

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Maria J. de Magalhães Firmino

**DESENVOLVIMENTO DE MODELOS QUIMIOMÉTRICOS BASEADOS EM
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PORTÁTIL PARA
QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL HIDROTRATADO (HVO) EM
MISTURAS COM BIODIESEL E DIESEL DE PETRÓLEO**

Belo Horizonte

2025

UFMG/ICEx/DQ. 1639^a

D. 892^a

Maria J. De Magalhães Firmino

**DESENVOLVIMENTO DE MODELOS QUIMIOMÉTRICOS BASEADOS EM
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PORTÁTIL PARA
QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL HIDROTRATADO (HVO) EM
MISTURAS COM BIODIESEL E DIESEL DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof^o Dr. Marcelo Martins de Sena

Coorientador: Dr. Júlio César Laurentino Alves

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

F525d Firmino, Maria José de Magalhães.
2025 Desenvolvimento de modelos quimiométricos baseados em espectroscopia no
D infravermelho próximo portátil para quantificação de óleo vegetal hidrotratado (HVO)
em misturas com biodiesel e diesel de petróleo [manuscrito] / Maria José de Magalhães
Firmino. 2025.

89 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcelo Martins de Sena.

Coorientador: Júlio César Laurentino Alves.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de
Química.

Bibliografia: f. 71-75.

Apêndices: f. 76-89.

1. Química analítica – Teses. 2. Quimiometria – Teses. 3. Análise espectral – Teses.
4. Óleos vegetais como combustível – Teses. 5. Biodiesel – Teses. I. Sena, Marcelo
Martins de, Orientador. II. Alves, Júlio César Laurentino, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx



"Desenvolvimento de Modelos Quimiométricos Baseados Em Espectroscopia No Infravermelho Próximo Portátil Para Quantificação de Óleo Vegetal Hidrotratado (HVO) Em Misturas Com Biodiesel e Diesel de Petróleo"

Maria José de Magalhães Firmino

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Martins de Sena - Orientador
UFMG

Dr. Júlio César Laurentino Alves - Coorientador
Vibra Energia S. A.

Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG

Profa. Camila Nunes Costa Corgozinho
UFMG

Belo Horizonte, 06 de fevereiro de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Martins de Sena, Professor do Magistério Superior**, em 06/02/2025, às 17:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Ramos de Almeida, Professora do Magistério Superior**, em 06/02/2025, às 18:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Camila Nunes Costa Corgozinho, Professora do Magistério Superior**, em 06/02/2025, às 21:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Julio Cesar Laurentino Alves, Usuário Externo**, em 10/02/2025, às 15:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3939085** e o código CRC **25872FA4**.

Ao meu pai (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Ao Marcelo e ao Júlio, pela orientação, conselhos, conhecimentos compartilhados e dedicação a esse trabalho.

À professora Mariana, pelos conselhos e sugestões.

Aos colegas de laboratório, pelo companheirismo e parceria, por todos os momentos descontraídos e também de desespero, pelas risadas e piadas ruins, pelas discussões que contribuíram tanto para o meu trabalho e pelas “brincas” quando necessário.

À Vibra Energia, por fornecer as amostras de diesel renovável HVO, biodiesel e diesel de petróleo. Sem elas esse trabalho não teria sido possível.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG.

Ao Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC), pelas análises.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e Fapemig, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O óleo vegetal hidrotratado (HVO), também conhecido como diesel renovável, tem se mostrado uma alternativa viável ao uso de combustíveis derivados de petróleo. O método de referência usado para quantificação desse combustível em diesel de petróleo, ASTM D6866-18, baseado na medição do teor de radiocarbono, é complexo e de custo relativamente alto. Além disso, ele quantifica o teor total de combustíveis derivados de base biológica em uma mistura, não quantificando teores individuais de diferentes biocombustíveis. Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de um método analítico direto, simples e de baixo custo para a quantificação de diesel renovável HVO em misturas com biodiesel e diesel de petróleo, usando espectroscopia portátil no infravermelho próximo (NIRS) associada ao método de calibração multivariada de mínimos quadrados parciais (PLS). Amostras de HVO, diesel de petróleo e biodiesel foram fornecidas pela Vibra Energia S. A. (São Paulo, Brasil). Misturas foram preparadas com diferentes proporções entre os três componentes e analisadas utilizando o equipamento MicroNIR® 1700. Os espectros obtidos foram pré-processados usando variação normal padrão (SNV), e centrados na média. As amostras foram divididas em conjuntos de calibração e de validação de duas formas diferentes, e foi construído um modelo com as amostras separadas de cada forma. Também foram testados modelos com variáveis selecionadas baseadas nos escores de importância de projeção de variáveis (VIP escores) e modelos de quantificação de biodiesel. Os modelos foram avaliados quanto à linearidade, veracidade, precisão, inverso da sensibilidade analítica, viés, limites de detecção e quantificação e robustez. Os menores valores de raiz quadrada dos erros quadráticos médios de calibração (RMSEC) e previsão (RMSEP) para quantificação de HVO foram 0,93% (v/v) e 0,81% (v/v), respectivamente, obtidos com o modelo construído com amostras selecionadas pelo algoritmo Kennard-Stone e variáveis selecionadas. Para quantificação de biodiesel, os menores valores foram obtidos com o modelo construído com todas as variáveis (RMSEP 0,38% (v/v) e RMSEC 0,29% (v/v)). Todos os modelos foram considerados precisos, lineares e robustos a variações na temperatura do ambiente e tipo de agitação no preparo das misturas. Não foi detectada a presença de erros sistemáticos. O método desenvolvido demonstrou ser uma alternativa viável ao método de referência. Os resultados obtidos foram adequados, baseado nas figuras de mérito estimadas, e o método é mais simples, rápido, verde (não consome reagentes/solventes) e de menor custo em comparação ao método de referência ASTM D6866-18. Além disso, as análises podem ser feitas no local de uso da amostra.

Palavras-chave: diesel renovável; quimiometria; PLS; quantificação; portabilidade.

ABSTRACT

Hydrotreated vegetable oil (HVO), also known as renewable diesel, has proven to be a viable alternative to the use of petroleum-derived fuels. The reference method used to quantify this fuel in petroleum diesel, ASTM D6866-18, based on the measurement of radiocarbon content, is complex and relatively expensive. In addition, it quantifies the total content of bio-based fuels in a blend, not quantifying individual contents of different biofuels. Therefore, the objective of this work was to develop a direct, simple and low-cost analytical method for the quantification of renewable diesel HVO in blends with biodiesel and petroleum diesel, using portable near-infrared spectroscopy (NIRS) associated with the multivariate partial least squares (PLS) calibration method. Samples of HVO, petroleum diesel, and biodiesel were supplied by Vibra Energia S. A. (São Paulo, Brazil). Blends were prepared with different proportions of the three components and analyzed using the equipment MicroNIR® 1700. The obtained spectra were preprocessed using standard normal variation (SNV) and mean centering. The samples were divided into calibration and validation sets in two different ways, designed calibration and the algorithm Kennard-Stone, and a model was built with the samples separated from each way. Models with selected variables based on variable importance in projection (VIP) scores, and biodiesel quantification models built with designed calibration were also tested. The models were evaluated by estimating linearity, accuracy, precision, inverse of analytical sensitivity, bias, detection and quantification limits, and robustness. The lowest root mean square errors of calibration (RMSEC) and prediction (RMSEP) for HVO quantification were 0.93% (v/v) and 0.81% (v/v), respectively, obtained by the model built with samples selected by the Kennard-Stone algorithm and selected variables. For biodiesel quantification, the lowest values were obtained with the model built with all variables (RMSEP 0.38% (v/v) and RMSEC 0.29% (v/v)). All models were considered accurate, linear, and robust to variations in room temperature and type of agitation during mixture preparation. No systematic errors were detected. The developed method proved to be a viable alternative to reference methods. The results obtained were adequate, based on the estimated figures of merit, and the method is simpler, faster, environmentally friendly (does not consume reagents/solvents) and of lower cost compared to the reference method ASTM D6866-18. In addition, the analyses can be performed at the site of sample use.

Keywords: renewable diesel; chemometrics; PLS, quantification; portability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação do processo de hidrotreamento de triglicerídeos. x , y e z são números de ligações duplas.	22
Figura 2. Sistema usado para aquisição dos espectros. O suporte construído com uma impressora 3D (em azul) foi colocado sobre o espectrofotômetro portátil (em preto), e o microtubo foi inserido no suporte.	37
Figura 3. Gráfico de Fração de massa destilada (%) <i>versus</i> Temperatura de ebulição das amostras de diesel renovável HVO e diesel de petróleo.	41
Figura 4. Espectros de infravermelho próximo das 156 amostras analisadas.	43
Figura 5.(a) Espectros de infravermelho de todas as amostras pré-processados por variação normal padrão.(b) Espectros de diesel de petróleo, diesel renovável HVO e biodiesel puros.	45
Figura 6. Teor medido <i>versus</i> teor previsto pelo Modelo 1. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.	46
Figura 7. Vetores de regressão para o Modelo 1.	47
Figura 8. Escores VIP para o Modelo 1.	48
Figura 9. Valores previstos <i>versus</i> Resíduos do Modelo 1. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.	50
Figura 10. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 1.	52
Figura 11. Variáveis selecionadas baseadas no método PLS-VIP baseado em seleção de amostras por calibração planejada.	53
Figura 12. Teor medido <i>versus</i> Teor previsto pelo Modelo 3. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.	54
Figura 13. Vetores de regressão para o Modelo 3. Fonte:	55
Figura 14. Escores VIP para o Modelo 3. Fonte:	55
Figura 15. Valores previstos <i>versus</i> Resíduos do Modelo 3. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.	57
Figura 16. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 3.	58
Figura 17. Variáveis selecionadas baseadas no método PLS-VIP para o modelo baseado em seleção de amostras usando o algoritmo de Kennard-Stone.	59
Figura 18. Teor medido <i>versus</i> Teor previsto pelo Modelo 4. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.	60
Figura 19. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 4.	61

Figura 20. Valores previstos <i>versus</i> Resíduos do Modelo 4. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.	62
Figura 21. Teor medido <i>versus</i> Teor previsto pelo Modelo 5. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.	63
Figura 22. Escores VIP para o Modelo 5.	64
Figura 23. Vetores de regressão para o Modelo 5.	65
Figura 24. Valores previstos <i>versus</i> Resíduos pelo Modelo 5. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.	66
Figura 25. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 5.	67
Figura 26. Variáveis selecionadas por VIP-PLS para o modelo de previsão de biodiesel.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições da análise de amostras de combustíveis por destilação simulada usando cromatografia gasosa.	38
Tabela 2. Fatores avaliados no teste de robustez.	40
Tabela 3. Porcentagem de massa destilada em cada intervalo de temperatura de ebulição, para cada uma das amostras.	42
Tabela 4. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 1.	49
Tabela 5. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 3.	56
Tabela 6. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 4.	60
Tabela 7. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 5.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMS	<i>Accelerator Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massas com Aceleradores)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
CN	<i>Cetane Number</i> (Índice de Cetano)
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DPR	Desvio Padrão Relativo
DW	Teste de Durbin-Watson
FAEE	<i>Fatty Acid Ethyl Esters</i> (Ésteres Etilícos de Ácido Graxo)
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i> (Ésteres Metílicos de Ácido Graxo)
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de ionização de chama)
FTIR-ATR	<i>Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance</i> (Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Reflexão Total Atenuada)
HEFA	<i>Hydrotreated Esters and Fatty Acids</i> (Ésteres e Ácidos Graxos Hidrotratados)
HVO	<i>Hidrotreated Vegetable Oil</i> (Óleo Vegetal Hidrotratado)
iPLS	<i>interval Partial Least Squares</i> (Mínimos Quadrados Parciais em Intervalos)
IRMS	<i>Isotope Ratio Mass Spectroscopy</i> (Espectrometria de Massas de Razão Isotópica)
LSC	<i>Liquid Scintillation Counter</i> (Contador de Cintilação Líquida)
LD	Limite de Detecção
LEC	Laboratório de Ensaios de Combustíveis
LQ	Limite de Quantificação
MCR-ALS	<i>Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares</i> (Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternados)
MIRS	<i>Mid Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho Médio)
MLR	<i>Multiple Linear Regression</i> (Regressão Linear Múltipla)
MSC	<i>Multiple Scatter Correction</i> (Correção do Espalhamento Multiplicativo)
NAS	<i>Net Analytical Signal</i> (Sinal Analítico Líquido)
NBR	Norma Brasileira
NIRS	<i>Near Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho Próximo)
PCR	<i>Principal Component Regression</i> (Regressão por Componentes Principais)
PLS	<i>Partial Least Squares</i> (Mínimos Quadrados Parciais)

PNDV	Programa Nacional de Diesel Verde
RMSEC	<i>Root Mean Square Error of Calibration</i> (Raiz do Erro Quadrático Médio de Calibração)
RMSECV	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i> (Raiz do Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada)
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> (Raiz do Erro Quadrático Médio de Previsão)
SNV	<i>Standart Normal Variation</i> (Padronização pelo Desvio Padrão ou Variação Normal Padrão)
SPK	<i>Synthesized Paraffinic Kerosene</i> (Querosene Parafínica Sintetizada)
SQD	Soma dos Quadrados dos Desvios
SVD	<i>Standart Deviation of Validation</i> (Desvio Padrão dos Erros de Validação)
SVM	<i>Support Vector Machines</i> (Máquina de Vetores de Suporte)
VIP Scores	<i>Variable Importance in Projection Scores</i> (Escores de Importância na Projeção das Variáveis)
VL	Variáveis Latentes

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 DIESEL RENOVÁVEL HVO (ÓLEO VEGETAL HIDROTRATADO)	20
3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	23
3.2.1 PORTABILIDADE EM ESPECTROSCOPIA NIR	24
3.3 QUIMIOMETRIA	25
3.3.1 MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS	26
3.4 ANÁLISE DE COMBUSTÍVEIS USANDO CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA E ESPECTROSCOPIA	28
3.5 VALIDAÇÃO ANALÍTICA	30
3.5.1 LINEARIDADE	30
3.5.2 VERACIDADE	32
3.5.1 PRECISÃO	32
3.5.2 INVERSO DA SENSIBILIDADE ANALÍTICA, Γ^{-1}	33
3.5.3 VIÉS (<i>BIAS</i>)	34
3.5.4 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	35
3.5.5 ROBUSTEZ	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 AMOSTRAS	36
4.2 EQUIPAMENTOS E <i>SOFTWARES</i>	36
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS	36
4.4 AQUISIÇÃO ESPECTRAL	37
4.5 DETERMINAÇÃO DE ALCANOS PRESENTES EM DIESEL RENOVÁVEL E DIESEL DE PETRÓLEO	38
4.6 DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS PLS	38
4.7 VALIDAÇÃO ANALÍTICA	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 ALCANOS PRESENTES EM DIESEL VERDE E DIESEL DE PETRÓLEO	41
5.2 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO	43
5.3 MODELOS PLS PARA QUANTIFICAÇÃO DE DIESEL RENOVÁVEL HVO CONSTRUÍDOS COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS DE ACORDO COM CALIBRAÇÃO PLANEJADA (MODELOS 1 E 2)	46
5.4 MODELOS PLS CONSTRUÍDOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE DIESEL RENOVÁVEL HVO COM A SELEÇÃO DE AMOSTRAS PELO ALGORITMO DE KENNARD-STONE (MODELOS 3 E 4)	53
5.5 MODELOS PLS PARA QUANTIFICAÇÃO DE BIODIESEL (MODELOS 5 E 6)	62
6 PERSPECTIVAS	69
7 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A – TEOR DE HVO, BIODIESEL E DIESEL EM CADA AMOSTRA	76
APÊNDICE B – TABELAS DE DISTRIBUIÇÃO DE PONTOS DE EBULIÇÃO E CROMATOGRAMAS DE AMOSTRAS DE DIESEL RENOVÁVEL HVO E DIESEL	

DE PETRÓLEO	78
APÊNDICE C – RESULTADOS OBTIDOS PARA O MODELO PARA QUANTIFICAÇÃO DE HVO USANDO CALIBRAÇÃO PLANEJADA E SELEÇÃO DE VARIÁVEIS (MODELO 2)	84
APÊNDICE D - RESULTADOS OBTIDOS PARA O MODELO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BIODIESEL USANDO SELEÇÃO DE VARIÁVEIS (MODELO 6)	87

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda pela redução de emissões de carbono, combustíveis de fontes renováveis vêm sendo desenvolvidos e difundidos. Entre esses combustíveis, estão os biocombustíveis obtidos por transesterificação de triglicerídeos, chamados de biodiesel ou ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME – *Fatty Acid Methyl Esters*) (BENAJES *et al.*, 2024) e os combustíveis obtidos por hidrotreamento de óleos vegetais, cujo produto é denominado HVO (*Hydrotreated Vegetable Oil*).

Esses biocombustíveis são, atualmente, a principal alternativa ao uso de derivados do petróleo no setor de transportes com veículos pesados. Entretanto, o biodiesel, quando comparado ao diesel de petróleo, possui propriedades indesejadas, que limitam seu uso e, portanto, limitam a redução de gases poluentes. Entre essas propriedades indesejadas estão a cristalização de ésteres de ácidos graxos de cadeia carbônica saturada em baixas temperaturas, baixa estabilidade oxidativa principalmente nos ésteres de ácidos graxos de cadeia carbônica insaturada, possibilidade de obturação de filtros e injetores, alta higroscopicidade, que pode causar a corrosão de metais, entre outras (SZETO; LEUNG, 2022). No Brasil, o teor de biodiesel em diesel de petróleo será de 15% em 2025, podendo chegar a 20% em 2030, de acordo com a Lei Ordinária N° 14993, publicada em 09 de outubro de 2024. Ainda de acordo com essa Lei, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), poderá fixar o percentual obrigatório de biodiesel, em volume adicionado em diesel, entre 13% e 25% (BRASIL, 2024).

Uma alternativa promissora ao uso de biodiesel é o Óleo Vegetal Hidrotreadado (HVO), também conhecido como diesel renovável ou diesel verde. Esse combustível é obtido por um processo de hidrotreamento, que fornece um produto semelhante ao diesel de petróleo. Por essa semelhança, ele pode ser adicionado ao diesel comercial em qualquer quantidade ou pode ser utilizado puro, sem causar danos aos veículos, não necessitando novas tecnologias (MILANEZ *et al.*, 2022).

Na França e na Alemanha, a venda de diesel renovável puro em postos de combustíveis já foi autorizada (BIODIESELBR, 2024). No Brasil, a Lei Ordinária 14993 (BRASIL, 2024) criou o Programa Nacional de Diesel Verde (PNDV) como incentivo ao uso de diesel verde na matriz energética brasileira. Segundo o texto, o CNPE deverá estabelecer, anualmente, o teor mínimo de diesel verde em diesel regularmente comercializado, e, também, autoriza o uso voluntário de diesel verde. Algumas empresas já usam diesel renovável, como por exemplo, a Vibra Energia, maior distribuidora de combustíveis de aviação no país. A empresa começou a

usar 10% de diesel renovável HVO, além do teor mandatório de biodiesel, no abastecimento da frota de caminhões BR Aviation que atuam no Aeroporto Internacional Tom Jobin (Galeão), em dezembro de 2022 (VIBRA ENERGIA, 2023).

A quantificação do teor de diesel renovável HVO em uma mistura com combustível derivado do petróleo pode ser feita conforme descrito pela norma ASTM D6866-18 da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM – *American Society for Testing and Materials*), um Método Padrão de Teste para Determinação de Conteúdo de Base Biológica de Amostras Sólidas, Líquidas e Gasosas Usando Análises de Radiocarbono, no qual o conteúdo de base biológica é determinado usando Espectrometria de Massa com Aceleradores (AMS – *Accelerator Mass Spectrometry*) e Espectrometria de Massa de Razão Isotópica (IRMS – *Isotope Ratio Mass Spectroscopy*), ou usando Contadores de Cintilação Líquida (LSC – *Liquid Scintillation Counter*). Tais métodos medem o teor de radiocarbono, ^{14}C , um isótopo de carbono encontrado em quantidades significativas apenas em combustíveis de base biológica, o qual está relacionado ao teor de combustível derivado de biomassa presente na amostra (ASTM D6866-18, 2018).

Apesar de apresentarem boa exatidão, com erros absolutos de até 3%, esses métodos envolvem custo relativamente alto, demandam tempo e uso de reagentes e solventes no preparo das amostras e determinam apenas o teor total de compostos derivados de base biológica, não diferenciando, por exemplo, diferentes tipos de combustíveis derivados de biomassa. Portanto, o desenvolvimento de métodos alternativos é uma demanda importante, com o objetivo de tornar as análises mais rápidas, simples, com menor consumo de reagentes e menor custo (ALVES, 2022).

Técnicas espectroscópicas vibracionais, como a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS – *Near Infrared Spectroscopy*), exigem pouco ou nenhum preparo de amostras, não são destrutivas e fornecem boa reprodutibilidade, além de serem relativamente mais simples e rápidas, podendo substituir métodos clássicos de análises. A espectroscopia no infravermelho pode ser amplamente aplicada a análises de combustíveis, em função das informações espectrais que podem ser obtidas (ALVES, 2022), e permite a quantificação de diferentes tipos de biocombustível simultaneamente. Dessa forma, ela tem sido uma alternativa promissora aos métodos radioisotópicos para determinação de diesel renovável HVO. Ademais, espectrofotômetros NIR portáteis têm apresentado desempenho similar aos equipamentos de bancada, possibilitando maior simplicidade nas análises e permitindo que possam ser feitas fora dos laboratórios e por não especialistas em espectroscopia (CROCOMBE, 2018).

Os sinais analíticos fornecidos pela espectroscopia no infravermelho próximo são muito

sobrepostos, exigindo o uso de métodos quimiométricos, que são baseados em análise multivariada (ALVES, 2022). Em análises quantitativas/calibração multivariada, o método mais empregado é o dos mínimos quadrados parciais (PLS – *Partial Least Squares*), proposto por Herman Wold, no campo da econometria, nos anos 1960, e introduzido na química no começo dos anos 1980, por Svante Wold e Harald Martens (GELADI; KOWALSK, 1986).

Espectrofotometria NIR e PLS já foram usados para quantificação de HVO em misturas com biodiesel e diesel de petróleo (ALVES; POPPI, 2016a; TERRA *et al.*, 2017), entretanto ainda não foram realizados trabalhos usando espectrofotômetros portáteis, o que aumenta muito a praticidade de tal tipo de aplicação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método analítico, de menor custo e complexidade, alternativo ao método de referência, para quantificação de diesel renovável HVO em misturas com biodiesel e diesel de petróleo, usando espectroscopia NIR portátil aliada a modelos de calibração multivariada.

2.2 Objetivos específicos

- Comparar alcanos presentes em diferentes lotes de diesel renovável HVO e em diesel de petróleo usando destilação simulada por cromatografia gasosa;
- Comparar modelos PLS construídos com amostras de calibração selecionadas de diferentes formas;
- Comparar modelos PLS construídos com todas as variáveis e modelos construídos com seleção de variáveis;
- Construir modelos PLS para quantificação de biodiesel em misturas com diesel renovável HVO e diesel de petróleo, e interpretá-los espectralmente.
- Validar analiticamente os modelos construídos, pela estimativa de figuras de mérito.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Diesel Renovável HVO (Óleo Vegetal Hidrotratado)

O diesel renovável HVO é um combustível composto por uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias carbônicas saturadas lineares (n-alcanos) e ramificadas (i-alcanos), tipicamente com 15 a 18 carbonos. Esses hidrocarbonetos também estão presentes no diesel fóssil, mas este contém ainda quantidades expressivas de compostos aromáticos e naftênicos. O termo HVO não reflete adequadamente a origem do combustível, visto que atualmente, além de óleos vegetais, também são usadas outras fontes, por exemplo, resíduos de gordura da indústria alimentícia. A ampla gama de matérias primas usada, assim como as propriedades do produto obtido definem o diesel verde, como é conhecido no Brasil, como biocombustível avançado (ENGMAN *et al.*, 2020).

O diesel renovável HVO pode ser usado como combustível *drop-in*, sendo compatível com as tecnologias atuais dos motores ciclo diesel, bem como com os equipamentos de armazenagem e distribuição, por sua similaridade com óleo diesel de petróleo. Essa similaridade permite também a elevação do teor de combustível renovável em misturas com diesel, sem a necessidade de novas tecnologias e garantindo o bom funcionamento dos veículos (ENGMAN *et al.*, 2020).

O hidrotratamento de óleos vegetais ou gorduras animais produz uma mistura de n-alcanos e i-alcanos. Na faixa de destilação do óleo diesel, o produto é denominado diesel renovável HVO, e na faixa de destilação do querosene de aviação, é denominado HEFA-SPK (*Synthesized Hydrotreated esters and fatty acids - Synthesized paraffinic kerosene*). Possíveis rotas para conversão de triglicerídeos em combustíveis são mostradas na Figura 1. Inicialmente, as ligações duplas da molécula de triglicerídeo são saturadas pela adição catalítica de hidrogênio, processo chamado hidrogenação. A segunda etapa consiste novamente em adição de hidrogênio juntamente com um catalisador, provocando a quebra do composto obtido na etapa anterior e formação de propano e ácidos graxos livres. As carboxilas presentes nos ácidos graxos são então removidas, formando alcanos de cadeia linear. Essa etapa pode ser feita por

hidrodesoxigenação, descarboxilação e descarbonilação (ALVES, 2022; VAZQUEZ *et al.*, 2017).

A hidrodesoxigenação ocorre na presença de hidrogênio e catalisador, a temperatura e pressão elevadas (260 °C a 350 °C e 1 MPa a 5 MPa) e produz um alcano com o mesmo número de carbonos que o ácido graxo de origem e água. Zeólitas impregnadas de níquel e carbonetos de tungstênio e molibdênio são catalisadores comumente empregados nesse processo. Quando a terceira etapa é feita por descarboxilação, os produtos formados são um alcano com um carbono a menos e dióxido de carbono. Geralmente, o processo é feito em temperaturas de 300 °C a 370 °C e pressões de 0,6 MPa a 10 MPa, na presença de catalisadores tais como selênio, paládio em carbono (Pd/C), e outros. A descarbonilação geralmente é conduzida em temperaturas entre 280 °C e 350 °C e pressões próximas a 1,4 MPa. Catalisadores como complexos de metais de transição costumam ser empregados e os produtos formados são um alcano com um carbono a menos, água e monóxido de carbono (SZETO; LEUNG, 2022; VRTIŠKA; ŠIMÁČEK, 2016).

