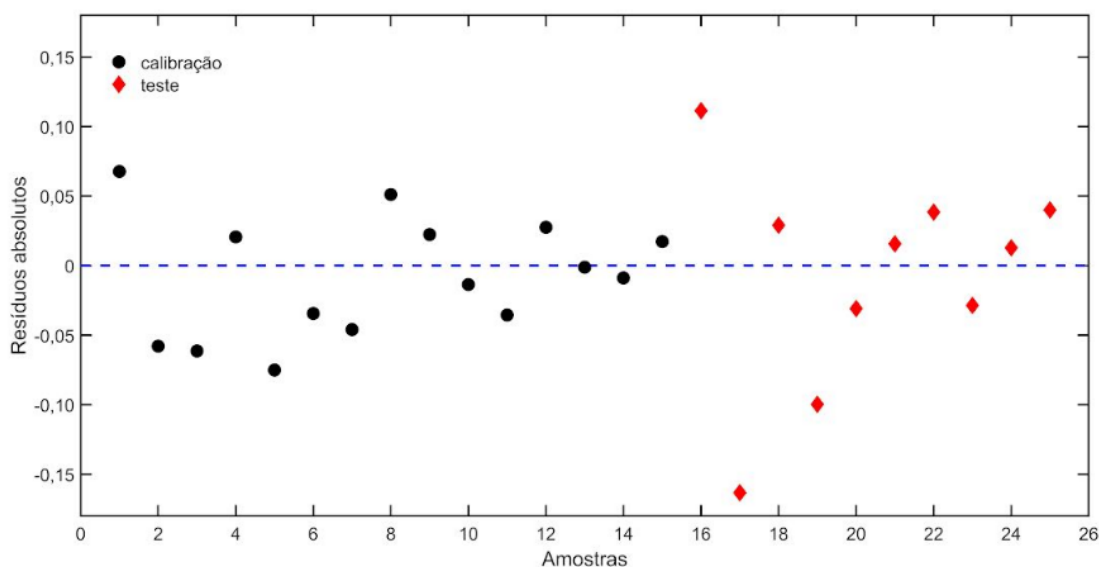
Essa correspondência direta entre os valores reais e estimados demonstra que o modelo consegue capturar eficientemente a variabilidade espectral associada ao teor de

biodiesel na matriz diesel, permitindo uma quantificação precisa e confiável ao longo de toda a faixa de 1,00 a 30,00% (v/v). Tais resultados estão em consonância com os elevados coeficientes de determinação ( $R^2 = 0,9993$  para BMPALM e  $R^2 = 0,9998$  para BMPM), conforme apresentado na Tabela 8, indicando excelente ajuste do modelo à realidade experimental.

Além disso, os baixos valores de RMSEC e RMSEP reforçam a consistência e robustez do modelo, sendo fundamentais para aplicações analíticas em controle de qualidade. O desvio mínimo entre os valores previstos e reais em ambos os conjuntos (calibração e predição) destaca a generalização eficaz do modelo, sem evidência de *overfitting*, aspecto frequentemente crítico em métodos multivariados.

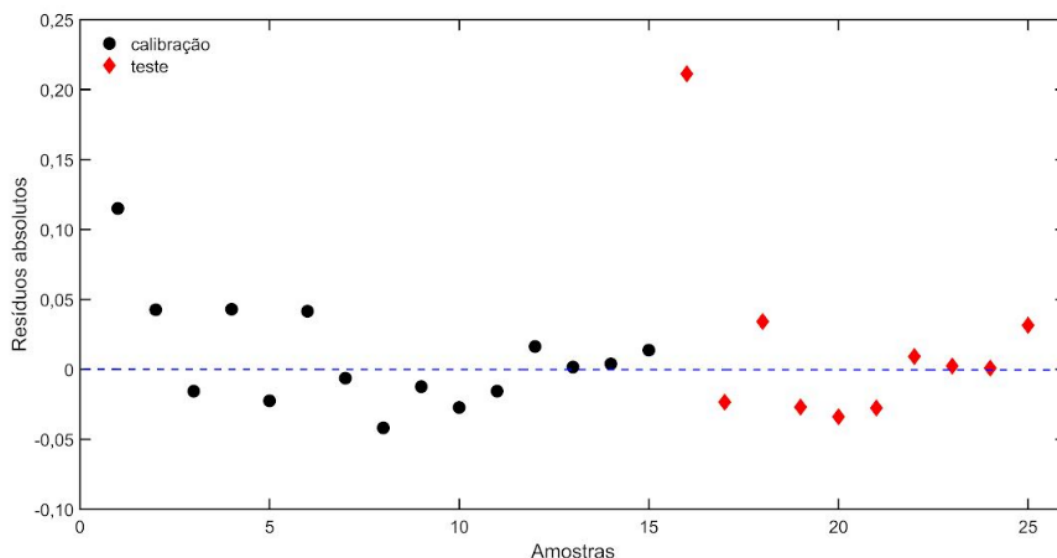
A seguir as Figuras 33 e 34 apresentam as amostras versus resíduos absolutos para BMPALM e BMPM.

Figura 33 - Gráficos de amostras versus resíduos absolutos de modelo MCR-ALS para BMPALM



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 34 - Gráficos de amostras versus resíduos absolutos de modelo MCR-ALS para BMPM



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise das Figuras 33 e 34 observa-se que os resíduos estão distribuídos de forma aleatória em torno da linha base (zero), sem apresentar padrões sistemáticos ou tendências específicas. Essa distribuição caracteriza um comportamento homoscedástico, indicando que a variância dos erros é aproximadamente constante ao longo de toda a faixa de concentração analisada (1,00 a 30,00% v/v).

Esse comportamento é indicativo de que os modelos ajustados não são enviesados por variações locais na concentração, sendo capazes de manter desempenho estável e confiável em diferentes regiões da matriz de calibração. Esse é um critério essencial em métodos aplicados ao controle de qualidade, onde a robustez preditiva ao longo da faixa de operação é fundamental. Além disso, a ausência de valores residuais extremos sugere que o modelo não é sensível à presença de outliers, o que reforça sua aplicabilidade em análises de rotina com variabilidade experimental moderada.

Essa evidência gráfica corrobora os baixos valores de RMSEC e RMSEP apresentados na Tabela 7, bem como os altos coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,999$ ), indicando ajuste apropriado entre os valores previstos e reais. Os valores reduzidos de %LOF (0,96% para BMPALM e 0,64% para BMPM) também atestam a qualidade dos modelos e a ausência de sobreajuste.

Os resultados obtidos com a aplicação do MCR-ALS nesta pesquisa estão em consonância com os principais achados da literatura. Nkanang *et al.* (2024) relataram valores de  $R^2$  superiores a 0,998 e RMSEP inferiores a 0,70% ao quantificar misturas de biodiesel por

espectroscopia, enquanto Teles *et al.* (2024) observaram  $R^2$  entre 0,995 e 0,999 e erros de calibração na faixa de 0,50 a 0,60% ao empregar MCR-ALS para determinar ésteres metílicos em misturas com diesel. Tais dados confirmam a alta precisão, robustez e reprodutibilidade da técnica.

