

Artigo

Classificação do Teor de Biodiesel Metílico de Macaúba na Mistura com Diesel, por Meio da Combinação das Técnicas Analíticas/Quimiométricas de Espectroscopia MIR e PLS-DA

Oliveira, L. R.;* Máquina, A. D. V.; Siteo, B. V.; Costa, L. G.; Seixas, R. R.; Queiroz, D. S.

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (1), no prelo. Data de publicação na Web: 10 de Novembro de 2020<http://rvq.sbg.org.br>**Classification of the Content of Methyl Biodiesel of Macaúba in the Mixture with Diesel, Through the Combination of Analytical/Chemometric Techniques MIR Spectroscopy and PLS-DA**

Abstract: In recent decades, public policies have been developed to encourage the use of biofuels in Brazil, such as the establishment of a minimum mandatory content of biodiesel to commercialized diesel. In order to avoid adulterations in the composition of this blend established by law, a strict quality control is necessary throughout the entire production and distribution chain. In this perspective, researches can be promoted in order to develop methodologies that could provide fast and reliable answers for the qualitative control of this binary mixture. In this work, a model was proposed in order to classify the content of methyl biodiesel of macaúba in the mixture with diesel, using a combination of analytical / chemometric techniques of medium infrared spectroscopy (MIR) and Discriminant Analysis by Partial Least Squares (PLS-DA). This combination of techniques allowed a quickly and efficiently way to classify the samples of B10 and BX from the biodiesel / diesel mixture, offering the possibility of minimize the use of solvents and reagents. The mean quadratic errors obtained were low, with percentages within the reproducibility of the standardized method. The performance criteria obtained for the developed model, such as sensitivity, specificity, precision and efficiency, were equal to 100 %. The good performance obtained in this study, indicates that this kind of methodology is viable, and could be used by the inspection agencies in the quality control the of this fuel.


Keywords: Biofuels; oilseeds; FT-MIR; quality control; chemometrics.

Resumo

Abstract: Nas últimas décadas, foram desenvolvidas políticas públicas de incentivo ao uso de biocombustíveis no Brasil, tais como o estabelecimento de um teor mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao diesel comercializado. Visando evitar adulterações na composição dessa blenda estabelecida por lei, faz-se necessário um rigoroso controle de qualidade ao longo de toda a cadeia produtiva e de distribuição. Nesta perspectiva, pesquisas podem ser fomentadas no sentido de desenvolver metodologias que forneçam respostas rápidas e confiáveis para o controle qualitativo dessa mistura binária. Neste trabalho, foi proposto um modelo para classificar o teor de biodiesel metílico de macaúba em mistura com diesel, usando a combinação das técnicas analíticas/quimiométricas de espectroscopia de infravermelho médio (MIR) e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA). Essa combinação de técnicas permitiu discriminar, de maneira rápida e eficiente, as amostras de B10 e BX da mistura biodiesel/diesel, oferecendo a possibilidade de minimizar uso de solventes e reagentes. Os erros quadráticos médios obtidos foram baixos, com percentagens dentro da reprodutibilidade do método normatizado. Os critérios de desempenho obtidos para o modelo desenvolvido, tais como sensibilidade, especificidade, precisão e eficiência, foram iguais a 100 %. A boa performance obtida neste estudo, indica que as metodologias analíticas empregadas são viáveis, e poderiam ser utilizadas pelos órgãos de fiscalização para o controle da qualidade deste combustível.

Palavras-chave: Biocombustíveis; oleaginosas; FT-MIR; controle de qualidade; quimiometria.

* Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Departamento de Química, Avenida João Naves de Ávila 2121, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brasil.

 lhigiarodrigues@yahoo.com.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200134](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200134)

Classificação do Teor de Biodiesel Metílico de Macaúba na Mistura com Diesel, por Meio da Combinação das Técnicas Analíticas/Quimiométricas de Espectroscopia MIR e PLS-DA

Lígia R. de Oliveira,^{a,*}  Ademar D. V. Máquina,^{a,b} Baltazar V. Siteo,^{a,b} Lucas G. da Costa,^a Raiana R. Seixas,^c Douglas Q. Santos^d

^a Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Departamento de Química, Avenida João Naves de Ávila 2121, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brasil.

^b Universidade de Púnguè, Departamento de Ciências Naturais e Matemática, Rua Nacional 6, CEP 323, Chimoio, Manica, Moçambique.