Os produtos obtidos na terceira etapa são livres de enxofre e compostos aromáticos, além de possuírem índice de cetano (CN – *cetane number*) consideravelmente alto, devido ao alto teor de parafina. Elevados CN promovem combustão mais completa, melhorando a eficiência termodinâmica do processo. O índice de cetano é uma medida do atraso de ignição: quanto menor o índice de cetano, maior o atraso. Entretanto, os alcanos formados apresentam propriedades ruins em baixas temperaturas, e, portanto, uma etapa de isomerização é necessária. Isoalcanos possuem melhores propriedades a baixas temperaturas que alcanos de cadeia linear e mantêm alto CN. Além da isomerização, etapas de craqueamento também podem ser realizadas para obtenção de hidrocarbonetos mais leves. Por fim, o produto é destilado para separação dos hidrocarbonetos, que poderão ser empregados como óleo diesel (HVO) ou como querosene de aviação (HEFA-SPK) (SZETO; LEUNG, 2022; VRTIŠKA; ŠIMÁČEK, 2016).

Atualmente, o diesel renovável HVO é comercializado a um valor mais alto que o diesel de petróleo, uma vez que requer um grande aporte de energia e os custos de operacionais das instalações ainda são relativamente elevados. O custo desse combustível varia de acordo com a matéria prima usada (GOMES *et al.*, 2025).

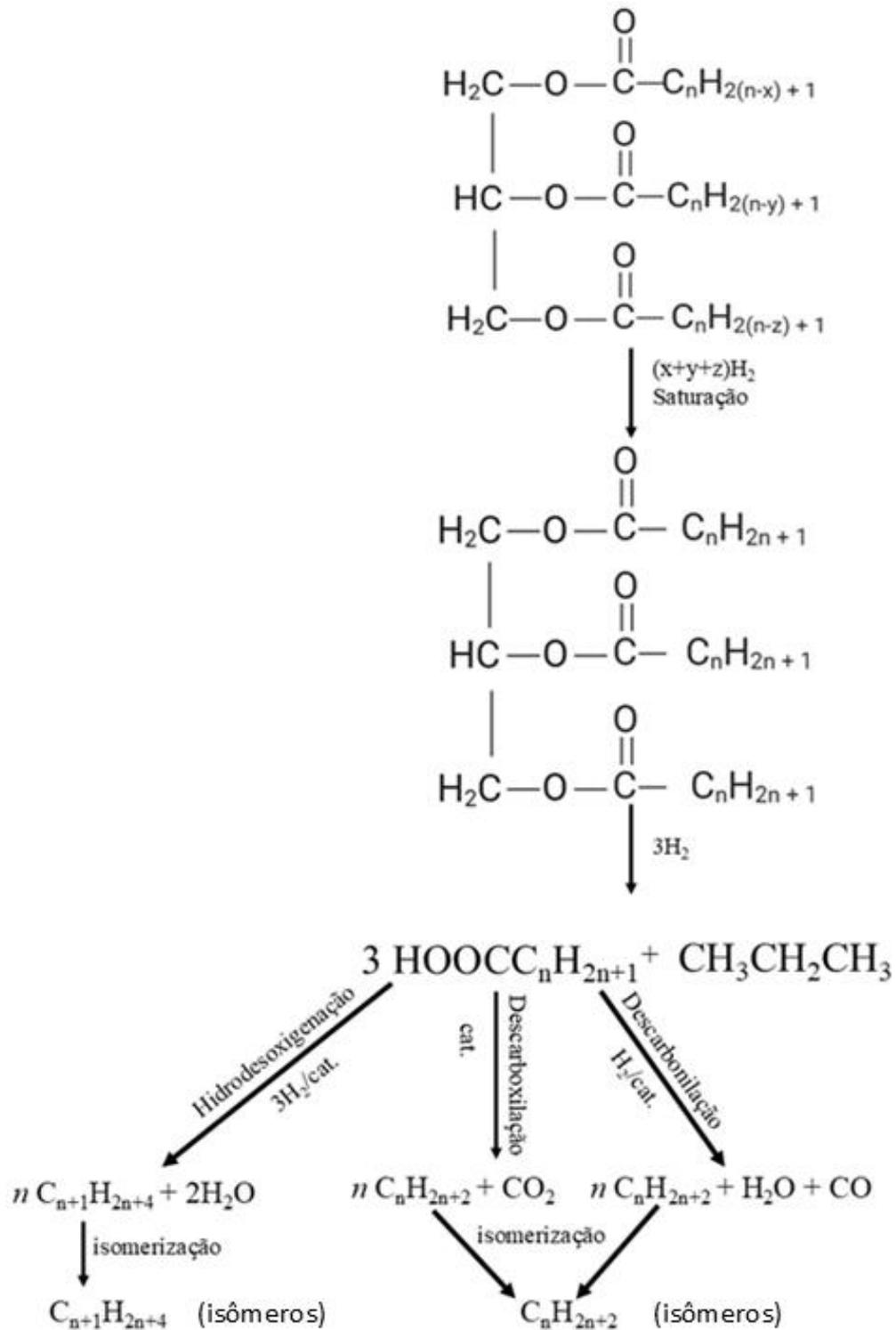


Figura 1. Representação do processo de hidrotreatamento de triglicerídeos. x , y e z são números de ligações duplas.

Fonte: Adaptado de SZETO e LEUNG, 2022.

O gás hidrogênio utilizado no processo de produção do HVO pode ser obtido do gás natural derivado do petróleo ou, preferencialmente, obtido de recursos renováveis (p. ex. biometano), sendo chamado hidrogênio verde (MILANEZ *et al.*, 2022).

3.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A espectroscopia no infravermelho próximo é um tipo de espectroscopia vibracional, referente ao intervalo do espectro eletromagnético cujos fótons apresentam energia na faixa de $2,65 \times 10^{-19}$ J a $7,96 \times 10^{-20}$ J, que corresponde ao intervalo de 750 nm a 2500 nm. Técnicas espectroscópicas vibracionais são técnicas baseadas na vibração causada pela interação entre a radiação eletromagnética e átomos ou moléculas (PASQUINI, 2018, 2023).

As informações espectrais sobre uma determinada amostra podem ser obtidas pela espectroscopia NIR de diferentes modos, entre eles transmitância, reflectância difusa, transmitância difusa, interatância e transreflectância. A seleção do modo de aquisição depende do tipo de amostra e de outros fatores, sendo predominante o modo de reflectância difusa, usado em análises diretas e não destrutivas. Nesse modo, a radiação NIR incide sobre a amostra, penetra alguns microns, é absorvida, e a radiação não absorvida é refletida, coletada e analisada (PASQUINI, 2018, 2023).

A reflectância difusa é descrita pela teoria de Kubelca e Munk, cujo tratamento matemático substitui a lei de Beer, válida apenas para materiais homogêneos e transparentes. Entretanto, ao invés da relação linear entre concentração e reflectância difusa obtida por Kubelca e Munk, usa-se majoritariamente a Equação (1) para o desenvolvimento de métodos analíticos baseados em medidas de reflectância. Em pequenas mudanças na reflectância, que ocorrem em muitas aplicações, pode-se considerar que essa relação apresenta um comportamento linear com a concentração da substância de interesse (PASQUINI, 2018, 2023).

$$f(C) = \log \frac{1}{R} \quad (1)$$

Em que C é a concentração e R a reflectância difusa, dada pela razão entre a radiação refletida pela amostra e a radiação refletida por um material não absorvente em toda a faixa espectral de medição. Absorções na região de infravermelho próximo são relativamente fracas,

o que possibilita a obtenção de espectros em amostras sem que seja necessária uma etapa de diluição. Os espectros obtidos pela espectroscopia NIR são bastante complexos, auto correlacionadas e em geral, não podem ser usados diretamente, em calibração univariada, para fins analíticos. Raramente existe um comprimento de onda seletivo, principalmente para amostras complexas. Os sinais observados no NIR apresentam grande sobreposição, exigindo a utilização de estatística multivariada, cuja aplicação em química é conhecida como Quimiometria. A espectroscopia no infravermelho próximo aliada a ferramentas quimiométricas possui uma vasta gama de aplicações (DAVIES, 1998; PASQUINI, 2018, 2023).

3.2.1 Portabilidade em espectroscopia NIR

O avanço na instrumentação de espectrofotômetros possibilitou o desenvolvimento de instrumentos portáteis, que apresentam vantagens como possibilidade de análises em diferentes locais, evitando que a amostra tenha que ser levada ao laboratório, e melhorando a eficiência do processo de análise. Economia de energia, menores custo e consumo de reagentes são outras vantagens de espectrofotômetros portáteis (CROCOMBE, 2018).

Espectrofotômetros NIR portáteis, em particular, têm apresentado resultados semelhantes aos obtidos por equipamentos de bancada, embora alguns desafios ainda devam ser superados, como menor resolução em comparação aos equipamentos de bancada e utilização de faixa espectral reduzida na realização das medidas, o que pode provocar perda de sensibilidade (CROCOMBE, 2018). Na literatura recente, destaca-se o fato de a espectroscopia NIR ser a mais bem adaptada a equipamentos portáteis dentre as vibracionais. E, em particular, o equipamento utilizado nesta Dissertação é considerado um dos melhores modelos no mercado, baseado no estudo de Zhu *et al.* (2022), que analisa os principais tipos de espectrômetros NIR portáteis comerciais e resume e compara suas especificações (ZHU *et al.*, 2022).

Entre os relatos de uso de espectrofotômetros NIR miniaturizados, os mais frequentes envolvem análises qualitativas, principalmente em aplicações forenses (FOLI *et al.*, 2024), em estudos envolvendo detecção de fraude e contaminantes em alimentos, como a detecção de dietilenoglicol em cerveja (FULGÊNCIO *et al.*, 2022). Entre os relatos de uso de espectroscopia NIR portátil em análises quantitativas, está a determinação de álcool em cervejas (FULGÊNCIO *et al.*, 2022) e em bebidas alcoólicas fermentadas (FULGÊNCIO *et al.*, 2023);

quantificação de adulterantes em farinha de quinoa (WANG *et al.*; 2022) e quantificação de melamina em suplementos nutricionais esportivos (SHUTEVSKA *et al.*, 2024).

A espectroscopia NIR portátil também tem sido usada amplamente em análises de combustíveis, por exemplo, na discriminação de óleos e combustíveis (SANTOS *et al.*, 2021), no controle de qualidade de combustíveis (CORREIA *et al.*, 2018), na caracterização de petróleo bruto (SANTOS *et al.*, 2022) e na quantificação de biodiesel e adulterantes em diesel (PAIVA *et al.*, 2015).

3.3 Quimiometria

A quimiometria, termo usado inicialmente por Svante Wold em 1971, pode ser definida como a aplicação de estatística multivariada em química, na análise de dados químicos de forma a extrair o máximo de informação, e no planejamento de experimentos, com o objetivo de selecionar as melhores condições experimentais (BRUNS; FAIGLE, 1984; FERREIRA, 2015). Outra definição, recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), é “a ciência que relaciona medidas obtidas em sistema ou processo químico ao estado do sistema pela aplicação de métodos estatísticos ou matemáticos” (HIBBERT, 2016).

Os métodos quimiométricos são classificados em planejamento e otimização de experimentos, análise exploratória de dados, classificação supervisionada, resolução de curvas e calibração multivariada, ou métodos de regressão. Uma das mais bem-sucedidas combinações de métodos quimiométricos e dados espectrais é a calibração multivariada, que consiste em encontrar uma combinação entre absorções em várias frequências ou comprimentos de onda e associá-la a um conjunto de concentrações conhecidas, e, uma vez que o modelo é construído, a concentração de amostras desconhecidas pode ser prevista pelas medidas espectroscópicas (MEHMOOD; AHMED, 2016; WOLD *et al.*, 1982). Os métodos mais empregados são regressão linear múltipla (MLR - *Multiple Linear Regression*), regressão por componentes principais (PCR – *Principal Component Regression*) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) (NÆS; MARTENS, 1984; BARROS NETO *et al.*, 2006), sendo o PLS o método mais usado.

3.3.1 Método dos mínimos quadrados parciais

O método dos mínimos quadrados parciais (PLS) é o principal método de calibração multivariada. É um método de calibração inversa, no qual a concentração do composto de interesse é prevista a partir de uma resposta analítica medida. Esse método foi proposto inicialmente por Herman Wold nos anos 1960 e foi introduzido na química no começo dos anos 1980, por Svante Wold e Harald Martens (GELADI; KOWALSKI, 1986), que usaram o método para modelar dados com variáveis muito correlacionadas. Nesse método, o bloco X, contendo dados das variáveis independentes (espectros), e o bloco Y, contendo os dados das variáveis dependentes (valores de referência) são decompostos simultaneamente, o que aumenta a correlação entre esses dados, em uma soma de h fatores. Os fatores decompostos são chamados variáveis latentes (VLs) (FERREIRA, 2015).

\mathbf{X} é uma matriz n versus p , em que cada linha representa uma amostra e cada coluna corresponde a uma variável medida, por exemplo, a absorvância para cada comprimento de onda. \mathbf{Y} é uma matriz n versus m , em que n é o número de amostras e m é o número de propriedades ou analitos a serem previstos pelo modelo. Quando apenas uma propriedade é prevista, y é um vetor de n elementos e o método é chamado PLS1. Quando um maior número de variáveis é previsto simultaneamente, \mathbf{Y} é uma matriz e o método é chamado PLS2. Essa denominação está relacionada à ordem do tensor dos valores de referência (FERREIRA *et al.*, 1999; BRERETON, 2000).

O método pode ser representado pelas equações (2) e (3) a seguir. Para a decomposição da matriz espectral \mathbf{X} , a matriz de escores é chamada \mathbf{T} e a matriz de pesos (*loadings*) é chamada \mathbf{P} ; e para a decomposição da matriz \mathbf{Y} , a matriz de escores é chamada \mathbf{U} e a matriz de pesos é chamada \mathbf{Q} . \mathbf{E} e \mathbf{F} são os resíduos de \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E} = \sum t_n p_n^t + \mathbf{E} \quad (2)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^t + \mathbf{F} = \sum u_n q_n^t + \mathbf{F} \quad (3)$$

O coeficiente de regressão linear, b , que correlaciona as matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , é dado pelas equações (4) e (5):

$$u_h = b_h t_h \quad (4)$$

$$b = \frac{U'T}{T'T} \quad (5)$$

Os valores b são agrupados em uma matriz diagonal \mathbf{B} . As variáveis latentes de \mathbf{X} e \mathbf{Y} sofrem pequenas rotações até que a melhor relação linear entre os escores \mathbf{T} e \mathbf{U} seja obtida. Os valores de \mathbf{Y} podem ser estimados para amostras desconhecidas pelos valores dos escores \mathbf{T}^* e dos pesos do modelo, \mathbf{Q} , de acordo com a equação a seguir (GELADI; KOWALSKI, 1986; BRERETON *et al.*, 2018):

$$Y' = T^*BQ \quad (6)$$

A escolha do número de variáveis latentes (VLs), é baseada no menor valor da raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada, RMSECV (*Root Mean Square error of Cross validation*). Essa é uma das etapas mais importantes na construção de um modelo PLS. Se um número abaixo do necessário é usado, informação relevante não é incluída no modelo (subajuste). Quando um número maior que o necessário é usado, informação redundante é incluída no modelo (sobreajuste). O valor de RMSECV é obtido pela equação:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_c}} \quad (7)$$

Em que n_c é o número de amostras do conjunto de calibração. Essa etapa pode ser feita de diferentes formas, de acordo com o conjunto de dados. Para conjuntos de calibração contendo um maior número de amostras (mais que 20), os tipos de validação cruzada mais usados são blocos contíguos (*contiguous blocks*), subconjuntos aleatórios (*random subsets*) ou venezianas (*venetian blinds*). A escolha entre esses tipos depende de como os dados estão organizados (FERREIRA *et al.*, 1999).

Outra etapa importante na construção de um modelo PLS é a detecção de amostras anômalas (*outliers*), que diminuem a capacidade preditiva do modelo. A norma ASTM E1655-17, Práticas Padrão para Análise Quantitativa Multivariada de Infravermelho, discrimina dois tipos de *outliers*. O primeiro tipo são amostras com alto *leverage* (alavancagem), uma medida da distância de cada amostra ao centro do conjunto de dados que indica o quanto esse objeto influencia no modelo (alta influência no modelo). Essas amostras podem ser dominantes na

determinação dos coeficientes de regressão de forma incorreta, entretanto, elas podem também conter informações relevantes para o modelo. A decisão sobre a remoção ou não de uma amostra com alto *leverage* é feita pela validação da calibração do modelo resultante. O segundo tipo são amostras cuja diferença entre o valor previsto e o valor de referência é estatisticamente significativa. Essa diferença pode ser causada por erro na medida do valor de referência, na aquisição espectral, falha no modelo, ou outras fontes. A detecção desse tipo de *outlier* é feita com base nos resíduos *studentizados* em Y (resíduos de previsão). Amostras com resíduos não modelados nos dados espectrais (Bloco X), resíduos Q, também podem ser consideradas anômalas. Esse tipo de anomalia é identificado pela comparação do desvio padrão residual total com o desvio padrão de cada amostra. Se o desvio padrão de uma amostra é maior que o total, ela é considerada anômala. A remoção de *outliers* deve ser feita dentro do limite de 22,2%, ou 2/9, para cada conjunto, e de forma cautelosa. Uma amostra considerada *outlier* pode conter informação importante, e, portanto, contribuir para a robustez do modelo. Quanto mais amostras são retiradas, mais local é o modelo (ASTM E1655-17, 2017; HORWITZ, 1995; VALDERRAMA *et al.*, 2007).

3.4 Análise de combustíveis usando calibração multivariada e espectroscopia

O método de referência recomendado para a quantificação de diesel renovável HVO em misturas com diesel de petróleo, ASTM D6866-18, embora apresente boa exatidão, tem custo e tempo de análise relativamente altos, além de não permitir a distinção de diferentes tipos de biocombustíveis em uma mistura com combustível derivado de petróleo, uma vez que é quantificado o teor total de combustível de base biológica (ALVES; POPPI, 2016a).

Alguns métodos baseados em espectroscopia vibracional também são usados para quantificação de biocombustíveis em misturas com derivados de petróleo, como o método padrão ASTM D7371-07, que determina biodiesel na forma de éster metílico de ácidos graxos em diesel. Neste método, a espectroscopia de absorção no infravermelho médio com transformada de Fourier e reflexão total atenuada (FTIR ATR – *Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance*) é usada juntamente com o método dos mínimos quadrados parciais. Este é um método aplicável a concentrações de biodiesel na faixa de 1,00 % a 20% em volume e não se aplica a biodiesel na forma de éster etílico de ácidos graxos (FAEE- *Fatty Acid Ethyl Esters*) (ASTM D7371-07, 2007).

A espectroscopia no infravermelho próximo aliada ao método dos mínimos quadrados parciais e à máquina de vetores de suporte (*SVM – Support Vector Machines*) foi usada para quantificação de diesel renovável farnesano, biodiesel e diesel de petróleo em misturas. Farnesano é um biocombustível de aviação obtido pela hidrogenação do caldo da cana-de-açúcar fermentado. Esse combustível renovável é composto por uma única molécula, 2,6,10-trimetildodecano. Os valores de raiz quadrada do erro quadrático médio de previsão, (RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction*) obtidos, abaixo de 0,40% (v/v), foram menores que os valores sugeridos pelos métodos de referência para determinação de diesel renovável e biodiesel (ALVES; POPPI, 2013). As mesmas ferramentas foram usadas pelos mesmos autores posteriormente para quantificação de diesel renovável HVO e biodiesel em misturas com diesel de petróleo, e novamente os valores obtidos de RMSEP foram inferiores a 0,5% (v/v) (ALVES; POPPI, 2016a).

Terra *et al.* (2017) quantificaram HEFA-SPK em misturas binárias com querosene de aviação derivado do petróleo, bem como em misturas ternárias com diesel renovável farnesano e querosene de aviação derivado do petróleo, usando mínimos quadrados parciais e espectroscopia no infravermelho próximo. O método apresentou exatidão similar ao método padrão ASTM D6866-18, sem a presença de erros sistemáticos, e com a vantagem de diferenciar biocombustíveis (TERRA *et al.*, 2017).

Vrtiška e Šimáček usaram espectroscopia no infravermelho médio aliada à regressão de componentes principais e método dos mínimos quadrados parciais para quantificação de HVO em misturas com diesel derivado de petróleo. Os valores de RMSEP obtidos foram próximos a 0,15% (m/m) para os modelos construídos, e a capacidade preditiva dos modelos PLS foi melhor que a dos modelos PCR (VRTIŠKA e ŠIMÁČEK, 2016).

Vrtiška *et al.* (2019) desenvolveram modelos preditivos baseados em quimiometria aplicada à espectroscopia FTIR para quantificação de HEFA em misturas com combustível de aviação. Os modelos foram construídos usando PLS e diferentes pré-processamento de dados, como suavização e centralização na média. A capacidade preditiva dos modelos foi dependente da escolha do pré-processamento. O modelo com melhor capacidade preditiva forneceu RMSEP de 0,7% (m/m), para 10 variáveis latentes e alisamento Savitzky-Golay seguido de centralização na média como pré-processamento (VRTIŠKA *et al.*, 2019).

HVO e biodiesel foram quantificados em misturas com diesel de petróleo por Dantas *et al.* (2017). Os autores usaram espectroscopia Raman e resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternados (MCR-ALS – *Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares*) com restrição de correlação. Também foram incorporados nas misturas etanol,

cicloexano, hexano, gasolina, querosene e uma mistura com 25% etanol e 75% gasolina, possíveis adulterantes. O uso de MCR-ALS apresenta a vantagem de quantificar os compostos de interesse na presença de interferentes. Os valores de RMSEP obtidos foram 0,70% (v/v) na ausência de interferentes e menores que 2,5% (v/v) na presença de interferentes, para os dois combustíveis derivados de biomassa. Foi possível identificar os adulterantes e quantificá-los através das informações dos espectros recuperados (DANTAS *et al.*, 2017).

Como apresentado, a literatura mostra que embora a combinação entre técnicas espectroscópicas e métodos quimiométricos seja amplamente usada para quantificação de combustíveis de base biológica em diesel de petróleo, o uso de espectroscopia portátil ainda é pouco explorado.

3.5 Validação Analítica

A validação analítica de um modelo de calibração é feita pela estimativa de figuras de mérito, e tem por objetivo garantir que o método é adequado para a aplicação para a qual é proposto.

3.5.1 Linearidade

A linearidade é um parâmetro usado para avaliar se os resultados obtidos pelo método são diretamente proporcionais aos valores de referência do analito (ou propriedade) a ser determinado, na faixa de concentrações para a qual o método será aplicado. Ela é avaliada através do coeficiente de correlação, r , entre os valores previstos pelo modelo e os valores de referência, e podem ser realizados também os testes de Ryan Joiner, Brown-Fosythe e Durbin-Watson (DW), visando checar a aleatoriedade dos resíduos.

O teste de Ryan Joiner avalia a normalidade dos resíduos. O coeficiente de correlação do gráfico dos resíduos ordenados *versus* quantis normais é comparado com um valor de coeficiente de correlação crítico para um determinado nível de confiança (α). Um coeficiente de correlação calculado abaixo do valor crítico indica que a hipótese de que os resíduos seguem a normalidade deve ser rejeitada. Os quantis normais, q_i , são calculados pela equação (8):

$$q_i = \Phi^{-1} \left\{ \frac{\left(i - \frac{3}{8}\right)}{\left(n + \frac{1}{4}\right)} \right\}, i = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

em que Φ^{-1} é o inverso de uma função de distribuição normal padrão e n é o número de amostras.

A homoscedasticidade dos resíduos é avaliada pelo teste de Levene modificado ou Brown-Forsythe. Os resíduos são divididos em dois grupos, e a diferença entre cada resíduo e a mediana do seu grupo é estimada. Com esses valores, é obtido um valor t_L , estimado pela equação (9). Se t_L for maior que o valor crítico $t_{(1-\alpha/2; n_1+n_2-2)}$, a hipótese de que há homoscedasticidade, ou seja, a hipótese de que as variâncias dos resíduos não são diferentes entre si, deve ser rejeitada.

$$t_L = \frac{(\bar{d}_1 - \bar{d}_2)}{\sqrt{n \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) * s_p^2}} \quad (9)$$

\bar{d}_1 e \bar{d}_2 são as médias dos desvios de cada grupo, n_1 e n_2 são o número de resíduos em cada grupo, e s_p^2 é dado por:

$$s_p^2 = \frac{(SQD_1 + SQD_2)}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (10)$$

SQD_1 e SQD_2 são o somatório dos quadrados dos desvios de cada grupo (SOUZA; JUNQUEIRA, 2005; VALDERRAMA *et al.*, 2009).

Por fim, o teste de Durbin-Watson é usado para avaliar a independência dos resíduos, ou seja, a ausência de autocorrelação. Um valor DW é estimado a partir dos resíduos e_i , conforme a equação (11). Se a condição $1,5 < DW < 2,5$ é satisfeita, os resíduos podem ser considerados independentes.

$$DW = \frac{\sum_{i=2}^n (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n e_i^2} \quad (11)$$

Os testes devem ser feitos na ordem em que estão descritos. Inicialmente a normalidade é avaliada, a seguir a homoscedasticidade e por fim, a ausência de autocorrelação (SOUZA; JUNQUEIRA, 2005).

3.5.2 Veracidade

A veracidade é avaliada principalmente pelos valores da raiz quadrada do erro quadrático médio de previsão (RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction*), e da raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração (RMSEC – *Root Mean Square Error of Calibration*). O primeiro parâmetro é mais adequado, uma vez que é calculado a partir de amostras independentes, não utilizadas na construção do modelo. As equações para estimativa dos valores de RMSEP e RMSEC são:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_v}} \quad (12)$$

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_c}} \quad (13)$$

y e \hat{y} são, respectivamente, o teor medido e previsto pelo modelo para a substância a ser determinada; n_v é o número de amostras do conjunto de validação e n_c o número de amostras do conjunto de calibração (VALDERRAMA *et al.*, 2007). A exatidão do método pode ainda ser avaliada através da faixa de erros relativos para as previsões individuais das amostras do conjunto de validação.

