

Modelo de regresión de máquinas de vectores soporte de mínimos cuadrados para la predicción de la cristalinidad de catalizadores de craqueo por espectroscopia infrarroja

Yumirka Comesaña García, Ángel Dago-Morales, Isneri Talavera Bustamante,* Oneisys Núñez Cuadra* y Noslén Hernández González.* Centro de Investigaciones del Petróleo. Washington No. 169 esquina a Churrucá, Municipio Cerro, Código Postal 10200, Ciudad de La Habana. *Centro de Aplicaciones de Tecnologías de Avanzada, Avenida 7ma entre 218 y 222, No 21812, Reparto Siboney, Playa, Código Postal 12200, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 17 de diciembre de 2009.

Aceptado: 11 de marzo de 2010.

Palabras clave: calibración multivariada, máquinas de vectores soporte de mínimos cuadrados, regresión por componentes principales, regresión por mínimos cuadrados parciales, espectroscopia infrarroja, catalizador de craqueo catalítico de lecho fluidizado.

Key words: multivariate calibration, least squares support vector machines, principal component regression, partial least squares regression, infrared spectroscopy, fluidized catalytic cracking catalysts.

RESUMEN. La reciente introducción del método de máquinas de vectores soporte de mínimos cuadrados para regresión en el campo de la Quimiometría ha presentado una serie de ventajas con relación a los métodos lineales y no lineales de calibración multivariada. El objetivo de este trabajo consistió en usar las máquinas de vectores soporte de mínimos cuadrados como un método de calibración multivariado alternativo para la predicción del porcentaje de cristalinidad de catalizadores de craqueo catalítico mediante la espectroscopia infrarroja media con transformada de Fourier. Para el cálculo del modelo de regresión, se utilizó un kernel lineal y la optimización del parámetro γ del kernel se realizó mediante un procedimiento de validación cruzada. Para medir el desempeño del modelo se utilizó la raíz cuadrada del error medio de predicción. La exactitud de los resultados obtenidos a partir del modelo está en concordancia con la incertidumbre reportada por el método de difracción de rayos X de referencia. Para comparar la capacidad de generalización del modelo desarrollado, se realizó un estudio comparativo entre los resultados alcanzados por este método y los obtenidos a partir de los métodos lineales de calibración: regresión por componentes principales y de mínimos cuadrados parciales. El método desarrollado puede ser implementado con facilidad en los laboratorios de las refinerías.

ABSTRACT. The recently introduction of the least squares support vector machines method for regression purposes in the field of Chemometrics has provided several advantages to linear and nonlinear multivariate calibration methods. The objective of the paper was to propose the use of the least squares support vector machine as an alternative multivariate calibration method for the prediction of the percentage of crystallinity of fluidized catalytic cracking catalysts, by means of Fourier transform mid-infrared spectroscopy. A linear kernel was used in the calculations of the regression model. The optimization of its γ parameter was carried out using the leave-one-out cross-validation procedure. The root mean square error of prediction was used to measure the performance of the model. The accuracy of the results obtained with the application of the method is in accordance with the uncertainty of the X-ray powder diffraction reference method. To compare the generalization capability of the developed method, a comparison study was carried out, taking into account the results achieved with the new model and those reached through the application of linear calibration methods. The developed method can be easily implemented in refinery laboratories.

INTRODUCCIÓN

El craqueo catalítico es uno de los procesos más importantes de la industria del petróleo, se lleva a cabo en reactores de lecho fluidizado. Este proceso consiste en romper las moléculas de los subproductos

resultantes del proceso de destilación a través de un catalizador con el objetivo de aprovecharlos en la obtención de productos más ligeros como las gasolinas.¹ Estos catalizadores son mezclas sólidas de elevada complejidad, compuestas fundamentalmente por zeo-

Correspondencia:

Dr. Angel Dago-Morales

Centro de Investigaciones del Petróleo, Washington No 169 esquina a Churrucá, Cerro, Código Postal 10200, Ciudad de la Habana, Cuba. Correo electrónico: adago@ceinpet.cupet.cu

litas sintéticas del tipo Faujasita Y ultraestable, una fase amorfa de sílice-alúmina y variados aditivos. La estructura cristalina de la Faujasita Y posee canales y cavidades tridimensionales de adecuado tamaño para el craqueo de las diferentes fracciones de la destilación del petróleo.²

Durante la catálisis tiene lugar un proceso de desactivación del catalizador debido a la deposición de coque sobre la superficie activa, esto conduce a una disminución de la velocidad de las reacciones de craqueo. Para eliminar el coque adherido y mejorar el rendimiento del catalizador, este es tratado bajo drásticas condiciones de temperatura y presión en la sección de regeneración.¹ Debido a las elevadas temperaturas típicas de este proceso se afecta la estructura cristalina de la zeolita y el catalizador experimenta una considerable pérdida de su cristalinidad, lo cual afecta sus propiedades físico químicas y su estabilidad en ulteriores procesos químicos.² Por tal razón, la cristalinidad es uno de los parámetros que integra el control de calidad del catalizador y se determina por difracción de rayos-X de polvos según la norma ASTM D3906-97.³ Este instrumento define el porcentaje de cristalinidad por la concentración de zeolita tipo faujasita contenida en el catalizador; se calcula teniendo en cuenta la relación de intensidades de una serie de reflexiones de un patrón de referencia y la muestra objeto de estudio. El ensayo para la determinación del porcentaje de cristalinidad está sujeto a los errores sistemáticos propios de los métodos cuantitativos de análisis de fases por difracción de rayos-X policristalino, que son: orientación preferida y microabsorción,⁴ por otra parte, el tiempo invertido en el análisis es considerable.

La espectroscopia infrarroja de rango medio con transformada de Fourier en combinación con la difracción de rayos-X ha sido utilizada ampliamente en la caracterización y estudios de cristalinidad de catalizadores de craqueo catalítico, pero solo desde el punto de vista cualitativo.^{5,6} Las intensidades relativas de las bandas que se encuentran en las regiones de 400 a 700 y 900 a 1 200 cm^{-1} asociadas con vibraciones de los tetraedros AlSiO_4 permiten obtener información sobre los cambios estructurales en el catalizador.⁵ Como existe una evidente relación propiedad-espectro, la técnica espectroscópica puede ser utilizada como método alternativo para la determinación cuantitativa del porcentaje de cristalinidad en catalizadores de craqueo. No se han encontrado referencias al respecto.

En la industria petroquímica se ha estado utilizando la espectroscopia infrarroja y los métodos de calibración multivariada, en el desarrollo de procedimientos alternativos que permiten predecir variadas propiedades físico químicas de derivados del petróleo, tales como: índice de octano de gasolinas y naftas, índice de cetano, temperatura de inflamación, densidad, viscosidad cinemática, cuantificación de diferentes compuestos oxigenados presentes en las gasolinas, entre otros.⁷⁻¹²

Al emplear datos espectroscópicos como variables predictoras se presentan los inconvenientes relacionados con la elevada colinealidad y correlación que presentan las variables. Por otra parte, por lo general, el número de variables es mucho mayor que el de muestras utilizadas para calibrar. La imposibilidad de invertir matrices de esas dimensiones es la causa esencial por la que los métodos de calibración estándares resultan inadecuados, debido a la inestabilidad de los modelos de regresión y de sus predicciones (fallos de ajuste). Entre los diferentes métodos que se utilizan para minimizar el problema