Essas evidências são reforçadas pelas curvas de ajuste de concentração real versus prevista. Nakai *et al.* (2022) demonstraram, em estudos com combustíveis alternativos, que o MCR-ALS pode atingir  $R^2$  superiores a 0,998 e RMSEP inferiores a 1% (v/v), o que destaca sua aplicabilidade em ambientes regulatórios e industriais. De modo consistente, Nkanang *et al.* (2024) confirmaram desempenho semelhante ao aplicar modelos MCR em diferentes matrizes contendo biodiesel, o que reforça a validade e confiabilidade dos modelos desenvolvidos nesta pesquisa.

A análise dos resíduos, por sua vez, sustenta a qualidade dos ajustes. Estudos de Kumar e Bansal (2023) e Pustokhina *et al.* (2021) mostraram que resíduos homogêneos e aleatoriamente distribuídos estão fortemente associados à robustez dos modelos MCR-ALS e à sua capacidade de generalização em sistemas espectralmente complexos — comportamento igualmente verificado neste estudo.

Portanto, os resultados apresentados comprovam a eficácia do uso combinado de espectroscopia MIR e MCR-ALS como metodologia analítica confiável, precisa e robusta para quantificar biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-mansão (BMPM) em misturas com diesel. Essa abordagem atende plenamente às exigências técnicas e regulatórias do controle de qualidade no setor de biocombustíveis, evidenciando seu potencial para aplicação em rotinas laboratoriais e ambientes industriais.

## 5 COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS DE QUADRADOS MÍNIMOS PARCIAIS (PLS), REGRESSÃO POR VETOR DE SUPORTE (SVR) E RESOLUÇÃO DE CURVAS MULTIVARIADAS POR QUADRADOS MÍNIMOS ALTERNADOS (MCR-ALS)

A Tabela 7 apresenta uma comparação dos modelos PLS, SVR e MCR-ALS com base nos parâmetros estatísticos RMSEC, RMSECV, RMSEP e  $R^2$ , aplicados às misturas de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-manso (BMPM) com diesel. A análise desses parâmetros permite avaliar de forma abrangente o desempenho preditivo e a robustez de cada abordagem multivariada.

Tabela 7 - Comparação dos modelos PLS, SVR e MCR-ALS na quantificação do biodiesel

Amostras	Modelos	Figuras de Mérito			
		RMSEC(%v/v)	RMSECV(%v/v)	RMSEP(%v/v)	$R^2$
BMPALM	PLS	0,41	0,54	0,44	0,9986
	SVR	0,39	0,51	0,47	0,9982
	MCR-ALS	0,56	-	0,66	0,9993
BMPM	PLS	0,29	0,41	0,37	0,9981
	SVR	0,49	0,63	0,59	0,9996
	MCR-ALS	0,32	-	0,41	0,9998

Fonte: elaborado pelo autor.

A partir da Tabela 7 constata-se que o modelo PLS apresentou excelente desempenho, com valores reduzidos de RMSEC, RMSECV e RMSEP, refletindo elevada precisão tanto na fase de calibração quanto na validação cruzada e na etapa de predição. Os coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,998$ ) evidenciam a alta capacidade explicativa do modelo, confirmando sua eficácia para a modelagem da variabilidade espectral associada ao teor de biodiesel. Esses resultados corroboram a ampla aplicabilidade do PLS em análises espectroscópicas, como também reportado por Filgueiras *et al.* (2012), que obtiveram erros inferiores a 1,0% e  $R^2$  acima de 0,995 para a determinação de biodiesel em misturas binárias.

O modelo SVR também demonstrou desempenho satisfatório, com valores de erro ligeiramente superiores ao PLS para o biodiesel de pinhão-manso (BMPM), embora tenha apresentado um valor de  $R^2$  marginalmente mais alto. Essa observação sugere que, mesmo



com ligeiras perdas na precisão absoluta, o SVR conseguiu capturar relações não lineares nos dados com mais eficácia, o que é uma vantagem intrínseca dessa abordagem. Os avaliados de Bukkarapu e Krishnasamy (2023) reforçam esse comportamento, relatando superioridade do SVR sobre modelos lineares em contextos com interações espectrais complexas, especialmente em matrizes com sobreposição de bandas de absorção.

Por sua vez, o modelo MCR-ALS apresentou valores elevados de  $R^2$  ( $> 0,999$ ), indicando uma correlação quase perfeita entre os valores previstos e reais. No entanto, os valores de RMSEC e RMSEP foram ligeiramente superiores aos obtidos pelos modelos PLS e SVR. Isso pode estar relacionado à natureza do MCR-ALS, que, embora muito eficaz na decomposição de sinais espectrais complexos, não otimiza diretamente os erros de predição global, sendo mais sensível a variações locais na matriz de calibração. Ainda assim, os resultados indicam que o modelo é altamente robusto, principalmente por ser baseado em perfis de concentração e espectros resolvidos, como também demonstrado por Tauler, Smilde e Kowalski (1995), que aplicaram MCR-ALS na análise de misturas complexas e obtiveram  $R^2$  superiores a 0,998, com valores de RMSEP variando conforme o número de componentes e o ruído espectral. Resultados similares também foram obtidos por Jaumot *et al.* (2005) na quantificação de espécies em misturas simuladas e reais, reforçando a confiabilidade do MCR-ALS em sistemas multivariados mesmo diante de variabilidade espectral significativa. De forma geral, os três modelos se mostraram adequados para a quantificação de biodiesel nas faixas de interesse. O PLS oferece uma boa relação entre simplicidade e exatidão, o SVR se destaca pela capacidade de modelar não linearidades e o MCR-ALS proporciona excelente desempenho explicativo com interpretação química adicional.

Com vista a verificar se existe diferença estatística entre os modelos foi aplicado o teste F (distribuição de *Fisher-Snedecor*) utilizando os valores de RMSEP, como realizado por Filgueiras *et al.* (2014). Neste estudo, foi utilizado o teste randômico para avaliar a exatidão. O teste envolve a análise dos resíduos de previsão dos dois modelos (A e B) a serem comparados, de acordo com as seguintes hipóteses:

$$H_0: RMSEP_A^2 = RMSEP_B^2;$$

$$H_1: RMSEP_A^2 \neq RMSEP_B^2.$$

Sendo  $H_0$  hipótese nula e  $H_1$  hipótese alternativa (Van Der Voet, 1994 *apud* Filgueiras *et al.*, 2014).

Neste caso, o teste F é aplicado pela razão de dois RMSEPs, verificando diferentes fontes de variabilidade ou diferença na acurácia. A melhoria da precisão pode ser avaliada por

meio de testes de hipóteses para verificar se as variâncias são homogêneas, conforme equação 14:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{RMSEP_1^2}{RMSEP_2^2} \quad \text{Equação (13)}$$

Onde  $RMSEP_1 > RMSEP_2$ . Se  $F_{\text{calculado}}$  for maior que o  $F_{v1, v2, \alpha}^{\text{critical}}$  a hipótese de homogeneidade das variâncias é rejeitada, caso contrário a hipótese nula é mantida (Filgueiras *et al.*, 2014).