^c Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Departamento de Engenharia Química, Avenida João Naves de Ávila 2121, Bloco 1 K, CEP 38408-144, Uberlândia-MG, Brasil.

^d Universidade Federal de Uberlândia, Campus Umuarama, Escola Técnica de Saúde, Avenida Professor José Inácio de Souza s/nº, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brasil.

*lhigiarodrigues@yahoo.com.br

Recebido em 20 de Julho de 2019. Aceito para publicação em 13 de Julho de 2020.

1. Introdução

2. Metodologia

- 2.1. Produção do biodiesel
- 2.2. Preparo das amostras
- 2.3. Obtenção dos espectros MIR
- 2.4. Análise quimiométrica
- 2.5. Desempenho do modelo

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Caracterização dos espectros MIR
- 3.2. Modelo PLS-DA

4. Conclusões

1. Introdução

Atualmente, a sociedade moderna é dependente quase que exclusivamente do uso de fontes não renováveis de energia. Em vista disso, pesquisas têm sido direcionadas na busca por matrizes energéticas baseadas em alternativas renováveis, como é o caso de estudos que resultaram no desenvolvimento dos biocombustíveis. A tendência

é de se explorar oleaginosas não comestíveis, com maior rendimento por área e que se adaptam a sistemas de produção sustentáveis, possibilitando diminuir os custos econômicos.¹⁻³

A maior parte do biodiesel produzido e comercializado no Brasil usa como matéria-prima o óleo de soja refinado por se tratar de um processo bem estabelecido, mas isso pode influenciar tanto no valor final do combustível quanto na sua utilização como alimento, podendo causar um

desequilíbrio comercial nestes setores.⁴ Estudos, porém, podem ser intensificados no sentido de viabilizar o uso de outras fontes oleaginosas, de preferência espécies que possuam maior potencial de aproveitamento e consideráveis rendimentos nos teores de óleo. Na literatura referenciam como exemplo a Macaúba (*Acrocomia aculeata*), cuja produtividade e geração de coprodutos indicam ser uma opção agroenergética interessante. Essa é uma palmeira que produz cerca de 25 toneladas frutos ha⁻¹·ano⁻¹ com o teor de 50 a 70% de óleo.⁵ Seu cultivo fornece subprodutos aplicados na produção de cosméticos, tortas forrageiras, e combustível de alto poder calorífico.^{6,7}

O biodiesel frente ao seu alto valor de mercado e elevado consumo, pode ser alvo de adulterações durante sua produção ou transporte, sendo necessário um rigoroso controle de qualidade ao longo de toda a cadeia produtiva e de distribuição. No Brasil, essa fiscalização é feita pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).⁴ A ANP estabelece o teor mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao diesel comercializado no país. Este teor vem sendo incrementado gradativamente com objetivo de atingir a proporção de 15% (v/v) biodiesel/diesel até maio de 2023, conforme cronograma do Conselho Nacional de Política Energética.⁸ Nesta perspectiva, é relevante o desenvolvimento de metodologias que possam fornecer respostas rápidas e eficientes para o controle qualitativo dessa mistura binária. A Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR) com Reflectância Total Atenuada (ATR) associada a métodos quimiométricos, pode, de maneira eficiente, atender tal demanda, com a vantagem da amostragem ser direta, não destrutiva e usar pequeno volume de amostras, minimizando a geração de resíduos químicos.⁹

Diante do exposto, foi desenvolvido um modelo analítico para classificar amostras de biodiesel metílico de macaúba, quanto ao tipo de mistura biodiesel/diesel (B10), usando a combinação das técnicas analíticas/quimiométricas de espectroscopia de infravermelho médio e Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLSDA).

2. Metodologia

2.1. Produção do biodiesel

O biodiesel metílico de macaúba, foi produzido no Laboratório de Biocombustível e Tecnologia

Ambiental- LABTA da Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. A sua produção ocorreu a partir da reação de transesterificação com catálise básica, dada a baixa acidez do óleo, seguindo metodologia padrão.¹⁰

Inicialmente pesou-se 100 g de óleo (macaúba) e 20,0 g de metanol em uma razão molar de 5:1 óleo/álcool na presença de 1,0 g de hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Misturou-se o álcool com o catalisador formando o alcóxido. Para uma melhor homogeneização da mistura, a mesma foi colocada em banho ultrassônico por aproximadamente 10 minutos, até que todo o KOH fosse dissolvido. Misturou-se o metóxido de potássio a 100 g de óleo colocando-o sobre uma placa de agitação por barra magnética por 40 minutos. Ao término da reação de transesterificação, esta mistura foi transferida para um funil de decantação para separar as diferentes fases, inferior (glicerol), superior (biodiesel). Após 24 horas de repouso, a glicerina foi recolhida e o biodiesel obtido passou pelo processo de lavagem com água destilada a 90°C, até que sua fase aquosa apresentasse uma aparência límpida. Ao final, o biodiesel foi seco utilizando um rotoevaporador durante 1 hora, à 88 rpm e aproximadamente 80°C.