antes mencionado se encuentran la regresión lineal múltiple basada en una selección previa de las variables a través de algoritmos de optimización y la regresión aplanada basada en la estabilización de la matrices a través de una penalización de los valores del vector de regresión; por lo general, estos métodos no proporcionan modelos de regresión robustos, además de su pobre capacidad para detectar muestras o resultados discrepantes.¹³ Para solucionar esta dificultad se han desarrollado los denominados modelos de regresión blandos o flexibles basados en una reducción de la dimensionalidad del sistema, entre los cuales se destacan: el método de regresión por componentes principales (PCR, de sus siglas en inglés "Principal Component Regresión") y el método de mínimos cuadrados parciales (PLS, de sus siglas en inglés "Partial Least Squares").¹⁴ En años recientes, se han estado aplicando los métodos basados en las denominadas máquinas de vectores soporte para regresión, desarrolladas por Vapnik y cols.,¹⁵ las cuales se basan en el principio de minimización del riesgo estructural y en la teoría del aprendizaje estadístico. Esta metodología pueden aplicarse tanto a sistemas lineales como a no lineales; los modelos de regresión desarrollados tienen solución única y se minimiza el problema relacionado con el sobre ajuste de los modelos. Sin embargo, desde el punto de vista computacional las máquinas de vectores soporte para la regresión son muy complejas, debido a que la solución del sistema de ecuaciones requiere de programación cuadrática.¹⁶⁻¹⁸ Suykens y cols.^{19,20} han propuesto una variante novedosa conocida como máquinas de vectores soporte de mínimos cuadrados (LS-SVM, de sus siglas en inglés "Least Squares Support Vector Machines"), la cual tiene las mismas ventajas que las máquinas de vectores soporte para la regresión, pero son más simples desde el punto de vista de programación: trabajan con sistemas de ecuaciones lineales y programación lineal. Este nuevo método de regresión ha sido utilizado con éxito en sistemas lineales y no lineales.²¹⁻²⁷

El objetivo de este trabajo consistió en utilizar un modelo de regresión LS-SVM para la predicción del porcentaje de cristalinidad de catalizadores de craqueo a partir de sus espectros infrarrojo y verificar además, su capacidad de generalización y desempeño, mediante una comparación con los resultados reportados para los métodos lineales de calibración multivariados PLS y PCR.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron 45 muestras de catalizadores de craqueo en equilibrio COBRA 52, colectadas durante un período de tres años en la unidad craqueo catalítico de la refinería "Nico López" de la Unión Cuba Petróleo. Se emplearon 25 muestras para la calibración y 20 para la validación del modelo de regresión. Se utilizaron los valores de referencia de porcentaje de cristalinidad determinados por la técnica de difracción de rayos-X policristalino acorde con un procedimiento interno del laboratorio basado en la norma ASTM D3906³ la incertidumbre estimada del procedimiento de referencia es de $\pm 1,5 \%$.²⁸ Los intervalos del porcentaje de cristalinidad que abarcaron los conjuntos de calibración y validación fueron respectivamente de 21,8 a 30,3 % y 23,0 a 26,8 %.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier modelo Avatar 360 (Nicolet). Los espectros se registraron en el modo de absorbancia en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 4 000 cm^{-1} , con un paso entre 4 cm^{-1} y 32 barridos por punto.

El funcionamiento del espectrómetro se chequeó de forma periódica con el patrón de poliestireno. La corrección del fondo se realizó sin el porta muestra. Las muestras se prepararon mediante la técnica de pastillas de bromuro de potasio mediante el procedimiento siguiente:

- Se pesaron 10 mg de muestra y 600 mg de bromuro de potasio espectroscópico. La mezcla se trituroó en un mortero de ágata y luego, se homogeneizó en un vibrador por un espacio de tiempo de 5 min .
- Posteriormente la mezcla se colocó en el troquel y se prensó durante tres minutos a una presión de 7 kg/cm², con un vacío de 2 cm de Hg. Cuidadosamente se retiró la pastilla de la prensa y se colocó en el porta muestras del equipo de análisis infrarrojo.