Para realizar o teste F entre os três modelos (PLS, SVR e MCR-ALS), formaram feitas as seguintes combinações em duplas:

- a) PLS versus SVR;
- b) PLS versus MCR-ALS;
- c) SVR versus MCR-ALS.

Essas combinações permitiram comparar a variância dos resíduos entre cada par de modelos, ajudando a determinar se há diferenças estatisticamente significativas entre eles. A Tabela 8 a seguir apresenta os resultados do teste F realizados com um nível de 95% de confiança.

Tabela 8 - Resultados obtidos pelo teste F

Amostras	Modelos	RMSEP(%v/v)	F <sub>cal</sub>	*F <sub>tab</sub>
BMPALM	PLS	0,44	PLS vs SVR = 1,14	2,19
	SVR	0,47	PLS vs MCR-ALS = 2,25	
	MCR-ALS	0,66	SVR vs MCR-ALS = 1,97	
BMPM	PLS	0,37	PLS vs SVR = 2,54	2,18
	SVR	0,59	PLS vs MCR-ALS = 1,23	
	MCR-ALS	0,41	SVR vs MCR-ALS = 2,07	

\*Valor tabelado BMPALM ( $F_{\text{tab}}(0.05; 10, 28)$ ); BMPM ( $F_{\text{tab}}(0.05; 10, 29)$ )

As hipóteses do teste F são:

**H<sub>0</sub>**: As variâncias das metodologias analíticas comparadas são iguais ( $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ )

**H<sub>1</sub>**: As variâncias das metodologias analíticas comparadas são diferentes ( $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ )

Fonte: elaborado pelo autor.

Nível de Significância:

- a) Nível de confiança: 95% ( $\alpha=0,05$ ).
- b) Teste F : A rejeição de H<sub>0</sub> ocorre se  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$  ou  $F_{\text{calculado}} < 1/F_{\text{tabelado}}$ .

A Tabela 9 apresenta os resultados dos testes F aplicados para comparar a variância dos resíduos entre os modelos PLS, SVR e MCR-ALS, tanto para o biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) quanto para o de pinhão-manso (BMPM).

Tabela 9 - Comparações de variâncias entre os modelos com base no teste F (nível de confiança de 95%)

Comparação	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado (95%)</sub>	Decisão sobre H <sub>0</sub>	Interpretação
<b>BMPALM</b>				
PLS vs SVR	1,14	2,19	Não rejeita H <sub>0</sub>	Variâncias estatisticamente iguais
PLS vs MCR-ALS	2,25	2,19	Rejeita H <sub>0</sub>	Variâncias estatisticamente diferentes
SVR vs MCR-ALS	1,97	2,19	Não rejeita H <sub>0</sub>	Variâncias estatisticamente iguais
<b>BMPM</b>				
PLS vs SVR	2,54	2,18	Rejeita H <sub>0</sub>	(conclusão) Variâncias estatisticamente diferentes
PLS vs MCR-ALS	1,23	2,18	Não rejeita H <sub>0</sub>	Variâncias estatisticamente iguais
SVR vs MCR-ALS	2,07	2,18	Não rejeita H <sub>0</sub>	Variâncias estatisticamente iguais

Fonte: elaborado pelo autor.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 9, que compara as variâncias entre os modelos PLS, SVR e MCR-ALS por meio do teste F (nível de confiança de 95%), observa-se que, em sua maioria, as metodologias analíticas demonstram variâncias estatisticamente semelhantes para a determinação do teor de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-manso (BMPM). Entretanto, algumas comparações específicas revelam diferenças estatisticamente significativas — como entre PLS e MCR-ALS para BMPALM e entre PLS e SVR para BMPM — sugerindo que essas abordagens podem oferecer desempenhos distintos dependendo da matriz analisada.

Esses resultados são coerentes com os encontrados recentes na literatura. Por exemplo, Teles *et al.* (2024) demonstraram, em um estudo com biodiesel de dendê, que o modelo

MCR-ALS aplicado à espectroscopia FT-MIR apresentou desempenho notável na quantificação de biodiesel, com  $R^2 = 0,9997$ , RMSEC = 0,56% (v/v) e RMSEP = 0,65% (v/v). Rocha *et al.* (2020) mostraram que o modelo SVR (SVM) superou o PLS na predição de misturas de biodiesel/diesel, com RMSEP menor e  $R^2 = 0,98$  (contra 0,87 do PLS). Já Furtado e colaboradores (2021) relataram boa precisão do MCR-ALS na análise de componentes puros em reações de transesterificação, com erros médios variando de 1,9% a 6,3%, confirmando sua robustez em sistemas complexos.

Considerando não apenas o desempenho estatístico, mas também os aspectos práticos e operacionais, os modelos SVR e MCR-ALS demonstram-se superiores ao modelo PLS para aplicações em análises de rotina e controle de qualidade. Ambos requerem um número reduzido de amostras e demandam preparo simples, o que reduz tempo e custos operacionais. O SVR destaca-se por sua capacidade de modelar relações não lineares complexas, frequentemente presentes em sistemas espectroscópicos multivariados. Já o MCR-ALS se sobressai na extração de espectros puros, permitindo a identificação de componentes individuais na mistura. Essas vantagens reforçam a aplicabilidade e a eficiência dos métodos propostos frente às abordagens clássicas.

## 6 CONCLUSÃO

Este estudo comprovou a viabilidade técnica e analítica do uso da espectroscopia no infravermelho médio (MIR), combinada com calibração multivariada por MCR-ALS e SVR, para a determinação eficiente do teor de biodiesel metílico de palmiste (BMPALM) e pinhão-mansão (BMPM) em misturas com diesel, na faixa de 1,00 a 30,00% (v/v). Os modelos desenvolvidos atenderam aos critérios de exatidão, linearidade e robustez, sendo devidamente validados conforme os objetivos propostos.

Os testes estatísticos (teste F) demonstraram que os modelos baseados em PLS, SVR e MCR-ALS apresentaram variâncias estatisticamente semelhantes na maioria dos casos, com exceção das comparações entre PLS e MCR-ALS (para BMPALM) e entre PLS e SVR (para BMPM), nas quais diferenças foram observadas. No entanto, essas variações não comprometeram a consistência nem a validade dos resultados.

A escolha das metodologias SVR e MCR-ALS mostrou-se estrategicamente fundamentada, não apenas pelos resultados estatísticos, mas também por aspectos práticos relevantes. Entre as principais vantagens destacam-se: menor necessidade de amostras, preparo laboratorial simplificado, maior capacidade de modelar relações não lineares (no caso do SVR) e a extração de espectros puros (característica do MCR-ALS). Esses fatores contribuem diretamente para a redução de custos analíticos, aumento da eficiência operacional e melhoria da qualidade dos dados analíticos.