2.2. Preparo das amostras

Produziu-se um total de 74 combinações de diesel BX, geradas pela mistura do biodiesel metílico de macaúba ao diesel puro (B100). As amostras foram preparadas em um intervalo de concentração de 0,25% a 30,00% (v/v). O diesel mineral utilizado foi fornecido pela Transpetro S/A (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil).

A Tabela 1 apresenta o número de amostras usadas na construção do modelo PLS-DA. O primeiro grupo de amostras foi obtido utilizando a proporção de 10% de biodiesel para 90% de diesel puro (B10), e o segundo de acordo com as diferentes percentagens BX (B3 à B9 e B11 à B30 contendo, respectivamente, de 3 a 9% e 11 a 30% de biodiesel).

2.3. Obtenção dos espectros MIR

Os espectros MIR foram obtidos em quintuplicata, com 16 varreduras na região de 4.000 a 600 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. Utilizou-se um espectrômetro FT-MIR (Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA), equipado com um acessório de Reflectância Total Atenuada Horizontal (HATR) e cristal de seleneto de zinco.

Tabela 1. Número de amostras aplicadas na construção do modelo PLS-DA

Modelo	Número de amostras	Conjunto treinamento	Conjunto Teste
PLS-DA	37 de B10	25	12
	37 de BX (B3 a B9 e B11 a B30)	25	12

2.4 Análise quimiométrica

Para realizar os cálculos e desenvolver o modelo, foi usado o ambiente computacional MATLAB versão 7.5 (Mathworks Inc.) e o pacote de programas do PLS_Toolbox, versão 8.0.2 (EigenvetorResearch),¹¹ efetuando-se a organização dos dados e o desenvolvimento da análise conforme descrito a seguir.

O modelo PLS-DA foi construído com base nos algoritmos PLS,¹² no qual as variáveis no bloco **X** (dados espectrais) foram relacionadas às classes discriminadas no vetor **y**. O vetor de respostas **y** assumiu valores de **0** e **1**, em que o **0** correspondeu a classe de não interesse (BX), e o **1** a classe de interesse (B10). O conjunto de dados da matriz **X** foi dividido em dois subconjuntos, um para treinamento e outro para teste.

O número de variáveis latentes (**VL**) foi definido de acordo com a porcentagem de variância observada nos blocos **X** (absorbância por comprimento de onda) e **y** (classe) na comparação conjunta contendo a parcela do Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV)¹³. Essa escolha foi realizada conforme o método padrão ASTM E1655-05, o qual estabelece que o número mínimo de amostras para um conjunto de treinamento deve ser igual a $6(k + 1)$, onde k é o número de variáveis latentes), e o conjunto teste deve ser igual a $4k$.¹⁴

O conjunto de dados foi centrado na média, em que foi calculada a média das intensidades para cada comprimento de onda e subtraiu-se cada intensidade da absorvância do respectivo valor médio; desta forma o eixo cartesiano teve sua origem centrada no valor médio das medidas,¹³ conforme a Equação (1).

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - x_j \quad (1)$$

Onde $x_{ij(cm)}$ é o valor centrado na média para a variável j na amostra i , x_{ij} é o valor da variável j na amostra i e x_j representa a média dos valores das amostras na coluna j .

A validação cruzada foi realizada utilizando o critério das venezianas (*venetian blinds*), com 12 divisões e duas amostras por bloco.¹⁵

A exatidão dos modelos foi determinada pelo cálculo dos valores de erro quadrático médio de calibração (RMSEC), de validação cruzada (RMSECV) e predição (RMSEP),¹⁶ os quais foram calculados de acordo com a Equação 2.

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

Em que, n é o número de amostras, o valor de referência e \hat{y}_i é o valor previsto pelo modelo de calibração. Quando aplicado nas amostras do conjunto de calibração, o RMSE é denominado de RMSEC e quando é calculado para as amostras do conjunto de previsão, é denominado de RMSEP.

