UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E QUIMIOMETRIA PARA DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) EM AMOSTRAS DE BIO-ÓLEO

JOSÉ MATHEUS SILVA RODRIGUES

Recife/PE
2025

JOSÉ MATHEUS SILVA RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E QUIMIOMETRIA PARA DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) EM AMOSTRAS DE BIO-ÓLEO

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química, apresentado como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Orientador: Profª. Drª. Maria Fernanda Pimentel Avelar

Coorientador: Dr. Flávio Montenegro de Andrade

Recife/PE

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Rodrigues, José Matheus Silva.
Desenvolvimento de método analítico baseado em Espectroscopia no Infravermelho e Quimiometria para a determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) em amostras de bio-óleo / José Matheus Silva Rodrigues. - Recife, 2025.
61 p. : il., tab.
Orientador(a): Maria Fernanda Pimentel Avelar
Cooorientador(a): Flávio Montenegro de Andrade
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2025.
Inclui referências, apêndices.

1. Bio-óleo. 2. Liquefação térmica. 3. Poder calorífico superior. 4. Espectroscopia MIR. 5. PLS. 6. Quimiometria. 7. Análise de dados multivariada.
I. Avelar, Maria Fernanda Pimentel. (Orientação). II. Andrade, Flávio Montenegro de. (Coorientação). IV. Título.
660 CDD (22.ed.)

JOSÉ MATHEUS SILVA RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E QUIMIOMETRIA PARA DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) EM AMOSTRAS DE BIO-ÓLEO

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química, apresentado como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Aprovado em: 11/08/2025

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br
MARIA FERNANDA PIMENTEL AVELAR
Data: 14/08/2025 09:23:10-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Drª. Maria Fernanda Pimentel Avelar (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
gov.br
FLAVIO MONTENEGRO DE ANDRADE
Data: 14/08/2025 09:46:11-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Dr. Flávio Montenegro de Andrade (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
gov.br
FERNANDA ARAUJO HONORATO
Data: 16/08/2025 13:58:23-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Drª. Fernanda Araújo Honorato
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
gov.br
ERKLAYLLE GABRIELY CUSTODIO DA SILVA
Data: 15/08/2025 09:45:04-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Drª. Erklaylle Gabriely Custodio da Silva
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por minha vida e por ter me rodeado de pessoas tão especiais e que puderam me ensinar tanto.

Agradeço de todo o coração a meus pais, José e Geruza, por todo amor incondicional, apoio emocional e todos os sacrifícios que fizeram para que eu pudesse ter as oportunidades que tive. Obrigado por sempre terem lutado para me oferecer uma educação de qualidade e por terem me guiado tão bem até aqui. Sei o quanto vocês sentem orgulho de mim e gostaria de expressar aqui todo amor e orgulho que sinto por ambos. Sem vocês eu jamais teria me tornado quem sou hoje, e é uma dádiva poder continuar o seu legado.

Agradeço aos meus familiares por sempre terem acreditado em mim e me ajudando tanto durante os mais de 20 anos em que puderam me acompanhar. Vocês também são parte de quem eu sou.

Agradeço especialmente à minha namorada Anna Alice por toda a parceria, cumplicidade e compreensão com os sacrifícios que este e demais trabalhos exigiram para ser concluídos.

Agradeço à Profª. Drª. Maria Fernanda Pimentel e ao Dr. Flávio Montenegro de Andrade pela honra de aceitarem me orientar neste e em outros trabalhos anteriores. Agradeço por toda a ajuda, atenção, conselhos e direcionamentos que me foram oferecidos e que contribuíram com a minha vida acadêmica, profissional e pessoal. Vocês me ensinaram o que é fazer ciência e, sem o esforço de vocês, esse trabalho também não seria possível.

Agradeço com um imenso carinho aos meus grandes amigos da graduação (e da vida): Allycia, Roberta e Victor. Vocês me acompanharam desde o primeiro dia e eu não consigo imaginar como seria a estadia sem vocês ao meu lado. Agradeço também aos meus companheiros Artur, Breno, Moisés e Yaucha por toda a amizade desenvolvida desde que trabalhamos juntos em prol de uma causa maior. Agradeço também aos demais amigos que sempre me apoiaram o longo da minha jornada.

Agradeço ao Laboratório de Combustíveis (LAC) e toda a sua equipe pelo espaço cedido, pelo suporte e contribuição que possibilitaram a realização deste trabalho.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE e aos seus professores que tiveram um papel fundamental na construção de todo o conhecimento que culminou na elaboração deste trabalho.

RESUMO

A liquefação térmica (TL) é uma das rotas termoquímicas utilizadas para a conversão de biomassas em bio-óleo. Esse processo, que ocorre sob condições críticas de temperatura e pressão, se destaca pela ausência da necessidade de secagem da matéria-prima, sendo adequado para converter biomassas úmidas. Os bio-óleos produzidos precisam manter um padrão de qualidade aceitável como qualquer outro combustível, sendo o poder calorífico superior (PCS) uma das propriedades mais importantes para esta classe de compostos por representar a energia liberada na combustão. Os métodos tradicionais de determinação do poder calorífico são onerosos e destrutivos, além de demorados. Este trabalho descreve um método alternativo para determinação do PCS em bio-óleos produzidos a partir da liquefação térmica. Esse método baseia-se no uso da espectroscopia no infravermelho médio (MIR) em conjunto com técnicas quimiométricas para a construção de um modelo de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Inicialmente, uma Análise de Componentes Principais (PCA) foi implementada para realizar uma análise exploratória do conjunto de dados, composto pelos espectros das 48 amostras de bio-óleos produzidos a partir de diferentes biomassas lignocelulósicas e solventes como água, etanol e misturas dos 2 componentes. A análise evidenciou as diferenças entre bio-óleos produzidos em termos de solventes de produção, inclusive apontando quais grupos funcionais possuem mais influência para o estabelecimento desta informação. O modelo PLS construído apresentou desempenho satisfatório, e entre as figuras de mérito, destaca-se a raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP) de 0,48 $MJ.kg^{-1}$, e o coeficiente de determinação de previsão (R^2 pred.) de 0,92, além da ausência de erros sistemáticos significativos (*bias*), considerando 95% de confiança. A faixa de PCS avaliada foi de 26,02 $MJ.kg^{-1}$ – 32,09 $MJ.kg^{-1}$, o que implica em um erro relativo de cerca de 8,0%.

Palavras-chave: Bio-óleo. Liquefação térmica. Poder calorífico superior. Espectroscopia MIR. PLS. Quimiometria. Análise de dados multivariada.

ABSTRACT

Thermal liquefaction (TL) is one of the thermochemical routes used to convert biomass into bio-oil. This process, which occurs under critical temperature and pressure conditions, stands out for not requiring the raw material to be dried, making it suitable for converting wet biomass. The bio-oils produced must maintain an acceptable quality standard like any other fuel, with higher heating value (HHV) being one of the most important properties for this class of compounds as it represents the energy released during combustion. Traditional methods for determining HHV are costly and destructive, as well as requiring time. This work describes an alternative method for determining the PCS in bio-oils produced from thermal liquefaction. This method is based on the use of mid-infrared (MIR) spectroscopy in conjunction with chemometric techniques to construct a Partial Least Squares (PLS) regression model. Initially, a Principal Component Analysis (PCA) was performed to conduct an exploratory analysis of the dataset, which comprised the spectra of 48 bio-oil samples produced from various lignocellulosic biomasses and solvents, including water, ethanol, and mixtures of the two components. The analysis highlighted the differences between bio-oils produced in terms of production solvents, specifically identifying which functional groups have the most significant influence on establishing this information. The built PLS model performed satisfactorily, and among the figures of merit, the root mean square prediction error (RMSEP) of 0.48 MJ.kg-1 stands out, and the coefficient of determination of prediction (R^2 pred.) of 0.92, in addition to the absence of significant systematic errors (bias) for 95% confidence. The PCS range evaluated was 26.02 $MJ.kg^{-1}$ – 32.09 $MJ.kg^{-1}$, which implies a relative error of about 8.0%.

Key words: Bio-oil. Thermal liquefaction. Higher heating value. MIR Spectroscopy. PLS. Chemometrics. Multivariate data analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de funcionamento da técnica de reflexão total atenuada (ATR) .. 21

Figura 2 Reator utilizado na produção dos bio-óleos estudados (4576A HP/HT, *Fixed Head Vessel*) 30

Figura 3 Processo de produção do bio-óleo e dos demais subprodutos 31

Figura 4 Calorímetro utilizado nos ensaios de combustão (6200 *Isoperibol Calorimeter*) 32

Figura 5 Cabeça da bomba calorimétrica (a), bomba calorimétrica vedada e devidamente pressurizada (b) bomba calorimétrica inserida no balde com os resistores conectados a si (c) 33

Figura 6 Espectrofotômetro utilizado na coleta dos espectros de infravermelho dos bio-óleos estudados (PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR) junto ao acessório auxiliar (UATR) 34

Figura 7 Espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos através da liquefação térmica 37

Figura 8 Espectros pré-processados com (a) MSC e (b) SNV 37

Figura 9 Espectros pré-processados com a primeira derivada associada ao filtro de suavização de Savitzky-Golay 38

Figura 10 PCA construída para a matriz de dados pré-processada a partir da 1ª derivada com filtro de Savitzky-Golay e polinômio de 2º grau, para uma janela de 25 pontos seguindo de centragem na média **(a)** escores de PC1 x PC2 e **(b)** *loadings* de PC1 39

Figura 11 Parâmetros para o modelo pré-processado com 1ª derivada de Savitzky-Golay para determinação do PCS $MJ.kg^{-1}$: (a) valores preditos versus valores de referência; (b) vetores de regressão e (c) gráfico do resíudo de *student* versus *leverage* 41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Classificação das rotas de conversão de biomassas 16

Tabela 2 Faixas espectrais da radiação infravermelha 19

Tabela 3 Composição, nomenclatura e quantidade de amostras em cada classe de bio-óleos produzidos 31

Tabela 4 Condições do planejamento fatorial para a produção dos bio-óleos 32

Tabela 5 Figuras de mérito para os modelos de regressão PLS construídos para a determinação de PCS em bio-óleos 40

Tabela 6 Figuras de mérito descritas por diferentes trabalhos da literatura dedicados à construção de modelos de regressão PLS para a predição de PCS em bio-óleos e biomassas 43

Tabela 7 Valor do poder calorífico superior de diversos combustíveis de diferentes tipos 45

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
ATR	*Attenuated Total Reflectance*
EMSC	*Extended Multiplicative Signal Correction*
FIR	*Far Infrared*
FMI	Fundo Monetário Internacional
FT-IR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
GC-MS	*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*
GEE	Gases do Efeito Estufa
HHV	*Higher Heating Value*
HP	*High Pressure*
HT	*High Temperature*
HTL	*Hidrothermal Liquefaction*
IV	Infravermelho
VL	Variável Latente
MCR-ALS	*Minimum Curves Resolution – Alternate Least Sqaures*
MIR	*Mid Infrared*
MSC	*Multiplicative Scattering Correction*
NIR	*Near Infrared*
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PCA	*Principal Component Analysis*
PCS	Poder Calorífico Superior
PLS	*Partial Least Square Regression*
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
ProBioQAV	Programa Nacional de Combustível Sustentável de Aviação
RMSEC	*Root Mean Square Error of Calibration*
RMSECV	*Root Mean Square Error of Cross-Validation*
RMSEP	*Root Mean Square Error of Prediction*
SNV	*Standard Normal Variate*
STL	*Solvothermal Liquefaction*
SVR	*Support Vector Regression*
TL	*Thermal Liquefaction*
UATR	*Universal Attenuated Total Reflectance*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 14

2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS: FONTES E MATÉRIAS-PRIMAS 14

2.2. PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) 18

2.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 19

2.4. QUIMIOMETRIA: UMA FERRAMENTA PARA A ANÁLISE DE DADOS MULTIVARIADOS 21

2.4.1 Pré-processamento em dados espectrais 22

2.4.1.1 Pré-processamentos aplicados às colunas 22

2.4.1.2 Pré-processamentos aplicados às linhas 23

2.4.2 Análise de Componentes Principais – PCA 24

2.4.3 Calibração Multivariada 25

2.5. APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA E QUIMIOMETRIA NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE BIOCOMBUSTÍVEIS 27

3. METODOLOGIA 30

3.1. PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO 30

3.2. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR 32

3.3. AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS MIR 34

3.4. ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS 34

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 36

4.1 PRÉ-PROCESSAMENTO DA MATRIZ ESPECTRAL 37

4.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA 38

4.3 CONSTRUÇÃO DO MODELO DE CALIBRAÇÃO PARA PREVISÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR 40

5. CONCLUSÃO 48

6. PERSPECTIVAS FUTURAS 49

REFERÊNCIAS 50

APÊNDICE A – ESPECTROS MIR DO CONJUNTO DE DADOS UTILIZADO NA MODELGADEM DO PCS 57

APÊNDICE B – VALORES DE REFERÊNCIA DO CONJUNTO DE DADOS UTILIZADO NA CONSTRUÇÃO DOS MODELOS 58

1. INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial tende a continuar crescendo nos próximos anos, sendo impulsionada principalmente pelo crescimento das economias de países emergentes, como o Brasil. Três dos grandes fatores que tornam essa necessidade evidente são o desenvolvimento industrial, a cadeia logística para transportar matérias-primas e produtos industrializados e também o desenvolvimento da infraestrutura da sociedade, que requerem uma grande quantidade de energia dedicada para serem suportadas (WANG; SHINWARI; NAEEM, 2024).

Com o aumento dos impactos climáticos gerados por Gases de Efeito Estufa (GEE), emitidos principalmente pelo uso de combustíveis fósseis que são constantemente utilizados nestes setores econômicos, tornou-se cada vez mais intensa a busca por métodos alternativos de geração de energia (MICHELETTI *et al.*, 2025). Nesse contexto, a Organização das Nações Unidas (ONU) propôs um plano de ação global aos líderes mundiais em 2015, com metas para o desenvolvimento sustentável para os próximos 15 anos. A Agenda 2030, como ficou conhecida, é composta por 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que englobam medidas a serem adotadas pela sociedade e órgãos governamentais a fim de contribuir para o desenvolvimento sustentável. Entre os ODS propostos, em relação ao setor produtivo, destacam-se a ODS 9: Indústria, Inovação e Infraestrutura, a ODS 7: Energia Limpa e acessível e a ODS 13: Ação contra a mudança global do clima (SANTOS; ALVES, 2020).

Quando se fala de impactos ambientais advindos da utilização de combustíveis fósseis, um dos maiores destaques é o setor de transportes. É fato que, tanto nacionalmente quanto em países estrangeiros, diversas políticas foram desenvolvidas buscando dar apoio ao desenvolvimento de uma matriz energética mais diversa para reduzir o impacto negativo gerado pelos combustíveis tradicionais, como é o caso do RenovaBio no Brasil (TIBURCIO; MACÊDO; NETO, 2023) e das diretrizes implementadas por países da União Europeia (VORWERG; TORKAYESH; VENGHAUS, 2025). Atualmente, uma alternativa em potencial para a redução desse impacto – que já vem se tornando realidade – é a eletrificação dos automóveis, que promove melhoria direta no microclima, essencialmente das grandes capitais com tráfego intenso de automóveis. No entanto, o uso em larga escala dessa alternativa enfrenta problemas quanto a infraestrutura e/ou logística necessária, para sua implementação e uso em veículos terrestres pesados, em embarcações marítimas e aeronaves (GRAY *et al.*, 2021). Além disso, os impactos ambientais gerados após a vida útil dos veículos elétricos, em especial quanto ao destino das baterias, ainda é alvo de discussões, reduzindo o avanço da eletrificação frente à substituição parcial e/ou total dos veículos à combustão (ARENGUES et el., 2022). Nesse

cenário, a adoção de combustíveis menos poluentes segue como uma alternativa de desenvolvimento mais verde. O uso de Etanol e Biodiesel já são uma realidade da política de combustíveis do Brasil contribuindo para redução das emissões. Outras opções também vêm sendo estudadas como a conversão termoquímica de biomassas, especialmente aquelas oriundas de resíduos agrícolas e agroindustriais, que não competem com a alimentação humana, desponta como uma alternativa para a produção de combustíveis renováveis ou biocombustíveis (WANG; WU, 2023).

