

MODELOS DE REGRESSÃO MULTIVARIADA EMPREGANDO SELEÇÃO DE INTERVALOS PARA A QUANTIFICAÇÃO DO BIODIESEL EM BLENDA BIODIESEL/DIESEL

Janice Z. Francesquett¹, Mariela S. Viera¹, Rodrigo H. Lovato¹, Daniela Fachini², Annelise E. Gerbase², Adilson B. da Costa¹, Marco F. Ferrão^{2*}

¹Mestrado em Sistemas e Processos Industriais – Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC) – Santa Cruz do Sul, RS - Brazil

²Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre, RS – Brazil

*E-mail:mferrao@gmail.com

Submetido em 23 de junho de 2010.

Aceito em 23 de setembro de 2010.

RESUMO

No presente trabalho foram analisados e comparados modelos de regressão multivariados por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) e por mínimos quadrados parciais por exclusão (biPLS) que selecionaram regiões do espectro mais adequadas, retirando informações não relevantes e otimizando o modelo de calibração, a fim de determinar a concentração de biodiesel em blendas de biodiesel/diesel a partir de dados obtidos por espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (HATR-FTIR). Foram utilizadas 45 amostras de blendas biodiesel/diesel com concentrações de 8 a 30% de biodiesel e os espectros foram adquiridos em dois distintos espectrofotômetros e misturados aleatoriamente para a realização dos modelos, onde foram construídos modelos para calibração utilizando 2/3 dos espectros das amostras obtendo assim os valores de RMSECV, e o restante dos espectros foram empregados no conjunto de previsão, obtendo então os valores de RMSEP. Os dados espectrais foram autoescalados (AUTO) ou centrados na média (MEAN), com ou sem o emprego da correção multiplicativa de sinal (MSC). A utilização dos métodos de seleção das faixas espectrais aplicados aos espectros por ATR se mostrou viável para a quantificação do biodiesel nas blendas, sendo que a utilização da espectroscopia no infravermelho apresenta vantagens como à necessidade de pequena quantidade de amostra e baixo tempo de análise, além de ser um procedimento não destrutivo e não gerador de resíduos, otimizando assim o processo em questão.

Palavras-chave: blendas de biodiesel/diesel, regressão multivariada, HATR-FTIR, seleção de variáveis.

1. Introdução

Com o aumento gradativo da necessidade de combustíveis e os diversos fatores associados como problemas ambientais, políticos e econômicos, tem-se no momento, uma maior conscientização sobre as fontes de energias renováveis que minimizem o impacto ambiental, sejam economicamente competitivas, tecnicamente realizáveis, ambientalmente aceitáveis e com grande disponibilidade. Com base nesta questão, tem-se como alternativa, a utilização de energias renováveis como biocombustíveis, biomassa, ondas, hídrica, energia solar e eólica, a fim de substituir a utilização de combustíveis fósseis [1].

O interesse na pesquisa, desenvolvimento e produção de biocombustíveis ultimamente tem sido foco de diversas áreas, que incluem demanda mundial pelos combustíveis, preocupação com o meio ambiente, desenvolvimento agrícola, segurança energética, entre outros fatores [2]. A busca de fontes alternativas de energia tem se concentrado no desenvolvimento de insumos básicos de fontes renováveis que possam substituir os derivados do petróleo, que possuam grande disponibilidade, apresentem biodegradabilidade e baixo custo [3].

Em meio a este cenário, em busca de fontes alternativas de energia, os óleos vegetais apresentam grande viabilidade na substituição ao óleo diesel principalmente pelo fato de não necessitarem de modificações nos motores, proporcionarem alto rendimento energético, não contribuírem para geração da chuva ácida, não conter enxofre em sua composição, gerar menos gases poluentes e reduzir dióxido de carbono na atmosfera, gás que caracteriza o efeito estufa. Neste contexto, a alternativa apresentada até o momento com maior viabilidade tem sido o biodiesel, principalmente por ser biodegradável, ambientalmente correto, e pela a capacidade de fazer funcionar um motor de compressão sem causar danos ao mesmo [4-5].