3.5.1 Precisão

A precisão é avaliada a partir de medidas espectrais repetidas para um determinado número de amostras, de acordo com a norma ASTM E1655-17. Um desvio padrão é calculado para cada amostra, e os valores obtidos são usados para estimar um valor de X^2 , como na equação (14).

$$X^2 = \frac{2,3026}{c} \left(r \log(\sigma^2) - \sum_{i=1}^{r_i} r_i \log(\sigma_i^2) \right) \quad (14)$$

Os valores c e σ são estimados pelas equações (15) e (16), respectivamente. r é a soma do número de medidas para todas as amostras ($r = r_1 + r_2 + \dots$).

$$c = 1 + \frac{1}{3(z-1)} \left(\sum_{i=1}^z \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right) \quad (15)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{r} \sum_{i=1}^t r_i \sigma_i^2} \quad (16)$$

z é o número de amostras para as quais foram feitas medidas repetidas e t é o número de amostras. O valor calculado de X^2 é comparado com um valor crítico tabelado para $t-1$ graus de liberdade. Se o valor calculado é menor que o valor tabelado, as variâncias das replicatas medidas pertencem à mesma população e o valor σ calculado pela equação (16) pode ser usado como uma medida da repetibilidade das medidas (ASTM E1655-17, 2017).

3.5.2 Inverso da Sensibilidade analítica, γ^{-1}

Esse parâmetro indica a diferença de concentração mínima distinguível pelo método independente da técnica empregada, considerando apenas o ruído instrumental como fonte de erro (o que nem sempre é realista). Além disso, ele também define com quantos algarismos significativos os resultados devem ser expressos. Ele é estimado pela equação:

$$\gamma^{-1} = \frac{\varepsilon}{SEN} \quad (17)$$

onde ε é uma estimativa do ruído instrumental, calculado como o desvio padrão combinado (*pooled standard deviation*) de espectros da cela vazia (SILVA *et al.*, 2012; VALDERRAMA *et al.*, 2009) e SEN é a sensibilidade, igual ao valor da norma do vetor do sinal analítico líquido, $\|NAS\|$ (*Net Analytical Signal*). A SEM pode ser calculada pela equação (10), em que $\|b\|$ é a norma Euclidiana do vetor dos coeficientes de regressão:

$$SEN = \|NAS\| = \frac{1}{\|b\|} \quad (18)$$

3.5.3 Viés (*Bias*)

O viés, ou *bias*, é um teste baseado no teste t de Student e é usado para detectar a presença de erros sistemáticos significativos no modelo, que indica que o comportamento dos dados não foi descrito de forma adequada. Ele é estimado apenas para o conjunto de validação (a “pior situação” em relação à calibração), de acordo com a equação a seguir:

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^{n_v} (y_i - \hat{y}_i)}{n_v} \quad (19)$$

sendo n_v o número de amostras do conjunto de validação. O valor obtido pela equação (19) é usado para calcular o desvio padrão dos erros de validação (*SVD - Standard Deviation of Validation*), pela equação:

$$SVD = \sqrt{\frac{[(y_i - \hat{y}_i) - bias]^2}{n_v - 1}} \quad (20)$$

Com os valores de *bias* e *SVD*, é calculado um valor de *t*, com a equação (21), e esse valor é comparado com o valor de *t* tabelado para um determinado nível de confiança e $n_v - 1$ graus de liberdade. Se $t_{calc} \geq t_{tab}$, os erros sistemáticos presentes no modelo são significativos (BOTELHO *et al.*, 2013; VALDERRAMA *et al.*, 2009).

$$t_{bias} = \frac{|bias| * \sqrt{n_v}}{SVD} \quad (21)$$

3.5.4 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método, enquanto o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração que pode ser quantificada com incerteza de até 10%. Ambas as figuras de mérito são calculadas a partir do ruído instrumental e da sensibilidade, de acordo com as equações a seguir. ε e SEN são definidos no item 3.5.2 (VALDERRAMA *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2012):

$$LD = \frac{3,3\varepsilon}{SEN} \quad (22)$$

$$LQ = \frac{10\varepsilon}{SEN} \quad (23)$$

3.5.5 Robustez

A robustez é um parâmetro que avalia a estabilidade dos resultados previstos por um método sujeito a pequenas alterações instrumentais ou ambientais. Para um método ser considerado robusto, ele não deve ser susceptível em termos de capacidade preditiva a essas pequenas variações, o que causaria erros nas análises (VALDERRAMA *et al.*, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

Amostras de biodiesel (B100), diesel de petróleo (S10) e de diesel renovável HVO foram fornecidas pela distribuidora de combustíveis Vibra Energia S.A. (São Paulo, Brasil). As amostras de biodiesel (FAME) foram fornecidas por diversos produtores nacionais e misturadas no tanque de biodiesel da distribuidora. As amostras de diesel de Petróleo (S10) foram produzidas pela Petrobras em diversos lotes, os quais foram misturados no tanque de diesel S10 na distribuidora. As amostras de diesel renovável HVO foram produzidas pela Neste (Rotterdam, Países Baixos) em 3 diferentes lotes de produção que foram exportados para o Brasil, e não foram misturados, sendo um lote proveniente de Cubatão-SP, um lote proveniente de Barueri-SP e um lote proveniente de São Paulo-SP.

4.2 Equipamentos e *softwares*

Para obtenção dos espectros de infravermelho, foi usado um espectrofotômetro portátil MicroNIR® 1700 (Viavi Solutions, Milpitas, CA, EUA), com faixa espectral 908 nm a 1676 nm e passo de aproximadamente 6,2 nm, totalizando 125 variáveis. As medidas foram realizadas no modelo reflectância, e cada espectro foi obtido como uma média de 20 varreduras/*scans*. O *software* MATLAB®, versão 7.11 (MathWorks, EUA) e o pacote PLS_Toolbox® versão 5.2.2 (Eigenvector Technologies, EUA), juntamente com o *software* Excel, foram usados para o tratamento dos dados.

4.3 Preparo das amostras

Foram preparadas misturas binárias e ternárias com os diferentes tipos de combustíveis. As misturas ternárias foram preparadas com o teor de diesel renovável HVO variando de 0% a

100% (v/v) e o teor de biodiesel variando de 1% a 25,5% (v/v). Essa faixa analítica foi escolhida tendo em vista que o diesel renovável pode ser usado em qualquer teor em misturas, enquanto o biodiesel poderá ser adicionado em até 25% de acordo com a Lei Ordinária N° 14993 (BRASIL, 2024). O diesel de petróleo foi usado para completar o volume até 20 mL. Para as misturas binárias, contendo diesel renovável HVO e diesel, o teor de HVO também variou de 0% a 100% (v/v), e o diesel de petróleo foi adicionado até completar 100%. No total, foram preparadas 156 amostras, incluindo replicatas preparadas com os três diferentes lotes de HVO, amostras de cada um dos componentes puros, amostras binárias contendo teores iguais de cada componente e uma amostra contendo os três componentes na mesma proporção. Os teores de cada combustível em cada amostra são apresentados no Apêndice A.

4.4 Aquisição espectral

Para análise no espectrofotômetro portátil, uma alíquota de 2 mL de cada amostra foi transferida para um microtubo, que foi inserido em um suporte construído com impressora 3D (Creality Ender 3, Shenzhen, China), em acrilonitrila-butadieno-estireno. O suporte foi colocado sobre o espectrofotômetro, como mostra a Figura 2.

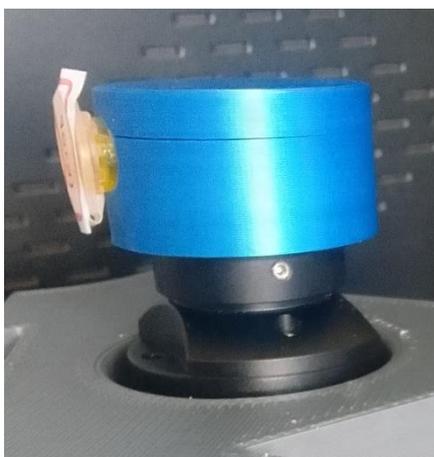


Figura 2. Sistema usado para aquisição dos espectros. O suporte construído com uma impressora 3D (em azul) foi colocado sobre o espectrofotômetro portátil (em preto), e o microtubo foi inserido no suporte.

Fonte: Da autora (2025).

4.5 Determinação de alcanos presentes em diesel renovável e diesel de petróleo

Amostras de cada um dos lotes de diesel verde e de diesel fóssil foram analisadas conforme descrito na norma ASTM D2887-08, usando destilação simulada por cromatografia gasosa, visando a determinação dos alcanos presentes nessas amostras e comparação entre esses compostos (ASTM D2887-08, 2008). Essa análise foi feita com o objetivo de garantir a similaridade entre o diesel renovável e o diesel de petróleo, e ainda, confirmar a similaridade entre os diferentes lotes de diesel renovável HVO. As análises foram feitas pelo Laboratório de Ensaios de Combustíveis (LEC), em um cromatógrafo a gás CG Agilent 8890 com detector de ionização de chama (FID – *Flame Ionization Detector*). Os dados foram analisados no *Software* Dragon SimDis. As condições da análise são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições da análise de amostras de combustíveis por destilação simulada usando cromatografia gasosa.

Gás de arraste	Hélio (fluxo de 8,92 mL/min)	
	Temperatura inicial	100 °C
Injetor	Taxa de aquecimento	20 °C/min
	Temperatura final	330 °C (mantida por 13 minutos)
Temperatura do detector	350 °C	
Dimensões da coluna	10 m x 530 µm x 2,65 µm	
	Temperatura inicial	35 °C
Forno	Taxa de aquecimento	20 °C/min
	Temperatura final	330 °C (mantida por 15 minutos)
Tempo de análise	29,75 minutos	

4.6 Desenvolvimento dos modelos PLS

Foram construídos 6 modelos PLS: dois modelos de quantificação de diesel renovável HVO usando amostras de calibração selecionadas previamente, sendo um com todas as variáveis (Modelo 1) e outro com variáveis selecionadas (Modelo 2), dois modelos de quantificação de diesel renovável HVO com amostras de calibração selecionadas pelo algoritmo Kennard-Stone, sendo um com todas as variáveis (Modelo 3) e outro com variáveis

selecionadas (Modelo 4), e dois modelos de quantificação de biodiesel, baseados na seleção prévia das amostras de calibração, sendo um com todas as variáveis (Modelo 5) e outro com variáveis selecionadas (Modelo 6). Para os modelos construídos com amostras de calibração e validação selecionadas previamente, foram selecionadas 100 amostras de calibração, distribuídas ao longo de toda a faixa de teores de HVO, e 56 amostras de validação, também distribuídas ao longo dessa faixa.

Para os modelos construídos com amostras de calibração selecionadas pelo algoritmo Kennard-Stone, foram selecionadas 104 amostras para o conjunto de calibração e 52 para o conjunto de validação. Esse algoritmo seleciona as amostras mais representativas de toda a faixa analítica para o conjunto de calibração. Inicialmente, a amostra que apresenta maior distância em relação à média é selecionada, e a seguir, a amostra selecionada é aquela que apresenta maior distância em relação à anterior. Esse procedimento é feito sucessivamente até que o número de amostras desejado para o conjunto de calibração seja atingido. Geralmente, são selecionados aproximadamente dois terços das amostras para o conjunto de calibração e um terço para o conjunto de validação (KENNARD; STONE, 1969).

Os espectros de todas as amostras foram pré-processados, para correção de desvios de linhas de base não lineares causados pelo espalhamento multiplicativo da luz, comuns em espectros de reflectância difusa. O método de pré-processamento usado foi variação normal padrão (SNV- *Standart Normal Variate*), que é mais robusto em relação à influência de *outliers* que outros métodos, como por exemplo, a correção do espalhamento multiplicativo (MSC – *Multiple Scatter Correction*). O método SNV consiste em subtrair o valor médio de cada espectro de cada amostra dos dados originais, e a seguir, dividir pelo respectivo desvio padrão, como mostrado na equação 24:

$$X_{corr} = \frac{X_o - a_0}{a_1} \quad (24)$$

Em que X_{corr} é o espectro corrigido, X_o é o espectro original, a_0 é o valor médio do espectro de cada amostra a ser corrigido e a_1 é o respectivo desvio padrão de cada espectro (RINNAN *et al.*, 2009).

Além do SNV, aplicado às linhas da matriz de dados, foi usado também um método de pré-processamento nas colunas, a centralização na média. Nesse método, o valor médio de cada coluna da matriz é calculado e subtraído de cada um dos valores da coluna. O mesmo

procedimento foi feito com os valores de referência (variável dependente) (BRERETON *et al.*, 2017; SEASHOLTZ; KOWALSKI, 1992).

A validação cruzada por subconjuntos aleatórios com 10 divisões e 20 iterações foi usada para escolha do número de variáveis latentes. Amostras com alta influência no modelo, elevados resíduos de previsão e resíduos espectrais não modelados foram consideradas *outliers* e removidas dos modelos.

4.7 Validação Analítica

As figuras de mérito estimadas para a validação dos modelos construídos neste trabalho foram linearidade, veracidade, precisão, inverso da sensibilidade analítica, viés, limites de detecção e quantificação e robustez. O nível de confiança usado nos testes foi de 95% ($\alpha = 0,05\%$). Para estimativa da precisão, foram feitas 10 medidas espectrais repetidas para um número de amostras igual ao número de variáveis latentes de cada modelo, divididas em nível baixo, nível alto e nível médio de concentração. O ruído instrumental, usado na estimativa do inverso da sensibilidade analítica e dos limites de detecção e quantificação, foi estimado como o desvio padrão combinado de 10 espectros do microtubo vazio. Para avaliação da robustez, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 (dois níveis e três fatores), em triplicata, sendo cada réplica preparada com um dos lotes de HVO. As medidas foram feitas para o nível médio de concentração: 50% (v/v) de HVO, 12,5% (v/v) de biodiesel e 37,5% (v/v) de diesel. Os fatores avaliados foram o tipo de agitação das misturas, a temperatura do local onde as análises foram feitas e o tipo de acessório usado para aquisição dos espectros no espectrofotômetro portátil (Tabela 2). A significância dos efeitos foi avaliada pelo Diagrama de Pareto (VALDERRAMA *et al.*, 2009).

Tabela 2. Fatores avaliados no teste de robustez.

Variáveis	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
Intensidade de agitação	Agitação manual	Agitação em vórtex
Temperatura externa	23,3 °C	25,1 °C
Acessório	Placa de Petri	Microtubo + suporte

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Alcanos presentes em diesel verde e diesel de petróleo

Amostras de cada um dos três lotes de diesel renovável HVO e uma amostra de diesel de petróleo foram analisadas com o objetivo de comparar os alcanos presentes nos diferentes lotes de diesel renovável HVO e comparar os alcanos desse combustível com os alcanos do diesel de petróleo. A Figura 3, a seguir, mostra os gráficos de Fração de massa destilada *versus* Temperatura de ebulição para cada uma das amostras.

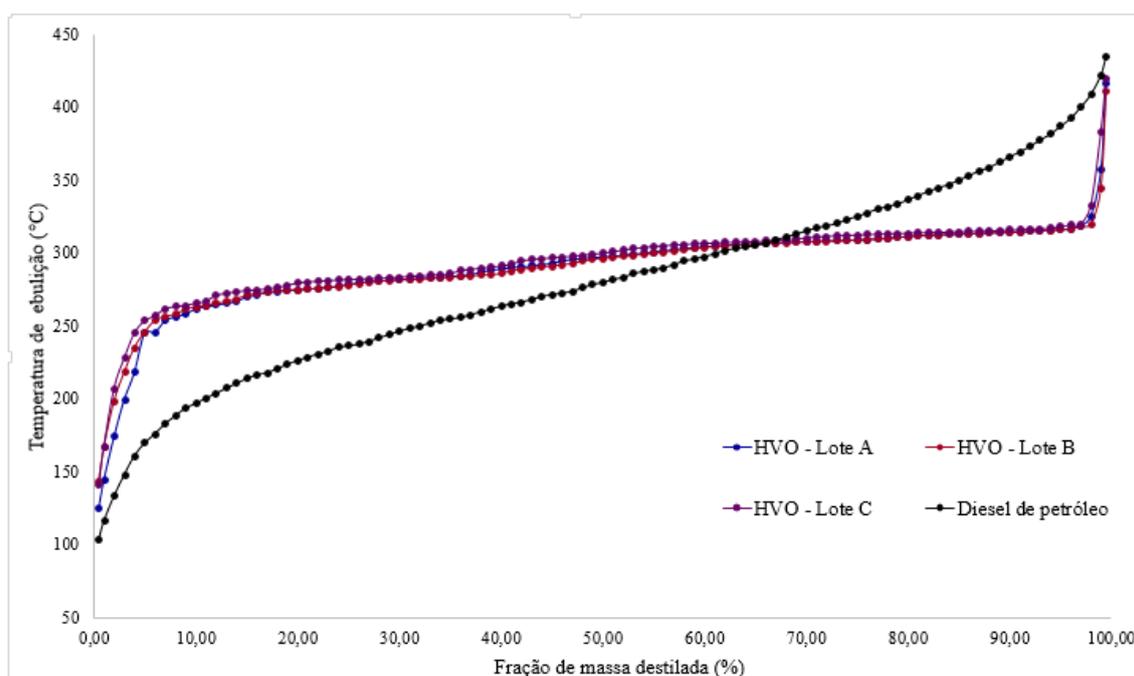


Figura 3. Gráfico de Fração de massa destilada (%) *versus* Temperatura de ebulição das amostras de diesel renovável HVO e diesel de petróleo.

Fonte: Da autora (2025).

A amostra identificada como Lote A é a amostra de diesel renovável HVO proveniente de Cubatão-SP, Lote B é a amostra de diesel renovável HVO proveniente de São Paulo-SP e Lote C é a amostra de diesel renovável HVO proveniente de Barueri-SP. A Tabela 3, a seguir, mostra a porcentagem de massa de cada amostra destilada em cada intervalo de temperatura de ebulição, assim como o alcano destilado em cada intervalo.

Tabela 3. Porcentagem de massa destilada em cada intervalo de temperatura de ebulição, para cada uma das amostras.

Temperatura de ebulição	Alcanos presentes	Fração de massa destilada no intervalo			
		Lote A	Lote B	Lote C	Diesel
T < 216 °C	C11 e menores	3%	2%	2%	15%
216 °C < T < 235 °C	C12	1%	1%	1%	9%
235 °C < T < 254 °C	C13	2%	2%	1%	9%
254 °C < T < 271 °C	C14	9%	9%	7%	11%
271 °C < T < 287 °C	C15	22%	26%	24%	9%
287 °C < T < 302 °C	C16	19%	17%	17%	9%
302 °C < T < 316 °C	C17	38%	37%	39%	8%
316 °C < T < 330 °C	C18	4%	4%	7%	6%
T > 330 °C	C19 e maiores	2%	2%	2%	24%

De acordo com a Tabela 3, cerca de 80% das amostras de diesel renovável HVO é composta por alcanos contendo entre 15 e 18 carbonos, a maioria de 17 carbono, e os alcanos presentes nos três diferentes lotes de diesel renovável HVO estão distribuídos de forma similar. Os resultados obtidos são corroborados pela literatura, em um estudo em que foram encontrados majoritariamente n-alcanos de 17 e 18 carbonos em diesel renovável HVO (ZEMAN *et al.*, 2019). Ainda de acordo com a tabela, o diesel de petróleo contém majoritariamente alcanos de 12 a 17 carbonos. Pode-se concluir, portanto, que os alcanos presentes no diesel renovável HVO também estão presentes no diesel de petróleo, entretanto, o diesel de petróleo também apresenta quantidade significativas de alcanos de cadeia menores e maiores. Os cromatogramas obtidos para cada amostra, assim como as tabelas de distribuição dos pontos de ebulição contendo a temperatura de ebulição para cada fração de massa, podem ser vistos no Apêndice B.

5.2 Espectros de infravermelho próximo

Os espectros registrados para todas as amostras podem ser observados na Figura 4. São mostrados os espectros das misturas ternárias, binárias e de cada um dos componentes puros.

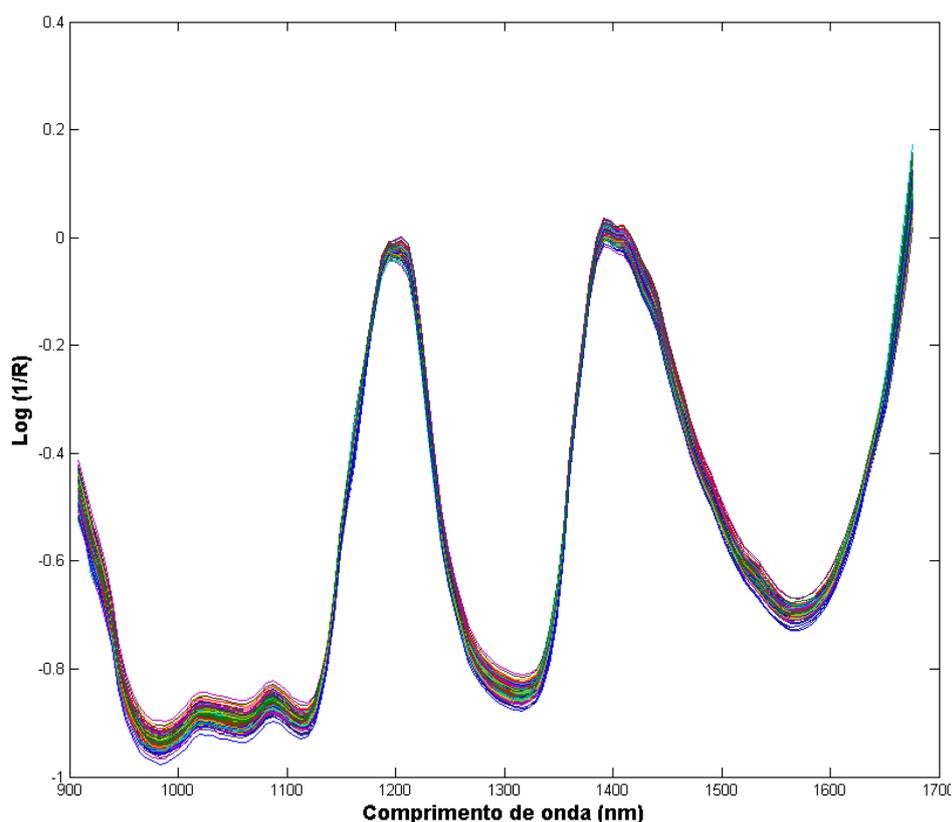
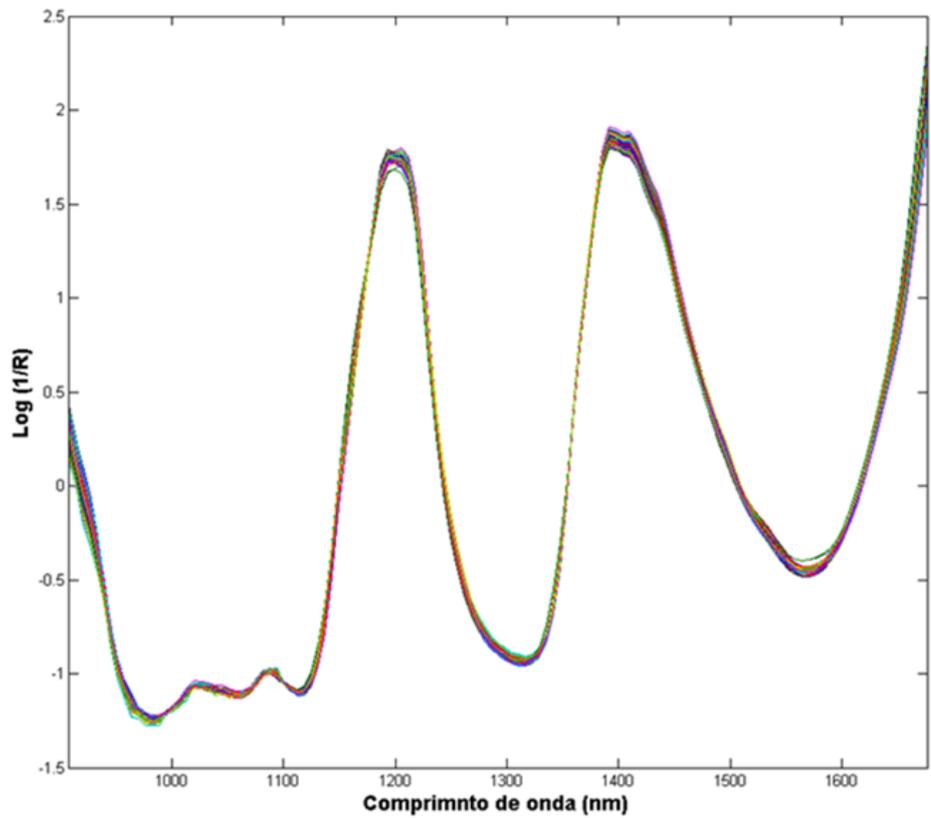


Figura 4. Espectros de infravermelho próximo das 156 amostras analisadas. Fonte: Da autora (2025).