A identificação de amostras anômalas (*outliers*) foi realizada através da análise do gráfico de *leverage versus Q residuals*, com 95% de confiança para o modelo PLS-DA desenvolvido. Este gráfico é dividido em 4 regiões definidas pelo limite de resíduos e pela influência crítica do valor de *leverage* (igual a $3k/n$, onde k é o número de variáveis latentes e n o número de amostras).¹⁷ Nesta representação, *outliers* encontram-se a região superior direita.

2.5. Desempenho do modelo

Para a análise de desempenho do modelo construído foram utilizados os seguintes critérios: sensibilidade, especificidade, precisão, eficiência e o Coeficiente de Correlação de Matthews (CCM). Para o cálculo desses parâmetros, foram verificadas as ocorrências de falsos positivos (FP), falsos negativos (FN), verdadeiros positivos (VP) e verdadeiros negativos (VN).

A sensibilidade é a capacidade que o modelo tem de classificar corretamente as amostras verdadeiras positivas, enquanto a especificidade é a capacidade que o modelo tem de classificar corretamente as amostras verdadeiras negativas.¹⁸ Os parâmetros sensibilidade e especificidade foram calculados de acordo com as Equações (3) e (4), respectivamente.

$$\text{Sensibilidade} = \frac{VP}{VP+FN} \quad (3)$$

$$\text{Especificidade} = \frac{VN}{VN+FP} \quad (4)$$

A precisão é a proporção de classificação correta, independente da classe da amostra,¹⁹ de acordo com a Equação 5.

$$\text{Precisão} = \frac{VN+VP}{VN+VP+FN+FP} \quad (5)$$

A eficiência é calculada pela média aritmética dos valores de sensibilidade e especificidade, em que o valor 1 indica uma eficiência de 100%, sugerindo, pois, que todas as amostras foram corretamente classificadas, conforme a sua classe de origem.²⁰

O CCM, representado na Equação 6, assume resultados com valores entre -1 e +1 onde um valor igual a +1 corresponde à predição perfeita, 0 corresponde à predição completamente aleatória e -1, corresponde à predição inversa.¹⁸

$$\text{CCM} = \frac{(VP \times VN - FP \times FN)}{\sqrt{(VP+FN)(VP+FP)(VN+FN)(VN+FP)}} \quad (6)$$

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos espectros MIR

A Figura 1 exibe os espectros MIR para as 74 combinações de biodiesel/diesel utilizadas no presente trabalho. Na avaliação desses espectros, não foi possível, a partir da inspeção visual dos comprimentos de onda, identificar ou correlacionar simultaneamente cada tipo de mistura de biodiesel/diesel. Uma vez que esta determinação é

de interesse, torna-se imprescindível a aplicação de um método quimiométrico, como da modelagem por PLS-DA.

Os espectros MIR correspondentes às bandas de absorção da mistura biodiesel/diesel estão associadas às vibrações, estiramento e deformação angular, que compreendem as faixas: 2955 cm⁻¹ atribuída à vibração de estiramento assimétrico da ligação C-H de grupo metila CH₃; 2924 cm⁻¹ referente à vibração de estiramento assimétrico da ligação C-H de grupo metileno (CH₂); 2853 cm⁻¹ relativo à banda de estiramento simétrico da ligação C-H de grupo metileno CH₂; 1746 cm⁻¹ correspondente às vibrações de C=O; 1456 cm⁻¹ atribuída à deformação angular assimétrica de tipo tesoura de CH₃; 1377 cm⁻¹ referente a deformação angular simétrica de tipo tesoura de CH₃; 1169 cm⁻¹ relativo às vibrações de estiramento da ligação do grupo CO em ésteres do tipo C=O- (OR) e 723 cm⁻¹ compreendendo a vibração de deformação angular tipo balanço de C-H do grupo metileno ρ[CH₂]_n, n≥4.^{21,22}

3.2. Modelo PLS-DA

A qualidade do modelo PLS-DA foi avaliada através dos valores obtidos para RMSECV, RMSEC, RMSEP e variância capturada em relação às variáveis latentes (VL), conforme Tabela 2.

