

## Aplicação das Transformadas Wavelets em Dados de Espectroscopia no Infravermelho para a Determinação de Biodiesel e Óleo Vegetal em Blendas Biodiesel/Óleo Vegetal/Diesel

Márcia Werlang<sup>a</sup>, Rubén Edgardo Panta Pazos<sup>a</sup>, Luciano Marder<sup>a</sup>, Rosana de Cássia de Souza Schneider<sup>b</sup>, Daniela Fachini<sup>c</sup>, Annelise Engel Gerbase<sup>c</sup> e Marco Flôres Ferrão<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Mestrado em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul. Av. Independência, 2293, Universitário. CEP: 96815-900. Santa Cruz do Sul, RS, Brasil.

<sup>b</sup>Departamento de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul. Av. Independência, 2293, Universitário. CEP: 96815-900. Santa Cruz do Sul, RS, Brasil.

<sup>c</sup>Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970. Porto Alegre, RS, Brasil.

Article history: Received: 15 March 2013; revised: 19 September 2013; accepted: 14 October 2013. Available online: 31 December 2013.

**Abstract:** Partial least squares (PLS) calibration models were compared for the determination of biodiesel and vegetable oil in different blends using infrared spectra data (FTIR/ATR). Eighty binary and ternary blends containing biodiesel, vegetable oil and diesel were made, 48 were employed to compose the calibration set and 32 for prediction set. Initially the spectral signals of samples containing biodiesel and vegetable oil between 0 and 8%(v/v) were compressed using Discrete Wavelet Transform. The best models with compressed or uncompressed signals were compared, using the interval partial least squares algorithm (iPLS), also identifying which region of the infrared showed better correlation. The results using the compressed data showed similar errors in the determination of the vegetable oil and of the biodiesel in blends. The combination of the regression algorithm iPLS applied to data obtained by FTIR/ATR has shown considerable promise in the development of a simple, rapid and non-destructive method for the determination of adulteration with vegetable oil in biodiesel or biodiesel/diesel blends

**Keywords:** wavelets; infrared; multivariate calibration; biodiesel; adulteration

### 1. INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas mais empregadas para a verificação da qualidade das blendas biodiesel/diesel, encontram-se a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a cromatografia gasosa (CG), a cromatografia por exclusão de tamanho (CE) e a cromatografia por camada delgada (CCD) [1]. Entretanto, algumas destas metodologias além de destrutivas são laboriosas, consomem reagentes químicos e destroem as amostras analisadas.

Por outro lado, a espectroscopia no infravermelho, empregando reflexão total atenuada (ATR), é uma metodologia que vem se consolidando, principalmente por ser uma técnica rápida e não destrutiva, não gerando subprodutos químicos tóxicos [2]. Tanto os espectros obtidos na região do infravermelho médio, quanto próximo, podem conter

um número elevado de variáveis chegando a mais de 4.000 por espectro o que torna o tempo computacional elevado para a obtenção de modelos de calibração multivariados, como no caso da regressão por mínimos parciais (PLS, *Partial Least Squares*) empregando validação cruzada [3].

Interessados em desenvolver uma metodologia analítica limpa, rápida e não destrutiva capaz de quantificar os teores de biodiesel nas blendas biodiesel/diesel, bem como as possíveis adulterações por óleos vegetais brutos nestas blendas empregadas como combustível, propõe-se neste trabalho a utilização de wavelets na compactação dos dados espectrais obtidos por FT-IR/ATR para a construção de modelos multivariados por regressão por mínimos quadrados parciais.