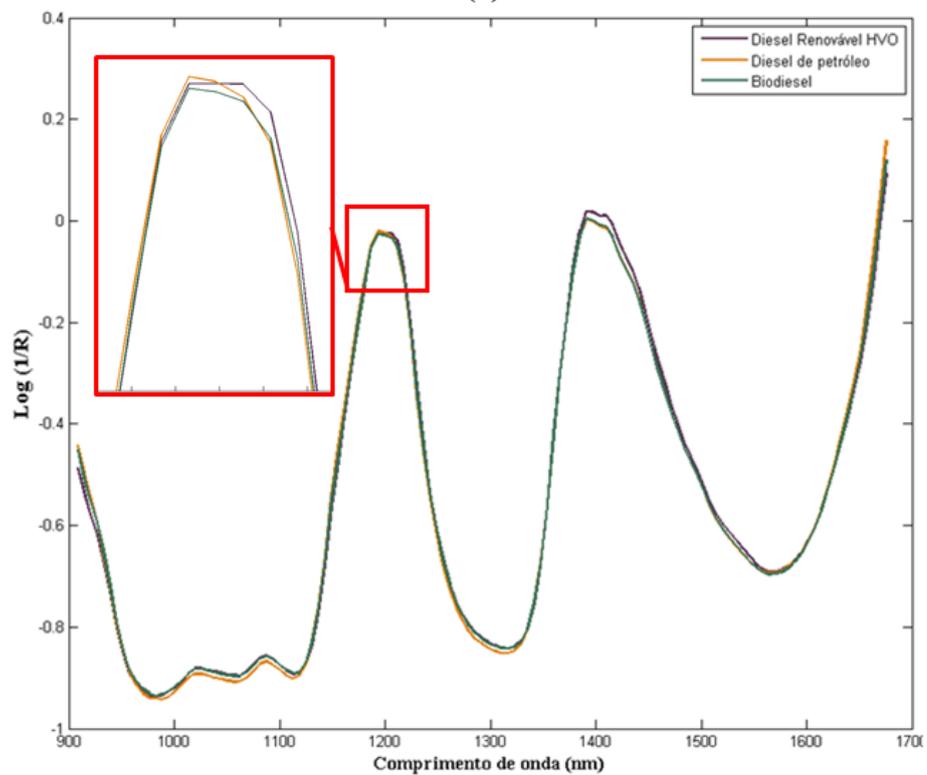
Os espectros obtidos após o pré-processamento por SNV, não centrados na média, são mostrados na Figura 5 (a). Os espectros dos componentes puros das amostras analisadas, após o pré-processamento, são mostrados na Figura 5 (b).

A variação relativa nas intensidades das bandas dos grupos metil e metileno, presentes em diferentes proporções no diesel renovável HVO e no diesel de petróleo, permitem a quantificação do diesel renovável HVO. Duas bandas mais intensas e largas podem ser observadas no espectro, a primeira delas entre 1100 e 1300 nm, com máximo em 1200 nm, pode ser atribuída ao segundo sobreton de modos vibracionais de ligação C-H em CH, CH₂ e CH₃. A segunda região, com máximo em 1400 nm, também pode ser atribuída a modos vibracionais de ligação C-H em CH, CH₂ e CH₃ (NIRSYSTEMS, 2002). O grupo metil,

presente em maior quantidade no diesel de petróleo, é observado na região próxima a 1995 nm. O grupo metileno, presente em maior quantidade no diesel renovável HVO, é observado na região próxima a 1210 nm. Pode-se observar também uma banda intensa no limite da região espectral, com máximo em 1677 nm, atribuída a metil ésteres presentes em biodiesel. A região referente aos grupos metil aparece mais intensa no diesel de petróleo, enquanto a região referente ao metileno aparece com maior intensidade no diesel renovável, como pode ser observado na Figura 5 (b) (WORKMAN; WEYER, 2007).



(a)



(b)

Figura 5. (a) Espectros de infravermelho de todas as amostras pré-processados por variação normal padrão. (b) Espectros de diesel de petróleo, diesel renovável HVO e biodiesel puros. Fonte: Da autora (2025).

5.3 Modelos PLS para quantificação de diesel renovável HVO construídos com seleção de amostras de acordo com calibração planejada (Modelos 1 e 2)

O modelo para quantificação de diesel renovável HVO usando seleção de amostras de acordo com a calibração planejada, Modelo 1, foi construído com 96 amostras de calibração e 53 de validação, após a remoção de amostras anômalas, usando 5 VLs. O modelo explicou 98,88% da variância em X e 99,75% da variância em y. O gráfico do teor de HVO medido *versus* teor de HVO previsto é apresentado na Figura 6.

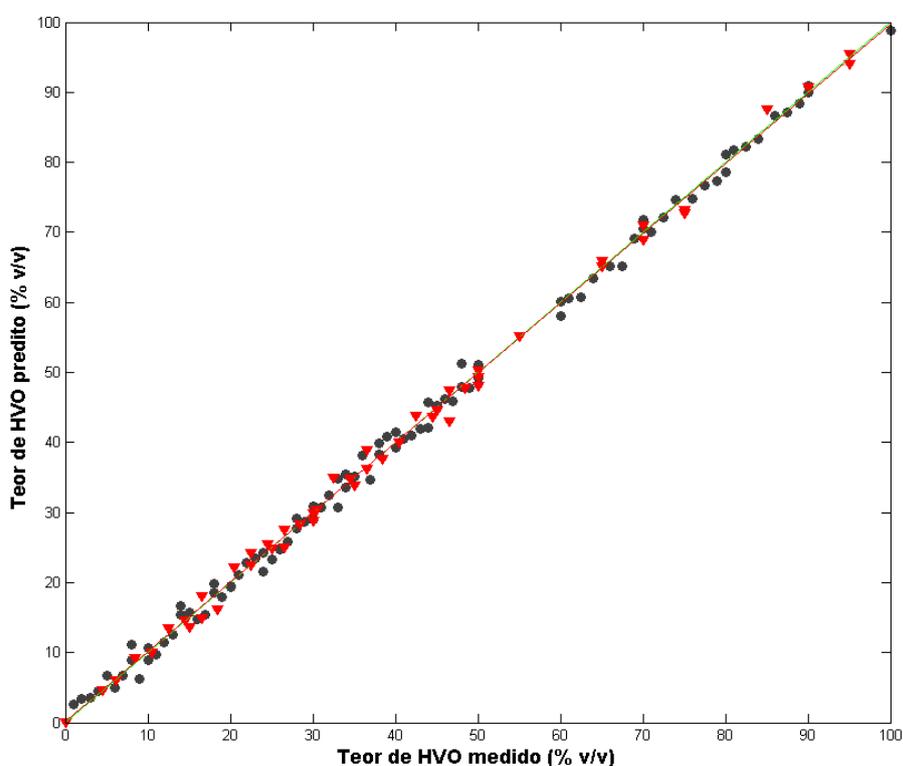


Figura 6. Teor medido *versus* teor previsto pelo Modelo 1.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

A Figura anterior e o coeficiente de correlação do modelo, 0,998, indicam um bom ajuste linear entre os valores medidos e previstos. Os coeficientes de regressão para o modelo, indicando quais regiões mais contribuíram para a quantificação de HVO, são mostrados na Figura 7. Os Escores de Importância na Projeção das Variáveis (Escores VIP – *Variable*

Importance in Projection scores), uma medida do quanto cada variável contribui para o modelo PLS, de forma absoluta, são mostrados na Figura 8.

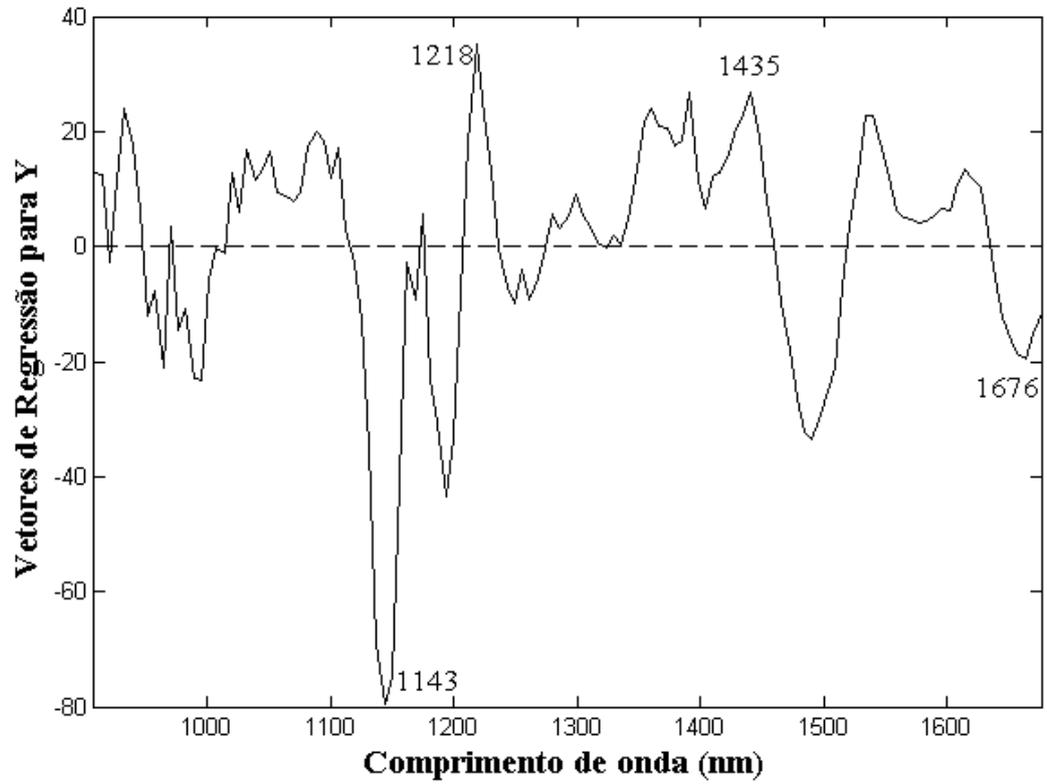


Figura 7. Vetores de regressão para o Modelo 1.
Fonte: Da autora (2025).

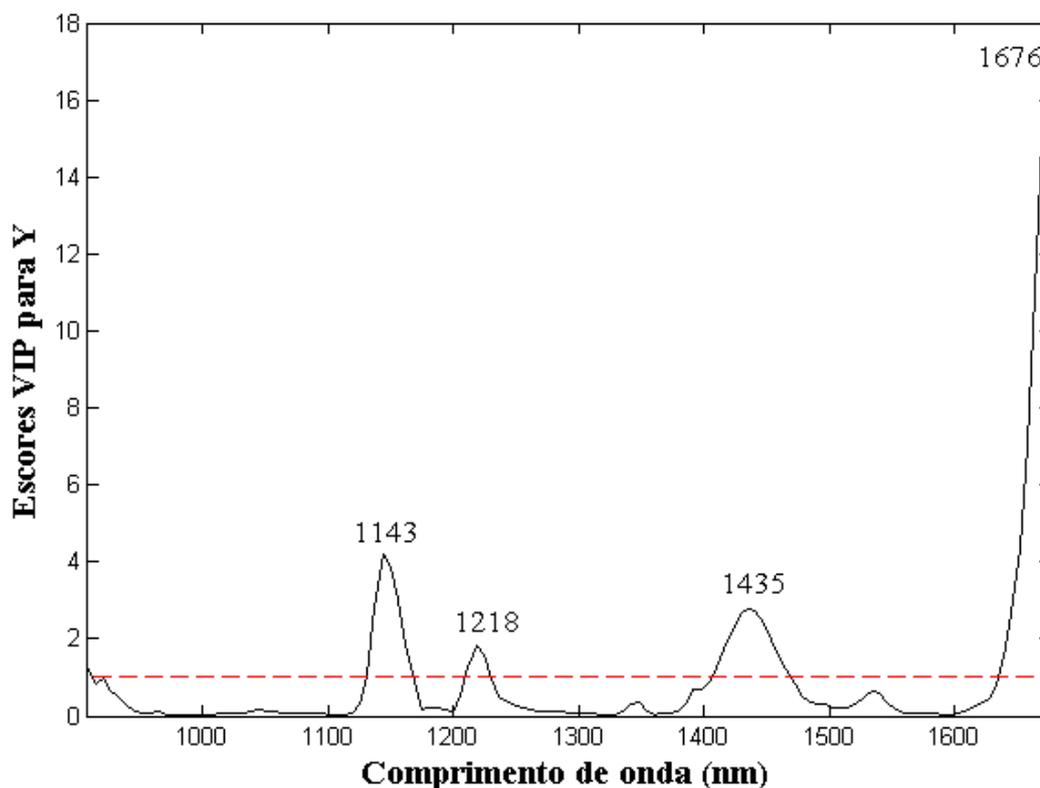


Figura 8. Escores VIP para o Modelo 1.
Fonte: Da autora (2025).

A região com máximo em 1218 nm e a região com máximo em 1435 nm são as que mais contribuem positivamente para o modelo, e podem ser atribuídas ao segundo sobretom de modos vibracionais de ligação C-H em CH_2 , presente em maior quantidade no diesel renovável HVO que no diesel de petróleo, devido ao maior teor de n-alcanos. O teor de i-alcanos (alcanos de cadeia ramificada), por outro lado, é maior no diesel de petróleo que no diesel renovável HVO (ALVES, 2022). A região de maior contribuição negativa, com máximo em 1143 nm, pode ser atribuída ao segundo sobretom de modos vibracionais de ligação CH em CH_3 , presente em maior quantidade no diesel de petróleo, devido ao elevado teor de i-alcanos, bem como no biodiesel, devido aos ésteres metílicos de ácidos graxos (NIRSYSTEMS, 2002).

Os valores estimados para as figuras de mérito do modelo no processo de validação analítica são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 1.

Figura de Mérito	Parâmetro	Valor	
Linearidade	Coefficiente de correlação	0,998	
	Ryan Joiner	R_{cal}	0,99
		R_{crit}	0,90
	Brown Forsythe	t_L	0,44
		t_{crit}	0,66
Durbin-Watson	DW	1,90	
Veracidade	RMSEC (% v/v)	1,34	
	RMSEP (% v/v)	1,24	
Inverso da sensibilidade analítica (% v/v)		0,01	
Precisão	X^2_{calc}	1,27	
	X^2_{tab}	9,49	
	σ (% v/v)	0,52	
Viés	t_{calc}	1,75	
	t_{crit}	2,00	
Limite de detecção (% v/v)		0,05	
Limite de quantificação (% v/v)		0,14	

O modelo pode ser considerado linear, com coeficiente de correlação maior que 0,99 e ausência de resíduos sistemáticos. Como os testes estatísticos mostraram, em um nível de confiança de 95%, os resíduos apresentaram comportamento aleatório. O coeficiente de correlação calculado pelo teste de Ryan Joiner foi maior que o valor crítico, e o valor de t_L obtido no teste de Brown-Forsythe foi menor que o valor crítico. O valor estimado no teste de Durbin-Watson pertence ao intervalo considerado aceitável, comprovando a ausência de autocorrelação nos resíduos. Com isso, as hipóteses que os resíduos seguem a normalidade e são homoscedásticos e independentes não foram rejeitadas.

A ausência de tendências nos resíduos pode ser observada também em um gráfico de resíduos *versus* valores previstos (Figura 9). Os resíduos não são plotados contra os valores medidos, porque geralmente esses valores são correlacionados (DRAPER; SMITH, 1998).

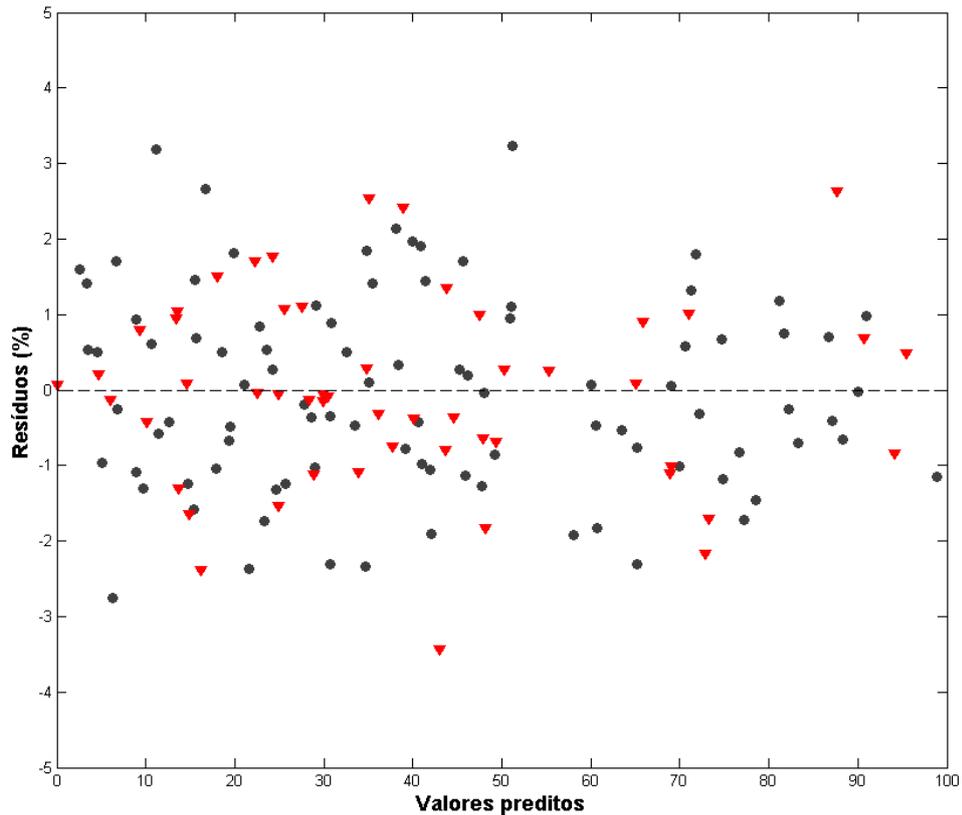


Figura 9. Valores previstos *versus* Resíduos do Modelo 1.
 Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
 Fonte: Da autora (2025).

Os valores de RMSEP e RMSEC obtidos foram inferiores a 3%, erro absoluto máximo sugerido pelo método padrão ASTM D6866-18. Entretanto, estes parâmetros foram maiores que os valores obtidos por outros autores, o que pode ter sido provocado pelo uso de equipamento portátil, uso de faixa espectral diferentes, ou erros no preparo das misturas ou aquisição espectral. Além disso, neste modelo não foi realizada nenhuma seleção de variáveis. Alves e Poppi (2016a) quantificaram diesel renovável em misturas com biodiesel e diesel de petróleo usando um espectrofotômetro de infravermelho próximo de bancada. O modelo PLS foi construído com 5 VLs e forneceu RMSEC = 0,47% (v/v) e RMSEP = 0,53% (v/v). A faixa espectral usada pelos autores foi de 3900 cm^{-1} a 9000 cm^{-1} (2564 a 1111 nm), porém o modelo foi otimizado pela seleção de variáveis por PLS em intervalos (iPLS – *interval Partial Least Squares*), visando a obtenção de menor valor de RMSECV. Modelos PLS construídos com dados obtidos pelas espectroscopias no infravermelho médio (MIRS – *Mid Infrared Spectroscopy*) e Raman também forneceram RMSEC e RMSEP inferiores aos resultados obtidos nesse trabalho (DANTAS *et al.*, 2017; VRTISKA; SIMACEK, 2016).

O valor da variância média estimada, σ , inferior a 1%, indica que as medidas foram precisas. O método foi capaz de distinguir uma diferença de concentração de 0,01% (v/v), valor que definiu o número de casas decimais usadas para expressar os resultados (duas). O valor obtido para o inverso da sensibilidade analítica foi inferior aos valores obtidos por Terra *et al.* (2017) para determinação de HEFA, em misturas binárias e misturas ternárias. Os limites de detecção estimados neste trabalho também foram inferiores aos valores obtidos pelos supracitados autores, e foram inferiores ao menor valor de concentração da curva de calibração (TERRA *et al.*, 2017). Não foi detectada a presença de erros sistemáticos no modelo.

Os efeitos dos fatores avaliados no teste de robustez, assim como os efeitos causados pela interação entre esses fatores, são mostrados na Figura 10. A linha vermelha tracejada indica o valor crítico de t . O efeito provocado pela mudança no acessório foi significativo, com valor estimado superior ao valor crítico de t para um nível de significância de 95% e 8 graus de liberdade ($t = 2,31$). É esperado que uma mudança no acessório provoque mudanças nos valores previstos para a concentração, devido à mudança no caminho óptico. O objetivo da avaliação desse fator foi verificar se as mudanças ocorridas seriam significativas. Os efeitos provocados por uma pequena diferença na temperatura ambiente, de aproximadamente 2°C, e no tipo de agitação não foram significativos, indicando que não é necessário o uso de agitador e a aquisição espectral não precisa ser realizada em ambiente com controle de temperatura do equipamento. Efeitos significativos não foram observados para a interação entre a mudança no acessório e a temperatura ou tipo de agitação. Os resultados obtidos mostraram que o acessório usado na aquisição espectral não deve ser alterado na aplicação do modelo.

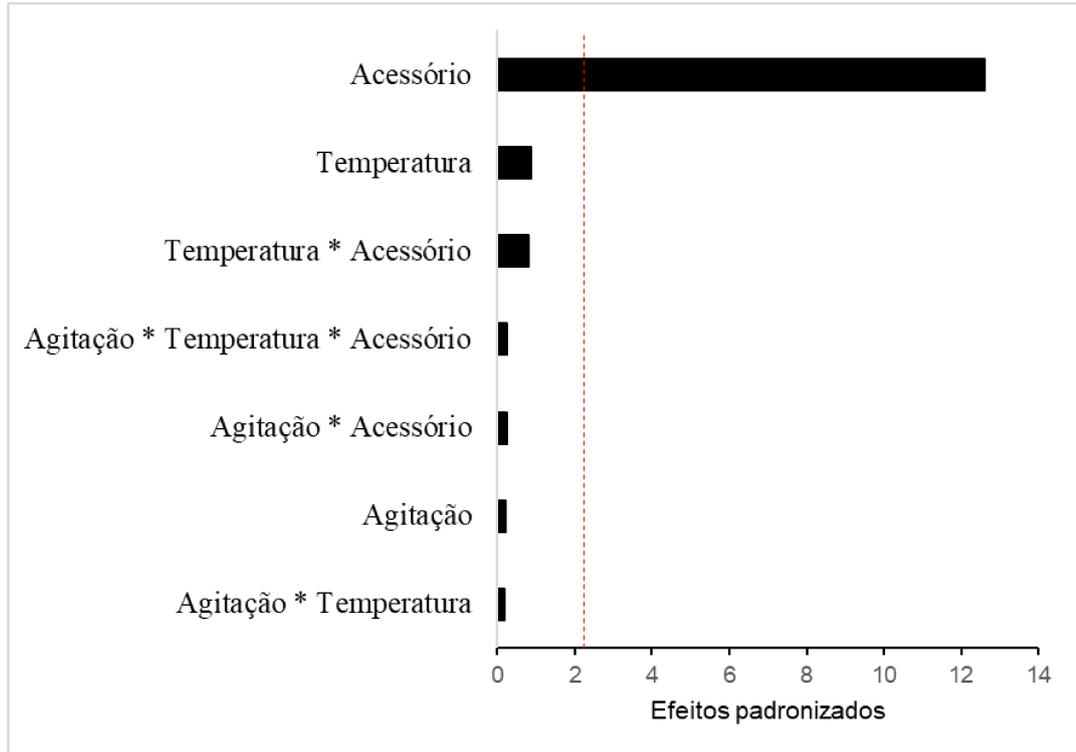


Figura 10. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 1.
Fonte: Da autora (2025).

Modelos com variáveis selecionadas foram construídos visando a obtenção de menores valores de RMSEP. Existem diversos procedimentos para seleção de variáveis. O método usado foi o método baseado em escores VIP, conhecido como PLS-VIP (WANG *et al.*, 2015). Variáveis com escores VIP menores que 1,0 são pouco importantes, e possivelmente podem ser removidas. Para evitar a remoção de informação importante, variáveis com menores valores de VIP devem ser removidas a princípio, e se o modelo resultante fornecer melhores resultados, o procedimento pode ser repetido até que não sejam observadas melhorias (ANDERSEN; BRO, 2010). Os resultados obtidos para o Modelo 2, com 33 variáveis selecionadas, correspondente às faixas espectrais 1131–1168 nm, 1205–1236 nm, 1404-1472 nm e 1633-1676 nm (Figura 11) não foram superiores aos obtidos para o modelo construído com todas as variáveis. Os resultados podem ser vistos no Apêndice C.

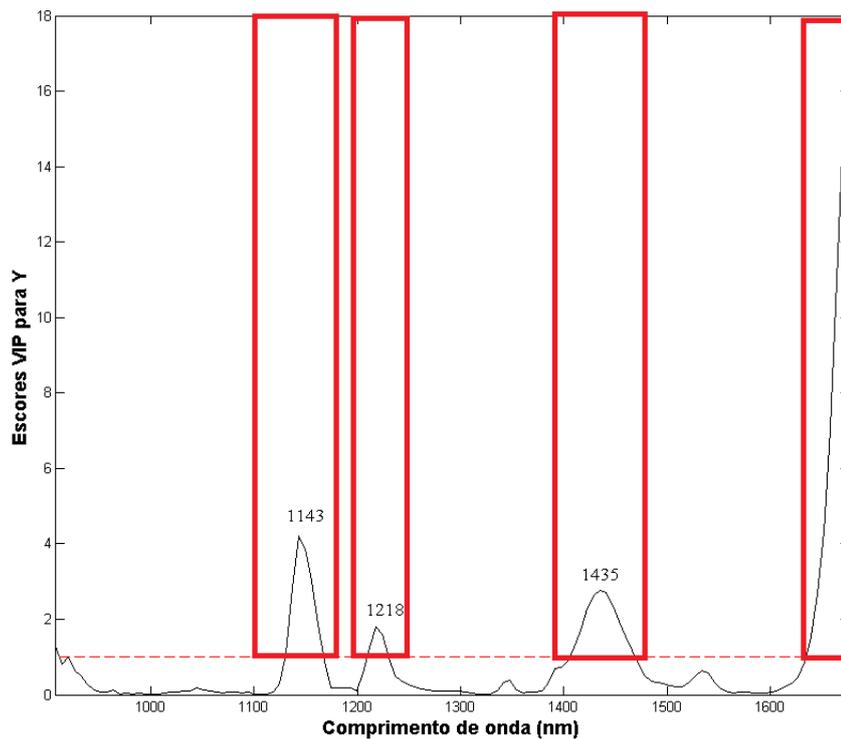


Figura 11. Variáveis selecionadas baseadas no método PLS-VIP baseado em seleção de amostras por calibração planejada.

Fonte: Da autora (2025).

5.4 Modelos PLS construídos para quantificação de diesel renovável HVO com a seleção de amostras pelo algoritmo de Kennard-Stone (Modelos 3 e 4)

As amostras dos conjuntos de calibração e de validação foram selecionadas usando o algoritmo Kennard-Stone. Dois terços das amostras (104 amostras) foram selecionados para o conjunto de calibração e um terço (52 amostras) foi selecionado para o conjunto de validação. Duas amostras de cada conjunto foram consideradas anômalas e retiradas do modelo. O construído (Modelo 3) explicou 99,18% da variância em X e 99,85% da variância em y, com 6 VLs. A Figura 12 mostra o gráfico do teor de HVO medido *versus* teor de HVO previsto.