Na avaliação dos erros quadráticos médios observa-se valores relativamente baixos, com percentagens dentro da reprodutibilidade do método normatizado. O valor de RMSEP foi inferior a 1% (v/v), em concordância com o método padrão ABNT NBR 15568.²³ Além disso,

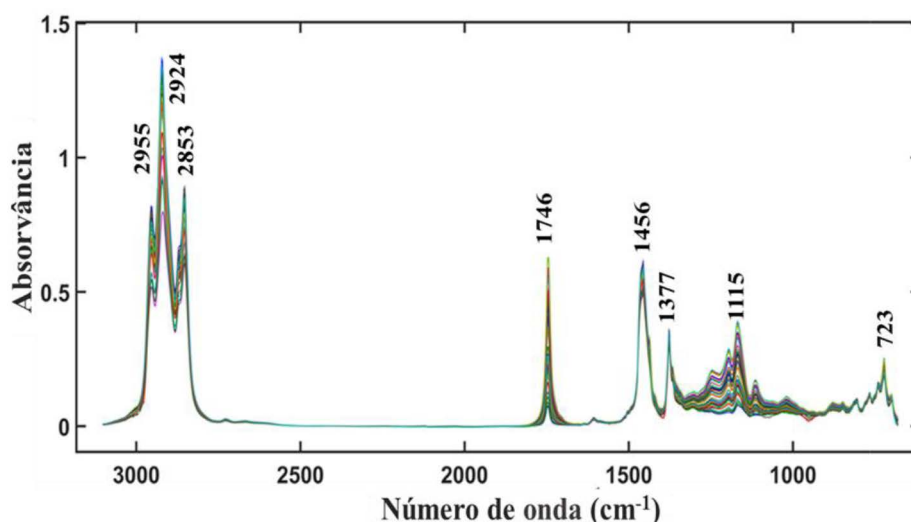


Figura 1. Espectros MIR do biodiesel metílico de Macaúba em mistura com diesel

Tabela 2. Valores dos parâmetros de exatidão dos modelos PLS-DA

Parâmetros	Valores do modelo PLS-DA	
	Macaúba	
RMSECV (% v/v)	0,22	
RMSEC (% v/v)	0,18	
RMSEP (% v/v)	0,19	
Variáveis Latentes	6	
Variância em X (%)	99,88	
Variância em y (%)	87,11	

Nota: %v/v (% volume/volume)

o RMSEP apresentou uma pequena diferença em relação ao RMSEC, demonstrando que não houve sobreajuste do modelo.

Para a construção do modelo foram utilizadas seis VL, que proporcionaram 99,88% da variância explicada na matriz **X** e 87,11% no vetor **y** (Tabela 1). Na Figura 2 é observado pela da inspeção dos pesos das VL, as que mais contribuíram para a diferenciação entre as classes. Essa avaliação foi realizada a partir do perfil dos espectros MIR da mistura B10/BX do biodiesel metílico de macaúba.

As variáveis de VL1 e VL2 apresentaram os maiores pesos influenciando, respectivamente, com 63,59% e 32,58% para a obtenção do resultado de classificação. Estas variáveis podem ser localizadas nas seguintes regiões espectrais: de 2979 a 2850 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento assimétrico da ligação C-H do grupo metila (CH_3) e às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H do grupo metileno (CH_2); de 1750 a 1730 cm^{-1} , relacionada à deformação axial ou estiramento de carbonila

(C=C) de éster; de 1500 a 1300 cm^{-1} , referentes às vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno; de 900-700 cm^{-1} , correspondente à deformação angular (tipo balanço) assimétrica C-H de grupo metileno (CH_2).^{21,24}

A Figura 3 exibe o gráfico de *leverage* versus *Q residuals* para o modelo PLS-DA desenvolvido. Nota-se que nenhuma das amostras foi considerada como *outlier*, uma vez que a região superior direita definida pelas linhas tracejadas não contém nenhum ponto. Entretanto, houve a ocorrência de amostras que apresentaram altos valores de resíduos, ou seja, que perpassaram o limite de resíduos. Contudo, estas não são consideradas anômalas, pois os valores de *leverage* apresentados para estes pontos estão à esquerda da influência crítica do valor de *leverage*.

A Figura 2 mostra a separação das amostras de treinamento e teste das classes discriminadas (B10 e BX) do biodiesel metílico de macaúba. As amostras pertencentes à blenda B10, em cada