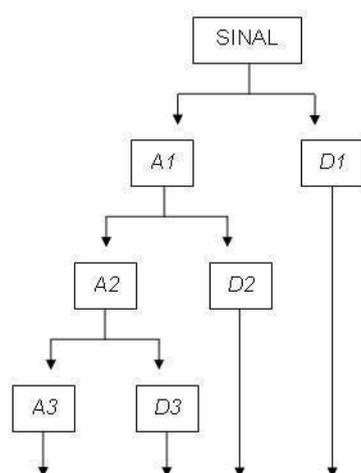
**Transformada Discreta Wavelet**

\*Corresponding author. E-mail: [marco.ferrao@ufrgs.br](mailto:marco.ferrao@ufrgs.br)

Os sinais obtidos por FT-IR/ATR geralmente apresentam um número considerável de variáveis, cerca de 2.000 por espectro, o que acarreta em consumo computacional elevado para a construção dos diversos modelos de regressão multivariada a serem comparados. Neste sentido aplicar algoritmos de compactação da matriz de dados gerada, conduz na redução significativa do custo computacional associado no desenvolvimento de técnicas limpas através de dados espectroscópicos.

Uma das alternativas adequadas para a transformação desta matriz de dados é através da utilização da Transformada Discreta *Wavelet* (TDW) que realiza o tratamento do sinal, com todas as suas características, independente do tempo e da frequência. Atuando diretamente na frequência do sinal analítico, que contribui para aumentar a diferenciação entre sinal e ruído, e a conservação de picos estreitos com a respectiva informação [4].

Para Daubechies [5], a função “*wavelet mãe*” (*mother wavelet*), do ponto de vista matemático, gera as funções *wavelets* filhas (*daughters wavelets*) que irão se decompor hierarquicamente, conforme esquema apresentado na Figura 1. Para cada decomposição são gerados dois subsinais de comprimentos  $n/2$ , onde  $n$  representa o comprimento do sinal inteiro. O primeiro subsinal corresponde aos sinais escalas (*scalings*,  $A1$ ), enquanto que o segundo, aos sinais *wavelets*,  $D1$ .



**Figura 1.** Esquema do processo de decomposição da Transformada Discreta *Wavelet*.

Para criar as funções *wavelets* filhas, além de escolher o tipo de *wavelets* é necessário utilizar um banco de filtros, compostos por coeficientes especiais [5]. Toda TDW, decompõe um sinal discreto em dois

subsinais com a metade do seu tamanho [5-6].

Nesse processo são empregados filtros digitais, de passa-baixa, os quais produzem os coeficientes de aproximação do sinal ( $A1$ ), e de passa-alta que produzem os coeficientes de detalhamento do sinal ( $D1$ ). O ruído do sinal estará mais concentrado nessa segunda metade, conforme Dantas Filho (2007), e dependendo da aplicação esta parte pode ser descartada ou não [7]. Processando os coeficientes de aproximação ( $A1$ ) novamente como dados de entrada com o mesmo banco de filtros, gera-se assim outro conjunto de coeficientes de aproximação e de detalhe com um nível de resolução inferior [5-7]. Porém, é desejável que o sinal que se pretende compactar, esteja com dimensão  $2^n$ , com  $n$  pertencendo aos números naturais ou de valor par, já que este sinal é sempre reduzido à metade em cada nível de compactação [5].

Uma família de *wavelets* bastante comum e utilizada neste artigo trata-se da TDW Daubechies com quatro coeficientes (Daub4). As funções escalas e *wavelets* e seus respectivos subsinais são gerados por estes coeficientes [5]:

$$h_0 = \frac{1 + \sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \quad h_1 = \frac{3 + \sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$$

$$h_2 = \frac{3 - \sqrt{3}}{4\sqrt{2}} \quad h_3 = \frac{1 - \sqrt{3}}{4\sqrt{2}}$$

e

$$g_0 = h_3 \quad g_1 = -h_2 \quad g_2 = h_1 \quad g_3 = -h_0$$

Do ponto de vista algorítmico, a TDW, harmoniza as técnicas de decomposição e alisamento (*smoothing*) [8]. A seleção do nível adequado de decomposições e do tipo de ondaletas (*wavelets*) dependerá da natureza do sinal.