Visando a utilização do biodiesel como fonte energética, alguns países têm estabelecido programas de subsídio ou de uso obrigatório nas misturas com diesel como é o caso do Brasil [2], que viabiliza a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira visando incrementar em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis, fixando no momento a utilização mínima obrigatória de 3% em volume de biodiesel ao óleo diesel

comercializado [6]. A partir daí deu-se uma contínua elevação dos percentuais de biodiesel no diesel, e de acordo com a Resolução de nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) de 26 de outubro de 2009 aumentou de 4% a 5% a porcentagem de biodiesel no diesel a partir de 1º de janeiro de 2010 [7].

O desenvolvimento de metodologias para análise de misturas biodiesel/diesel passa a ser um recurso estratégico no controle de qualidade do combustível a ser disponibilizado nos postos de abastecimento, no entanto, no Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é responsável por especificar e propor métodos de análise do biodiesel, estabelecendo padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização, e define os métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e International Organization for Standardization (ISO) [7].

O interesse pelo desenvolvimento de procedimentos automatizados e rápidos a fim de monitorar a qualidade dos combustíveis, leva a crescente busca por novas metodologias, principalmente pesquisas visando a utilização de instrumentos que sejam capazes de fornecer resultados para diversos parâmetros de qualidade de forma rápida e que exija um pequeno volume de amostra. Estudos relacionados apresentam que a espectroscopia no infravermelho próximo e Raman juntamente análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) tem apresentado bastante eficiência em diversas análises de propriedades dos combustíveis [8].

Neste sentido, este trabalho propõe o desenvolvimento de uma metodologia analítica limpa, rápida e não destrutiva capaz de quantificar a presença de biodiesel em blends de biodiesel/diesel utilizando espectroscopia no infravermelho e regressão multivariada empregando seleção por intervalos.

1.1. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) associada à reflectância total atenuada (ATR) é um método bastante eficaz que simplifica a realização das análises. Consiste no contato da amostra com um elemento de reflexão interna construído de um material com alto índice de refração, normalmente, seleneto de zinco (ZnSe), onde ocorre uma reflexão com a passagem de um feixe de radiação de um meio mais denso para um menos denso. A fração do feixe de luz incidente refletida aumenta de forma direta e progressiva ao ângulo de incidência, e a reflexão se torna completa quando excede um determinado ângulo crítico [9].

Guariero *et al.* [5] apresentaram que a espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta analítica que pode ser utilizada para quantificar misturas de biodiesel/diesel, principalmente pela existência de bandas distintas no espectro no infravermelho do diesel mineral e do biodiesel permitindo

assim, que esse tipo de análise seja aplicado para quantificar o percentual de biodiesel misturado ao diesel.

1.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é um método utilizado em análises de calibração multivariada que permite a construção de modelos para a previsão de concentração ou de outras propriedades úteis, utilizando as informações espectrais [10].

Visando a eficiência do modelo, ele deve descrever a melhor situação real levando em conta o maior número possível de variações. Neste método de calibração, algumas medidas podem ser usadas e analisadas para a determinação correta do número apropriado de fatores ou variáveis latentes a serem utilizados no modelo, como o erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) [11].

Outro aspecto importante trata-se da seleção da região espectral mais adequada para a modelagem de determinada propriedade, visto que nem todo o sinal espectral contém informações úteis para a construção de um determinado modelo de regressão multivariado. Visando melhorar o desempenho das técnicas de calibração, alguns procedimentos utilizam a seleção de regiões espectrais que associadas à propriedade em questão resultam num melhor modelo de calibração, evitando que variáveis desnecessárias interfiram na modelagem, otimizando-se assim, o modelo [12].

Os resultados apresentados no trabalho desenvolvido por Oliveira *et al.* [13] mostraram a importância da escolha da região espectral na construção de modelos de calibração por PLS a partir de uma metodologia simples, a qual se baseia na análise da distribuição espectral da incerteza relativa de concentração.

Os métodos de seleção de variáveis mais comumente utilizados são descritos por Xiaobo *et al.* [14] e incluem inicialmente abordagens clássicas como a seleção manual baseada no conhecimento do especialista (onde se faz necessária uma vasta experiência e entendimento da espectroscopia e da relação entre a região de absorção no infravermelho e o parâmetro a ser analisado, que normalmente são de natureza não-linear, dificultando o processo) [15]; a seleção univariada e a seleção sequencial como a regressão linear múltipla (MLR) que gera modelos fáceis de interpretar, porém, são na maioria das vezes afetados pela colinearidade entre as variáveis.