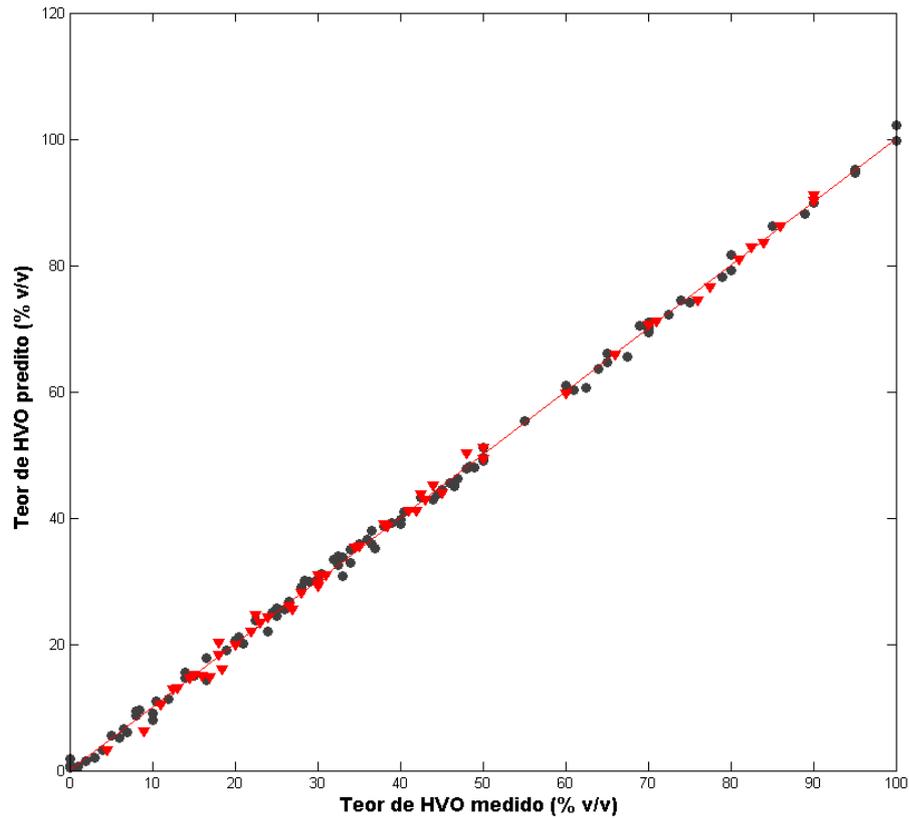


Figura 12. Teor medido *versus* Teor previsto pelo Modelo 3.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

A Figura anterior e o coeficiente de correlação entre os valores medidos e previstos pelo modelo, 0,998, indicam um bom ajuste linear. Os coeficientes de regressão e os escores VIP são mostrados nas Figuras 13 e 14, respectivamente. As regiões de maior contribuição positiva e negativa para o modelo coincidem com aquelas regiões de maior contribuição observadas no modelo anterior (Figuras 7 e 8).

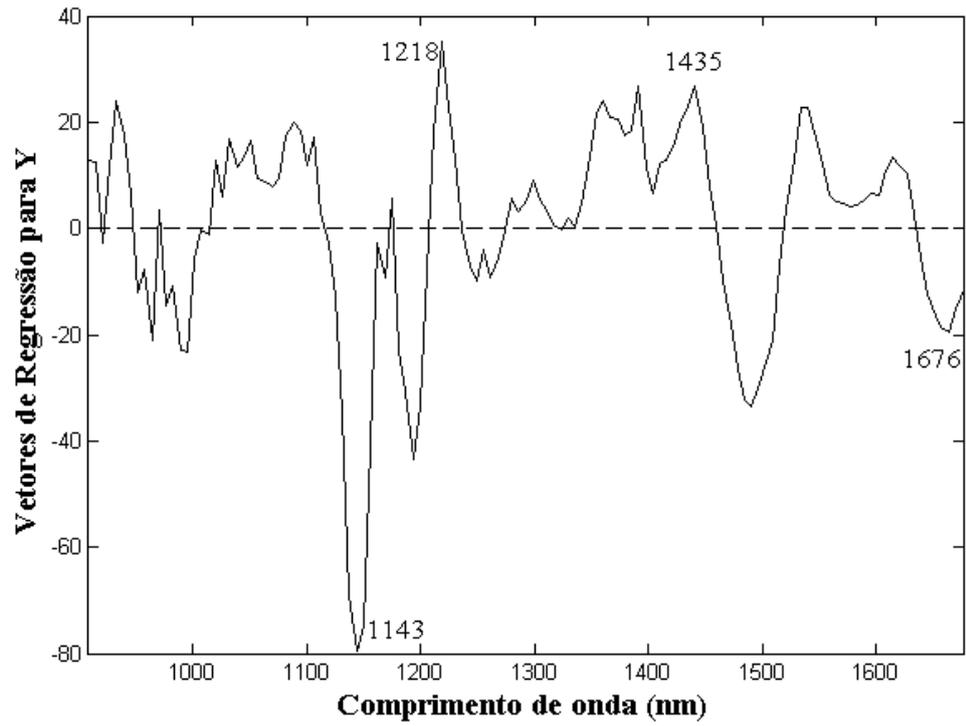


Figura 13. Vetores de regressão para o Modelo 3.
Fonte: Da autora (2025).

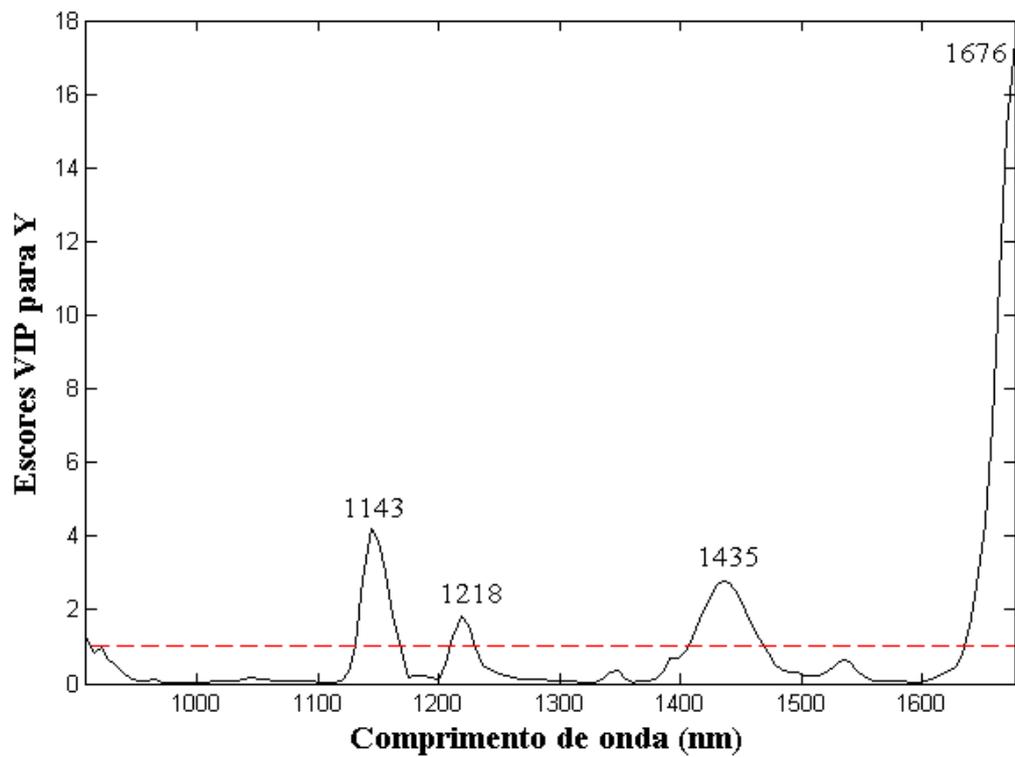


Figura 14. Escores VIP para o Modelo 3.
Fonte: Da autora (2025).

As Figuras de mérito obtidas para este modelo são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 3.

Figura de Mérito	Parâmetro	Valor	
Linearidade	Coefficiente de correlação	0,998	
	Ryan Joiner	R_{cal}	0,99
		R_{crit}	0,98
	Brown Forsythe	t_L	0,12
		t_{crit}	0,90
	Durbin-Watson	DW	1,99
Veracidade	RMSEC (% v/v)	1,00	
	RMSEP (% v/v)	1,05	
Precisão	X^2_{calc}	10,73	
	X^2_{tab}	11,07	
	σ (% v/v)	0,41	
Inverso da sensibilidade analítica (% v/v)		0,02	
Viés	t_{calc}	0,08	
	t_{crit}	2,00	
	Limite de detecção (% v/v)	0,05	
Limite de quantificação (% v/v)		0,16	

O modelo construído usando amostras selecionadas pelo algoritmo Kennard-Stone forneceu menores valores de RMSEC e RMSEP quando comparado ao modelo anterior. Ele pode ser considerado linear, com valor de coeficiente de correlação satisfatório e comportamento aleatório dos resíduos (Figura 15).

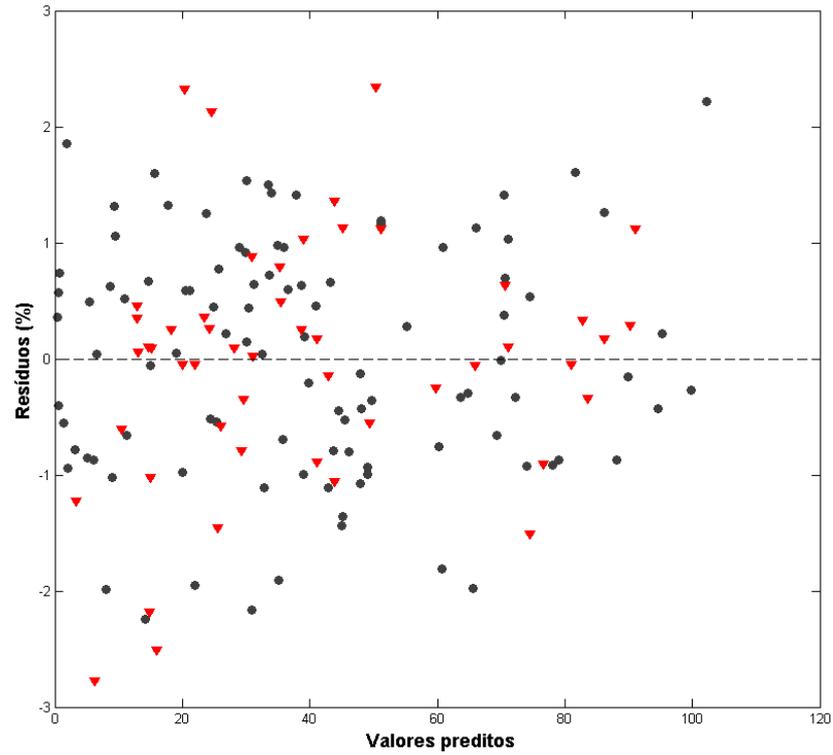


Figura 15. Valores previstos *versus* Resíduos do Modelo 3.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

Não houve mudança no valor de LD, enquanto os valores de LQ e γ^{-1} aumentaram. O modelo não apresentou evidências de erros sistemáticos, pode ser considerado preciso, com σ menor que 1%, e robusto a variações no grau de agitação e pequenas variações de temperatura do ambiente (Figura 16).

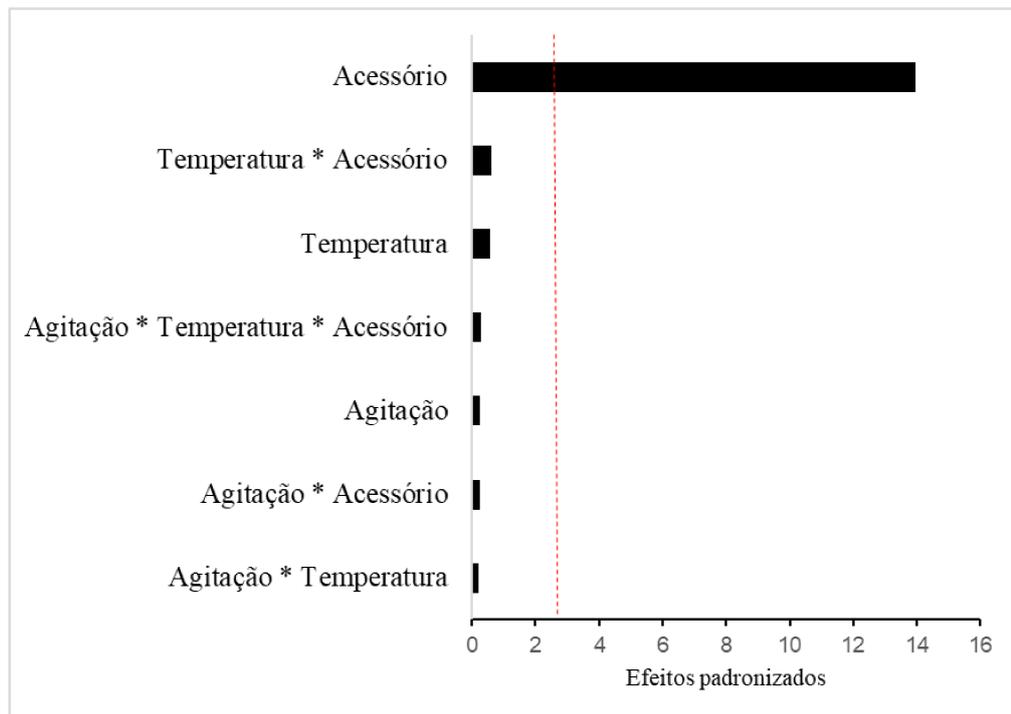


Figura 16. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 3.
Fonte: Da autora (2015).

Um novo modelo obtido após a remoção de variáveis com menores escores VIP (Modelo 4) forneceu menores valores de RMSEC e RMSEP. O modelo foi construído com 39 variáveis, distribuídas nas faixas espectrais 1131-1168 nm, 1205– 1236 nm, 1404–1472 nm e 1633–1676 nm (Figura 17). Seis variáveis latentes explicaram 99,67% da variância em X e 99,87% da variância em y.

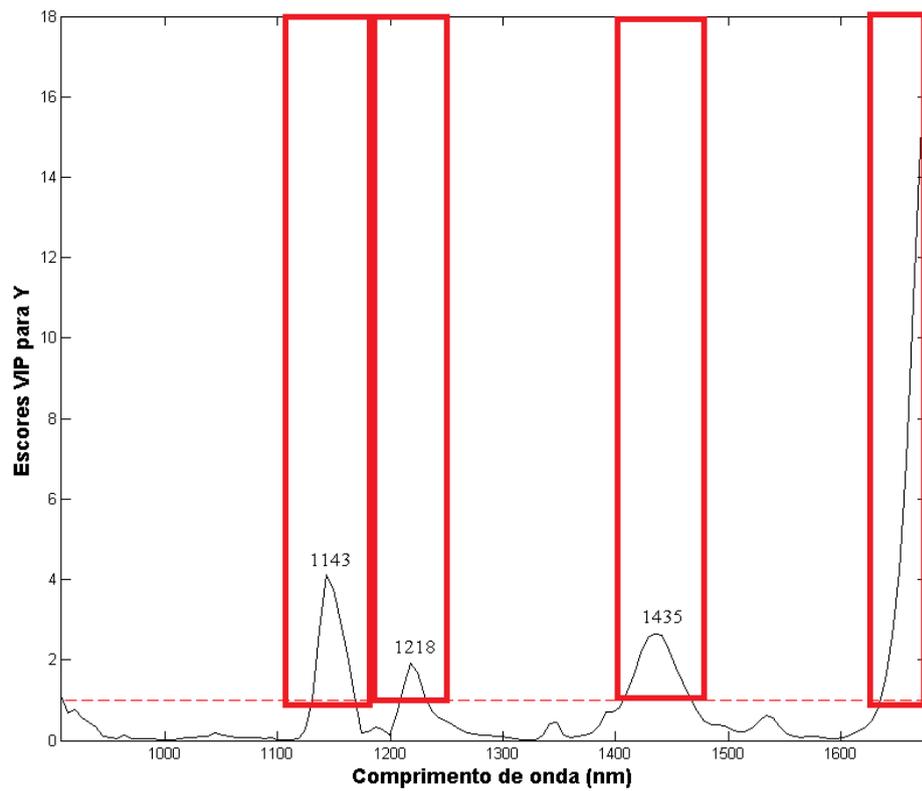


Figura 17. Variáveis selecionadas baseadas no método PLS-VIP para o modelo baseado em seleção de amostras usando o algoritmo de Kennard-Stone.
Fonte: Da autora (2025).

O gráfico de valores medidos *versus* valores previstos, mostrado na Figura 18, assim como o coeficiente de correlação, 0,999, mostram um bom ajuste linear.

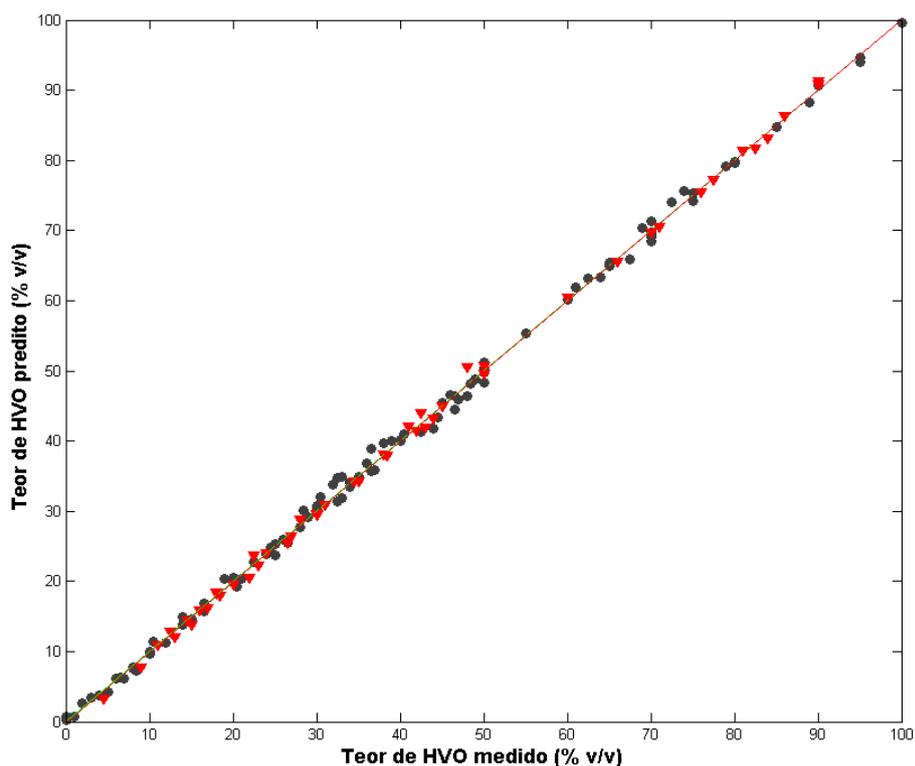


Figura 18. Teor medido *versus* Teor previsto pelo Modelo 4.
 Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
 Fonte: Da autora (2025).

A tabela a seguir mostra os resultados obtidos.

Tabela 6. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 4.

Figura de Mérito	Parâmetro	Valor	
Linearidade	Coefficiente de correlação	0,999	
	Ryan Joiner	R_{cal}	0,99
		R_{crit}	0,98
	Brown Forsythe	t_L	0,02
		t_{crit}	0,98
	Durbin-Watson	DW	2,08
Veracidade	RMSEC (% v/v)	0,93	
	RMSEP (% v/v)	0,81	
Precisão	X^2_{calc}	8,53	
	X^2_{tab}	11,07	
	σ (% v/v)	0,29	
Inverso da sensibilidade analítica (% v/v)		0,03	
Viés	t_{calc}	1,21	
	t_{crit}	2,00	
Limite de detecção (% v/v)		0,09	
Limite de quantificação (% v/v)		0,30	

Embora os erros de previsão e calibração tenham sido menores que os erros obtidos pelo modelo anterior, ainda assim foram superiores aos obtidos por outros autores (ALVES; POPPI, 2016a, 2016b; DANTAS *et al.*, 2017; VRTIKA; SIMACEK, 2016). Como discutido anteriormente, o uso de equipamento portátil e diferente faixa espectral podem ter levado a maiores erros.

O valor do inverso da sensibilidade analítica foi maior que o obtido com todas as variáveis, assim como os limites de detecção e quantificação. O modelo foi considerado preciso e robusto a diferentes intensidades de agitação ou pequenas variações na temperatura do ambiente onde foi feita a aquisição espectral (Figura 19).

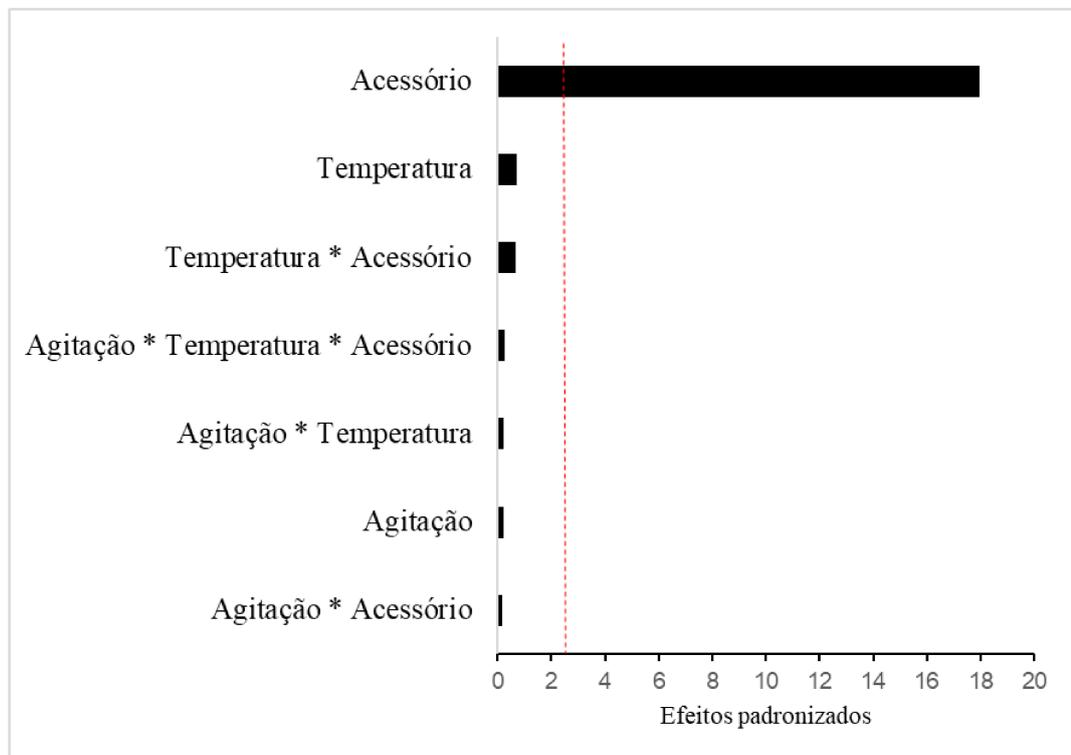


Figura 19. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 4.
Fonte: Da autora (2025).

A linearidade do modelo foi confirmada pelo valor de coeficiente de correlação e pela constatação da aleatoriedade dos resíduos (Figura 20).

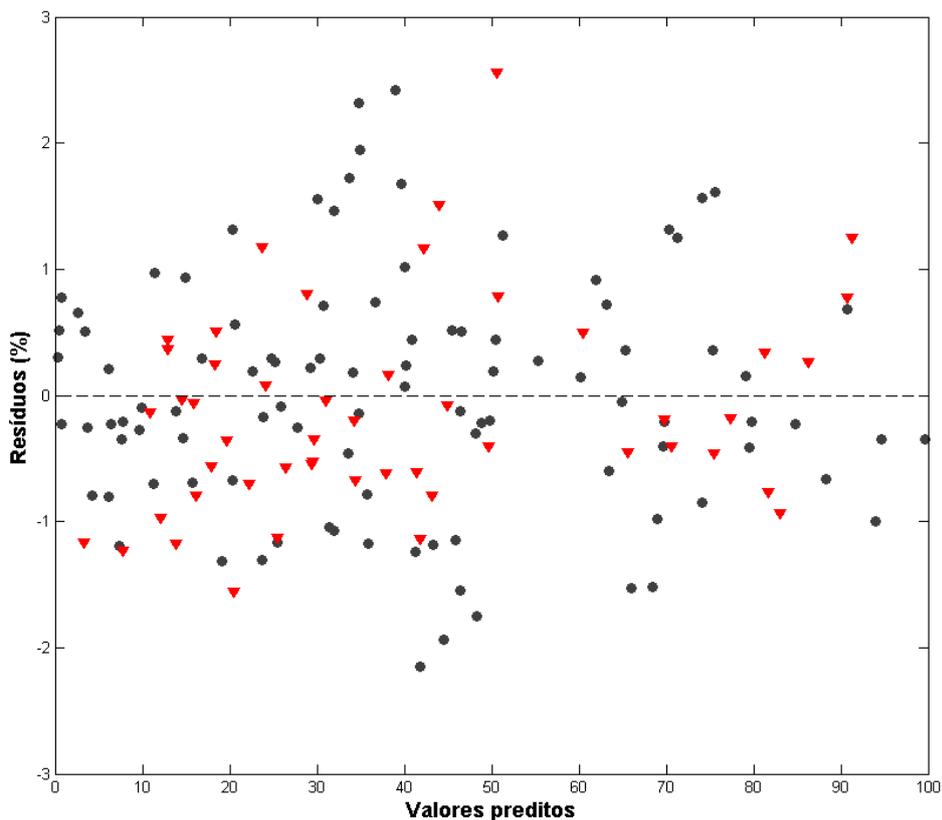


Figura 20. Valores previstos *versus* Resíduos do Modelo 4.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

5.5 Modelos PLS para quantificação de biodiesel (Modelos 5 e 6)

O teor de biodiesel em óleo diesel é quantificado principalmente por espectroscopia no infravermelho médio e regressão por mínimos quadrados parciais, como no método de referência Norma Brasileira (NBR) 15568, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Nesse método, são usadas medidas de absorvância de espectroscopia de infravermelho médio nas faixas de 1100 a 1200 cm^{-1} (9091 a 8333 nm) e de 1735 a 1750 cm^{-1} (5764 a 5714 nm), características de estiramentos C-O e C=O de ésteres, respectivamente. Conseqüentemente, este não é um método seletivo na presença de óleos vegetais (ABNT NBR 15568). Métodos baseados em espectroscopia no infravermelho próximo têm fornecido resultados satisfatórios. Alves e Poppi (2016a) quantificaram biodiesel em misturas com diesel renovável e diesel de petróleo usando PLS e SVM, e obtiveram valores de RMSEC e RMSEP menores que 0,5% (v/v) (ALVES; POPPI, 2016a).