Diversos processos já foram desenvolvidos para conversão de biomassas em biocombustíveis. Bons exemplos de rotas tecnológicas para promover essa conversão são a pirólise e a gaseificação, que possuem uma gama de referências na literatura, que abordam trabalhos que vão desde biomassas mais tradicionais presentes em abundância no Brasil, como as advindas do milho e da cana-de-açúcar, até estudos mais recentes que visavam comprovar a possibilidade de produção de biocombustíveis com algas (LIU *et al.*, 2022). Entretanto, os métodos citados exigem uma etapa preliminar de secagem da biomassa, o que gera um custo energético fixo no início do processo. Por outro lado, a liquefação térmica (*thermal liquefaction* – TL) tem adquirido destaque crescente na literatura. Esse processo se baseia na conversão termoquímica de biomassas úmidas sob condições de alta pressão e temperatura, envolvendo ou não o uso de catalisadores.

No entanto, quando a água é usada como solvente de produção no processo de liquefação térmica, uma fase aquosa, rica em compostos orgânicos é gerada como subproduto, cuja destinação adequada é crucial para evitar impactos ambientais. Uma alternativa viável que vem sendo descrita na literatura é a reutilização da fase aquosa como solvente em bateladas futuras do próprio processo, reduzindo dessa forma custos com o tratamento do resíduo a curto prazo, além de promover aumento de rendimento do processo (HARISANKAR, 2021). Assim como no caso da pirólise, o produto principal obtido pela liquefação térmica é o bio-óleo, uma alternativa renovável com potencial para substituição, seja parcial ou total de derivados fósseis, como gasolina e diesel, além de aplicações na produção de polímeros, asfalto e lubrificantes (CAO *et al.*, 2017).

Para assegurar a qualidade dos bio-óleos produzidos, é essencial a realização da caracterização físico-química, dada a variabilidade das matérias-primas e das etapas envolvidas na sua obtenção via liquefação térmica. A caracterização convencional desses óleos geralmente envolve análises, como: poder calorífico, teor de água, acidez, viscosidade, análise elementar, teor de cinzas e identificação de compostos orgânicos voláteis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) (MADSEN *et al.*, 2018). No entanto, esses

métodos analíticos tradicionais, apesar de consolidados, costumam ser laboriosos e lentos, na maioria das vezes sendo destrutivos. Além disso, a maioria exige etapas de preparo de amostras que podem consumir grande quantidade de reagentes (muitas vezes tóxicos) e necessitam de diferentes instrumentos/insumos com custo relativamente alto. Portanto, técnicas espectroscópicas, como as espectroscopias Raman, no infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR), associadas à análise quimiométrica, têm se mostrado promissoras. Essas abordagens oferecem vantagens como rapidez, menor custo operacional, possibilidade de análises *in situ* e eliminação do uso de solventes agressivos, configurando-se como alternativas viáveis aos métodos tradicionais (PASQUINI, 2018).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um método analítico baseado na espectroscopia na região do infravermelho médio combinada a métodos quimiométricos para a determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) de bio-óleos obtidos a partir de liquefação térmica.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Suprir a necessidade energética que acompanha o constante avanço e crescimento da sociedade tem se mostrado um grande desafio quanto à sustentabilidade do planeta. Nas últimas décadas, grande parte das fontes de energia, representada em sua maioria pela queima de combustíveis fósseis, tem trazido como consequência impactos ambientais indesejados, como o aumento da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE). Com o passar do tempo, fenômenos extremos resultantes da constante emissão de GEEs passaram a ser observados e sentidos de forma mais clara por todo o planeta. O aumento da temperatura média global, e a maior ocorrência de desastres ambientais relacionados a inundações em alguns locais, ao passo de secas extremas em outros, são eventos derivados do desequilíbrio do clima, trazendo à tona a necessidade, a curto prazo, da redução das emissões e diversificação das fontes de energia, reduzindo o uso de combustíveis fósseis em detrimento de fontes renováveis e menos poluentes (MAZZA & CANUTO, 2022).

Uma das maiores preocupações hoje são os derivados de petróleo, que por sua vez são bastante utilizados para fins de transporte (cerca de 60% de todo o combustível advindo dessa matriz). Segundo o Fundo Monetário Internacional (FMI, 2021), as emissões globais de GEE podem aumentar até 23% considerando o setor de transportes até 2030 se nenhuma medida adicional for adotada. Portanto, é de suma importância a adoção de medidas para mitigar tal efeito. Uma das alternativas promissoras para o setor, é a ampliação do uso de combustíveis renováveis.

2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS: FONTES E MATÉRIAS-PRIMAS

Os biocombustíveis correspondem a uma classe de combustíveis de origem renovável, geralmente produzidos a partir de biomassas. Alguns exemplos de biocombustíveis são o etanol, biodiesel e o bio-óleo (DEMIRBAS, 2009). No Brasil, as principais matérias-primas utilizadas para produção de biocombustíveis são: a cana-de-açúcar, o milho, a gordura animal e as sementes de oleaginosas (em especial, a soja). Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP, 2024), houve um crescimento de 15,5% na produção de etanol anidro e hidratado no ano de 2023 em comparação ao ano de 2022, o que corresponde a um aumento de 4,7 milhões de metros cúbicos, totalizando 35,4 milhões e sendo o maior volume produzido desde 2019. Essa tendência de crescimento também é observada na produção de biodiesel, que em 2023 registrou um crescimento de 20,35% com mais de 7,5 milhões de metros cúbicos.

As commodities citadas também constituem importante parcela da cadeia alimentar humana. Isto pode gerar, em algum nível, um conflito de interesses econômicos, uma vez que o destino da comercialização tende a ser deslocado para o setor com mercado mais aquecido. No entanto, quando insumos alimentares atuam como personagens nessa disputa, o risco de desabastecimento pode ser um sério problema. Atualmente, o Brasil não enfrenta riscos de insegurança alimentar causada pela diversificação da matriz energética advinda da utilização de plantas que podem ser consumidas como alimento. Alguns exemplos de espécies que podem ser cultivadas e destinadas tanto para a produção de alimentos quanto para a produção de biocombustíveis são as supracitadas cana-de-açúcar (pode ser utilizada para produzir etanol, assim como açúcar, melaço, bebidas alcoólicas e ter outros destinos), a soja (empregada como fonte de matéria-prima para produzir biodiesel e também é o maior item de exportação alimentar do país) e o milho (cujo grão também pode ser matéria-prima para produção de etanol, podendo também ser consumido na forma de diversos alimentos).

Estudos apontam que, na verdade, a exportação em massa de alimentos e a não diversificação em detrimento da produção em larga escala de soja trazem mais riscos para a segurança alimentar no país do que a produção de biocombustíveis (CLIVELARO *et al.*, 2025). Além disso, o uso de resíduos de materiais já processados, bem como demais biomassas que não participem da cadeia alimentar ou ainda que já tiveram seu produto de interesse primário extraído tem se tornado uma tendência, podendo configurar em alternativas interessantes como matérias-primas para produção de energia (PETITINGA FILHO, 2020).

Mesmo com baixa probabilidade de que a utilização de matérias-primas que figurem também o mercado alimentício seja uma ameaça, ainda se faz necessário buscar alternativas à produção de combustíveis de uma maneira mais sustentável para reduzir emissões. Uma dessas alternativas é a conversão de biomassas em bio-óleo via processos termoquímicos. O bio-óleo é um precursor de combustíveis como gasolina e diesel, que podem ser obtidos após etapas de *upgrade*, como hidrogenação, craqueamento catalítico ou destilação para gerar frações mais refinadas que possam ser utilizadas em combustíveis convencionais, como gasolina, diesel ou querosene (BRIDGWATER, 2012).

Uma das maiores vantagens do bio-óleo é a possibilidade de sua obtenção a partir de resíduos de materiais já processados ou de biomassas que não participam da cadeia alimentar, que já tiveram seu principal produto de interesse extraído. Alguns exemplos são resíduos agrícolas, florestais, industriais e até de microalgas, ampliando significativamente o espectro de insumos que não competem diretamente com a produção de alimentos e tornando-o uma opção estratégica para diversificar a matriz energética sem acentuar conflitos alimentares ou

pressões sobre commodities agrícolas (CHEN *et al.*, 2014; GRANDE *et al.*, 2021). Portanto, a versatilidade do bio-óleo, somada ao avanço tecnológico o coloca como uma alternativa em potencial no cenário de transição energética global, sobretudo em países como o Brasil, que dispõem de abundância de biomassa residual (DEUBER *et al.*, 2021). Para a conversão da biomassa em bio-óleos geralmente utilizam-se processos termoquímicos, os quais apresentam vantagens e desvantagens a depender do tipo de biomassa utilizada e do processo adotado.

Os processos termoquímicos podem ser classificados de acordo com a natureza do produto a ser obtido (líquido, gasoso ou sólido) ou em relação à forma de entrada da biomassa no processo (seca ou úmida), conforme a Tabela 1 (BARREIRO *et al.*, 2013). Dentre os possíveis processos a serem utilizados para obtenção de produtos, a pirólise e a gaseificação são as mais descritas pela literatura (ARTURI; KUCHERYAVSKIY; SØGAARD, 2016). A pirólise, que pode ser dividida em rápida ou lenta, é um processo que trata termicamente a biomassa na ausência de oxigênio e que a converte em bio-óleo, carvão e uma fase gasosa, podendo ocorrer em temperaturas entre 400 e 600 °C. Já a gaseificação consiste em um processo que pode converter a biomassa através de uma oxidação parcial em pressão atmosférica e temperaturas críticas que ultrapassam os 700°C (BARREIRO *et al.*, 2013). Apesar de serem objeto de estudo há bastante tempo, alternativas aos processos secos passaram a ser buscadas, pois estes possuem uma etapa preliminar de secagem obrigatória, o que demanda custos adicionais advindos de gastos energéticos e de tempo (ARTURI; KUCHERYAVSKIY; SØGAARD, 2016).

Tabela 1 – Classificação das rotas de conversão de biomassas

		Estado da biomassa	
		Úmida	**Seca**
Produto primário	**Sólido**	Carbonização térmica	Torrefação
	Líquido	Liquefação térmica	Pirólise
	Gasoso	Gaseificação térmica	Gaseificação

Fonte: BARREIRO *et al.*, 2013 (adaptado)

Um dos principais processos que vem se destacando em estudos nos últimos anos é a liquefação térmica (*Thermal Liquefaction* - TL). Trata-se de um processo de conversão termoquímica que ocorre em condições de elevada temperatura (geralmente entre 280 e 370 °C) e pressão (geralmente entre 10 e 25 MPa), que tem por objetivo quebrar as ligações químicas presentes na estrutura das biomassas para formação de produtos líquidos (TOOR;

ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). O principal objetivo da liquefação térmica é a produção de um óleo com menor teor de oxigênio e maior poder calorífico superior em comparação a biomassa original. Esses parâmetros são alcançados principalmente pela eliminação de água no processo, o que leva à formação de compostos com menos oxigênio e ligações duplas, como CO (KRUSE; DAHMEN, 2018). Esse processo envolve o uso de água ou de algum solvente orgânico juntamente à biomassa para produção de bio-óleos com características diferentes a depender das condições escolhidas, ou do uso de catalisadores.

Quando a água é utilizada como solvente, o processo passa ser denominado de liquefação hidrotérmica, (*Hydrothermal Liquefaction* – HTL) (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). De forma semelhante, quando se utilizam solventes orgânicos distintos da água, como etanol, metanol, acetona etc. o processo é denominado liquefação solvotérmica (*Solvothermal Liquefaction* – STL), apresentando características distintas nos produtos finais conforme o solvente empregado (WĄDRZYK, 2023). Na liquefação térmica, podem ser utilizadas diversas fontes de matéria-prima, desde algas a biomassas lignocelulósicas. Para esta última classe, são exemplos: o bagaço e palha de cana, sabugo e palha de milho, palha de trigo e resíduos florestais (SILVA JR, 2022). Esses materiais possuem em maior parte da sua composição: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose e a hemicelulose são polissacarídeos com uma grande quantidade de carbono em suas longas cadeias, o que as torna boas precursoras para a produção de bio-óleo ou outros biocombustíveis, enquanto a lignina é uma macromolécula aromática com um grande poder calorífico associado, contribuindo para a densidade energética do biocombustível obtido. Portanto, os materiais lignocelulósicos são candidatos promissores para serem empregados em processos de conversão via TL (JATOI *et al.*, 2022).

A transição para a utilização dos biocombustíveis no Brasil é evidenciada por programas como o RenovaBio, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e a sanção da Lei n° 14.993 de 2024 (também conhecida como "Lei do Combustível do Futuro"), que visa impulsionar a descarbonização e a transição energética através de ações como o estabelecimento de novos valores mínimos de mistura do etanol e biodiesel em combustíveis, do incentivo à produção do diesel verde e dos biocombustíveis de aviação (ProBioQAV). Com isto, é de se esperar que cada vez mais as fabricantes de motores à combustão participem em um processo de coevolução com a indústria de combustíveis alternativos para proporcionar o desenvolvimento de motores que tenham melhor desempenho com a sua utilização e sofram menos danos (BARBOSA *et al.*, 2008).

Todos esses problemas geram prejuízo para os clientes, mas impactam de forma muito maior a reputação das companhias. Para garantir que os combustíveis tradicionais estão aptos

a serem comercializados cumprindo o esperado e sem causar efeitos indesejados, uma série de testes e análises foi desenvolvida, constituindo o que é conhecido como controle da qualidade dos combustíveis. No Brasil, o órgão regulador e responsável por fiscalizar a qualidade dos combustíveis e biocombustíveis comercializados é a ANP.

2.2. PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)

A determinação de Poder Calorífico Superior (do inglês, *Higher Heat Value* – HHV) é um dos parâmetros fundamentais na caracterização de qualquer combustível. O PCS representa a energia liberada durante a queima completa de um material, que no motor dos veículos automotivos é convertida em movimento (HABITZREITER *et al.*, 2019). Tradicionalmente, essa análise é realizada por meio da calorimetria de combustão, em que uma bomba calorimétrica é empregada para a queima da amostra. Trata-se de uma câmara pressurizada com excesso de oxigênio (comburente), na qual a amostra é submetida a combustão e o calor liberado é medido a partir da variação de temperatura da água (banho termostático) na qual a bomba encontra-se imersa durante a análise (ASTM D5865). Esse é um método confiável, porém demorado, oneroso e destrutivo.

Outra forma de determinação do PCS é partir da utilização de equações empíricas baseadas na composição elementar da amostra (AL-DEGS; AL-GHOUTI; WALKER, 2011). Essas equações relacionam as proporções de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (CNHS – O) presentes na amostra com o seu valor energético, e podem assumir altos graus de correlação. Segundo Sheng e Azevedo, (2005) uma correlação com base nas quantidades de carbono, oxigênio e hidrogênio foi utilizada, alcançando um resultado de mais de 90% de acerto das predições com um erro relativo menor ou igual a 5% do valor de referência. Apesar dos resultados relativamente satisfatórios desse método indireto e da maior rapidez em relação ao método tradicional, as equações empíricas ainda exigem a utilização de reagentes químicos e de equipamentos e insumos específicos e onerosos (como argônio, por exemplo) para análise elementar que nem sempre estão disponíveis em ambientes industriais. (AL-DEGS; AL-GHOUTI; WALKER, 2011).

Nesse contexto, métodos alternativos baseados em espectroscopia vibracional, como a região do infravermelho, vêm ganhando destaque na literatura pela capacidade de coleta de dados de forma rápida, não destrutiva e confiável. De modo que quando associada à quimiometria, trazem uma nova gama de possibilidades. Em especial, para fins de determinação de PCS em combustíveis, alguns trabalhos já foram reportados na literatura, como o de Mancini

et al. (2018) que demonstraram a viabilidade do uso de FT-IR combinada com modelos PLS para prever o PCS e o teor de cinzas em amostras de chips de madeira.