Para obter os sinais escalas da Daub4 é necessário multiplicar os coeficientes escalas pelo sinal ( $s$ ), conforme equação 1 [5,7].

$$a_1 = h_0 s_{2i} + h_1 s_{2i+1} + h_2 s_{2i+2} + h_3 s_{2i+3}, \quad (\text{Eq. 1})$$

com  $i = [0, \infty)$

E para obtenção dos sinais *wavelets*, procede-se da mesma forma, calculando-se conforme equação 2.

$$c_1 = g_0 s_{2i} + g_1 s_{2i+1} + g_2 s_{2i+2} + g_3 s_{2i+3}, \quad (\text{Eq.2})$$

com  $i = (0, \infty)$

Uma vez que se pretende compactar os sinais espectrais obtidos, utilizaram-se somente os subsinais escalas, por que nesta porção se concentra a parte da informação espectral necessária na construção dos modelos de regressão multivariados.

### Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

No PLS a calibração multivariada é realizada utilizando a informação do espectro inteiro para construir um modelo de regressão, relacionado à propriedade de interesse. Por esta razão é chamado de método *full-spectrum* [9]. Neste trabalho o PLS foi utilizado com o MATLAB, o qual integra computação matemática, visualização e linguagem eficiente em ambiente flexível para computação técnica.

A base matemática do PLS é a decomposição da matriz  $\mathbf{X}$ , entendida como a soma de várias matrizes com dimensões unitárias  $\mathbf{M}_i$  para  $i = 1, 2, \dots, n$ , acrescida da matriz de resíduos (correspondendo ao erro), como representado na equação 3:

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \dots + \mathbf{M}_n + \mathbf{E} \quad (\text{Eq.3})$$

na qual  $n$  representa o número de fatores utilizados para truncar a igualdade (as variáveis latentes) e  $\mathbf{E}$  a matriz de resíduos relacionada com esse número de fatores. A decomposição da matriz  $\mathbf{X}$  é realizada conforme as equações 4 e 5:

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^t + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}_2^t + \dots + \mathbf{t}_n \mathbf{p}_n^t + \mathbf{E} \quad (\text{Eq.4})$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad (\text{Eq.5})$$

Dessa forma a matriz  $\mathbf{X}$ , que contém todas as informações espectrais, passa a ser representada por uma nova matriz  $\mathbf{X}$ , com dimensão menor, descrita pelas matrizes  $\mathbf{M}_n$  sem a perda de informações relevantes das variáveis originais.

E de forma análoga para a matriz  $\mathbf{Y}$ , resultando na equação 6:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^t + \mathbf{F} \quad (\text{Eq.6})$$

onde  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{U}$  são os escores (*scores*) de  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , e  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{Q}$  são os pesos (*loadings*) de  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , respectivamente. O relacionamento de  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  resulta na equação linear 7 representando a curva de calibração:

$$\mathbf{c} = \mathbf{Xb} + \mathbf{e} \quad (\text{Eq.7})$$

onde  $\mathbf{X}$  representa uma matriz de resposta para as amostras da calibração,  $\mathbf{c}$  é um vetor com os valores das concentrações das amostras,  $\mathbf{e}$  indica os erros do modelo e os ruídos dos espectros e  $\mathbf{b}$  é um vetor

representando os parâmetros do modelo.

### Regressão por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS)

Existem várias maneiras de selecionar a região espectral utilizando critérios objetivos, como por exemplo, avaliar a raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada (RMSECV), e ainda utilização de algoritmos que indicam o conjunto de variáveis espectrais que poderá dar melhores resultados com base no RMSEP. Dentre os mais empregados encontram-se os métodos heurísticos como o algoritmo genético e a busca tabu [10], ou determinísticos como, por exemplo, o método de mínimos quadrados parciais por intervalo (*Interval Partial Least Squares* – iPLS).

O método iPLS é uma extensão do PLS, no qual divide-se o conjunto de dados (espectros) em um determinado número de intervalos equidistantes, onde para cada intervalo é construído um modelo PLS, além do modelo construído para o espectro inteiro, sendo os resultados apresentados em um gráfico para facilitar a comparação. O método é planejado para dar uma visão geral dos dados e pode ser útil na interpretação de quais sinais do espectro são mais representativos na construção de um bom modelo de calibração multivariado [11-12]. Entretanto, deve-se atentar para o tamanho do intervalo, pois, se ele for muito grande o modelo pode utilizar informações que não são representativas para o problema, ao passo que, se for muito pequeno, pode acontecer o inverso, isto é, não conseguir utilizar as informações necessárias para prever a propriedade de interesse [11].