Para el cálculo del modelo de regresión, se utilizó la región espectral comprendida entre 1500 y 400 cm⁻¹. Las matrices X de los conjuntos de calibración y de validación tienen dimensiones 25 x 574 y 20 x 574, respectivamente. Para la confección de los vectores Y de los conjuntos de calibración (25 x 1) y validación (20 x 1) se utilizaron los porcentajes de referencia de cristalinidad determinados por difracción de rayos X. Se aplicó la transformación corrección multiplicativa de la señal a los datos espectrales y como preprocesamiento se utilizó el centrado en la media. Se empleó el método de regresión LS-SVM. En el cálculo del modelo se utilizó un kernel lineal y para la optimización del parámetro gamma del kernel se empleó el procedimiento de validación cruzada. La optimización de este parámetro se realizó a través de un ajuste por pasos, partiendo de valores gruesos hasta obtener un ajuste óptimo: el intervalo utilizado en el proceso de optimización fue: $Y_{inicial} = 0,01$, $Y_{final} = 10\ 000$. En todos los cálculos, se empleó el sistema de programas LS-SVM²⁹ soportado en Matlab 6,5.³⁰ El kernel empleado en el cálculo del modelo y los estadígrafos utilizados en su evaluación fueron:

- Kernel lineal [$K(x, x') = \langle x \cdot x' \rangle$]

donde:

$\langle \cdot \rangle$ producto vectorial.

- Raíz cuadrada del error medio de la estimación en la etapa de calibración (RMSEC).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{obs.} - Y_{calc.})^2}{n}} \quad (1)$$

donde:

$Y_{calc.}$ valores estimados.

$Y_{obs.}$ valores de referencia.

n número de muestras utilizadas en la calibración.

- Coeficiente de determinación múltiple (R^2).

$$R^2 = \frac{SS_{reg.}}{SS_{total}} \quad (2)$$

donde:

$SS_{reg.} = \sum (y_{calc.} - y_{ASTM\ media})^2$

$SS_{total} = \sum (y_{ref.} - y_{ASTM\ media})^2$

- Raíz cuadrada del error medio de predicción del modelo de regresión durante la validación (RMSEP).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{obs.} - Y_{calc.})^2}{n}} \quad (3)$$

donde:

$Y_{calc.}$ valores de predicción en la etapa de validación del modelo.

n número de muestras utilizadas en la validación.

- Porcentaje de acierto: Se utilizó como criterio de aceptación para determinar si los valores de predicción del modelo estaban acordes con los obtenidos por el método de referencia.³¹ En la comparación se utilizó la incertidumbre estimada para el procedimiento de DRX de referencia que es de $\pm 1,5\%$.²⁸

$$Y_{calc.} - U < Y_{obs.} < Y_{calc.} + U \quad (4)$$

donde:

U incertidumbre del ensayo de referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros infrarrojos del conjunto de calibración tienen un adecuado ajuste de la línea base después de la aplicación de la transformación corrección multiplicativa de la señal; esta corrección minimiza el efecto multiplicativo de la dispersión típico de las muestras sólidas (Fig. 1).

Los resultados finales del proceso de optimización del parámetro γ del kernel, calculados mediante validación cruzada, revelaron que el valor mínimo de la función de costo se obtiene en $\ln(\gamma) = 7,1$ (Fig. 2). Una vez optimizado este parámetro, se calculó el modelo de regresión, el cual tuvo un error estimado en calibración de RMSEC de 0,5 y un coeficiente de determinación múltiple de