2.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A radiação no infravermelho (IV) pode ser classificada de acordo com o comprimento de onda em 3 sub-regiões, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Faixas espectrais da radiação infravermelha

Faixa espectral	**Comprimento de onda – λ (nm)**	**Número de onda (cm^{-1})**
NIR	750 – 2.500	12.800 – 4.000
MIR	2.500 – 50.000	4.000 – 200
FIR	50.000 – 1.000.000	200 – 10

Fonte: SKOOG *et al.*, 2009 (adaptado)

A radiação na região IV não tem energia suficiente para causar transições eletrônicas nos átomos das moléculas sobre as quais incide (como é o caso da espectroscopia na região do ultravioleta/visível, por exemplo), mas é suficiente para, ao ser absorvida, alterar a amplitude dos movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas ativas nessa região. Cada tipo de ligação química ou arranjo atômico possui diferentes características e movimentos vibracionais comuns, com amplitudes específicas que servem como uma espécie de identidade para cada caso, que podem ser vibrações do tipo de estiramento ou deformação angular. Quando a frequência da radiação emitida por uma fonte de energia coincide com a vibração natural de uma dessas ligações gerada pelo movimento de aproximação e afastamento dos átomos, ocorre a absorção por parte da ligação (desde que haja alteração no momento dipolar), que utiliza a energia para alterar a amplitude do movimento. Essa absorção, em cada comprimento de onda, pode ser medida por sensores fotossensíveis, gerando um espectro de infravermelho. Assim, as bandas de absorção no espectro surgem devido à absorção de radiação por modos vibracionais da molécula. Cada banda pode corresponder a uma ou mais vibrações, dependendo da simetria, do acoplamento entre os modos vibracionais e das sobreposições, quando diferentes absorções ocorrem em frequências muito próximas (SKOOG *et al.*, 2009).

Atualmente, a espectroscopia no infravermelho associada a técnicas quimiométricas tem se mostrado alternativa promissora para a determinação de compostos orgânicos em amostras diversas. Isso ocorre, devido a parte das vibrações representadas em um espectro nesta

região serem advindas de ligações que contenham átomos de hidrogênio, oxigênio, enxofre, cloro etc., ligados a cadeias carbônicas na sua composição. É uma técnica que possui uma entrega rápida de resultados, não é invasiva ou destrutiva e tem demonstrado versatilidade com o crescimento tecnológico, como o desenvolvimento de dispositivos portáteis, particularmente na região NIR, que podem ser implantados ao longo de linhas de produção, possibilitando assim a realização de monitoramento preciso e em tempo real de processos (PASQUINI, 2003). Esta tecnologia está presente nos mais diversos setores industriais atualmente: farmacêutico, alimentício, químico, petroquímico, médica, entre outros.

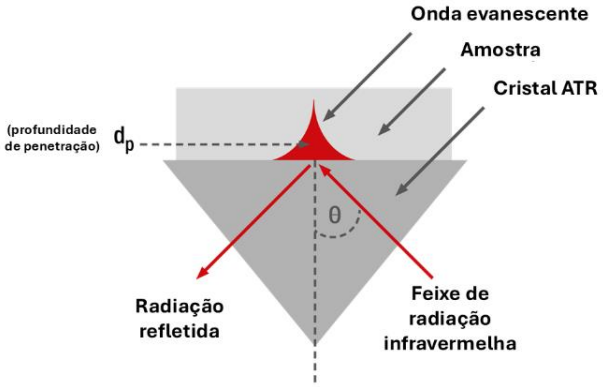
A versatilidade da espectroscopia na região do infravermelho pode ser observada também de acordo com os equipamentos utilizados para obter espectros. Eles são chamados de espectrômetros, sendo os de bancada os mais comuns em laboratórios por serem mais robustos, oferecendo uma alta resolução e ampla faixa de varredura, podendo até mesmo não se limitar às subdivisões das faixas apresentadas, visto que já existem opções consolidadas no mercado que operam tanto no MIR quanto no NIR (STUART, 2004). Por outro lado, os espectrômetros portáteis que operam na região NIR têm ganhado cada vez mais destaque no meio acadêmico e industrial devido à sua capacidade de realizar análises *in situ* e sem a necessidade de preparo de amostra, contribuindo para a agilidade do processo (BLANCO; VILLARROYA, 2002). Apesar de possuírem resoluções e faixas espectrais limitadas quando comparados com instrumentos de bancada, eles estão em constante desenvolvimento e avanços rápidos (LUCENA, 2022). Além disso, o uso de sondas acopladas a sistemas de processamento para a coleta de espectros diretamente de líquidos, pastas ou sólidos pode permitir também monitoramento em tempo real dos parâmetros desejados *in-line* ou *on-line*, proporcionando abordagens mais modernas de controle de qualidade (SALES, 2019).

Quanto ao arranjo instrumental para equipamentos de bancada, o tipo mais popular atualmente é o que apresenta a transformada de Fourier (FT-IR), que utiliza interferometria para registrar os comprimentos de onda simultaneamente, proporcionando uma alta sensibilidade e maior relação sinal-ruído com relação aos métodos de varredura dispersiva. Combinado a isso, modos de medida, como a reflectância total atenuada (ATR) se destaca como uma abordagem versátil para determinar a composição de líquidos, pós, polímeros e especialmente semissólidos (como são classificados materiais pastosos e líquidos muito viscosos, como mel ou óleo de motor). Essa técnica baseia-se na reflexão interna total da radiação infravermelha, que ocorre quando um feixe incide sobre uma superfície entre dois meios de diferentes índices de refração. Esses dois meios em contato são: um cristal de alto índice de refração (como diamante ou seleneto de zinco) e a amostra, que possui um índice de refração consideravelmente menor.

Quando a radiação atinge a interface em um ângulo superior ao ângulo crítico, a luz passa a ser refletida de volta para dentro do cristal. Essa onda evanescente refletida interage com as ligações químicas presente na amostra, sendo absorvida (em alguns comprimentos de onda) de acordo com os modos vibracionais das moléculas que compõem a amostra. A radiação refletida é então direcionada ao detector, o que permite metrificar quais comprimentos de onda foram absorvidos e gerar o espectro infravermelho.

Para esta medida, uma fina camada (filme) da amostra é suficiente para determinar a sua composição, visto que a onda evanescente penetra apenas de 1 a 10 micrômetros na amostra. Para os tipos de material citados no início deste parágrafo, uma braçadeira (*clamp*) pode ser utilizada para pressionar a amostra contra o cristal, garantindo um contato ideal (SMITH, 2011). A Figura 1 representa o esquema de funcionamento da medida pelo modo ATR.

Figura 1 – Esquema de funcionamento da medida por reflexão total atenuada (ATR)



Fonte: Anton Paar, [s.d.] (adaptado).

Entretanto, como já mencionado, considerando toda essa versatilidade, faz-se necessário o uso de ferramentas robustas para auxiliar o tratamento de dados, devido ao volume e complexidade das informações presentes em dados espectroscópicos, em especial quando o objetivo é realizar modelagens seja em caráter qualitativo ou quantitativo.

2.4. QUIMIOMETRIA: UMA FERRAMENTA PARA A ANÁLISE DE DADOS MULTIVARIADOS

A Quimiometria é uma área que reúne diversos campos do conhecimento das ciências da natureza, como a química, matemática e estatística, que visa extrair informação útil de grandes conjuntos de dados, especialmente, aqueles de origem multivariada. Enquanto na análise univariada, uma variável é avaliada isoladamente por vez, possibilitando a correlação

de parâmetros químicos simples com seus valores de referência, na análise multivariada, parâmetros de interesse podem ser correlacionados com uma matriz de diversas variáveis (como um espectro de infravermelho, por exemplo). Ao tratar essas variáveis em conjunto, a análise multivariada é capaz de revelar padrões ocultos, possibilitando a visualização de agrupamentos naturais de amostras semelhantes, destacar variáveis relevantes e permitir construção de modelos capazes de realizar previsões precisas, entre outras possibilidades (MUÑIZ, 2012). De modo geral, uma matriz de dados espectrais tem a seguinte estrutura (Equação 2):

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1J} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2J} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{I1} & x_{I2} & \cdots & x_{IJ} \end{bmatrix} \qquad (2)$$

Cada linha representa uma amostra, e cada coluna uma variável, neste caso, um comprimento de onda. Para dados espectrais adquiridos na região do infravermelho, é comum a ocorrência de um fenômeno denominado espalhamento da radiação, particularmente em amostras sólidas. Esse efeito pode surgir devido às condições físicas da amostra: em meios líquidos, pode ser causado pela presença de partículas sólidas em suspensão, já em matrizes sólidas, a heterogeneidade no tamanho das partículas (granulometria) pode aumentar o espalhamento da radiação, interferindo na resposta espectral. Como esse fenômeno está relacionado a propriedades físicas da amostra, e não à sua composição química, torna-se necessária a aplicação de técnicas de pré-processamento para minimizar efeitos indesejados e eliminar fontes de variação.

2.4.1 Pré-processamento em dados espectrais

O espalhamento da radiação pode ser identificado nos espectros de infravermelho, por meio de variações da linha de base (elevações ou inclinações), deslocamentos de banda, e ruído instrumental.

Para contornar esses efeitos sem comprometer a informação química relevante presente nos espectros e de forma parcimoniosa, as técnicas matemáticas de pré-processamento se mostram como opção. Os métodos de pré-processamento podem ser aplicados tanto nas linhas (amostras) quanto nas colunas (variáveis).

2.4.1.1 Pré-processamentos aplicados às colunas

Os pré-processamentos aplicados às colunas possuem objetivo de melhorar a comparabilidade de diferentes amostras, envolvendo centralização. O método mais comum e aplicado rotineiramente nas variáveis para dados espectroscópicos (antes da modelagem) é o de centragem na média (*mean centering*). Esse método consiste na subtração de cada um dos valores da coluna pelo média dos valores da respectiva coluna. Dessa forma, todas as amostras passam a ter média zero (OLIVIERI, 2018).

2.4.1.2 Pré-processamentos aplicados às linhas

Os pré-processamentos aplicados às linhas buscam a correção de efeitos físicos ou instrumentais que variam para cada amostra. A maior parte deles baseia-se na correção de dispersão (efeitos aditivos e multiplicativos). Os mais comuns são: Correção de Espalhamento Multiplicativo (*Multiplicative Scatter Correction* – MSC), a Variação Normal Padrão (*Standard Normal Variate* – SNV) e a derivação espectral.

A MSC consiste em um ajuste linear, por meio dos mínimos quadrados, dos espectros obtidos com relação a um espectro médio (ou de referência), subtraindo desses espectros o sinal estimado pelo ajuste em seguida. O principal objetivo é a remoção da influência de efeitos físicos nos espectros, tais quais o tamanho da partícula, a rugosidade do material e outros que não trazem informações químicas sobre a amostra e podem causar variações da linha de base. Este método assume que os espectros de cada amostra são uma soma entre as características químicas desejadas e as indesejadas. O primeiro passo para a aplicação desse método é a estimativa dos coeficientes de correção de desvios aditivos e multiplicativos (Equação 4) seguido da correção do espectro (Equação 5) (RINNAN; BERG; ENGELSEN, 2009; SOUZA, 2012; OLIVIERI, 2018).

$$\boldsymbol{x_{orig}} = \boldsymbol{b_0} + \boldsymbol{b_{ref,1}} \cdot \boldsymbol{x_{ref}} + \boldsymbol{e} \qquad (3)$$

$$\boldsymbol{x_{corr}} = \frac{\boldsymbol{x_{orig.}} - \boldsymbol{b_0}}{\boldsymbol{b_{ref,1}}} \qquad (4)$$

Em que:

- $\boldsymbol{x_{orig}}$ e $\boldsymbol{x_{corr}}$ são os espectros antes e depois da correção feita pela MSC, respectivamente;
- $\boldsymbol{x_{ref}}$ é um espectro de referência utilizado para o pré-processamento de todo o conjunto de dados (geralmente é adotado como sendo o espectro médio de calibração);

- $\boldsymbol{e}$ é o conjunto de efeitos dos espectros não modelados (resíduo);
- $\boldsymbol{b_0}$ e $\boldsymbol{b_{ref,1}}$ são parâmetros escalares que se diferem para cada espectro.

Já a SNV promove a correção dos desvios individualmente, espectro por espectro. Este método trata-se de uma normalização ou autoescalonamento nas amostras. A correção é realizada por meio da subtração dos valores de cada espectro ($\boldsymbol{x_i}$), pelo valor médio ($\boldsymbol{\bar{x_i}}$) (similarmente a centragem na média, mas aplicado nas amostras), seguido da divisão pelo desvio padrão do espectro ($\boldsymbol{s_i}$), conforme a Equação 5. (RINNAN; BERG; ENGELSEN, 2009).

$$x_{corr} = \frac{(x_i - \bar{x_i})}{s_i} \quad (5)$$

Outra categoria de métodos de pré-processamento é a dos métodos de janela móvel, que envolve métodos de suavização e derivação espectral. Esses baseiam-se na seleção de um intervalo espectral no início do espectro (janela) para corrigir os desvios e na sequência, essa faixa de trabalho se move ao longo de todo o espectro, aplicando o mesmo processamento ao longo de toda a faixa das variáveis. Essa estratégia visa reduzir ou eliminar sinais de fundo e efeitos de dispersão presentes nas amostras. Nesse contexto, o cálculo da primeira derivada remove o efeito aditivo da linha de base, e a segunda remove também a inclinação (efeito multiplicativo) (OLIVIERI, 2018).

Um dos métodos de derivação espectral mais utilizados é o de filtros de Savitzky-Golay, que realiza um ajuste polinomial dentro da janela móvel ao longo do espectro. Nessa abordagem, uma função polinomial de determinado grau é ajustada aos pontos dentro da janela, e o valor suavizado no ponto central é calculado a partir dessa função, sendo deslocada ao longo de todo o espectro em seguida. A escolha da largura da janela e do grau polinomial influencia diretamente o grau de suavização obtido, podendo afetar também a resolução espectral. (OLIVIERI, 2018).

2.4.2 Análise de Componentes Principais – PCA

Uma das técnicas quimiométricas mais importantes e que está associada ao reconhecimento de padrões, é a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* – PCA). Nesta técnica, os dados são dispostos normalmente na forma de uma matriz de **n** linhas e **m** colunas (Matriz $\boldsymbol{X}$), como mostrado na Equação 2. A PCA é capaz de reduzir a

dimensionalidade da matriz, fazendo com que a natureza multivariada dos dados possa ser vista em poucas dimensões, conhecidas como componentes principais ou PCs. Pelo fato de os dados de uma matriz tão extensa como um espectro de infravermelho poderem estar correlacionados, muitas vezes eles podem trazer informações redundantes. As PCs na verdade são novos sistemas de eixos formados por combinações lineares das variáveis originais que visam maximizar a variância explicada. Sendo assim, isso significa dizer que a PC1 (primeira componente principal) é a direção no espaço dos dados em que há a maior variância entre as amostras. A PC2 é obrigatoriamente ortogonal à PC1, explicando a segunda maior porção de variância, e assim por diante. A quantidade de PC's a ser escolhida em uma análise irá depender da porcentagem da variação presente no conjunto de dados e da porcentagem de variância explicada acumulada entre as possíveis partes.

Matematicamente, na PCA, ocorre a decomposição da matriz ***X*** em duas matrizes, que são a matriz de *scores* (***T***) e a matriz de *loadings* (***P***), além de uma matriz de resíduos (***E***), como representado pela Equação 6.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP^T} + \mathbf{E} \qquad (6)$$

Os *scores* irão representar as coordenadas das amostras em relação aos novos eixos formados pelas PCs. Já os *loadings* indicam o quanto cada variável original contribui para a distribuição das amostras nas PCs, sendo possível entender quais variáveis são mais importantes para explicar a variação dos dados. Essa análise é do tipo exploratória e não supervisionada, o que significa que é possível identificar possíveis similaridades e/ou diferenças presentes entre as amostras, mas sem ter informações quanto as características das amostras, como classes, identificação ou propriedades físico-químicas (SOUZA; POPPI, 2012).