Os modelos SVR e MCR-ALS são ferramentas promissoras e eficazes para aplicação em análises de rotina e controle de qualidade no setor de biocombustíveis. Recomenda-se, para trabalhos futuros, a aplicação dessas abordagens em outras fontes de biodiesel e matrizes combustíveis, bem como a investigação de estratégias para otimização dos modelos de calibração multivariada, visando ampliar ainda mais sua precisão, robustez e aplicabilidade em contextos industriais e regulatórios.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). **Programa de monitoramento da qualidade de combustíveis**: painel dinâmico. Brasília, DF: ANP, 2025. Portal. Disponível em:  
<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTkyOTljYjgtNmQ2Yy00NTU0LThmYjUtZWNI0GRiNzczMjc2IiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTtytNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkyMyJ9>. Acesso em: 30 maio 2025.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). Resolução ANP nº 968, de 30 de abril de 2024. Estabelece as especificações dos óleos diesel destinados a veículos ou equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam o produto em território nacional. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, ed. 84, p. 82, 2 maio 2024. Disponível em:  
<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-968-de-30-de-abril-de-2024-557405632>. Acesso em: 15 dez. 2024.
- ALEME, H. G.; BARBEIRA, P. J. S. Determination of biodiesel content in diesel using distillation curves and multivariate calibration. **Energy & Fuels**, Washington, v. 26, n. 9, p. 5769–5774, 20 Aug. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef3008757>. Disponível em:  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef3008757>. Acesso em: 15 fev. 2025.
- ALMEIDA, M. R. **Espectroscopia raman e quimiometria como ferramentas analíticas para química forense e paleontologia**. 2015. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2015.
- ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Simultaneous determination of hydrocarbon renewable diesel, biodiesel and petroleum diesel contents in diesel fuel blends using near infrared (NIR) spectroscopy and chemometrics. **Analyst**, Cambridge, v. 21, 2013. DOI: 10.1039/C3AN00883E. Disponível em:  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/an/c3an00883e>. Acesso em: 28 maio 2025.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1655-05**: standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. West Conshohocken: ASTM International, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1520/E1655-05R12>. Disponível em:  
<https://www.astm.org/e1655-05r12.html>. Acesso em: 7 abr. 2024.
- AMIT; S. K.; JAMWAL, R.; SUMAN, P.; SINGH, D. K. Expedition and accurate detection of palm oil adulteration in virgin coconut oil by utilizing ATR-FTIR spectroscopy along with chemometrics and regression models. **Food Chemistry Advances**, Amsterdam, v. 3, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100377>. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772753X23001995>. Acesso em 16 fev. 2025.
- ARA, A.; OSPINA, R.; MAIA, M. Modelos de vetores de suporte: uma introdução ao aprendizado estatístico de máquina. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA; 67.; SIMPÓSIO DE ESTATÍSTICA APLICADA À EXPERIMENTAÇÃO AGRONÔMICA, 20., 2023, Londrina. **Anais [...]**. Londrina, 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15568**: Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia no infravermelho médio. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE ÓLEO DE PALMA. **Sobre a palma**. [S. l.]: ABRAPALMA, 2015. Portal. Disponível em: <http://www.abrapalma.org/pt/sobre-o-fruto-de-palma/>. Acesso em: 7 mar. 2023.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Netherlands, v. 16, n. 4, p. 2070-2093, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032112000044?via%3Dihub>. Acesso em: 28 dez. 2024.

BALAT, M. Biodiesel fuel from triglycerides via transesterification: a review. **Energy Sources, Part A: recovery, utilization, and environmental effects**, [s. l.], v. 31, n. 14, p. 1300-1314, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567030802089573>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567030802089573>. Acesso em: 16 jun. 2025.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/default.asp?ed=86>. Acesso em: 26 set. 2024.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Netherlands, v. 21, p. 411-420, 2013. Disponível em: <https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v21y2013icp411-420.html>. Acesso em: 14 fev. 2025.

BERNESSON, S. Användningsområden för biprodukterna vid pressning och omförestning av rapsolja. **Institutionen för Biometri och Teknik**, [s. l.], v. 2007, n. 4, 2007.

BONAMENTE, M. Comparison between models. In: BONAMENTE, M. **Statistics and analysis of scientific data**. Nova York: Springer, 2013. p. 165-176. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7984-0\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7984-0_8)

BRASIL. **Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Brasília, DF: Casa Civil, 2005. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm). Acesso em: 15 fev. 2025.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, Bristol, v. 11, 2000. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2000/an/b003805i>. Acesso em: 17 fev. 2025.

BUKKARAPU, K. R.; KRISHNASAMY, A. Biodiesel composition based machine learning approaches to predict engine fuel properties. **Proceedings of the Institution of Mechanical**

**Engineers. Part D, Journal of Automobile Engineering**, London, v. 238, n. 7, p. 1844-1860, Mar. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1177/09544070231158240>. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/09544070231158240>. Acesso em: 14 jan. 2025

BUKKARAPU, K. R.; KRISHNASAMY, A. Predicting engine fuel properties of biodiesel and biodiesel-diesel blends using spectroscopy based approach. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 230, June 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107227>. Disponível em: [https://searchworks.stanford.edu/articles/asx\\_\\_155692426](https://searchworks.stanford.edu/articles/asx__155692426). Acesso em: 14 jan. 2025.

CÂMARA, A. B. F.; CARVALHO, L. S.; MORAIS, C. L. M.; LIMA, L. A. S.; ARAÚJO, H. O. M.; OLIVEIRA, F. M.; LIMA, K. M. G. MCR-ALS and PLS coupled to NIR/MIR spectroscopies for quantification and identification of adulterant in biodiesel-diesel blends. **Fuel**, London, v. 210, p. 497-506, Dec. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.072>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117310578?via%3Dihub>. Acesso em: 27 maio 2025.

CAMPESTRE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS. **Ficha técnica óleo de coco palmiste**. São Bernardo do Campo: Campestre, 2024. Portal. Disponível em: [https://www.campestre.com.br/pdf/ficha\\_tecnica\\_oleo\\_de\\_coco\\_palmiste.pdf](https://www.campestre.com.br/pdf/ficha_tecnica_oleo_de_coco_palmiste.pdf). Acesso em: 14 fev. 2025.

CHO, S. J.; BOECK, P.; NAVEIRAS, M.; ERVIN, H. Resíduos específicos de nível e medidas diagnósticas, gráficos e testes para seleção de efeitos aleatórios em modelos multiníveis e mistos. **Behavior Research Methods**, [s. l.], v. 54, p. 2178-2220, 2022. <https://doi.org/10.3758/s13428-021-01709->. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.3758/s13428-021-01709-z>. Acesso em: 18 fev. 2025.

CORSINO, M. C. **Inovações no cultivo do pinhão-mansão**. Belo Horizonte, 2025. Portal: Cursos CPT. Disponível em: <https://www.cpt.com.br/noticias/inovacoes-no-cultivo-do-pinhao-mansao>. Acesso em: 12 jun. 2025

CORTES, C.; VAPNIK, V. N. Support vector networks. **Machine Learning**, [s. l.], v. 20, p. 273-297, 1995.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines**. [S. l.]: Springer, 2008.