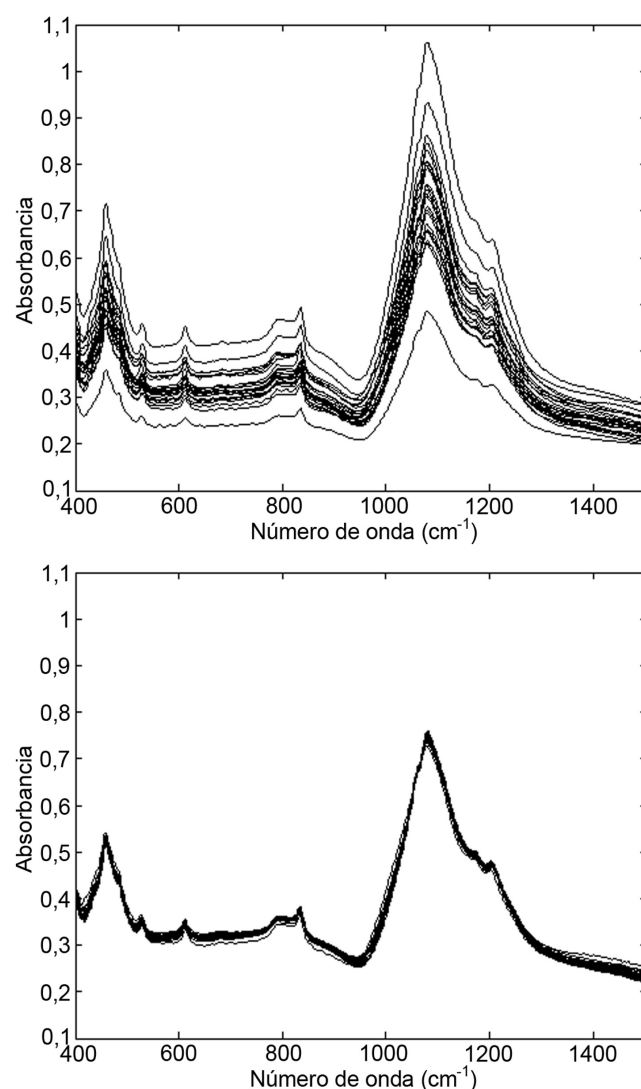


Fig. 1. Espectros infrarrojos de las muestras de catalizadores del conjunto de calibración. Antes (a) y después (b) de aplicar la transformación corrección multiplicativa de la señal.

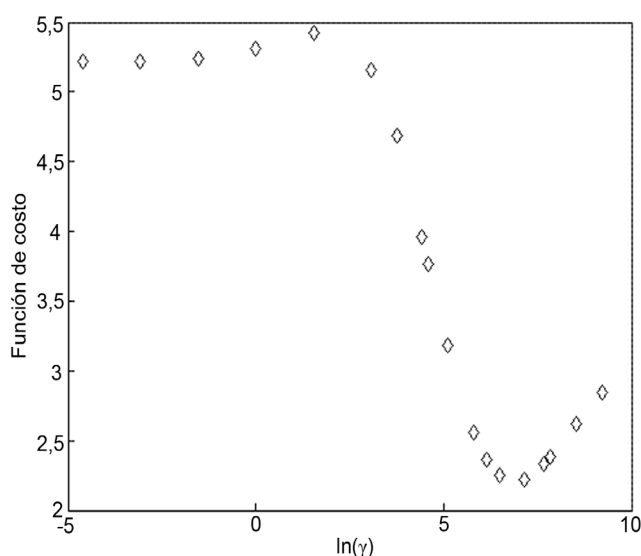


Fig. 2. Optimización del parámetro gamma del kernel lineal.

0,93. Los valores de los coeficientes α de Lagrange para cada uno de los vectores soporte (Fig. 3) permitieron definir cuáles eran las muestras que tenían una mayor influencia en el modelo de regresión calculado, lo cual puede facilitar el proceso de estandarización periódica del modelo o su transferencia hacia otro laboratorio o usuario.

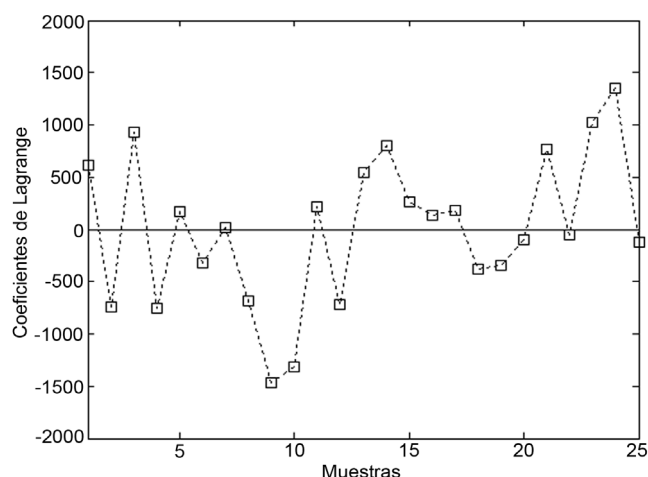


Fig. 3. Coeficientes α de Lagrange de los vectores soporte.