2.4.3 Calibração Multivariada

Quando o objetivo deixa de ser apenas uma análise exploratória e passa a ser o desenvolvimento de modelos multivariados visando a predição quantitativa de uma propriedade de interesse, a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Square Regression* – PLS) se torna uma das técnicas interessantes e comumente utilizadas para este objetivo. Na regressão, os dados envolvidos correspondem a uma matriz **X**, composta pelos espectros das amostras, e uma matriz **Y** ou vetor **y**, que comporta os valores de referência para a propriedade de interesse. De modo simplificado, inicialmente, ambas as matrizes são decompostas em outras

matrizes de *scores* e *loadings*, (similarmente a PCA) acompanhadas de uma matriz de erros referente a dados originais que não puderam ser modelados. No entanto, agora ao invés de componentes principais, são calculados fatores, denominados variáveis latentes de modo a maximizar a covariância entre os *scores* de **X** e **Y**, e o número de variáveis latentes utilizadas para o processo de modelagem é escolhido, em geral, de acordo com a minimização do erro de validação cruzada. As Equações 7 e 8 representam matematicamente o processo de decomposição, enquanto a Equação 9 representa o processo de regressão propriamente dito.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^{\mathbf{T}} + \mathbf{E} \qquad (7)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}^{\mathbf{T}} + \mathbf{F} \qquad (8)$$

Em que:
- ***T*** e ***U*** são as matrizes de *scores* de ***X*** e ***Y***, respectivamente;
- ***P*** e ***Q*** são as matrizes de *loadings* de ***X*** e ***Y***, respectivamente;
- ***E*** e ***F*** são as matrizes residuais de ***X*** e ***Y***, respectivamente.

Há alterações sucessivas nos valores de **T** e **U** de forma iterativa e para cada componente das matrizes até que o melhor modelo linear seja alcançado, gerando assim a máxima covariância entre **X** e **Y** (ROCHA, 2010; SOUZA *et al.*, 2013). A partir desses componentes latentes, constrói-se a matriz de coeficientes de regressão **B** que relaciona os loadings **X** e **Y** através de um novo fator de peso **W** (Equação 9) (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{W}(\boldsymbol{P}^{\boldsymbol{t}}\boldsymbol{W})^{-\mathbf{1}}\boldsymbol{Q} \qquad (9)$$

Portanto, a previsão do valor da propriedade de interesse agora pode ser obtida a partir de uma nova amostra (espectro) segundo a Equação 10.

$$\widehat{\boldsymbol{Y}} = \boldsymbol{X}\boldsymbol{B} \qquad (10)$$

Uma vez construído, o modelo precisa ser submetido a etapa de validação, que é fundamental para avaliar seu potencial preditivo e a qualidade estatística do ajuste. Para isso,

alguns parâmetros são utilizados, sendo os coeficientes de determinação R^2 e a raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE – *Root Mean Square Error*) – Equação 11, os principais.

$$\mathbf{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N}}(\hat{\mathbf{y}}_\mathbf{i} - \mathbf{y}_\mathbf{i})^\mathbf{2}}{\mathbf{N}}} \qquad (11)$$

Em que:

- **N** é o número de graus de liberdade;

- $\hat{\mathbf{y}}$ e **y** são os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente, respectivamente.

Para cada etapa da modelagem esta estatística é descrita com pequenas variações nas equações. Na calibração passa a ser chamado de RMSEC, já na validação cruzada, de RMSECV, em que parte das amostras do conjunto de calibração é retirada, e modelo prevê as demais restantes, sendo comparados os valores calculados pelo modelo com os de referência por meio de um processo iterativo. Já o RMSEP é utilizado quando se tem um conjunto de validação externa, que não envolve as amostras utilizadas na calibração. Ele é o indicador mais confiável, pois testa o modelo contra um conjunto totalmente novo e compara os resultados da predição com os valores reais. Além dos erros quadráticos, o coeficiente de determinação (R^2) também é estimado. Essa estatística representa o grau de ajuste do modelo aos dados, sendo que quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2, maior é a capacidade explicativa do modelo. Em aplicações práticas, também é comum avaliar o *bias*, que pode indicar a presença de erros sistemáticos no modelo. Estes são os parâmetros geralmente utilizados para avaliar os modelos (SOUZA *et al.*, 2013).

2.5. APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA E QUIMIOMETRIA NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Para contornar as problemáticas advindas dos custos monetários e de tempo gastos com os métodos tradicionais de avaliação da qualidade dos biocombustíveis, a união entre as técnicas espectroscópicas e quimiométricas apresentadas anteriormente vem sendo cada vez mais utilizada para construção de modelos capazes de predizer parâmetros físico-químicos de combustíveis (CORREIA *et al.*, 2018).

Essa tendência surgiu na década de 1980, com o trabalho precursor de Jeffrey Kelly e colaboradores (1989), que investigou a viabilidade de prever a octanagem da gasolina a partir

de espectros de absorção NIR utilizando análise multivariada, mais especificamente regressão por mínimos quadrados parciais. Desde então, diversos trabalhos foram desenvolvidos e aprimorados visando a determinação de diferentes parâmetros combustíveis, como o ponto de fulgor do petróleo (NASCIMENTO, 2018), teor de enxofre no diesel (RANZAN; TRIERWEILER; TRIERWEILER, 2020), viscosidade em diferentes combustíveis (TANAJURA, 2013), a avaliação de múltiplas propriedades físico-químicas da gasolina (HONORATO *et al.*, 2008) e parâmetros de qualidade do biodiesel (LIRA, 2010).

Análises que antes eram realizadas somente após a produção dos lotes – consumindo tempo e, muitas vezes, resultando no descarte de produtos fora de especificação – agora podem ser feitas diretamente na linha de produção. Isso permite ajustes imediatos nas variáveis do processo, garantindo maior eficiência e qualidade nos resultados (MONTEIRO, 2023).

Assim como os combustíveis fósseis tradicionais, diversos métodos alternativos passaram a ser desenvolvidos na literatura para tornar os processos de averiguação da qualidade mais rápidos e práticos dos biocombustíveis. Como exemplo, tem-se o biodiesel, que tem as suas normas de qualidade descritas pela Resolução ANP nº 920 de 2023. Entre os diversos parâmetros a serem analisados, o de teor de ésteres tem se mostrado um forte candidato à adoção de métodos alternativos. Raspe *et al.* (2015) utilizaram espectroscopia FT-NIR combinado com modelos PLS para estimar a concentração de ésteres etílicos de ácidos graxos em alcoólise de óleo de soja (reação de transesterificação, semelhante à utilizada na produção do biodiesel). Os resultados foram positivos, obtendo um coeficiente de correlação alto ($r > 0,99$) quando comparado com o método tradicional de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, e um erro quadrático médio de 2,11% e 3,26% para as etapas de calibração e validação em amostras com percentuais de ésteres em intervalos de concentração de 20 a 97%, o que faz a técnica um grande potencial para o monitoramento de reações na cadeia produtiva do biodiesel.

Outro exemplo é o etanol combustível, que tem suas diretrizes de qualidade estabelecidas pela ANP da Resolução n° 19 de 2015 e que possui alguns trabalhos que visam o estabelecimento de novos métodos de medição da qualidade do etanol utilizado como combustível automotivo. Carneiro (2008) investigou a presença de adulterações no etanol utilizando análise multivariada, a partir de dados espectrais obtidos por FT-NIR e FT-MIR. Utilizando PLS, o modelo obtido apresentou um RMSEP de 0,15% m/m para a detecção de metanol em amostras que variaram de 0 a 100 em porcentagem m/m, demonstrando boa precisão e confiabilidade. Já Chagas (2006) desenvolveu um fotômetro portátil com tecnologia em NIR capaz de determinar o teor de álcool no etanol combustível e na gasolina, com um erro médio de 3% e um índice de acerto na classificação de 100% para o etanol.

Existem ainda trabalhos com o objetivo de realizar a caracterização de biocombustíveis através do MIR e FT-MIR. García *et al.* (2017) utilizaram espectroscopia FT-MIR em conjunto com PLS para prever a composição de bio-óleos de pirólise de madeira de pinho, incluindo fenóis, cetonas, ésteres e hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos. Ferreira (2021) utilizou FT-MIR combinado aos métodos de Resolução de Curvas Multivariadas por Quadrados Mínimos Alternados (*Minimum Curves Resolution – Alternate Least Sqaures*, MCR-ALS) e Regressão por Vetores de Suporte (*Support Vector Regression*, SVR) para quantificar com a proporção de bioquerosene de macaúba e de palmiste (BioQAVM e BioQAVP, respectivamente) em querosene em faixas entre 1,0% e 70,0%. Seguindo uma linha não tão comum, Lazzari *et al.* (2018) utilizaram FT-MIR associado à PCA para auxiliar na classificação de bio-óleos originados de biomassas diversas, permitindo a identificação de agrupamentos baseados em composições de ácidos, fenóis e nitrogênio, o que reforçou a capacidade da espectroscopia MIR de discriminar amostras conforme a sua origem. No entanto, ainda não foi reportado na literatura trabalhos que visem utilizar espectroscopia MIR e quimiometria para determinação de PCS em bio-óleos obtidos via HTL a partir de diferentes biomassas lignocelulósicas, bem como solventes, sendo, portanto, a lacuna de pesquisa que o presente trabalho preenche.

3. METODOLOGIA

3.1. PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO

O processo de produção dos bio-óleos estudados neste trabalho baseia-se na conversão de biomassas a partir da HTL e STL. Vale salientar que a maioria das amostras utilizadas no presente estudo já haviam sido produzidas anteriormente por membros do grupo de pesquisa.

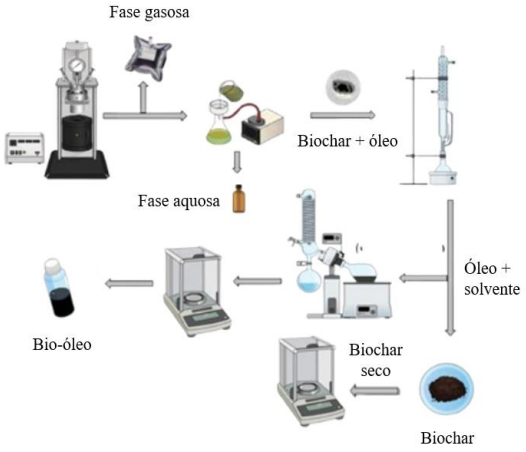
Para a produção do bio-óleo, utilizou-se um reator de alta pressão e temperatura, com 250 mL de capacidade – Parr Instrument Company, Modelo 4576 (Figura 2).

Figura 2 – Reator utilizado para produção dos bio-óleos estudados (4576A *HP/HT*, *Fixed Head Vessel*)

Fonte: Parr Instrument Company, 2011.

Para a produção dos bio-óleos, inicialmente o reator era alimentado com a biomassa e o solvente de produção (água, etanol ou água/etanol), e o catalisador quando necessário. Na sequência o reator era submetido a aquecimento até atingir as condições do experimento. Após a reação, e com o reator já resfriado, os produtos foram separados para mensurar o rendimento de cada fração dos produtos obtidos. Primeiramente, a fase gasosa produzida pela reação foi coletada e armazenada em bolsas de amostragem para análises posteriores. Na sequência, uma filtração à vácuo foi realizada para separação da fase aquosa da porção sólida e oleosa (ambas agregadas entre si). Após a filtração, ocorre a extração líquido-líquido utilizando acetona como solvente extrator e o sistema Soxhlet para separar o óleo da fase sólida. Ao final desta etapa, a mistura do bio-óleo dissolvido em acetona foi separada por rota-evaporação para que finalmente se obtivesse o bio-óleo puro. O outro subproduto obtido da extração via Soxhlet é a fase sólida, que foi submetida a um processo de secagem e pode ser descrita como biochar. Este processo pode ser resumido na Figura 3.

Figura 3 – Processo de produção do bio-óleo e dos demais subprodutos



Fonte: Adaptado de Andrade (2022).

As diferentes classes de bio-óleos produzidas, compostas pela biomassa e o solvente de produção utilizados estão descritas na Tabela 3. No total, foram produzidas 48 amostras.

Tabela 3 – Composição, nomenclatura e quantidade de amostras em cada classe de bio-óleos produzidos

Tipo de biomassa	Solvente de produção	Nomenclatura da classe	Quantidade de amostras
Bagaço de cana-de-açúcar	Água	BA	1
Bagaço de cana-de-açúcar	Água e etanol	BAE	4
Bagaço de cana-de-açúcar	Etanol	BE	9
Celulignina	Água	CA	2
Celulignina	Etanol	CE	8
Palha de cana-de-açúcar	Água	PA	6
Palha de cana-de-açúcar	Água e Etanol	PAE	9
Palha de cana-de-açúcar	Etanol	PE	9

Fonte: o autor (2025).

Conforme descrito na Tabela 3, diferentes matérias-primas e solventes de produção foram empregados para obtenção dos bio-óleos. As condições experimentais da produção do bio-óleo foram definidas por meio de um planejamento fatorial que envolveu diferentes parâmetros, como: concentração do catalisador (Carbonato de Potássio – K_2CO_3), tempo de reação e temperatura (Tabela 4). Tais condições visam avaliar a influência dos parâmetros de

processo sobre as características físico-químicas dos bio-óleos produzidos. No âmbito do presente trabalho, as diferentes condições previstas nos planejamentos experimentais foram uma fonte de variabilidade em termos de composição química dos bio-óleos, favorecendo a construção dos modelos quimiométricos.

Tabela 4 – Condições do planejamento fatorial para a produção dos bio-óleos

Parâmetros	**Níveis para água**			**Níveis para etanol**		
	-1	0	+1	-1	0	+1
Temperatura (°C)	300	325	350	280	290	300
Tempo de reação (min)*	0	15	30	0	15	30
Concentração de catalisador ($mol.L^{-1}$)	0	0,25	0,50	-	-	-

Fonte: Adaptado de SILVA JR, (2020)

*Tempo medido a partir do momento em que a temperatura desejada é atingida.

3.2. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR

A determinação do PCS das amostras de bio-óleos produzidos foi conduzida por meio de ensaios de combustão utilizando o calorímetro isoperibólico da Parr Instrument Company, modelo 6200 (Figura 4).

Figura 4 – Calorímetro utilizado nos ensaios (6200 *Isoperibol Calorimeter*)

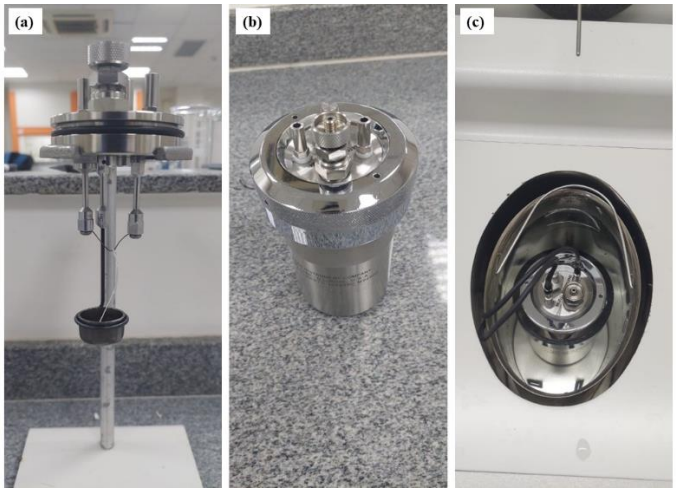
Fonte: Parr Instrument Company, 2011

O princípio de funcionamento do equipamento baseia-se na variação de temperatura de um volume conhecido de água, ocasionado pela liberação de energia térmica durante a queima

completa da amostra. Com base no balanço energético entre a energia fornecida pela combustão e a absorvida pela água, sendo o PCS de cada amostra, calculado.