No presente trabalho, um modelo PLS foi construído para quantificação de biodiesel usando as mesmas amostras utilizadas no modelo para quantificação de diesel renovável HVO, com o objetivo de avaliar o uso do método para quantificação de diferentes combustíveis derivados de biomassa presentes numa mistura com diesel de petróleo. As amostras selecionadas para o conjunto de calibração foram as mesmas amostras usadas para a construção do modelo de quantificação de HVO baseado em calibração planejada.

O Modelo 5 foi construído com 96 amostras de calibração e 54 amostras de validação, e explicou 99,17% da variância em X e 99,91% da variância em y com 6 variáveis latentes. O gráfico dos valores de referência *versus* valores previstos para o teor de biodiesel é apresentado na Figura 21.

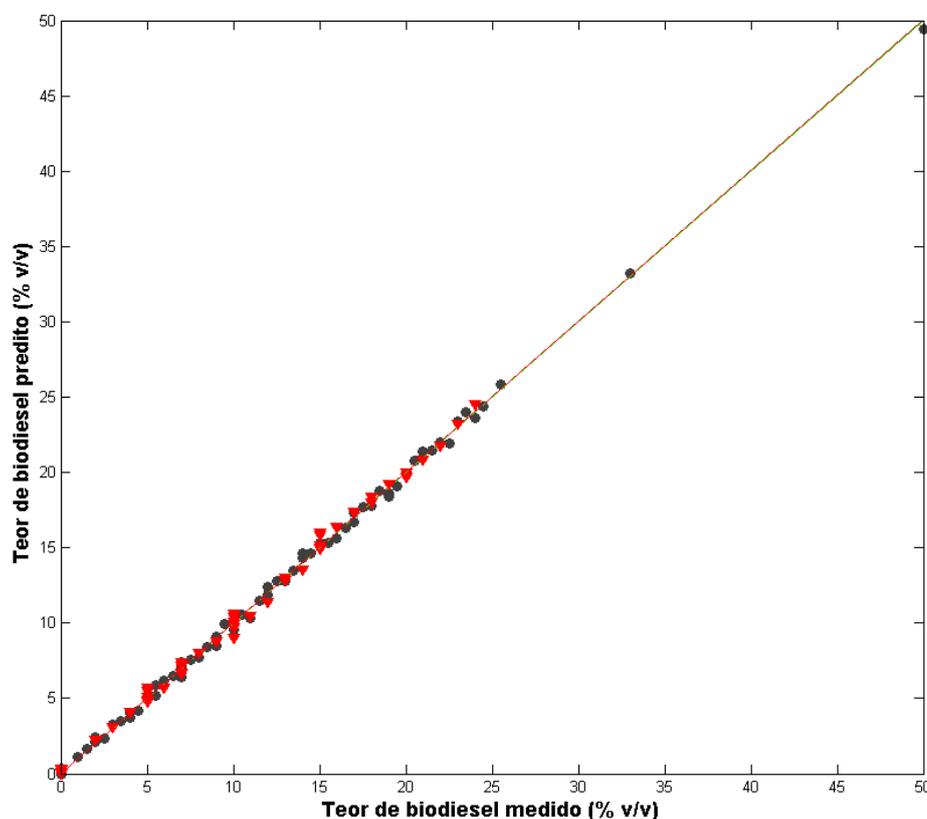


Figura 21. Teor medido *versus* Teor previsto pelo Modelo 5.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

As regiões do espectro que mais contribuíram para o modelo são mostradas nas Figuras 22 e 23. A região com máximo em 1162 nm pode ser atribuída ao segundo sobretom de estiramento C-H em CH₃, em razão da presença desse grupo em ésteres metílicos de ácidos graxos. A região com máximo em 1236 nm, atribuída ao segundo sobretom de estiramento C-

H em CH_2 , teve a maior contribuição negativa. A região com máximo em 1435 nm teve contribuição positiva tanto na determinação de diesel renovável quanto na determinação de biodiesel (NIRSYSTEMS, 2002). A banda de maior contribuição absoluta para o modelo, que aparece no limite do espectro, próximo a 1677 nm, é característica de metil ésteres, e permite a quantificação de biodiesel sem a interferência da possível presença de óleo vegetal (WORKMAN; WEYER, 2007). Essa banda de absorção relacionada ao grupo metil terminal, próximo ao grupo carbonila, permite a quantificação de biodiesel em misturas com diesel (ALVES; POPPI, 2016b).

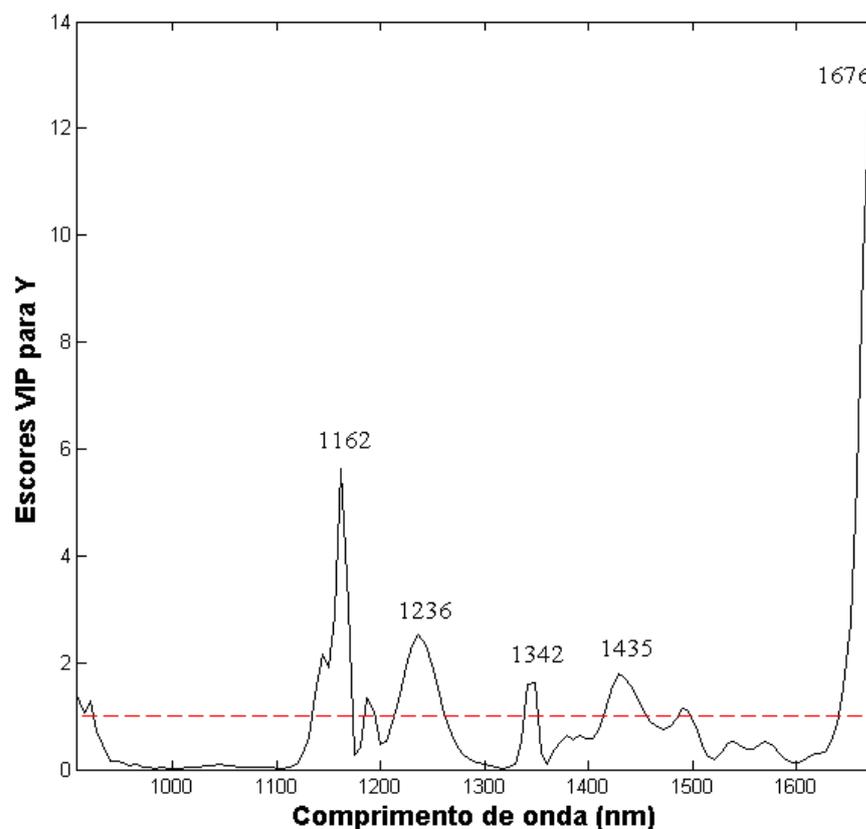


Figura 22. Escores VIP para o Modelo 5.
Fonte: Da autora (2025).

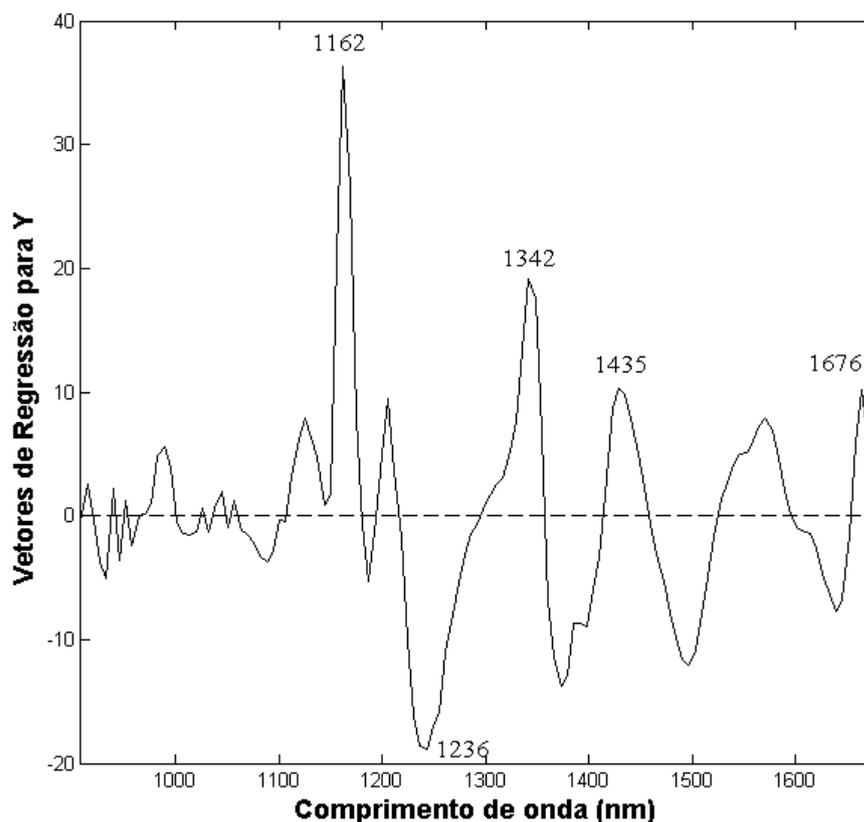


Figura 23. Vetores de regressão para o Modelo 5.
Fonte: Da autora (2025).

As figuras de mérito estimadas são apresentadas na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 5.

Figura de Mérito	Parâmetro	Valor	
Linearidade	Coeficiente de correlação	0,998	
	Ryan Joiner	R_{cal}	0,99
		R_{crit}	0,98
	Brown Forsythe	t_L	0,03
		t_{crit}	0,98
Durbin-Watson	DW	1,94	
Veracidade	RMSEC (% v/v)	0,29	
	RMSEP (% v/v)	0,38	
Precisão	X^2_{calc}	7,14	
	X^2_{tab}	11,07	
	σ (% v/v)	0,13	
Inverso da sensibilidade analítica (% v/v)		0,01	
Viés	t_{calc}	0,92	
	t_{crit}	2,00	
Limite de detecção (% v/v)		0,05	
Limite de quantificação (% v/v)		0,16	

O método foi considerado linear, com base no valor do coeficiente de correlação e nos valores obtidos para os testes de normalidade, homoscedasticidade e independência, que comprovam a aleatoriedade dos resíduos. O comportamento aleatório também pode ser observado na Figura 24. Um comportamento linear vertical pode ser observado próximo ao valor previsto de 7% (v/v), causado pela presença de várias amostras contendo o mesmo teor de biodiesel.

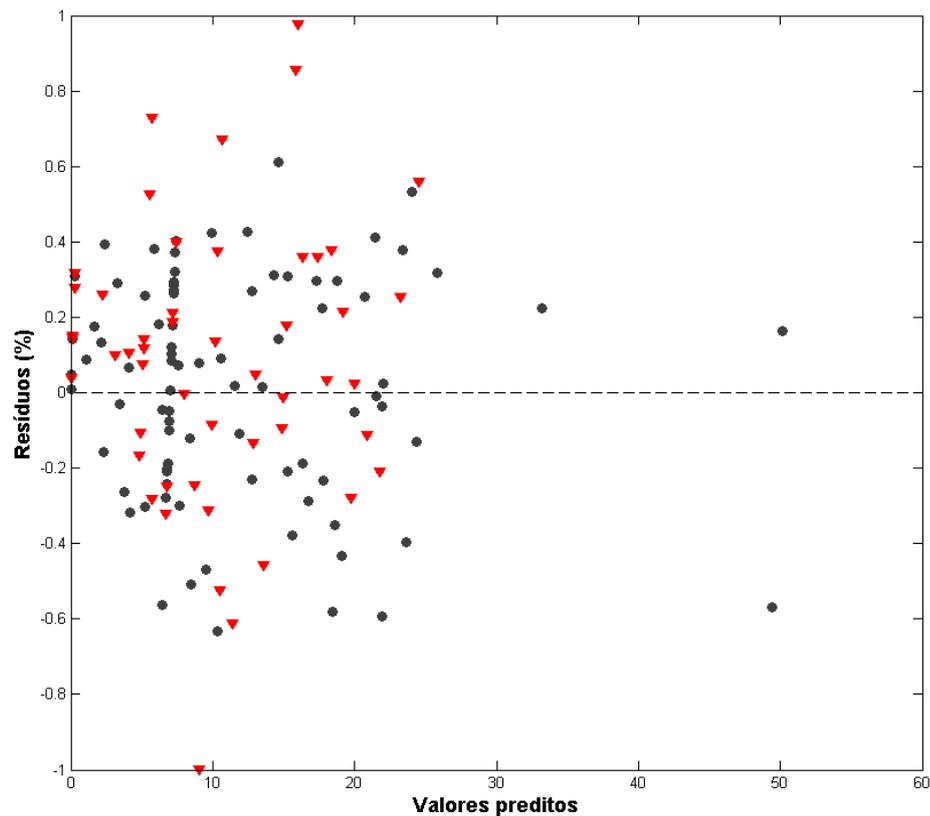


Figura 24. Valores previstos *versus* Resíduos pelo Modelo 5. Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼. Fonte: Da autora (2025).

O método de referência NBR15568 consiste na construção de dois modelos PLS. O modelo 1 é construído para a faixa de concentração de biodiesel de 0% a 8% (v/v), e o modelo 2 é construído para a faixa de concentração de 8% a 30% (v/v). O valor de RMSEP para o modelo 1 não deve ser superior a 0,1% (v/v), enquanto para o modelo 2 não deve ser maior que 1% (v/v) (ABNT NBR 15568). O valor obtido no presente trabalho, para a faixa de concentração de 1% a 25,5% (v/v), está dentro do limite estabelecido pelo método padrão para teores de biodiesel maiores que 8% (v/v), mas foi maior que o limite estabelecido para teores de biodiesel na faixa de 0% a 8% (v/v). Não foram testados modelos individuais para cada faixa

de concentração. Os valores de RMSEC e RMSEP obtidos foram superiores aos obtidos por Alves e Poppi (2016a), que usaram um espectrofotômetro de bancada na aquisição espectral. Um modelo construído com 4 VLs, para a faixa de concentração de 0% a 25,5% (v/v), forneceu RMSEC = 0,17% (v/v) e RMSEP = 0,24% (v/v). A faixa espectral usada pelos autores foi de 4400 a 4499 cm^{-1} (2223 a 2272 nm), relacionada ao modo vibracional de estiramento C-H em grupos metil terminais próximos ao grupo carbonil, o que permite a quantificação de biodiesel de forma seletiva (ALVES; POPPI, 2016a).

As medidas podem ser consideradas precisas, e o método foi capaz de distinguir uma diferença de concentração de 0,01% (v/v). Os limites de detecção e quantificação foram inferiores ao valor de concentração mais baixo do modelo de regressão, e erros sistemáticos não foram detectados no modelo.

Como pode ser observado na Figura 25, os resultados do teste de robustez foram semelhantes aos obtidos para os modelos de quantificação de HVO descritos anteriormente.

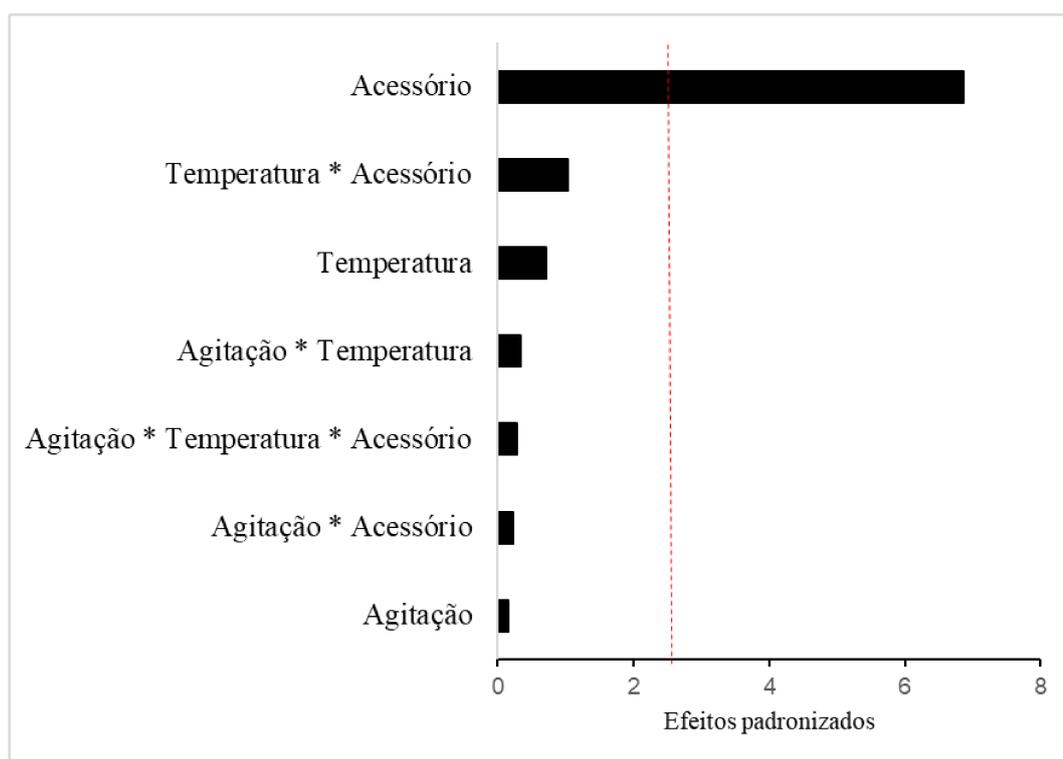


Figura 25. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 5.
Fonte: Da autora (2025).

Um modelo construído após a seleção de variáveis com maiores escores VIP (Modelo 6) não melhorou os resultados. Foram mantidas 45 variáveis, correspondente às faixas espectrais

1131-1267 nm, 1336-1354 nm, 1416-1453 nm, 1484-1503 nm e 1639-1676 nm (Figura 26). Os resultados obtidos podem ser visualizados no Apêndice D.

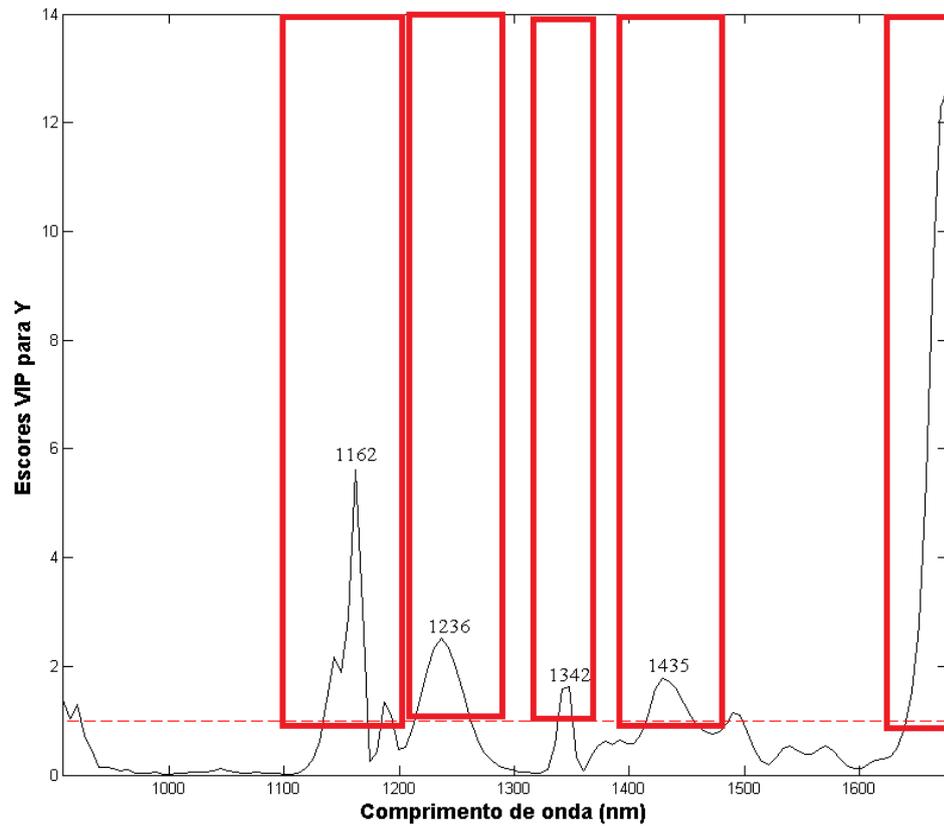


Figura 26. Variáveis selecionadas por VIP-PLS para o modelo de previsão de biodiesel.
Fonte: Da autora (2025).

6 PERSPECTIVAS

Além do método dos mínimos quadrados parciais, o método de resolução multivariada de curvas (MCR-ALS) também pode ser empregado em calibração multivariada, por exemplo, para determinação de combustíveis em misturas. O objetivo do método MCR-ALS é a obtenção de informações relevantes sobre os componentes puros em uma mistura. Valores de concentrações relativas e espectros puros de cada componente são recuperados a partir de uma matriz de dados que contém os valores das variáveis analisadas e podem ser aplicadas restrições tanto nos valores de concentrações quanto nos espectros, garantindo soluções com significado físico e químico. A restrição de correlação, em particular, permite a aplicação desse método a problemas de calibração multivariada. A possibilidade de identificar e quantificar interferentes (adulterantes), sem a necessidade de conhecimento prévio acerca da contribuição de cada interferente na resposta, é uma vantagem em relação ao PLS. Outras vantagens são a necessidade de menor número de amostras de calibração e maior simplicidade na estimativa de figuras de mérito, já que o modelo é considerado pseudo-univariado, dispensando o uso do conceito de NAS. Um processo de otimização é realizado pelo uso do algoritmo dos mínimos quadrados alternados (ALS), que consiste na aplicação de restrições durante a resolução das curvas, com foco em obter estimativas de espectros de componentes e resultados de concentração com maior exatidão (DE JUAN *et al.*, 2024; JAUMOT *et al.*, 2015; MARÇO *et al.*, 2014).

O MCR-ALS foi usado por Dantas *et al.* (2017), juntamente com espectroscopia Raman para quantificação de HVO e FAME em misturas com diesel de petróleo. Nesse artigo, também foram quantificados e identificados seis possíveis adulterantes (DANTAS *et al.*, 2017). A espectroscopia NIR portátil e o MCR-ALS poderão ser combinados posteriormente para quantificação de diesel renovável HVO e biodiesel em misturas com diesel fóssil. Isto permitirá também identificação e quantificação de possíveis adulterantes em combustíveis.

Poderão ser construídos também modelos PLS para quantificação de biodiesel em diferentes faixas de concentração, como no método de referência ABNT NBR15568. Além disso, os modelos construídos poderão ser aplicados a amostras com biodiesel com diferentes origens, para avaliação da robustez dos modelos.

7 CONCLUSÕES

Foi possível desenvolver e validar modelos quimiométricos de calibração multivariada para quantificação de diesel renovável e biodiesel em misturas de combustíveis. Os menores valores de RMSEP e RMSEC para quantificação de HVO foram obtidos pelo modelo construído com amostras selecionadas pelo algoritmo Kennard-Stone e utilizando seleção de variáveis (0,81% e 0,93% (v/v), respectivamente). Considerando toda a faixa espectral, o modelo obtido com amostras de calibração selecionadas pelo algoritmo Kennard-Stone forneceu menores erros de calibração e previsão. Para quantificação de biodiesel, os menores valores foram obtidos pelo modelo construído com todas as variáveis (RMSEP 0,38% (v/v) e RMSEC 0,29% (v/v)). A seleção de variáveis baseada em escores VIP não forneceu melhores valores de RMSEP para modelos construídos baseados em calibração planejada. Todos os modelos foram considerados precisos, lineares e robustos a variações na temperatura do ambiente e intensidade de agitação no preparo das misturas, e não foi detectada a presença de erros sistemáticos. O método desenvolvido demonstrou ser uma alternativa promissora aos métodos de referência, uma vez que os resultados obtidos foram adequados, o método é mais simples, rápido, de menor custo e não consome reagentes. Os alcanos presentes no diesel verde são alcanos que também estão presentes no diesel de petróleo, o que confirma a similaridade entre esses combustíveis. Isto foi constatado através de uma análise cromatográfica qualitativa das matrizes. De forma a complementar o que foi desenvolvido nessa pesquisa, propõem-se ainda a posterior construção de modelos usando MCR-ALS.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 15568. Biodiesel – Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, Rio de Janeiro, RJ; 2008.

ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Quantification of conventional and advanced biofuels contents in diesel fuel blends using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, v. 165, p. 379-388, 2016a.

_____. Quantification of hydrotreated vegetable oil and biodiesel contents in diesel fuel blends using near infrared spectroscopy. **NIR News**, v. 27, p. 4-7, 2016b.

_____. Simultaneous determination of hydrocarbon renewable diesel, biodiesel and petroleum diesel contents in diesel fuel blends using near infrared (NIR) spectroscopy and chemometrics. **Analyst**, v. 138, p. 6477-6487, 2013.

ALVES, J. C. L. Vibrational spectroscopy for the quantification of hydrotreated vegetable oil (HVO) advanced biofuels in petroleum-derived fuel blends: A minireview. **Analytical Letters**, v. 55, p. 933–950, 2022.

ANDERSEN, C. M.; BRO, R. Variable selection in regression—a tutorial. **Journal of Chemometrics**, v. 24, p. 728-737, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2887-08. Standard Test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. West Conshohocken, 2008.

_____. ASTM D6866-18: Standard test methods for determining the biobased content of solid, liquid, and gaseous samples using radiocarbon analysis. West Conshohocken, 2018.

_____. ASTM D7371-07: Standard test method for determination of biodiesel (fatty acid methyl esters) content in diesel fuel oil using mid infrared spectroscopy (FTIR-ATR-PLS method). West Conshohocken, 2007.