Para verificar si el modelo tenía un adecuado nivel de predicción, se validó con un grupo de muestras independientes (conjunto de validación). Se observó una adecuada concordancia entre los porcentajes de cristalinidad calculados por el método de difracción de referencia y los predichos mediante el modelo (Tabla 1). Por otra parte, los errores de predicción estuvieron en el entorno de la incertidumbre del método de referencia de 1,5 % (Fig. 4).

Tabla 1. Resultados de la validación del modelo de regresión LS-SVM. Porcentajes de cristalinidad de referencia, predichos y errores de predicción.

Muestras	Cristalinidad de referencia (%)	Cristalinidad predicha	Error
V-1	23,0	23,4	0,4
V-2	24,1	23,1	-1,0
V-3	24,0	25,2	1,2
V-4	24,5	24,1	-0,4
V-5	23,6	25,0	1,4
V-6	25,9	25,9	0,0
V-7	25,4	24,8	-0,6
V-8	25,8	25,6	-0,2
V-9	25,9	26,6	0,7
V-10	26,6	27,9	1,3
V-11	26,8	26,4	-0,4
V-12	25,3	25,5	0,2
V-13	24,9	25,4	0,5
V-14	24,6	23,3	-1,3
V-15	24,8	24,4	-0,4
V-16	24,7	25,7	1,0
V-17	23,4	24,3	0,9
V-18	22,4	23,7	1,3
V-19	24,4	25,7	1,3
V-20	23,2	23,2	0,0

LS-SVM Máquinas de vectores soporte de mínimos cuadrados, de sus siglas en inglés "Least Squares Support Vector Machines".

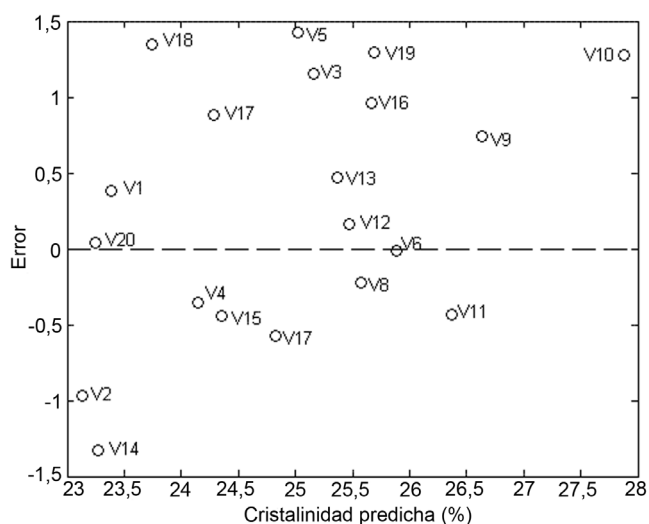


Fig. 4. Cristalinidad predicha (%) vs. error.

El error de la estimación del porcentaje de cristalinidad en la etapa de calibración del modelo de regresión LS-SVM, RMSEC fue de 0,5 %, con un coeficiente de determinación múltiple R^2 de 0,93 (Tabla 2). En la etapa de la validación del modelo con muestras externas no contempladas durante el proceso de calibración se obtuvo un error de predicción RMSEP de 0,8 y un porcentaje de acierto del 100 %. Los valores de estos descriptores estadísticos concordaron con los obtenidos por el método PLS³² con seis variables latentes. No ocurrió igual con el modelo PCR, el cual tuvo un porcentaje de acierto del 90 % y mayores errores de estimación y de predicción. Estos resultados confirmaron reportes, referentes al hecho de que el método PLS, a pesar de ser catalogado como un método de regresión lineal, puede asumir pequeñas desviaciones de la linealidad del sistema, lo cual no ocurre con el método PCR. Por otra parte, los resultados similares alcanzados por dos métodos de calibración que poseen concepciones diferentes de cálculo es una evidencia de la robustez del modelo LS-SVM desarrollado.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo de regresión multivariado LS-SVM basado en máquinas de vectores soporte de mínimos cuadrados para la predicción del porcentaje de cristalinidad de catalizadores de craqueo catalítico a partir de sus espectros infrarrojos. Se verificó que la predicción del modelo desarrollado está acorde con la incertidumbre del procedimiento de difracción de rayos-X de referencia. Por otra parte, la exactitud de los resultados alcanzados a través del modelo de regresión LS-SVM resulta similar a la alcanzada por el modelo de regresión lineal de mínimos cuadrados parciales, lo cual es una evidencia de la robustez de ambos modelos, ya que se alcanzan resultados de predicción similares con diferentes metodologías.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bartholomew C, Farrauto R. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. 2nd edn, Wiley-Interscience: 2006: p. 653-69.
- Vaughan D. Complexity in Zeolite Catalysts: Aspects of the Manipulation, Characterization and Evaluation of Zeolite Promoters for FCC in Fluid Catalytic Cracking. En: Magee J, Mitchell M Jr, editors. Science and Technology, chap 3, Amsterdam: 2003: p.157-68.