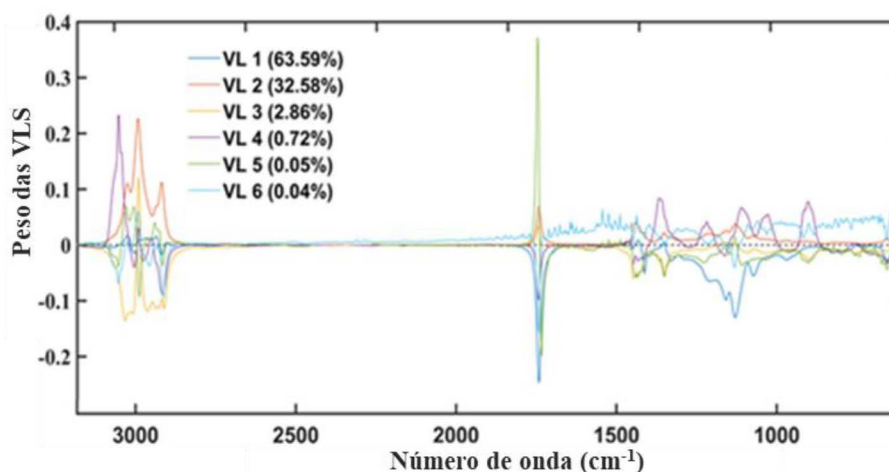


Figura 2. Gráfico dos pesos de VL1, VL2, VL3, VL4, VL5 e VL6 versus número de onda

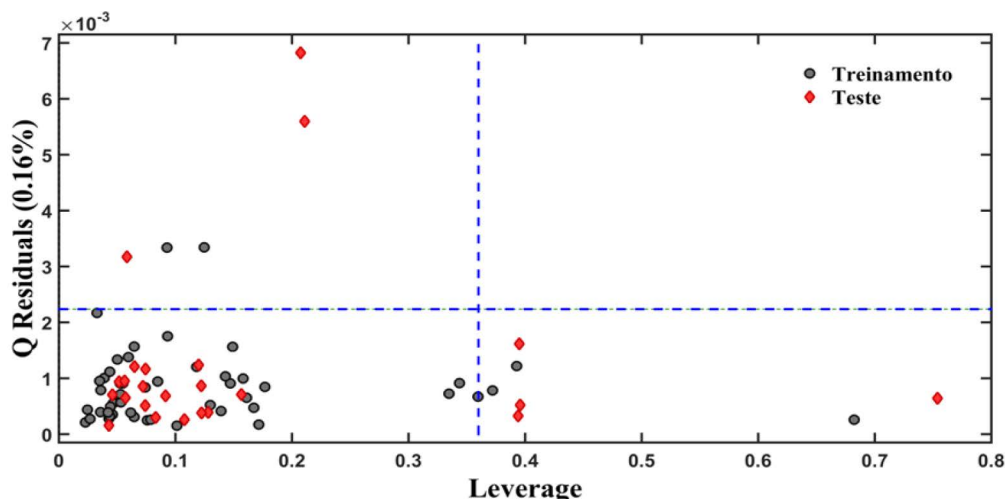


Figura 3. Gráfico de *leverage* versus *Q residuals* com 95% de confiança para o modelo PLS-DA do biodiesel metílico de Macaúba na mistura B10/BX

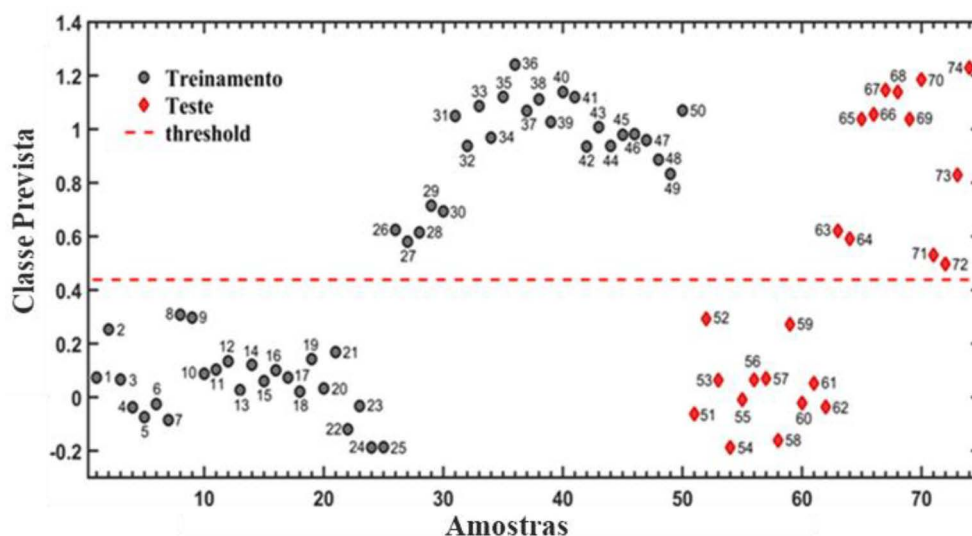


Figura 4. Valores de classe estimados para conjuntos de treinamento (●) e de teste (◆) pelo modelo PLS-DA na discriminação de amostras de B10 e BX do biodiesel metílico de macaúba

caso, se apresentam acima do limiar *Treshold*, e de BX abaixo desse limite, demonstrando a eficiência do modelo em classificar as amostras, com uma previsão de 100%.