_____. ASTM E1655-17: Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. West Conshohocken, 2017.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401-1406, 2006.

BENAJES, J.; GARCÍA, A.; MONSALVE-SERRANO, J.; GUZMÁN-MENDOZA, M. A review on low carbon fuels for road vehicles: The good, the bad and the energy potential for the transport sector. **Fuel**, v. 361, p. 130647, 2024.

BIODIESELBR. **Alemanha autoriza venda de diesel verde puro nos postos**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/inter/alemanha/alemanha-autoriza-venda-de-diesel-verde-puro-nos-postos-290524>>.

_____. **França aprova venda de diesel verde em postos de combustíveis**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/inter/franca/franca-aprova-venda-de-diesel-verde-em-postos-de-combustiveis-080724>>.

BOTELHO, B. G.; MENDES, B. A. P.; SENA, M. M. Implementação de um método robusto para o controle fiscal de umidade em queijo minas artesanal. Abordagem metrológica multivariada. **Química Nova**, v. 36, p. 1416-1422, 2013.

BRASIL. Lei N° 14993, de 08 de outubro de 2024. Dispõe sobre a promoção da mobilidade sustentável de baixo carbono e a captura e a estocagem geológica de dióxido de carbono; institui o Programa Nacional de Combustível Sustentável de Aviação (ProBioQAV), o Programa Nacional de Diesel Verde (PNDV) e o Programa Nacional de Descarbonização do Produtor e Importador de Gás Natural e de Incentivo ao Biometano; altera a Lei N° 9478/1997, a Lei N° 9847/1999, a Lei N° 8723/1993, e a Lei N° 13033/2014; e revoga dispositivo da Lei N° 10438/2002. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 2024.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, v. 125, p. 2125 – 2154, 2000.

BRERETON, R. G.; JANSEN, J.; LOPES, J.; MARINI, F.; POMERANTSEV, A.; RODIONOVA, O.; ROGER, J. M.; WALCZAK, B.; TAULER, R. Chemometrics in analytical chemistry—part I: history, experimental design and data analysis tools. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, p. 5891-5899, 2017.

_____. Chemometrics in analytical chemistry—part II: modeling, validation, and applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, p. 6691-6704, 2018.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v.8, p. 84-99, 1985.

CORREIA, R. M.; DOMINGOS, E.; CÁO, V. M.; ARAÚJO, B. R. F.; SENA, S.; PINHEIRO, L. U.; FONES, A. M.; AQUINO, L. F. M.; FERREIRA, E. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROMÃO, W. Portable near infrared spectroscopy applied to fuel quality control. **Talanta**, v. 176, p. 26-33, 2018.

CROCOMBE, R. A. Portable spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 72, p. 1701-1751, 2018.

DANTAS, W. F. C.; ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. MCR-ALS with correlation constraint and Raman spectroscopy for identification and quantification of biofuels and adulterants in petroleum diesel. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 169, p. 116-121, 2017.

DAVIES, T. The history of near infrared spectroscopic analysis: Past, present and future - "From sleeping technique to the morning star of spectroscopy". **Analisis**, v. 26, p. 17-19, 1998.

DE JUAN, A.; JAUMOT, J.; TAULER, R. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem. **Analytical Methods**, v. 6, p. 4964-4976, 2014.

DRAPER, N.R.; H. SMITH. **Applied Regression Analysis**. 1998, Nova Jersey: John Wiley & Sons.

ENGMAN, A.; GAUTHIER, Q.; HARTIKKA, T.; HONKANEN, M.; KIISKI, U.; KOLEHMAINEN, T.; KUNNAS, A.; KURONEN, M.; KUUSISTO, S.; LEHTO, K.; MIKKONEN, S.; NORTIO, J.; NUOTTIMÄKI, J.; SALLINEN, R.; SAIKKONEN, P.; TRIPATHI R.; VUORIO E. **Neste Renewable Diesel Handbook**. Espoo: Neste Corporation, 2020. Disponível em:

<https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf

>.

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

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Editora da UNICAMP, 2015.

FOLI, L. P.; HESPENHOL, M. C.; CRUZ, K. A. M. L.; PASQUINI, C. Miniaturized Near-Infrared spectrophotometers in forensic analytical science— a critical review. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, p. 124297, 2024.

FULGÊNCIO, A. C. C.; RESENDE, G. A. P.; TEIXEIRA, M. C. F.; BOTELHO, B. G.; SENA, M. M. Combining portable NIR spectroscopy and multivariate calibration for the determination of ethanol in fermented alcoholic beverages by a multi-product model. **Talanta Open**, v. 7, p. 100180, 2023.

_____. Determination of alcohol content in beers of different styles based on portable near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Food Analytical Methods**, p. 307–316, 2022.

_____. Screening method for the rapid detection of diethylene glycol in beer based on chemometrics and portable near-infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 391, p. 133258, 2022.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 185, p. 1-17, 1986.

GOMES, D. M.; NETO, R. C.; BAPTISTA, P.; RAMOS, C. P.; CORREIA, C. B.; ROCHA, R. A review of advanced techniques in hydrotreated vegetable oils production and life cycle analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 194, p. 107689, 2025.

HIBBERT, D. B. Vocabulary of concepts and terms in chemometrics (IUPAC Recommendations 2016). **Pure and Applied Chemistry**, v. 88, p. 407-443, 2016.

HORWITZ, W. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 331-343, 1995.

JAUMOT, J.; DE JUAN, A.; TAULER, R. MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 140, p. 1-12, 2015.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v. 11, p. 137-148, 1969.

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**, v. 37, p. 1525-1532, 2014.

MEHMOOD, T.; AHMED, B. The diversity in the applications of partial least squares: an overview. **Journal of Chemometrics**, v. 30, p. 4-17, 2016.

MILANEZ, A. Y.; MAIA, G. B.; GUIMARÃES, D. D.; FERREIRA, C. L. A. Biodiesel e diesel verde no Brasil: panorama recente e perspectivas. **BNDES Setorial**, v. 28, p. 41–71, 2022.

NÆS, T.; MARTENS, H. Multivariate calibration. II. Chemometric methods. **TrAC -Trends in Analytical Chemistry**, v. 3, p. 266-271, 1984.

NIRSYSTEMS, Metrohm. **A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes**. United States: Silver Spring, 2002.

PAIVA, E. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F.; PEREIRA, C. F. Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer. **Fuel**, v. 160, p. 57-63, 2015.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: a mature analytical technique with new perspectives—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1026, p. 8-36, 2018.

_____. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 198-219, 2003.

RINNAN, A.; VAN DEN BERG, F.; ENGELSEN, S. B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, p. 1201-1222, 2009.

SANTOS, F. D.; SANTOS, L. P.; CUNHA, P. H. P.; BORGHI, F. T.; ROMÃO, W.; CASTRO, E. V. R.; OLIVEIRA, E. C.; FILGUEIRAS, P. R. Discrimination of oils and fuels using a portable NIR spectrometer. **Fuel**, v. 283, p. 118854, 2021.

SANTOS, F. D.; VIANNA, S. G. T.; CUNHA, P. H. P.; FOLLI, G. S.; PAULO, E. H.; MORO, M. K.; ROMÃO, W.; OLIVEIRA, E. C.; FILGUEIRAS, P. R. Characterization of crude oils with a portable NIR spectrometer. **Microchemical Journal**, v. 181, p. 107696, 2022.

SEASHOLTZ, M. B.; KOWALSKI, B. R. The effect of mean centering on prediction in multivariate calibration. **Journal of Chemometrics**, v. 6, p. 103-111, 1992.

SHUTEVSKA, K.; BAJATOVSKA, A. M.; ANASTASOVA, L.; ZHIVIKJ, Z.; GJORGIEVSKA, M. Z.; SPASIKJ, S.; IVANOVSKA, T. P.; MAKRESKI, P.; GESKOVSKI, N. Rapid quantification models for assessing melamine adulteration in sport nutrition supplements via benchtop and portable NIRS instruments. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 317, p. 124370, 2024.

SILVA, M. A. M.; FERREIRA, M. H.; BRAGA, J. W. B.; SENA, M. M. Development and analytical validation of a multivariate calibration method for determination of amoxicillin in suspension formulations by near infrared spectroscopy. **Talanta**, v. 89, p. 342-351, 2012.

SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, p. 25-35, 2005.

SZETO, W.; LEUNG, D. Y. C. Is hydrotreated vegetable oil a superior substitute for fossil diesel? A comprehensive review on physicochemical properties, engine performance and emissions. **Fuel**, v. 327, p. 125065, 2022.

TERRA, L. A.; FILGUEIRAS, P. R.; ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Quantification of the contents in biojet fuel blends using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Analytical Methods**, v. 9, p. 4616-4621, 2017.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Variable selection, outlier detection,

and figures of merit estimation in a partial least-squares regression multivariate calibration model. A case study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 8331-8338, 2007.

_____. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, p. 1278-1287, 2009.

VÁSQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 197-206, 2017.

VIBRA ENERGIA. **BR Aviation começa a abastecer com HVO caminhões em operações no aeroporto Galeão**. Disponível em:

<<https://www.vibraenergia.com.br/sites/default/files/2023-01/release-vibra-BR-Aviation-comeca-abastecer-HVO-caminhoes-operacoes-aeroporto-Galeao.pdf>>.

VRTIŠKA, D.; ŠIMÁČEK, P. Prediction of HVO content in HVO/diesel blends using FTIR and chemometric methods. **Fuel**, v. 174, p. 225-234, 2016.

VRTIŠKA, D.; VOZKA, P.; VÁCHOVÁ, V.; ŠIMÁČEK, P.; KILAZ, G. Prediction of HEFA content in jet fuel using FTIR and chemometric methods. **Fuel**, v. 236, p. 1458-1464, 2019.

WANG, Z. X.; HE, Q. P.; WANG, J. Comparison of variable selection methods for PLS-based soft sensor modeling. **Journal of Process Control**, v. 26, p. 56-72, 2015.

WANG, Z.; WU, Q.; KAMRUZZAMAN, M. Portable NIR spectroscopy and PLS based variable selection for adulteration detection in quinoa flour. **Food Control**, v. 138, p. 108970, 2022.

WOLD, S.; MARTENS, H.; WOLD, H. The multivariate calibration problem in chemistry solved by the PLS method. In: **Matrix Pencils: Proceedings of a Conference Held at Pite Havsbad**, Sweden, 22 a 24 de março, 1982. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 286-293, 2006.

WORKMAN, J. Jr.; WEYER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. CRC Press, 2007.

ZEMAN, P.; HÖNIG, V.; KOTEK, M.; TÁBORSKÝ, J.; OBERGRUBER, M.; MAŘÍK, J.; HARTOVÁ, V.; PECHOUT, M. Hydrotreated vegetable oil as a fuel from waste materials. **Catalysts**, v. 9, p. 337, 2019.

ZHU, C.; FU, X.; ZHANG, J.; QIN, K.; WU, C. Review of portable near infrared spectrometers: Current status and new techniques. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 30, p. 51-66, 2022.

APÊNDICE A – Teor de HVO, biodiesel e diesel em cada amostra

Tabela A1. Amostras de calibração dos modelos de quantificação de HVO e biodiesel baseados em calibração planejada.

Amostra	Teor de diesel renovável (% v/v)	Teor de diesel de petróleo (% v/v)	Teor de biodiesel (% v/v)	Amostra	Teor de diesel renovável (% v/v)	Teor de diesel de petróleo (% v/v)	Teor de biodiesel (% v/v)
HVO1	1	73,5	25,5	HVO51	60	33	7
HVO2	2	73	25	HVO52	70	23	7
HVO3	3	72,5	24,5	HVO53	80	13	7
HVO4	4	72	24	HVO54	90	3	7
HVO5	5	71,5	23,5	HVO55	100	0	0
HVO6	6	71	23	HVO56	0	100	0
HVO7	7	70,5	22,5	HVO57	10	90	0
HVO8	8	70	22	HVO58	20	80	0
HVO9	9	69,5	21,5	HVO59	30	70	0
HVO10	10	69	21	HVO60	40	60	0
HVO11	11	68,5	20,5	HVO61	50	50	0
HVO12	12	68	20	HVO62	60	40	0
HVO13	13	67,5	19,5	HVO63	70	30	0
HVO14	14	67	19	HVO64	80	20	0
HVO15	15	66,5	18,5	HVO65	90	10	0
HVO16	16	66	18	HVO66	100	0	0
HVO17	17	65,5	17,5	HVO67	0	0	100
HVO18	18	65	17	HVO68	50	50	0
HVO19	19	64,5	16,5	HVO69	50	0	50
HVO20	20	64	16	HVO70	0	50	50
HVO21	21	63,5	15,5	HVO71	33,3	33,3	33,3
HVO22	22	63	15	HVO72	61	32	7
HVO23	23	62,5	14,5	HVO73	62,5	30,5	7
HVO24	24	62	14	HVO74	64	29	7
HVO25	25	61,5	13,5	HVO75	66	27	7
HVO26	26	61	13	HVO76	67,5	25,5	7
HVO27	27	60,5	12,5	HVO77	69	24	7
HVO28	28	60	12	HVO78	71	22	7
HVO29	29	59,5	11,5	HVO79	72,5	20,5	7
HVO30	30	59	11	HVO80	74	19	7
HVO31	31	58,5	10,5	HVO81	76	17	7
HVO32	32	58	10	HVO82	77,5	15,5	7
HVO33	33	57,5	9,5	HVO83	79	14	7
HVO34	34	57	9	HVO84	81	12	7
HVO35	35	56,5	8,5	HVO85	82,5	10,5	7
HVO36	36	56	8	HVO86	84	9	7
HVO37	37	55,5	7,5	HVO87	86	7	7
HVO38	38	55	7	HVO88	87,5	5,5	7
HVO39	39	54,5	6,5	HVO89	89	5,5	5,5
HVO40	40	54	6	HVO90	8	70	22
HVO41	41	53,5	5,5	HVO91	14	67	19
HVO42	42	53	5	HVO92	18	65	17
HVO43	43	52,5	4,5	HVO93	24	62	14
HVO44	44	52	4	HVO94	28	60	12
HVO45	45	51,5	3,5	HVO95	34	57	9
HVO46	46	51	3	HVO96	38	55	7
HVO47	47	50,5	2,5	HVO97	44	52	4
HVO48	48	50	2	HVO98	48	50	2
HVO49	49	49,5	1,5	HVO99	70	23	7
HVO50	50	49	1	HVO100	90	3	7

Tabela A2. Amostras de validação dos modelos de quantificação de HVO e biodiesel baseados em calibração planejada.

Amostra	Teor de diesel renovável (% v/v)	Teor de diesel de petróleo (% v/v)	Teor de biodiesel (% v/v)	Amostra	Teor de diesel renovável (% v/v)	Teor de diesel de petróleo (% v/v)	Teor de biodiesel (% v/v)
HVO101	4,5	71,5	24	HVO129	30	55	15
HVO102	6,5	70,5	23	HVO130	50	45	5
HVO103	8,5	69,5	22	HVO131	50	40	10
HVO104	10,5	68,5	21	HVO132	50	35	15
HVO105	12,5	67,5	20	HVO133	70	25	5
HVO106	14,5	66,5	19	HVO134	70	20	10
HVO107	16,5	65,5	18	HVO135	70	15	15
HVO108	18,5	64,5	17	HVO136	95	0	5
HVO109	20,5	63,5	16	HVO137	90	0	10
HVO110	22,5	62,5	15	HVO138	0	95	5
HVO111	24,5	61,5	14	HVO139	0	90	10
HVO112	26,5	60,5	13	HVO140	15	85	0
HVO113	28,5	59,5	12	HVO141	25	75	0
HVO114	30,5	58,5	11	HVO142	35	65	0
HVO115	32,5	57,5	10	HVO143	45	55	0
HVO116	34,5	56,5	9	HVO144	55	45	0
HVO117	36,5	55,5	8	HVO145	65	35	0
HVO118	38,5	54,5	7	HVO146	75	25	0
HVO119	40,5	53,5	6	HVO147	85	15	0
HVO120	42,5	52,5	5	HVO148	95	5	0
HVO121	44,5	51,5	4	HVO149	12,5	67,5	20
HVO122	46,5	50,5	3	HVO150	16,5	65,5	18
HVO123	48,5	49,5	2	HVO151	22,5	62,5	15
HVO124	65	28	7	HVO152	26,5	60,5	13
HVO125	75	18	7	HVO153	32,5	57,5	10
HVO126	85	8	7	HVO154	36,5	55,5	8
HVO127	30	65	5	HVO155	42,5	52,5	5
HVO128	30	60	10	HVO156	46,5	50,5	3

APÊNDICE B – Tabelas de distribuição de pontos de ebulição e cromatogramas de amostras de diesel renovável HVO e diesel de petróleo

Tabela D1. Distribuição de pontos de ebulição para amostra de diesel verde do lote proveniente de Cubatão – SP.

Massa (%)	PE (°C)										
PEI	125,4	18%	273,9	36%	284,8	54%	300,2	72%	308,5	90%	314,5
1%	144,4	19%	274,5	37%	285,3	55%	300,9	73%	308,7	91%	314,8
2%	174,3	20%	275,0	38%	287,2	56%	301,8	74%	308,9	92%	315,1
3%	199,6	21%	275,5	39%	288,5	57%	302,7	75%	309,2	93%	315,5
4%	218,5	22%	276,0	40%	289,4	58%	303,4	76%	309,5	94%	315,9
5%	245,5	23%	276,6	41%	290,2	59%	304,0	77%	309,9	95%	316,3
6%	245,9	24%	277,5	42%	290,9	60%	304,6	78%	310,3	96%	316,8
7%	253,7	25%	278,8	43%	291,4	61%	305,1	79%	311,0	97%	318,9
8%	256,6	26%	280,0	44%	292,1	62%	305,6	80%	311,6	98%	325,4
9%	258,3	27%	280,7	45%	293,2	63%	306,0	81%	312,0	99%	357,3
10%	262,1	28%	281,2	46%	294,8	64%	306,3	82%	312,4	PEF	416,6
11%	263,5	29%	281,6	47%	295,9	65%	306,7	83%	312,7		
12%	264,5	30%	282,0	48%	296,5	66%	307,0	84%	313,0		
13%	265,8	31%	282,3	49%	297,1	67%	307,2	85%	313,2		
14%	267,2	32%	282,7	50%	297,6	68%	307,5	86%	313,5		
15%	270,0	33%	283,2	51%	298,2	69%	307,8	87%	313,7		
16%	271,8	34%	283,7	52%	298,8	70%	308,0	88%	314,0		
17%	273,0	35%	284,2	53%	299,5	71%	308,2	89%	314,2		

PEI = Ponto de ebulição inicial = 0,5%; PEF = Ponto de ebulição final = 99,5.

Tabela D2. Distribuição de pontos de ebulição para amostra de diesel verde do lote proveniente de São Paulo – SP.

Massa (%)	PE (°C)										
PEI	143,3	18%	274,1	36%	283,9	54%	299,2	72%	308,3	90%	314,4
1%	166,9	19%	274,6	37%	284,4	55%	299,9	73%	308,5	91%	314,7
2%	198,5	20%	275,1	38%	284,9	56%	300,6	74%	308,8	92%	315,0
3%	218,3	21%	275,5	39%	285,3	57%	301,5	75%	309,1	93%	315,4
4%	235,2	22%	276,0	40%	285,9	58%	302,4	76%	309,4	94%	315,8
5%	245,8	23%	276,5	41%	288,0	59%	303,2	77%	309,7	95%	316,2
6%	253,7	24%	277,1	42%	288,9	60%	303,9	78%	310,3	96%	316,6
7%	256,5	25%	278,0	43%	289,7	61%	304,5	79%	310,9	97%	318,6
8%	258,1	26%	279,2	44%	290,5	62%	305,1	80%	311,5	98%	319,7
9%	261,4	27%	280,3	45%	291,2	63%	305,5	81%	311,9	99%	344,6
10%	263,3	28%	280,8	46%	291,9	64%	305,9	82%	312,3	PEF	411,0
11%	264,3	29%	281,3	47%	292,9	65%	306,3	83%	312,6		
12%	265,5	30%	281,7	48%	294,5	66%	306,6	84%	312,9		
13%	266,8	31%	282,0	49%	295,7	67%	306,9	85%	313,2		
14%	268,4	32%	282,4	50%	296,5	68%	307,3	86%	313,4		
15%	271,1	33%	282,7	51%	297,1	69%	307,5	87%	313,6		
16%	272,3	34%	283,1	52%	297,8	70%	307,8	88%	313,9		
17%	273,3	35%	283,5	53%	298,5	71%	308,0	89%	314,1		

PEI = Ponto de ebulição inicial = 0,5%; PEF = Ponto de ebulição final = 99,5%.

Tabela D3. Distribuição de pontos de ebulição para amostra de diesel verde do lote proveniente de Barueri – SP.

Massa (%)	PE (°C)										
PEI	141,4	18%	276,5	36%	288,2	54%	304,0	72%	311,6	90%	316,0
1%	167,2	19%	278,0	37%	289,0	55%	304,7	73%	312,0	91%	316,3
2%	207,3	20%	279,7	38%	289,7	56%	305,2	74%	312,3	92%	316,6
3%	228,1	21%	280,4	39%	290,6	57%	305,7	75%	312,6	93%	316,9
4%	245,3	22%	280,9	40%	291,3	58%	306,1	76%	312,9	94%	317,2
5%	253,8	23%	281,3	41%	292,4	59%	306,5	77%	313,1	95%	318,4
6%	257,1	24%	281,7	42%	294,7	60%	306,8	78%	313,4	96%	319,4
7%	262,0	25%	282,0	43%	295,8	61%	307,1	79%	313,6	97%	320,0
8%	263,4	26%	282,3	44%	296,4	62%	307,4	80%	313,8	98%	332,6
9%	264,3	27%	282,6	45%	296,9	63%	307,6	81%	314,0	99%	383,7
10%	265,7	28%	282,9	46%	297,4	64%	307,9	82%	314,2	PEF	419,8
11%	267,2	29%	283,3	47%	298,0	65%	308,2	83%	314,4		
12%	271,1	30%	283,6	48%	298,6	66%	308,5	84%	314,6		
13%	272,6	31%	284,1	49%	299,4	67%	308,8	85%	314,8		
14%	273,7	32%	284,5	50%	300,1	68%	309,2	86%	315,0		
15%	274,4	33%	285,0	51%	301,0	69%	309,8	87%	315,2		
16%	275,0	34%	285,4	52%	302,3	70%	310,6	88%	315,4		
17%	275,6	35%	285,9	53%	303,2	71%	311,2	89%	315,7		

PEI = Ponto de ebulição inicial = 0,5%; PEF = Ponto de ebulição final = 99,5%.

Tabela D4. Distribuição de pontos de ebulição para amostra de diesel de petróleo.

Massa (%)	PE (°C)										
PEI	103,6	18%	220,8	36%	255,9	54%	287,8	72%	318,8	90%	366,1
1%	116,3	19%	223,8	37%	257,8	55%	288,6	73%	320,4	91%	369,6
2%	133,5	20%	226,5	38%	259,9	56%	290,0	74%	323,0	92%	373,2
3%	148,1	21%	228,7	39%	261,8	57%	292,3	75%	325,4	93%	377,7
4%	161,1	22%	231,0	40%	263,7	58%	294,7	76%	327,7	94%	381,6
5%	169,8	23%	232,8	41%	265,4	59%	296,2	77%	330,4	95%	387,0
6%	176,1	24%	235,4	42%	266,5	60%	297,7	78%	322,0	96%	392,4
7%	183,0	25%	236,7	43%	268,4	61%	299,7	79%	333,9	97%	400,1
8%	188,4	26%	237,6	44%	270,4	62%	302,0	80%	336,7	98%	408,9
9%	193,8	27%	239,6	45%	271,8	63%	303,3	81%	339,6	99%	422,3
10%	196,9	28%	241,9	46%	272,6	64%	304,3	82%	342,4	PEF	434,9
11%	200,6	29%	244,3	47%	274,0	65%	305,3	83%	345,0		
12%	203,9	30%	246,5	48%	276,3	66%	307,0	84%	347,1		
13%	207,4	31%	248,5	49%	278,5	67%	309,3	85%	350,1		
14%	210,8	32%	250,0	50%	280,2	68%	311,1	86%	353,3		
15%	213,9	33%	252,2	51%	281,9	69%	313,0	87%	356,5		
16%	216,7	34%	254,1	52%	283,6	70%	315,5	88%	358,9		
17%	218,0	35%	255,1	53%	286,0	71%	317,4	89%	362,4		

PEI = Ponto de ebulição inicial = 0,5%; PEF = Ponto de ebulição final = 99,5%.

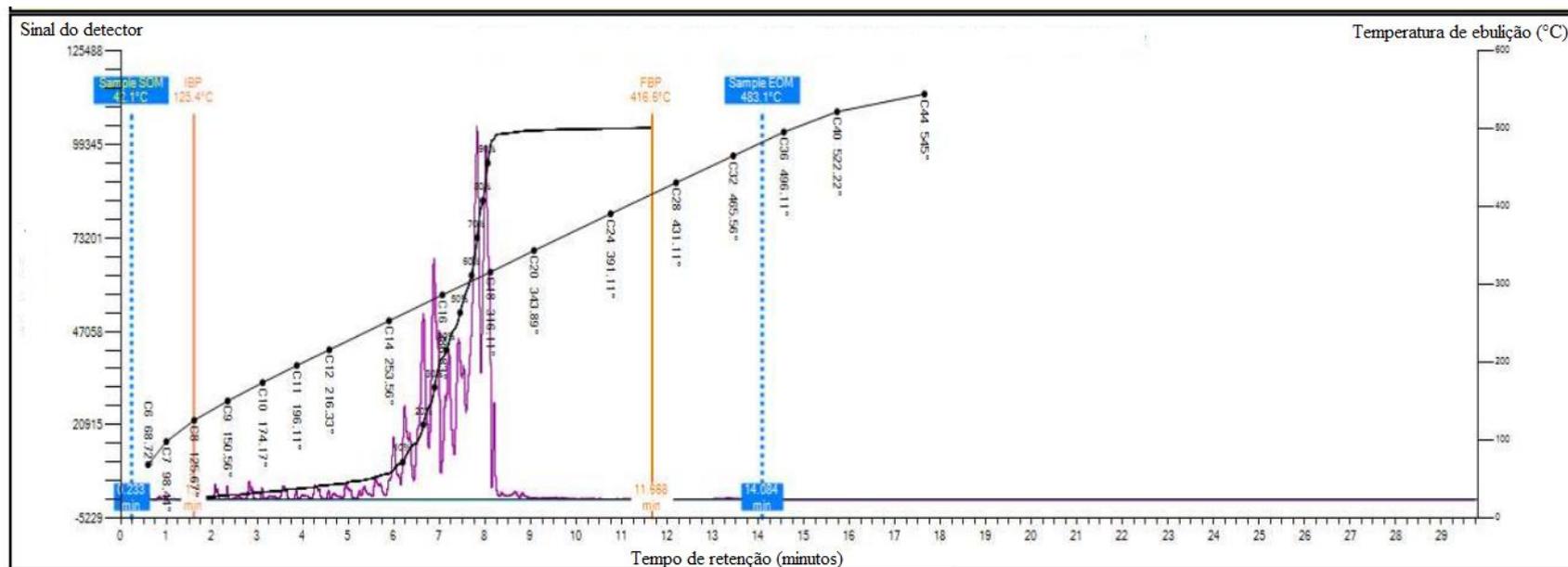


Figura D1. Gráfico do tempo de retenção (minutos) *versus* Sinal do detector e Temperatura de ebulição (°C) para amostra de diesel verde do lote proveniente de Cubatão – SP.