Para realização dos ensaios, inicialmente o equipamento foi devidamente calibrado conforme os procedimentos do fabricante, utilizando para isto, um padrão constituído de pastilhas de ácido benzóico ($C_7H_6O_2$). Cada pastilha foi pesada em um cadinho de metal, com o auxílio de uma balança analítica (Shimadzu, ATY224). Na sequência, o cadinho contendo a pastilha foi posicionado em um suporte fixo na cabeça da bomba calorimétrica e um fio de algodão foi amarrado para conectar o ignitor da bomba (uma resistência capaz de inflamar o fio de algodão) ao conteúdo do cadinho, garantindo o contato necessário para a ignição. Essas etapas podem ser representadas na Figura 5a. A bomba calorimétrica foi então hermeticamente fechada e pressurizada com oxigênio de alta pureza (Figura 5b), conforme os parâmetros operacionais recomendados. Uma vez completado o preparo, a bomba foi inserida no balde contendo água desmineralizada, e os eletrodos de ignição foram conectados à mesma (Figura 5c).

Figura 5 – Cabeça da bomba calorimétrica (a), bomba calorimétrica vedada e devidamente pressurizada (b) e bomba calorimétrica inserida no balde com os resistores conectados a si (c)



Fonte: o autor (2025)

Para receber a energia gerada pela combustão, foram utilizados 2 litros de água nos quais a bomba estava imersa, com tolerância de medição de até 0,5 mL, os quais foram medidos por meio do uso de um balão volumétrico. Finalmente a análise foi então realizada (em triplicata para a etapa de padronização) os dados gerados são registrados automaticamente na memória interna do equipamento. O procedimento operacional para o preparo de amostra dos bio-óleos

é o mesmo supracitado, com a exceção de que para as elas, a massa pesada deve estar na faixa de 0,6 g e 1,2 g (a depender do PCS esperado).

3.3. AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS MIR

A aquisição dos espectros na região do infravermelho médio (MIR) foi realizada utilizando um espectrômetro de bancada com transformada de Fourier – FTIR (PerkinElmer – Spectrum 400), acoplado a um acessório de reflectância total atenuada universal (*Universal Attenuated Total Reflectance*, UATR) (Figura 6). Inicialmente, foi realizada a medida do *background* com o cristal de diamante vazio, a fim de compensar interferências atmosféricas, como CO_2 e H_2O. O acessório auxiliar conta com um braço dotado de um pistão que exerce pressão mecânica cuja pressão é regulada a partir de um sensor de força. Tal compressão garante um contato consistente entre a amostra e o cristal.

Figura 6 – Espectrômetro utilizado na coleta dos espectros de infravermelho dos bio-óleos estudados (PerkinElmer Spectrum 400) junto ao acessório auxiliar (UATR)

Fonte: PerkinElmer

As configurações de aquisição do espectro do equipamento foram: Unidades de abcissas e ordenadas: Número de onda x absorbância; resolução: 4 cm^{-1}; número de scans: 32; intervalo de dados: 1 cm^{-1}; modo de leitura: individual; faixa espectral: 4000 cm^{-1} – 550 cm^{-1}.

3.4. ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS

A matriz espectral utilizada para construção dos modelos de calibração é composta por 48 espectros de amostras de bio-óleos. Eles foram produzidos a partir de biomassas lignocelulósicas diversas, além de diferentes solventes de produção (como água e etanol) e

misturas entre eles, fatores que geraram variabilidade em termos de composição e características ao conjunto. Inicialmente os espectros foram avaliados para verificação da presença de efeitos físicos possivelmente gerados pelo espalhamento da radiação durante a aquisição dos dados (*offsets*). Nesse sentido, algumas técnicas de pré-processamento para correção desses desvios foram testadas, tais como: SNV, MSC, e ainda a derivação espectral com filtros Savitzky Golay. Antes da modelagem, todos os dados foram centrados na média.

Na etapa de modelagem, inicialmente uma Análise de Componentes Principais foi realizada para visualizar os dados e verificar a possível presença de similaridades e/ou diferenças entre as amostras. Após o tratamento dos dados, a técnica de particionamento do conjunto de dados adotada foi a Duplex (SNEE, 1977). Esse algoritmo divide o conjunto de dados principal em dois subconjuntos (um conjunto de calibração e um conjunto de predição). Inicialmente, todas as amostras são padronizadas e ortogonalizadas. Em seguida, o algoritmo seleciona o par de amostras mais distantes entre si e o aloca no conjunto de calibração. Seguindo, é escolhido outro par de amostras com maior distância mútua dentre as remanescentes, com ele sendo alocado no conjunto de predição. O processo continua de maneira alternada entre os subconjuntos, sempre escolhendo a próxima amostra mais distante dos elementos já atribuídos, até que todos os dados sejam distribuídos. Dessa forma, assegura-se que ambos os conjuntos cubram aproximadamente a mesma região do espaço de variáveis explicativas, minimizando vieses amostrais e maximizando a variabilidade representada em cada subconjunto.

Os modelos PLS construídos para prever o poder calorífico foram desenvolvidos de acordo com as estratégias supracitadas considerando os erros de validação cruzada (RMSECV), de predição (RMSEP), bem como pelo número de variáveis latentes (complexidade) e bias. Um teste F foi realizado visando avaliar, do ponto de vista estatístico, os valores de RMSEP obtidos para os diferentes modelos construídos (considerando o nível de 95% de confiança). A existência de erros sistemáticos significativos (*bia*s) foi verificada por meio do teste *t-student*, para igual nível de confiança.

O tratamento dos dados foi realizado utilizando o software MATLAB, e o pacote de ferramentas PLS Toolbox que opera em ambiente MATLAB.

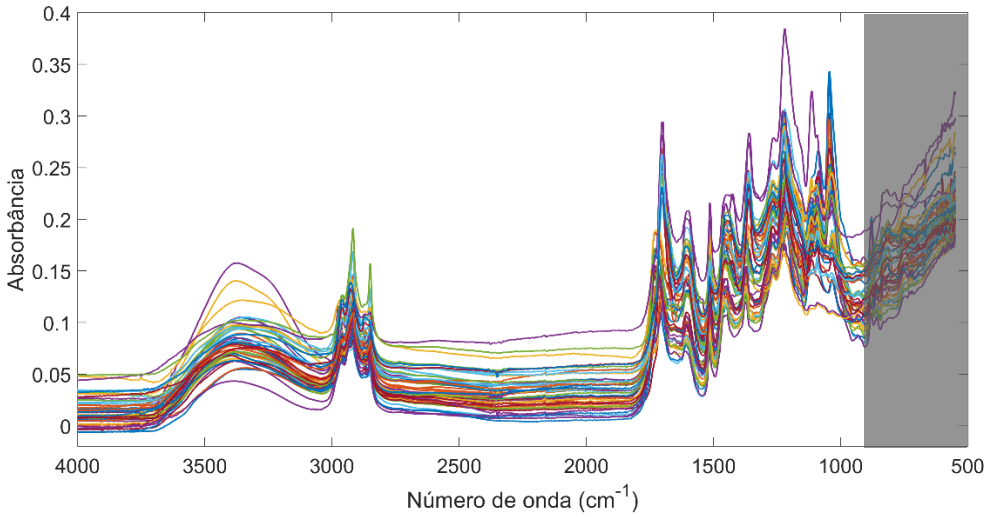
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geralmente o bio-óleo apresenta-se como uma substância líquida de alta viscosidade, de cor escura, além de baixo rendimento de produção, o que torna desafiador a realização de medidas diretas sobre tal matriz, em especial devido à baixa disponibilidade do produto. Nesse contexto, o uso do modo de aquisição ATR-FTIR favorece a aquisição de espectros no infravermelho médio visto que apenas uma pequena porção de amostra é exigida para a medida.

Os espectros brutos das amostras de bio-óleos produzidos via liquefação térmica a partir de diferentes biomassas e solventes de produção estão dispostos na Figura 7. É possível observar que na região final em destaque no espectro (900 – 550 cm^{-1}), praticamente não há informação útil (bandas bem definidas), portanto, a faixa de trabalho foi reduzida para 4000 – 900 cm^{-1}. Nesta região percebe-se a presença considerável de variação da linha de base nos espectros das amostras, o qual pode estar associado ao espalhamento da radiação devido à natureza das amostras, característica comum em dados espectrais de amostras complexas como o bio-óleo.

Considerando os espectros da Figura 7, na faixa de trabalho, é possível observar bandas de absorção para todas as amostras na região dos estiramentos de ligações: O – H (3600 – 3000 cm^{-1}), C – H (3000-2800 nm), carbonila (C = O, aproximadamente 1700 cm^{-1}), C – O (1200 – 1000 cm^{-1}), bem como na região de (1600 – 1500 cm^{-1}) que pode estar associado ao estiramento C = C, em alcenos e/ou compostos aromáticos (PAVIA *et al.*, 2015). Tais bandas sugerem a presença de compostos majoritariamente oxigenados na composição dos bio-óleos. Esta afirmação ganha respaldo devido à composição das biomassas de partida, que são constituídas em grande parte por polissacarídeos como a celulose e a hemicelulose, além de lignina (ricos em grupos oxigenados). Esta observação apresenta aderência a trabalhos recentes publicados sobre o tema, em que análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) de amostras de bio-óleo obtidos por HTL indicaram a presença majoritária de moléculas oxigenadas na composição do bio-óleo (SILVA *et al.*, 2024).

Figura 7 – Espectros MIR brutos de bio-óleos produzidos via liquefação térmica em batelada



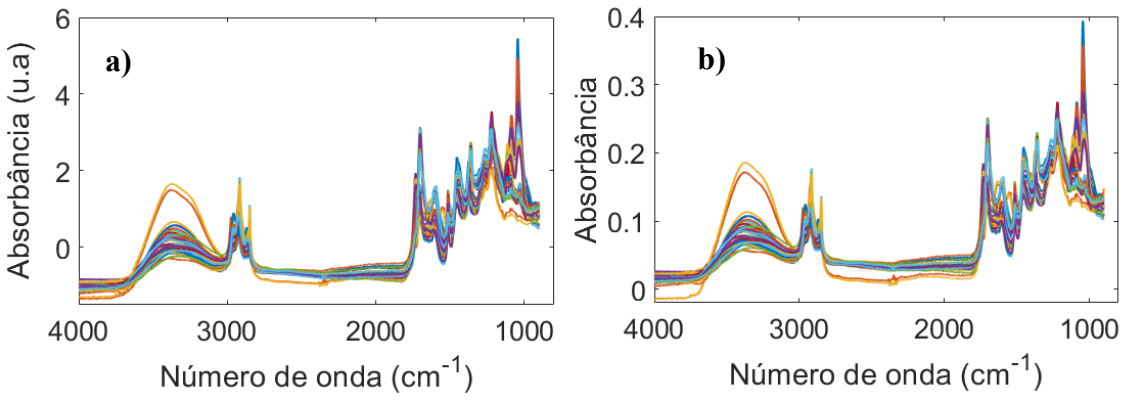
Fonte: O autor (2025)

4.1 PRÉ-PROCESSAMENTO DA MATRIZ ESPECTRAL

Conforme discutido na seção anterior, evidencia-se a influência de efeitos físicos sobre a aquisição dos dados espectrais por meio da variação de linha de base e inclinação para grande parte das amostras. Visando compensar esses efeitos, foram testados os pré-processamentos: SNV, MSC e primeira derivada com filtros Savitzky-Golay, considerando um polinômio de 2º grau e janelas de 25 pontos.

Os métodos de pré-processamentos MSC e SNV apresentaram desempenho semelhante para correção do efeito aditivo, porém, algumas regiões não puderam ser completamente corrigidas de modo satisfatório, especialmente na região inicial do espectro (4000 – 2850 cm^{-1}), conforme descrito na Figura 8.

Figura 8 – Espectros de bio-óleos pré-processados a partir dos métodos **(a)** SNV e **(b)** MSC

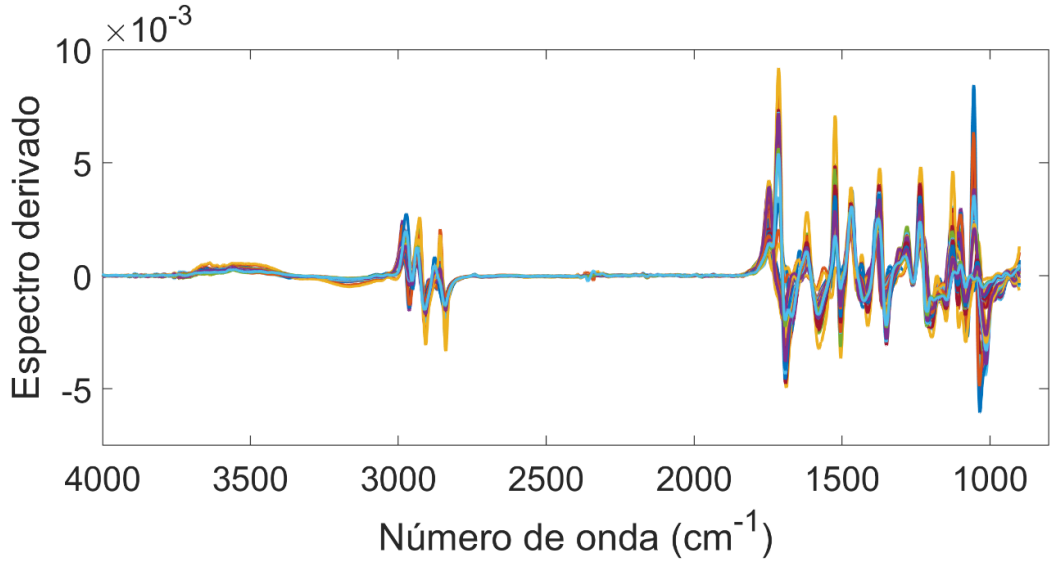


Fonte: O autor (2025)

Em especial, as amostras de bio-óleo produzidas a partir de celulignina e água (CAs) apresentaram um perfil espectral diferente da maioria das outras amostras, conforme descrito na Apêndice A. Visto que a biomassa de partida (celulignina) é resultante de um tratamento químico prévio para redução da lignina, portanto foi a única dentre as matérias-primas empregadas que não foi utilizada em seu estado bruto.

Por outro lado, a derivação espectral por meio do uso da primeira derivada com filtros Savitzky-Golay utilizando uma janela de 25 pontos apresentou resultado positivo na correção dos espectros brutos, sendo capaz de eliminar o efeito de espalhamento nos espectros das amostras (Figura 9). Variações de tamanho de janela foram testadas, mas praticamente não houve ganho significativo da qualidade das bandas, em termos de redução de ruído, visto que a faixa de trabalho é cerca de 100 (cem) vezes maior que a janela utilizada.

Figura 9 – Espectros pré-processados com 1ª derivada com filtro de Savitzky-Golay e polinômio de 2º grau ajustado para uma janela de 25 pontos.



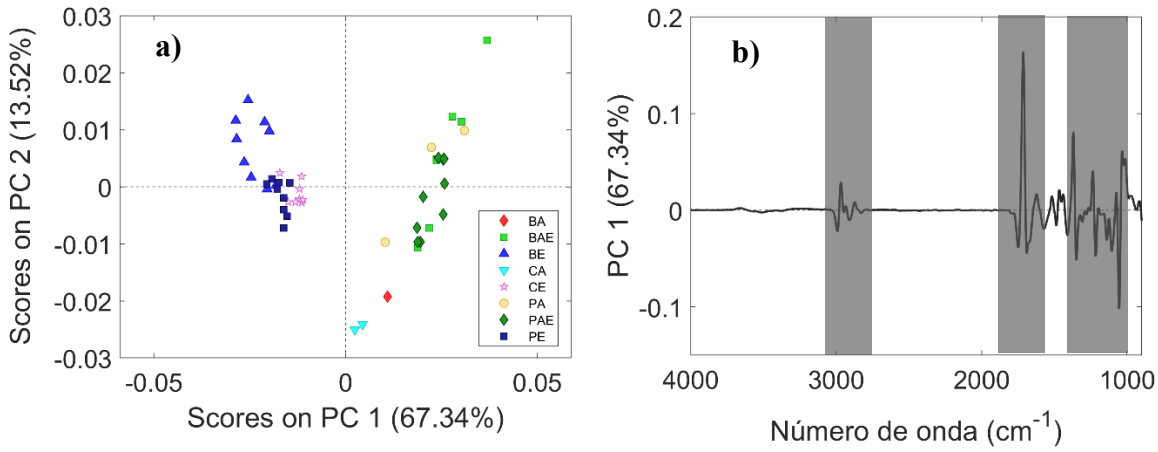
Fonte: O autor (2025)

4.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA

Uma análise exploratória (PCA) foi realizada a partir dos dados pré-processados empregando diferentes pré-processamentos, no entanto, definiu-se a 1ª derivada com filtros Savitzky-Golay e polinômio de 2º grau, ajustado para uma janela de 25 pontos, porque foi a técnica que melhor corrigiu os desvios espectrais associados a efeitos físicos (Figura 9), bem

como, evidenciou as similaridades das amostras produzidas a partir de diferentes solventes de produção (Figura 10). Antes da modelagem, os dados foram centrados na média.