DÍAZ-CRUZ, J. M.; ESTEBAN, M.; ARIÑO, C. Multivariate calibration. In: DÍAZ-CRUZ, J. M.; ESTEBAN, M.; ARIÑO, C. (ed.). **Chemometrics in electroanalysis**. [S. l.]: Springer, 2019. p. 87-129. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-21384-8\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-21384-8_5). Disponível em: . Acesso em: 15 fev. 2025.

DRUCKER, H. CHRISTOPHER, J. C. B; KAUFMAN, L.; SMOLA, A. J; VAPNIK, V. Support vector regression machines. **Advances In Neural Information Processing Systems**, [s. l.], v. 28, n. 7, p. 779-784, Jan. 1997. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/309185766\\_Support\\_vector\\_regression\\_machines](https://www.researchgate.net/publication/309185766_Support_vector_regression_machines). Acesso em: 16 fev. 2025. [https://www.researchgate.net/publication/309185766\\_Support\\_vector\\_regression\\_machines](https://www.researchgate.net/publication/309185766_Support_vector_regression_machines)



DURANTE, M.; LENUCCI, M. S.; RESCIO, L.; MITA, G.; CARETTO, S. Durum wheat by-products as natural sources of valuable nutrients. **Phytochemistry Reviews**, v. 11, p. 255-262, May 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11101-012-9232-x>. Acesso em: 16 fev. 2025.

DUTRA, R. C. D. **Alcance dos objetivos do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel através dos leilões públicos e proposta de um modelo integrado de análise do impacto do biodiesel no bem-estar com incorporação de externalidades**. 2022. Tese (Doutorado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

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**, London, v. 90, n. 2, p. 701–706, Feb. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110004874?via%3Dihub>. Acesso em: 30 maio 2025.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas: Unicamp, 2015.

FERREIRA, M. T. C. **Uso de FT-MIR e calibração multivariada por MCR-ALS e SVR na determinação do teor de bioquerosene de macaúba e palmiste em misturas com querosene de aviação**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

FILGUEIRAS, P. R.; ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Quantification of animal fat biodiesel in soybean biodiesel and B20 diesel blends using near infrared spectroscopy and synergy interval support vector regression. **Talanta**, Amsterdam, v. 119, p. 582-589, Feb. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.056>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914013009442?via%3Dihub>. Acesso em: 27 maio 2025.

FILGUEIRAS, P. R.; SAD, C. M. S.; LOUREIRO, A. R.; SANTOS, M. F.P.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M.; POPPI, R. J. Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, London, v. 116, p. 123-130, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.122>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113007217?via%3Dihub>. Acesso em: 15 fev. 2025.

FILGUEIRAS, P. R.; SOUZA, A. M.; POPPI, R. J.; COELHO, M. R.; PARÉS, J. G.; CUNHA, T. A. F.; DART, R. O. Avaliação de modelos de calibração PLS e SVM na determinação do carbono orgânico do solo por espectroscopia NIR. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 35., 2012, Águas de Lindóia. **Anais [...]**.

São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2012. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/926222?locale=en>. Acesso em: 15 fev. 2025.

FILZMOSER, P.; SERNEELS, S.; MARONNA, R.; CROUX, C. Robust multivariate methods in Chemometrics. *In*: BROWN, S. D.; TAULER, R.; WALCZAK, B. (ed.). **Comprehensive chemometrics**. [S. l.], Elsevier, 2020. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2006.01617>. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/2006.01617>. Acesso em: 30 maio 2025.

FOGAÇA, J. R. V. **Triglicerídeos**. Goiânia: Manual da Química, 2024. Portal. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-dos-alimentos/triglicerideos.htm>. Acesso em: 27 jun. 2024.

FURTADO W. L. Monitoramento do processo de produção de biodiesel via transesterificação utilizando resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternados (MCR-ALS). 2017. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SFSA-ARZU4Z>. Acesso em: 15 fev. 2025.

FURTADO, W. L.; CORGOZINHO, C. N. C.; TAULER, R.; SENA, M. M. Monitoring biodiesel and its intermediates in transesterification reactions with multivariate curve resolution alternating least squares calibration models. **Fuel**, London, v. 283, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119275>. Disponível em: <https://digital.csic.es/handle/10261/228540>. Acesso em: 15 fev. 2025.

GOICOECHEA, H. C.; OLIVIERI, A. C.; TAULER, R. Application of the correlation constrained multivariate curve resolution alternating least-squares method for analyte quantitation in the presence of unexpected interferences using first-order instrumental data. **Analyst**, Cambridge, v. 135, n. 3, p. 587-594, 2010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20174722/>. Acesso em: 15 fev. 20205.

GOLSHAN, A.; ABDOLLAHI, H.; MAEDER, M. Resolution of rotational ambiguity for three-component systems. **American Chemical Society**, Washington, v. 83, p. 836-841, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac102429q>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21214187/>. Acesso em: 15 fev. 2025.

GOLSHAN, A.; MAEDER, M.; ABDOLLAHI, H. Determination and visualization of rotational ambiguity in four-component systems. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 796, p. 20-26, Sept. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.08.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267013010556>. Acesso em: 15 fev. 2025.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/3Qvvg5nX3mjnKpsRr8vwm6d/?format=pdf>. Acesso em: 15 nov. 2024.

GUERRERO, A.; ANGUEBES, F.; CASTELÁN, M.; MORALES, V.; LEÓN, I.; ZAVALA, J. C.; CORDOVA, A. V. Determination of the biodiesel content in petrodiesel/biodiesel blends: a method based on uv-visible spectroscopy and chemometrics tools. **American Journal of Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 6, June 2013. DOI:

<http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.46034>. Disponível em:

<https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=33422>. Acesso em: 16 fev. 2025.

HARRICK, N. J. **Internal reflection spectroscopy**. 3. ed. New York: Interscience Publishers, 1987.

HUANG, T.; YIN, X.; JIANG, E. Exploring optimization strategies for support vector regression networks in predicting power consumption. **Electrical Engineering**, [s. l.], Sept. 2024. DOI: 10.1007/s00202-024-02735-8. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00202-024-02735-8>. Acesso em: 16 fev. 2025.

IBRAHIM, H.; HAYATUDEEN, A.; YUNUSA, S. Application of potassium impregnated calcium oxide/magnesium oxide catalyst for transesterification of jatropha curcas oil with methanol. **Recent Advances in Petrochemical Science**, [s. l.], v. 6, n. 2, Nov. 2018. DOI:

<http://dx.doi.org/10.19080/RAPSCI.2018.06.555682>. Disponível em:

<https://juniperpublishers.com/rapsci/pdf/RAPSCI.MS.ID.555682.pdf>. Acesso em: 27 maio 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Renewables 2023**: analysis and forecast to 2028. [S. l.]: IEA, 2023. Disponível em: [https://iea.blob.core.windows.net/assets/96d66a8b-d502-476b-ba94-54ffda84cf72/Renewables\\_2023.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/96d66a8b-d502-476b-ba94-54ffda84cf72/Renewables_2023.pdf). Acesso em: 14 jan. 2025.