A partir destes, existem métodos mais sofisticados como o algoritmo de projeções sucessivas (SPA) que emprega operações simples em um espaço vetorial para a obtenção de subconjuntos de variáveis com pequena colinearidade [16] e o método de eliminação de variáveis não informativas (UVE), que atua eliminando as variáveis com menos informação ou menos importância com relação à análise (ou propriedade) desejada [17].

Ainda pode-se utilizar a técnica *Simulated Annealing* (SA) que tem sido amplamente aplicada em problemas de otimização e baseia-se em uma otimização probabilística global, aumentando a robustez do modelo e aumentando sua capacidade preditiva [18].

Já o emprego das redes neurais artificiais (ANN) consiste em um número de unidades de processamentos (ou neurônios) ligadas por interconexões modificáveis, se trata de uma metodologia mais flexível por ter a possibilidade de utilização de funções lineares ou não (ou combinações das mesmas), porém requer tempo e domínio do assunto principalmente pelo motivo da interpretação do modelo não ser tão simples [19,20].

O algoritmo genético (GA) é uma técnica de otimização que emprega heurística probabilística e é capaz de calibrar as misturas com espectros quase idênticos sem perder a capacidade de predição, sendo uma importante técnica utilizada para seleção de regiões espectrais para regressão linear múltipla [21, 22, 23, 24].

Além de estratégias heurísticas, outros algoritmos determinísticos baseados na seleção de intervalos como métodos de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS), mínimos quadrados parciais por exclusão, (biPLS), métodos de mínimos quadrados parciais por sinergismo (siPLS) e métodos de mínimos quadrados parciais por inclusão (fiPLS) tem apresentado bons resultados para dados obtidos por espectroscopia molecular [14]. Neste trabalho foram utilizados os métodos de seleção de variáveis por iPLS e biPLS, detalhados a seguir.

1.3. Mínimos Quadrados Parciais por Intervalo (iPLS)

O método de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) é um algoritmo recentemente desenvolvido com a finalidade de pesquisar e selecionar as regiões espectrais, localizando o conjunto de variáveis que podem resultar nos melhores modelos, eliminando de informação não relevantes como bandas que não contenham nenhuma informação das espécies ou propriedades a serem analisadas, além de eliminar parte dos ruídos do sistema [13].

Os critérios para escolha da região espectral a ser utilizada na modelagem vão desde o conhecimento do sistema analisado, da experiência do analista à análise de parâmetros como avaliação da correlação da região selecionada com o método de referência (R^2), análise da distribuição espectral da relação sinal-ruído, avaliação da raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada (RMSECV) e dos erros médios de previsão (RMSEP) [13-25].

Borin & Poppi [26] realizaram experimentos utilizando espectroscopia no infravermelho médio e iPLS para quantificação de contaminantes em óleos lubrificantes e a partir da seleção de regiões do espectro obtiveram bons resultados, com erros de predições entre 0,23 a 0,37%.

Pereira *et al.* [27] investigaram a utilização da espectroscopia no infravermelho próximo para determinar simultaneamente parâmetros de qualidade como acidez, índice de refração e viscosidade em quatro tipos de óleos vegetais (milho, soja, canola e girassol), propondo através da combinação da região espectral selecionada por iPLS e métodos de seleção de variáveis por um algoritmo de projeções sucessivas; a obtenção de modelos de regressão linear múltipla baseados numa pequena região do comprimento de onda. Através deste estudo concluíram que com uma única calibração é capaz de analisar cada parâmetro, não necessitando o desenvolvimento de diferentes modelos para cada tipo de óleo.

1.4. Mínimos Quadrados Parciais por Exclusão (biPLS)

O método de otimização por biPLS remove regiões espectrais sem relevância, na qual os modelos PLS são inicialmente calculados. São construídos modelos de PLS deixando de fora um intervalo por vez, e eliminando assim, o intervalo que quando deixado de fora resulta no pior modelo, isto é, aquele que resulta no RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation) mais alto. Esse procedimento é continuado até que haja um intervalo restante e os resultados comparados com as etapas anteriores para identificar o modelo melhor dentre todos os desenvolvidos [28].