Apesar da simplicidade na utilização do iPLS, este foi pouco empregado nos primeiros anos após sua disponibilização como um pacote para o ambiente MATLAB por Norgaard et al. [11], porém nestes últimos anos vem ocorrendo uma retomada da sua aplicação na seleção de variáveis, como por exemplo nos trabalhos de Pataca et al. na determinação de diversos parâmetros em amostras de mel de abelha empregando FT-IR [13]; de Parisotto et al. (2009) que empregaram este algoritmo para aumentar a seletividade dos espectros obtidos por DRIFTS no estudo de formulações de medicamentos [14]; de Parisotto et al. (2010) que empregando dados de ATR-FTIR selecionaram com êxito a melhor faixa espectral para a quantificação da acidez total em resíduos da destilação do Petróleo [15] e, do trabalho

de Müller et al. que empregaram o iPLS na construção de modelos de calibração para a quantificação simultânea do ácido clavulânico e amoxicilina em formulações farmacêuticas [16].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### Amostragem

Um total de 80 blendas binárias e ternárias foi formulado a partir de óleo diesel, fornecido pelo Labcom da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, de biodiesel de palma, doado pela Agropalma S/A, e de biodiesel de soja e respectivo óleo de soja, fornecidos pela OleoPlan S.A. Tanto para os biodiesel empregados, como para o óleo vegetal, a faixa de concentração destes nas misturas variou de 0-8% (v/v), sendo o menor valor quantificado de 0,2%.

Para o conjunto de calibração foram empregados espectros obtidos por FT-IR/ATR de 48 amostras destas blendas. As amostras com valores extremos de óleo e ou biodiesel foram incluídas nesse conjunto, sendo assim obtido os respectivos valores de RMSECV.

Já para o conjunto de previsão foram empregados os espectros obtidos por FT-IR/ATR das 32 amostras restantes, com os quais obteve-se o RMSEP.

### Obtenção dos espectros no infravermelho

As amostras foram submetidas à homogeneização antes da aquisição dos espectros, sendo os mesmos obtidos em duplicata na faixa de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras, utilizando um espectrofotômetro da Nicolet Magna 550 e um acessório de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe, acoplado. Para a construção da matriz de dados foi empregada a média das duplicatas.

### Compactação dos sinais com transformada discreta wavelets

Foi empregada a transformada *Wavelet* Daubechies com quatro coeficientes (Daub4) para tratar os dados dos espectros das blendas binárias e ternárias contendo biodiesel, óleo vegetal e diesel, conforme anteriormente apresentado, sendo realizados 2 níveis de compactação: 1/4, 1/16, sendo utilizados

somente os subsinais escalas para a construção da matriz a ser modelada.

### Construção dos modelos multivariados

Para a construção dos modelos de regressão multivariados os dados foram autoescalados, o que consiste em centrar os dados na média e dividi-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada comprimento de onda. A opção de autoescalar os dados, deve-se ao fato da faixa de concentração estudada ser pequena, o que resulta em sinais de pouca intensidade para os analitos. Foram construídos modelos com os dados espectrais não compactados (matriz  $\mathbf{X}$ ) e os valores % de biodiesel e de óleo vegetal (vetores  $\mathbf{y}$ ) utilizados para a formulação das blendas, sendo estes dados modelados usando ambiente MATLAB versão 6.1 (The Math Works, Natick, USA) empregando o pacote iToolbox [11] para desenvolver os modelos com algoritmo iPLS, sendo os espectros divididos em 15 e 30 intervalos afim de selecionar a região espectral mais representativa para quantificar o biodiesel e óleo vegetal nas blendas. As rotinas foram rodadas num microcomputador IBM - compatível Intel Pentium 4 CPU 3.00 GHz com 1 Gb de RAM.

Posteriormente novas matrizes  $\mathbf{X}$  foram construídas com os sinais provenientes das compactações de 1/4 e 1/16, independentemente modeladas, de forma análoga a descrita anteriormente.