O desempenho dos modelos construídos, também foi avaliado com base na Tabela de Confusão, como expresso a partir dos parâmetros de classificação para o conjunto de treinamento e de teste (Tabela 3).

De acordo com os resultados obtidos, observa-se tanto para o conjunto teste quanto para o conjunto treinamento, valores iguais a 100% na avaliação de sensibilidade, especificidade, precisão e eficiência. Assim, evidenciou-se

a excelente capacidade do modelo PLS-DA desenvolvido, em classificar corretamente as amostras, o que também pode ser percebido pelo Coeficiente de Correlação de Matthews (igual a + 1). Resultados similares também foram obtidos por outros autores. Mazivila *et al.*²⁵ verificaram precisão de 100% na discriminação da mistura biodiesel/ diesel (B5) usando espectroscopia no infravermelho médio e PLS-DA. Nespeca *et al.*²⁶ obtiveram coeficientes de correlação próximos a 99% e sensibilidade e especificidade de 100% ao detectar adulterantes na gasolina usando cromatografia em fase ultrarrápida e análise por PLS-DA.

Tabela 3. Parâmetros de classificação do modelo PLS-DA do biodiesel metílico de Macaúba na mistura B10/BX

Parâmetros	Valores dos modelos PLS-DA	
	Conjunto treinamento	Conjunto Teste
Taxa de Falso Positivo e Falso Negativo (%)	0	0
Taxa de Verdadeiro Positivo e Negativo (%)	100	100
Sensibilidade (%)	100	100
Especificidade (%)	100	100
Precisão (%)	100	100
Eficiência (%)	100	100
Coefficiente de Correlação de Matthew's	1	1

4. Conclusões

A combinação das técnicas analíticas/quimiométricas de espectroscopia MIR e PLS-DA permitiu discriminar, de maneira rápida e eficiente, as amostras de B10 e BX da mistura biodiesel/diesel, oferecendo a possibilidade de minimizar uso de solventes e reagentes.

Na avaliação dos erros quadráticos médios observou-se valores baixos (de até 0.22 %), com percentagens dentro da reprodutibilidade do método normalizado. Além disso, o RMSEP apresentou uma pequena diferença em relação ao RMSEC, demonstrando que não houve sobreajuste do modelo.

Os critérios de desempenho obtidos para o modelo desenvolvido, tais como sensibilidade, especificidade, precisão e eficiência, foram iguais a 100%, demonstrando a exatidão do modelo proposto para a classificação correta das amostras.

A boa performance obtida neste estudo, indica que as metodologias analíticas empregadas são viáveis, e poderiam ser utilizadas pelos órgãos de fiscalização para o controle da qualidade deste combustível.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro e aos professores Waldomiro Borges Neto e Ubirajara Coutinho Filho pela orientação e suporte técnico.

Referências Bibliográficas

¹ Aransiola, E. F.; Ojumu, T. V.; Oyekola, O. O.; Madzimbamuto, T. F.; Ikhu-Omoregbe, D. I. O. A Review of Current Technology for Biodiesel Production: State of the Art. *Biomass and Bioenergy* **2014**, *61*, 276. [CrossRef]

² Shahir, V. K.; Jawahar, C. P.; Suresh, P. R. Comparative Study of Diesel and biodiesel on CI Engine with Emphasis to Emissions - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *45*, 686. [CrossRef]

³ Hochscheidt, B. D.; Possamai, E. S.; Silva, M. P. M.; Dieter, J.; Silva, F. R.; Sequinel, R. *Revista Virtual Química* **2020**, *12*, 325. [CrossRef]

⁴ Sítio da Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>. Acesso em: 26 junho 2020.