Xiaobo *et al.* [29] realizaram uma pesquisa a fim de selecionar eficientes regiões de comprimentos de onda por espectroscopia no infravermelho próximo e modelos de mínimos quadrados parciais por exclusão (biPLS) e por inclusão (fiPLS) para determinar o teor de sólidos solúveis em maçãs. Os intervalos escolhidos pelos modelos biPLS e fiPLS não foram os mesmos, sendo que o fiPLS selecionou 10 intervalos enquanto o biPLS selecionou apenas 5 intervalos, porém, menores erros de predição foram encontrados com a utilização da seleção de intervalos proposta por fiPLS.

O número de acidez total (TAN) de óleos lubrificantes utilizados em motores de gás foram determinados por Felkel *et al.* [30], utilizando dados espectrais do infravermelho e modelos de regressão multivariada como iPLS, biPLS e dyn-biPLS. Os melhores resultados foram obtidos a partir da seleção de variáveis obtidas através de conhecimentos espectroscópicos juntamente com o conhecimento do especialista diante do processo de envelhecimento dos óleos lubrificantes, aplicação de modelo biPLS ou dyn-PLS e de um algoritmo genético.

Wu *et al.* [31] compararam diferentes algoritmos de seleção do comprimento de onda de espectros no infravermelho próximo visível para quantificar teor de sólidos solúveis e pH de amostras de suco de uva, dentre eles, métodos de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS), por sinergismo (siPLS), por exclusão (biPLS) e algoritmos de projeções sucessivas (SPA).

2. Parte Experimental

Foram utilizadas 45 blendas binárias formuladas a partir de dois tipos de óleo diesel, o interior e o metropolitano cedidos pela Refinaria do Alberto Pasqualini (REFAP), Esteio - RS, numa faixa de concentração variando de 8-30% (v/v) em biodiesel constituído de ésteres metílicos de óleo de soja doados pela Oleoplan S.A, Veranópolis – RS.

Os espectros foram adquiridos em triplicatas, na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, utilizando uma acessório de reflectância total atenuada horizontal (HATR) com cristal de ZnSe da PIKE Technologies e as análises foram adquiridas em dois espectrofotômetros distintos, um Nicolet Magna 550 e um Shimadzu IR Prestige.

Para a construção dos modelos foram utilizadas 2/3 das amostras para a calibração (incluindo a primeira e a última concentração) para obter assim os valores de RMSECV, e o restante das amostras foram empregadas nos conjuntos de previsão, obtendo então os valores de RMSEP.

Como os dados foram adquiridos através de dois equipamentos foram feitos modelos misturando aleatoriamente o conjunto de dados advindos dos espectrofotômetros Nicolet e Shimadzu. A Tabela 1 apresenta o número de amostras utilizadas para a calibração e validação, bem como as que foram excluídas do conjunto de dados identificadas como anômalas (*outliers*).

Tabela 1. Composição do conjunto de dados empregado.

	Calibração Cruzada	Previsão
Conjunto de dados	Nicolet / Shimadzu	Nicolet / Shimadzu
<i>Outliers</i>	3	2
Total de amostras	57	28

Os pré-processamentos utilizados foram auto escalados (AUTO), que consiste em centrar os dados na média e dividi-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada comprimento de onda ou centrados na média (MEAN), com ou sem o emprego da correção multiplicativa de sinal (MSC) para minimizar os efeitos de espalhamento de luz [32].

A seleção de regiões espectrais foi realizada através dos algoritmos iPLS, sendo que o algoritmo biPLS foi empregado para o melhor modelo preditivo obtido no iPLS, utilizando-se o iToolbox [33] em ambiente MATLAB 7.0.