Tabla 2. Resultados de la calibración y validación de los modelos de regresión LS-SVM, PLS y PCR.

Modelo	Calibración		Validación	
	RMSEC	R^2	RMSEP	Acierto (%)
LS-SVM $\ln(Y_{opt.}) = 7.16$	0,5	0,93	0,8	100
PCR Componentes principales = 8	0,9	0,84	1,2	90
PLS Variables latentes = 6	0,6	0,92	0,8	100

LS-SVM Máquinas de vectores soporte de mínimos cuadrados, de sus siglas en inglés "Least Squares Support Vector Machines". PCR Método de regresión por componentes principales, de sus siglas en inglés "Principal Component Regresión". PLS Método de mínimos cuadrados parciales (de sus siglas en inglés "Partial Least Squares"). RMSEC Raíz cuadrada del error medio de la estimación en la etapa de calibración. RMSEP Raíz cuadrada del error medio de predicción del modelo de regresión durante la validación.

- ASTM D3906-97: Standard test method for determination of relative X-ray diffraction intensities of faujasite-type zeolite-containing materials.
- Bish DL, Chipera SJ. Accuracy in quantitative X-ray powder diffraction analysis. In Advances in X-Ray Analysis. Plenum Press: New York. 1998;38:47-57.
- Balmayor M, Dago-Morales A, Fernández R, Gómez J, Esquivel N, Bustamante E. Empleo de la espectroscopía infrarroja y la difracción de rayos-X en la caracterización de catalizador de craqueo FCC sometido a proceso de desactivación hidrotérmica. Revista CENIC Ciencias Químicas. 2002;34(2):79-83.
- Ryzkowski J. IR Spectroscopy in Catalysis, Catalysis Today. 2001;68:263-81.
- Fodor GE, Mason RA, Hutzler SA. Estimation of middle distillate fuel properties by FT-IR. Applied Spectroscopy. 1999;53(10):1293-98.
- Andrade JM, Sánchez MS, Sarabia LA. Applicability of high-absorbance MIR spectroscopy in industrial quality control of reformed gasolines. Chemometr. Intell. Lab. Syst. 1999;46:41-55.
- Gómez-Carracedo MP, Andrade JM, Calviño M, Fernández E, Prada D, Muniategui S. Multivariate prediction of eight kerosene properties employing vapour-phase mid-infrared spectrometry. Fuel. 2003;82:1211-1218.
- Roberto Caneca A, Fernanda Pimentel M, Kawakami Harrop G, Eliane da Matta C, Rodriguez de Carvalho F, Ivo Raimundo M Jr, et al. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. Talanta. 2006;70:344-352.
- Adams MJ, Romeo MJ, Rawson P. FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils. Talanta. 2007;73:629-634.
- Mohammad Al-Ghouti A, Yahya Al-Degs S, Mohammad Amer. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. Talanta. 2008;76:1105-1112.
- Massart DL, Vandeginste BGM, Buydens LMC, De Jong S, Lewi PJ, Smeyers-Verbeke J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A: Elsevier Science B. V. p.1997:284-300.
- Brereton RG. Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant: John Wiley & Sons, Ltd: 2004: p.271-317.
- Vapnik V, Golowich S, Smola A. Support vector method for function approximation, regression estimation and signal