JANUZZI, N. **Dendezeiro**: palmeira africana fornece óleo mais consumido no mundo. São Paulo, 7 fev. 2024. Portal: G1. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/campinas-regiao/terra-da-gente/noticia/2024/02/07/dendezeiro-palmeira-africana-fornece-oleo-mais-consumido-no-mundo.ghml>. Acesso em: 12 jun. 2025.

JAUMOT, J.; GARGALO, R.; JUAN, A.; TAULER, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 76, p. 101-110, 2005. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.12.007>. Disponível em:

[https://www.cid.csic.es/homes/rtaqam/Roma%20Tauler\\_archivos/themostcitedpapers2\\_archivos/newals\\_chemolab2005.pdf](https://www.cid.csic.es/homes/rtaqam/Roma%20Tauler_archivos/themostcitedpapers2_archivos/newals_chemolab2005.pdf). Acesso em: 19 fev. 2025.

JAUMOT, J.; JUAN, A.; TAULER, R. MCR-ALS GUI 2.0: new features and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 140, p. 1-12, 2015. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.10.003>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169743914002111>. Acesso em: 15 fev. 2025.

JAUMOT, J.; TAULER, R. MCR-BANDS: a user friendly MATLAB program for the evaluation of rotation ambiguities in Multivariate Curve Resolution. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 103, n. 2, p. 96-107, 15 out. 2010. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2010.05.020>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169743910001073?via%3Dihub>. Acesso em: 30 maio 2025.

JUAN, A.; JAUMOT, J.; TAULER, R. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 6, n. 14, p. 4964-4976, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4AY00571F>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ay/c4ay00571f/unauth>. Acesso em: 19 fev. 2025.

JUAN, A.; TAULER, R. Multivariate curve resolution (MCR) from 2000: progress in concepts and applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 36, p. 163-176, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1080/10408340600970005>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408340600970005>. Acesso em: 15 fev. 2025.

KATRIN, W.; GERHARD, M.; KATRIN, S. ATR-FTIR spectroscopy: a rapid tool for quality control of raw materials and final products in the pharmaceutical industry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [s. l.], v. 55, n. 5, p. 1069–1078, 2011.

KEMERLI-KALBARAN, T.; OZDEMIR, M. Multi-response optimization of oil extraction from pine nut (*Pinus pinea* L.) by response surface methodology: extraction efficiency, physicochemical properties and antioxidant activity. **LWT**, [s. l.], v. 103, p. 34-43, April 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2018.12.067>. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Multi-response-optimization-of-oil-extraction-from-Kemerli-Kalbaran-Ozdemir/3d43fe6439c560b7f9826d48706dd2b19cebd622>. Acesso em: 26 fev. 2025.

KHAIRATI, M. Biodiesel: an overview. **International Journal of Research and Review**, [s. l.], v. 10, n. 11, Nov. 2023. DOI: <https://doi.org/10.52403/ijrr.20231127>. Disponível em: [https://www.ijrrjournal.com/IJRR\\_Vol.10\\_Issue.11\\_Nov2023/IJRR27.pdf](https://www.ijrrjournal.com/IJRR_Vol.10_Issue.11_Nov2023/IJRR27.pdf). Acesso em: 14 maio 2025.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**. [S. l.]: Fuel Processing Technology, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. 2. ed. Urbana: AOCS Press, 2010.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KUECHLER, K. H.; BROWN, S. H.; VERBERCKMOES, A.; PUTTEMANS, M. P. H.; SILVERBERG, S. E. **Hydrocarbon compositions useful for producing fuels and methods of producing the same**. Patente nº US20060199984A1. Depósito: 26 Jan. 2006. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/67/ca/68/51a24e84e6b49f/US20060199984A1.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2025.

KUMAR, S.; BANSAL, S. Performance evaluation of ANFIS and RSM in modeling biodiesel synthesis from soybean oil. **Biosensors and Bioelectronics**: X, v. 15, p. 100408, Dec. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2023.100408>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S259013702300105X>. Acesso em: 16 fev. 2025.

LANDSCHOF, J. **Diesel fuel compositions**. Patente nº EP1994128B1. Depósito: 9 mar. 2007. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/1a/f5/79/57209f0e1651cd/EP1994128B1.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2025.

LIMA FILHO, L. R.; GOUVEIA, L; G. T.; RUZENE, D. S.; SILVA, D. P. Revisão: biodiesel: fases emitidos, produção e sua influência na matriz energética brasileira. *In*: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DE SERGIPE, 9., 2017, São Cristóvão. **Anais [...]** São Cristóvão: Universidade Federal do Sergipe, 2017, p. 559-567. Disponível em: <http://simprod.ufs.br/pagina/21037>. Acesso em: 2 set. 2025.

LOPES, D. C.; STEIDLE NETO, A. J. Potential crops for biodiesel production in Brazil: a review. **World Journal of Agricultural Sciences**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 206-217, 2011. Disponível em: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20113235666>. Acesso em: 16 fev. 2025.

MANAP, M. R. A.; JUSOH, A. F.; CHUIN, L. X.; ZULKIFLI, N. D. F. M.; KHOLILI, Q. Aina; HASAN, F. A.; EFFENDY, D. A. A. M.; AZIS, R. Discrimination of biodiesel-diesel of B7 and B10 by infrared spectroscopy with Dendogram. **Indonesian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 1284-1293, 2023. DOI: <https://doi.org/10.22146/ijc.82499>.

MARK, H.; WORKMAN JR., J. J. **Chemometrics in spectroscopy**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2018.

MATTEI, L. F. Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB): trajetória, situação atual e desafios. **IDEAS**, [S. l.], 2008. Disponível em: <https://ideas.repec.org/p/ags/sbrfsr/109212.html>. Acesso em: 15 set. 2025.

NAGUIB, I. A.; ABDELALEEM, E. A.; HASSAN, E. S.; ALI, N. W.; GAMAL, M. Partial least squares and linear support vector regression chemometric models for analysis of Norfloxacin and Tinidazole with Tinidazole impurity. **Spectrochimica Acta Parte A: espectroscopia molecular e biomolecular**, Oxford, v. 239, p. 118513, Oct. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118513>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32470818/>. Acesso em: 19 fev. 2025.

MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações, **Química Nova**, São Paulo, v. 37, p. 1525-1532, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140205>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9JsPCRmBgFRSpSVZY5x9RSJ/>. Acesso em: 15 fev. 2025.

MARINI, F. Multivariate curve resolution methods for food chemistry. *In*: MARINI, F. (ed.). **Chemometrics in food chemistry**. Roma: Elsevier, 2013. cap. 6, p. 235-263. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=HWUxgQ56stMC&oi=fnd&pg=PP1&dq=MARINI,+F.+2013++mcr&ots=Z2MmLFxpKd&sig=DdaW9ZFMXN0ygentGbt7ITWk8jA#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 18 fev. 2025.