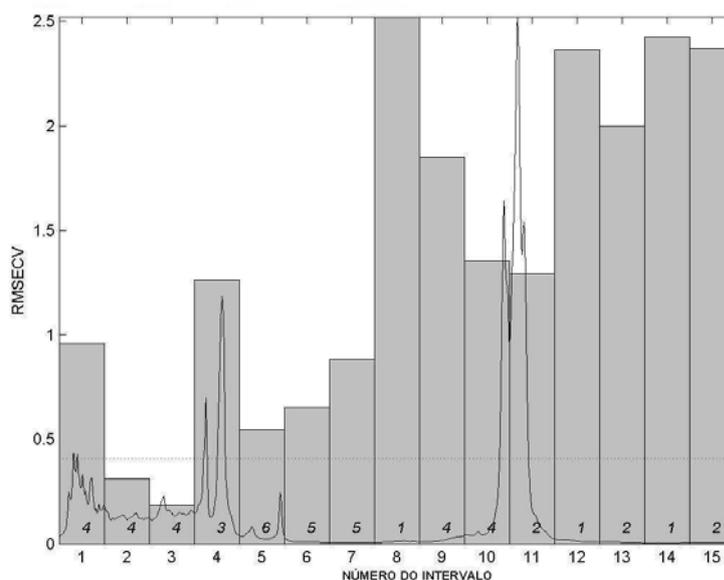
Para calcular o erro dos modelos de calibração foi empregado o RMSE (*Root Mean Square Error*), conforme equação 8 a seguir:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (\text{Eq.8})$$

onde  $n$  é o número de espectros médios,  $y_i$  e  $\hat{y}_i$  são os valores de % utilizados na formulação das blendas e preditos pelo modelo do PLS, respectivamente, utilizando as amostras do conjuntos de validação cruzada (RMSECV) e de previsão (RMSEP).

Na Figura 2 é apresentado o gráfico fornecido pela rotina iPLS do pacote iToolbox, para a divisão do espectro em 15 intervalos. A linha tracejada corresponde ao valor do RMSECV para o modelo contendo as informações do espectro inteiro com 5 variáveis latentes, as barras correspondem ao RMSECV dos intervalos e o número na base da barra

corresponde ao número de variáveis latentes (VLs) utilizadas para construir o modelo.



**Figura 2.** Valores de RMSECV para o modelo global (linha tracejada) e para os intervalos (barras). Os números dentro das barras correspondem às VLs para cada intervalo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os resultados para os modelos multivariados, onde foi empregado o algoritmo de seleção *i*PLS para a construção desses modelos, com a utilização dos dados compactados subdivididos em 15 e 30 intervalos. Consta-se que ao variar a quantidade de intervalos para a construção dos modelos, o algoritmo

*i*PLS selecionou sempre a região espectral que compreende a faixa de 1100-1300  $\text{cm}^{-1}$  (intervalo 3 na Figura 2), que corresponde a uma deformação C-O para os ésteres presentes no biodiesel conforme Colthup *et al.* [17], tanto para a determinação de biodiesel como para o óleo vegetal, sendo esta região espectral a que identifica a presença qualitativa e quantitativa destes.

**Tabela 1.** Resultados obtidos na quantificação do biodiesel em blendas biodiesel/óleo, empregando *i*PLS.

NT	NI	RMSECV	RMSEP	R <sup>2</sup>	VL	IS
0	15	0,1853	0,1352	0,9967	4	3
2	15	0,1814	0,1397	0,9966	4	3
4	15	0,1814	0,1279	0,9938	3	3
0	30	0,1866	0,1542	0,9967	3	5
2	30	0,1896	0,1413	0,9966	4	5
4	30	0,1812	0,1530	0,9969	2	5

NT – número de transformadas

NI – número de intervalos

RMSECV e RMSEP – valores expressos em v/v

R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação

VL – variáveis latentes

IS – intervalo selecionado

Para a determinação da quantidade de biodiesel nas blendas, os erros de validação cruzada (RMSECV) tiveram comportamentos semelhantes

quanto ao total de número de intervalos e de transformadas empregados. Entretanto os erros de previsão (RMSEP) foram mais baixos para os

modelos nos quais os espectros foram subdivididos em 15 intervalos. Nesta determinação, o modelo mais representativo (Figura 3) emprega 1/16 da dimensão

da matriz espectral original (108 variáveis), apresentando uma capacidade preditiva superior ao modelo sem os dados compactados (1736 variáveis).