Fonte: Da autora (2025).

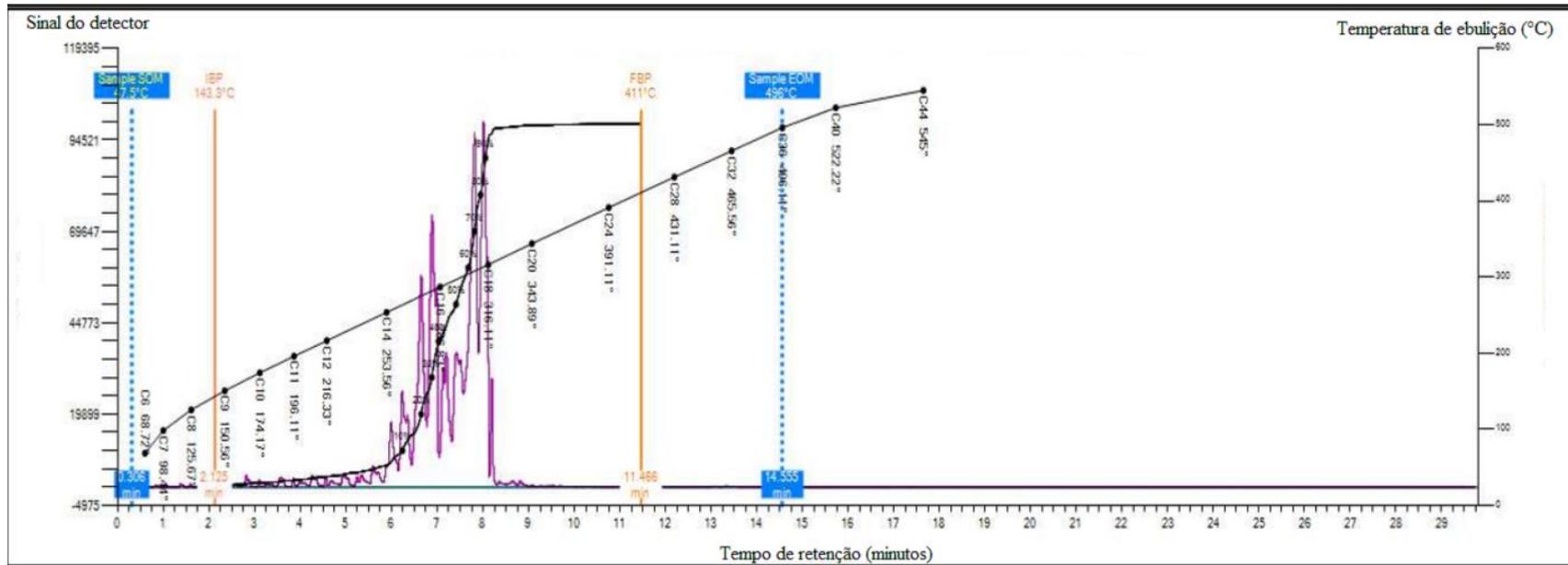


Figura D2. Gráfico do tempo de retenção (minutos) *versus* Sinal do detector e Temperatura de ebulição (°C) para amostra de diesel verde do lote proveniente de São Paulo – SP.

Fonte: Da autora (2025).

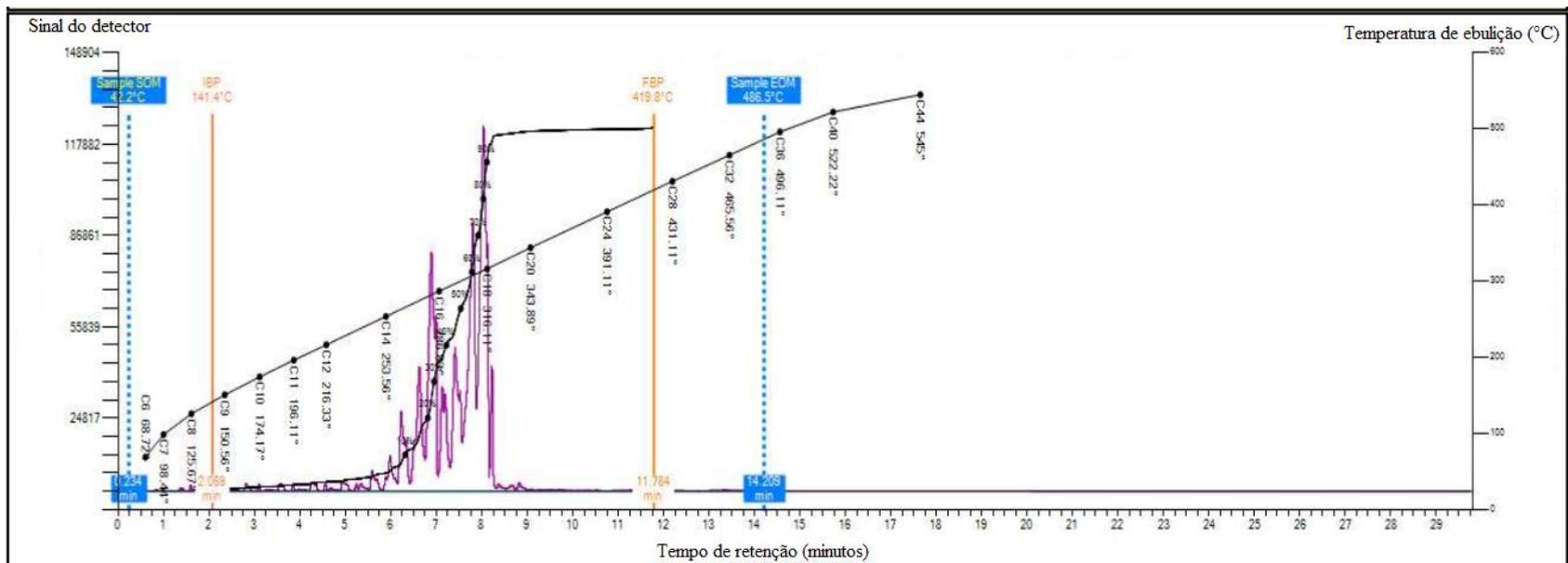


Figura D3. Gráfico do tempo de retenção (minutos) *versus* Sinal do detector e Temperatura de ebulição (°C) para amostra de diesel verde do lote proveniente de Barueri – SP.

Fonte: Da autora (2025).

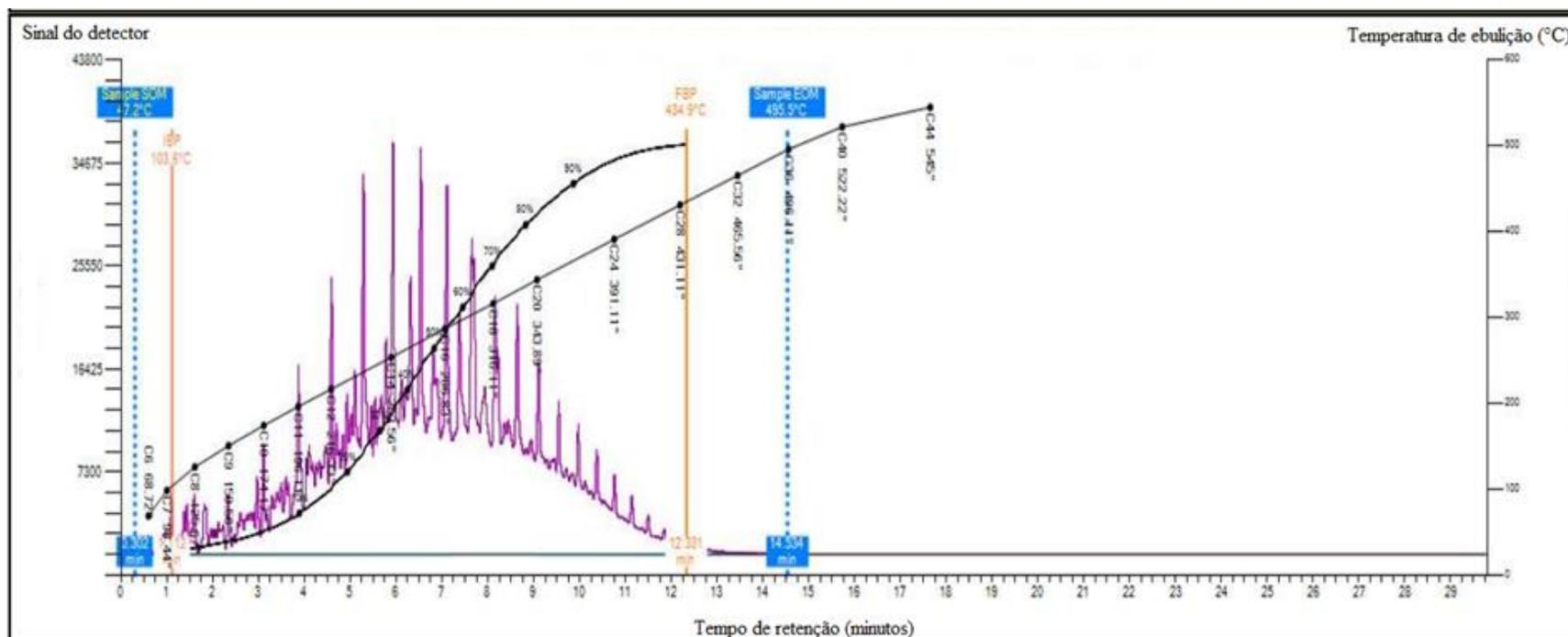


Figura D4. Gráfico do tempo de retenção (minutos) *versus* Sinal do detector e Temperatura de ebulição (°C) para amostra de diesel fóssil.
Fonte: Da autora (2025).

APÊNDICE C – Resultados obtidos para o modelo para quantificação de HVO usando calibração planejada e seleção de variáveis (Modelo 2)

Faixa espectral selecionada: 1131 – 1168 nm, 1205 – 1236 nm, 1404 - 1472 nm e 1633 - 1676 nm.

Número de variáveis: 33

Variância explicada em X: 99,81%

Variância explicada em Y: 99,83%

Número de variáveis latentes: 6

Tabela C1. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 2.

Figura de Mérito	Parâmetro	Valor	
Linearidade	Coeficiente de correlação	0,998	
	Ryan Joiner	R_{cal}	0,99
		R_{crit}	0,98
	Brown Forsythe	t_L	0,16
		t_{crit}	0,88
	Durbin-Watson	DW	2,37
Veracidade	RMSEC (% v/v)	1,11	
	RMSEP (% v/v)	1,57	
Precisão	X^2_{calc}	1,04	
	X^2_{tab}	11,07	
	σ (% v/v)	0,68	
Inverso da sensibilidade analítica (% v/v)		0,03	
Viés	t_{calc}	1,06	
	t_{crit}	2,00	
Limite de detecção (% v/v)		0,09	
Limite de quantificação (% v/v)		0,29	

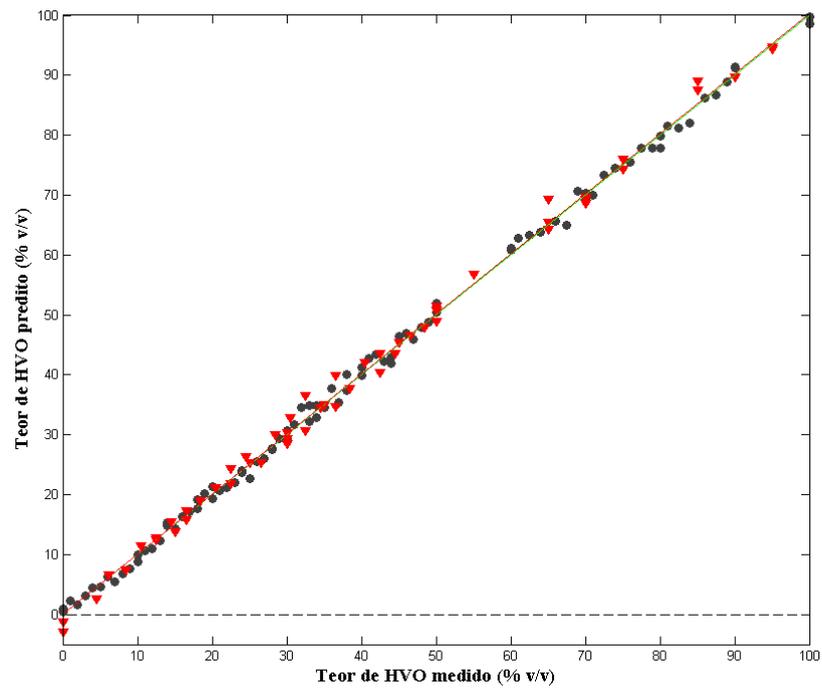


Figura C1. Teor medido *versus* Teor previsto pelo Modelo 2.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

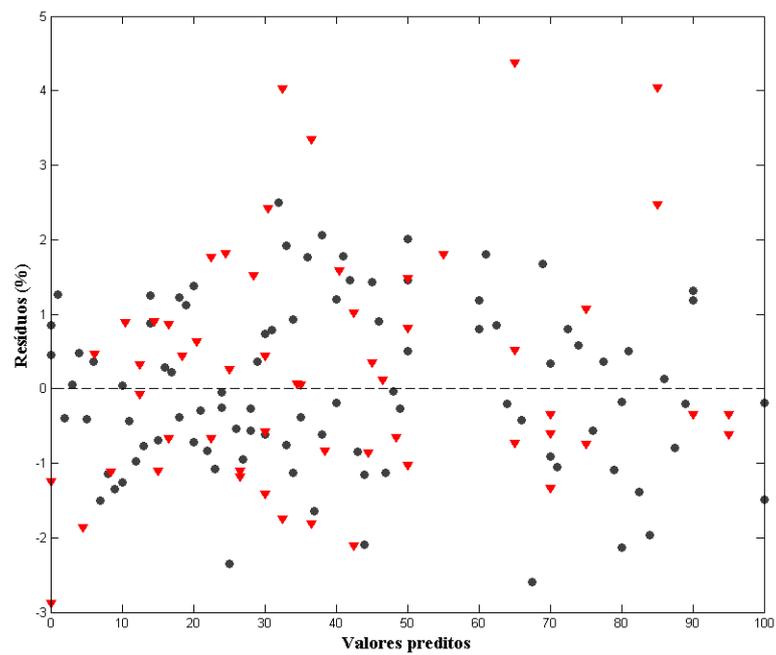


Figura C2. Valores previstos *versus* Resíduos do Modelo 2.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

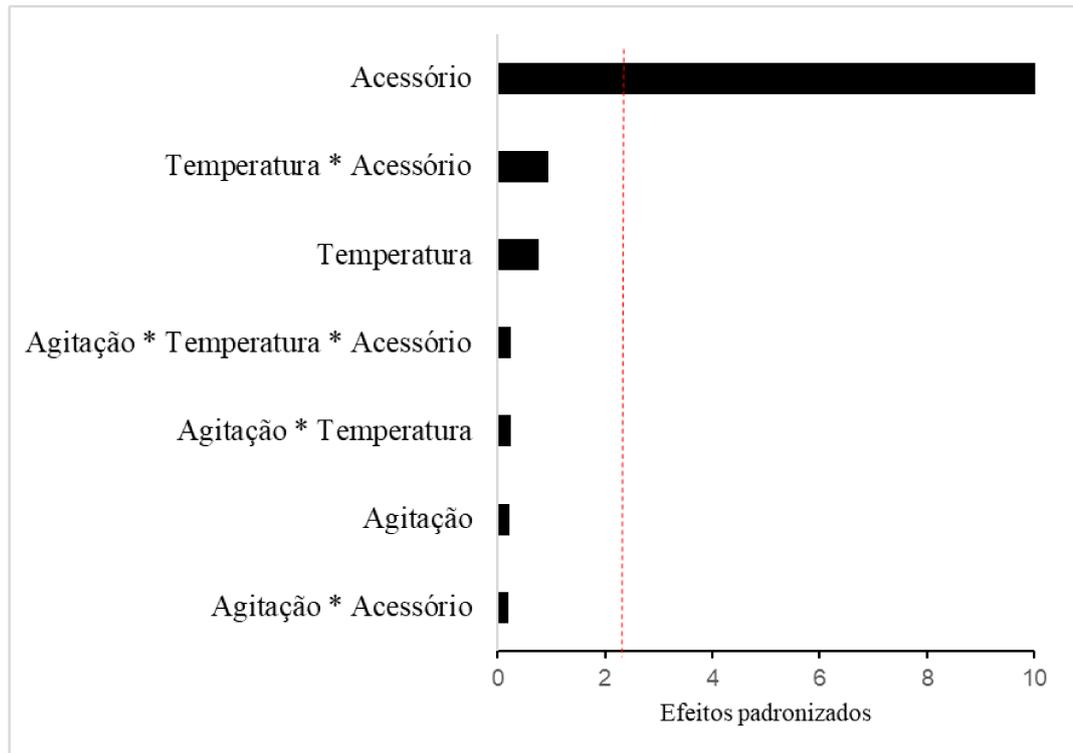


Figura C3. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 2.
Fonte: Da autora (2025).

APÊNDICE D - Resultados obtidos para o modelo para quantificação de biodiesel usando seleção de variáveis (Modelo 6)

Faixa espectral selecionada: 1131-1267 nm, 1336-1354 nm, 1416-1453 nm, 1484-1503 nm e 1639-1676 nm.

Número de variáveis: 45

Variância explicada em X: 99,48%

Variância explicada em Y: 99,86%

Número de variáveis latentes: 5

Tabela D1. Figuras de mérito estimadas para o Modelo 6.

Figura de Mérito	Parâmetro	Valor	
Linearidade	Coeficiente de correlação	0,998	
	Ryan Joiner	R_{cal}	0,98
		R_{crit}	0,97
	Brown Forsythe	t_L	0,17
		t_{crit}	0,87
	Durbin-Watson	DW	1,77
Veracidade	RMSEC (% v/v)	0,35	
	RMSEP (% v/v)	0,45	
Precisão	X^2_{calc}	8,34	
	X^2_{tab}	9,49	
	σ (% v/v)	0,12	
Inverso da sensibilidade analítica (% v/v)		0,02	
Viés	t_{calc}	1,55	
	t_{crit}	2,00	
Limite de detecção (% v/v)		0,05	
Limite de quantificação (% v/v)		0,17	

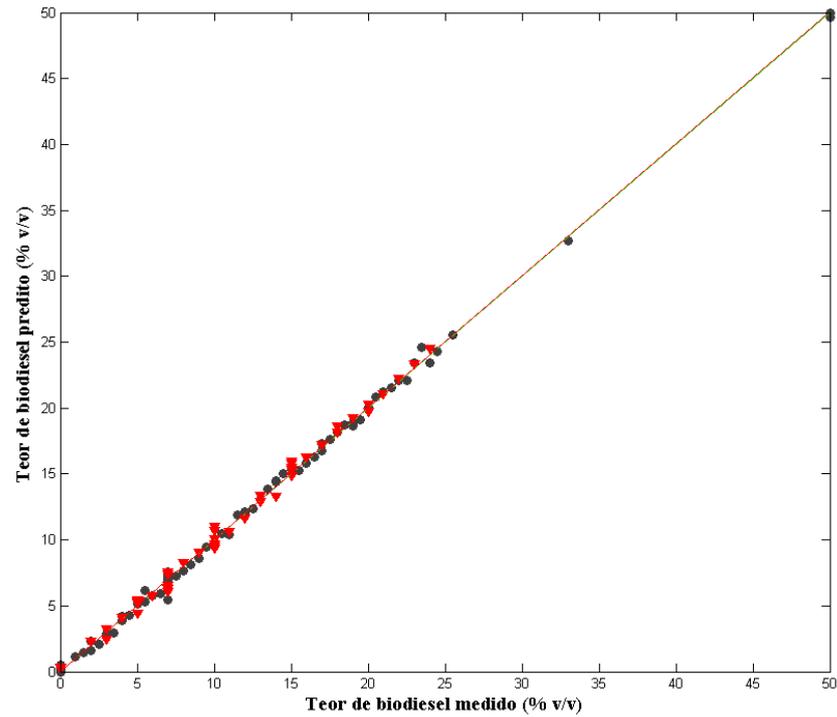


Figura D1. Teor medido *versus* Teor previsto pelo Modelo 6.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

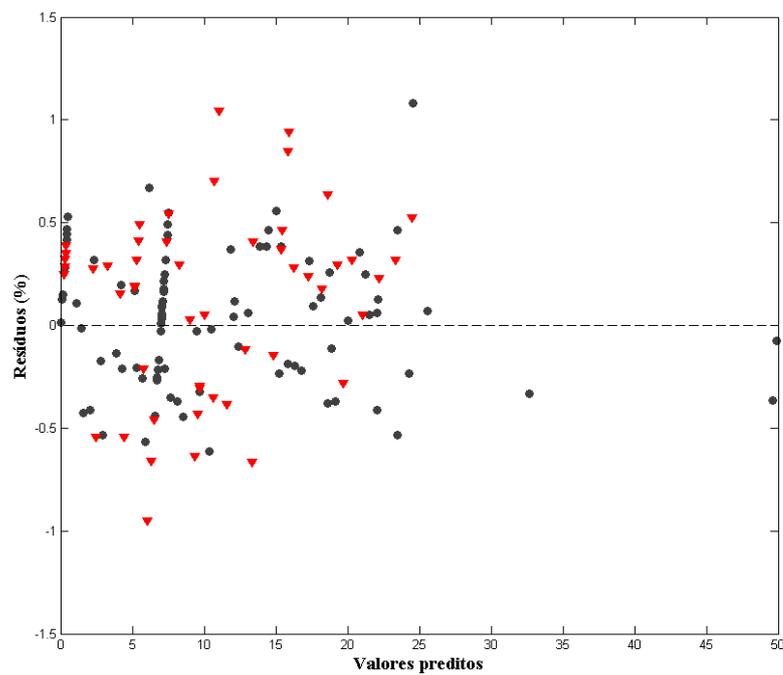


Figura D2. Valores previstos *versus* Resíduos do Modelo 6.
Amostras do conjunto de calibração: ●. Amostras do conjunto de validação: ▼.
Fonte: Da autora (2025).

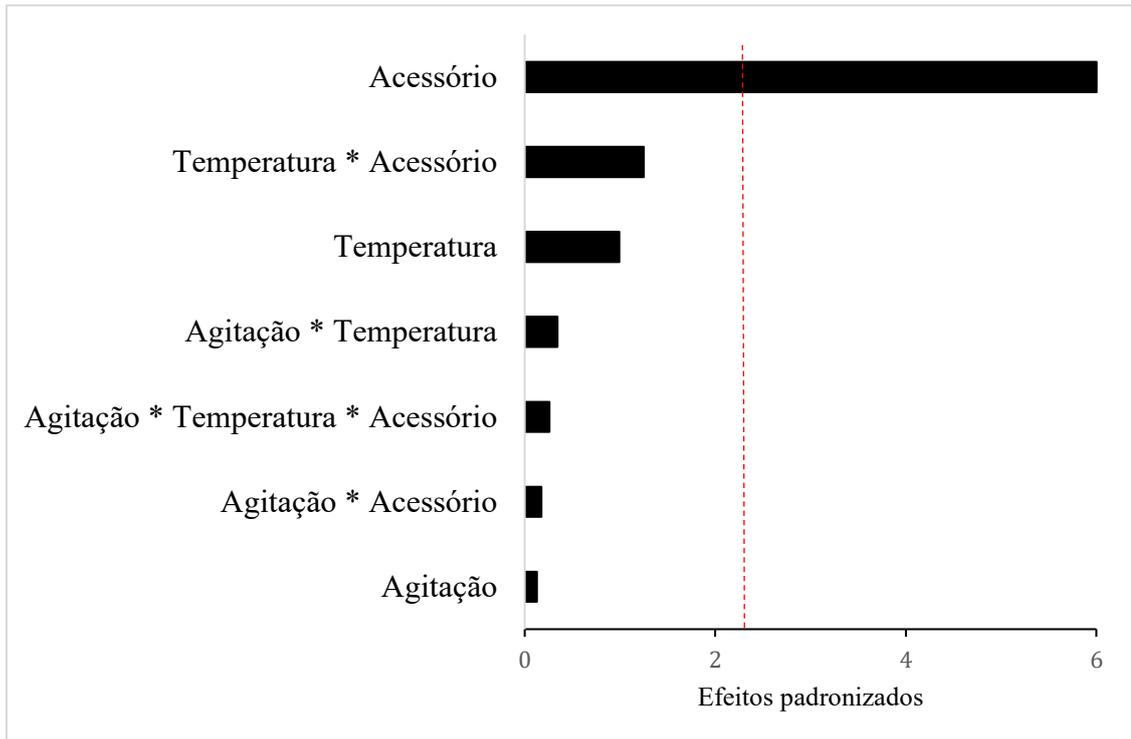


Figura D3. Diagrama de Pareto obtido para o Modelo 6.
Fonte: Da autora (2025).