NKANANG, B.; ABAM, F.; NDUKWU, M.; UGWU, H.; OBOH, A. Comparative analysis of biodiesel produced from blends of palm kernel shell and cocoa pods oils with conventional diesel fuel: characterizations, FTIR, GC-MS, XRD and SEM Analysis of the Nano Catalyst. **ABUAD Journal of Engineering Research and Development (AJERD)**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 372-390, 2024. DOI: <https://doi.org/10.53982/ajer.2024.0702.36-j>. Disponível em: [https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:a-Hm5PhGYDYJ:scholar.google.com/++Bassey+Nkanang+,++2024+&hl=pt-BR&as\\_sdt=0,5](https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:a-Hm5PhGYDYJ:scholar.google.com/++Bassey+Nkanang+,++2024+&hl=pt-BR&as_sdt=0,5). Acesso em: 19 fev. 2025.

MILANO, J.; SILITONGA, A. S.; TIONG, S. K. **Uma exploração abrangente da produção de biodiesel de *Jatropha curcas* como uma matéria-prima alternativa viável na indústria de combustíveis**: avaliação de desempenho e análise de viabilidade. [S. l.]: Engenharia Mecânica para a Sociedade e a Indústria, 2024.

MINITAB. **Gráficos de resíduos para gráfico de linha ajustada**. Minitab, 2024. Portal. Disponível em: <https://www.minitab.com/pt-br/>. Acesso em: 6 nov. 2024.

MOGOLLON, N. G. S.; RIBEIRO, F. A. L.; LOPEZ, M. M.; HANTAO, L. W.; POPPI, R. J.; AUGUSTO, F. Análise quantitativa de biodiesel em misturas de biodiesel e diesel convencional por cromatografia gasosa bidimensional abrangente e resolução de curva multivariada. **Analytica Chimica Acta**, v. 796, p. 130-136, 24 set. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.07.071>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267013010477?via%3Dihub>. Acesso em: 27 maio 2025.

MUNIZ FILHO, R. C. D. **Aplicação de métodos de resolução de curvas multivariadas a dados experimentais gerados por diferentes técnicas analíticas**: uma visão exploratória da biossíntese da violaceína. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

NAKAI, D. K.; RIBEIRO, J. A. A.; MARTINS, P. A.; SOARES, I. P.; SALUM, T. F. C.; COSTA, P. P. K. G. Evaporative light scattering detection based reversed-phase ultra-high-performance liquid chromatography method to quantify intermediates and end products of biodiesel production. **Journal of Chromatography. A.**, Amsterdam, v. 1663, 25 Jan. 2022, p. 462726. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462726>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34954536/>. Acesso em: 19 fev. 2025.

NG, W. L.; LEE, K. T.; BASHIR, M. J. K. Application of support vector machine (SVM) for prediction of biodiesel–diesel blend properties based on FTIR spectra. **Fuel**, London, v. 236, p. 1034–1042, 2019.

NG, W. L.; LIM, S.; LEE, K. T. Development of machine learning models for quantitative analysis of biodiesel blends using FTIR spectroscopy. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 145, p. 2544–2553, 2020.

NURHAZIRAH, B. B. Characterisation of the functional group properties of biodiesel and other fuel products. [S. l.]: Universiti Malaysia Sarawak, 2013. Disponível em: <https://ir.unimas.my/id/eprint/7480/>. Acesso em: 10 fev. 2025

OKONKWO, C. P.; OKWU, M. O. Sustainable biodiesel production with jatropha as a renewable feedstock. *In*: OKONKWO, C. P.; OKWU, M. O. (ed.). **Feedstocks for sustainable biodiesel production**: characterization, selection, and optimization. [S. l.: s. n.], 2024. chap. 10. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781394258109.ch10>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781394258109.ch10>. Acesso em: 14 fev. 2025.

PARILDI, E.; KOLA, O.; KEÇELI, N.; AKKAYA, M.; OZCAN, B.; YURU, C.; HAIBO, L.; MAMUR, E. Physicochemical characterization and bioactive compounds of cold pressed pine nut oil. **Authorea**, [s. l.], June 2022. DOI: 10.22541/au.165531243.34368268/v1. Disponível em: <https://www.authorea.com/users/489443/articles/573157-physicochemical-characterization-and-bioactive-compounds-of-cold-pressed-pine-nut-oil?commit=a2dd8c7451a36df299ce71b3d3be62df32e9997a>. Acesso em: 26 fev. 2025.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Stamford: Cengage Learning, 2015.

PUSTOKHINA, I.; SERAJ, A.; HAFSAN, H.; MOSTAFAVI, S. M.; ALIZADEH, S. M. Developing a robust model based on the gaussian process regression approach to predict biodiesel properties. **International Jornal of Chemical Engineering**, [s. l.], June 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/5650499>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2021/5650499>. Acesso em: 16 fev. 2025.

RAJEBI, O.; SABRINA, A. P.; AENI, F. N.; AHDA, A. Isolasi jenis asam lemak dari berbagai bahan baku: artikel review. *Jurnal Buana Farma*, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 11-17, June 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.36805/jbf.v3i2.581>. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/372906168\\_ISOLASI\\_JENIS\\_ASAM\\_LEMAK\\_DARI\\_BERBAGAI\\_BAHAN\\_BAKU\\_ARTIKEL\\_REVIEW](https://www.researchgate.net/publication/372906168_ISOLASI_JENIS_ASAM_LEMAK_DARI_BERBAGAI_BAHAN_BAKU_ARTIKEL_REVIEW). Acesso em: 14 fev. 2025.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20110043>. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/190/191>. Acesso em: 14 fev. 2025.

RAMOS, L. P. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/1995>. Acesso em: 14 fev. 2025.

REZENDE, M. J. C.; LIMA, A. L.; SILVA, B. V.; MOTA, C. J. A.; TORRES, E. A.; ROCHA, G. O.; CARDOZO, I. M. M.; COSTA, K. P.; GUARIEIRO, L. L. N.; PEREIRA, P. A. P.; MARTINEZ, S.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview II. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 32, n. 7, July 2021. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210046>. Disponível em: <https://jbcs.sbq.org.br/pdf/2020-0520RV>. Acesso em: 15 fev. 2025.

RIZZI, M.; FURTADO, J. C.; COSTA, A. B.; GERBASE, A. E.; FERRÃO, M. F. Método do enxame de partículas para otimização de modelos de regressão multivariada empregados na determinação de biodiesel em blendas biodiesel/óleo vegetal/diesel. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 8, n. 6, p. 1877–1892, 2016. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20160127>. Disponível em: <https://rvq.sbq.org.br/pdf/v8n6a09>. Acesso em: 30 maio 2025.

ROCHA, W. F. C.; PRESSER, C.; BERNIER, S.; NAZARIAN, A.; SHEEN, D. A. Laser-driven calorimetry and chemometric quantification of standard reference material diesel/biodiesel fuel blends. *Fuel*, [s. l.], v. 281, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118720>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33487664/>. Acesso em: 14 fev. 2025.