Figura 10 – PCA construída para o a matriz de dados pré-processada a partir da 1ª derivada com filtro de Savitzky-Golay e polinômio de 2º grau, para uma janela de 25 pontos seguindo de centragem na média **(a)** escores de PC1 x PC2 e **(b)** *loadings* de PC1.



BA – Bagaço de cana-de-açúcar e água como solvente de produção.

BAE – Bagaço de cana-de-açúcar e uma mistura de água/etanol como solvente de produção.

BE – Bagaço de cana-de-açúcar e etanol como solvente de produção.

CA – Celulignina e água como solvente de produção.

CE – Celulignina e etanol como solvente de produção.

PA – Palha de cana-de-açúcar e água como solvente de produção.

PAE – Palha de cana-de-açúcar e uma mistura de água/etanol como solvente de produção.

PE – Palha de cana-de-açúcar e etanol como solvente de produção.

Fonte: O autor (2025)

Conforme o gráfico dos escores (Figura 10a), as duas primeiras componentes principais são capazes de explicar 80,86% da variabilidade da matriz de dados. É possível observar que a primeira componente principal (PC1) destaca a diferença entre as amostras de bio-óleos produzidas com diferentes tipos de solvente de produção (água e etanol), independentemente do tipo de biomassa empregada. Percebe-se ainda que os bio-óleos produzidos a partir de misturas de solventes água/etanol (BAEs e PAEs), cuja menor proporção de água foi 70%, apresentaram similaridade com aquelas produzidos apenas com água. Adicionalmente, os *loadings* de PC1 (Figura 10b), destacam as regiões em torno de 1714 cm^{-1}, 1360 cm^{-1} e 1054 cm^{-1} que podem estar associadas aos estiramentos referentes as vibrações (C = O) e (C – O). Pode-se identificar ainda que os *loadings* de PC1 destacam a faixa entre

aproximadamente 3000 e 2850 cm^{-1} (estiramento C – H), indicando a presença de componentes alifáticos e oxigenados nos bio-óleos.

4.3 CONSTRUÇÃO DO MODELO DE CALIBRAÇÃO PARA PREVISÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Para a construção dos modelos PLS, as 48 amostras foram divididas dois subconjuntos: o de calibração (34 amostras – 70%) e o de previsão (14 amostras – 30%) de acordo com o algoritmo Duplex (SNEE, 1977). A faixa de concentração para os valores de referência (PCS) para o conjunto de amostras variou de 26,02 $MJ.kg^{-1}$ e 32,09 $MJ.kg^{-1}$, os quais foram descritos no Apêndice B de acordo com os parâmetros de produção envolvidos (biomassa e solvente de produção). Embora a derivação espectral tenha apresentado resultado relevante para o destaque de similaridades entre amostras na PCA, para a etapa de desenvolvimento dos modelos de regressão, outros métodos de pré-processamento também foram testados e o desempenho dos modelos foram avaliados considerando as figuras de mérito de cada modelo (Tabela 5).

Tabela 5 – Figuras de mérito para os modelos de regressão PLS construídos para a determinação de PCS em bio-óleos

Pré-proc.	**VLs**	**RMSEC ($MJ.kg^{-1}$)**	**RMSECV ($MJ.kg^{-1}$)**	***bias* cv.**	**R^2 pred.**	**RMSEP ($MJ.kg^{-1}$)**	***bias* pred.**
MSC	4	0,55	0,81	-0,07	0,81	0,71	0,13
SNV	4	0,55	0,78	-0,06	0,82	0,70	0,13
1ª derivada de Sav-Gol.	5	0,47	0,66	-0,05	0,92	0,48	-0,09

Fonte: o autor (2025)

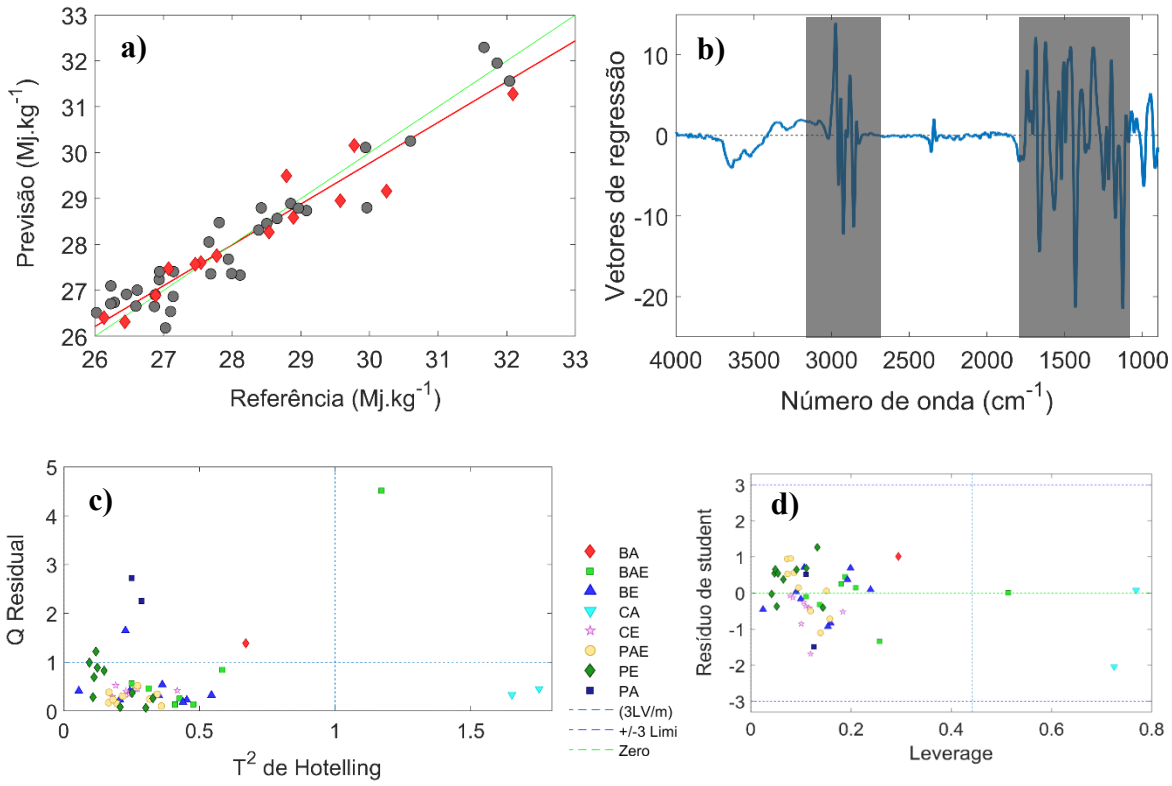
As figuras de mérito (Tabela 5) demonstram que os modelos construídos utilizando diferentes métodos de pré-processamento apresentaram valores de RMSEP que variam entre 0,48 e 0,71 $MJ.kg^{-1}$. Para os modelos construídos utilizando tanto SNV quanto MSC, os resultados referentes aos erros (RMSEC, RMSECV e RMSEP) foram muito próximos, bem como apresentaram mesma complexidade (ambos exigiram 4 variáveis latentes). Além disso, considerando ainda o modelo construído a partir da derivação espectral, o qual exigiu 5

variáveis latentes, não se evidenciou diferença estatística quanto a capacidade preditiva (RMSEP) entre todos os modelos segundo teste F para o nível de 95% de confiança.

Adicionalmente, o teste *t-student* realizado com significância de 0,05 não identificou a presença de erros sistemáticos significativos (*bias*) para os modelos avaliados.

Embora não tenham sido identificadas diferenças estatísticas entre as figuras de mérito (RMSEP) dos modelos desenvolvidos, e a derivação espectral tenha exigido 1 variável latente a mais que os demais, este último ainda sim foi considerado o modelo mais adequado para previsão do PCS (Figura 11). Essa decisão foi tomada devido ao maior valor de R^2 e ao fato de que o erro relativo (valor do RMSEP em comparação à faixa de calibração) é menor do que 10%, o que não ocorre no caso dos modelos pré-processados com SNV e MSC, tornando-o mais adequado entre os três.

Figura 11 – Parâmetros para o modelo pré-processado com 1ª derivada de Savitzky-Golay para determinação do PCS $MJ.kg^{-1}$ (a) valores preditos *versus* valores de referência; (b) vetores de regressão e (c) gráfico do resíduo de *student versus leverage*



Fonte: O autor (2025).

De modo geral, é possível observar que há uma distribuição satisfatória das amostras entre os conjuntos de calibração e previsão quanto ao preenchimento da regressão (Figura 11). Especificamente, há uma maior concentração de amostras no início da faixa estudada, contando

com 37 amostras distribuídas no intervalo entre 26,02 $MJ.kg^{-1}$e 29,01 $MJ.kg^{-1}$ (cerca de metade do intervalo dos valores de PCS medidos). Porém, a parte final da faixa possui um número limitado de amostras, com apenas 11, com valores de PCS entre 29,01 $MJ.kg^{-1}$e 32,09 $MJ.kg^{-1}$. Devido à escassez de amostras com valores de PCS mais altos (acima de 29 $MJ.kg^{-1}$), o modelo tende a apresentar pior desempenho na previsão de valores nessa faixa. Por essa razão, um ponto que poderia melhorar a capacidade preditiva do modelo seria adicionar mais amostras contendo valores de PCS mais altos. Apesar dessa questão, a regressão ainda apresenta boa concordância com a bissetriz.

A partir da avaliação dos vetores de regressão (Figura 11b), é possível observar um destaque para as bandas das regiões próximas entre 3000 e 2800 cm^{-1}, que estão associadas a vibrações específicas de cadeias alifáticas (estiramento C – H). Além disso, também é possível observar que há destaque para as bandas presentes na região da carbonila e em parte da região de impressão digital (1500 – 1000 cm^{-1}), na qual estão presentes grupos, como: C – O, C = C, etc. Ligações essas, presentes em moléculas majoritariamente oxigenadas, conforme já esperado devido as matérias-primas empregadas. Devido ao efeito da derivação espectral, a interpretação mais específica das bandas torna-se um pouco mais difícil, visto que a atribuição de bandas não pode ser realizada diretamente.

De forma resumida, os vetores de regressão representam a contribuição de cada variável (neste caso, regiões ao longo do espectro MIR) para a capacidade de predição do modelo. A relação dessas variáveis com a capacidade positiva de predição do PCS pode ser compreendida, segundo Al-Degs, Al-Ghouti e Walker (2012), de acordo com a influência que os átomos dos elementos C e H tem sobre o valor final do PCS. Em uma análise que correlacionou os teores de carbono e hidrogênio com os valores obtidos para o PCS, foi percebido que quanto maior o teor de ambos – especialmente de hidrogênio – em petrodiesel, maior é a quantidade de energia liberada na queima do combustível. Bio-óleos podem ser descritos como material orgânico que armazena energia na forma de carbono e hidrogênio (TEOH et al., 2024; BAISCH et al., 2025).

Existem trabalhos da literatura que buscam relacionar de forma similar como a composição química de um bio-óleo pode influenciar os seus valores energéticos, como o trabalho realizado por Toor et al. (2011), que denota a forma com que bio-óleos obtidos através da HTL tendem a possuir valor de PCS superior quando seus teores de C e H são maiores com relação aos teores de O e H. Além disso, esse trabalho também relata como a presença de compostos capazes de serem quebrados em longas cadeias de hidrocarbonetos (como ácidos graxos e aminoácidos) na biomassa tende a gerar óleos com boas propriedades energéticas.

Outro trabalho que corrobora essa tese é o de Sheng e Azevedo (2004), que demonstrou a influência direta das proporções de carbono e hidrogênio no aumento gradativo de PCS em óleos obtidos através de diferentes biomassas. Dessa forma, é seguro relacionar as bandas relacionadas a hidrocarbonetos com o poder preditivo dos modelos com relação ao poder calorífico superior.

Em paralelo, observando o gráfico de resíduos (Figura 11c), é possível perceber boa qualidade do ajuste do modelo de acordo com a estratégia de pré-processamento adotada, a qual foi capaz de minimizar as diferenças entre os bio-óleos produzidos a partir de diferentes condições experimentais, bem como matérias-primas e solventes de produção. É possível ainda observar 2 amostras de bio-óleos produzidas por celulignina (biomassa) e água como solvente de produção (CAs) com valores maiores para T^2 de Hotteling, bem como para *leverage* (Figura 11d), indicando a maior influência dessas sobre o modelo. No entanto, isto pode ser explicado devido a diferença no perfil espectral dessas amostras frente as demais (Apêndice A). Como ambas estão bem previstas (Figura 11a), não foram consideradas amostras anômalas.

Similarmente, a amostra classificada como BAE, produzida a partir de bagaço de cana-de-açúcar e uma mistura de água/etanol como solvente, apresenta Q residual mais alto. Tal amostra apresenta bandas com maior amplitude na região de impressão digital (Apêndice A), o que a coloca em posição de destaque em relação as demais. Considerando que a derivação espectral evidencia ainda mais as diferenças entre as amostras, ela pode então ter sido destacada com maior resíduo. Entretanto, como ela também aparece bem prevista na regressão, não foi removida.

Buscando comparar o desempenho do modelo e a conformidade com outros modelos similares, foi feita uma compilação de resultados da literatura envolvendo a construção de modelos de regressão PLS para a determinação de PCS em bio-óleos. No entanto, até o momento, não foi encontrado nenhum trabalho que descreva a construção de um modelo multivariado para estimar o poder calorífico de bio-óleos produzidos a partir de liquefação térmica baseados em dados adquiridos via espectroscopia MIR. Por isso, os trabalhos utilizados na comparação foram de bio-óleos obtidos através de pirólise em combinação com espectroscopia NIR ou MIR. A Tabela 5 reúne os dados encontrados na literatura, especificando para cada caso, a combinação de técnicas utilizada para o desenvolvimento.

Tabela 6 – Figuras de mérito descritas por diferentes trabalhos da literatura dedicados à construção de modelos de regressão PLS para a predição de PCS em bio-óleos e biomassas

Trabalhos	**VLs**	**Tipo de material**	**Biomassa**	**Método**	**RMSEC ($MJ.kg^{-1}$)**	**RMSEP ($MJ.kg^{-1}$)**	**R^2 pred**	***bias* pred**	***Faixa* ($MJ.kg^{-1}$)**
Presente estudo	5	Bio-óleo	B, C e P	MIR e HTL	0,47	0,48	0,92	-0,09	6,06
[1]	2	BL	*Pinus halepensis*	MIR e pirólise	0,50	0,54	0,84	0,11	5,30
[2]	5	BC	*Picea abies*	NIR	0,43	0,48	-	-0,04	1,50

Fonte: o autor (2025); Veses et al., 2018; Torbjörn & Rhén, 2005.

VLs: variáveis latentes

[1]: Veses et al., 2018

[2]: Torbjörn & Rhén, 2005

B, P e C: Bagaço de cana, palha de cana e celulignina.

BL: Biocombustível líquido; BC: Biocombustível sólido.