**Tabela 2.** Resultados obtidos na quantificação do óleo vegetal em blendas biodiesel/óleo, empregando iPLS.

NT	NI	RMSECV	RMSEP	R <sup>2</sup>	VL	IS
0	15	0,1604	0,1524	0,9966	3	3
2	15	0,1500	0,0988	0,9980	6	3
4	15	0,1568	0,1427	0,9967	3	3
0	30	0,1428	0,1409	0,9973	7	5
2	30	0,1450	0,1321	0,9972	7	5
4	30	0,1796	0,1570	0,9957	3	5

NT – número de transformadas

NI – número de intervalos

RMSECV e RMSEP – valores expressos em v/v

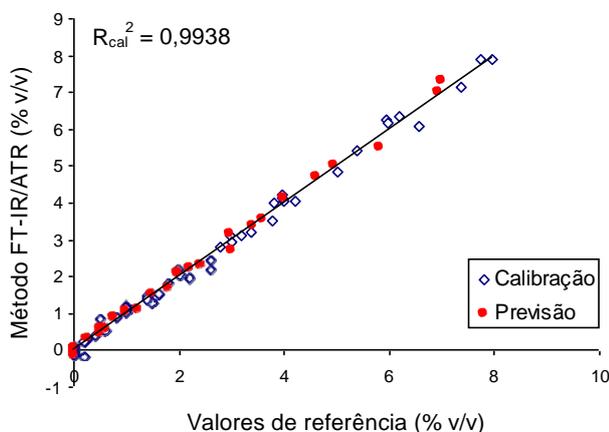
R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação

VL – variáveis latentes

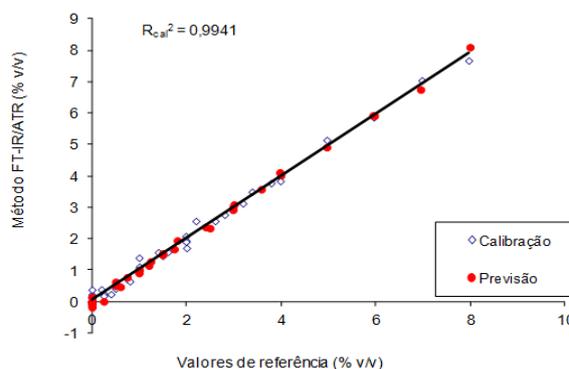
IS – intervalo selecionado

No caso da quantificação de óleo vegetal, propositalmente presente em algumas amostras, os resultados de RMSEP para os modelos subdividindo os espectros em 30 intervalos mostraram uma maior uniformidade, o que não foi observado nos modelos construídos com os espectros subdivididos em 15 intervalos. Para esta determinação o segundo nível de transformada possibilitou a construção de um modelo com o menor erro de previsão, como pode ser observado na Figura 4.

As Figuras 3 e 4 apresentam as amostras de validação cruzada e de previsão bem ajustadas na curva, indicando que os modelos, tanto para o biodiesel como para o óleo, conseguem quantificar a presença destes nas blendas estudadas.



**Figura 3.** Valores de referência versus valores previstos para o modelo iPLS para a determinação do biodiesel usando o intervalo 3 para os sinais FTIR-ATR com 4 transformadas.



**Figura 4.** Valores de referência versus valores previstos para o modelo iPLS para a determinação do óleo vegetal usando o intervalo 3 para os sinais FTIR-ATR com 2 transformadas.

Outro aspecto importante que deve ser salientado é que apesar de terem sido utilizados dois tipos distintos de biodiesel (biodiesel de palma e biodiesel de soja) na formulação das blendas binárias e ternárias, os modelos para a quantificação do total de biodiesel presente em cada amostra apresentaram coeficientes de determinação maiores ou iguais a 0,9938, empregando poucas variáveis latentes (de 2-4 variáveis latentes).