3. Resultados e Discussões

Comparando os modelos construídos para o iPLS, obteve-se melhores resultados utilizando o pré processamento centrado na média com aplicação de correção multiplicativa de sinal (MSC), sendo que, a partir desta análise, foram então confeccionados modelos biPLS para 8, 16 e 32 intervalos utilizando este mesmo pré-processamento.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados dos modelos iPLS e siPLS e os respectivos valores de RMSECV e RMSEP, onde pode-se destacar o modelo obtido através do algoritmo iPLS dividido em 8 regiões empregando o intervalo 2 que foi o que apresentou menores erros de calibração e previsão.

Tabela 2. Resultados obtidos para as melhores regiões espectrais selecionadas para os modelos iPLS e biPLS, e respectivos valores de RMSECV e RMSEP.

Modelo	Intervalo (os)	Vls	RMSECV	RMSEP
Global	Todos	2	0,395	0,474
ipls4	1	2	0,304	0,284
ipls8	2	2	0,267	0,248
ipls16	4	5	0,281	0,275
ipls32	8	4	0,284	0,277
bi8BMM	1 5 6	5	0,27	0,278
bi16BMM	1 5 7 11	5	0,238	0,298
bi32BMM	1 16 21 22 28	5	0,277	0,339

Na Figura 1 é apresentado o espectro do modelo de iPLS dividido em 8 sub-regiões e seus respectivos erros de validação cruzada para cada intervalo e para o espectro inteiro. Com análise nesta figura é possível verificar que a região indicada com menores valores de erro é apresentada pelo intervalo 2, que corresponde a região espectral na faixa de 1070-1489 cm^{-1} , sendo que, contém as ligações C-O dos ésteres, que são na realidade duas vibrações assimétricas acopladas: C-C(=O)-O e O-C-C, que ocorrem entre 1300 e 1000 cm^{-1} [5], que está correlacionada com a concentração de biodiesel nas blendas de biodiesel:diesel.

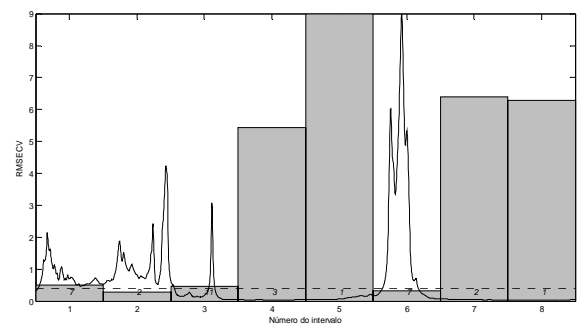


Figura 1. Valores de RMSECV para os intervalos (altura das barras) e para o modelo global (linha tracejada). Os números dentro das barras correspondem às Variáveis Latentes para cada intervalo.

Dentre os modelos de biPLS construídos pode-se destacar o modelo subdividido em 16 intervalos agrupadas em 4 regiões conforme destacadas na Figura 2, que apresentou valores de erro de calibração menores.

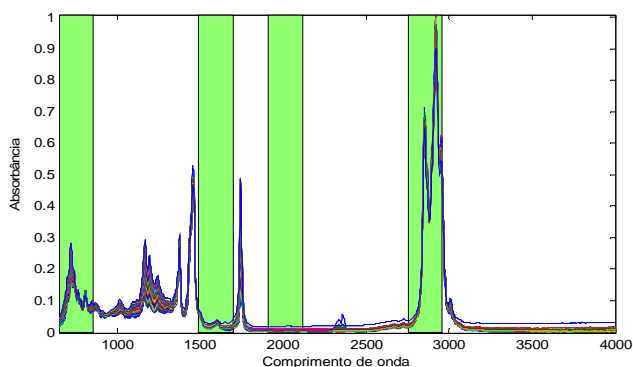


Figura 2. Regiões espectrais selecionadas para o modelo biPLS dividido em 16 intervalos.

Na Figura 3 têm-se o gráfico de indicando o cruzamento dos dados de referência das amostras de blendas de biodiesel em diferentes concentrações e dos dados obtidos por espectroscopia no infravermelho utilizando as regiões do espectro evidenciadas na Figura 2, obtendo o valor do erro médio de 0,238 e apresentando coeficiente de correlação de 0,9991.