⁵ Coppel, I. A. F.; Evaristo.; Guimarães, A. C.; Gil, J. M.; Gracia, L.N.; Ramos, P. M. Life cycle analysis of macauba palm cultivation: A promising crop for biofuel production. *Industrial Crops and Products* **2018**, *125*, 256. [CrossRef]

⁶ Ciconini, G.; Favaro, S. P.; Roscoe, R.; Miranda, C. H. B.; Tapeti, C. F.; Miyahira, M. A. M.; Bearari, L.; Galvani, F.; Borsato, A. V.; Colnago, L. A.; Naka, M. H. Biometry and Oil Content of *Acrocomia Aculeata* Fruits from the Cerrados and Pantanal Biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. *Industrial Crops and Products* **2013**, *45*, 208. [CrossRef]

⁷ Colombo, A. C.; Berton, L. H. C.; Diaz, B. G.; Ferrari, R. A. Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil. *Oilseeds & fats Crops and Lipids* **2018**, *25*, 108. [CrossRef]

⁸ Sítio da Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2019/agosto&item=ramp-798-2019>>. Acesso em: 21 maio 2020.

⁹ Suarez, C. A. G; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, 2014. [Link]

¹⁰ Rossi, G. Z.; Borges.; I. R.; Perego.; T. F.; Toledo, V. D. M.; Ferreira L. F. P. Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. *Journal of Engineering and Exact Sciences* **2018**, *4*, 2527. [CrossRef]

- ¹¹ Wise, B. M.; Gallagher, N. B.; Bro, R.; Shaver, J. M.; Windig, W.; Koch, R. S. PLS_Toolbox Version 4.0 for Use with MATLAB. Disponível em: < <https://usermanual.wiki/Document/PLSToolboxManualEVR.171763933/help> >. Acesso em: 31 junho 2019.
- ¹² Wold, S.; Sjostrom, M.; Eriksson, L. PLS-Regression: a Basic Tool of Chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2001**, *58*, 109. [CrossRef]
- ¹³ Valderrama, P.; Braga, J. W. B.; Poppi, R. J. Estado da Arte de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada. *Química Nova* **2009**, *32*, 1678. [CrossRef]
- ¹⁴ ASTM Standard E1655. Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005. Disponível em: < <https://www.metrohm.com/pt-br/aplicacoes/WP-029EN> >. Acesso em: 15 julho 2019.
- ¹⁵ Botelho, B. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014. [Link]
- ¹⁶ Março, P. H.; Valderrama, P.; Alexandrino L. G.; Poppi R. J.; Tauler, R. Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares: Description, Operation and Applications. *Química Nova* **2014**, *37*, 1525. [CrossRef]
- ¹⁷ Shiroma, C. ; Rodriguez-Saona, L. Application of NIR and MIR Spectroscopy in Quality Control of Potato Chips. *Journal of Food Composition Analysis* **2009**, *22*, 596. [CrossRef]
- ¹⁸ Almeida, M. R.; Deleon N. C.; Rocha, W. F. C.; Scafi, F.J.O.; Poppi R. P. Discrimination between Authentic and Counterfeit Banknotes Using Raman Spectroscopy and PLS-DA with Uncertainty Estimation. *Microchemical Journal* **2013**, *109*, 170. [CrossRef]
- ¹⁹ Xu, L.; Cai, C. B.; Cui, H. F, Ye, Z. H.; Yu, X. P. Rapid discrimination of pork in Halal and non-Halal Chinese ham sausages by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and chemometrics. *Meat Science* **2012**, *92*, 510. [Crossref]
- ²⁰ Worley, B.; Halouska, S.; Powers, R. Utilities for quantifying separation in PCA/PLS-DA scores plots. *Analytical Biochemistry* **2013**, *433*, 104. [Crossref]
- ²¹ Barbosa, L.C.A.; *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, 1a ed., UFV: Viçosa. 2008.
- ²² Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5a ed., Wiley: New York. 2004.
- ²³ Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15568: Biodiesel. Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por Espectrometria na região do infravermelho médio. [Link]
- ²⁴ Ruschel, C. F. C.; Te Huang. C.; Samios D.; Ferrão, F. F. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. *Química Nova* **2014**, *37*, 810. [CrossRef]
- ²⁵ Mazivila, S. J.; Mitsutake, H., de Santana F. B.; Gontijo, L. C.; Santos, D. Q.; Neto, W. B. Fast Classification of Different Oils and Routes Used in Biodiesel Production Using Mid Infrared Spectroscopy and PLS2-DA. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, *26*, 642. [CrossRef]
- ²⁶ Nespeca, M. G.; Hatanaka R. R.; Flumignanb, D. L.; Oliveira J. E. Rapid and Simultaneous Prediction of Eight Diesel Quality Parameters through ATR-FTIR Analysis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* **2018**, *215*, 211. [Crossref]