- processing. En: Mozer M, Jordan M, Petsche T, editors. *Advances in Neuronal Information Processing Systems 9*, Cambridge MA, Mit Press: 1997:p.201-87.
16. Hernández N, Talavera I, Dago A, Biscay RJ, Ferreira C. MM, Porro D. Relevance vector machines for multivariate calibration purposes. *J. Chemometrics*. 2008;22:686-94.
 17. Thissen U, Pepers M, Üstün, Melssen WJ, Buydens LMC. Comparison support vector machines to PLS for spectral regression applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2004;73:169-79.
 18. Xu L, Wencong L, Shengli J, Yawei L, Nianyi C. Support vector regression applied to materials optimization of silalón ceramics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2006;82:8-14.
 19. Suykens JAK, Van Gestel T, De Brabanter J, De Moor B, Vandewalle J. *Least Squares Support Vector Machines*, World Scientific, Singapore, 2002:p.22-66.
 20. Suykens JAK, De Brabanter J, Lukas L, Vandewalle J. Weighted least squares support vector machines.; robustness and sparse approximation, *Neurocomputing*. 2002;48(1-4):85-105.
 21. Thissen U, Üstün, Melssen WJ, Buydens LMC. Multivariate Calibration with Least-Squares Support Vector Machines, *Anal. Chim. Acta*. 2004;76:3099-3105.
 22. Borin A, Ferrão FM, Mello C, Maretto AD, Poppi JR. Least squares support vector machine and near infrared spectroscopy for quantification of common adulterants in powdered milk. *Anal. Chim. Acta*. 2006;579:25-32.
 23. Ferrão MF. LS-SVM: Uma nova ferramenta quimiométrica para regressão multivariada. Comparação de modelos de regressão LS-SVM e PLS na quantificação de adulterantes em leite em pó empregando NIR. *Quim. Nova*. 2007;30(4):852-59.
 24. Jiazhong L, Huanxiang L, Xiaojun Y, Mancang L, Zhide H, Botão F. Quantitative structure-activity relationship study of acyl ureas as inhibitors of human liver glycogen phosphorylase using least squares support vector machines. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2007;87:139-46.
 25. Chauchard F, Cogdill R, Roussel S, Roger JM, Bellon-Maurel V. Application of LS-SVM to non-linear phenomena in NIR spectroscopy: development of 2 robust and portable sensor for acidity prediction in grapes. *Chemometrics Intell Lab Syst*. 2004;71(2):141-150.
 26. Hernández N, Talavera I, Biscay RJ, Porro D, Maria-Ferreira MC. Support vector regression for functional data in multivariate calibrations problems. *Anal Chim Acta*. 2009;642(1-2):110-116.
 27. Liu F, Jiang Y, He Y. Variable selection in visible near infrared spectra for linear and nonlinear calibration: A case study to determine soluble solids content of beer. *Anal Chim Acta*. 2009;635(1):45-52.
 28. Dago A, Gómez J, Fernández R, Ibarra E, Linchenat E. Trazabilidad y cálculo de la incertidumbre del ensayo: "determinación del por ciento de cristalinidad de catalizadores de craqueo por difracción de rayos-X". Red Nacional de Metrología de Chile, 2007. [Consultado: 15 de noviembre de 2009.] Disponible en: <http://www.metrologia.cl>.
 29. LS-SVMlab 1.5: a Matlab toolbox for least squares support vector machines, version 1.5, 2003.
 30. MATLAB The Language of Technical Computing. The Math Works, version 6.5, 2003.
 31. ASTM E 1655:2000: Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis.
 32. Dago-Morales A, Talavera I, Fernández R, Hernández N, Laza M. Predicting % of crystallinity in FCC catalysts by FT-MIR and PLS. *J. of Chemometrics*. 2007;22:661-655.