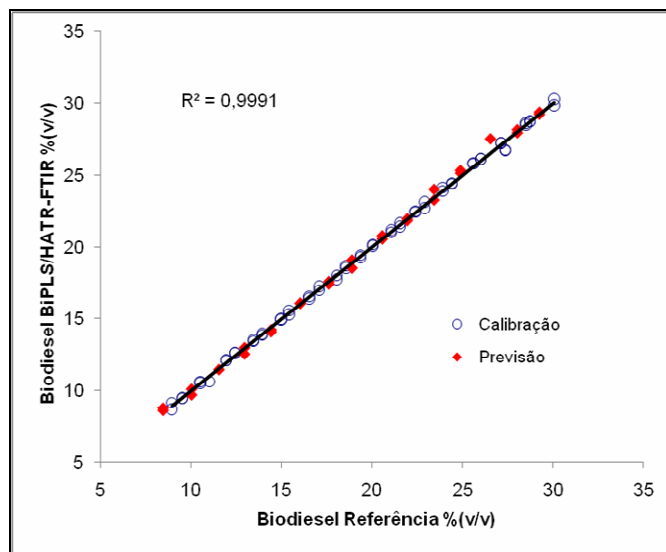


Figura 3. Valores de referência versus valores previstos para o modelo biPLS dividido em 16 intervalos para quantificação de Biodiesel.

4. Conclusões

Os métodos utilizados para a construção de modelos de regressão por mínimos quadrados parciais para análise da concentração de biodiesel no diesel, a partir dos sinais espectrais de reflectância total atenuada no infravermelho médio com transformada de Fourier (ATR-FTIR) e seleção de fragmentos do espectro, se mostraram eficientes estratégias de otimização.

Tanto os modelos obtidos por *i*PLS, como por *bi*PLS apresentaram resultados satisfatórios, mostrando uma

metodologia mais limpa e mais rápida, além de apresentar a potencialidade desta técnica para futuras metodologias para determinação de outros parâmetros de qualidade em blendas de biodiesel/diesel.

5. Agradecimentos

Esse trabalho teve o apoio financeiro da FAPERGS, CNPq, FAP-UNISC, BIPPS-UNISC, Oleoplan, REFAP, LABCOM/CECOM-IQ/UFRGS e CAPES.

MULTIVARIATE REGRESSION MODELS USING INTERVAL SELECTION FOR QUANTIFICATION OF THE BIODIESEL IN BIODIESEL/DIESEL BLENDS.

ABSTRACT: In the present work multivariate regression models using interval partial least square (*i*PLS) and backward interval partial least square (*bi*PLS) had been analyzed and compared. *i*PLS and *bi*PLS models had been developed to determine the concentration of biodiesel in blends of biodiesel/diesel using infrared spectroscopy signals. 45 samples with concentrations in range 8-30% of biodiesel, and two distinct spectrophotometers were used. Both the techniques (*i*PLS and *bi*PLS) using the data obtained by HATR-FTIR if had shown promising to develop simpler, faster and non-destructive methodologies for the biodiesel determination in commercial blends.

Keywords biodiesel/diesel blends, multivariate regression, HATR-FTIR, variable selection.

Referências

- [1] BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. *Talanta*, 77, 144-151, 2008.
- [2] DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. *Química Nova*, 32, 776-792, 2009.
- [3] SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. *Química Nova*, 32, 768-775, 2009.
- [4] BARROS, A. A. C.; WUST, E.; MEIER, H. F. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 13, 255-262, 2008.
- [5] GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. GUARIEIRO, L. L. N. *Química Nova*, 31, 421-426, 2008.
- [6] Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. *BODIESEL*. (2009) Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>. Acesso em junho de 2009.
- [7] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em dezembro de 2009.
- [8] CRAMER, J. A.; KRAMER, K. E.; JOHNSON, K. J.; MORRIS, R. E.; ROSE-PEHRSSON, S. L. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 92, 13-21, 2008.