Como evidenciado na Tabela 6, a literatura relacionada a trabalhos dedicados à predição de parâmetros energéticos de bio-óleos é bastante escassa. Veses et al. (2018), construíram um modelo similar ao desenvolvido neste trabalho, com o objetivo de estimar o poder calorífico (e outras propriedades) de um biocombustível obtido a partir do craqueamento catalítico dos vapores de bio-óleos de pirólise de *Pinus halepensis*. O modelo PLS foi desenvolvido utilizando espectros coletados de 70 amostras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, das quais 34 foram separadas para etapa de validação externa da modelagem. Fazendo uma comparação direta entre os resultados, os valores obtidos em ambos os trabalhos foram estatisticamente iguais (considerando o teste F a 95% de confiança). Embora o modelo PLS descrito por Veses et al. (2018) tenha exigido apenas 2 variáveis latentes, apresenta faixa menor de PCS (5,30 $MJ.kg^{-1}$) que o do presente trabalho, bem como foi dedicado a um único bicombustível produzido com apenas um tipo de biomassa e já submetido a etapa de *upgrade*. Portanto, o modelo descrito neste trabalho, embora mais complexo (5 VLs), é mais robusto por utilizar bio-óleos brutos e produzidos a partir de diferentes biomassas, condições experimentais

e solventes de produção, além de apresentar maior faixa de PCS medidos, conforme resumido na Tabela 6.

Um ponto a se levar em consideração na análise dos coeficientes de regressão do trabalho de Veses *et al.* (2018) é a semelhança das bandas de destaque, especialmente a alocada na região entre 3000 e 2800 cm^{-1}. Como o trabalho deste outro grupo buscou criar modelos de predição para outros parâmetros, como teor de carbono no biocombustível, uma das análises disponível foi a dos coeficientes de regressão deste outro modelo. Comparando os coeficientes dos modelos de predição de PCS e de teor de carbono, as bandas destacadas em ambos os gráficos são as mesmas, corroborando ainda mais o raciocínio que relaciona o PCS com a quantidade de carbono na estrutura do bio-óleo.

Buscando realizar outras comparações, o universo da literatura foi expandido também para biocombustíveis sólidos. O trabalho desenvolvido por Torbjörn & Rhén (2005) desenvolveu modelos de determinação de teor de água, teor de cinzas e poder calorífico para madeira de caule e galhos de árvore de abeto norueguês (*Picea abies*). Esse material é utilizado como meio de obtenção de fins energéticos, e por isso é considerado um biocombustível. No modelo desenvolvido pela dupla, obtiveram-se valores de RMSEC e RMSEP de 0,43 e 0,48, respectivamente. Os valores estão relativamente próximos dos obtidos neste trabalho para os mesmos parâmetros (0,47 e 0,48). Quando se leva em consideração que a matriz do abeto norueguês é mais simples, visto que além da biomassa há ainda os solventes para tornar a matriz dos bio-óleos mais complexa, fica ainda mais claro o quanto os resultados obtidos são satisfatórios.

Apesar dos bons resultados, o modelo desenvolvido no presente trabalho poderia ter uma precisão e acurácia maiores. O erro relativo, considerando a faixa de valores de referência estudada (6,07 $MJ.kg^{-1}$) é de aproximadamente 8,0 %. Isso ocorre pois a faixa de variabilidade é relativamente estreita, o que faz com que o modelo desenvolvido seja limitado com relação a bio-óleos de matrizes similares que apresentem valores mais próximos das faixas limite (aproximadamente 26 $MJ.kg^{-1}$ e 32,1 $MJ.kg^{-1}$). Um intervalo mais extenso atrelado a amostras de PCSs maior, poderia gerar um erro relativo menor, mas também impactaria positivamente nas figuras de mérito do modelo.

O poder calorífico é um dos parâmetros mais importantes para os combustíveis. A Tabela 6 reúne o valor do poder calorífico médio dos principais combustíveis utilizados.

Tabela 7 – Valor do poder calorífico superior de diversos combustíveis de diferentes tipos

Combustível	**Propriedade**
Sólidos	**PCS ($MJ.kg^{-1}$)**
Carvão	29,6
Coque do petróleo	31,3
Lignito	14,0
Líquidos	**-**
Acetona	31,8
Butano	49,1
Diesel	45,6
Etanol	29,7
GLP	55,2
GNL	49,3
Gasolina	46,4
Glicerina	19
Querosene	46,2
Metil-éster (biodiesel)	40,2
Propano	50,4
Gasosos	**-**
Acetileno	49,9
Amônia	22,5
Gás natural (USA)	52,2
Hidrogênio	141,7
Metano	55,5

Fonte: *The Engineering Toolbox* (2003)

Como é possível observar a partir da Tabela 7, os valores médios de poder calorífico de combustíveis fósseis líquidos tradicionais são maiores do que o valor do poder calorífico médio das amostras de bio-óleo estudadas neste trabalho (considerando as 48 amostras, o valor é de 28,16). Isso ocorre pois, mesmo com a redução de compostos oxigenados da biomassa no

processo de liquefação (através da desidratação e descarboxilação), o bio-óleo ainda possui uma quantidade expressiva desses compostos, como pode ser observado nos espectros de infravermelho do conjunto e composição obtidos via GCMS em trabalhos como de Silva et al. 2024. Essa influência de grupos funcionais com o oxigênio na redução do poder calorífico médio se deve a fatores estruturais e termodinâmicos, já que o oxigênio – diferente do carbono e do hidrogênio – não contribui diretamente com energia na combustão. Somado a isso, a presença de oxigênio significa que menor será o teor de carbono e hidrogênio, reduzindo a energia potencial a ser liberada por unidade de massa. Bio-óleos obtidos a partir de liquefação térmica e pirólise geralmente precisam passar por processos de *upgrading* (hidrogenação, craqueamento catalítico ou destilação, por exemplo) que proporcionam a redução das frações oxigenadas. Um exemplo disso é o trabalho realizado por Muangsuwan *et al.* (2021), que relatou como a hidrogenação catalítica aumentou de forma considerável o conteúdo energético de bio-óleos obtidos a partir da casca de frutos de palmeira em glicerol (STL). Neste estudo, os valores de poder calorífico do bio-óleo antes e depois do processo de hidrogenação com diferentes catalisadores foram comparados. O valor do PCS do bio-óleo cru foi de 36,67 $MJ.kg^{-1}$, com o resultado mais positivo sendo obtido através do processo a 350 °C e utilizando os catalisadores Co/Al_2O_3, alcançando o valor de 42,53 $MJ.kg^{-1}$ (um aumento de 5,86 $MJ.kg^{-1}$).

Observando os dados presentes nas tabelas do Apêndice B, que descrevem os dados de poder calorífico superior para todas as amostras utilizadas na construção dos modelos, é possível perceber um padrão entre os valores de PCS. Valores mais altos foram observados (aproximadamente entre 27 a 32 $MJ.kg^{-1}$) para as amostras produzidas utilizando água ou uma mistura de água/etanol (mínimo de 70:30). Por outro lado, as amostras produzidas utilizando etanol como solvente apresentaram valores mais baixos de PCS (aproximadamente entre 26 a 28 $MJ.kg^{-1}$), com exceção das amostras produzidas a partir de celulignina e etanol (CEs), as quais demonstraram valores de PCS intermediários (aproximadamente de 27 a 30 $MJ.kg^{-1}$). Conforme mencionado anteriormente, o tratamento prévio aplicado à celulignina pode ter influenciado na composição da biomassa de partida, de modo a favorecer a produção de bio-óleos com maior valor de PCS mesmo utilizando etanol como solvente.

Considerando a amostra de HTL do presente trabalho com o maior valor de PCS (32,09 $MJ.kg^{-1}$), ela possui maior poder calorífico do que o etanol (29,7 $MJ.kg^{-1}$), o combustível veicular renovável mais utilizado do Brasil. Esse fato evidencia ainda mais o potencial de utilização deste tipo de bio-óleo após o *upgrade* para servir como alternativa de combustível renovável para uma matriz mais limpa, seja de modo integral ou como *blends*.

5. CONCLUSÃO

A espectroscopia MIR associada a métodos quimiométricos mostrou desempenho satisfatório para a determinação do poder calorífico superior de bio-óleos produzidos através de diferentes matérias-primas e liquefação térmica. As técnicas empregadas geraram uma forma não destrutiva, muito mais rápida e menos laboriosa do que o método tradicional de determinação utilizando a calorimetria de combustão.

A análise exploratória por meio da PCA permitiu observar a separação dos bio-óleos de acordo com o solvente empregado na produção independente do tipo da biomassa. Além disso, o modelo de calibração multivariada PLS construído para a determinação do poder calorífico superior das amostras de bio-óleo apresentou boa capacidade preditiva quando comparado aos modelos reportados pela literatura. Dentre os modelos testados, aquele construído a partir da derivação espectral demonstrou o melhor desempenho (RMSEP = 0,48% e R^2 pred. = 0,92 e ausência de erros sistemáticos significativos).

Os bio-óleos produzidos apresentaram potencial quanto ao seu possível uso como biocombustível ou *blends*, especialmente quanto ao valor energético atribuído. O poder calorífico de algumas amostras superou o poder calorífico médio do etanol, e os valores podem ser ainda melhores após etapas de *upgrade*.

Este trabalho teve como principal objetivo preencher a lacuna existente quanto ao desenvolvimento de modelos multivariados para a determinação de poder calorífico em bio-óleos obtidos através da liquefação térmica utilizando a espectroscopia no infravermelho médio (FTIR), e é possível afirmar que este objetivo foi atingido de maneira satisfatória.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Espera-se estender a faixa de trabalho (neste caso, o intervalo de poder calorífico gerado pelas amostras). Para isso, seria necessário fornecer mais variabilidade ao conjunto de dados, amostras com valores de referência (PCS) menores do que o menor valor (26,02 $MJ.kg^{-1}$) e maiores do que o maior valor (32,09 $MJ.kg^{-1}$). Além disso, realizar a coleta de mais dados dentro da faixa de trabalho seria ideal, especialmente a partir do valor que divide a faixa ao meio (isto é, valores maiores que 29,01 $MJ.kg^{-1}$). A integração desses dados ao modelo já construído ajudaria a torná-lo ainda mais robusto.

Com relação à temática trabalhada, não foram encontrados trabalhos que tratassem da construção de modelos multivariados que envolvessem bio-óleos de TL e espectroscopia no infravermelho próximo ou médio. Isso significa que há uma grande oportunidade para o desenvolvimento de trabalhos nesta temática que explorem equipamentos portáteis no infravermelho próximo.

Além disso, os bio-óleos utilizados neste trabalho podem passar por processos de *upgrading*, o que cria a oportunidade de explorar quais são os métodos mais eficazes para potencializar as propriedades termoquímicas de bio-óleos destas matrizes. Atrelado a isso, também seria possível construir novos modelos que buscassem determinar essas características, como o próprio poder calorífico superior e o teor de água (um dos temas mais recorrentes quando se trata de biocombustíveis no geral).

REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Y. S.; AL-GHOUTI, M.; WALKER, G. Determination of higher heating value of petro-diesels using mid-infrared spectroscopy and chemometry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 107, n. 2, p. 853–862, 11 maio 2011.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1910–1916, 2009.

ANDRADE, F. M.; SALES, R. F.; SILVA, N. C.; PIMENTEL, M. F. Calibration with virtual standards for monitoring biodiesel production using a miniature NIR spectrometer. Talanta, v. 243, p. 123329, 2022.

ANDRADE, F. M.; SILVA, R. S.; RODRIGUES, J. M. S.; DANIELSKI, L.; SIMÕES, D. A.; COCCHI, M.; PIMENTEL, M. F. CHARACTERIZATION OF BIO-OIL SAMPLES OBTAINED FROM THERMAL LIQUEFACTION. In: Colloquium Chemometricum Mediterraneum, 2023, Pádua. Book of Abstracts, v. 4, p. 155–156.

ANDRADE, F. M. Desenvolvimento de métodos analíticos para caracterização de biocombustíveis empregando técnicas quimiométricas. 2024. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2024.

ANDRADE, F. M. Monitoramento em tempo real da produção de biodiesel utilizando um espectrômetro NIR ultracompacto e controle estatístico multivariado de processos. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

ANKATHI, S. *et al.* Greenhouse gas emissions from the global transportation of crude oil: Current status and mitigation potential. Journal of Industrial Ecology, v. 26, n. 6, 23 mar. 2022.

ANTON PAAR WIKI. *Attenuated total reflectance (ATR).* Disponível em: < wiki.anton-paar.com/en/attenuated-total-reflectance-atr >. Acesso em 20 de maio de 2025.

ARANGUES, I. R. *et al.* Veículos elétricos: Um estudo descritivo de seus impactos ambientais. Research, Society and Development, v. 11, n. 11, p. e10111132235, 13 ago. 2022.

ARTURI, K. R.; KUCHERYAVSKIY, S.; SOGAARD, E. G. Fuel Processing Technology, 150, 94–103, 2016.

BAISCH, J. S. et al. Promising products based on hydrothermal liquefaction of agricultural biomass: an overview. Discover Applied Sciences, v. 7, n. 5, 1 maio 2025.

BIAKTLUANGA, L. *et al.* Analysis of gasoline quality by ATR-FTIR spectroscopy with multivariate techniques. Results in Chemistry, v. 8, p. 101575–101575, 1 jun. 2024.

BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 21, n. 4, p. 240–250, 2002.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2024. Rio de Janeiro: ANP, 2024. Disponível em: https://www.gov.br/anp/...2024. Acesso em: 20 de maio de 2025.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and Bioenergy, v. 38, p. 68–94, mar. 2012.

CAO, L.; ZHANG, C.; CHEN, H.; TSANG, D. C. W.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. Bioresource Technology, 245, 1184–1193, 2017.

CARNEIRO, H. S. P. Determinação de adulteração de etanol combustível com metanol através de análise multivariada no FT-MIR e FT-NIR. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, 2008.

CHAGAS, I. P. Desenvolvimento de um fotômetro portátil NIR para determinação do teor de água no álcool combustível e do teor de etanol na gasolina. 2006. Tese (Doutorado em Química) – Unicamp, Campinas, SP, 2006.

CHEN, W.-T. et al. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil. Bioresource Technology, v. 152, p. 130–139, jan. 2014.

CLIVELARO, A. A. et al. Challenges in Agricultural Land Allocation: Biofuel Versus Food Production in Brazil. Revista de Gestão Social e Ambiental, v. 19, n. 3, p. e09314, 19 mar. 2025.

CORREIA, R. M. et al. Portable near infrared spectroscopy applied to fuel quality control. Talanta, v. 176, p. 26–33, 1 jan. 2018.

DE CAPRARIIS, B. et al. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. Fuel, v. 208, p. 618–625, nov. 2017.

DEUBER, R. S. et al. Techno-economic assessment of HTL integration to the Brazilian sugarcane industry: An evaluation of different scenarios. Industrial Crops and Products, v. 173, p. 114139–114139, 22 out. 2021.

DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. Energy Conversion and Management, v. 50, n. 9, p. 2239–2249, set. 2009.

ENGINEERING TOOLBOX**.** Fuels - Higher Calorific Values. Disponível em: < https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html >. Acesso em: 26 jul. 2025.

FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. Revista Liberato, v. 12, n. 17, p. 07–16, 2011.

FERREIRA, M. Uso de FT-MIR e calibração multivariada por MCR-ALS e SVR na determinação do teor de bioquerosene de macaúba e palmiste em misturas com querosene de aviação. 8 jan. 2021.

GARCÍA, T. et al. Determining Bio-Oil Composition via Chemometric Tools Based on Infrared Spectroscopy. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 5, n. 10, p. 8710–8719, 20 set. 2017.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E.; KAISER, M. J. Petroleum Refining: Technology and Economics. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2007.

GRANDE, L. et al. Hydrothermal Liquefaction of Biomass as One of the Most Promising Alternatives for the Synthesis of Advanced Liquid Biofuels: A Review. Materials, v. 14, n. 18, p. 5286, 14 set. 2021.

GRAY, N. et al. Decarbonising ships, planes and trucks: An analysis of suitable low-carbon fuels for the maritime, aviation and haulage sectors. Advances in Applied Energy, v. 1, p. 100008, fev. 2021.

HARISANKAR, S. et al. Effects of aqueous phase recirculation on product yields and quality from hydrothermal liquefaction of rice straw. Bioresource Technology, v. 342, p. 125951, dez. 2021.