#### 4. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou a contribuição das *wavelets* Daub4 na redução da dimensionalidade da matriz espectral com a retenção de informações das estruturas químicas presentes, possibilitando assim, a construção de modelos de calibração iPLS mais

robustos, para a quantificação de biodiesel e óleo vegetal nas blendas de biodiesel/óleo vegetal/diesel empregando os sinais de FT-IR/ATR.

Outra importante contribuição deste trabalho foi identificar qual região do espectro no infravermelho, obtido por reflexão total atenuada, pode modelar tanto a presença do biodiesel nas misturas, quanto a presença de uma provável adulteração, que é o próprio óleo vegetal que deu origem a este biodiesel.

A combinação da regressão *i*PLS aos dados obtidos por FTIR/ATR se mostrou promissora no desenvolvimento de metodologias mais simples, rápidas e não destrutivas para a determinação de biodiesel e adulterações com óleo vegetal em blendas comercializadas desde 1º de janeiro de 2008, quando a adição do biodiesel ao diesel se tornou obrigatória em todo o território nacional.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da FAPERGS, do CNPq e da CAPES.

## 6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Knothe, G. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006**, *10*, 823. [[CrossRef](#)]
- [2] Ferrão, M. F.; Viera, M. D. S.; Pazos, R. E. P.; Fachini, D.; Gerbase, A. E.; Marder, L. *Fuel* **2011**, *90*, 701. [[CrossRef](#)]
- [3] Brereton, R. G. *Chemometrics data analysis for the laboratory and chemical plant*, Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [4] Dantas Filho, H.A. Desenvolvimento de técnicas quimiométricas de compressão de dados e de redução de ruído instrumental aplicadas a óleo diesel e madeira de eucalipto usando espectroscopia NIR, 2007, 111p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- [5] Daubechies, I. *Ten lectures on wavelets*. SIAM, Philadelphia, PA, 1992.
- [6] Mallat, S. *A wavelet tour of signal processing*. New York: Academic Press, 1998.
- [7] Jensen, A.; La Cour-Harbo, A. *Ripples in mathematics: The Discrete Wavelet Transform*. Berlin: Springer, 2001.
- [8] Chau, Y.; Liang, J.G.; Xue-Guang, S. *Chemometrics: from basics to wavelet transform*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2004.
- [9] Haaland, D.M.; Thomas, E.V. *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 1193. [[CrossRef](#)]
- [10] Konzen, P.H.A.; Furtado, J.C.; Carvalho, C.W.; Ferrão, M.F.; Molz, R.F.; Bassani, I.A.; Hüning, S.L. *Pesquisa Operacional* **2003**, *23*, 189. [[CrossRef](#)]
- [11] Norgaard, L.; Saudland, A.; Wagner, J.; Nielsen J.P.; Munck, L.; Engelsen, S.B. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 413. [[CrossRef](#)]
- [12] Leardi, R.; Nørgaard, L. *J. Chemom.* **2004**, *18*, 486. [[CrossRef](#)]
- [13] Pataca, L.C.M.; Borges Neto, W.; Marcucci, M.C.; Poppi, R.J. *Talanta* **2007**, *71*, 1926. [[CrossRef](#)]
- [14] Parisotto, G.; Marques, M.; Hermes, A.L.; Flores, E.M.M.; Ferrão, M.F. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2009**, *1*, 38. [[Link](#)]
- [15] Parisotto, G.; Ferrão, M.F.; Muller, A.L.H.; Müller, E.I.; Santos M.F.P; Guimarães R.C.L; Dias J.C.M; Flores E.M.M. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5474. [[CrossRef](#)]
- [16] Müller, A. L. H.; Picoloto, R. S.; Ferrão, M. F.; Silva, F. E. B.; Müller, E. I.; Flores, E. M. M. *Drug Test. Anal.* **2012**, *4*, 500. [[CrossRef](#)]
- [17] Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, third ed., London: Academic Press, 1990.