ROTARI, N.; COSCODAN, E.; CHISCA, D. Actual applications of infrared spectrophotometry in determining the quality of daily products. *Acta et Commentationes, Exact and Natural Sciences*, [s. l.], v. 1, n. 13, p. 31-39, 2022. DOI: <https://doi.org/10.36120/2587-3644.v13i1.31-39>. Disponível em: [https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag\\_file/31-39\\_14.pdf](https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/31-39_14.pdf). Acesso em: 15 maio 2025.

ROTTA, R. E. **Determinação simultânea dos parâmetros de qualidade, pontos de fulgor, percentagem de biodiesel/diesel, empregando reflexão no infravermelho médio e regressão multivariada**. 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2013. Disponível em: <https://repositorio.unisc.br/jspui/handle/11624/281>. Acesso em: 30 maio 2025.

ROVERE, B. O.; RODRIGUES, J. H.; TELEKEN, J. G. Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v. 6, n. 5, p. 24678-24686, maio 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n5-064. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/9580/8059>. Acesso em: 16 fev. 2025.

RUDOELENA. **Óleo de pinhão**. [S. l.]: Freepik, 2025. Portal. Disponível em: [https://br.freepik.com/fotos-premium/oleo-de-pinhao\\_4966206.htm](https://br.freepik.com/fotos-premium/oleo-de-pinhao_4966206.htm). Acesso em: 25 fev. 2025.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F.; YAMAMOTO, C. I.; PLOCHARSKI, R. C. B. Determinação ambientalmente amigável de parâmetros de qualidade de misturas de biodiesel/diesel usando espectros de infravermelho com transformada de Fourier. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 92, n. 3, p. 309-315, Feb. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2601-z>. Disponível em: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1007/s11746-015-2601-z>. Acesso em: 25 fev. 2025.

SALAZAR, D.; MORAES, M.; ZAGATTO, E. A. G. Aplicações da técnica ATR em espectroscopia no infravermelho médio: fundamentos e casos de estudo. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 168–174, 2012.

SILVA, A. D. **Previsão das propriedades do biodiesel e seu perfil ideal de ácidos graxos por meio de aprendizado de máquina**. 2024. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2024. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/43750>. Acesso em: 11 jan. 2025.

SILVA, C. B. S.; SILVA, L.; CAVALCANTE, M.; BARRETO, C.; SILVA, S.; LUNA, F. M. T.; BERTINI, L.; NASCIMENTO, T.; RIOS, M. ATR-FTIR and UV-Vis as techniques for methanol analysis in biodiesel-washing wastewater. *Química Nova*, São Paulo, v. 46, n. 7,



2023. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20230041>. Disponível em: <https://quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR2022-0309>. Acesso em: 16 jan. 2025.

da Silva, J. C., Lima, T. M., & Andrade, F. N. (2023). *Quantitative analysis of biodiesel in diesel blends using FTIR and machine learning*. *Fuel*, 345, 128315. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128315>

SILVA, N. K. N.; CÂMARA, A. B. F.; MOURA, H. O. M. A.; OLIVEIRA, K. G.; SILVA, W. J. O.; CARVALHO, L. S. **Aplicação de ferramentas de calibração multivariada para determinação da adulteração do óleo diesel utilizando imagens digitais**. Natal: UFRN, 2022. DOI: <https://dx.doi.org/10.37885/220609117>. Disponível em: <https://downloads.editoracientifica.com.br/articles/220609117.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2025.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 8. ed. Hoboken: Wiley, 2014.

SMITH, B. C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SMOLA, A. J.; SCHÖLKOPF, B. A tutorial on support vector regression. **Statistics and Computing**, [s. l.], v. 14, p. 199-222, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:STCO.0000035301.49549.88>.

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; SILVA, R. C.; CASTRO, E. V. R.; FORTES, I. C. P. Multivariate Calibration by Variable Selection for Blends of Raw Soybean Oil/Biodiesel from Different Sources Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Spectra Data. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, n. 3, Feb. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef700531n>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef700531n>. Acesso em: 27 maio 2025.

SOUZA, T. S.; ZANIN, H. G.; PETERLEVITZ, A.; BARANAUSKAS, V.; SILVA, G. A.; REIS, C.; REIS, E. L.; TEÓFILO, R. F. MCR-ALS aplicado no monitoramento quantitativo do processo de eletrodegradação da atrazina usando espectros UV: resultados comparativos com HPLC-DAD como um método de referência. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 137-145, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160006>.

TAULER, R.; SMILDE, A. K.; KOWALSKI, B. R. Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution. **Journal of Chemometrics**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 31–58, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1002/cem.1180090105>. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cem.1180090105>. Acesso em: 16 fev. 2025.

TELES, E. S.; COSTA, L. G.; BORGES NETO, W.; SOARES, R. R. **Química Nova**, São Paulo, v. 48, n. 4, e-20250057, p. 1-6, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20250057>. Disponível em: <https://quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR2024-0157>. Acesso em: 15 nov. 2024.

TELHADO, S. F. P.; CAPDEVILLE, G. (ed.). **Tecnologias poupa-terra 2021**. Brasília, DF: Embrapa, 2021. Disponível em:

<https://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=1131517&biblioteca=vazio&busca=1131517&qFacets=1131517&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>. Acesso em: 19 fev. 2025.

VALERIANO, M. C.; M. NETO, A.; BATISTA, A. C. F.; MAMIÁN-LÓPEZ, M. B. Raman spectra soft modeling of the biodiesel oxidation through evolving factor analysis & multivariate curve resolution. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, Oxford, v. 318, p. 124498, Oct. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124498>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/38788509/>. Acesso em: 19 fev. 2025.

VAN DER VOET, H. Comparing the predictive accuracy of models using simple randomization test. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 25, p. 313-323, 1994.

VAPNIK, V. N. **The nature of statistical learning theory**. New York: Springer, 1995.

WOLD, S.; JOSEFSON, M. Multivariate calibration of analytical data. **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation**, [s. l.], Sept. 2006 DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470027318.A5205>.

ZACHARIASSEN, C. B.; LARSEN, J.; BERG, F.; BRO, R.; JUAN, A.; TAULER, R. Comparison of PARAFAC2 and MCR-ALS for resolution of an analytical liquid dilution system. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 83, n. 1, p. 13-25, July. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2005.12.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169743906000256>. Acesso em: 19 fev. 2025.

ZHANG, X.; TAULER, R. Flexible implementation of the trilinearity constraint in multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) of chromatographic and other type of data. **Molecules**, Basel, v. 27, n. 7, p. 2338, Apr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27072338>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35408738/>. Acesso em: 15 fev. 2025.

ZHUKOVA, Y.; STUDENYAK, Y.; MARIYCHUK, R. New indicators for determination of acid number in diesel fuel containing biodiesel. In: WRÓBEL, M.; JEWIARZ, M.; SZŁĘK, A. (org.). **Renewable energy sources: engineering, technology, innovation**. [S. l.]: Springer Proceedings in Energy, 2019. p. 431-443. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-13888-2\\_43](https://doi.org/10.1007/978-3-030-13888-2_43).