- [9] RIVERO, E. G. ; MARDER, L. ; FERRÃO, M. F. ; HERMES, C. L. ; COSTA, A. B. *Applied clean technologies to the study of pharmaceutical formulations*. Anais do XIV International Conference on Industrial Engineering and Operations Management. Rio de Janeiro: ABEPRO, **2008**.
- [10] BRERETON, Richard G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. West Sussex: Wiley, 2003. 489 p.
- [11] SOUZA, J. S., FERRÃO M. F. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 42, 437-445, **2006**.
- [12] PARISOTTO, G.; MARQUES, M.; HERMES, A. L.; FLORES, E. M. M.; FERRÃO, M. F. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 1, 38-48, **2009**.
- [13] OLIVEIRA, F. C. C.; SOUZA, A. T. P. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; RUBIM, J. C. *Química Nova*, 27, 218-225, **2004**.
- [14] XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M. J. W.; HOLMES, M.; HANPIN, M. *Analytica Chimica Acta*, 667, 14-32, **2010**.
- [15] SATO, H.; KIGUCHI, M.; KAWAGUCHI, F.; MAKI, A. *NeuroImage*, 21, 1554-1562, **2004**.
- [16] ARAÚJO, M.C.U.; SALDANHA, T.C.B.; GALVÃO, R.K.H.; YONEYAMA, T.; CHAME, H.C.; VISANI, V. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 57, 65-73, **2001**.
- [17] WU, W.; GUO, Q.; JOUAN-RIMBAUD, D.; L-MASSART, D. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 45, 39-53, **1999**.
- [18] SWIERENGA, H.; WÜLFERT, F.; NOORD, O.E.; WEIJER, A.P.; SMILDE, A.K.; BUYDENS, L.M.C. *Analytica Chimica Acta*, 411, 121-135, **2000**.
- [19] WU, W.; L-MASSART, D. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 35, 127-135, **1996**.
- [20] TODESCHINI, R.; GALVAGNI, D.; VILCHEZ, J.L.; DEL OLMO, M.; NAVAS, N. *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 93-98, **1999**.
- [21] FURTADO, J.C., FERRÃO, M.F., KONZEN, P.H.A., MOLZ, R.F., BASSANI, I.A., *Tecno-Lógica*, 6, 41-71, **2002**.
- [22] PASTI, L.; D. -RIMBAUD, D.; L-MASSART, D.; NOORD, O.E.D. *Analytica Chimica Acta*, 364, 253-263, **1998**.
- [23] LUCASIU, C.B.; BECKERS, M.L.M.; KATEMAN, G. *Analytica Chimica Acta*, 286, 135-153, **1994**.
- [24] GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U.; MARTINS, M.D.N.; JOSÉ, G.E.; PONTES, M.J.C.; SILVA, .E.C.; SALDANHA, T.C.B. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 81, 60-67, **2006**.
- [25] FACHINI, D.; SILVA, R. B.; MARDER, L. FERRÃO, M. F.; GERBASE, A. E. *Otimização de modelos de regressão multivariados visando estimar o valor de hidroxilas em polióis de origem petroquímica e vegetal*. Anais do XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro: ABEPRO, **2008**.
- [26] BORIN, A.; POPPI, R. J. *Vibrational Spectroscopy*, 37, 27-32, **2005**.
- [27] PEREIRA, A. F. C.; PONTES, M. J. C.; GAMBARRA NETO, F. F.; SANTOS, S. R. B.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. *Food Research International*, 41, 341-348, **2008**.
- [28] MULLER, V.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C.; COSTA, J. M.; CORBELLINI, V. A.; SCROFERNEKER, M. L. *Aplicação do biPLS na previsão da atividade lipase de agentes da cromoblastomicose através de espectroscopia no infravermelho*. Anais do XXVI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Fortaleza: ABEPRO, **2006**.
- [29] XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; YANXIAO, L. *Vibrational Spectroscopy*, 44, 220-227, **2007**.
- [30] FELKEL, Y.; DÖRR, N.; GLATZ, F.; VARMUZA, K. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 101, 14-22, **2010**.
- [31] WU, D.; HE, Y.; NIE, P.; CAO, F.; BAO, Y. *Analytica Chimica Acta*, 659, 229-237, **2010**.
- [32] MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. M. C. *Ciência Tecnologia dos Alimentos*, 25, 25-31, **2005**.
- [33] NORGAARD, L.; SAUDLAND, A.; WAGNER, J.; NIELSEN J.P.; MUNCK, L.; ENGELSEN, S.B. *Applied Spectroscopy*, 54, 413-419, **2000**.