HONORATO, F. A. et al. Using principal component analysis to find the best calibration settings for simultaneous spectroscopic determination of several gasoline properties. **Fuel**, v. 87, n. 17-18, p. 3706–3709, 17 jul. 2008.

HUNT, R. History of Spectroscopy – an essay. ResearchGate, 2011.

JATOI, A. S. et al. Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic and Protein-Containing Biomass: A Comprehensive Review. Catalysts, v. 12, n. 12, p. 1621, 9 dez. 2022.

KARGBO, H.; HARRIS, J. S.; PHAN, A. N. “Drop-in” fuel production from biomass: Critical review on techno-economic feasibility and sustainability. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 135, p. 110168, jan. 2021.

KRUSE, A.; DAHMEN, N. Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis? The Journal of Supercritical Fluids, v. 134, p. 114–123, abr. 2018.

LAZZARI, E. et al. Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. Industrial Crops and Products, v. 111, p. 856–864, 1 jan. 2018.

LIRA, L. et al. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. Microchemical Journal, v. 96, n. 1, p. 126–131, 1 set. 2010.

LIU, M. et al. Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Algae for Production of Bio-oil with Solid Superacid Catalyst SO_2^{4-}/ZrO_2. Journal of Ocean University of China, v. 21, n. 5, p. 1214–1226, 12 set. 2022.

LÓPEZ BARREIRO, D. et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. Biomass and Bioenergy, v. 53, p. 113–127, jun. 2013.

LUCENA, P. G. C. Uso de técnicas espectroscópicas e quimiométricas para reconhecimento de padrões e predição de parâmetros de solos tropicais sob diferentes condições climáticas. 2022. Dissertação (Mestrado em Química) – UFPE, Recife, 2022.

MANCINI, M. et al. Prediction of gross calorific value and ash content of woodchip samples by means of FT-NIR spectroscopy. Fuel Processing Technology, v. 169, p. 77–83, jan. 2018.

MAZZA, D.; CANUTO, E. Depletion of fossil fuel reserves and projections of CO_2 concentration in the Earth atmosphere. arXiv (Cornell University), 1 jan. 2022.

MELO, V. P. F. Estudo da fadiga térmica em ferro fundido vermicular para aplicação em cabeçotes automotivos. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFES, Vitória, 2021.

MICHELETTI, D. et al. A transição para energias renováveis: Impactos Econômicos e Ambientais da implementação de Tecnologias Sustentáveis. IOSR Journal of Business and Management (IOSR-JBM), vol. 27 (2025), p. 13–24.

MONTEIRO, L. L. et al. Quality Monitoring of Biodiesel and Diesel/Biodiesel Blends: A Comparison between Benchtop FT-NIR versus a Portable Miniaturized NIR Spectroscopic Analysis. Processes, v. 11, n. 4, p. 1071, 3 abr. 2023.

MUANGSUWAN, C. et al. Upgrading of Light Bio-oil from Solvothermolysis Liquefaction of an Oil Palm Empty Fruit Bunch in Glycerol by Catalytic Hydrodeoxygenation Using NiMo/Al2O3 or CoMo/Al2O3 Catalysts. ACS Omega, v. 6, n. 4, p. 2999–3016, 21 jan. 2021.

NAPOLEÃO, Tasso Augusto. Uma pequena história da espectroscopia. Grupo Alfa Crucis, [s. l.], p. 1–15, 30 mar. 2020. Disponível em: https://alfacrucis.org/...espectroscopia/. Acesso em: 20 set. 2021.

OLIVIERI, A. C. Mathematical Pre-processing. Springer eBooks, p. 139–158, 1 jan. 2018.

OLIVIERI, A. C. The Partial Least-Squares Model. Introduction to Multivariate Calibration, p. 103–121, 2018.

PAVIA, D. et al. Introduction to spectroscopy. 5. ed. [s.l.] Stamford Cengage Learning, 2015.

PETITINGA FILHO, André Luiz Bastos. Aproveitamento energético de resíduos de biomassa provenientes de vegetação retirada para obra de barragem. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola Politécnica, USP, São Paulo, 2020.

PIMENTEL, M. et al. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. Microchemical Journal, v. 82, n. 2, p. 201–206, abr. 2006.

PROTÁSIO, T. DE P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. Pesquisa Florestal Brasileira, v. 31, n. 66, p. 113–122, 30 jun. 2011.

RANZAN, L.; TRIERWEILER, L. F.; TRIERWEILER, J. O. Prediction of sulfur content in diesel fuel using fluorescence spectroscopy and a hybrid ant colony – Tabu Search algorithm with polynomial bases expansion. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 206, p. 104161, nov. 2020.

RASPE, D. T.; GARCIA, V. A.; SILVA, C. D. Determinação de ésteres etílicos de ácidos graxos por espectroscopia FT-NIR e calibração multivariada em reações de transesterificação. e-xacta, v. 6, n. 1, p. 27–27, 29 maio 2013.

RODRIGUES, J. M. S. Desenvolvimento de métodos baseados na espectroscopia NIR para caracterização de bio-óleo na produção por liquefação hidrotérmica. 2023. Relatório de Iniciação Científica (PIBIC – Engenharia Química) – UFPE, Recife, 2023. Orientadora: M. F. Avelar.

RINNAN, Å.; BERG, F. VAN DEN; ENGELSEN, S. B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 28, n. 10, p. 1201–1222, nov. 2009.

SALES, R. et al. Handheld near-infrared spectrometer for on-line monitoring of biodiesel production in a continuous process. Fuel, v. 254, p. 115680, out. 2019.

SALES, R. F. Aplicação de tecnologias analíticas de processo para monitoramento na produção de biocombustíveis e metalização industrial de filmes poliméricos. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFPE, Recife, 2020.

SANTANA, F. B.; SANTOS, P. J. S. DOS. Espectroscopia e modelos atômicos: uma proposta para a discussão de conceitos de Física Moderna no Ensino Médio. Caderno Brasileiro de Ensino de Física, v. 34, n. 2, p. 555–589, 9 ago. 2017.

SANTOS, F. C.; ALVES, L. D. L. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável e as fontes de dados para o monitoramento das metas no Brasil. Epidemiologia e Serviços de Saúde, Brasília, v. 29, n. 5, e2020127, 2020.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. Biomass and Bioenergy, v. 28, n. 5, p. 499–507, maio 2005.

SOUZA, A. M. DE; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. Química Nova, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

SOUZA, A. M. DE et al. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. Química Nova, v. 36, n. 7, p. 1057–1065, 2013.

SILVA, G. M. Consumo de alimentos segundo o grau de processamento e sua associação com ingestão de nutrientes e cognição em idosos. 2022. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) – Unicamp, Limeira, SP, 2022.

SILVA JUNIOR, Reinaldo Alves da. Produção de bio-óleo a partir de bagaço de cana-de-açúcar por liquefação térmica. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFPE, Recife, 2022.

SKOOG, D. A. Fundamentos de química analítica. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SMIL, V. Energy and Civilization: A History. Cambridge, MA; London: MIT Press, 2017.

TANAJURA, Alessandra dos Santos. Aplicação da espectrofluorimetria e análise multivariada na determinação da viscosidade, estabilidade oxidativa e massa específica de combustíveis, biocombustíveis e óleos. 2013. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, UFBA, Salvador, 2013.

TEOH, R. H. et al. A review on hydrothermal treatments for solid, liquid and gaseous fuel production from biomass. Energy Nexus, v. 14, p. 100301–100301, 27 abr. 2024.

TIBURCIO, R. S.; MACÊDO, T. R. DE; NETO, A. M. P. Brazilian Biofuels Policy (RenovaBio): Overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. Energy for Sustainable Development, v. 77, p. 101334, 1 dez. 2023.

TOBAR, M. G. et al. The Impact of Oil Viscosity and Fuel Quality on Internal Combustion Engine Performance and Emissions: An Experimental Approach. Lubricants, v. 13, n. 4, p. 188–188, 18 abr. 2025.

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. Energy, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, maio 2011.

VORWERG, F. C.; TORKAYESH, A. E.; VENGHAUS, S. From fossil fuels to alternative fuels: strategy development for a sustainable transport sector in Germany. Energy Sustainability and Society, v. 15, n. 1, 20 jan. 2025.

WANG, Y.; SHINWARI, R.; NAEEM, M. A. The effects of green technology and globalization on energy demand in emerging economies. Renewable Energy, p. 121706–121706, 1 out. 2024.

WANG, Y.; WU, J. J. Thermochemical conversion of biomass: Potential future prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 187, p. 113754, 1 nov. 2023.

YANG, J.; HE, Q.; CORSCADDEN, K.; NIU, H.; ASTATKI, T. Applied Energy, 233-234, 906-915, 2019.

YIN, C.-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. Fuel, v. 90, n. 3, p. 1128–1132, mar. 2011.

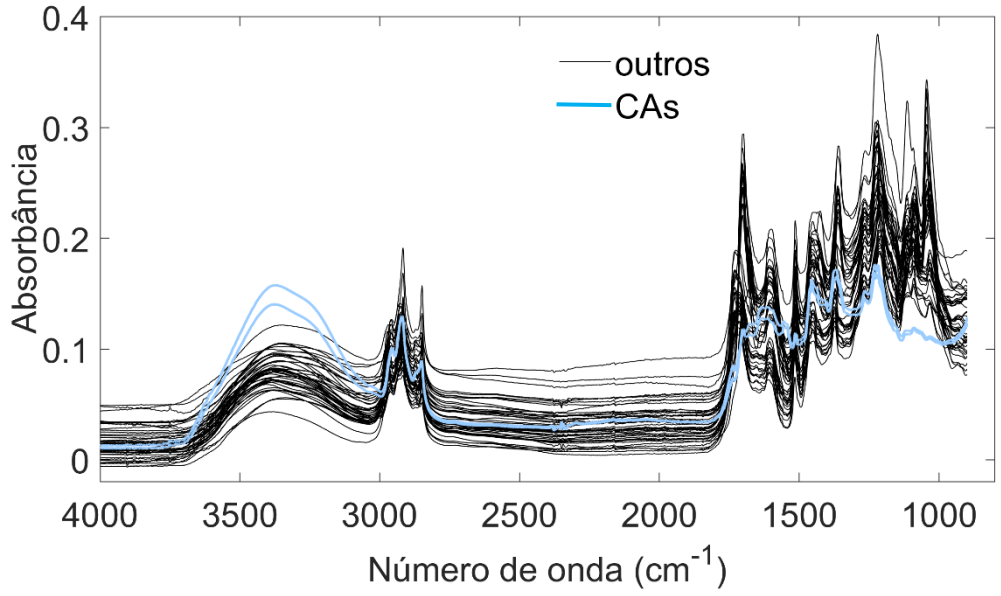
ZABED, H. M. et al. Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 105, p. 105–128, maio 2019.

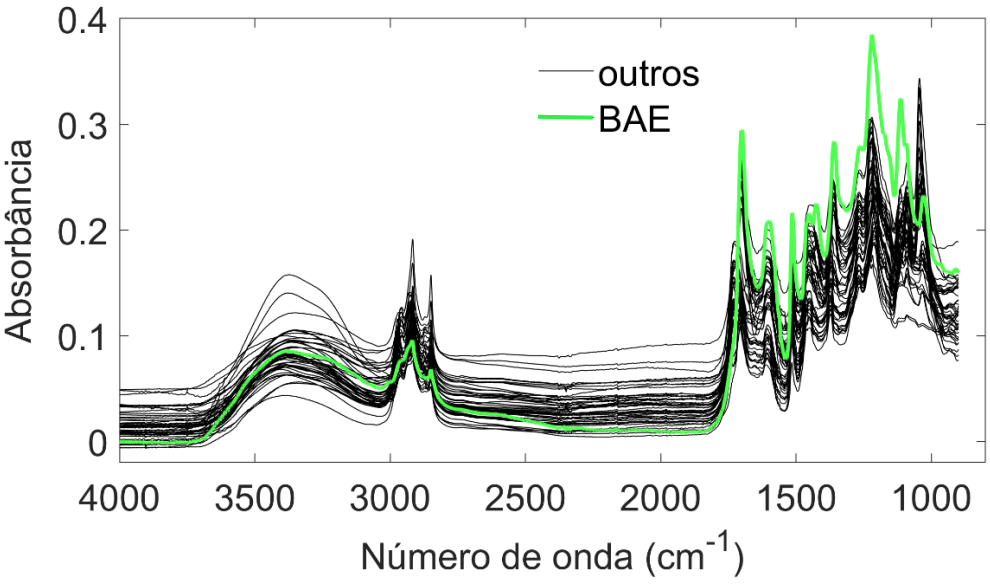
WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 2, n. 1-3, p. 37–52, ago. 1987.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 58, n. 2, p. 109–130, out. 2001.

APÊNDICE A – ESPECTROS MIR DO CONJUNTO DE DADOS UTILIZADO NA MODELGADEM DO PCS

Figura A.1 – Espectros MIR das amostras de bio-óleo brutas com destaque para aquelas produzidas a partir de celulignina como biomassa e água como solvente de produção (em azul).





Fonte: o autor (2025).

APÊNDICE B – VALORES DE REFERÊNCIA DO CONJUNTO DE DADOS UTILIZADO NA CONSTRUÇÃO DOS MODELOS

Tabela B.1 – Valores de referência para os bio-óleos produzidos a partir da combinação bagaço de cana-de-açúcar e etanol

Amostra / Ensaio	**Poder Calorífico Superior ($MJ.kg^{-1}$)**
BE280_0_2	26,4361
BE280_30_1	27,6866
BE280_30_2	26,1325
BE290_15_2	26,2822
BE290_15_3	26,8775
BE300_0_3	27,1016
BE300_0_4	26,0206
BE300_0_2	26,5962
BE300_30_2	27,9898

Fonte: o autor (2025).

Tabela B.2 – Valores de referência para os bio-óleos produzidos a partir da combinação palha de cana-de-açúcar e etanol

Amostra / Ensaio	**Poder Calorífico Superior ($MJ.kg^{-1}$)**
PE280_0_2	26,2296
PE280_0_3	26,6156
PE280_30_1	26,9414
PE280_30_2	26,2309
PE290_15_1	27,0722
PE290_15_2	27,1438
PE300_0_1	26,4588
PE300_0_2	27,1394

PE300_30_1	27,9428

Fonte: o autor (2025).

Tabela B.3 - Valores de referência para os bio-óleos produzidos a partir da combinação palha de cana-de-açúcar/bagaço de cana-de-açúcar e água

Amostra / Ensaio	**Poder Calorífico Superior ($MJ.kg^{-1}$)**
PA300_0_2	30,2494
PA300_0C_1	29,7775
PA300_30_2	30,7894
PA300_0_70_30_1	26,9353
PA300_0_70_30_2	26,8663
BA300_30C_4	31,6676

Fonte: o autor (2025).

Tabela B.4 – Valores de referência para os bio-óleos produzidos a partir da celulignina e água ou etanol

Amostra / Ensaio	**Poder Calorífico Superior ($MJ.kg^{-1}$)**
CA350_30C_1	28,1141
CA350_30C_2	27,5438
CE280_0_2	28,6530
CE280_30_1	29,0819
CE280_30_2	28,5025
CE290_151	28,9641
CE290_15_2	28,8910
CE300_0_2	28,5340
CE300_30_1	29,9606
CE300_30_2	29,5760

Fonte: o autor (2025).

Tabela B.5 – Valores de referência para os bio-óleos produzidos a partir da palha de cana-de-açúcar/bagaço de cana-de-açúcar e uma mistura de água e etanol

Amostra / Ensaio	**Poder Calorífico Superior ($MJ.kg^{-1}$)**
PAE350_0C_2	30,5956
PAE300_0C_2	27,4592
PAE300_30_2	27,8103
PAE300_30_3	27,6601
PAE325_15C_2	28,4223
PAE350_0_1	28,8512
PAE350_0_3	28,7915
PAE350_30C_1	32,0895
PAE350_30C_2	32,0394
BAE350_30C_4	31,8583
BAE350_30_C_3	29,9423
BAE300_30_C_2	28,3849
BAE300_0_70_30_1	27,0272
BAE300_0_70_30_2	26,8859

Fonte: o autor (2025).